

Н.Н. Киселёва

# КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ неорганических соединений



Использование  
баз данных



и методов  
искусственного  
интеллекта

НАУКА

сказать о новом  
ики и теоретиче-  
ировании неор-  
улярно описаны  
химической ин-  
нии методов ис-  
ование найден-  
новых веществ.  
хода проиллюс-  
ерами компью-  
ских соединений.  
ю – химику, ма-  
енению инфор-  
учить информа-  
о свойствам не-  
ать найденные  
неполученных

Н.Н. Киселёва

КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

НАУКА

# КОМПЬЮ КОНСТРУИ неоргани соед



Использование  
баз данных

Искусственный  
интеллект

НАУКА

Основная цель этой книги – рассказать о новом направлении химической информатики и теоретической химии – компьютерном конструировании неорганических соединений. В ней популярно описаны подход к поиску закономерностей в химической информации, основанный на применении методов искусственного интеллекта, и использование найденных закономерностей для прогноза новых веществ. Эффективность предложенного подхода проиллюстрирована многочисленными примерами компьютерного дизайна новых неорганических соединений. Монография также поможет читателю – химику, материаловеду, специалисту по применению информационных технологий в химии – получить информацию о существующих базах данных по свойствам неорганических веществ и использовать найденные данные для конструирования еще полученных фаз.

ISBN 5-02-033723-4



9 785020 337237

НАУКА

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
ИМ. А.А. БАЙКОВА

---

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES  
A.A. BAIKOV INSTITUTE  
OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

**C** N.N. Kiselyova  
**COMPUTER  
DESIGN  
of inorganic  
compounds**

**Application  
of databases  
and artificial  
intelligence**



MOSCOW NAUKA 2005

**K** Н.Н. Киселёва  
**КОМПЬЮТЕРНОЕ  
КОНСТРУИРОВАНИЕ  
неорганических  
соединений**

**Использование  
баз данных  
и методов  
искусственного  
интеллекта**



МОСКВА НАУКА 2005

УДК 564:004  
ББК 24.1  
К44

Ответственный редактор  
доктор технических наук *В.С. Земсков*

Рецензенты:  
доктор химических наук *Л.Е. Шелимова*,  
доктор химических наук *В.И. Луцкий*

**Киселёва Н.Н.**

Компьютерное конструирование неорганических соединений : использование баз данных и методов искусственного интеллекта / Н.Н. Киселева ; [отв. ред. В.С. Земсков] ; Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. – М. : Наука, 2005. – 289 с. – ISBN 5-02-033723-4 (в пер.).

Монография посвящена новому, быстро развивающемуся направлению теоретической химии, – компьютерному конструированию неорганических соединений. Рассмотрен подход к компьютерному дизайну соединений, который использует методы искусственного интеллекта для анализа информации баз данных по свойствам неорганических веществ. Описаны базы данных по свойствам веществ и материалов, разработанные в ИМЕТ РАН, и методы компьютерного анализа химической информации. Проанализированы результаты использования компьютерного конструирования для поиска закономерностей в информации баз данных с целью прогноза состава еще не полученных соединений с заданными свойствами.

Для научных работников и специалистов в областях неорганической химии и материаловедения, а также всех, интересующихся современными проблемами компьютерного анализа данных и информационными системами

ТП 2005-1-114

**Kiselyova N.N.**

Computer design of inorganic compounds: application of databases and artificial intelligence / N.N. Kiselyova ; [ed. by V.S. Zemskov] ; A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science. – Moscow : Nauka, 2005. – 289 p. – ISBN 5-02-033723-4 (in cloth.).

The monograph is devoted to a new, quickly developing direction of theoretical chemistry, to computer design of inorganic compounds. The approach to computer design of compounds, which uses methods of artificial intelligence for analysis of the information of databases on properties of inorganic substances, is considered. The databases on properties of substances and materials, developed in the A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, and methods of the computer analysis of chemical information are described. The analysis of the results of application of computer design to search for regularities in the information of databases with the purpose of predicting the composition of compounds not yet synthesized, which would have predefined properties, was carried out.

For scientists and engineers in a wide field of inorganic chemistry, materials science and all those interested in modern problems of the computer data analysis and information systems.

ISBN 5-02-033723-4

© Российская академия наук, 2005  
© Киселёва Н.Н., 2005  
© Редакционно-издательское оформление.  
Издательство “Наука”, 2005

## ВВЕДЕНИЕ

Задачу компьютерного конструирования нового неорганического соединения можно сформулировать следующим образом: найти совокупность химических элементов и их соотношение (т.е. качественный и количественный состав) для создания при заданных внешних условиях определенной молекулярной или кристаллической пространственной структуры, позволяющей реализовать необходимые функциональные свойства соединения. Исходной информацией для расчетов должны быть только свойства химических элементов и данные о других уже изученных соединениях.

Термин “компьютерное конструирование соединений” (computer-aided compound design) был введен примерно четверть века тому назад в связи с поиском решения проблемы взаимосвязи между структурой и свойствами органических соединений [1, 2]. С использованием разнообразных методов компьютерного анализа экспериментальной информации о многочисленных органических соединениях появилась возможность предсказывать молекулярную структуру, набор и положение заместителей в еще не полученных органических соединениях, которые обеспечивали бы заданные функциональные свойства. Соблюдение правил валентности для четырехвалентного углерода и одновалентного водорода в органических соединениях значительно упрощает решение задачи компьютерного дизайна молекул органических соединений. В этом отношении проблема компьютерного конструирования неорганических соединений более сложная, так как правило валентности строго соблюдается лишь в соединениях с ионным типом химической связи и частично – в ковалентных соединениях. Поэтому появившийся в 1990-е годы термин “компьютерное конструирование неорганических соединений” [3–9] ассоциировался не только с разработкой молекулярной структуры, но и с поиском качественного и количественного состава еще не полученных соединений и с оценкой их возможных свойств на основе использования информации об образующих их элементах и других, уже полученных, соединениях. Следует отметить, что термин “компьютерное конструирование соединений” оказался очень удачным, поэтому и в настоящее время исследователи его широко используют для обозначения разнообразных теоретиче-

ских методов *априорного* (т.е. на основе знания только значений свойств компонентов) расчета новых веществ – от квантово-механических [10] до эмпирических (с применением методов компьютерного анализа данных) [3–7, 11–26].

Чаще всего перед исследователями стоят следующие задачи компьютерного конструирования неорганических соединений:

- компьютерное конструирование химических систем с образованием и отсутствием соединений;
- компьютерное конструирование химических систем с образованием соединений определенного количественного состава при заданных внешних условиях;
- компьютерное конструирование химических соединений с заданной кристаллической структурой при определенных внешних условиях;
- компьютерное конструирование химических соединений с заданными функциональными свойствами (температурой плавления, температурой перехода в сверхпроводящее состояние и т.д.).

Разработано несколько подходов к решению указанных выше задач: квантово-механический подход [10, 27–37]; простейшие эмпирические двух- и трехмерные критерии образования соединений с заданными свойствами [38–62]; многомерные эмпирические классифицирующие закономерности, предназначенные для прогнозирования новых неорганических веществ [3–7, 11–26, 63–153].

Квантово-механический подход к расчету химических соединений основан на уравнении Шредингера [10, 27–37]. Точное решение последнего для конкретных неорганических веществ связано с серьезными математическими трудностями, которые удалось преодолеть лишь для простейших систем. Для сложных систем в настоящее время можно получить только приближенные решения.

В связи с многочисленными трудностями, возникающими при квантово-механических расчетах еще не полученных неорганических веществ, химики и материаловеды начали разрабатывать и использовать различные эмпирические критерии образования соединений с заданными свойствами [38–62]. В основе методов поиска таких критериев и закономерностей в указанных выше работах лежит следующая гипотеза: фундаментальные свойства неорганических соединений при различных условиях (температура, давление, соотношении компонентов и т.д.) связаны периодическими зависимостями с фундаментальными свойствами химических элементов, входящих в их состав. При этом предполагается,

что многочисленные, известные к настоящему времени, неорганические вещества подчиняются таким зависимостям. В связи с этим задача сводится к поиску закономерностей на основе анализа информации об уже исследованных веществах. Технологию разработки эмпирических критериев легко пояснить, используя представления о пространстве свойств химических элементов, входящих в состав неорганических веществ. Каждое вещество представлено в этом пространстве точкой, координаты которой определяются значениями свойств элементов, входящих в состав вещества. Процесс создания эмпирических критериев основан на анализе расположения точек, соответствующих изученным веществам различных типов, в пространстве свойств элементов и поиске поверхностей, разделяющих классы (классификационных правил). Последние позволяют отделить в пространстве свойств элементов области химических веществ одного типа от областей веществ другого типа (например, разделить точки, соответствующие соединениям с кристаллической структурой перовскита, от точек, относящихся к соединениям со структурами ильменита, арагонита, кальцита, ватерита и т.д.). В случае простейших эмпирических критериев анализ расположения точек, соответствующих химическим объектам, осуществляется в двух- или трехмерных пространствах свойств элементов. Как правило, подобная классификация является грубой, так как свойства химических соединений, особенно многокомпонентных, зависят от многих свойств элементов. Поэтому естественным развитием такого подхода был переход к многомерным классифицирующим закономерностям. Разработка последних возможна только с применением компьютеров и специальных программ поиска закономерностей в больших объемах данных.

В настоящей монографии рассмотрен подход к компьютерному конструированию сложных неорганических соединений с привлечением методов искусственного интеллекта для анализа информации баз данных по свойствам неорганических веществ.

Впервые такие методы для прогноза новых двойных неорганических фаз применил Е.М. Савицкий с соавт. [12, 81]. Работы, проводившиеся в ИМЕТ АН с середины 1960-х годов, стали естественным продолжением исследований по использованию методов искусственного интеллекта в химии, начатых в конце 1950-х годов, с самых первых шагов этого направления информатики. Уже тогда стало ясно, что новый компьютерный подход очень перспективен для решения плохо формализуемых задач химии. Первые применения были связаны с органической химией и обработкой спектральной информации [2, 154, 155]. В 1965 г.

в Стенфордском университете начали разработку одной из первых экспертных систем – DENDRAL, предназначенной для анализа спектральных данных об органических соединениях. В 1990 г. за работы по созданию принципов компьютерного дизайна молекул органических соединений Е. Корей получил Нобелевскую премию по химии [156].

Савицкий с соавт. использовал очень простые алгоритмы распознавания образов [157, 158], которые позволяли прогнозировать только простые соединения. Особенности этих алгоритмов, обрабатывающих массивы целочисленных значений без пропусков, ограничили набор свойств элементов, используемых для описания двойных систем, в основном количеством электронов на электронных оболочках изолированных атомов. При переходе к более сложным соединениям (тройным, четверным и т.д.) резко возрастало время анализа данных и требовался большой объем оперативной памяти ЭВМ. Вычислительная машина “Минск-22”, использовавшаяся группой Савицкого, не обеспечивала такие возможности, поэтому все пионерские работы по конструированию неорганических фаз с применением алгоритмов, приведенных в работах [157, 158], ограничились прогнозом двойных соединений, причем классифицирующие правила включали информацию об электронном строении изолированных атомов. К сожалению, работы сотрудников ИМЕТ АН по конструированию двойных соединений не получили дальнейшего развития в плане совершенствования программно-аппаратных средств, и в начале 1980-х годов, после смерти Е.М. Савицкого, они были прекращены.

Исследования по компьютерному конструированию многокомпонентных соединений, изложенные в настоящей монографии и начатые нами в начале 1970-х годов в МГУ им. М.В. Ломоносова, основаны на другом подходе к анализу химических данных [67, 89, 159]. Было протестировано множество алгоритмов распознавания образов и проанализированы недостатки подхода, применяемого в ИМЕТ АН. В результате было предложено использовать при анализе данных ассоциативные сетевые структуры, ускоряющие поиск классифицирующих закономерностей в больших информационных массивах и требующие меньшего объема оперативной памяти ЭВМ для их обработки. Поиск программ обучения ЭВМ, которые использовали ассоциативные структуры для хранения данных, привел в Институт кибернетики АН Украины, где уже была разработана первая версия программной системы “Анализатор” для ЭВМ БЭСМ-6. Для хранения информации в этой системе применялся особый тип ассоци-

тивных структур – растущие пирамидальные сети, предложенные В.П. Гладуном [160]. Уже первые эксперименты с применением системы “Анализатор” для прогноза возможности образования тройных соединений показали [159], что она является эффективным инструментом для решения задач конструирования сложных соединений. При ее использовании снимались ограничения на компонентность соединений и стал возможным поиск многомерных классифицирующих закономерностей, включающих любые свойства химических элементов и/или простых соединений, которые имеют качественные (нечисловые), целые, действительные и т.д. значения, а также пропуски в значениях. Как показал 30-летний опыт работы, программные комплексы, основанные на растущих пирамидальных сетях, эффективны при решении задач конструирования неорганических веществ. В настоящее время предложенный подход, использующий сетевые ассоциативные структуры данных, стал обязательным атрибутом любого исследования с применением методов искусственного интеллекта в химии и материаловедении [63–66, 161–163].

Изложенные в данной монографии работы по компьютерному конструированию сложных неорганических соединений, начатые нами в МГУ [67, 89, 159], в 1976 г. были продолжены в ИМЕТ под руководством Е.М. Савицкого [80, 87, 88, 90–92, 94–98, 106, 116, 120, 122–126, 138]. Программное обеспечение этих работ осуществлялось силами большой группы высококвалифицированных исследователей Института кибернетики (ИК) НАН Украины [160, 164–167]. Исследования, проводимые в ИМЕТ РАН, позволяли совершенствовать разрабатываемые в ИК программы, а самые последние версии систем искусственного интеллекта способствовали прогрессу в области компьютерного конструирования неорганических веществ.

С самого начала исследований по компьютерному дизайну неорганических фаз стало ясно, что для получения качественных результатов необходимы разработка и использование баз данных (БД) по свойствам неорганических соединений. Поэтому в настоящей книге изложены результаты разработки БД по неорганическим веществам и материалам. В конце 1980-х годов появилась концепция информационно-прогнозирующих систем, предназначенных для поиска информации об уже известных соединениях и прогноза еще не полученных фаз [14]. В других странах разработку таких систем начали позже [46, 168]. Кроме того, опыт создания БД по свойствам неорганических соединений позволил разработать в рамках Государственной научно-технической программы “Новые материалы” (направление “Полупроводниковые



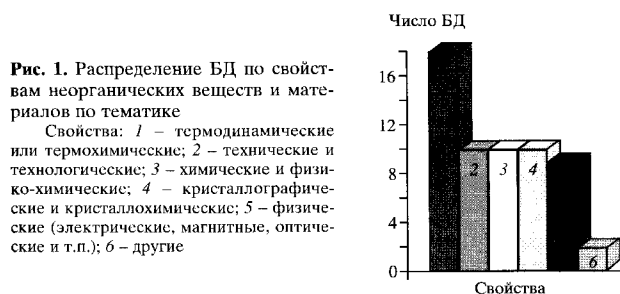
и особочистые материалы”) базы данных по свойствам материалов для электроники: БД по фазовым диаграммам систем с полупроводниковыми фазами и БД по веществам, проявляющим акустооптические, электрооптические и нелинейно-оптические свойства [169–176]. Работы по созданию БД по свойствам электронных материалов проводились под научным руководством доктора технических наук профессора В.С. Земскова. В разработке программного обеспечения БД участвовали инженеры-программисты ИМЕТ РАН: В.А. Дударев, И.В. Прокошев, В.В. Хорбенко и Ю.И. Христофоров, а также студенты-дипломники МАТИ и МИЭМ: А.В. Гришаев, Д.П. Мурат, А.В. Столяренко. К сбору и оценке достоверности информации БД по материалам для электроники были привлечены специалисты из ведущих ВУЗов и академических институтов: Р.Х. Акчурин и В.В. Арбенина (МИТХТ), А.А. Буш (МИРЭА), В.М. Глазов, Л.М. Павлова и А.С. Пашинкин (МИЭТ), В.А. Долгих, В.П. Зломанов и М.Н. Мамонтов (МГУ), И.С. Ковалева (ИОНХ РАН), В.Л. Кузнецов (ФТИ РАН), В.И. Косяков (ИНХ СО РАН), И.А. Стрельникова и С.Н. Чижевская (ИМЕТ РАН) и другие. Рецензирование собранной информации проводили В.С. Земсков и Л.Е. Шелимова (ИМЕТ РАН). Сверку введенных данных и обработку большей части графической информации провела И.Н. Белокурова (ИМЕТ РАН). Разработанные БД стали информационной основой работ по компьютерному конструированию новых неорганических соединений.

Автор благодарит доктора технических наук В.П. Гладуна, кандидатов технических наук Н.Д. Ващенко и В.Ю. Величко, многолетнее сотрудничество с которыми позволило сконструировать тысячи новых неорганических фаз, докторов технических наук В.С. Земскова и В.В. Подбельского за постоянную поддержку проводимых исследований, доктора химических наук Г.М. Кузьмичеву, критические замечания которой позволили улучшить эту книгу, а также сотрудников моей группы – старшего научного сотрудника И.Н. Белокуру, программистов В.А. Дударева, И.В. Прокошева и В.В. Хорбенко за помощь в работе.

## ГЛАВА 1 РАЗРАБОТКА БАЗ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

### 1.1. БАЗЫ ДАННЫХ ПО ВЕЩЕСТВАМ И МАТЕРИАЛАМ

Базы данных по свойствам неорганических веществ и материалов существуют во всех промышленно развитых странах (рис. 1) [168–250]. Затраты на создание информационных систем многократно окупаются за счет сокращения времени на поиск и систематизацию информации, а также уменьшения необоснованного



**Рис. 1.** Распределение БД по свойствам неорганических веществ и материалов по тематике

Свойства: 1 – термодинамические или термохимические; 2 – технические и технологические; 3 – химические и физико-химические; 4 – кристаллографические и кристаллохимические; 5 – физические (электрические, магнитные, оптические и т.п.); 6 – другие

дублирования работ. Рост числа БД, наблюдаемый в последние годы, обусловлен также разработкой удобных в применении систем управления базами данных (СУБД) и появлением мощных высокопроизводительных компьютеров.

В настоящей монографии рассмотрены базы данных по свойствам неорганических веществ и материалов, и в первую очередь – БД по свойствам веществ, используемых в электронике.

Перечень некоторых БД по свойствам неорганических веществ и материалов приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Базы данных по свойствам неорганических веществ и материалов

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по кристаллическим структурам неорганических веществ (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD))	Специализированный информационный центр (Карлсруэ) (FIZ Karlsruhe) и Институт неорганической химии им. Гмелина (Gmelin Institute for Inorganic Chemistry), ФРГ	Кристаллические структуры неорганических соединений	177
БД по кристаллическим структурам интерметаллических соединений (CRYSTMET)	Национальный научно-исследовательский совет (National Research Council – NRC), Канада	Кристаллические структуры интерметаллических соединений	178
БД по свойствам неорганических соединений ("Фазы")	Институт металлургии и материаловедения РАН (Москва), Россия	Термохимические, кристаллохимические и сверхпроводящие свойства тройных соединений	234–236
БД по новым кристаллическим структурам органических и неорганических веществ (NEWCRYST)	Специализированный информационный центр (Карлсруэ) (FIZ Karlsruhe) и издательство Ольденбург (Oldenbourg Verlag), ФРГ	Кристаллическая структура органических и неорганических веществ	179
БД по кристаллическим структурам неорганических соединений (Crystal Data CD)	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology – NIST), США	Кристаллические структуры неорганических соединений	180
БД по кристаллическим структурам минералов (Минкрист)	Институт экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка Московской области), Россия	Кристаллоструктурные данные по минералам	240
БД по дифракции электронов в веществах (Electron Diffraction Database (EDD))	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology – NIST), Национальная лаборатория Сэндия (Альбукерк) (Sandia National Laboratory (Albuquerque)), США	Рентгенограммы порошка, кристаллографические данные, сведения по дифракции электронов	181, 182

**Таблица 1** (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по структурным фазовым переходам	Институт низких температур и структурных исследований Польской Академии наук (Вроцлав), Польша	Данные о структурных фазовых переходах в кристаллах	183
БД по фазовым диаграммам полупроводниковых систем ("Диаграмма")	Институт металлургии и материаловедения РАН (Москва), Россия	Фазовые диаграммы систем с полупроводниковыми соединениями	169–171, 175
БД по двойным системам (Pauling File on Binary Systems)	Японская научно-техническая корпорация (Токио) (Japan Science and Technology Corporation, Tokyo) и фирма "Система данных о фазах" (Витцнау) (Material Phases Data System, Vitznau), Швейцария	Фазовые диаграммы двойных систем, кристаллические структуры и физические свойства двойных неорганических соединений	168, 241
БД по фазовым диаграммам (MSI-Phase Diagram Center)	Материаловедческая служба (Materials Science Int. Services, GmbH), ФРГ	Фазовые диаграммы металлических систем	184
БД по порошковым дифракционным данным (Powder Diffraction File – PDF)	Международный центр по порошковым дифракционным данным (International Center for Diffraction Data – ICDD), США	Порошковые дифрактограммы неорганических и органических веществ	185
БД по несоизмерным структурам (Incommensurate Structures Database – ICSDB)	Университет дель Пас Васко (Бильбао) (Universidad del Pais Vasco, Bilbao), Испания	Структура несоизмерных фаз	186
БД по свойствам материалов электронной техники (СМЭТ)	Институт неорганической химии СО РАН (Новосибирск), Россия	Физические, термодинамические и кристаллоструктурные свойства полупроводниковых материалов	187–190
Кембриджская структурная БД (Cambridge Structural Database – CSD)	Кембриджский университет (Cambridge University), Англия	Кристаллическая структура комплексных соединений с органическими лигандами	191

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по теплофизическим свойствам веществ (ИВТАНТЕРМО)	Объединенный институт высоких температур РАН (Москва), Россия	Теплофизические (рекомендованные) данные для неорганических веществ	192
БД по физико-химическим свойствам высокочистых веществ	Институт химии высокочистых веществ РАН, (Нижний Новгород), Россия	Физико-химические свойства высокочистых веществ, определяющие эффективность процессов очистки; коэффициент распределения примеси при двухфазных равновесиях	188, 193
Библиографическая БД по термодинамическим свойствам неорганических соединений (THERMODATA)	Информационный центр по химической термодинамике минералов (Гренобль), Университет в Сан Мартен д'Эр и Лаборатория термодинамики и физической химии металлов, Франция	Библиография по термодинамическим свойствам неорганических соединений и сплавов и по фазовым диаграммам	184, 194
БД по термодинамическим свойствам неорганических соединений и сплавов (THERMALLOY)	Информационный центр по химической термодинамике минералов (Гренобль) и Университет в Сан Мартен д'Эр, Франция	Термодинамические свойства неорганических соединений и сплавов	184
БД по термодинамическим свойствам неорганических соединений и сплавов (THERMCOMP)	Информационный центр по химической термодинамике минералов (Гренобль) и Университет в Сан Мартен д'Эр, Франция	Термохимические свойства неорганических соединений	184
БД по термодинамическим свойствам неорганических соединений и сплавов (MTDATA)	Национальная физическая лаборатория (Теддингтон – Миддлсекс) (National Physical Laboratory; Teddington, Middlesex), Англия	Термодинамические свойства неорганических соединений и сплавов, фазовые диаграммы	195

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по фазовым диаграммам неорганических систем (NIST Phase Equilibria Diagrams DB)	Национальный институт стандартов и технологии (Гейзерсбург) (National Institute of Standards and Technology –NIST, Gaithersburg), США	Фазовые диаграммы неорганических систем	196
БД по термодинамическим свойствам химических веществ (TRCTHERMO)	Научно-исследовательский термодинамический центр Техасского университета (Thermodynamic Research Center of Texas A & M University), США	Термодинамические свойства веществ	197
БД по термодинамическим свойствам неорганических веществ (NISTTHERMO)	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology –NIST), США	Термохимические свойства неорганических и малых органических молекул	198
БД по термодинамическим свойствам неорганических солей (THERMOSALT)	Университет Прованса (Univ. de Provence), Франция	Термодинамические свойства солевых систем	242
БД по теплофизическим и транспортным свойствам криогенных жидкостей (NIST Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids DB – NISTFLUIDS)	Национальный институт стандартов и технологии (Гейзерсбург) (National Institute of Standards and Technology –NIST (Gaithersburg)), США	Теплофизические свойства чистых неорганических и органических жидкостей и газов	199
БД для расчетов в области физико-химической газодинамики (АВОГАДРО)	Институт механики Московского государственного университета, Россия	Комплекс БД для расчетов в области физико-химической газодинамики	243
БД по теплофизическим и химическим свойствам неорганических веществ (JICST TH)	Японский центр научно-технической информации (Japan Information Center of Science and Technology – JICST)	Теплофизические и химические свойства неорганических веществ	200

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
Объединенная БД сухопутных войск, ВМФ и ВВС США (JANAF)	Национальный институт стандартов и технологий (Гейзерсбург) (National Institute of Standards and Technology –NIST (Gaithersburg)) и Министерство торговли США (US Department of Commerce), США	Теплофизические и химические свойства неорганических веществ и органических веществ с одним-двумя атомами углерода	198
БД по теплофизическим свойствам химических веществ (DETERM)	Немецкое общество по химическому оборудованию, химической технологии и биотехнологии (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatenwesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. – DECHEMA) и Центр научно-технической информации по химии (FIZ Chemie), ФРГ	Теплофизические свойства, фазовые равновесия, транспортные и электрические свойства неорганических соединений и смесей; свойства поверхности и растворов электродитов	201
БД по физическим константам и температурно-зависимым свойствам промышленно важных химических веществ (DIPPR)	Проектный институт по физическим свойствам Американского института инженеров-химиков (Design Institute for Physical Property Data – DIPPR (AIChE)), США	Свойства промышленных веществ, зависящие от температуры	202, 203
БД по химической кинетике (NIST Chemical Kinetics Database)	Национальный институт стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology – NIST), США	Газофазные кинетические данные	204
БД по радиационным и энергетическим характеристикам двухатомных молекул (РАДЕН)	Московский государственный университет, Россия	Радиационные и энергетические характеристики двухатомных молекул	244

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по теплофизическим свойствам газов	Национальный институт стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology –NIST), США	Теплофизические свойства газов, используемых в полупроводниковой промышленности	205
БД по теплофизическим и электронным свойствам неорганических веществ и материалов (TEPIAC-TPRC)	Аналитический информационный центр численных данных Университета Purdue (Вест-Лафайетт, штат Индиана) (Purdue University (Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis – CINDAS)), США	Теплофизические и электронные свойства неорганических веществ и материалов	206, 207
БД по теплофизическим свойствам неорганических веществ (ACTPA)	Московский государственный технический университет, Россия	Теплофизические (рекомендованные) данные неорганических веществ	208
БД по термодинамическим свойствам чистых неорганических веществ (SGTE Pure Substance DB)	Европейская научная группа по термодинамическим данным (Scientific Group Thermodata Europe – SGTE), страны ЕС	Термодинамические данные для чистых неорганических веществ	209
БД по термодинамическим свойствам химических элементов (SGTE Unary DB)	Европейская научная группа по термодинамическим данным (Scientific Group Thermodata Europe – SGTE), страны ЕС	Термодинамические данные для химических элементов	210
THERMO-CALC	Королевский технологический институт, Швеция	Термохимические свойства неорганических соединений и сплавов	211
БД по неорганической и металлоорганической химии (Gmelin-Online Datensystem)	Институт неорганической химии им. Гмелина (Gmelin Institute for Inorganic Chemistry), ФРГ	Физико-химические свойства неорганических и металлоорганических соединений	212

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по атомным спектрам неорганических веществ (Atomic Energy Level Data Center)	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology – NIST; Optical Physics Division), США	Атомные спектры неорганических веществ	213
БД по оптическим свойствам веществ (Optical Materials Properties)	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology – NIST), Национальная лаборатория Сэндия (Альбукерк) (Sandia National Laboratory, Albuquerque), США	Оптические свойства пластмасс, покрытий и стекол при 300–2500 нм	184
БД по физическим свойствам химических веществ (MOGADOC)	Университет Ульма (University of Ulm), ФРГ	Библиография по структурным, электрическим и магнитным свойствам, электронным и микроволновым спектрам молекул неорганических, элементоорганических и органических веществ, находящихся в газовой фазе	214
БД по библиографии в области материалов для электроники (Electronic Materials Information Service – EMIS)	Институт инженеров-электриков и Дом М. Фарадея (Institute of Electrical Engineers, Michael Faraday House), Англия	Библиография по полупроводниковым и другим материалам электронной техники	184
БД по физическим свойствам неорганических веществ (NEL-APPES)	Национальная инженерная лаборатория (Глазго) (National Engineering Laboratory, Glasgow), Англия	Физические свойства неорганических веществ	215

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по свойствам сверхпроводников (SUPCONA)	Национальный исследовательский Институт металлов (Токио) (National Research Institute for Metals – NRIM (Tokyo)), Япония	Свойства сверхпроводников	216
БД по свойствам сверхпроводников (NIST/NRIM High Temperature Superconductors Database)	Национальный институт стандартов и технологии (Гейзерсбург) (National Institute of Standards and Technology – NIST, Gaithersburg), США и Национальный исследовательский Институт металлов (Токио) (National Research Institute for Metals – NRIM, Tokyo), Япония	Свойства сверхпроводников	217
БД по сверхпроводникам	Токийский университет (University of Tokyo), Япония	Свойства сверхпроводников	218
БД по свойствам материалов (ASMDATA)	Американское общество материаловедения (Огайо) (ASM International Materials Park, Ohio), США	Свойства композитов, сталей, металлов, цветных сплавов и пластиков	219
БД по свойствам меди и ее сплавов (COPPERDATA)	Ассоциация по использованию меди (Нью-Йорк) (Copper Development Association, Inc., New York), США	Физические, механические, электрические, коррозионные и термические свойства меди и ее сплавов	220
БД по термодинамическим свойствам медных сплавов для микропайки (ADAMIS)	Университет Тохоку (Сендай) (Tohoku University, Sendai), Токийский университет (University of Tokyo) и Национальный институт материаловедения (National Institute of Materials Science), Япония	Термодинамические свойства медных сплавов для микропайки	245, 246

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по свойствам редкоземельных металлов (Rare Earth Information Center)	Государственный университет Айовы (Iowa State University) и Администрация развития энергетических ресурсов (Energy Resource and Development Administration), США	Свойства р.з.м.	221
БД по свойствам редкоземельных металлов (CIAC)	Институт прикладной химии (CIAC), Китай	Физико-химические свойства р.з.м. и параметры процессов экстракции	222
MDF	Американское общество материаловедения (Огайо) (ASM International Materials Park, Ohio), США и Институт металлов (Лондон) (The Institute of Metals, London), Англия	Механические и физические свойства железа и цветных металлов, и их сплавов	223
БД по аморфным материалам	Институт исследования материалов (Institute for Materials Research), Япония	Свойства аморфных материалов	224
БД по теплофизическим свойствам твердых веществ (THERSYST)	Институт ядерной энергетики и энергетических систем (Штутгарт) (Institut für Kernenergetik und Energiesysteme, Stuttgart), ФРГ	Теплофизические свойства твердых алюминиевых, магниевых и титановых сплавов	247
БД по сварочным материалам	Дрезденский институт исследования и применения материалов (IMA GmbH), Германия	Свойства и сортамент чугунов, цветных металлов и присадочных материалов для сварки, свойства сталей, алюминия и его сплавов, меди и ее сплавов, нержавеющей стали для сварных конструкций,	248

Таблица 1 (продолжение)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по свойствам материалов с водородом	Национальный центр научных исследований (Centre National de la Recherche Scientifique – CNRS) и Центр химико-металлургических исследований (Centre d'Etudes de Chimie Metallurgique – CECM), Франция	свойства строительных и машиностроительных сталей, пластмасс Механические, электрические, электрохимические, магнитные свойства материалов с водородом, данные по диффузии, растворимости водорода, накопителях водорода, влияния поверхности, механической и термической обработки, структуре и т.д.	249
БД по физическим свойствам сплавов для ядерной энергетики	Физико-энергетический институт (Обнинск), Россия	Физические свойства стали и сплавов для ядерной энергетики	250
БД по свойствам люминофоров	НПО "Люминофор" (Ставрополь), Россия	Свойства люминофоров	225
БД по свойствам керамических материалов (NISTCERAM)	Национальный институт стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology – NIST (Gas Research Institute (GRI))), США	Термические, механические и коррозионные свойства керамических материалов	184, 226
БД по свойствам материалов, применяемых в микроэлектронике (Microelectronics Packaging Materials Database (MPMD))	Аналитический информационный центр численных данных Университета Пердью (г. Вест-Лафайетт, штат Индиана), (Purdue University (Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis – CINDAS)), США	Физические и химические свойства материалов, применяемых в микроэлектронике	207

Таблица 1 (окончание)

Название БД	Организация, страна	Предметная область	Ссылка
БД по структуре поверхности химических веществ (Surface Structure Database (SSD))	Национальный институт стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology – NIST), США	Структура поверхности неорганических и органических веществ	227
БД по процессам получения эпитаксиальных гетероструктур полупроводниковых материалов методом жидкофазной эпитаксии	Московская академия тонкой химической технологии, Россия	Информация о параметрах процессов получения эпитаксиальных гетероструктур полупроводниковых материалов методом жидкофазной эпитаксии	229
БД по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ "Кристалл"	Институт металлургии и материаловедения РАН (Москва), Россия	Свойства акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ	172–176, 233
БД по коэффициентам взаимной диффузии компонентов газофазной эпитаксии полупроводниковых материалов "ЭПИДИФ"	Объединенный институт высоких температур РАН (Москва), Россия	Коэффициенты взаимной диффузии компонентов газофазной эпитаксии полупроводниковых материалов	228

В последние годы наблюдается тенденция к кооперации в разработке БД и к интеграции уже созданных БД, как на национальном, так и на международном уровне, в том числе и в рамках CODATA и ЮНЕСКО. Это вызвано стремлением устранить дублирование работ и уменьшить затраты на разработку и поддержание баз данных. Многие БД доступны в режиме удаленного доступа с использованием телекоммуникационных сетей [230, 231]. Наиболее мощные системы баз данных предлагают NIST и STN [177, 178, 180–182, 195, 196, 199, 213, 217, 226, 227, 230, 231, 238].

Ниже подробно описаны разработанные в ИМЕТ РАН базы данных по свойствам веществ и материалов: БД по свойствам неорганических соединений "Фазы", БД по фазовым диаграммам систем с полупроводниковыми фазами "Диаграмма" и БД по веществам с особыми акустооптическими, электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами "Кристалл".

### 1.2. БАЗА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ "ФАЗЫ"

База данных по свойствам неорганических соединений "Фазы" предназначена для хранения информации о неорганических соединениях (в настоящее время в БД введены сведения более чем о 41 тыс. соединений). Она содержит сведения о самых распространенных характеристиках соединений. Детальная информация хранится в специализированных БД: "Диаграмма" и "Кристалл". База данных "Фазы" является основным источником информации для компьютерного анализа с целью конструирования неорганических соединений.

Сведения для формирования БД "Фазы" отбирают из периодических изданий, справочников, монографий, отчетов, а также реферативных журналов. Анализ литературы показал, что наиболее часто упоминаемая характеристика неорганических соединений – сингония. Следующими по степени изученности являются пространственная группа и число формульных единиц в элементарной ячейке. Наиболее распространенные (по степени изученности) термохимические характеристики – тип и температура плавления, далее – температура распада тройного соединения в твердой или газообразной фазе. Значительно реже определяют температуру кипения.

Первая версия базы данных "Фазы" была разработана в конце 1970-х годов для СУБД БОЯЗ-6 (ЭВМ БЭСМ-6) [234, 235], причем БД имела иерархическую структуру. В середине 1990-х годов была разработана версия для локального компьютера IBM PC (СУБД Датареал [251]), в которой БД имела реляционную структуру [236], что потребовало нормализации модели данных. В настоящее время разработана Интернет-версия БД "Фазы", которая рассмотрена в настоящей монографии.

### 1.2.1. Структура базы данных

В настоящее время в реляционных таблицах БД "Фазы" содержится краткая информация о тройных системах и свойствах тройных неорганических соединений\*. Главными таблицами БД являются System, Compound, StrType и Data. Все остальные таблицы БД условно разбиты на четыре группы, каждая из которых имеет общий внешний ключ, являющийся первичным ключом в таблице:

1. System, SysTab, IsrTab, QbsTab, BiblRef (ключ Sys1).
2. Compound, MelType, TempMel, TempBoil, TempDcmp + StrType (ключ Str2).
3. StrType, Trans, SyngTab, SpGrTab, ZTab, TcTab, Hc2Tab (ключ Str3).
4. Data, Authors, Years (ключ N – номер литературной ссылки).

Такая концептуальная структура БД позволила исключить избыточность информации и обеспечить целостность данных.

Схему БД "Фазы" иллюстрирует табл. 2. В этой и других таблицах реляционные ячейки соответствуют адресованным полям разных таблиц. Для представления в БД свойства тройных соединений разработаны следующие реляционные таблицы:

- System – набор трех числовых номеров элементов, образующих систему;
- SysTab – общая информация о системе (количество тройных соединений, степень изученности системы);
- IsrTab – температуры изученных неорганических соединений;
- QbsTab – обозначения изученных квантитарных разрезов;
- BiblRef – номера литературных ссылок, на которых почерпнута информация о свойствах тройных соединений и системы;
- Compound – состав тройного соединения и замена его эквивалента;
- MelType – тип плавления тройного соединения;
- TempMel – температура плавления тройного соединения;
- TempBoil – температура кипения тройного соединения;

\* Тройные соединения – неорганические соединения, образующие тройные химические комплексы.

Таблица 2. Схема БД

System				
Sys1	SysTab			
Sys2	IsrTab			
Str1	QbsTab			
Str2	BiblRef		Data	
Str3	Compound		N	Authors
	MelType		A	Years
	TempMel			
	TempBoil			
	TempDcmp			
	StrType			
	Trans			
	SyngTab			
	SpGrTab			
	ZTab			
	TcTab			
	Hc2Tab			

TempDcmp – температура распада тройного соединения в мерной или газобразной фазе;

StrType – тип кристаллической структуры (для каждой из полиморфных модификаций тройного соединения) в элементной ячейке;

Trans – температура и давление, при которых существует данная кристаллическая модификация;

SyngTab – состав;

SpGrTab – пространственная группа симметрии;

ZTab – число формульных единиц в элементарной ячейке (Z);

TcTab – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние;

Hc2Tab – критическое магнитное поле при 4,2 К.

Литературные ссылки представлены в БД "Фазы" тремя электронными таблицами:

- Data – название журнала/сборника, том и номер журнала/сборника, выходящая и конечная страницы для статьи, название статьи/заглавие, ссылка на реферативный журнал;

- Authors – фамилии авторов;

- Years – год издания.

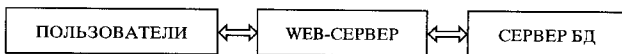


## 1.2.2. Программное и аппаратное обеспечение БД “Фазы”

### 1.2.2.1. Архитектура БД

При разработке программного обеспечения (ПО)\* базы данных “Фазы” использована распределенная модель для хранения данных “клиент–сервер”, в которой реализуется разделение операций по обработке данных между сервером БД и персональным компьютером клиента-пользователя [252]. Комплекс разработанного ПО состоит из двух подсистем: системы удаленного администрирования и системы удаленного доступа пользователей к БД из сети Интернет.

В процессе выбора методов доступа к БД ИМЕТ через сеть Интернет были проанализированы несколько подходов: Active Server Pages (ASP), Personal Home Page tools (PHP), Java Server Pages (JSP), ColdFusion, Common Gateway Interface (CGI), Internet Server Application Programming Interface (ISAPI) и Java Servlet Application Programming Interface. Были отобраны технологии ISAPI и ASP [253–255]. Система доступа к БД “Фазы” реализует классическую трехкомпонентную модель – сервер БД–Web-сервер–пользователь [254, 255].



Эта модель реализации доступа обладает следующими достоинствами:

- минимальные требования, накладываемые на программно-аппаратные возможности удаленных пользователей БД;
- возможность раздельного контроля СУБД и Web-узла;
- относительная простота программной реализации;
- использование современных технологий на основе ASP и ISAPI.

Сервер БД осуществляет управление данными и хранение данных (рис. 2). Под управлением СУБД Microsoft SQL Server 2000 хранятся таблицы данных о системах, свойствах фаз и таблицы литературных ссылок, а также вспомогательная информация, например, список пользователей системы или список литературных ссылок, для которых в БД имеются полные тексты статей. Для интеграции Web-сервера и сервера БД использован объектный интерфейс ActiveX Data Objects (ADO.NET) [255].

\* В разработке программного обеспечения БД “Фазы” принимали участие Д.П. Мурат и А.В. Столяренко – студенты-дипломники МИЭМ.

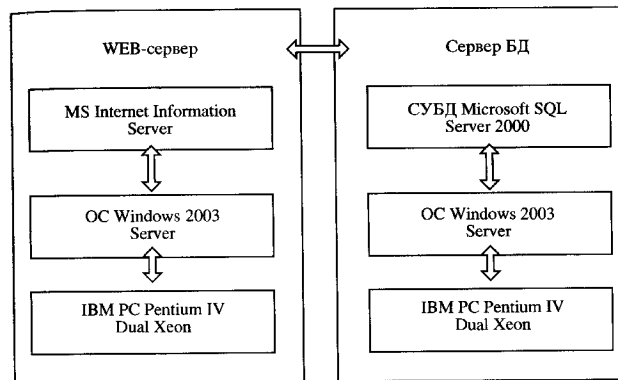


Рис. 2. Программно-аппаратная реализация серверов БД “Фазы”

Web-Сервер предназначен для обеспечения доступа к информации БД из сети Интернет и представления ее в удобном для пользователя виде. В качестве Web-сервера используют Internet Information Server (IIS) 6.0 на платформе Windows 2003 Server. Основным Web-сервером для узлов, построенных на технологии Microsoft Windows NT/2003 является IIS. Этот Web-сервер полностью поддерживает технологии ISAPI и ASP. На Web-сервере содержатся ASP-документы (страницы) и ISAPI-приложения, с помощью которых запросы пользователей пересылаются серверу БД. Данные от сервера БД оформляются в виде HTML-страниц и посылаются пользователям.

### 1.2.2.2. Подсистема редактирования информации БД

Диалоговая система ввода и редактирования данных содержит удобные меню и экранные формы. Программа размещается на компьютере клиента, подключенного к локальной сети или к глобальной сети Интернет. Подсистема обеспечивает выполнение следующих функций:

- осуществление удаленного соединения с БД;
- преобразование кодировки кириллицы ASCII-файлов из DOS-866 в WIN-1251;

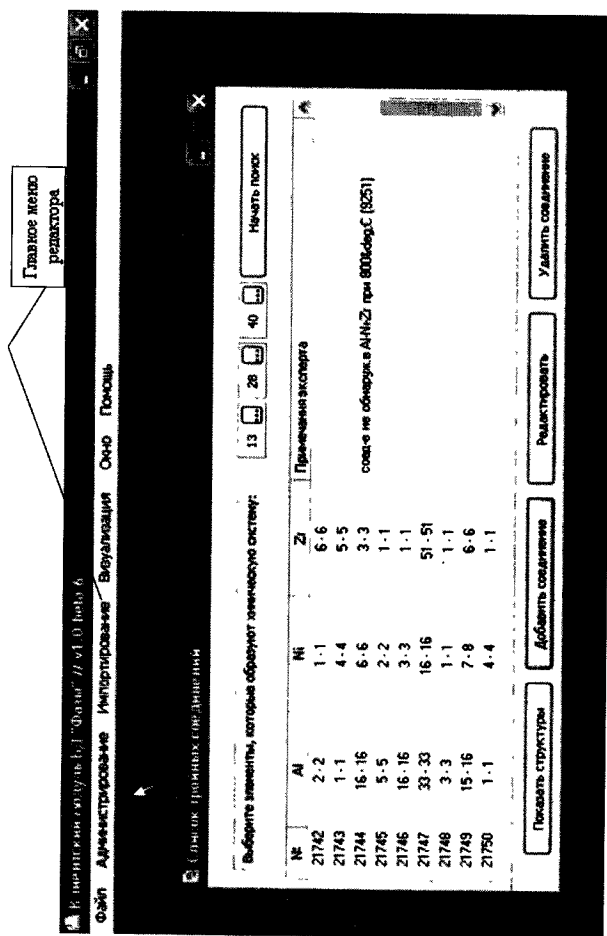


Рис. 3. Пример экранной формы редактирования данных о соединении

- проверка структуры импортируемого ASCII-файла на соответствие количества полей в каждой строке файла;
  - импорт таблиц из ASCII-файлов с любым разделителем полей и символом, в который заключены строковые литералы;
  - поиск соответствующих данных и редактирование таблиц, содержащихся в БД;
  - ввод новых данных в БД.
- На рис. 3 приведен пример экранной формы для редактирования данных о соединении.

### 1.2.2.3. Подсистема поиска информации в БД

Подсистема предназначена для удаленного поиска информации в БД “Фазы” и идентификации пользователя. Она выполняет следующие функции:

- реализация санкционированного доступа к БД;
  - формирование SQL-запросов к БД и вывод результатов поиска;
  - организация удобного пользовательского интерфейса.
- На вход подсистемы поступают критерии поиска и ключевая информация, вводимая пользователем в формы HTML-документов с помощью программы-просмотра – браузера. На выходе на сервере динамически генерируется HTML-документ в виде <имя файла>.asp, который и отсылается клиенту по протоколу HTTP.

При правильном вводе идентификатора и пароля пользователь попадает на основную страницу БД (рис. 4). Она содержит десять разделов для поиска:

- изотермические сечения;
- квазибинарные разрезы;
- степень изученности системы;
- соединения;
- кристаллические структуры;
- температуры плавления/кипения/распада;
- сингонии;
- пространственные группы;
- сверхпроводящие свойства;
- литературные ссылки.

Специально созданный комплекс программ обрабатывает наиболее популярные среди пользователей информационные запросы, представляемые подсистемой в виде последовательности меню и экранных форм, при использовании которых нужно только ввести или выбрать значения параметров для поиска. Например, запрограммированы и выдаются в виде меню следующие запросы:



Рис. 4. Основная страница БД "Фазы"

- выдать всю хранящуюся в БД информацию о тройных соединениях в заданной системе с указанием соответствующих литературных ссылок;
- дать список всех тройных соединений с определенным соотношением компонентов и с указанием соответствующих литературных ссылок;
- дать информацию о тройных соединениях с заданным типом кристаллической структуры с указанием соответствующих литературных ссылок (рис. 5);
- дать информацию о тройных соединениях во всех системах с фиксированным одним или двумя компонентами с указанием соответствующих литературных ссылок;
- дать список всех публикаций конкретного автора/авторов;
- дать список всех тройных систем, в которых соединения изучены определенным автором.

База данных "Фазы" содержит краткую информацию о соединениях. Для систем и соединений, информация о которых содержится в БД по фазовым диаграммам полупроводниковых систем "Диаграмма" или в БД по акустооптическим, электрооптическим и нелинейно-оптическим веществам "Кристалл", можно получить более подробные сведения из этих баз данных. Для этого нужно "кликнуть" кнопкой "мыши" по указателю на соответствующую БД, расположенному в пункте "примечания эксперта".

Для большинства англоязычных литературных ссылок последних лет возможна выдача полных текстов статей.

В настоящее время БД "Фазы" содержит информацию о 41 тыс. тройных соединений из более 17 тыс. тройных систем. Данные извлечены из 13 тыс. публикаций. Информация в БД обновляется ежедневно. Часть информации оценена экспертами. Подготовлен к вводу массив данных по свойствам четверных соединений, содержащий информацию о более 50 тыс. соединений, образованных четырьмя химическими элементами.

Пользователями БД "Фазы" являются специалисты по неорганической химии и материаловедению. База данных доступна зарегистрированным пользователям из глобальной сети Интернет (адрес в системе Интернет – <http://www.phases.imet-db.ru>); БД "Фазы" зарегистрирована в Государственном регистре баз данных (регистрационное свидетельство N.1071 от 16 декабря 1996 г.).

## Кристаллические структуры

### Соединения с кристаллической структурой типа перовскит

Соединение	ЗЕТ	Т, К	Р, атм	Сингония	Простр. группа	Z	Примечание	Ссылка
$\text{Hf}_2\text{LiCa}$	20			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		2058
$\text{H}_2\text{LiSr}$	21			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		2058, 2756, 7041
$\text{H}_2\text{LiBa}$	28			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		2058, 2756, 7041
$\text{H}_2\text{Sr}_3\text{LiEu}$	29	38	0,001	кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		2056, 7041, 8312, 9589, 9850
$\text{H}_2\text{LiYb}$	30			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			2058
$\text{HO}_3\text{Nb}$	315			кубическая, ромбическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			2947, 3775, 5816, 6100
$\text{HO}_3\text{Ta}$	388			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			597, 2942, 3773, 6100
$\text{H}_2\text{MgK}$	459			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		6525, 6931, 7041
$\text{H}_{1-x}\text{AlP}_3$	491			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	1		833, 2056, 2411, 8781
$\text{H}_2\text{CaFeB}$	560			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			7061
$\text{HfP}_{20}^{\text{Fe}}20$	576			кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			1381, 2411, 3077, 6230, 8062, 8237, 8668

Рис. 5. Пример выдачи результатов поиска информации о тройных соединениях со структурой перовскита

### 1.3. БАЗА ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ ДИАГРАММАМ СИСТЕМ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ "ДИАГРАММА"

подавляющая часть технологических приемов и процессов, используемых при синтезе полупроводниковых материалов с заданными свойствами в виде объемных монокристаллов, слоев, пленок и сложных полупроводниковых структур, базируется на гетерогенных реакциях, протекающих на границах раздела твердая фаза–расплав, твердая фаза–парагазовая фаза, твердая фаза–расплав–парагазовая фаза. Известными примерами таких процессов являются: выращивание монокристаллов из расплава различными способами направленной кристаллизации, получение слоев и структур методами жидкофазной эпитаксии, выращивание монокристаллов, слоев и структур методами испарения, сублимации, химического и газового транспорта, очистка веществ кристаллизационными и дистилляционными методами [256–265].

Чтобы получить материал с заданными составом и свойствами, необходимы сведения о кинетике гетерогенных процессов и термодинамических параметрах, характеризующих равновесное состояние фаз, участвующих в процессах [257]. Наглядной и достаточно информативной формой представления межфазных равновесий в гетерогенных системах являются диаграммы фазовых равновесий давление–температура–состав ( $P$ – $T$ – $x$ -диаграммы) [257, 260].

К настоящему времени накоплена большая экспериментальная и расчетная информация по фазовым диаграммам систем с полупроводниковыми фазами. Материалы этих исследований периодически обобщаются в виде справочников и монографий (см., например, [261–269]). Однако отрасли полупроводниковой промышленности характеризуются динамичным развитием и интенсивным совершенствованием технологических процессов. Требуется оперативное информационное обслуживание специалистов по различным вопросам, в том числе и по фазовым диаграммам полупроводниковых систем. Оперативность обслуживания должна сочетаться с оперативностью добавления и обновления информации с появлением новых источников. Использование баз данных в наилучшей степени обеспечивает решение этих проблем.

Первая версия БД "Диаграмма" по фазовым диаграммам (ФД) систем с полупроводниковыми фазами разработана в 1993–1998 гг. под руководством В.С. Земскова сотрудниками ИМЕТ РАН и Института химических проблем микроэлектро-

ники (ИХПМ) в рамках Государственной научно-технической программы “Новые материалы” [169, 171]. Программная основа базы – СУБД Датарсал [251], созданная в начале 1990-х годов, была ориентирована на использование БД на локальном компьютере. Она не обеспечивала доступ к информации из глобальных информационных сетей. Стремительное развитие вычислительной техники, связанное с созданием более мощных компьютеров, принципиально нового программного обеспечения и внедрением в научно-исследовательскую практику глобальных компьютерных сетей, обусловили необходимость переноса созданной БД на новую программно-аппаратную платформу. Поэтому в 1999 г. появилась новая версия БД, работающая под управлением СУБД Oracle в среде Интернет [170, 175]. Организация доступа к БД “Диаграмма” из системы Интернет выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-07-90040). Дальнейшее описание относится к новой Интернет-версии БД.

### 1.3.1. Системы и свойства, заносимые в базу данных “Диаграмма”

Для выбора свойств для занесения в БД “Диаграмма” и обсуждения структуры информационной системы были привлечены ведущие специалисты по полупроводниковым материалам, работающие в Академии наук, высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах России. При отборе данных по фазовым равновесиям в системах и при разработке принципов их представления исходили из того, что БД должна в наибольшей степени удовлетворять требованиям пользователей, если в ней будут содержаться все те данные, которые обычно используют специалисты при рассмотрении фазовых равновесий в системах. Необходимо также, чтобы эти данные были представлены в форме, привычной для пользователей.

Разработка БД по фазовым диаграммам систем, содержащих полупроводниковые фазы, начата со сбора информации для двух- и трехкомпонентных систем. К более сложным системам предполагается приступить после накопления соответствующего опыта разработки и эксплуатации БД.

В базу данных заносят:

– таблицы оцененных экспертом экспериментальных данных из каждого отобранного для экспертизы литературного источника по линиям многовариантных, моновариантных и невариантных равновесий, данные по особым точкам;

– таблицы данных по указанным выше линиям равновесий и особым точкам, полученные в результате статистической обработки или термодинамического согласования оцененных экспертом экспериментальных данных;

– принятую в мировой практике графическую форму изображения фазовых диаграмм систем [257, 261, 265], построенных по данным, полученным в результате экспертной оценки, статистической обработки или термодинамического согласования экспериментальных данных.

Значительная часть систем с полупроводниковыми фазами включает химические элементы, обладающие высокой упругостью пара при температурах выше комнатной. Поэтому такие системы не могут рассматриваться как конденсированные и для их представления используются  $T$ - $x$ -,  $P$ - $T$ - и  $P$ - $x$ -проекции  $P$ - $T$ - $x$ -диаграмм для двухкомпонентных систем,  $T$ - $x$ - $y$ -,  $P$ - $T$ - $x$ -,  $P$ - $T$ - $y$ -,  $P$ - $x$ - $y$ -проекции  $P$ - $T$ - $x$ - $y$ -диаграмм для трехкомпонентных систем. При описании зависимости давления пара легколетучего компонента от температуры над полупроводниковой фазой чаще всего используют простую форму представления этой зависимости [260], а именно

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B. \quad (1)$$

Эта форма представления давления насыщенного пара над полупроводниковыми фазами сохранена и в БД. Встречающиеся в литературе более сложные формы представления зависимости давления от температуры включаются в текст аналитического обзора фазовой диаграммы. Для трехкомпонентных систем используют и такие общепринятые формы изображения фазовых равновесий, как изотермические и политермические разрезы, в том числе и квазибинарные.

Фазы с полупроводниковыми свойствами обычно имеют области гомогенности, протяженности которых тщательно исследуют, так как в зависимости от состава соединений в пределах этих областей физические свойства могут изменяться на порядки. В связи с этим данные о протяженности областей гомогенности и нестехиометрической природе полупроводниковых фаз представляют практический интерес для пользователей БД, а поэтому критически оцениваются и заносятся в БД. Области гомогенности обычно представляются графически в виде увеличенного в масштабе соответствующего участка фазовой диаграммы [260] и в табличной форме. Существует также

возможность увеличения/уменьшения любого участка  $T$ -диаграммы средствами Internet-браузера.

При изучении систем полупроводниковая фаза–легирующая добавка особое внимание уделяют исследованию областей микрорастворимости легирующей добавки в полупроводнике, так как небольшие количества легирующей добавки значительно изменяют электрофизические свойства легируемого вещества. Кривые солидуса представляют в виде увеличенных в масштабе частей фазовой диаграммы [259] и в табличной форме. Данные по областям микрорастворимости также подвергаются экспертизе и заносят в БД.

В БД по фазовым диаграммам заносят кристаллографические данные о существующих в системе фазах: тип структуры, пространственную группу, символ Пирсона, значения параметров элементарной ячейки, в том числе в зависимости от температуры, состава и давления. Приводятся погрешности измерения параметров решетки и необходимые комментарии. Все эти данные необходимы пользователям БД не только для анализа кристаллохимических особенностей полупроводниковых фаз, но и для оценки возможностей согласования параметров кристаллических решеток при создании сложных полупроводниковых структур, состоящих из контактирующих между собой слоев веществ, имеющих не только разные составы, но и принадлежащие к разным структурным типам.

В экспериментальных работах по изучению фазовых диаграмм полупроводниковых систем достаточно часто встречаются разделы, посвященные термодинамическим константам и свойствам, которые используют при описании фазовых равновесий. Число термодинамических данных для различных фаз системы достаточно велико – это энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, изобарные теплоемкости, химические потенциалы, коэффициенты активности, парциальные давления пара, коэффициенты распределения и др. Все они носят универсальный характер и могут быть использованы не только для анализа фазовых равновесий [265]. Внесение таких данных непосредственно в БД по фазовым диаграммам затрудняет поиск для других целей и делает информационную систему громоздкой. Поэтому они собраны в отдельных таблицах термодинамических свойств полупроводниковых фаз и систем. Соответствующие файлы могут быть вызваны пользователем из аналитического обзора.

Помимо этого следует учитывать, что фазовая диаграмма содержит обширную термодинамическую информацию, которую можно извлечь, применяя сочетание графического и аналитиче-

ского методов химической термодинамики. Подробный аналитический обзор возможных путей решения таких задач компьютерного моделирования дан в работе [265].

Расчетные модели, используемые для термодинамического согласования фазовых диаграмм, также хранятся в отдельных файлах, которые можно вызвать из соответствующих разделов аналитического обзора.

Аналитические обзоры по фазовым диаграммам, написанные экспертами, представляют собой мини-монографии по конкретной системе и отражают современный уровень исследований соответствующей фазовой диаграммы. В них дается, в частности, дополнительная информация по системам, не включенная в реляционные таблицы БД.

Чтобы расширить круг потенциальных потребителей информации базы данных, для занесения в нее выбраны системы, содержащие практически ценные полупроводниковые вещества. Для экспертизы и занесения в БД “Диаграмма” на начальном этапе разработки выбраны следующие двойные системы: на основе Si и Ge, системы  $A^{III}-B^V$  (уже введены данные о системах Ga–As, In–Sb, In–As, Ga–Sb и т.д.),  $A^{II}-B^{VI}$  (уже введены данные о системах Cd–S, Cd–Te и т.д.),  $A^{II}-B^V$  (уже введены данные о системах Zn–As, Cd–As и т.д.),  $A^{IV}-B^{VI}$  (уже введены данные о системах Pb–Te, Sn–Se, Pb–S и т.д.), системы халькоген–элемент I, III, V группы (уже введены данные о системах Cu–Se, Bi–Te, Bi–Se, Ag–Se и т.д.), системы на основе элементов-аналогов, и следующие тройные системы: с твердыми растворами  $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$  (уже введены данные о системах Pb–Sn–Te, Pb–Se–Te и т.д.),  $A^{III}B^V-A^{III}B^V$  (уже введены данные о системах As–In–P, As–Ga–In),  $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$  (уже введены данные о системах Cd–Hg–Te, Cd–Mn–Te и т.д.), системы с тройными полупроводниковыми соединениями (уже введены данные о системах Pb–Bi–Te, Ge–Bi–Te, Bi–Sn–Te и т.д.) и системы полупроводниковое соединение–легирующая добавка. Помимо этого для полноты информации о тройных системах приведена подробная информация о двойных системах, не содержащих полупроводниковых фаз (например, Cd–Mn, Pb–Sn, Cd–Hg и т.д.).

Для сбора и экспертной оценки всех вводимых данных привлечены ведущие российские специалисты по полупроводниковым материалам. Вся информация, собранная и оцененная экспертами, проходит дополнительное рецензирование высококвалифицированными специалистами. Только после такой двойной оценки информацию вводят в БД, распечатывают и еще раз про-

вероят квалифицированные специалисты с целью выявления ошибок ввода. Такая технологическая цепочка является гарантией качества хранящейся в БД информации.

### 1.3.2. Структура базы данных

Разработка структуры любой БД является важнейшим этапом, определяющим успех эксплуатации информационной системы. При проектировании БД важное значение имеет требование адекватности отображению объектов предметной области в структуре БД. Это значит, что структура БД не должна противоречить семантике предметной области. Структура БД должна обеспечивать минимальное дублирование данных, а также удобство их обновления и поиска.

База данных "Диаграмма" состоит из пяти частей (табл. 2): таблицы связей, содержащих информацию о двойных системах, таблицы данных, содержащих информацию о тройных системах, таблицы кристаллохимических единиц минеральных элементов, таблицы литературных ссылок и структурных таблиц. Первые три группы таблиц имеют общие внешние ключи – символы химических элементов – компонентов систем. Таблицы связей о системах и об элементах имеют общий внешний ключ с таблицей литературных ссылок – номера литературных ссылок. Такая архитектура исключает избыточность данных, обеспечивает максимальный объем внешней памяти для хранения информации и ускоряет поиск необходимых данных. Для обеспечения целостности данных и ускорения поиска во всех таблицах существует столбец с широтным ключом.

Структура базы данных – реляционная. База данных состоит из взаимосвязанных реляционных таблиц, каждое эксперементальное значение которых содержит ссылку на литературный источник и в большинстве случаев прошло экспертизу оценки. При этом возможны четыре уровня качества данных об элементах фазовой диаграммы системы: экспертная оценка, статистическая оптимизация, термодинамическое моделирование и данные опытов на дежюстах. Последний уровень соответствует эталонному качеству данных об очень хорошо изученных элементах фазовой диаграммы. Схема БД "Диаграмма" представлена в табл. 3.

Для двойных систем разработаны следующие реляционные таблицы:

SYSANALYT – аналитические единицы о двойных системах;

SYS2LIT – сводная информация о двойных системах;

BINARY\_EXP – экспериментальные данные (точки) для диаграм двойных систем;

Таблица 3. Схема БД

ET	ET	ET	URL	LITERAT	
ET1	ET1	ET1	SYSANALYT	NOV	COUNTRY INDEX
ET1	ET2	ET1	SYS2LIT	NOV	FIG INDEX
ET1	ET2	ET3	BINARY_EXP	NOV	JOURNAL INDEX
ET1	ET2	ET3	BINARY_CAL	NOV	ORC INDEX
ET1	ET2	ET3	BINARY_EXP_HOM	NOV	KEYWORDS
ET1	ET2	ET3	BINARY_CAL_HOM	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_EXP_SOL	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_CAL_SOL	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_CRAT	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_CRYST	REACT	NOV
ET1	ET2	ET3	BINARY_OS01	REACT	NOV
ET1	ET2	ET3	BINARY_OS02	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_EQUA	NOV	
ET1	ET2	ET3	BINARY_LEVEL	NOV	
ET1	ET2	ET3	SYSANALIT	NOV	
ET1	ET2	ET3	SYS2LIT	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_EXP	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_EXP_ISOOTHERM	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_CAL_ISOOTHERM	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_EXP_QTAS	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_CAL_QTAS	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_CRAT	REACT	NOV
ET1	ET2	ET3	TERNARY_CRYST	REACT	NOV
ET1	ET2	ET3	TERNARY_OS01	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_OS02	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_EXP_SURFACE	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_CAL_SURFACE	NOV	
ET1	ET2	ET3	TERNARY_LEVEL	NOV	
ET1	ET2	ET3	CAL	NOV	
ET1	ET2	ET3	THERM	NOV	
ET1	ET2	ET3	CRIT	NOV	

BINARY\_CAL – (определенные (расчитанные) данные) для диаграм двойных систем;

BINARY\_EXP\_HOM – экспериментальные данные (точки) границ области гомогенности полупроводниковых фаз в двойной системе;

BINARY\_CAL\_HOM – согласованные (расчитанные) данные для границ области гомогенности полупроводниковых фаз в двойной системе;

BINARY\_EXP\_SOL – экспериментальные данные (точки) границ области гомогенности твердого раствора легирующего элемента в полупроводниковой фазе;

BINARY\_CAL\_SOL – согласованные (рассчитанные) данные для границ области гомогенности твердого раствора легирующего элемента в полупроводниковой фазе;

BINARY\_GRAF – рисунки фазовых диаграмм двойных систем;

BINARY\_CRYST – кристаллические структуры двойных соединений;

BINARY\_OSOB1 – координаты невариантных и особых точек двойных систем (имеет общий внешний ключ с таблицей BINARY\_OSOB2 – обозначение реакции REAC2);

BINARY\_OSOB2 – концентрации фаз в невариантных и особых точках двойных систем;

BINARY\_EQUAT – коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения (1) для двойных соединений;

BINARY\_LEVEL – уровень качества данных об элементах фазовой диаграммы двойной системы.

Для тройных систем разработаны следующие реляционные таблицы:

SYS3ANALIT – аналитические обзоры о тройных системах;

SYS3LIT – сводная информация о тройных системах;

TERNARY\_EXP – сводная информация о тройных системах;

TERNARY\_EXP\_ISOOTHERM – координаты экспериментальных точек изотерм ликвидуса (солидуса, сольвуса) фазовых диаграмм тройных систем;

TERNARY\_CAL\_ISOOTHERM – координаты точек изотерм ликвидуса (солидуса, сольвуса) фазовых диаграмм тройных систем (согласованные (рассчитанные) данные);

TERNARY\_EXP\_QUAS – экспериментальные данные (точки) квазибинарных разрезов;

TERNARY\_CAL\_QUAS – согласованные (рассчитанные) данные (точки) для квазибинарных разрезов;

TERNARY\_GRAF – рисунки фазовых диаграмм тройных систем;

TERNARY\_CRYST – кристаллические структуры тройных соединений;

TERNARY\_OSOB1 – координаты невариантных и особых точек тройных систем (имеет общий внешний ключ с таблицей TERNARY\_OSOB2 – обозначение реакции REAC3);

TERNARY\_OSOB2 – концентрации фаз в невариантных и особых точках тройных систем;

TERNARY\_EXP\_SURFACE – координаты экспериментальных точек проекции поверхности ликвидуса (солидуса, сольвуса) фазовых диаграмм тройных систем;

TERNARY\_CAL\_SURFACE – координаты точек проекции поверхности ликвидуса (солидуса, сольвуса) фазовых диаграмм тройных систем (согласованные (рассчитанные) данные);

TERNARY\_LEVEL – уровень качества данных об элементах фазовой диаграммы тройной системы.

Термодинамические свойства и расчетные модели для конкретных систем (если их использовали при термодинамическом согласовании фазовых диаграмм) хранятся в таблицах:

THERM – термодинамические данные для двойных и тройных систем;

CAL – расчетные модели для двойных и тройных систем.

Данные о кристаллических структурах химических элементов помещены в таблицу CREL.

Литературные ссылки со сквозной нумерацией хранятся в таблице LITERAT. Для ускорения поиска информации, содержащейся в этой таблице, предназначены служебные таблицы:

COUNTRY\_INDEX – список стран;

FIO\_INDEX – список фамилий авторов;

JOURNAL\_INDEX – список журналов;

ORG\_INDEX – список организаций;

KEYWORDS – список ключевых слов.

Для администрирования БД используют служебные таблицы:

LOCKED\_USERS – отключенные пользователи;

ONLINE\_USERS – активные пользователи;

USERS – список пользователей системы;

VERSION – дата последней модификации БД.

### 1.3.3. Программное и аппаратное обеспечение БД “Диаграмма”

#### 1.3.3.1. Архитектура БД

При разработке программного обеспечения БД использована распределенная модель для хранения данных “клиент-сервер” [252]. Программное обеспечение состоит из двух подсистем: системы удаленного администрирования и системы удаленного доступа пользователей к БД из сети Интернет\*. В качестве метода доступа через сеть Интернет выбрана ASP-технология.

При программно-аппаратной реализации серверов БД “Диаграмма” было предусмотрено, что сервер БД осуществляет управ-

\* В разработке программного обеспечения БД “Диаграмма” принимали участие Ю.И. Христофоров, В.В. Хорбенко и В.А. Дударев – инженеры-программисты ИМЕТ РАН.



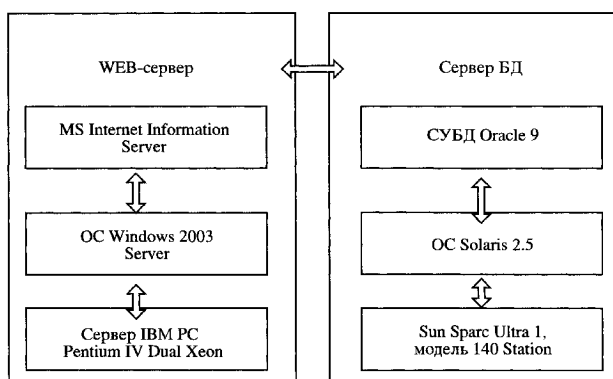


Рис. 6. Программно-аппаратная реализация серверов БД “Диagramма”

ление данными и их хранение (рис. 6). Под управлением СУБД Oracle хранятся таблицы данных о полупроводниковых системах, свойствах фаз, химических элементов и таблицы литературных ссылок, а также вспомогательная информация, например список пользователей системы. Для интеграции Web-сервера и сервера БД использован объектный интерфейс ADO [255].

В качестве Web-сервера, обеспечивающего доступ к информации БД из сети Интернет и представление ее в удобной для пользователя форме, используется IIS 5.0 на платформе Windows 2003 Server.

#### 1.3.3.2. Система удаленного администрирования БД

Для удаленного администрирования баз данных ИМЕТ РАН используют специально разработанную систему CrystalAdmin. Она обеспечивает формирование и сопровождение баз данных. Под этим понимается: выполнение аутентификации и идентификации операторов БД, загрузка таблиц в базу из формата ASCII, ввод и редактирование информации. Программа работает на компьютере клиента, подключенного к локальной сети или сети Интернет. Таким образом достигается связь с сервером баз данных.

Система удаленного администрирования CrystalAdmin является универсальным средством сопровождения различных БД. Ее

используют для администрирования как БД “Диagramма”, так и БД “Кристалл”. Более подробно возможности системы CrystalAdmin рассмотрены в разделе 1.4.4.2.

#### 1.3.3.3. Система удаленного доступа пользователей к БД “Диagramма” из сети Интернет

Конечный пользователь получает доступ к информации БД с помощью компьютера, подключенного к сети Интернет, и традиционного для Web-системы программного обеспечения – программы-браузера, поддерживающей технологию JavaScript, например Internet Explorer, версия 4.0 и выше, или Netscape Navigator версия 2.0 и выше. Перечисленные требования позволяют обеспечить доступ к БД пользователям с различными программно-аппаратными возможностями. Эти требования минимальны для современного уровня вычислительной техники, что позволяет охарактеризовать систему доступа к базам данных ИМЕТ РАН как гибкую и удобную: чтобы стать пользователем БД, не надо устанавливать никакого специального программного обеспечения.

Web-Сервер БД “Диagramма” предоставляет удаленному пользователю удобные средства для доступа, выборки и просмотра интересующих его данных. Средства доступа представляют собой систему меню и ссылок на документы, содержащие необходимую информацию. Система меню имеет удобный и понятный интерфейс, что позволяет полноценно работать с системой специалистам с различным уровнем подготовки в области Интернет-технологий.

Чтобы получить доступ к информации, хранящейся в БД “Диagramма”, необходимо зарегистрироваться. Зарегистрированному пользователю присваиваются имя и пароль, которые он вводит при входе в БД. Нельзя прочитать какие-либо данные или обратиться к серверу БД, минуя систему безопасности БД “Диagramма”. Для такой многоуровневой защиты информации от несанкционированного доступа используются возможности Web-сервера, ОС Windows 2003 и СУБД Oracle.

При правильном вводе идентификатора и пароля пользователь попадает на основную страницу БД (рис. 7). Она содержит четыре раздела для поиска:

- литературные ссылки;
- двойные системы;
- тройные системы;
- кристаллические модификации химических элементов.

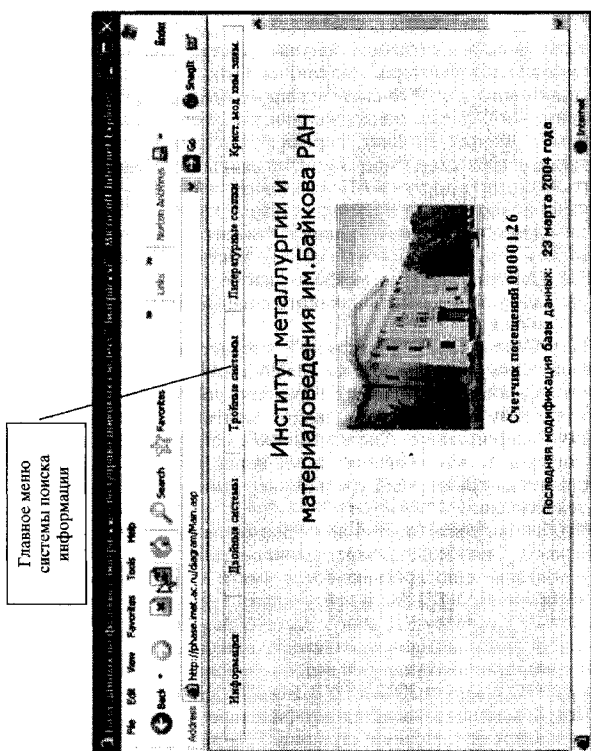


Рис. 7. Основная страница БД "Диаграмма"

В разделе "Двойные системы" реализованы следующие возможности:

- *аналитический обзор* – для выбранной системы выдается полный аналитический обзор. В тексте обзора могут содержаться гипертекстовые ссылки на поясняющую и дополнительную информацию из БД (термодинамические свойства, расчетные модели, рисунки и т.п.).

- *экспериментальные данные (точки) диаграммы* – для выбранной системы выдается информация в виде таблицы с возможностью просмотра всех литературных ссылок и соответствующих рисунков ФД;

- *ФИО экспертов* – для выбранной системы выдается фамилия эксперта(ов).

Аналогично выполнены и следующие запросы: экспериментальные точки области гомогенности полупроводниковых фаз; экспериментальные точки области твердого раствора легирующего элемента в полупроводниковой фазе; точки согласованной (рассчитанной) диаграммы; рассчитанные данные для области гомогенности полупроводниковых фаз; рассчитанные данные для области твердого раствора легирующего элемента в полупроводниковой фазе; коэффициенты уравнения  $\lg P = -A/T + B$ ; кристаллическая структура твердых фаз; координаты неинвариантных и особых точек. В последнем запросе пользователю предлагается выбрать реакцию, а затем выдается информация о координатах неинвариантных и особых точек для данной системы. При запросе "уровень качества данных о системе" выдается информация об уровне оценки и согласования данных для выбранной системы. В запросе "ФИО рецензентов" для выбранной системы выдаются фамилии рецензентов, а запрос "литературные ссылки" приводит к печати всех публикаций, в которых изучали заданную систему. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты выдачи данных об экспериментальных точках системы Bi-Te.

В отдельный подраздел вынесен запрос "прочая информация". В этом подразделе реализованы возможности получения ответов на следующие запросы:

- *соединения с заданным типом кристаллической структуры* – для типа структуры, выбранного из списка, выдается информация о двойных соединениях с кристаллической структурой заданного типа;

- *соединения с заданным символом Пирсона* – для символа Пирсона, выбранного из списка, выдается информация о двой-

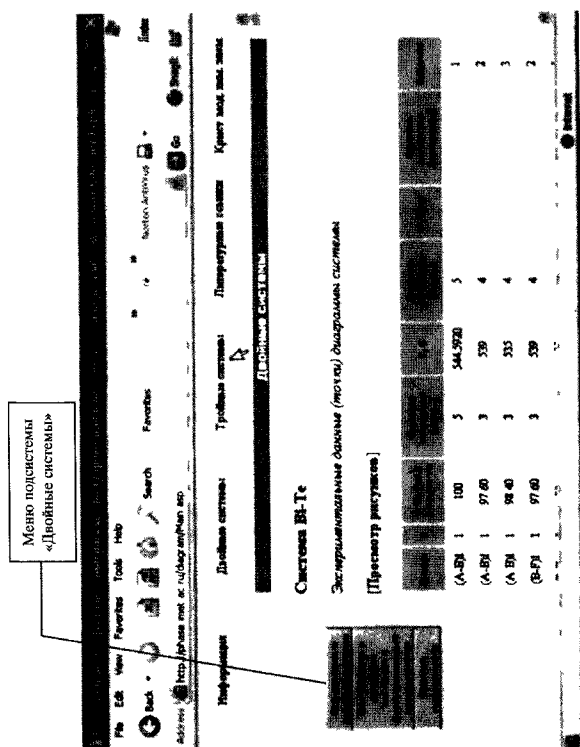


Рис. 8. Пример выдачи данных об экспериментальных точках системы Bi-Te

ных соединениях с кристаллической структурой с заданным символом Пирсона;

– *соединения с заданной пространственной группой* – для пространственной группы, выбранной из списка, выдается информация о двойных соединениях с кристаллической структурой, относящейся к данной пространственной группе;

– *обзоры, подготовленные заданным экспертом*, – выдается перечень систем, информация о которых подготовлена экспертом, выбранным из списка;

– *системы с заданным уровнем качества данных* – по выбранному пользователем одному или нескольким уровням качества выводятся все двойные системы с заданными уровнями оценки данных.

Аналогично выполнены запросы в разделе “Тройные системы” кристаллическая структура твердых фаз; экспериментальные точки квазибинарных разрезов; рассчитанные (согласованные) точки квазибинарных разрезов; экспериментальные данные (точки) проекций поверхностей; рассчитанные (согласованные) точки проекций поверхностей; экспериментальные данные (точки) изотерм проекций, рассчитанные (согласованные) точки изотерм проекций, ФИО экспертов; аналитический обзор, координаты невариантных и особых точек; уровень качества данных о системе; ФИО рецензентов; литературные ссылки; прочая информация. Пример представления результатов запроса параметров кристаллической структуры фаз в системе As–Ga–In иллюстрирует рис. 9

В разделе “Кристаллические модификации химических элементов” реализованы следующие возможности:

– *кристаллические структуры элементов* – для элемента, выбранного из списка, выдается информация о его кристаллической структуре в виде отформатированной HTML-таблицы;

– *элементы с заданным типом структуры* – для типа структуры, выбранного из списка, выдается информация о химических элементах с кристаллической структурой данного типа;

– *элемент с заданным символом Пирсона* – для символа Пирсона, выбранного из списка, выдается информация о химических элементах с кристаллической структурой с заданным символом Пирсона;

– *элементы с заданной пространственной группой* – для пространственной группы, выбранной из списка, выдается информация о химических элементах с кристаллической структурой, относящейся к заданной пространственной группе.

В качестве примера на рис. 10 приведены результаты запроса информации о кристаллической структуре марганца

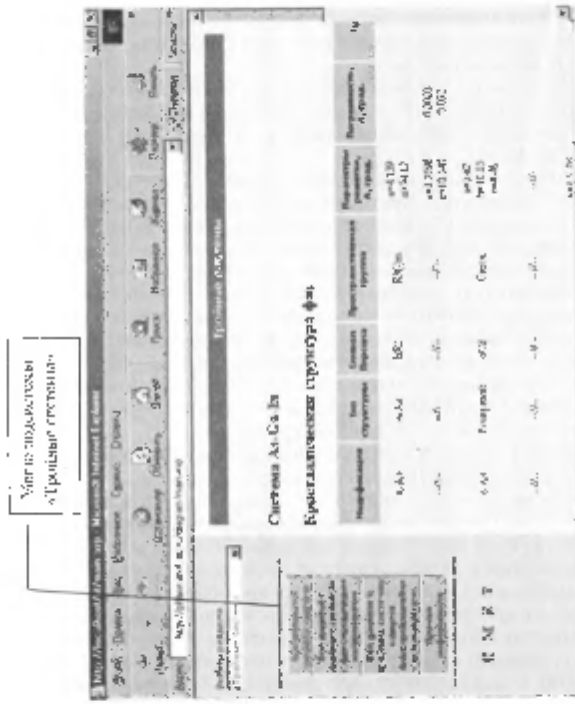


Рис. 9. Пример вывода результатов поиска параметров кристаллической структуры фаз в системе Аз-Са-Иа.

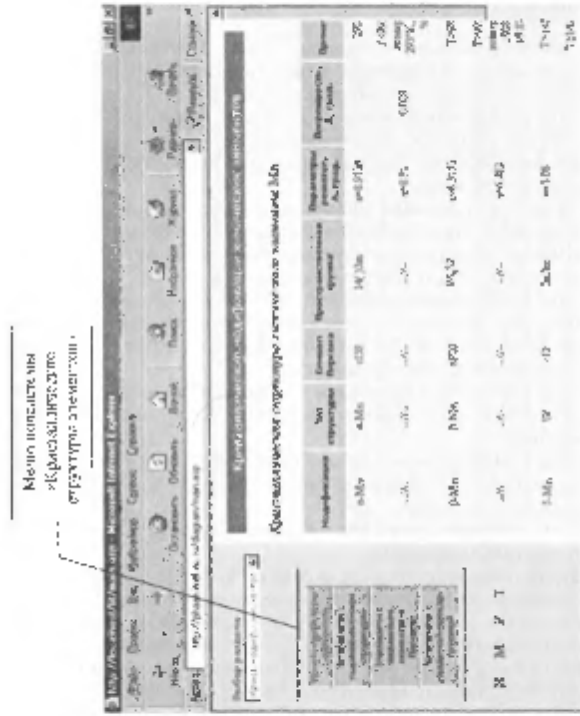


Рис. 10. Пример вывода результатов поиска параметров кристаллической структуры фаз в системе Аз-Са-Иа.

В разделе "Литературные ссылки" реализованы следующие возможности:

- **поиск по номеру статьи** – по введенному пользователем номеру выдается соответствующая ссылка с указанным номером и фамилиями данных публикации, называемая работами, страниц и организации, в которой выполнялась работа, и ключевых слов, вытекающих из названия;

- **поиск по названию статьи** – пользователь выбирает из списка статью и ему выдается соответствующая часть списка ссылок на работы, выполненные в указанной стране;

- **поиск по фамилии автора** – по первой введенной пользователем букве выдается список авторов, пользователь отмечает нужного ему ФИО, после чего выдается соответствующая публикация данного автора;

- **поиск по названию организации** – по первой введенной пользователем букве выдается список институции часть списка организаций, пользователь отмечает нужное название, после чего выводится список институции; публикации;

- **поиск по названию журнала** – по первой введенной пользователем букве выдается соответствующая часть списка журналов, пользователь отмечает нужное название, после чего выводится список институции; публикации;

- **поиск по годам публикации** – по введенному пользователем году (интервалу лет) выводится все издания в заданное время публикации;

- **поиск по ключевым словам** – из тезауруса выбираются один или несколько ключевых слов и выносятся публикации по комбинации ключевых слов.

В качестве примера на рис. 11 приведены результаты поиска по литературным ссылкам

Разработана подсистема хранения на Пр-сервере полных текстов статей, из которых извлечены и сформированы таблицы БД. В настоящее время она включает большинство англоязычных статей периода с 1945 по 1994 гг. Для ознакомления с текстом статьи нужно только кликнуть "мышью" по гиперссылке ActualReader, находящейся рядом с соответствующей гиперссылкой. Созданная подсистема расширяет возможности информации об источнике и позволяет пользователям БД "Центраграмма" ознакомиться с первоисточником данных, являющихся объектом анализа и оценки для экспертов БД.

Возможен также расширенный поиск, т.е. реализованы возможности поиска по нескольким критериям, например, реализованы следующие возможности:

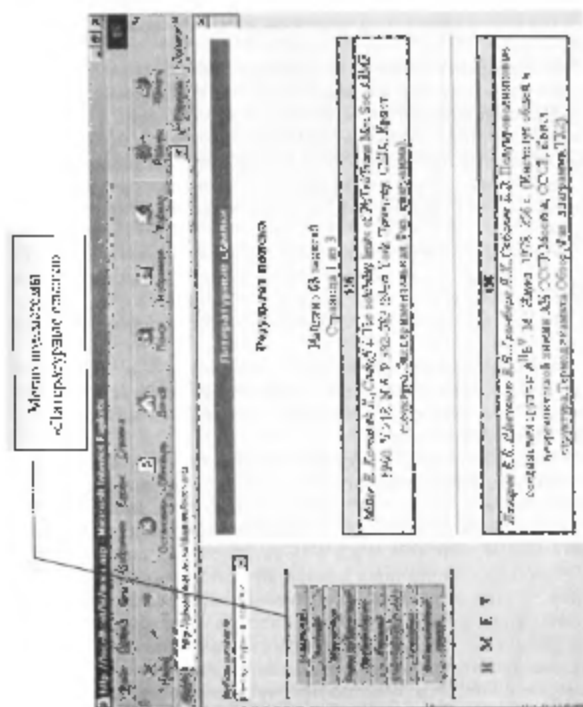


Рис. 11. Результаты поиска данных по литературным ссылкам в БД "Центраграмма".

– системы, изученные в публикации, – по введенному пользователем номеру ссылки выдаются информация о публикации и названия систем, описанных в ней;

– системы, изученные заданным автором, – по первой букве в фамилии автора выдается соответствующая часть списка авторов, пользователь отмечает нужные ему ФИО, после чего выдаются публикации и названия систем, описанных в публикации;

– публикации о системе в заданные годы – по введенному пользователем году выдаются все изданные в заданном году публикации и названия систем, описанных в публикации;

– организации, в которых изучали систему, – пользователю предлагается выбрать обозначения одной из двойных или тройных систем, после чего выдается список всех организаций, в которых изучали данную систему и соответствующие им публикации;

– страны, в которых изучали систему, – пользователю предлагается выбрать обозначения одной из двойных или тройных систем, после чего выдается список всех стран, в которых изучали данную систему, и соответствующие публикации;

– тематика публикаций о системе – пользователю предлагается выбрать обозначения одной из двойных или тройных систем, после чего выдаются список ключевых слов, а затем соответствующие публикации.

Таким образом, в БД запрограммированы практически все возможные запросы специалистов по полупроводниковому материаловедению, что делает процесс поиска в БД легкодоступным для любого пользователя. Информация, запрашиваемая пользователем, отображается в привычном для специалистов виде. Например, табличные данные представляются в виде наглядных таблиц с различным цветовым оформлением. Отображение формул, подстрочных и надстрочных индексов, греческих букв и т.п. обеспечивают воспроизведение информации в максимально привычном для химика и материаловеда виде. Кроме того, широко используют выделение цветом и разными шрифтами наиболее важной информации, всплывающие подсказки и пояснения и т.д. Все это позволяет в удобной форме воспроизводить информацию на экране компьютера и выводить ее на печать. Реализована также возможность программного вывода информации.

#### 1.3.3.4. Система визуализации графической информации

Существенной особенностью разработанной БД является то, что в ней хранится не только табличная, но и графическая информация. Возможны различные методы представления фазовых диаграмм [270]:

– использование термодинамических моделей элементов фазовых диаграмм с возможностью последующей визуализации рассчитанных кривых [271–273];

– использование различных аппроксимирующих математических моделей элементов фазовых диаграмм (обычно полиномов) также с последующей визуализацией рассчитанных кривых [271, 274–276];

– табличное представление данных и использование интерполирующих сплайнов для расчета данных между узлами таблицы (координаты точек из таблицы и сплайны используют для визуализации диаграммы) [276–278];

– графический метод, при котором рисунок вводится в ЭВМ с помощью какого-либо специального устройства (дигитайзера, сканера и т.п.) и преобразуется в формат, удобный для хранения в вычислительной машине; обратное преобразование переводит данные в графическую форму [169–171, 232, 272, 275].

Недостатки использования термодинамических моделей (небольшое число систем с надежно определенными термодинамическими свойствами фаз, неточность термодинамических моделей фаз, которые позволяют рассчитать фазовые диаграммы со значительно большей погрешностью, чем это дает экспериментальное построение, громоздкость термодинамических расчетов, что значительно замедляет ответ даже на очень простые запросы) подробно проанализированы в работах [270, 277]. При использовании данного метода, с одной стороны, обеспечиваются довольно большая степень сжатия графической информации и приемлемая точность воспроизведения рисунков, но с другой – необходима очень высокая квалификация оператора. Помимо этого, область применимости метода ограничена фазовыми диаграммами, что не позволяет развивать БД в плане хранения других графических образов.

Использование различных математических моделей, а также интерполирующих сплайнов для аппроксимации элементов фазовой диаграммы также имеет множество недостатков. Сложность выбора вида аппроксимирующих полиномов и описания кривых фазовых равновесий вблизи сингулярных точек делает применение

ние этого подхода крайне сложным при построении БД с большим объемом графической информации. Данный метод более технологичен, чем термодинамический, однако также требует очень высокой квалификации оператора. Степень сжатия информации сравнима с термодинамическим описанием. Точность воспроизведения зависит от подготовки оператора.

Графический метод наиболее технологичен. Его недостатком является невозможность обработки данных для многомерных пространственных фигур. Однако, как правило, в этом случае для представления данных о фазовых диаграммах используют проекции или сечения многомерной фигуры.

При выборе путей практической реализации системы ввода, хранения и воспроизведения графики нами были сформулированы следующие критерии, которым должны удовлетворять системы такого типа, в том числе и соответствующая подсистема БД "Диаграмма":

**а. Точность воспроизведения диаграмм** связана со спецификой полупроводникового материаловедения. Кроме того, помимо всей диаграммы, на экране воспроизводят в увеличенном размере те ее части, которые, по мнению экспертов, наиболее интересны для специалистов по полупроводниковым материалам (области гомогенности соединений, пределы растворимости на основе компонентов и т.д.). В разработанной нами системе возможно масштабирование данных: увеличение и уменьшение рисунков, а также вывод увеличенных фрагментов на печать. Степень точности приближения графических данных в БД "Диаграмма" соответствует общепринятым требованиям и ограничена лишь "четкостью" исходного рисунка, т.е., данными, предоставленными экспертами, и разрешающей способностью монитора.

**б. Унификация описаний** графической информации в БД "Диаграмма" имеет два аспекта:

– первый связан со спецификой организации баз данных, которая предполагает унификацию ввода, хранения и воспроизведения данных.

– второй имеет принципиальное значение в плане включения в БД дополнительной графической информации, например, зависимостей термо-ЭДС фаз от концентрации носителей тока, зависимостей концентрации носителей тока от состава, изображений кристаллической структуры и т.д.

**в. Простота ввода данных** – одна из существенных эксплуатационных характеристик. В БД "Диаграмма" ввод фазовых диаграмм производят с помощью сканера с дальнейшей достаточно простой процедурой обработки данных с использованием средств

пакета Corel Draw. Эту работу может осуществлять лаборант, прошедший инструктаж в течение нескольких часов.

**г. Возможность оцифровки  $T$ - $x$ -проекций** (т.е. перевода любой точки на линии фазовой диаграммы, отмеченной пользователем с помощью "мыши" или курсора, в цифровую форму). Что касается оцифровки  $P$ - $T$ - и  $P$ - $x$ -проекций, то во многих случаях это не удается сделать, так как они неоднозначно представлены в оригинальной литературе. Возможность оцифровки в значительной степени снимает характерную для графического подхода трудность, связанную с определением координат точек. Однако следует отметить, что точность определенных таким образом значений непосредственно связана с разрешающей способностью монитора. Более надежную, оцененную экспертами информацию о координатах точек, можно почерпнуть из соответствующих таблиц БД.

**д.** При разработке версии БД, поддерживающей работу в сети, требуется создание подсистемы, позволяющей пользователям **работать с рисунками фазовых диаграмм через сеть Интернет** с использованием обычных браузеров. Подсистема должна также удовлетворять такому требованию, как **максимальное сжатие** передаваемой через сеть информации, т.е. размер файла, соответствующего передаваемому на компьютер пользователя рисунку, должен быть минимальным.

Фазовые диаграммы в БД "Диаграмма" хранятся в виде растровых и векторных изображений. Рисунок в растровом формате представляет собой матрицу конечного размера из точек, цвет которых точно определен. Растровое изображение высокого разрешения обеспечивает требуемую точность вывода деталей фазовой диаграммы. Использован сжатый формат хранения растровой графики (jpeg), что позволяет в значительной степени сократить объем файла хранимого изображения и тем самым ускорить передачу информации в сети Интернет. Однако в связи с тем, что в этом случае рисунок представлен в виде набора пикселей, программное масштабирование растрового изображения бессмысленно, вместо этого необходимо получить изображение более высокого качества, объем которого при двукратном увеличении будет в четыре раза больше исходного. Следует также учесть, что привязка к системе координат рисунка при использовании растровой графики не имеет смысла ввиду отсутствия возможности масштабирования. В связи с этим дополнительно в БД хранятся рисунки в векторном формате Macromedia Shockwave Flash (swf).

Рисунок в векторном формате представляет собой множество примитивных графических объектов, таких как линия, кривая,

область заливки, текст (символ) и др. В файле хранятся математические описания этих объектов, а проекция такого рисунка на растровое устройство (каковым является монитор компьютера) является сложным, многоэтапным процессом. Этим занимается особая программа (RIP – Raster Image Processor). Вначале RIP выстраивает структуру рисунка, распределяя объекты по уровням, строит пересечения и объединения объектов. В силу того, что объекты могут перекрывать друг друга, этот этап требует немалых ресурсов операционной системы. Чтобы расширить круг пользователей с различными программно-аппаратными возможностями их персональных компьютеров, мы используем представление рисунков как в виде более простых растровых изображений, так и в виде более сложных конструкций – графических объектов в векторной форме.

Описания векторных графических объектов являются аналитическими, поэтому возможно их масштабирование в любых пропорциях без потери качества изображения. Используемый нами формат swf является векторным графическим форматом.

Следует отметить широкое распространение данного формата и поддержку его большинством современных браузеров и операционных систем. Программы установки браузеров зачастую предлагают при установке включить в состав устанавливаемого программного обеспечения бесплатную систему для просмотра графических файлов этого типа – Macromedia Flash Viewer (проектора). В случае отказа клиента от установки проектора вместе с браузером (например, в целях экономии места на диске, хотя проектор занимает всего порядка 350 кбайт) установка может быть произведена при первом обращении к файлу данного типа, что потребует от пользователя минимальных усилий – согласиться на предложение браузера. Загрузка и установка компонента будут произведены автоматически.

Графическая информация хранится в файле в сжатом виде, что позволяет существенно сократить объем файла, передаваемого в сети Интернет. В среде Macromedia Flash легко решается проблема распечатки изображения на принтере пользователя, так как такая функция встроена в проектор.

Для разметки координатной сетки на рисунках фазовых диаграмм разработана специальная система D\_Mapper\*.

Рассмотренная выше форма ввода, хранения и воспроизведения графической информации в БД “Диаграмма” является основной,

\* Система D\_Mapper разработана А.В. Гришаевым – студентом-дипломником МАТИ.

однако в аналитических обзорах и специальных таблицах БД хранятся аналитические модели, полученные в результате термодинамического согласования или статистической оптимизации фазовых диаграмм (либо их элементов) с использованием различных методов [279–288]. Пользователь может применять эти модели для своих расчетов, подставив параметры, включенные в аналитические обзоры или хранящиеся в соответствующих таблицах термодинамических свойств и описаний расчетных моделей. Помимо этого в соответствующих таблицах БД хранятся оцененные экспертами и согласованные числовые данные для элементов фазовых диаграмм.

Отображение графической информации на компьютере пользователя осуществляется обычными средствами программы просмотра (браузера). На рис. 12 приведен пример выдачи графической информации из БД “Диаграмма”.

Следует подчеркнуть, что в настоящее время в БД “Диаграмма” хранятся рисунки фазовых диаграмм, описывающие только двойные и тройные системы. Переход к более сложным системам потребует специальных средств описания топологии многомерных фазовых диаграмм, которые в настоящее время находятся в стадии разработки [270, 278]. Следует отметить, что для описания структуры многомерных фазовых диаграмм многокомпонентных систем целесообразно использовать семантические сети, в частности, растущие пирамидальные сети [160, 164–167].

Пользователями БД “Диаграмма” являются научные работники, инженеры, аспиранты и студенты, специализирующиеся в областях физики, химии и материаловедения полупроводников, радиоэлектроники, электроники, радиотехники, микроэлектроники, оптоэлектроники, акустоэлектроники, криоэлектроники, силовой электроники, инфракрасной техники, термоэлектричества и т.д., а также занимающиеся фундаментальными исследованиями в области физики и химии твердого тела, неорганической химии, роста кристаллов; разработчики полупроводниковых материалов; разработчики компьютеров, радиотехнических устройств, электронных приборов и т.д.

В настоящее время БД “Диаграмма” содержит информацию о нескольких десятках двойных систем, извлеченную из 2000 литературных источников. Информация БД обновляется еженедельно, она доступна зарегистрированным пользователям из глобальной сети Интернет (адрес БД в системе Интернет – <http://www.diag.imet-db.ru>). База данных “Диаграмма” зарегистрирована в Государственном регистре баз данных (регистрационное свидетельство № 943 от 29 декабря 2001 г.).



#### 1.4. БАЗА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ АКУСТООПТИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ "КРИСТАЛЛ"

База данных "Кристалл" содержит информацию о свойствах акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ, которые широко используют в современной оптоэлектронике и лазерной технике в качестве рабочих тел оптических модуляторов, дефлекторов, затворов, фильтров, умножителей частоты и других преобразователей параметров светового пучка (в особенности лазерного излучения).

В настоящее время число перспективных для применений веществ такого типа превышает две сотни, причем изученность их свойств находится на разном уровне. В связи с необходимостью создания более эффективных устройств и приборов проводятся углубленное изучение свойств материалов и синтезируются новые вещества с улучшенными характеристиками. В результате таких исследований число перспективных для применений веществ увеличивается с каждым годом, и данные об их свойствах непрерывно дополняются. Поэтому особое значение приобретают работы по сбору, критической оценке и систематизации обширной информации о свойствах акусто-, электро- и нелинейно-оптических веществ. В частности, полная информация о свойствах необходима для обоснованного выбора материалов для разного рода оптоэлектронных устройств, оптимизации режимов их эксплуатации, для внедрения новых материалов с улучшенными характеристиками, для уменьшения дублирования исследовательских работ.

Периодически издаются справочники и монографии, содержащие сведения о веществах, проявляющих акустооптические, электрооптические и нелинейно-оптические свойства [289–307], однако приводимая в них информация быстро устаревает. В связи с широкой областью использования новейшие данные по разным материалам разбросаны, как правило, по многочисленным журналам, что затрудняет их использование. Проблема учета новых данных может быть решена путем создания компьютеризированных, регулярно пополняемых баз данных. К ним относится и разработанная нами БД по свойствам акусто-, электро- и нелинейно-оптических веществ "Кристалл" [172–176, 233]. Объединение в одной БД сведений по этим трем классам материалов обусловлено близостью физических свойств, составов и применений соответствующих веществ.

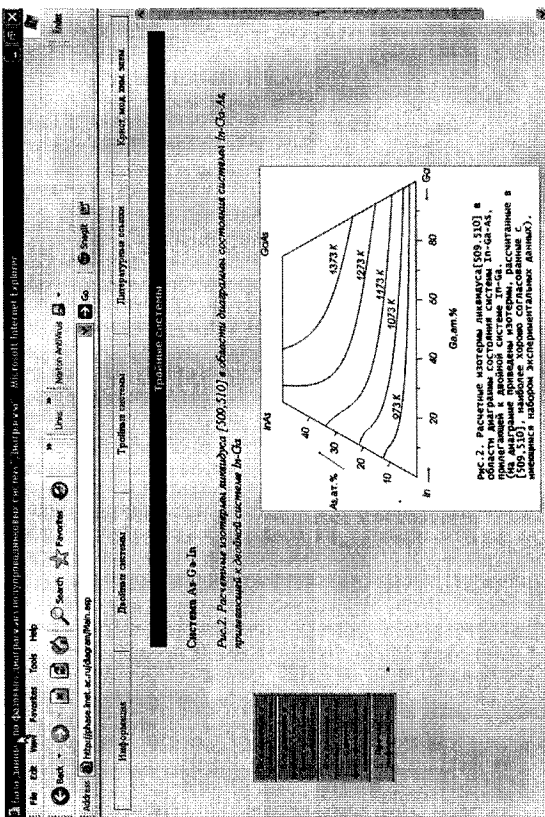


Рис. 12. Пример выдачи графической информации из БД "Диаграмма"

#### 1.4.1. Физические основы функционирования акусто-, электро- и нелинейно-оптических материалов и обоснование выбора свойств веществ, заносимых в базу данных “Кристалл”

В основе функционирования трех рассматриваемых классов материалов лежит использование акустооптического, электрооптического и нелинейно-оптического эффектов соответственно. Рассмотрение их сути важно для выделения и анализа основных параметров, определяющих эффективность использования материалов.

*Акустооптический эффект* – явление дифракции, преломления, отражения или рассеяния света на неоднородностях среды, вызванных упругими деформациями, при прохождении в ней акустической волны. Возникающие при этом периодические чередования неоднородностей среды “работают” как дифракционная решетка, что используется в акустооптических приборах для дифракции света на акустических волнах. Интенсивность дифрагировавшей световой волны пропорциональна параметру

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho V^3},$$

называемому коэффициентом акустооптической добротности. Его величина определяется свойствами материала – показателем преломления  $n$ , соответствующим элементом упругооптического тензора  $p_j$ , плотностью  $\rho$ , скоростью звука  $V$ . Этот параметр – один из важнейших для общей оценки эффективности работы акустооптического материала. Реже используют коэффициенты добротности

$$M_1 = \frac{n^7 p^2}{\rho V}, \quad M_3 = \frac{n^7 p^2}{\rho V^2}, \quad M_4 = \frac{n^6 p^2 V}{\rho^3},$$

характеризующие эффективность работы акустооптического устройства в случаях ограничения максимальной длины ультразвукового фронта, ширины преобразования и плотности мощности соответственно.

В формулы, определяющие  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  и  $M_4$ , входят компоненты тензора  $p_j$  и вектора  $V$ , поэтому их величины существенно зависят от направлений распространения и поляризации звуковой и световой волн. Коэффициент качества  $M_2$  обычно определяют

\* В разделах 1.4.1 и 1.4.2 использована информация, подготовленная А.А. Бушем для БД “Кристалл”.

по отношению к коэффициенту качества плавленого кварца, найденному при дифракции света на продольной ультразвуковой (УЗ) волне, когда световая волна поляризована перпендикулярно волновому вектору акустической волны ( $p_{12}$ ,  $V_L$ ). В этом случае для плавленого кварца  $M_2$  ( $\text{SiO}_2$ ) =  $1.56 \cdot 10^{-18}$  с<sup>3</sup>/г.

Общими элементами всех акустооптических устройств являются пьезопреобразователи, генерирующие в материале акустическую волну на частотах от нескольких мегагерц до гигагерцового диапазона. Поэтому пьезоэлектрические материалы обычно рассматривают совместно с акустооптическими.

*Электрооптический эффект* – изменение показателя преломления вещества под действием электрического поля. Материалы, показатели преломления которых сильно меняются под действием поля, называют электрооптическими. Электрооптический эффект бывает двух видов: 1) линейный (эффект Поккельса) – линейная зависимость изменения показателя преломления от силы поля; 2) квадратичный (эффект Керра) – изменения показателя преломления пропорциональны квадрату силы поля. Первый имеет место только в нецентросимметричных кристаллах, второй – в чистом виде характерен и для центросимметричных веществ. В технике чаще используют эффект Поккельса.

Важнейшими параметрами, характеризующими линейный электрооптический эффект, являются тензор электрооптических коэффициентов  $r_{ijk}$ , а также полуволновое напряжение управления  $U_{\lambda/2}$ , вызывающее сдвиг фазы световой волны на  $\pi$ .

*Нелинейные оптические эффекты* происходят в кристаллах при облучении их световым излучением высокой интенсивности ( $\epsilon E > 10^5$  В/см<sup>2</sup>), когда помимо поляризации вещества, пропорциональной силе приложенного поля, возникают заметные нелинейные вклады в поляризацию, пропорциональные более высоким степеням силы поля

$$P_i/\epsilon_0 = \alpha_{ij} E_j + 2d_{ijk} E_j E_k + \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

Эти вклады вызывают такие явления, как генерация второй гармоники лазерного излучения, сложение и вычитание частот двух излучений, их сдвиг на определенную величину, параметрическое излучение и др. Для получения высокого коэффициента удвоения необходимо наличие достаточно высоких нелинейных оптических коэффициентов  $d_{ijk}$  оптически прозрачного кристалла, согласование фаз и совпадение фазовых скоростей в излучении основной частоты и высших гармоник, что достигается за счет использования кристаллов с двойным лучепреломлением.

Следует отметить, что линейный электрооптический эффект и эффект генерации второй гармоники, возможные только в нецентросимметричных кристаллах, наиболее ярко проявляются в сегнетоэлектрических и родственных кристаллах. Акустооптический эффект возможен как в нецентросимметричных, так и в центросимметричных кристаллах. Повышенная лабильность структур сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков вблизи точки Кюри способствует снижению управляющих воздействий и соответственно уменьшению энергозатрат.

#### 1.4.2. Критерии отбора материалов, информация о которых заносится в базу данных

В настоящее время имеется достаточно широкий набор веществ, в той или иной степени проявляющих указанные выше эффекты и, соответственно, в принципе пригодных для использования. Перечень веществ, рекомендованных разными авторами для применения, значительно короче. Как показал обзор литературы [289–307], подавляющее большинство интересных и значимых работ в области акустооптики, электрооптики и нелинейной оптики было выполнено для относительно узкого круга материалов. Еще меньшее число материалов используют в промышленных разработках, их список содержит не более ~50 наименований. Такие материалы должны удовлетворять определенным требованиям, в частности, их эксплуатационные характеристики должны быть стабильными, а производство экономически выгодным.

Данные о прозрачности кристалла, затухании в нем упругих волн, коэффициенте акустооптической добротности и определяющих его показателях преломления, упругооптических коэффициентах, плотности, скоростях распространения упругих волн в кристалле относятся к основным параметрам акустооптического материала, обуславливающим эффективность его работы. Так, затухание упругих волн в материале ограничивает верхние частоты большинства акустооптических устройств величиной ~300 МГц.

Для оценки эффективности работы пьезоэлектрика в режиме преобразования электрических сигналов в упругие волны используют коэффициент Гюгана  $d_{\mu}/s_{\lambda\mu}$  ( $d_{\mu}$  и  $s_{\lambda\mu}$  – элементы тензоров пьезомодулей и упругих жесткостей соответственно) и коэффициент электромеханической связи  $k$ . В качестве материалов применяют “сильные” пьезоэлектрики с  $k > 10\%$ .

Критериями качества при выборе электрооптических материалов служат “полуволновое” напряжение  $U_{\lambda/2}$  и коэффициент электрооптической эффективности  $(\epsilon U_{\lambda/2}^2)^{-1}$ , позволяющий оценить управляющую мощность. Учитываются также данные об электрооптических постоянных, показателях преломления, области прозрачности кристалла, диэлектрических характеристиках.

При оценке нелинейно-оптических материалов учитывают данные о нелинейных оптических коэффициентах, компонентах тензора Миллера, показателях преломления и области оптической прозрачности кристалла, возможности достижения в нем условия фазового синхронизма ( $n^{\omega} = n^{2\omega}$ ).

Помимо того, что материал должен проявлять акустические и оптические свойства, он также должен удовлетворять ряду дополнительных требований. С одной стороны, это требования, связанные с конкретным назначением прибора или устройства, в котором используется материал, и с условиями его эксплуатации, а с другой – требования, общие для всех кристаллов, такие как возможность выращивания монокристаллов оптического качества достаточно крупных размеров с использованием промышленных методов синтеза; высокая химическая стойкость кристаллов по отношению к действию окружающей атмосферы (в частности нерастворимость в воде и других растворителях); высокая оптическая однородность, особенно в рабочем диапазоне частот; достаточно высокая твердость, обеспечивающая хорошую обрабатываемость поверхностей рабочих элементов и сохранность их в процессе эксплуатации (микротвердость должна быть выше 1.2 ГПа при желаемой выше 3.0 ГПа); минимальная анизотропия теплового расширения, обеспечивающая высокую стабильность пьезоэлектрических, электрооптических и других коэффициентов, температурные зависимости которых должны быть малыми по величине и линейными по характеру; хорошие диэлектрические характеристики, в том числе в сильных полях, в широких частотном и температурном диапазонах; устойчивость к действию мощного лазерного излучения.

Учет всех требований и оптимизация их сочетаний заметно сужают круг потенциально интересных для применения веществ. В частности, оптимизация одних факторов может заметно ухудшать другие. Например, отмечено, что вещества с высоким коэффициентом акустооптического качества, как правило, имеют большие акустические потери. Многие перспективные

вещества трудно получить в виде монокристаллов. Таким образом, для применений могут быть выбраны материалы, которые по основным акустооптическим, электрооптическим или нелинейно-оптическим параметрам занимают далеко не первые места. В связи с этим БД "Кристалл" оснащена средствами многокритериального поиска, которые позволяют отобрать информацию о веществах, удовлетворяющую нескольким условиям.

Среди твердых тел наиболее удобными для практического использования в качестве акустооптических материалов являются следующие: халькогенидные и теллурические стекла, **плавный и кристаллический кварц**, кристаллы **PbMoO<sub>4</sub>, TeO<sub>2</sub>, LiMO<sub>3</sub>** (M = Nb, Ta), **Tl<sub>3</sub>MX<sub>4</sub>** (M = V, As, Ta и X = S, Se); а в качестве источников ультразвука – соединения типа **Pb(Tl, Zr)O<sub>3</sub>, ZnO, LiNbO<sub>3</sub>** и т.д.

Значительный линейный электрооптический эффект проявляют кристаллы семейства **KDP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CsD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** и т.п.), **LiMO<sub>3</sub>** (M = Nb, Ta, **Bi<sub>12</sub>XO<sub>20</sub>**, X = Ge, Si, Ti), **K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, (Ba,Sr)Nb<sub>5</sub>O<sub>6</sub>, KTiOPO<sub>4</sub>, ZnTe, GaAs, CuCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O** и т.д.

К наиболее перспективным нелинейно-оптическим материалам относятся следующие вещества: **LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KDP, ADP, DADP, Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, (Ba,Sr)Nb<sub>5</sub>O<sub>6</sub>, MNbB<sub>3</sub>O<sub>8</sub>** (M = K, Rb, Tl), **LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>GdO(BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, β-Ba<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, LaBGeO<sub>5</sub>, MTiOXO<sub>4</sub>** (M = K, Rb, X = P, As), **NdAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** и т.д.

Как видно из приведенного перечня, в современной оптоэлектронной технике наиболее распространены оксидные материалы. Это связано, в частности, с их высокими механической и электрической прочностью, стойкостью к действию окружающей среды, низкими диэлектрическими потерями.

Информация о большинстве приведенных выше веществ занесена в БД "Кристалл" (формулы соответствующих соединений выделены полужирным шрифтом).

Первая версия базы данных "Кристалл" была разработана в середине 1980-х годов для СУБД БОЯЗ-6 (ЭВМ БЭСМ-6) [172, 233]. Позже в результате совместной работы сотрудников ИМЕТ РАН, ИХПМ и РИНКЦЭ (Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы) в рамках Государственной научно-технической программы России "Новые материалы" была создана версия БД "Кристалл" для локального компьютера IBM PC (СУБД Датареал [251]) [173, 174]. Чтобы обеспечить доступ к информации из глобальной сети Интернет, в 2001 г. была разработана новая версия БД, работающая под управлением СУБД Microsoft SQL Server 2000 [175, 176]. Органи-

зация доступа к БД "Кристалл" из системы Интернет выполнена при поддержке Правительства Москвы (Программы "Поддержка инфраструктуры науки в г. Москве" (проект № В117) и "Инфраструктура и адресная поддержка науки" (проект № 3-4)). Ниже рассмотрены возможности новой Интернет-версии БД.

### 1.4.3. Структура базы данных

Основу БД составляют реляционные таблицы, содержащие численные данные экспериментальных и теоретических исследований свойств акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ, в число которых наряду с известными включены и новые, потенциально перспективные кристаллы.

Все таблицы БД (кроме Bibliogr и служебных) содержат общий внешний ключ, являющийся первичным ключом в каждой таблице, – номер соединения (вещества) – HeadClue. Таблица HeadTabl – главная таблица БД. Таблицы БД условно разбиты на три группы:

1) содержащие общие свойства соединения или общую для соединения информацию (внешний ключ всех таблиц – номер соединения HeadClue) – HeadTabl, LitrTabl, SistTabl, SingTabl, HardTabl, DecrTabl, SuspTabl, AcopTabl, HeatTabl, DensTabl, FlavTabl, RefrTabl, CuryTabl, Wavepure;

2) содержащие специфические для данной предметной области свойства, (внешние ключи всех таблиц – номер соединения HeadClue и обозначение сингонии SingCode) – ModfTabl, ElemTabl, MechTabl, Dielectr, Elastic1, ConstSel, RefrcInd, HeatExprn, ElOpTabl, NIOPTabl, MnOpTabl, EsOpTabl, PzElTabl, DielDiss;

3) служебные: содержащая названия графиков GrafTabl (внешние ключи для таблицы GrafTabl с другими таблицами – номер соединения HeadClue, и с таблицей Property – номер свойства NompClue); содержащая номера и перечень свойств Property (внешний ключ с таблицей GrafTabl – номер свойства – NompClue), Users – содержащая список пользователей системы; Last\_Modified – дата последней модификации БД; и таблица Bibliogr, содержащая литературные ссылки (внешний ключ с таблицами свойств – BkNumber (первичный ключ таблицы Bibliogr)).

Схему БД "Кристалл" иллюстрирует табл. 4.

Для представления в БД свойств акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ разработаны следующие реляционные таблицы:

– HeadTabl – ключевая таблица БД, содержащая информацию о формуле соединения и фамилии экспертов, которые собрали и оценили информацию о конкретном веществе;

Таблица 4. Связь *h/j* \*Кристалл\*

HeadLine	CrstTabl	SingCode	Biblingr
HeadTabl	Property	SingCode	Biblingr
HeadLine	SistTabl		BibNumber
HeadLine	HardTabl		BibNumber
HeadLine	SuspTabl		BibNumber
HeadLine	DescTabl		BibNumber
HeadLine	FlexTabl		BibNumber
HeadLine	CurvTabl		BibNumber
HeadLine	IsotTabl		BibNumber
HeadLine	AccepTabl		BibNumber
HeadLine	DescTabl		BibNumber
HeadLine	Wavepara		BibNumber
HeadLine	UnitTabl		
		SingCode	
		SingCode	
HeadLine	ModiTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	ElenTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	HeatExpn	SingCode	BibNumber
HeadLine	Dielecn	SingCode	BibNumber
HeadLine	DiellDiss	SingCode	BibNumber
HeadLine	RefrInd	SingCode	BibNumber
HeadLine	MechTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	Elastic	SingCode	BibNumber
HeadLine	RefrIncl	SingCode	BibNumber
HeadLine	ConcSel	SingCode	BibNumber
HeadLine	MOpTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	MOpTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	EOpTabl	SingCode	BibNumber
HeadLine	EOpTabl	SingCode	BibNumber

– SystTabl – названия файлов графиков и данных: спектры дифракционные полки;

– Property – перечень свойств, информации о которых хранятся в БД;

– Biblingr – литературные ссылки;

– SistTabl – амплитуды связей кристалла;

– HardTabl – твердость;

– SuspTabl – растворимость в разных растворителях;

– DescTabl – описание;

– TmpTabl – температуры плавления;  
 – CurvTabl – точки Кюри;  
 – HeatTabl – теплотемкость;  
 – AccepTabl – акустооптические свойства;  
 – DescTabl – скорости распространения и затухания упругих волн в кристаллах;

– Wavepara – области прозрачности кристаллов;

– LitrTabl – список номеров литературных ссылок для справки о свойствах веществ;

– SingTabl – столбцы кристаллических решеток различных полиморфных модификаций веществ;

– ModiTabl – связи связи и условия существования различных полиморфных модификаций веществ;

– ElenTabl – параметр элементарной ячейки;

– HeatExpn – тепловое расширение и теплопроводность;

– DiellDiss – диэлектрические потери;

– RefrInd – диэлектрические коэффициенты;

– MechTabl – коэффициенты электромагнитной связи;

– Elastic – упругие постоянные;

– RefrIncl – показатели преломления;

– ConcSel – коэффициенты уравнения Селмейера;

– MOpTabl – квантовые оптические коэффициенты;

– MOpTabl – компоненты тензора Миллера;

– EOpTabl – электрооптические коэффициенты;

– EOpTabl – упругооптические коэффициенты.

Последние параметры, характеризующие указанные свойства, приведены для каждого из веществ в таблицах, в которых содержится также данные о методах измерения, погрешностях и способе получения вещества. Всем значимым свойствам и характеристикам всегда соответствует номер литературной ссылки, из которой взято это значение. Эти ссылки приведены в отдельной таблице Biblingr и включают в себя номер ссылки, название статьи (монографии, справочника), фамилии и инициалы авторов, выходные данные литературного источника. Разработанная подсистема хранения полных текстов статей, из которых извлечена информация для таблиц БД. В настоящее время в ней хранятся сотни англоязычных статей последних лет в pdf-формате. Как и в БД "Дизграмм", для ознакомления с текстом статьи нужно только кликнуть "мышью" по таблице при просмотре AcrobatReader, находящейся рядом с соответствующей литературной ссылкой.

Табличная информация о каждом веществе дополнена аналитическим обзором, в котором кратко описана технология получения минеральных, шпект, керамик и т.д., возможные области их применения, особые свойства кристаллов, не «выписывающих» в жесткую структуру БД, и, по возможности, приведены оценки экспертов. Существенно, что большая часть информации БД собрана и оценена российскими специалистами, разрабатывающими и использующими материалы, относящиеся к этим классам веществ.

#### 1.4.4. Программное и аппаратное обеспечение БД «Кристалл»

##### 1.4.4.1. Архитектура БД

Аналогично БД «Фазы» и «Диаграмма» разработка программного обеспечения БД «Кристалл» была основана на распределенной модели хранения данных «клиент-сервер». Комплекс разработанных программного обеспечения состоит из двух подсистем: подсистема удаленного администрирования CrystalAdmin и подсистема удаленного доступа пользователей к БД в виде Интернет CrystalRemoteAccess\*.

Для разработки программного обеспечения БД «Кристалл» была выбрана СУБД Microsoft SQL Server 2000 [252, 308]. Для создания Web-приложения применяли ASP-технологии [253–255]. В качестве технологии удаленного доступа к данным была использована ADO.NET [309]. Схема программно-аппаритной реализации серверов БД «Кристалл» аналогична таковой в БД «Фазы».

##### 1.4.4.2. Система удаленного администрирования БД

Специально разработанный система удаленного администрирования БД CrystalAdmin обеспечивает формирование и сборку воедино баз данных на матрицах для хлестронки ИМГ) РАН и сети Интернет. Оператор БД после авторизации может конвертировать информацию из ранее созданных локальных серверов БД, премагивать, вносить и редактировать данные. Программа размещается на компьютере клиента, непосредственно к локальной сети или к то области сети Интернет. Для создания системы CrystalAdmin использовали среду быстрой разработки приложений Visual C++ Builder 5.0 Enterprise [310].

\* В разработке программного обеспечения БД «Кристалл» принимали участие И.В. Прохоров и В.А. Дураев – инженеры программы ИМГ) РАН.

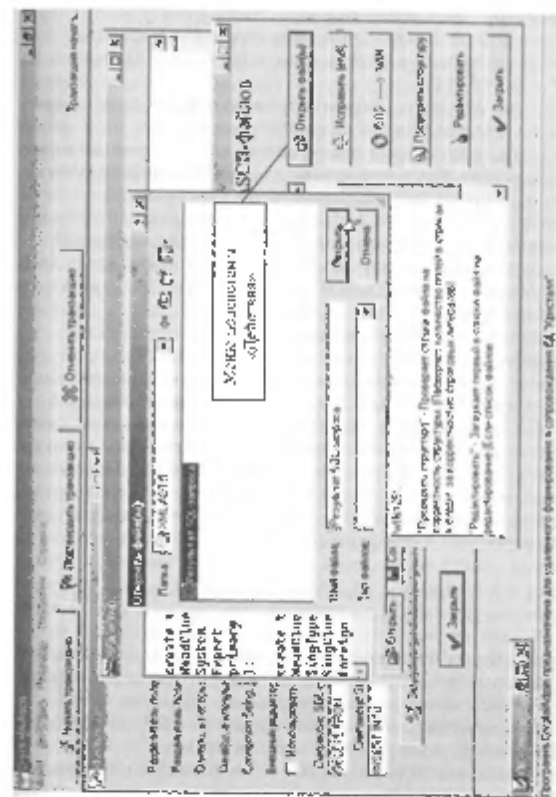


Рис. 13. Меню интернет-администратора системы CrystalAdmin

Система CrystalAdmin обеспечивает выполнение следующих функций:

- осуществление удаленного соединения с БД;
- выполнение любых, разрешенных с данным уровнем привилегий оператора, SQL-команд;
- нормализация признаков концов строк ASCII-файлов;
- преобразование кодировки кириллицы ASCII-файлов из DOS-866 в WIN-1251;
- проверка структуры импортируемого ASCII-файла на соответствие количества полей в каждой строке файла;
- редактирование текстовых файлов, как с помощью встроенного редактора, так и с возможностью использования внешнего текстового процессора, вызываемого из программы;
- импорт таблиц из ASCII-файлов с любым разделителем полей и символом, в который заключены строковые литералы;
- импорт/экспорт таблиц в/из БД с поддержкой форматов XML (eXtended Markup Language) и ADTG (Advanced Data Table Gram);
- редактирование таблиц, содержащихся в БД;
- поддержка механизма транзакций при работе с БД;
- поддержка работы с Binary Large Object (BLOB).

Система администрирования CrystalAdmin – универсальное средство сопровождения БД; она легко настраивается на работу с любой СУБД и проста в эксплуатации. По сути указанная система является универсальным приложением-клиентом для удаленной работы с произвольными реляционными БД. Переход от одной выбранной БД к другой осуществляется путем авторизации администратора или оператора. В системе реализуется удобный многооконный интерфейс (рис. 13).

#### *1.4.4.3. Система удаленного доступа пользователей к БД “Кристалл” из сети Интернет*

Система CrystalRemoteAccess предназначена для удаленного поиска информации в БД “Кристалл” и идентификации пользователя. Эта система выполняет следующие функции:

- реализация санкционированного доступа к БД для надежного функционирования в условиях сети Интернет;
- формирование SQL-запросов к БД и вывод результатов поиска;
- организация интерфейса, удобного для пользователя.

**Входные данные:** критерии поиска и ключевая информация, вводимая пользователем в формы HTML-документов с помощью программы-просмотра – браузера.

**Выходные данные:** HTML-документ в виде “(имя файла).asp”, который динамически генерируется на сервере и отсылается клиенту по протоколу HTTP.

Специфика БД “Кристалл” обусловлена необходимостью поиска данных о веществах, имеющих набор нескольких параметров, удовлетворяющих заданным критериям. Помимо этого, для пользователя важно также получить полную информацию о конкретном веществе. Поэтому система CrystalRemoteAccess обрабатывает два класса возможных запросов: общий запрос – просмотр всей информации об одном из выбранных соединений; сложный запрос – получение списка соединений, соответствующей заданной комбинации критериев поиска с последующей возможностью просмотра всех данных по соединениям, входящим в список.

**Общий запрос.** Начав работу в режиме “общий запрос” (данные о веществе), пользователь получает список соединений, информация о которых имеется в базе данных. Активизировав ссылку на нужном соединении (рис. 14), пользователь получает доступ к перечню свойств соединения, по которым в БД есть информация (рис. 15). Примером общего запроса может быть выдача информации о пьезоэлектрических свойствах кварца (рис. 16).

**Сложный запрос.** Работая в режиме “сложный запрос”, пользователь может выбрать соединения, имеющие заданную совокупность свойств, например плотность, теплоемкость и твердость. При работе в этом режиме пользователь сначала должен отметить необходимые ему свойства (рис. 17), а затем задать в соответствующих формах-таблицах диапазоны значений для поиска веществ (рис. 18). Так, пользователь может подобрать вещества, значения плотности которых превышают  $2 \text{ г/см}^3$ , причем температура Кюри для них выше 300 К, а температура плавления ниже 1200 К. Пример выдачи списка соединений, параметры которых удовлетворяют запросу, представлен на рис. 19. Далее пользователь может посмотреть информацию об отобранных веществах, отметив “мышью” нужное соединение.

Особенность БД, расширяющая ее возможности, – обширный графический материал (более 1500 графиков и рисунков), который пользователь может просмотреть на своем компьютере, записать в файл и распечатать. Отсканированные графики обрабатывают с помощью системы Corel Draw и хранят в gif-формате на ftp-сервере. В таблице GrafTabl базы данных “Кристалл” хранятся только названия файлов графиков и соответствующие подписанные подписи. Такая технология обработки и хранения графической информации обеспечивает точность вос-





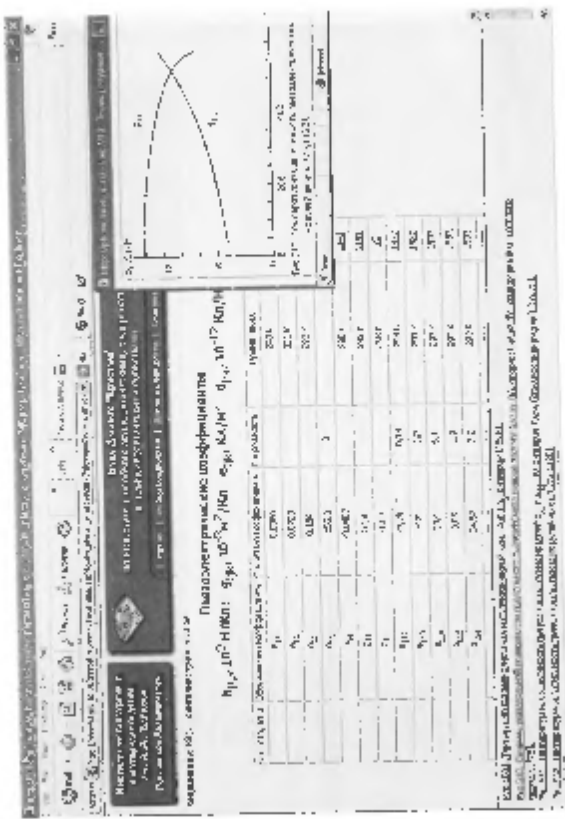


Рис. 16. Пример ввода и результатов при работе программы

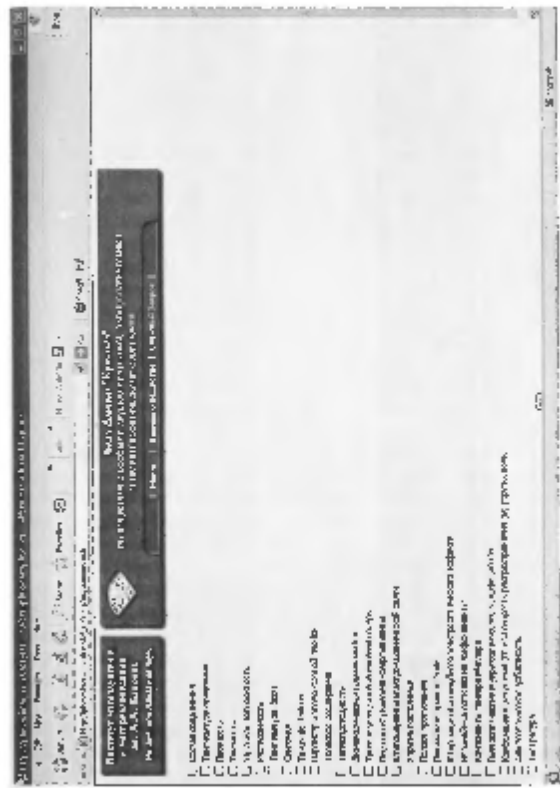
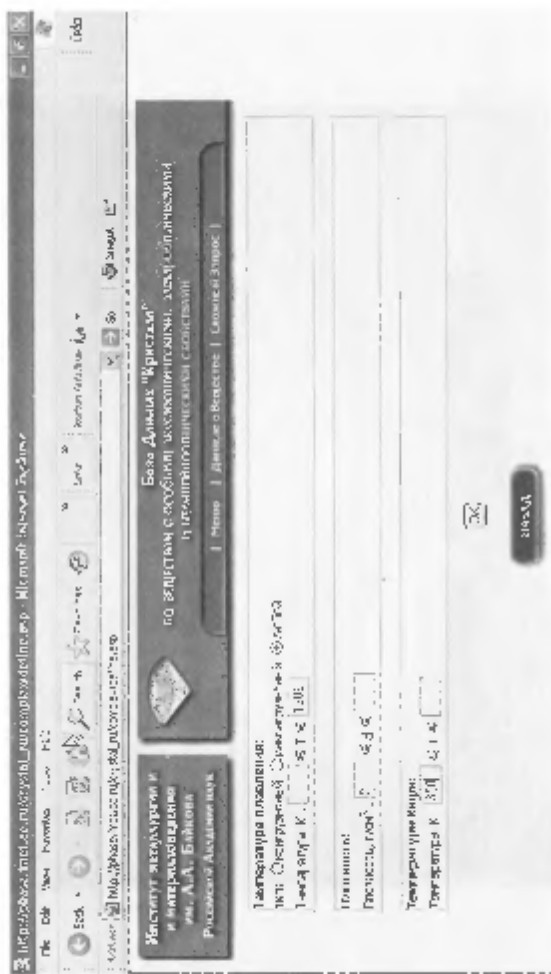
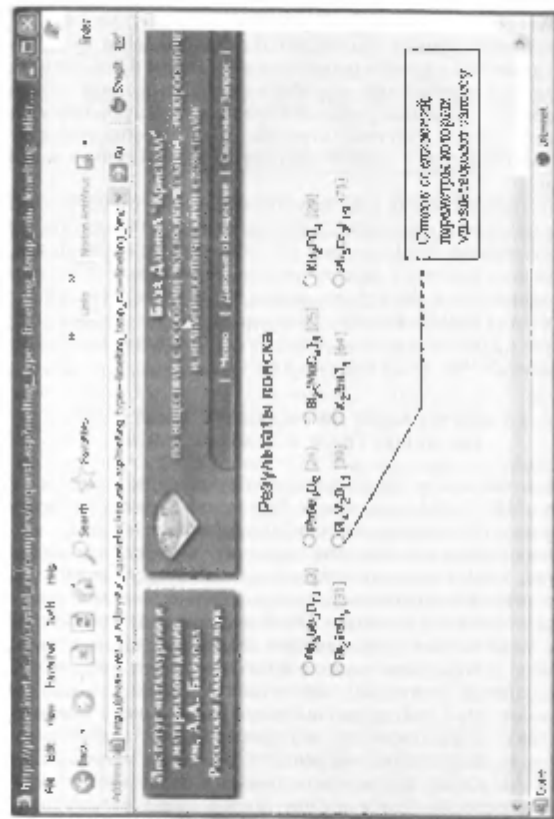


Рис. 17. Меню для выбора единиц измерения при работе программы



76

Рис. 18. Моделі веб-сайту пошуку своїх питань у мережі



77

Рис. 19. Приклад результату пошуку ігра словесних запорок

произведения, унификацию описаний, простоту ввода данных, возможность работы с рисунками через сеть Интернет, максимальное сжатие данных, а также возможность дальнейшей оцифровки графиков в векторной форме после их обработки с помощью созданной системы D\_Marreg (см. раздел 1.3.3.4).

Пользователями, в том числе и потенциальными, БД “Кристалл” являются научные работники, инженеры и студенты, занимающиеся проблемами разработки и использования материалов для акустооптики, радиоэлектроники, электрооптики, нелинейной оптики, акустоэлектроники и т.п. Чтобы увеличить число пользователей этой базой создана англоязычная версия системы.

В настоящее время БД “Кристалл” содержит информацию более чем о сотне веществ, извлеченную из 2000 литературных источников. Информация БД обновляется еженедельно. База данных доступна зарегистрированным пользователям из глобальной сети Интернет (адрес в системе Интернет – <http://www.crystal.imet-db.ru>). База данных “Кристалл” зарегистрирована в Государственном регистре БД (регистрационное свидетельство № 944 от 29 декабря 2001 г.).

#### 1.5. ИНТЕГРАЦИЯ БАЗ ДАННЫХ ИМЕТ РАН ПО ВЕЩЕСТВАМ И МАТЕРИАЛАМ

Идеи, лежащие в основе проектирования баз данных, разработанных в ИМЕТ РАН, следующие. Базы данных можно разбить на две группы: БД, содержащие наиболее распространенные сведения о неорганических объектах (веществах и физико-химических системах), и БД, в которых содержится самая подробная информация, оцененная высококвалифицированными экспертами, о практически важных объектах (рис. 20). К первому типу относится БД “Фазы” по свойствам неорганических соединений, содержащая информацию о термохимических и кристаллохимических параметрах соединений. Ко второму типу относятся БД по фазовым диаграммам систем с полупроводниковыми соединениями “Диаграмма”, а также БД по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ “Кристалл”. Базы данных ИМЕТ РАН интегрированы, что позволяет пользователю виртуально получить наиболее полную информацию о веществе, а также материале, которая реально хранится в разных информационных системах. При этом пользователю не нужно постоянно переходить из одной базы данных в другую, так как эта процедура выполняется программной оболочкой интегрированной системы.

78

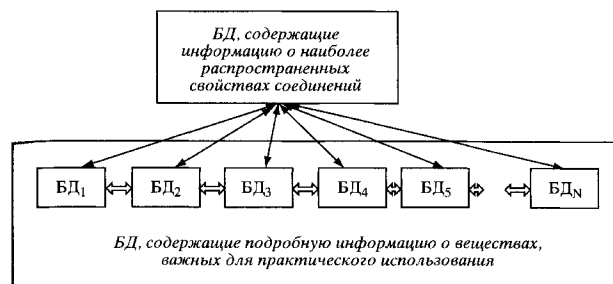


Рис. 20. Принципы организации системы баз данных по свойствам веществ и материалов

Существуют два пути интеграции БД. В соответствии с первым проводится полная интеграция БД и создание большой информационной системы. При этом новая мегабаза данных выступает как единое целое как для пользователей, так и для операторов и администратора. Преимущества такого пути – меньшее дублирование данных и сокращение затрат на обновление информации.

Как правило, БД по веществам и материалам разрабатывают в различных организациях и даже в разных странах. Полная интеграция таких систем невозможна из-за различного уровня качества данных, хранящихся в них. Обычно она связана с организационными трудностями, так как большинство информационных систем используют в коммерческих целях или открыты для доступа пользователей только определенных стран или организаций. В этом случае целесообразна интеграция БД на основе гиперссылок и/или использования специальных справочных метабаз данных, содержащих перечни свойств и веществ, данные о которых хранятся в разных информационных системах. Справочная БД выполняет функцию диспетчера и санкционирует доступ к определенным частям информации разных информационных систем. Такой путь “виртуального” интегрирования БД подразумевает полную независимость развития отдельных подсистем. Тем не менее пользователь получает доступ ко всему массиву данных о конкретном веществе или материале, хранящемуся в базах данных виртуальной объединенной системы. Такой интегрированный комплекс баз данных имеет следующие преимущества по сравнению с большой мегабазой, включающей все таблицы

79

свойств: простота эксплуатации и модификация отдельных БД; возможность объединения БД, разработанных в разных организациях (странах), в том числе с различным уровнем достоверности данных и с разными СУБД; простота поиска данных; возможность использования менее мощных серверов БД и Web-серверов; равномерное распределение нагрузки на каналы связи.

При интеграции баз данных ИМЕТ РАН был реализован второй путь [176], так как при дальнейшем расширении системы планируется подключение других баз данных, разработанных в различных организациях. В настоящее время проведена интеграция баз данных “Диаграмма” и “Кристалл”. Это позволило создать систему БД по наиболее перспективным материалам для электроники, в которой информация о ряде веществ (халькогенидах, пниктидах и т.п.) из обеих БД взаимно дополняет друг друга. Интегрированная система дает пользователю значительно более полное представление о свойствах веществ и материалов для электроники и их зависимостях от различных факторов, чем отдельные базы данных. Интеграция БД выполнена на основе использования гиперссылок. Для перехода к информации о конкретном веществе или полупроводниковой системе в другой БД пользователь должен только кликнуть “мышью” по соответствующей строке аналитического обзора, приглашающей просмотреть дополнительную информацию. Помимо этого, проведена интеграция БД “Фазы” с базами данных по материалам для электроники.

Как указано выше, базы данных ИМЕТ РАН доступны только зарегистрированным пользователям, которые получили от администраторов информационных систем имя и пароль. Подсистема безопасности БД основана на многоуровневой защите средствами Web-сервера, ОС Windows 2003 и СУБД. Каждая БД имеет свои оригинальные средства защиты, что позволяет предотвратить несанкционированный доступ к информации. Технические особенности реализации БД “Фазы”, “Диаграмма” и “Кристалл” и использование многоуровневых средств защиты информации стали основными проблемами при интеграции информационных систем. Для решения этих проблем была разработана система программных шлюзов.

Основная функция, выполняемая подобным шлюзом, – организация перехода от блока информации о конкретном веществе, например, в БД “Кристалл” или “Фазы” к информации в БД “Диаграмма” о конкретной системе, включающей тот же набор химических элементов, что и выбранное вещество, и на-

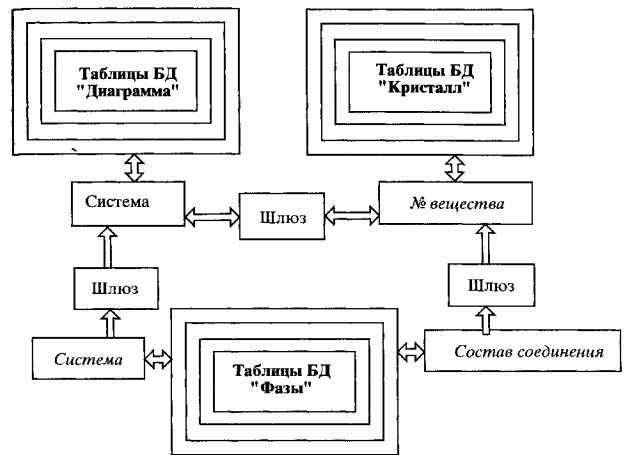


Рис. 21. Структура интегрированной системы БД ИМЕТ РАН

оборот (рис. 21). Так, пользователь, просматривая информацию о системе Ga-As в БД “Диаграмма”, может ознакомиться с данными о пьезоэлектрических или нелинейно-оптических свойствах соединения GaAs из БД “Кристалл”. Таким образом, шлюз частично расширяет права пользователей, давая им возможность просмотра информации базы данных, к которой они не подключены. Однако пользователь БД “Кристалл” не должен получать доступ к данным об иных системах, а пользователь, имеющий санкционированный доступ к БД “Диаграмма” или “Фазы”, – к информации о других веществах, не включающих в свой состав набор элементов соответствующей системы. Шлюзование позволяет провести такое разграничение доступа.

Интеграция баз данных ИМЕТ РАН выполнена при поддержке Правительства Москвы в рамках Программы “Инфраструктура и адресная поддержка науки” (проект № 3-4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-07-90086).

В ближайшем будущем в систему баз данных ИМЕТ РАН будет интегрирована разрабатываемая в настоящее время БД “BandGaps”, содержащая информацию о ширине запрещенной

зоны полупроводниковых веществ. Дальнейшее развитие системы баз данных возможно за счет интеграции БД по материалам для электроники ИМЕТ с БД по свойствам материалов электронной техники СМЭТ (ИНХ СО РАН) [187–190], БД по процессам получения эпитаксиальных гетероструктур полупроводниковых материалов методом жидкофазной эпитаксии (МИТХТ) [229], БД по коэффициентам взаимной диффузии компонентов газофазной эпитаксии полупроводниковых материалов “ЭПИДИФ” (ОИВТ РАН) [228] и других БД. Цель создания такой интегрированной системы – предоставление пользователю полной информации о свойствах материалов для электроники и процессах их получения. Подготовленный пользователь может также моделировать процессы, используя соответствующие программные модули, которыми оснащены базы данных МИТХТ и ОИВТ РАН, и данные, хранящиеся в интегрированной информационной системе. Одной из важных особенностей интегрированной информационной системы является возможность поиска перспективных для современных высоких технологий полифункциональных материалов для электроники, например, веществ, обладающих полупроводниковыми и нелинейно-оптическими свойствами и т.п.

Однако интеграция баз данных по свойствам веществ и материалов, обеспечивающая оперативность и полноту информационного сервиса, не исчерпывает тенденций развития современных информационных систем. Огромный объем накопленных данных в различных областях химии и материаловедения, систематизированных и введенных в БД, дает возможность осуществлять поиск закономерностей, связывающих свойства веществ со свойствами компонентов и с параметрами процессов получения и обработки материалов. Найденные закономерности могут быть использованы для конструирования веществ с заданными свойствами.

## ГЛАВА 2

### МЕТОДЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Несомненно, что базы данных по свойствам веществ и материалов открывают новые горизонты информационного обслуживания специалистов. Однако это одна из сторон современных информационных технологий. Рациональное использование хранящихся данных предполагает их обработку с целью поиска закономерностей, которые могли бы применяться для конструирования новых веществ, разработки технологий получения материалов, прогнозирования поведения материалов под воздействием различных факторов, т.е. для автоматизации исследований.

Эта проблема легко решается в тех редких случаях, когда существует хорошее аналитическое описание искомым закономерностей, и задача специалиста сводится к тому, чтобы дать указание системе подставить необходимые сведения из базы данных в одну из выбранных моделей. К такого рода автоматизированным системам относятся многочисленные базы данных о термодинамических свойствах веществ, оснащенные программными модулями термодинамических расчетов: ИВТАНТЕРМО [192], THERMO-CALC [211], информационно-расчетные системы Materials Design Technology Co. Ltd [237] и т.д. Однако большинство задач, решаемых в химической и особенно материаловедческой практике, плохо поддаются формализации на уровне тех простых алгебраических структур, которые используют, например, в термодинамике. К таким задачам, в частности, относятся прогноз новых веществ с заданными свойствами, расшифровка спектральной информации, отбор веществ для использования в качестве материалов для определенных целей, разработка оптимальных технологий получения материалов, разделение и идентификация веществ и т.п. В настоящее время все эти задачи, чаще всего, решаются на основе использования опыта и интуиции исследователей. Конструирование новых неорганических веществ с заданными свойствами относится к числу таких сложных задач.

Существуют несколько подходов к решению задачи прогнозирования возможности образования новых соединений на основе знания только свойств химических элементов [11]: квантово-механический подход; эмпирические двух- и трехмерные критерии; многомерные эмпирические классифицирующие закономерности.

Рассмотрим кратко возможности всех трех подходов.

## 2.1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Квантовая механика дает принципиальную возможность рассчитать свойства любого химического соединения. Для этого необходимо решить основное уравнение этой теории – уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n,$$

где  $\hat{H} = T + V$  – эрмитов оператор полной энергии системы (гамильтониан), представляющий собой сумму оператора кинетической энергии всех частиц системы  $T$  и оператора их потенциальной энергии  $V$ ,  $\Psi_n$  – собственная функция, содержащая всю информацию о свойствах системы,  $E_n$  – полная энергия системы [27, 28].

Точное решение уравнения Шредингера в конечном виде (в аналитических функциях) возможно только для атома водорода и гипотетического иона гелия  $He^+$ . В принципе решение уравнения возможно с использованием численных методов, которые позволяют получить значения  $E_n$  и  $\Psi_n$  (в виде таблиц) с любой заранее заданной точностью [28]. Однако, как указывает в своей книге Берсукер [28], с увеличением числа переменных функций  $\Psi_n$  такое решение становится не только экономически неприемлемым из-за огромных затрат на расчеты, но и практически невозможным из-за недостатка на земном шаре бумаги для табличной записи функций  $\Psi_n$ .

Трудности точного численного решения уравнения Шредингера стали причиной появления приближенных и полуэмпирических методов квантовой химии. При этом, как и в любом полуэмпирическом или приближенном подходе, в этих методах огромную роль играет правильный выбор приближения для каждого конкретного случая и интерпретация полученных результатов.

Все используемые в настоящее время приближенные методы решения уравнения Шредингера можно разделить на три основные группы [27–29]:

- адиабатическое приближение (метод Борна–Оппенгеймера), при котором движения ядер отделяются от движения электронов;

- одноэлектронное приближение, заменяющее локальное взаимодействие между электронами некоторым средним взаимодействием;

- линейная комбинация атомных орбиталей, при которой электронная функция многих центров заменяется конечной суммой одноцентровых функций.

**Адиабатическое приближение** [27–29] основано на предположении, что тяжелые ядра двигаются намного медленнее электронов и при описании многих электронных процессов могут считаться неподвижными. В этом случае для каждого мгновенного положения ядер успевает установиться стационарное состояние движения электронов, т.е. состояния электронов адиабатически следуют за движением ядер. В таком случае можно полагать, что энергия электронов в нулевом приближении есть функция только положения ядер, но не их скоростей. Адиабатическое приближение ограничено исключительно случаями, когда атомная система не имеет вырожденных или псевдовырожденных электронных уровней энергии [28]. Следует отметить, что на данном приближении основана теория химической связи [27].

Даже приняв такое далеко не всегда выполнимое предположение, что движение ядер и движение электронов не зависят друг от друга, не удастся получить существенного упрощения численной процедуры решения уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов. Поэтому дальнейшие упрощения были направлены на разделение координат электронов. В наиболее распространенном методе **одноэлектронного приближения** – методе Хартри–Фока и различных его модификациях [27–30] – предполагается, что каждый электрон движется независимо в некотором среднем эффективном поле, образуемом ядрами и остальными электронами системы. Принципиальным недостатком метода Хартри–Фока является то, что в нем межэлектронное взаимодействие учитывается через среднюю электронную плотность, т.е. не принимается во внимание корреляция электронов. В действительности, между электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание. Пренебрежение корреляцией электронов обычно вносит существенные ошибки при расчете физических и химических свойств. Известны методы, позволяющие учесть электронную корреляцию и вычислить энергию системы более точно: метод конфигурационного взаимодействия, теория возмущений, метод многоконfigurационного взаимодействия и др.

[27, 28]. Помимо этого одна из трудностей метода Хартри–Фока связана с учетом симметрии орбиталей. Метод Хартри–Фока также нельзя использовать для расчета энергии Ферми в металлах [27].

Все упомянутые выше методы пригодны для расчета только газообразных атомарных систем. В соединениях, ввиду наличия многих притягивающих центров – ядер или атомных остовов, – потенциальная энергия электронов изменяется значительно более сложным образом, чем энергия атома. В этом случае принимают еще одно допущение: вблизи любого атома соединения потенциал всей молекулярной системы близок к потенциалу именно этого атома. Поэтому можно считать, что для соединения каждое решение уравнения Шредингера вблизи данного атома также можно отождествить с решением уравнения для данного атома. При этом искомая функция одноэлектронного молекулярного состояния – молекулярная орбиталь (МО) представляется в виде **линейной комбинации атомных орбиталей** (ЛКАО) [28, 29]. Следует отметить, что в приближении ЛКАО к неточностям одноэлектронной модели добавляются ошибки, связанные с разложением искомой функции по неполной системе атомных функций [28]. На уменьшение такого рода ошибок направлены различные усовершенствования этого метода.

Метод МО ЛКАО широко используют при исследовании электронного строения газообразных неорганических молекул. С некоторыми модификациями его применяют и для расчета электронной структуры соединений в кристаллической форме. Известно [29, 30], что в зонной теории используется одноэлектронная модель для представления электронной структуры кристаллов. Функция, играющая в твердом теле роль атомной орбитали, называется функцией Блоха. В варианте метода ЛКАО для твердого тела блоховские функции представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей всех атомов кристалла. В зонной теории кристаллы считаются бесконечными (наличие поверхности игнорируется) и их волновые функции определяются с учетом трансляционной симметрии кристалла [27, 30]. Последнее ограничение дает возможность использовать более простые математические модели, но становится преградой на пути расчета параметров реальных кристаллов с дефектами и дислокациями, свойств соединений с областью гомогенности, а также таких практически важных характеристик материалов, как каталитическая активность, адсорбционная способность, для которых поверхностные явления играют основную роль [30, 31].

Помимо метода ЛКАО в настоящее время используют и другие методы расчета зонной структуры кристаллов [27–31],

например, метод присоединенных плоских волн, метод функций Грина, метод ортогонализированных плоских волн, метод функционала плотности и т.д. Все эти методы относятся к классу приближенных неэмпирических методов априорного расчета неорганических соединений. Очень часто расчеты с использованием таких неэмпирических методов приводят к искаженной зонной структуре реальных кристаллов. В связи с этим в неэмпирические схемы часто вводят подгоночные параметры, взятые из экспериментальных данных об исследуемом соединении. Поэтому полуэмпирические методы лишь в некоторых случаях (когда в качестве подгоночных используют параметры близких по свойствам соединений) позволяют рассчитывать новые неорганические соединения “из первых принципов”. Основной недостаток полуэмпирических методов расчета свойств веществ “из первых принципов” – слабая переносимость от одного класса соединений к другому. Кроме того, параметры полуэмпирических расчетов часто подбирают таким образом, чтобы можно было воспроизвести те или иные молекулярные свойства, поэтому придавать физический смысл отдельным параметрам не следует [27]. Вместе с тем методы псевдопотенциала, молекулярной динамики и другие полуэмпирические и приближенные методы квантовой механики могут использоваться для расчета физических и химических свойств неорганических соединений, например потенциалов ионизации, электроотрицательности, твердости галогенидов щелочных металлов [32], упругих постоянных, диэлектрической структуры [33] и т.п. [34–37].

Интересным для конструирования неорганических веществ является последовательное применение квантово-механических и термодинамических методов для априорного расчета фазовых диаграмм. Как известно, классический термодинамический подход к расчету диаграмм состояния основан на вычислении свободной энергии как функции температуры, давления и концентрации. Последняя функциональная зависимость может быть найдена либо эмпирически – путем экспериментального определения теплоемкости, энтальпии и других термодинамических свойств системы, либо теоретически – путем построения на основе квантово-механических методов и известных свойств компонентов гамильтониана системы. Используя полученный гамильтониан и методы статистической физики, можно вычислить термодинамические потенциалы [311, 312]. Трудности такого подхода связаны с проблемами квантово-механического расчета новых соединений.

Анализ результатов многочисленных квантово-механических расчетов позволяет сделать вывод, что в настоящее время сфера применения этого подхода к конструированию новых неорганических соединений ограничивается расчетом “из первых принципов” энергетического спектра чаще всего *известных веществ* не слишком сложного состава. Проблема квантово-механических расчетов еще не полученных соединений, по-видимому, не может быть сведена только к математическим сложностям приближенного численного решения уравнения Шредингера. Трудности расчета “из первых принципов” новых неорганических соединений являются следствием природы этих материальных объектов и неадекватности используемого математического аппарата сложности неорганических веществ. Можно констатировать, что в настоящее время квантовая механика является не средством конструирования новых соединений, а идеологической базой, дающей качественную или полуквантитативную физическую интерпретацию свойств химических систем.

## 2.2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Проблемы, возникающие при квантово-механических расчетах сложных конденсированных систем “из первых принципов”, и сложность применения этой расчетной технологии для рядового химика или материаловеда стали причинами разработки многочисленных эмпирических критериев для классификации известных веществ. Разработанные критерии были предназначены для последующего априорного прогнозирования новых соединений или их свойств. В этом случае следует говорить об общей тенденции всех экспериментальных наук: ввиду сложности исследуемых объектов, заменять расчетные модели классификационными схемами. Классификация вводит понятия, обобщающие множество разрозненных явлений. Она позволяет использовать уже имеющиеся опытные данные, так как каждый новый объект или новое явление, как правило, трактуется в терминах прошлого опыта. Следует отметить, что четкость и внутренняя согласованность классификационных схем является одним из критериев уровня развития той или иной науки. Особенно важное значение классификация имеет в тех областях знания, для которых еще не создана количественная теория. В этом случае классификационные схемы часто играют роль моделей функциональных взаимосвязей между объектами или явлениями. Следует отметить, что в процессе познания постоянно взаимодействуют две стороны классификации – момент познания и момент распознавания. Пер-

вый момент – это построение классификационной схемы, т.е. разбиение множества объектов или явлений на классы, типы, формулировка различий между ними, формирование понятий. Решение этой задачи позволяет выявить внутреннюю структуру явления, т.е. познать его. Пример такой задачи: построение кристаллохимической классификации неорганических веществ, типология диаграмм состояния и т.д. Второй момент классификации – это определение статуса нового объекта или явления в уже разработанной классификационной схеме, т.е. задача сопоставления нового объекта или явления с накопленным опытом, задача распознавания, прогнозирования [313].

Эмпирические критерии являются ярким примером таких классификационных схем. Часто они носят имя своих создателей, например, правило Юм–Розери или диаграммы Даркена–Гурри для прогноза взаимной растворимости металлов, правило Лавеса для предсказания кристаллической структуры некоторых интерметаллических соединений, критерий Маттиаса для прогноза новых сверхпроводников с кристаллической структурой типа A15 и т.д. [38–62, 314–324]. Разработанные критерии являются результатом кропотливого анализа экспериментальных данных, а не результатом каких-либо теоретических расчетов. Более того, в большинстве случаев специалисты в области теоретической физики не могут даже объяснить причину успешного выполнения таких правил.

Основной метод разработки эмпирических критериев – поиск свойств химических элементов или аналитических функций этих свойств, образующих одно- или двухмерное пространство, в котором возможно разделение известных веществ на непересекающиеся области (классы). Несомненное преимущество такого подхода состоит в его простоте и возможности визуализации результатов с помощью одно- или двухмерных проекций. К существенным недостаткам следует отнести следующие: эти критерии быстро теряют свою прогнозирующую способность при появлении новых данных, не вписывающихся в старую классификационную схему (следует учесть, что пересмотр критериев очень часто связан с существенными затратами времени и сил); трудоемкость (нетехнологичность) разработки такого рода критериев; одно- и двухмерные эмпирические критерии не могут учитывать всю совокупность свойств химических элементов (или более простых соединений), определяющих принадлежность веществ к тому или иному классу, что часто ведет к значительному пересечению классов в пространстве выбранных свойств.



Поиск многомерных классифицирующих правил стал возможен с использованием компьютеров, оснащенных специальными программами анализа данных. Этот подход является результатом естественной эволюции рассмотренного выше эмпирического подхода. Применение компьютеров и программ поиска многомерных классифицирующих закономерностей в больших объемах экспериментальной информации позволяет резко сократить время разработки новых критериев и реконструкции старых критериев в связи с появлением новых данных. При этом решение проблемы многомерности массива экспериментальной информации ограничивается только мощностью компьютеров и возможностями программ анализа данных. С появлением компактных компьютеров, с помощью которых можно практически мгновенно предсказать новые вещества, используя многомерные классифицирующие правила, преимущества простоты одно- и двухмерных критериев нивелируются. Современная компьютерная графика обеспечивает визуализацию любого сечения или проекции многомерного пространства свойств компонентов. Таким образом, специальные компьютерные программы анализа данных расширяют возможности исследователя при поиске многомерных классифицирующих закономерностей в больших объемах экспериментальной информации.

Поиск многомерных критериев, связывающих возможность образования неорганических соединений с заданными свойствами со свойствами химических элементов, основан на использовании баз данных по неорганическим веществам и материалам и программ поиска сложных закономерностей.

### 2.3. МЕТОДЫ ПОИСКА МНОГОМЕРНЫХ КЛАССИФИЦИРУЮЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Классическое применение математики в естественных науках ассоциируется с расчетом одних параметров объектов или явлений на основе значений других. Примерами таких приложений могут служить законы Ома, Ньютона и т.д. В этом случае каждый объект или явление могут быть описаны аналитическим выражением в форме уравнения, системы уравнений или неравенств. Формулы и использование точных процедур расчета часто создают впечатление высокого качества таких моделей. Дополнительную привлекательность им придает и возможность физической интерпретации полученных уравнений.

Более “неточный” с точки зрения, например, физика-теоретика подход связан с решением задач идентификации моделей.

В этом случае модели процессов или объектов известны с точностью до параметров, т.е. известны набор наиболее важных характеристик и общий вид зависимостей между ними. Задача заключается в расчете (на основе использования экспериментальных данных) коэффициентов, показателей степени и других параметров модели. При этом делаются предположения о значениях исходных параметров, которые проверяются путем подстановки в модель известных экспериментальных данных. Критерий качества модели, как правило, основан на величине отклонений расчетных значений от экспериментальных данных. Такой подход не гарантирует строгих расчетов, как в предыдущем случае пересчета одних параметров объектов или явлений в другие, так как используются некоторые эмпирические предположения о значениях неизвестных параметров и проверка этих гипотез экспериментальными данными [325]. Тем не менее такой подход дает хорошие результаты в химии и материаловедении, например при моделировании сложных химико-технологических процессов, кинетических или диффузионных явлений и т.д.

Появление кибернетики с ее концепцией “черного ящика” позволило перейти к решению очень сложных задач, в которых исследователь располагает только набором входных и выходных параметров и некоторым массивом их значений, но не знает ни вида модели, ни степени влияния параметров друг на друга. Именно такого рода задачи постоянно возникают перед химиками и материаловедами. Примерами могут быть: предсказание неорганических соединений с заданными свойствами, разработка моделей очень сложных многостадийных технологических процессов и т.д. Совокупность подобных задач и методов их решения называют *анализом данных* [325] (в англоязычной литературе помимо термина *data analysis* иногда встречается термин *data mining* [325, 326]). Наиболее эффективный подход к анализу данных обеспечивают методы, получившие название *методы искусственного интеллекта*. Для физика-теоретика, результаты моделирования с использованием методов искусственного интеллекта недостаточно строги с позиций как физических теорий, так и используемого математического аппарата. Более того, очень часто полученные модели не позволяют дать физическую интерпретацию процессов или явлений. Однако в отсутствие хорошо обоснованных теоретических методов альтернативой такому подходу может быть отказ от расчетов и использование только экспериментальных методов, что абсолютно необоснованно в современных условиях интенсификации научных исследований.

Следует отметить, что приведенная выше классификация методов поиска многомерных классифицирующих закономерностей достаточно условна. Очень часто выбор вида зависимости в задачах идентификации моделей мало обусловлен природой объектов. В то же время различные методы анализа данных непосредственно направлены на решение задач идентификации моделей. Одним из наиболее часто применяемых и эффективных средств анализа данных является класс методов искусственного интеллекта, получивших название распознавание (опознавание) образов.

Первая работа, связанная с распознаванием образов, появилась в 1957 г., когда американский ученый Ф. Розенблатт попытался создать устройство, реализующее физиологическую модель зрения. Свою распознающую машину он назвал перцептроном (от латинского *perceptio* – понимаю, познаю). Перцептрон распознавал (различал, опознавал) зрительные образы и обучался этому распознаванию. Отсюда и термин – *распознавание образов*. Физиолог Розенблатт исходил из современных ему представлений о строении мозга, связях между слоями его нервных клеток и о самих нервных клетках, т.е. из положений, которые он назвал принципами нейродинамики [327].

Дальнейшее развитие распознавания образов как научно-технического направления было связано не столько с распознаванием изображений, сколько с решением задач, исходные данные которых невозможно формализовать, используя классические математические модели. Исходной информацией в таких задачах служат числовые и символьные данные, изображения, речь, сигналы, тексты, а также их комбинации. Характерные особенности такой информации – неполнота, нечеткость, противоречивость, слабая структурированность, неформализованность.

Менее чем за 50 лет, прошедших со времени создания перцептрона, распознавание образов превратилось в одно из наиболее развивающихся направлений информатики, достижения которого нашли широкое применение. В кратком обзоре невозможно даже приблизительно очертить все проблемы распознавания образов и сферу использования этих методов в различных областях науки и техники.

К настоящему времени издано много работ, касающихся проблем распознавания образов, в том числе опубликованы обзоры и монографии (см., например, [157, 158, 160, 161, 164, 165, 167, 313, 325–379]). Однако многообразие возможных подходов к решению задач распознавания оставило свой отпечаток на системе обозначений, терминологии и идеях этого направления. Несмотря

на то что в настоящее время большинство применений распознавания образов относится не к опознанию изображений, а к решению сложных задач классификации, прогнозирования, идентификации и т.п., до сих пор исследователи используют антропоморфные термины, пришедшие в эту область искусственного интеллекта из пионерских работ кибернетиков, пытавшихся создать умных роботов – искусственных моделей *homo sapiens*. В 1950-е годы, после признания искусственного интеллекта самостоятельной отраслью науки, произошло разделение исследований в этой области на два основных направления: нейрокибернетику и кибернетику “черного ящика”. *Нейрокибернетика* основана на идее, что единственный объект, способный мыслить, – это человеческий мозг, поэтому любое “мыслящее” устройство должно каким-то образом воспроизводить его структуру. В основу кибернетики “черного ящика” был положен иной принцип: не имеет значения, как устроено “мыслящее” устройство, главное, чтобы на заданные входные воздействия оно реагировало так же, как человеческий мозг. Следует отметить, что в настоящее время стали заметны тенденции к объединению этих направлений вновь в единое целое. Тем не менее следствием упомянутого выше разделения и является использование различных систем понятий и терминов, отождествление которых представляет существенные трудности.

Проблема распознавания образов включает решение трех основных задач:

- автоматическая классификация (или распознавание образов без обучения (без поощрения), кластер-анализ, таксономия и т.д.);
- поиск наиболее важных для классификации параметров (признаков);
- обучение ЭВМ распознаванию образов.

Введем некоторые определения. Пусть имеется таблица экспериментальных данных, подлежащих анализу (табл. 5). Каждая строка этой таблицы соответствует описанию *объекта*. Примерами объектов могут быть оксидные системы, химические соединения и т.д.

*Образ* – множество (класс) любых объектов, объединенных общими свойствами. Например, образом могут быть: класс эвтектических тройных систем, класс двойных систем с образованием соединений определенного состава или класс соединений с кристаллической структурой типа шпинели и т.п. *Обучение ЭВМ* – процесс модификации параметров классифицирующей системы на основе использования экспериментальных данных (см. табл. 5) с целью улучшения качества классификации. Задачу обучения

Таблица 5. Таблица экспериментальных данных

$X_1$	$X_2$	.....	$X_M$	$Y$
$x_{11}$	$x_{21}$	.....	$x_{M1}$	$y_1$
$x_{12}$	$x_{22}$	.....	$x_{M2}$	$y_2$
.....	.....	.....	.....	.....
$x_{1N}$	$x_{2N}$	.....	$x_{MN}$	$y_N$

ЭВМ можно трактовать как задачу построения многомерного классифицирующего правила на основе анализа экспериментальных данных (*обучающей выборки*). Последняя включает в себя описание объектов в виде табл. 5 с указанием принадлежности объекта к тому или иному классу (образу), которая дана в столбце целевого свойства  $Y$ . *Прогнозирование* – процесс применения найденного при обучении многомерного классифицирующего правила для определения принадлежности к тому или иному классу нового  $i$ -го объекта, для которого известен только набор свойств  $x_i$  и неизвестно значение  $y_i$ . *Признаки* – свойства, по значениям которых объекты объединяются в классы.

С использованием введенных определений далее можно сформулировать сущность всех трех приведенных выше задач распознавания образов.

### 2.3.1. Автоматическая классификация

Проблема автоматической классификации заключается в поиске классифицирующих правил для разделения множества объектов, принадлежащих к неизвестным классам, на конечное число классов. В этом случае известны только значения свойств  $X$  объектов и неизвестны значения целевого параметра  $Y$  (см. табл. 5). Необходимость автоматической классификации (кластер-анализа) возникает в тех случаях, когда классы объектов не заданы и неясна структура данных. Агрегирование особенно больших массивов многомерной информации позволяет получить первичную информацию о структуре данных.

Алгоритмы автоматической классификации особенно чувствительны к нарушению *гипотезы компактности*, выполнение которой является основным предположением правильного решения всех трех типов задач распознавания образов, указанных выше. Для пояснения используем геометрический подход к объяснению задачи распознавания образов. Он заключается в следую-

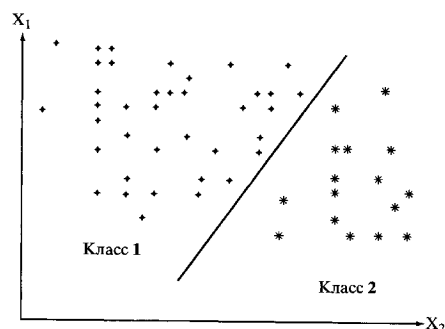


Рис. 22. Пример кластер-анализа для двух классов и двух признаков

щем. Пусть каждый объект определяется значениями  $M$  параметров (см. табл. 5). Тогда в  $M$ -мерном пространстве параметров  $X$  каждому  $i$ -му объекту будет соответствовать точка  $x_i$  с координатами  $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iM})$ . Множеству  $N$  объектов соответствует множество точек в многомерном пространстве признаков компактные  $m$  "сгустков" – кластеров ( $m \geq 2$ ). При автоматической классификации на основе анализа расположения точек в пространстве  $X$  нужно установить факт наличия компактных кластеров и их число (если оно заранее неизвестно), а также сконструировать гиперповерхность или набор гиперповерхностей, которые разделяли бы их таким образом, чтобы с достаточно высокой вероятностью они разделяли и последующие точки из этих образов.

В настоящее время разработано множество алгоритмов, решающих задачу автоматической классификации. Наиболее удачная, с нашей точки зрения, систематизация алгоритмов этого типа приведена Дорофеевым в обзоре [329]. Он разделил алгоритмы распознавания образов без обучения на три типа: эвристические, вариационные и статистические. Естественно, что такая систематика, как и любая классификация, разработанная человеком, не является абсолютно точной и всеобъемлющей.

К многочисленному классу *эвристических* относятся алгоритмы, основанные на интуитивных соображениях о выделении классов в параметрическом пространстве  $X$ . Один из наиболее интересных классов алгоритмов этого типа основан на методе

потенциальных функций. К этой группе относятся алгоритмы “Индексация I” [328–330], “Индексация II” [328, 330], “Переиндексация” [328, 330], “Объединение”, “Спектр” [328–330] и т.п. В основе таких алгоритмов лежит идея, близкая к определению потенциала в физике. При этом потенциал определяется для любой точки пространства и зависит от расположения источника. В качестве функции принадлежности объекта к классу используют “потенциальную функцию” – монотонно убывающую функцию расстояния.

В другом алгоритме – алгоритме Боннера [329, 345] – в качестве меры близости между точками в многомерном пространстве признаков используют расстояние по Хэммингу, которое определяется как число несовпадений значений соответствующих признаков объектов, заданных двоичными кодами. Точки считаются близкими, если расстояние между ними (по Хэммингу) больше некоторого порога. В начале процедуры случайно выбирают или задают  $k$  точек-эталонов и каждую точку  $x_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) кодируют двоичным кодом из  $k$  символов, причем  $j$ -й символ соответствует  $j$ -му эталону и равен 1, если точка  $x_i$  близка к  $j$ -му эталону, и 0 – в противном случае. Основным недостатком алгоритма является неопределенность выбора точек-эталонов.

Другую группу составляют так называемые алгоритмы с поиском моды [329, 332, 349]. К ним, в частности, относятся алгоритмы типа “ФорЭль” [325, 341, 345]. В этих алгоритмах выделение кластеров точек производится при помощи нахождения мод (локальных максимумов) функции плотности распределения точек в пространстве  $X$ , причем к одной и той же группе (классу) относятся все точки, расположенные в некоторой окрестности соответствующей моды. Основным недостатком рассматриваемых алгоритмов является неопределенность выбора размеров окрестностей мод.

Упомянутые выше эвристические алгоритмы автоматической классификации не исчерпывают всего множества алгоритмов этого типа. Задание различных мер близости, разнообразные стратегии поиска разделяющих гиперповерхностей и другие эвристические “хитрости”, многие из которых имеют аналогию с поведением человека, обеспечивают многообразие семейства эвристических алгоритмов.

Дальнейшее развитие методологии автоматической классификации было связано с формализацией интуитивных представлений о разделении компактных групп точек. *Вариационный подход* к решению задач автоматической классификации осно-

ван на рассмотрении некоторого функционала, зависящего от разделения точек на классы, экстремум которого достигается на “хороших” в интуитивном смысле разбиениях.

Работы, посвященные вариационным методам решения задачи автоматической классификации, можно разделить на две группы [329]. Первая связана с точной постановкой задачи классификации для случая конечного числа точек  $x_1, x_2, \dots, x_N$  [330, 352–355, 358]; вторая группа работ [330, 352, 356–358] – для случая, когда последовательность  $x_1, x_2, \dots, x_N, \dots$  может расти до бесконечности. В первом случае, вообще говоря, всегда существуют алгоритмы экстремизации любого функционала. Во втором случае задача выбора функционала является нетривиальной и поэтому возникают большие трудности при построении процедуры минимизации каждого конкретного функционала. Кроме того, в связи с тем, что последовательность  $x_1, x_2, \dots, x_N, \dots$  может быть бесконечной, для экстремизации функционала допустимы только рекуррентные алгоритмы [329]. Вид некоторых конкретных функционалов можно найти в специальных работах, ссылки на которые указаны выше.

Значительный вклад в разработку вариационных алгоритмов внес Я.З. Цыпкин [357, 358]. Именно он разработал первую обобщенную схему алгоритмов поиска разделяющей гиперплоскости для случаев автоматической классификации и обучения ЭВМ, отметив, что все они отличаются друг от друга только видом функционалов, экстремум которых достигается на одной и той же решающей функции [337, 357, 358]. Позже Ю.И. Журавлев развил теоретические положения, создав алгебраический подход к задачам распознавания образов [351]. Он рассматривал множество алгоритмов распознавания образов (с обучением и без обучения) как алгебру. Операции этой алгебры обладают набором свойств, позволяющих детально определить множество распознающих алгоритмов. Основная идея алгебраического подхода состоит в использовании для синтеза экстремальных по качеству алгебраических замыканий (или расширений) изначально эвристических моделей, т.е. параметрических семейств алгоритмов [351].

*Статистические методы* основаны на предположении о том, что изучаемая совокупность объектов представляет собой случайную выборку из генеральной совокупности, описываемой некоторым законом распределения. Этот подход к решению задач кластер-анализа основан на использовании классических статистических методов разделения смеси распределений, выделения сигнала на фоне помех, проверки гипотез.

Наиболее разработаны алгоритмы для разделения смеси объектов, подчиняющихся нормальному распределению. Известны алгоритмы, оценивающие неизвестные параметры гауссовых распределений (средние и дисперсии) [329, 343, 349, 352, 359] (например, метод моментов), использующие методы максимума правдоподобия или минимума  $\chi^2$  [329, 331, 338, 343, 359] и т.д. С помощью метода моментов можно решить задачу разделения смеси распределений, отличных от нормальных: биномиальных, Пуассона, Вейбула, экспоненциальных и т.д. [329].

Множество алгоритмов разделения смеси распределений основано на использовании правила Байеса в качестве разделяющей функции [329, 331, 337, 338, 343, 347, 349, 352, 359]. При байесовом подходе необходимо знать аналитический вид и параметры функций плотности вероятностей для классов. Как правило, в реальных задачах исходят из предположения, что для классов выполняется нормальное распределение относительно их среднего по классу. Следовательно, необходимо знать средние значения и матрицы ковариации классов, а также минимизировать функции потерь, учитывающие последствия ошибочной классификации. Следует отметить, что в случае нормального распределения правило Байеса дает оптимальную разделяющую функцию, однако методы расчета байесовых разделяющих функций очень громоздки, особенно при большом числе классов [154, 329]. Помимо громоздкости вычислительных процедур, область применения статистических алгоритмов ограничена тем, что эти методы предполагают известными условные плотности вероятности.

Следует отметить, что разделение алгоритмов автоматической классификации на эвристические, вариационные и статистические условно. Например, алгоритмы метода потенциальных функций могут быть рассмотрены как процедуры Роббинса–Монро метода стохастической аппроксимации, минимизирующие некоторые функционалы [331, 334]. Процедуры минимизации функции потерь также можно трактовать с позиции вариационного подхода [331, 333].

В последние годы задачи кластер-анализа успешно решают с использованием нейросетей [380, 381], которые будут рассмотрены ниже.

Опыт применения рассмотренных методов для анализа химической информации показал, что их можно использовать в качестве средства предварительной обработки данных с целью выявления структуры анализируемой предметной области. Для этого особенно эффективны, так называемые, структурные методы, представляющие собой сочетание факторного анализа (класси-

фикации параметров по степени линейной корреляционной связи) и кластер-анализа объектов в каждом классе параметров [360, 361]. Существенным недостатком методов автоматической классификации является сложность интерпретации результатов в плане отождествления обнаруженных компьютером кластеров с существующими классами и понятиями, а также зависимость результатов автоматической классификации от набора признаков и содержания анализируемой выборки данных. Наиболее интересные применения этих методов в химии связаны с автоматизацией обработки спектральной информации [154], с “переоткрытием” Периодического закона Д.И. Менделеева [325], с поиском компонентов сплавов [382].

### 2.3.2. Обучение ЭВМ распознаванию образов

Задача распознавания образов с обучением формулируется следующим образом. Пусть задано пространство параметров  $X$ . Известно, что оно содержит фиксированное число областей  $m$  (для простоты  $m = 2$ ), границы которых не определены, и нет правил определения принадлежности точки к той или иной области. В ходе обучения предъявляются точки, случайно выбранные из этих областей (обучающая выборка, см. табл. 5) и сообщается информация о том, к какой области эти точки принадлежат. Цель обучения – построить поверхность, которая разделяет не только имеющиеся, но и все остальные точки, принадлежащие этим областям. Иначе говоря, требуется на основе обучения построить разделяющую функцию  $f(x)$ . Дальнейшая цель обучения заключается в интерполяции и экстраполяции имеющихся данных относительно выборки небольшого объема из некоторого множества объектов на все множество.

В литературе не найдено достаточно удовлетворительной классификации методов распознавания образов с обучением. В настоящей монографии мы придерживаемся схемы, использованной в работе Б.А. Головкина [339], который классифицировал методы решения задач распознавания с обучением по виду разделяющей поверхности на линейные, кусочно-линейные и нелинейные.

Методы обучения, приводящие к построению линейных и кусочно-линейных классификаторов [157, 158, 160, 161, 164, 165, 167, 325, 328, 331, 332, 337, 339, 345, 349, 362], направлены на поиск разделяющей поверхности в виде гиперплоскости (рис. 23) или в виде участков гиперплоскостей (рис. 24). Использование линейной разделяющей функции эффективно, если интуитивно

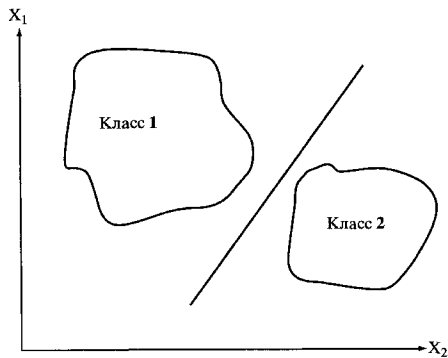


Рис. 23. Пример линейной разделяющей функции для двух классов и двух признаков

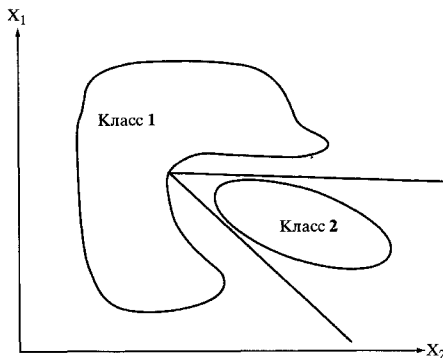


Рис. 24. Пример кусочно-линейной разделяющей функции для двух классов и двух признаков

ясно, что граница между областями в  $M$ -мерном пространстве признаков не очень сложная. Если же такая граница достаточно сложная (в пределах выполнения гипотезы компактности), то целесообразно применять кусочно-линейные разделяющие функции. В последнем случае иногда рекомендуется использовать не-

линейные методы обучения распознаванию образов [325, 331, 334, 343]. В этих методах обычно применяют квадратичные или более сложные разделяющие функции. Переход от гиперплоскости к гиперповерхности требует значительного увеличения объема обучающей выборки и машинного времени, однако редко ведет к результатам лучшим, чем при использовании, например, кусочно-линейных методов. Более того, можно линейаризовать признаковое пространство, выбрав в качестве координатных осей функции от исходных признаков, и далее применять линейные методы. Поэтому в настоящем обзоре мы не рассматриваем методы, связанные с построением нелинейных разделяющих поверхностей.

В рамках геометрического подхода к проблеме распознавания каждый объект представляет собой точку в  $M$ -мерном пространстве признаков. Пусть  $x_i$  – вектор-строка, соответствующая описанию  $i$ -го объекта ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) (см. табл. 5). Линейная разделяющая функция для двух классов объектов будет иметь следующий вид [362]:

$$f(x) = x_i \cdot \omega - \theta,$$

где  $\omega$  – нормированный весовой вектор (или направляющий вектор), каждая компонента которого характеризует относительный вклад каждого признака в классификацию;  $\theta$  – порог. Граница между областями имеет вид гиперплоскости

$$x_i \cdot \omega - \theta = 0.$$

Процесс обучения сводится к нахождению матрицы  $\omega$  и порога  $\theta$ . Задача распознавания в случае двух классов заключается в определении знака неравенства в формуле

$$x_i \cdot \omega \leq \theta.$$

В случае кусочно-линейных разделяющих поверхностей используют набор решающих функций [362]:

$$x_i \cdot \omega_p - \theta_p = 0,$$

где  $p$  – число гиперплоскостей.

Существует множество подходов и алгоритмов обучения ЭВМ. Однако поиск алгоритма, наиболее подходящего для решения задач определенного типа, осуществляется, как правило, методом “проб и ошибок”. На основе опыта применения методов распознавания образов можно сформулировать ряд требований к

алгоритму обучения ЭВМ. При выполнении этих требований решение химических задач наиболее эффективно.

Программа обучения распознаванию образов помимо высокой точности при решении химических задач и удобного интерфейса должна обеспечивать для пользователей возможности анализа больших объемов данных; определения качественных классифицирующих закономерностей при анализе малых обучающих выборок; автоматического исключения неинформативных свойств; работы в условиях слабого выполнения гипотезы компактности; быстрого обучения; быстрого прогнозирования; работы с пропусками в некоторых значениях свойств; работы с качественными свойствами (т.е. со свойствами, которые нельзя выразить в виде числа).

Кратко рассмотрим некоторые алгоритмы решения задачи распознавания образов с обучением с учетом выдвинутых требований.

#### 2.3.2.1. Статистические методы

В статистических алгоритмах задача сводится к известной проблеме восстановления распределений, в основном, нормальных (*параметрические методы*). В этом случае используют разнообразные методы, например, максимума правдоподобия или методы, основанные на правиле Байеса в качестве разделяющей функции. Если вид плотностей распределений вероятностей, которым подчиняются объекты обучающей выборки, неизвестен, то получение в аналитическом виде разделяющей гиперплоскости, обеспечивающей минимальную ошибку разделения объектов разных классов, невозможно. В этом случае используют *непараметрические* статистические методы, в частности дискриминантный анализ [363, 364]. С его помощью удастся найти такое направление, для которого проекции векторов одного класса расположены как можно дальше от проекций векторов другого класса, а разброс проекций внутри каждого класса минимален. Иногда к непараметрическим методам относят все алгоритмы обучения ЭВМ, не содержащие предположений о виде статистических распределений.

Помимо упомянутых выше трудностей применения статистических методов, их существенным недостатком является необходимость больших объемов обучающих выборок (особенно при построении кусочно-линейных разделяющих границ), невозможность работы с пропусками в значениях признаков и принципиальное отсутствие средств обработки качественных признаков.

#### 2.3.2.2. Эвристические методы

Особенностью статистических алгоритмов является то, что объекты обучающей выборки рассматривают одновременно. В эвристических алгоритмах, объекты для обучения, как правило, поступают на вход компьютера не все сразу, а по одному, а весовой вектор изменяется от шага к шагу. В отличие от статистических методов в этом алгоритме не делается никаких предположений о виде распределения, которым подчиняются объекты. Если обучающая выборка разбита на классы правильно, то получающаяся вероятность ошибки мало отличается от ошибки байесова решающего правила.

Рассмотрим типичный пример эвристических алгоритмов обучения ЭВМ распознаванию образов – **алгоритм с исправлением ошибки** [331, 332]. Пусть объекты обучающей выборки принадлежат к классам А и В. В процессе работы алгоритма с исправлением ошибки все объекты обучающей выборки последовательно предъявляют компьютеру. После того, как обучающая совокупность будет исчерпана, ее предъявляют снова в том же порядке. При этом веса на  $(j + 1)$ -ом шаге изменяются следующим образом:

$$\begin{cases} \omega_{j+1} = \omega_j + x_j, & \text{если } \omega_j \cdot x_j \leq \theta \text{ и } x_j \in A \\ \omega_{j+1} = \omega_j - x_j, & \text{если } \omega_j \cdot x_j \geq \theta \text{ и } x_j \in B \\ \omega_{j+1} = \omega_j & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Таким образом, весовой вектор изменяется, если на данном шаге объект ошибочно отнесен не к тому классу. В начале обучения  $\omega_0$  могут принимать любые удобные величины, например, разность средних значений для объектов разных классов

$$\omega_0 = \mu_A - \mu_B.$$

Значение порога находят следующим образом: увеличивают размерность пространства объектов на единицу, а соответствующую компоненту всех исходных векторов приравнивают единице. Вес, соответствующий этой новой компоненте, и будет порогом.

Рассмотренный алгоритм в полной мере не удовлетворяет ни одному требованию, сформулированному выше (см. раздел 2.3.2), кроме возможности быстрого прогнозирования. Тем не менее алгоритмы с исправлением ошибки и подобные ему широко используют для обучения ЭВМ, так как было показано, что

этот метод поиска разделяющих плоскостей аналогичен нахождению возможных решений в хорошо разработанных алгоритмах линейного программирования [158, 339, 362]. Однако точные методы линейного программирования неприменимы при большой размерности задач [339].

Одним из широко используемых методов обучения ЭВМ распознаванию образов является **метод потенциальных функций** [328, 334]. Цель метода потенциальных функций – найти такую функцию  $f(\mathbf{x})$ , определенную в пространстве  $\mathbf{X}$ , которая в случае непересекающихся областей положительна для всех объектов  $\mathbf{x}$  из класса А, отрицательна для всех объектов из класса В и произвольна (или равна нулю) во всем остальном пространстве. Основное предположение в этом методе заключается в том, что существует по крайней мере одна достаточно “гладкая” функция, которую можно разложить в конечный ряд по некоторой ортонормированной системе функций

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^m \omega_i \psi_i(\mathbf{x}).$$

После этапа задания системы функций следует этап преобразования разделяющей гиперповерхности  $f(\mathbf{x}) = 0$  в гиперплоскость

$$\sum_{i=1}^m \omega_i z_i = 0.$$

На этом этапе  $M$ -мерное пространство объектов  $\mathbf{X}$  преобразуется в  $m$ -мерное “спрямляющее” пространство  $\mathbf{Z}$ . При этом новыми координатами объекта  $\mathbf{x}$  являются  $z_1, z_2, \dots, z_m$ , где

$$z_m = \psi_i(\mathbf{x}).$$

В новом пространстве  $\mathbf{Z}$  для поиска весовых коэффициентов  $\omega$ , может быть применен любой простейший алгоритм, например, рассмотренный выше алгоритм с исправлением ошибок [365]. Коррекция функции  $f(\mathbf{x})$ , вносимая на каждом шаге неправильного отнесения объекта  $\mathbf{x}$  обучающей выборки, сводится к прибавлению (или вычитанию) к уже существующему потенциалу, так называемой потенциальной функции

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{k+1}) = \sum_{i=1}^m \psi_i(\mathbf{x}) \cdot \psi_i(\mathbf{x}_{k+1}),$$

где  $k$  – число шагов.

Если разделяющая функция  $f(\mathbf{x})$  сильно изогнута в пространстве  $\mathbf{X}$  и в соответствии с этим  $m$  велико, то функции  $K$  представляют собой положительные и отрицательные “пики”, расположенные над неправильно классифицированными точками. Функции  $K$  имеют вид более пологих “холмов”, когда разделяющая функция очень гладкая. Если обучающая выборка не очень велика, то при практических вычислениях часто обходятся без перехода к спрямляющему пространству и в качестве потенциала выбирают некоторые функции, например такие

$$[1 + \alpha \cdot d^2(\mathbf{x}, \mathbf{y})]^{-1},$$

$$\frac{\sin \alpha \cdot |\mathbf{x} - \mathbf{y}|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|},$$

где  $\alpha$  – некоторая заранее заданная постоянная;  $d^2$  – эвклидово расстояние между точками  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$ .

Наш опыт применения метода потенциальных функций не позволяет рекомендовать его для решения химических задач. К недостаткам этого метода с учетом рассмотренных выше требований (см. раздел 2.3.2) можно отнести следующие: невозможность автоматического исключения неинформативных свойств; метод пригоден только для описания достаточно простых границ между классами; метод непригоден для работы с пропусками некоторых значений свойств и с качественными признаками.

В настоящее время простейшие алгоритмы распознавания образов с обучением и без (дискриминантный анализ, метод  $k$ -ближайших соседей и т.п.) являются традиционным атрибутом всех пакетов программ анализа данных. В частности, они включены в наиболее мощные и распространенные статистические пакеты: SAS (SAS Institute)\*, SPSS (SPSS Inc.), STATGRAPHICS, STATISTICA (StatSoft, Inc.), STADIA и др. В системе Gene-Hunter (Ward Systems Group) объединены генетические алгоритмы [380], в том числе используемые в распознавании образов. Пакеты KATE tools (Acknosoft, Франция), Pattern Recognition Workbench (Unica, США) и MasterMiner (Zaptron, США) включают алгоритмы, основанные на методе  $k$ -ближайших соседей. Кластер-анализ с использованием деревьев решений является основой пакетов data mining: See5/C5.0 (RuleQuest, Австралия), Clementine (Integral Solutions, Великобритания), SIPINA (University of Lyon, Франция), IDIS (Information

\* В скобках указана организация-разработчик.



Discovery, США), KnowledgeSeeker (ANGOSS, Канада). Алгоритм Бонгарда “Кора” [371] является ядром системы WizWhy фирмы WizSoft. Система data mining “PolyAnalyst”, включающая, помимо пакетов статистического анализа, алгоритмы распознавания образов, разработана российской компанией “Megaruter Intelligence”. Российская фирма “РЕШЕНИЯ” совместно с ВЦ РАН разработала пакет программ распознавания образов “Распознавание” [383]. Рынок пакетов анализа данных является динамичным в отношении изменения инструментальных средств и количества предлагаемых систем и емким в плане роста числа потребителей. Тем не менее следует отметить, что все перечисленные выше универсальные пакеты содержат, как правило, самые простые алгоритмы распознавания образов, предназначенные для разделения компактных образов в условиях достаточно представительных выборок для анализа. Как показал опыт применения методов распознавания образов, не существует универсальных алгоритмов, и проблема выбора наилучшего алгоритма для решения задач определенного типа в конкретной предметной области, как правило, является одной из наиболее сложных и неформализуемых.

### 2.3.2.3. Методы нейрокибернетики

Нейрокибернетика основана на гипотезах о структуре человеческого мозга и механизмов процессов мышления. Нейрофизиологи установили, что мозг состоит из  $\sim 10^{21}$  связанных между собой и взаимодействующих нервных клеток – нейронов. Поэтому специалисты в области нейрокибернетики пытаются разработать в программном или программно-аппаратном виде элементы, аналогичные нейронам, а затем объединить их в специальные системы. Эти системы называют *искусственными нейронными сетями* или *нейросетями*.

Элементарная единица нейросетей – *искусственный нейрон* (или просто *нейрон*) – задается совокупностью своих входов, весами последних, функцией состояния и функцией активации [380]. Функция состояния описывает состояние нейрона в зависимости от значений его входов, весов входов и предыдущих состояний. Функция активации определяет выходной сигнал нейрона в зависимости от его состояния.

Нейронная сеть представляет собой ациклический или циклический граф. Вид графа является одним из классификационных признаков нейросети, разделяющих последние на сети с прямыми связями (рис. 25), с перекрестными связями (рис. 26) и с обратными

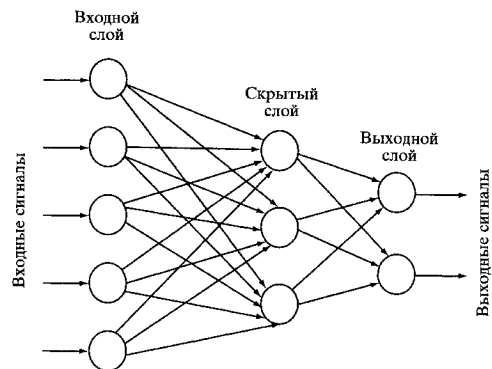


Рис. 25. Пример нейронной сети с прямыми связями [380]

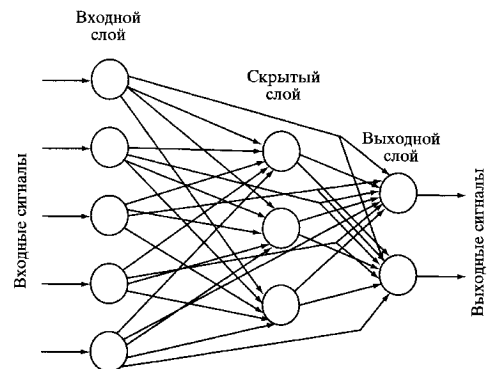


Рис. 26. Пример нейронной сети с перекрестными связями [380]

(рис. 27) связями. Число скрытых слоев (слоев примеров) может быть любым.

Нейронные сети – универсальный аппарат для задания алгоритмов, так как можно использовать нейроны с различными функциями состояния и активации, двоичными, целочисленными

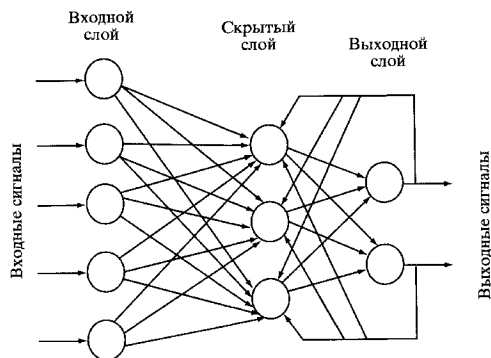


Рис. 27. Пример нейронной сети с обратными связями [380]

и другими значениями весов и входов [366, 380]. В связи с этим помощью нейросетей можно решать не только плохо формализуемые задачи обучения ЭВМ, классификации, ассоциативно-запоминания, но и хорошо формализуемые задачи математической физики или квантовой механики.

Упрощенную схему функционирования нейрона можно представить следующим образом [155, 380]. На вход нейрона поступает некоторый сигнал  $s_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ), значение которого является входом нейрона. Функция состояния Net будет

$$\text{Net} = s_1 w_1 + s_2 w_2 + \dots + s_m w_m,$$

где  $w_i$  – веса входов.

Выходной сигнал нейрона формируется с помощью какой-либо нелинейной функции активации (пороговой, сигмоидной, гиперболического тангенса, арктангенса и т.д.). Далее этот сигнал используется в качестве входа для других нейронов. Тип организации связей между нейронами определяет архитектуру сети. Модификацию сети осуществляют с помощью настройки параметров. Главными параметрами являются веса, начальные значения которых обычно задают произвольно. Настройку параметров, приводящую к желаемому поведению сети, называют обучением сети [155]. Такой, как правило, длительный процесс носит итерационный характер. При этом на каждом шаге итерации выходы сети сравнивают со значениями целевого вектора

обучающей выборки. При обнаружении различия между ними вносят поправки в весовые множители. Процесс обучения заканчивается, когда выходные значения совпадают со значениями целевого вектора обучающей выборки.

Существуют различные стратегии обучения сетей. При обучении по правилу Хебба [367] при подаче очередного объекта обучающей выборки на вход сети веса всех связей корректируются одновременно и независимо друг от друга. При обучении по правилу Кохонена [368] в каждом слое сети изменяются веса только одного “наилучшего” нейрона, у которого веса входов признаются наиболее близкими к значениям выходов нейронов предыдущего слоя, поступающим на соответствующие входы. В сетях с обратной связью Хопфилда [369] используют, так называемую, функцию энергии сети. Ввиду того, что сеть имеет обратные связи, которые передают выходы сети на ее входы, состояние сети задается выходами нейронов. Устойчивые состояния сети, которые достигаются коррекцией весов, соответствуют минимумам функции энергии связи. Симметричная рекуррентная сеть, реализуемая в машине Больцмана, является вариантом сети Хопфилда, нейроны которой имеют значения выходов 1 и -1. Обучение по правилу Больцмана происходит в соответствии с модифицированным алгоритмом с исправлением ошибки (см. раздел 2.3.2.2) [366, 380].

Следует отметить, что в отличие от рассмотренных выше статистических, вариационных и прочих алгоритмов обучения нейронные сети запоминают не границы между классами или отдельные эталонные точки разных образов, а целиком области, принадлежащие одному классу объектов. В ходе распознавания (прогнозирования) нейросеть относит к той или иной области каждый новый объект, введенный на ее входы в виде совокупности значений признаков.

Несмотря на то, что в нейронных сетях реализуются параллельная обработка и ассоциативное запоминание информации (свойство нейроподобных структур восстанавливать хранящуюся в них информацию по ее части), которые обычно ускоряют процесс обработки данных, одним из недостатков использования нейросетей в распознавании образов является очень большое время обучения сети, а также сложность подбора оптимальной архитектуры нейросети для решения конкретных задач [380]. В связи с этим в последние годы применяют модели коллективов (ансамблей) нейросетей, в рамках которых объединяют несколько нейронных сетей и используют их совместно для решения общей задачи [161, 370, 380].

Другим недостатком нейросетей является необходимость иметь очень большой объем обучающей выборки. При этом даже обученная нейронная сеть представляет собой “черный ящик”. Знания, зафиксированные как веса нескольких сотен межнейронных связей, не поддаются анализу и интерпретации человеком.

Следует отметить, что в последнее десятилетие резко возрос интерес к нейрокибернетике. В настоящее время существует множество пакетов программ, реализующих нейросетевые методы [380, 381]: BrainMaker фирмы Loral Space, OWL фирмы HyperLogic, The All Trilogy фирмы Ward Systems Group, Neural Connection фирмы SPSS, Inc., Statistica: Neural Networks фирмы StatSoft, Inc. и т.д. Разработаны также специализированные нейрокомпьютеры в виде интегральных схем, в которые вводится заранее определенная структура нейронной сети, или в виде универсальных программируемых сопроцессоров к вычислительным машинам, на которых можно реализовать любую модель нейронной сети.

Нейросети позволяют сравнительно легко найти классифицирующие закономерности в больших объемах данных и получить хорошие результаты классификации в случае больших обучающих выборок. Вопрос автоматического исключения неинформативных свойств решается путем настройки весов. Нейронные сети не столь чувствительны к нарушению гипотезы компактности, как, например, алгоритмы дискриминантного анализа, так как запоминают не границы классов, а их области. Процесс прогнозирования с использованием обученной нейросети происходит достаточно быстро. Нейронные сети позволяют работать с пропусками в некоторых значениях свойств и с качественными свойствами. Опыт использования нейронных сетей в химии свидетельствует о высокой точности решения химических задач [63–66, 161–163]. Наиболее существенным недостатком нейросетей, осложняющим их применение в системах реального времени, является длительное обучение сети.

#### 2.3.2.4. Методы обучения ЭВМ процессу формирования понятий на основе растущих пирамидальных сетей

С тех пор, как методы распознавания образов стали использоваться в химии, нами были протестированы десятки алгоритмов обучения ЭВМ и кластер-анализа. Все эти алгоритмы успешно применяли для решения задач прогнозирования и автоматической классификации в разных областях: для распознавания изображений [360], в социально-экономических исследованиях [361],

медицинской диагностике [372, 373] и т.д. Однако их применение для компьютерного конструирования неорганических соединений не дало удовлетворительных результатов. Причина неудач – сложность периодических зависимостей между свойствами химических соединений и образующих их элементов. Результатом тестирования различных программ распознавания стала разработка набора требований к алгоритмам обучения ЭВМ, приведенного выше (см. раздел 2.3.2). Наиболее полно требованиям удовлетворяют методы, основанные на использовании растущих пирамидальных сетей [160, 164, 165, 167, 374, 375], разработанные в Институте кибернетики НАН Украины под руководством профессора В.П. Гладуна. Уже более 30 лет мы успешно применяем эти методы для компьютерного конструирования неорганических соединений. Рассмотрим подробнее основные принципы функционирования систем обучения ЭВМ на основе растущих пирамидальных сетей [160, 164, 165, 167].

Введем некоторые определения.

*Пирамидальной сетью* называют ациклический ориентированный граф, в котором нет вершин, имеющих одну заходящую дугу (рис. 28–30).

Вершины, не имеющие заходящих дуг, называют *рецепторами*, остальные вершины – *концепторами*. Как правило, рецепторам соответствуют некоторые дискретные значения признаков объектов (например, свойств химических элементов, образующих соединение). Подграф пирамидальной сети, включающий вершину *a* и все вершины, от которых имеются пути к вершине *a*, называют *пирамидой* вершины *a*. Вершины, входящие в пирамиду вершины *a*, образуют ее *субмножество*. Множество вершин, к которым имеются пути от вершины *a*, называется ее *супермножеством*. В субмножестве и супермножестве вершины выделяют *0-субмножество* и *0-супермножество*, включающие те вершины, которые непосредственно связаны с рассматриваемой вершиной *a*.

В начальном состоянии сеть включает только рецепторы. Концепторы появляются в процессе работы алгоритма построения сети. При вводе признакового описания объекта рецепторы, соответствующие значениям признаков или группе признаков, входящим в описание, переводятся в состояние возбуждения. Возбуждение распространяется по сети, если она уже существует (т.е. количество введенных объектов больше двух). Концептор переводится в состояние возбуждения, если возбуждены все вершины его 0-субмножества. Рецепторы и концепторы сохраняют

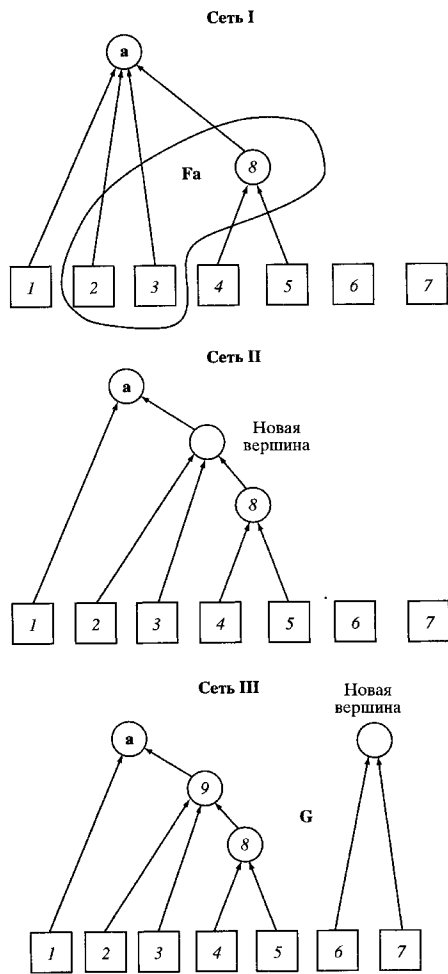


Рис. 28. Построение пирамидальной сети [165]

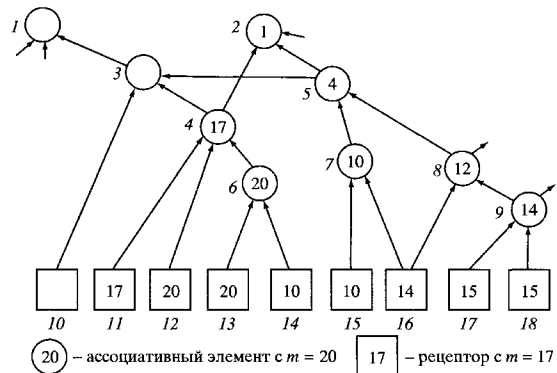


Рис. 29. Правило B1 алгоритма формирования понятий

состояние возбуждения в течение выполнения всех операций достройки сети.

*Понятие* – обобщенная информация о множестве объектов, представленных наборами значений признаков, которая отображает характерные для этого множества логические отношения между отдельными значениями признаков и является достаточной для распознавания (с помощью некоторого правила) объектов, принадлежащих множеству, от объектов, не принадлежащих ему. Как и в случае нейронных сетей, растущие пирамидальные сети описывают не границы классов, а области объектов, принадлежащие к определенным классам, – *объемы понятий*.

Понятие в этих методах искусственного интеллекта рассматривается с позиций философии, а именно как некоторое обобщение класса объектов в терминах их существенных признаков [340, 377]. *Формирование понятий* может интерпретироваться как процесс поиска закономерностей, свойственных множествам объектов.

Пусть  $F_a$  – подмножество возбужденных вершин 0-субмножества вершины  $a$ ;  $G$  – множество возбужденных вершин сети, не имеющих других возбужденных вершин в своих супермножествах (см. рис. 28).

Ввод новых вершин в сеть производится по следующим правилам [160, 164, 165, 167].

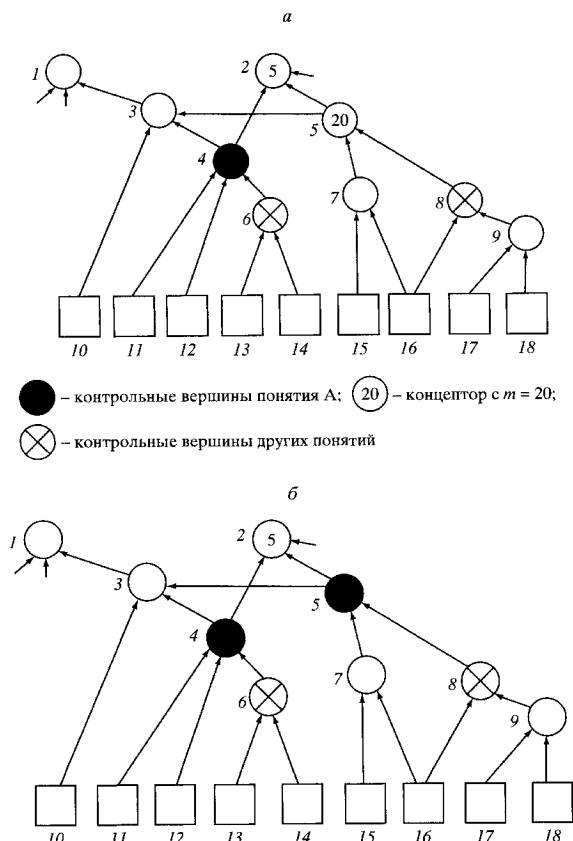


Рис. 30. Правило B2 алгоритма формирования понятий

**Правило A1**

Если вершина  $a$  не возбуждена и множество  $F_a$  содержит более одного элемента, то дуги, соединяющие вершины из множества  $F_a$  с вершиной  $a$ , ликвидируются, и в сеть вводится новый концептор, который соединяется заходящими дугами с вершинами множества  $F_a$  и исходящей дугой с вершиной  $a$ . Новая вершина находится в состоянии возбуждения.

Выполнение этого правила иллюстрируют сети I и II (рис. 28). Сеть II возникает после возбуждения в сети I рецепторов 2, 3, 4, 5.

Как следует из правила A1, условием ввода в сеть новой вершины является ситуация, когда некоторая вершина сети оказывается не полностью возбужденной (возбуждаются не все, но не менее двух вершин ее 0-субмножества). Новые вершины вводятся в субмножества не полностью возбужденных вершин.

После ввода всех новых вершин в сеть выполняется правило A2.

**Правило A2**

Если множество  $G$  содержит более одного элемента, к сети присоединяется новый концептор, который соединяется заходящими дугами со всеми вершинами множества  $G$ . Новая вершина находится в возбужденном состоянии.

Выполнение правила A2 иллюстрируют сети II и III (рис. 28). Сеть III возникает после возбуждения в сети II рецепторов 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Построение многослойных растущих пирамидальных сетей осуществляется последовательно по слоям. Для всех слоев, кроме первого, роль рецепторов выполняют вершины более низкого слоя, которые не получили исходящие дуги при его формировании.

Отметим некоторые свойства пирамидальных сетей. В зависимости от прикладной области, в которой будут использованы сети, рецептор может представлять значение признака, измеряемый или вычисляемый параметр, элементарный факт из описания ситуации, значения признаков химических элементов, симптом болезни, букву, слово и т.п. Концепторы объединяют значения признаков, характерные для нескольких объектов. Концепторы соответствуют описаниям объектов, ситуаций, реализации процессов или явлений, словам, фразам, а также пересечениям описаний.

Первый этап процесса формирования понятий завершается построением пирамидальной сети, представляющей описания объектов обучающей выборки. Сочетания признаков, выделенные на первом этапе, служат "заготовками", из которых на втором этапе формируется логическая структура понятия [160, 164, 165, 167].

Пусть имеется пирамидальная сеть, представляющая все объекты обучающей выборки  $L$ . Для формирования понятий  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , соответствующих множествам  $V_1, V_2, \dots, V_n$ , последовательно просматривают пирамиды всех объектов обучающей выборки. Вершины пирамиды в период ее просмотра считаются возбужденными. При просмотре пирамид в сети выделяют специальные вершины, с помощью которых должно осуществляться распознавание объектов из объема понятия. Их называют *контрольными вершинами* данного понятия и используют для распознавания объектов. При выборе контрольных вершин учитываются две характеристики вершин сети:  $\{m_1, m_2, \dots, m_n\}$ , где  $m_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) – число объектов объема понятия  $A_i$ , в пирамиде которых входит данная вершина;  $k$  – число рецепторов в пирамиде, соответствующей вершине (для рецепторов  $k = 1$ ). При просмотре пирамиды выполняются преобразования, в соответствии с приведенными ниже правилами.

#### Правило В1

*Если в пирамиде объекта из объема понятия  $A_i$  вершина, имеющая наибольшее  $k$  из всех вершин с наибольшим  $m_i$ , не является контрольной вершиной понятия  $A_i$ , то ее отмечают как контрольную вершину понятия.*

Это правило учитывает возможность существования среди возбужденных вершин нескольких вершин с одинаковым значением  $m_i$ , превышающим значение  $m_i$  всех других возбужденных вершин. Если в группе вершин, имеющих наибольшее  $m_i$ , значения  $k$  всех вершин равны, в качестве контрольной вершины понятия  $A_i$  отмечают любую из них.

Действие правила **В1** иллюстрирует рис. 29: при возбуждении пирамиды вершины 2 в качестве контрольной вершины выбирается вершина 6, так как она имеет наибольшее  $k$  из всех вершин, имеющих наибольшее  $m_i$  (6, 12, 13).

#### Правило В2

*Если в пирамиде объекта из объема понятия  $A_i$  есть контрольные вершины других понятий, не содержащие в своих супермножествах возбужденных контрольных вершин понятия  $A_i$ , в каждом из этих супермножеств вершину, имеющую наибольшее  $k$  из всех возбужденных вершин с наибольшим  $m_i$ , отмечают как контрольную вершину понятия  $A_i$ .*

В соответствии с правилом **В2** возбуждение пирамиды вершины 2 (рис. 30, а) при условии, что она представляет объект из объема понятия  $A_i$ , приводит к выделению в качестве контрольной вершины понятия  $A_i$  вершины 5 (рис. 30, б).

С помощью контрольных вершин осуществляется выделение наиболее характерных (имеющих наибольшее  $m_i$ ) сочетаний значений признаков, принадлежащих объектам из объема понятия, т.е. объектов заданных классов. Например, выделение вершины 8 (рис. 30) в качестве контрольной означает выделение сочетания значений признаков, соответствующих рецепторам 16, 17, 18.

Если при просмотре всех объектов обучающей выборки появилась хотя бы одна новая контрольная вершина, т.е. хотя бы один раз выполнялись условия, содержащиеся в правилах **В1** и **В2**, то осуществляется новый просмотр всех объектов обучающей выборки. Работа алгоритма заканчивается, если при очередном просмотре обучающей выборки не возникает ни одной новой контрольной вершины. Пирамидальную сеть, в которой определены процессы формирования понятий и связей, называют *растущей пирамидальной сетью*.

После формирования сети может быть применено следующее правило распознавания. Объект принадлежит к классу  $A_i$  (входит в объем понятия  $A_i$ ), если в его пирамиде имеются контрольные вершины понятия  $A_i$  и нет ни одной контрольной вершины какого-либо другого понятия, не содержащей возбужденных контрольных вершин понятия  $A_i$  в своем супермножестве. Если же это условие не выполняется ни для одного из понятий, объект считается неопределенным.

Доказано, что алгоритм является сходящимся для понятий любой сложности [160, 164, 165, 167].

Понятия, формируемые в результате работы алгоритма, представлены ансамблями контрольных вершин пирамидальной сети. Существует алгоритм, с помощью которого формируется описание понятия, представленного в пирамидальной сети, в виде логического выражения [165]. Например, понятие, представленное на рис. 30, б контрольными вершинами с "крестами", описывается следующим выражением:

$$(12 \wedge 13) \wedge \neg 11 \vee (16 \wedge 17 \wedge 18) \wedge \neg (14 \wedge 15).$$

Распознавание объектов по записи понятия в виде логического выражения можно выполнять, вычисляя значение логического выражения. Переменным, которые соответствуют значениям признаков, принадлежащим распознаваемому объекту, присваивают значение 1, остальным переменным – значение 0. Единичное значение ("истина") всего выражения означает, что объект входит в объем понятия, т.е. принадлежит к определенному классу. В понятии, которое формируется алгоритмом, отражены об-

щие существенные признаки объектов из объема понятия и логические связи между признаками, характерные для определенного класса. Объединительные признаки выделяются в результате выполнения правила **V1**. При выполнении правила **V2** выделяются разделительные признаки.

Реализация процесса формирования понятий в пирамидальной сети позволяет избежать больших переборов информации, в результате чего появляется принципиальная возможность проводить анализ значительных объемов данных.

Процесс формирования понятий можно проиллюстрировать, используя геометрический подход. Конъюнкции имен значений признаков описывают многомерные плоскости признакового пространства. Следовательно, каждой вершине сети с  $k$  рецепторами в своем субмножестве в  $s$ -мерном признаковом пространстве соответствует  $(s - k)$ -мерная плоскость, включающая все точки, представляющие объекты, при восприятии которых эта вершина возбуждается.  $(s - k)$ -Мерные плоскости, соответствующие контрольным вершинам понятия  $A_i$ , образуют *зону понятия*  $A_i$ .

Работа алгоритма формирования понятий заканчивается, когда при очередном просмотре обучающей выборки точки, представляющие объекты из объема любого из формируемых понятий, ни разу не попадают в зоны других понятий. После обучения объект считается принадлежащим объему понятия  $A_i$ , если точка, представляющая его в признаковом пространстве, входит хотя бы в одну зону этого понятия и не входит ни в одну из зон других понятий.

Таким образом, в результате работы алгоритма в признаковом пространстве из зон строится область для каждого из формируемых понятий, содержащая все точки, представляющие те объекты обучающей выборки, которые входят в объем понятия, и не содержащая ни одной точки, представляющей другие объекты обучающей выборки. Эта область аппроксимирует часть многомерного пространства, включающего точки из объема понятия. Аппроксимирующая область состоит из линейных элементарных областей (гиперплоскостей) и ограничивающая ее поверхность является кусочно-линейной. Следовательно, алгоритм осуществляет кусочно-линейное разделение объектов, входящих в объемы различных понятий.

Построение аппроксимирующей области понятия  $A_i$  состоит из двух процессов – грубого покрытия зонами понятия  $A_i$  области распределения объектов обучающей выборки, входящих в объем понятия  $A_i$  (**правило V1**), и дробления возникающих граничных зон (**правило V2**). Различные модификации алгоритма

формирования понятий на основе пирамидальной сети отличаются формой зон контрольных вершин.

Существует аналогия между нейронными сетями и растущими пирамидальными сетями. Очень важно, что структура пирамидальной сети формируется автоматически в зависимости от вводимых данных, а не задается исследователем, как в случае нейросетей. Это значит, что пирамидальная сеть является сетевой памятью, автоматически настраиваемой на структуру входной информации. В результате достигается оптимизация представления информации за счет адаптации структуры сети к структурным особенностям входных данных. Причем, в отличие от нейросетей, эффект адаптации достигается без введения априорной избыточности сети. Процесс обучения не связан с предопределенной конфигурацией сети. К недостаткам нейронных сетей по сравнению с растущими пирамидальными сетями следует отнести также то, что в нейросетях классифицирующее правило невозможно представить в виде правил или аналитических выражений. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов и понижает степень доверия к системе. Возможность интерпретации взаимосвязей в растущих пирамидальных сетях позволяет отнести их к классу семантических сетей, т.е. к структурам, состоящим из узлов, соответствующих понятиям, и связей, указывающих на взаимодействие между узлами [164].

Пирамидальные сети удобны для выполнения различных операций ассоциативного поиска [164]. Например, можно выбрать все объекты, включающие заданное сочетание значений признаков, прослеживая пути, исходящие из вершины, которая соответствует этому сочетанию. Для выборки всех объектов, описания которых пересекаются с описанием заданного объекта, достаточно проследить пути, исходящие из вершин, образующих его пирамиду. Алгоритм построения сети обеспечивает автоматическое установление ассоциативной близости между объектами по общим элементам их описаний. Все процессы, связанные с построением сети, при обработке одного описания локализуются в относительно небольшой части сети – пирамиде, соответствующей этому описанию.

Важным свойством семантических сетей пирамидальной структуры является их иерархичность, позволяющая естественным образом отображать структуру составных объектов и родовидовые связи [164]. Это облегчает построение иерархических классифицирующих правил, присущих любой естественно-научной области знания.

При построении растущих пирамидальных сетей реализуется и методология кластер-анализа. Концепторы сети соответствуют сочетаниям значений признаков, определяющих конъюнктивные классы объектов. При включении возбужденных вершин в пирамиду объекта осуществляется привязка объекта к классам, определения которых представлены этими вершинами. Таким образом, при построении сети формируются конъюнктивные классы объектов, т.е. осуществляется классификация без учителя. Классифицирующие свойства пирамидальной сети имеют большое значение для автоматизации процессов моделирования сред и ситуаций [160].

В исследованиях по компьютерному конструированию неорганических соединений применяли различные программные системы формирования понятий на основе растущих пирамидальных сетей. В 1970–1980-е годы использовали систему “Анализатор” [160]. В 1990-е годы в ИК НАН Украины была разработана система ConFor (Concept Formation) для персональных компьютеров с процессорами Intel [164, 165, 167], а в начале этого века – система “Аналогия” для персональных ЭВМ [165–167, 374, 375]. Все эти системы успешно применялись нами для решения химических задач.

Рассмотрим, как удовлетворяют алгоритмы, основанные на растущих пирамидальных сетях, требованиям, сформулированным в разделе 2.3.2.

#### **1. Возможность анализа больших объемов данных.**

За счет использования ассоциативной организации памяти в виде растущих пирамидальных сетей этот класс алгоритмов способен обработать любое количество информации. Ограничения связаны только с объемом основной памяти используемого компьютера, так как сеть хранится в оперативной памяти. Достоинством пирамидальных сетей является их экономичность за счет того, что одинаковые сочетания значений признаков нескольких объектов представляются в сети одной общей пирамидой. Это обстоятельство весьма существенно для химических приложений, в которых множество неорганических соединений представляется в виде комбинаций значений свойств только ~100 химических элементов. Наиболее мощные средства анализа больших информационных массивов представляет последняя разработка ИК НАН Украины – программная система “Аналогия”.

**2. Возможность определения качественных периодических классифицирующих закономерностей при анализе малых обучающих выборок.**

Тестирование программных систем на задачах конструирования неорганических соединений, в которых объемы обучающей выборки не превышали сотни примеров, показало эффективность используемых алгоритмов. Важной особенностью метода формирования понятий в пирамидальных сетях является возможность включения в понятия признаков, не принадлежащих объектам соответствующего класса, т.е. признаков таких объектов других классов, которые подобны объектам исследуемого класса и поэтому могут рассматриваться как “исключения” из него. В соответствующем логическом выражении признаки “исключений” представлены переменными с отрицаниями. Это позволяет не только получить более компактную логическую структуру формируемых понятий, но и повысить точность прогноза, особенно в случае малых обучающих выборок.

#### **3. Автоматическое исключение неинформативных свойств.**

Это требование полностью выполняется в процессе формирования и обучения растущей пирамидальной сети.

#### **4. Возможность работы в условиях слабого выполнения гипотезы компактности.**

Выполнение этого наиболее сложного требования обеспечивается возможностью построения сложной кусочно-линейной разделяющей поверхности, которая может отделять не только скопления объектов, принадлежащих к одному классу, но даже единственный объект.

#### **5. Быстрое обучение.**

Построение пирамидальной сети на универсальных компьютерах происходит путем последовательного ввода признаковых описаний объектов на вход системы. Эта стадия является лимитирующей для процесса. Как показал опыт, обучение сети происходит достаточно быстро. В полной мере достоинства пирамидальных сетей проявятся при их физической реализации, допускающей параллельное распространение сигналов по сети в сочетании с их параллельным приемом на рецепторы от воспринимающих органов системы.

#### **6. Быстрое прогнозирование.**

Обеспечивается за счет сетевой организации обученной сети и использования продукционных правил.

#### **7. Возможность работы с пропусками в некоторых значениях свойств.**

Это требование полностью выполняется в алгоритмах, основанных на растущих пирамидальных сетях. Возможность работы с пропусками – очень важное условие для химических приложений. Дело в том, что некоторые значения свойств химических



элементов или простых соединений (оксидов, галогенидов и т.п.) или еще не определены, или вообще не существуют (например, нет значения температуры плавления для углерода при атмосферном давлении, так как при нагревании при нормальном давлении он возгоняется). Поэтому в алгоритмах, не обеспечивающих работу с пропусками в признаковых описаниях, приходится заменять пропущенные значения фиктивными числами, которые в лучшем случае являются результатом интерполяции между ближайшими (по значениям других параметров) соседями объекта с пропуском [325]. Естественно, что такая процедура часто резко понижает достоверность прогнозирования.

#### **8. Возможность работы с качественными свойствами.**

Эта возможность связана с тем, что алгоритмы формирования понятий на основе растущих пирамидальных сетей обрабатывают дискретные признаки. Процедура дискретизации непрерывно изменяющихся признаков реализована в системах ConFor и "Аналогия" в виде подсистемы DISCRET [165].

#### **9. Высокая точность при решении химических задач.**

Многолетний опыт применения алгоритмов на основе обучения растущих пирамидальных сетей свидетельствует о достаточно высокой точности при решении химических задач. Проверка расчетов новыми экспериментальными данными показала, что средняя достоверность прогнозирования возможности образования и свойств неорганических соединений превышает 80%.

#### **10. Удобный интерфейс пользователя.**

Используемые в химических приложениях варианты систем [160, 164–167] содержат специальные сервисные программы (например, формирование описания химических систем на основе указания только атомных номеров компонентов), ориентированные на работу в данной предметной области.

### **2.3.3. Поиск признаков, наиболее важных для классификации**

Проблема поиска наиболее важных для классификации признаков\* имеет двоякое значение. Во-первых, для снижения затрат на реализацию алгоритма распознавания целесообразно уменьшить исходный набор признаков, оставив наиболее разделяющие (информативные). Во-вторых, для познания природы

\* Эту задачу различные исследователи называют по-разному: выделение (поиск) информативных (разделяющих, ценных, полезных, обладающих наибольшим весом и т.п.) признаков (параметров, свойств и т.д.).

объектов необходимо знать влияние входных свойств на целевую (выходную) характеристику.

В теории распознавания образов информативным считается тот признак, который отвечает за разделение объектов на классы. Естественно, что для каждой задачи информативным является свой набор признаков, однако, как правило, исследователи выдвигают гипотезу, в соответствии с которой для близких по природе объектов информативным является тот же самый набор признаков. В случае приложений в неорганической химии такую гипотезу можно обосновать тем, что родственные соединения, как правило, образованы близкими по свойствам химическими элементами.

Наиболее просто выделить информативные признаки, если они не коррелируют друг с другом. Оценка информативности каждого признака можно получить по проекции многомерного пространства на эту координату. Информативность системы признаков в таком случае будет равна сумме информативностей всех параметров.

Задача усложняется, если существуют статистические связи между признаками. Такая ситуация типична для реальных задач, в частности для химических. Как показано в работе [378], информативность системы признаков может быть больше или меньше информативностей отдельных признаков системы. Для практических применений очень важно, что даже отдельные малоинформативные, но сильно коррелированные признаки, иногда могут образовать высокоинформативную систему.

Различные методы поиска информативных признаков различаются критериями информативности. В статистических методах распознавания, когда признаковые описания объектов каждого класса подчиняются нормальному закону, часто используют критерий трудности распознавания – среднее значение эвклидова расстояния между математическими ожиданиями всех пар классов [325]. Более общим критерием трудности распознавания служит дивергенция [343, 378]. Для этих целей используют также энтропию [325, 331].

Перечисленные выше критерии не исчерпывают всего множества критериев информативности, особенно при решении задач, в которых неизвестен тип статистических распределений [154, 325, 331, 336, 339, 343, 352]. В этом случае, как правило, используют экзаменационное распознавание объектов, случайно выбранных из обучающей выборки и не участвовавших в обучении ЭВМ. Далее перебирают все подмножества признаков, и с использованием каждого подмножества проводят обучение ЭВМ с

последующим экзаменационным распознаванием. Таким образом, проблема поиска информативных признаков – это проблема нахождения информативных подмножеств признаков с помощью каких-либо методов направленного перебора.

Обычная простейшая стратегия упорядоченного перебора заключается или в последовательном отбрасывании, или в последовательном добавлении неинформативных признаков. Возможно использование метода Монте-Карло, либо его усовершенствованного варианта – метода случайного поиска с адаптацией (СПА) [325, 335]. В этих методах перебираются не все подпространства, а лишь каким-либо образом выбранные, что позволяет сократить колоссальное количество переборов.

Большое распространение получил метод поиска информативных признаков, известный в литературе по распознаванию образов как разложение Карунена–Люэва, в статьях по теории связи – как обобщенный спектральный анализ, в многомерном статистическом анализе – как метод главных компонент [154, 331, 343, 352, 361, 379]. Метод состоит в нахождении таких направлений в пространстве признаков, по которым наблюдается наибольший разброс исходных объектов, т.е. его основу составляет проектирование исследуемого вектора на специальным образом выбранную систему ортонормированных векторов с целью увеличения полезной для распознавания информации о соответствующем объекте. Ценность каждого признака определяется коэффициентом при соответствующем члене разложения, усредненном по всему множеству объектов данного класса в обучающей выборке.

Недостаток данного метода состоит в том, что он не всегда сохраняет разделение классов, так как потеря информации в отброшенных членах разложения может оказаться слишком большой.

Идеологически близок к рассмотренному методу еще один способ сокращения признакового описания – метод экстремальной группировки параметров [360, 361]. Его суть состоит в замене множества признаков некоторыми факторами. Последние получают в результате группировки признаков по степени корреляционной связи. Разбиение признаков на группы экстремизирует некоторый функционал, поэтому метод получил название – экстремальная группировка параметров. Далее возможны замена всех признаков группы на какой-либо один или формулировка нового признака-фактора и пересчет координат объектов в значения этого фактора. На следующем шаге объекты, представленные набором значений факторов, анализируют с использованием кластер-анализа или методов обучения ЭВМ. Опыт применения в химии методов экстремальной группировки параметров в

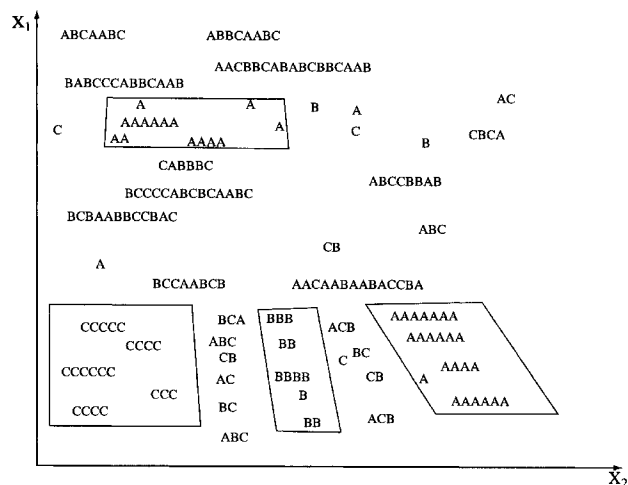


Рис. 31. Иллюстрация того факта, что признаки являются информативными для разделения классов только в определенных интервалах

сочетании с кластер-анализом позволяет рекомендовать его для первоначальной обработки данных с целью выявления структуры информационных массивов.

В заключение следует отметить, что понятие информативности признаков нуждается в уточнении. Как было отмечено в работе [3], неразумно говорить об информативности признаков во всем интервале их изменения. Обычно признак играет роль для распознавания только в узкой области его изменения и в сочетании с другими признаками (рис. 31).

Таким образом, система распознавания образов должна выделять не просто информативные признаки, а сочетания значений признаков, обеспечивающих наилучшее распознавание объектов. Минимизацию признакового описания должны проводить путем сокращения (вырезания) незначимых интервалов изменения признаков. Такой подход реализован в алгоритмах обучения ЭВМ, основанных на растущих пирамидальных сетях, используемых для компьютерного конструирования неорганических веществ [160, 164–167, 374, 375].

#### 2.4. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО КОНСТРУИРОВАНИЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методы распознавания образов нашли широкое применение в различных областях науки, техники, бизнеса и т.д. С использованием этих методов решают как традиционные задачи распознавания изображений, звуков, анализа спектральной информации, обнаружения целей в военных приложениях и т.п., так и многочисленные сложные проблемы управления технологическими процессами и крупными корпорациями, задачи медицинской и технической диагностики, создания новых лекарств, прогнозирования месторождений и т.д.

За последние 30 лет сфера химических применений методов искусственного интеллекта значительно расширилась. Ученые разных стран периодически собираются на конференции "Innovations in Material Design" и IPMM (Intelligent Processing and Manufacturing of Materials), где основное внимание уделяется применению методов искусственного интеллекта в химии, материаловедении, химической технологии и промышленности. Издаются журналы, посвященные компьютерному дизайну химических соединений, такие как Journal of Computer-Aided Materials Design, Journal of Computer-Aided Molecular Design и т.д. Такой интерес к использованию искусственного интеллекта в химии не случаен, так как многие химические задачи включают в качестве неперенных элементов прогнозирования, классификацию, поиск наиболее важных параметров, т.е. тот круг проблем, который успешно решают известными методами искусственного интеллекта. Для химических приложений имеет большое значение, что ранее малодоступные дорогостоящие ЭВМ заменены дешевыми персональными компьютерами, для которых разработаны пакеты программ анализа данных, включающие простейшие алгоритмы искусственного интеллекта. Если ранее применение этих программ требовало от химика специальной подготовки, то в настоящее время расчеты с использованием методов обучения ЭВМ или автоматической классификации – это часть технологии анализа данных. Наиболее часто методы искусственного интеллекта привлекают для решения фундаментальных химических проблем в органической и аналитической химии. Наиболее интересные применения в этих областях связаны с конструированием лекарственных препаратов [384], анализом спектральной информации и установлением связей спектр-структура-свойства органических соединений [154, 155, 384], планированием органического синтеза [384] и т.д. Интересно, что одна

из первых экспертных систем – DENDRAL, разработанная в Стенфордском университете, – была предназначена для анализа масс-спектров и спектров ЯМР органических соединений [154, 155, 384].

Количество применений распознавания образов в неорганической химии и химии твердого тела значительно меньше, чем в органической и аналитической химии. Однако в последние годы появились коллективы, успешно работающие в этой области: группа в ИМЕТ РАН, накопившая наибольший опыт работы по химическим приложениям обучающихся ЭВМ (результаты работы обобщены, в частности, в настоящей монографии); группа под руководством П. Вилларса в фирме "Material Phases Data System" в Швейцарии; группа профессора С.А. Кутюлина в Новосибирском институте инженеров железнодорожного транспорта; в Америке – группа под руководством С. Ле Клера (S. LeClair) в United State Air Force Wright Laboratory; лаборатории Шанхайского университета и Института металлургии АН Китая под руководством профессора Н. Чена; группа под руководством профессора С. Ивата в Токийском университете. Следует отметить, что приоритет ИМЕТ в создании и разработке нового направления – компьютерного конструирования неорганических веществ – признан в мире.

Рассмотрим некоторые результаты применения методов распознавания образов в неорганической химии и материаловедении.

##### 2.4.1. Прогноз типа диаграмм состояния физико-химических систем

Первые исследования по применению методов распознавания образов в неорганической химии были выполнены в ИМЕТ под руководством Е.М. Савицкого в середине 1960-х годов [12]. В расчетах, проведенных В.Б. Грибулей, использовался алгоритм, разработанный в Пермском государственном университете Ю.В. Девингталем [157, 158]. В этом алгоритме удачно использованы методы решения экстремальных задач на основе известных приемов линейного программирования.

В работе [12] Савицкий, Девингталь и Грибуля предсказывали образование двойных металлических систем двух типов: 1 – с полной взаимной растворимостью компонентов; 2 – с одной эвтектикой. Для обучения были использованы 40 известных диаграмм состояния (20 систем с полной взаимной растворимостью и 20 систем с одной эвтектикой). В качестве признаков были взяты следующие свойства металлов [12, 13].

1. Термодинамические характеристики (температуры и теплоты плавления, температуры кипения, энтропия при стандартной температуре).

2. Физические свойства (теплота образования одноатомных газов из элементов, первые три потенциала ионизации, атомная масса, тип кристаллической решетки).

3. Положение в Периодической системе (номер группы, подгруппы и периода).

4. Распределение электронов на внешних оболочках изолированных атомов.

С использованием алгоритма Француза [378] была оценена информативность отдельных признаков и их сочетаний. Оказалось, что наилучшие результаты распознавания типа двойных систем дает совокупность признаков, включающая номера группы, подгруппы и периода в Периодической системе и распределение электронов на внешних оболочках изолированных атомов. Во всех дальнейших исследованиях по прогнозу возможности образования двойных соединений и оценке их свойств Савицкий и Грибуля использовали найденное при решении этой задачи признаковое описание. И, хотя такой консерватизм был необоснован ни с физической, ни с алгоритмической точек зрения, полученные ими результаты прогноза двойных фаз оказались превосходными: сравнение прогнозов с новыми экспериментальными данными показало, что достоверность предсказания двойных соединений превышает 90 % [14].

Следует также учесть, что алгоритм Девингталя [157, 158] не может обрабатывать данные с пропусками в значениях свойств. Стремление исследовать наибольшее число пар элементов привело к закономерному результату – использованию наиболее полной системы признаков химических элементов – распределения электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов.

Достоверность прогнозирования можно оценить двумя методами. В соответствии с первым предполагается, что часть данных об известных веществах не включена в обучающую выборку и используется для проверки (экзамена) качества обучения. Такое экзаменационное распознавание позволяет сразу оценить возможную ошибку прогноза, однако более достоверное заключение об ошибке прогнозирования можно получить с использованием второго метода – *сравнения прогнозов с новыми экспериментальными данными*, появившимися после публикации результатов предсказания. Следует отметить, что некоторые алгоритмы обучения ЭВМ не предполагают полной классификации

объектов обучающей выборки, поэтому экзаменационное распознавание проводится на примерах, использованных при обучении компьютера. Как правило, после экзамена объекты экзаменационной выборки используют для дообучения ЭВМ, поэтому в первом методе ошибку прогноза можно рассматривать как очень грубую оценку.

Воздвиженский и Фалевич [15, 38] прогнозировали двойные системы по типу взаимодействия компонентов в жидком состоянии. Они рассмотрели два класса систем: **1** – с неограниченными растворами; **2** – с расслоением расплавов. Первый класс систем с неограниченными растворами распадался по типу взаимодействия в твердожидком состоянии (при отсутствии устойчивых химических соединений) на три подкласса: **1.1** – неограниченные твердые растворы; **1.2** – перитектики; **1.3** – эвтектики. Авторы не конкретизировали, какие свойства металлов были использованы для описания двойных систем, они указали только, что отбор свойств производился на основе общих представлений электронной теории и физической химии металлов. Для обучения были взяты примеры 405 известных двойных систем, из них 195 систем из второго класса и 210 систем из первого класса. Последние распределяются по подклассам следующим образом: **1.1** – 101 система, **1.2** – 33 системы и **1.3** – 76 систем. Использовался алгоритм метода потенциальных функций [328, 334]. Экзамен, проведенный на материале обучающей выборки, показал, что ошибка распознавания достаточно велика – 34 %.

Вилларс с соавт. [16, 314] предсказал двойные, тройные и четверные системы с образованием и без образования соответственно двойных, тройных и четверных соединений любого состава. Были использованы нейросетевые методы [17, 18]. В обучающие выборки были включены данные о 1333 двойных, 4240 тройных и 4668 четверных системах. Экзаменационные выборки включали сведения о 692 двойных, 2142 тройных и 2353 четверных системах. Признаковое описание включало 87 параметров химических элементов (атомный номер, температуры плавления и кипения, энтальпии плавления, кипения, атомизации, модуль Юнга, электроотрицательности (по Полингу, Бацанову и т.д.), первые три потенциала ионизации, размерные факторы, менделеевский номер, предложенный Петифором [50], и т.д.). Анализ информативности признаков выявил, что наиболее важным для прогноза систем с образованием соединений является менделеевский номер. Экзаменационные распознавания показали, что использование этого параметра обеспечивает 99%-ную точность предсказания. Мартин с соавт. [19] протестировал алгоритм обучения

ЭВМ, названный "Support Vector Machines" (SVM), на тех же выборках, что и группа Вилларса. Средняя точность экзаменационного распознавания в этом случае составила 91%. В ИМЕТ РАН также было проведено\* тестирование алгоритмов, основанных на растущих пирамидальных сетях, на тех же обучающих и экзаменационных выборках [20], которые использовал Вилларс с соавт. При этом использование только менделеевского номера и признаков, производных от этого параметра, обеспечило среднюю 82%-ную точность экзаменационного распознавания систем разной компонентности. Средняя точность наших предсказаний (с использованием всех признаков) была ниже, чем у групп Вилларса и Мартина (87%). Позже нами совместно с сотрудниками ВЦ РАН были протестированы алгоритмы [383] с использованием этих же обучающих и экзаменационных примеров. Достоверность экзаменационного распознавания была равна 95,4% (алгоритм вычисления оценок [350]). Такое тестирование алгоритмов разного типа показало, что важность того или иного параметра или совокупности параметров зависит не только от конкретной задачи, но и от используемого алгоритма обучения ЭВМ.

Чичко с соавт. [68] прогнозировал тип диаграмм состояния двойных металлических систем с использованием алгоритма случайного поиска с адаптацией [336]. Системы были разделены на три класса: **1** – системы с отсутствием взаимодействия компонентов; **2** – системы с непрерывными твердыми растворами; **3** – системы с образованием соединений. В качестве признаков использовали данные об электронном энергетическом спектре химических элементов (атомный радиус, энергия Ферми, ширины подполос  $d_0$  и  $d_1$ , первые два потенциала ионизации, заполнение подполосы  $d_2$ , энергия полосы  $d$  и другие параметры, вычисленные в приближении Хартри). Далее исследователи предприняли попытку применить распознавание образов для поиска факторов, определяющих взаимную растворимость компонентов в двойных системах [69].

Авторы работы [70] использовали статистические методы классификации для прогнозирования систем, содержащих  $\text{TeCl}_4$ . В зависимости от наличия и характера комплексных соединений были рассмотрены три группы систем.

Куголин с соавт. [71] предсказал возможность твердофазного синтеза соединений в двойных оксидных системах  $\text{A}_m\text{O}_n - \text{B}_k\text{O}_l$ . Для описания физико-химических систем использовали

данные о распределении электронов для изолированных атомов элементов и соотношения концентраций компонентов в соединениях. Был применен простейший алгоритм дискриминантного анализа. На первом этапе рассматривали два класса: **1** – системы  $\text{A}_m\text{O}_n - \text{B}_k\text{O}_l$  с образованием двойных оксидов; **2** – системы без образования соединений. Для обучения были отобраны сведения о 500 простых оксидах, которые, взаимодействуя при различном соотношении компонентов, образуют или не образуют тройные соединения. Ошибка прогноза составляла 12–15%. Далее с использованием тех же признаков и компьютерных программ прогнозировали механизм протекания твердофазных процессов. На данном этапе рассмотрены три класса: **1** – миграция ионов и электронов через слой продукта и одновременный перенос, например молекулярного кислорода, через газовую фазу; **2** – противодиффузия катионов; **3** – сопряженная диффузия ионов металла и кислорода через слой продукта, когда коэффициент диффузии металла больше коэффициента диффузии кислорода. Ошибка прогноза на этом этапе составила 20 %.

Методы потенциальных функций, факторный анализ и другие методы анализа данных были применены для прогноза возможности образования соединений в двойных и тройных молибдатных системах [72, 73], а также в двойных металлических и солевых системах [74]. Для описания систем авторы использовали следующие параметры: отношения ионных радиусов, разности параметров поляризации, относительные и эффективные потенциалы ионизации, электроотрицательности катионов, отношения эффективных зарядов ядер катионов, разности энтропий и энтальпий оксидов, энергии Гиббса оксидов и т.д. Был осуществлен прогноз молибдатных систем с образованием и без образования соединений, а также предсказаны фазы с шеелитоподобной кристаллической структурой.

Нейронные сети были применены для прогноза параметров взаимодействия и диаграмм состояния металлических двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов [75].

С применением методов обучения ЭВМ распознаванию образов были найдены закономерности образования систем с тройными интерметаллическими соединениями переходных и непереходных элементов [76–79]. Для описания химических элементов использовали псевдопотенциальный радиус, число валентных электронов и электроотрицательность по Мартынову–Бацанову, а также функции от этих параметров, например отношение радиусов или разность электроотрицательностей. Полученные

\* В рамках контракта №00-WE014 с European Office of Aerospace Research and Developments (EOARD).

закономерности были применены для прогноза систем с образованием тройных интерметаллидов.

Нами был осуществлен прогноз систем  $A\text{Hal}_2\text{-BHal}$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с образованием и без образования соединений [80]. При сравнении прогнозов с новыми экспериментальными данными оказалось, что достоверность прогнозирования равна 90%.

Успех применения методов обучения ЭВМ для прогноза типа фазовых диаграмм неорганических систем обусловлен различиями между набором значений физических и химических параметров элементов, образующих системы с соединениями, и элементов, образующих, например, системы с непрерывным рядом твердых растворов. В этом случае выполняется основная гипотеза распознавания образов – гипотеза компактного расположения областей, соответствующих разным классам, в пространстве параметров.

#### 2.4.2. Прогноз возможности образования соединений определенного состава в неорганических системах

Следующим этапом после прогнозирования систем с образованием и без образования соединений в нормальных условиях является предсказание стехиометрии соединений в системах первого типа. В этом случае в обучении ЭВМ используют примеры систем с образованием соединений прогнозируемого состава и примеры систем, в которых в обычных условиях таких соединений не обнаружено. Результатом прогнозирования является указание систем, в которых соединения заданного состава образуются, и наоборот.

Задачи этого типа лучше всего решаются методами распознавания образов, что можно объяснить выполнением гипотезы компактности классов в пространстве физико-химических свойств элементов. Основная проблема при формировании обучающей выборки связана с некоторой асимметрией данных. Как правило, примеров образования соединений на порядок больше, чем примеров отсутствия соединений прогнозируемого состава. Это обусловлено тем, что экспериментальное подтверждение факта отсутствия соединения требует более детального исследования соответствующей части фазовой диаграммы, чем факт синтеза соединения (в последнем случае часто даже не изучают соответствующую диаграмму состояния).

132

Таблица 6. Результаты прогноза интерметаллических соединений [82]

Условное обозначение*	Число данных по составам соединений		
	$A_3B$	$A_2B$	$AB$
+	730	593	207
-	727	484	155
2	92	142	142
1	5907	6834	8263
0	3256	2659	1583

\* Используются следующие условные обозначения: плюс – соединение образуется, и информация об этом использована при обучении ЭВМ; минус – соединения нет, и информация об этом использована при обучении ЭВМ; 2 – неопределенный прогноз; 1 – прогнозируется образование соединения определенного состава; 0 – прогнозируется отсутствие соединения определенного состава в системе элементов А и В.

Первые опыты по прогнозированию интерметаллических соединений состава  $A_3B$  в двойных системах проведены Савицким с соавт. в 1968 г. [81]. В работе [82] предсказаны соединения составов  $AB$  и  $A_2B$ . Параметрами металлов служили данные об электронном строении изолированных атомов:

- 1) число валентных электронов;
- 2) число электронов на заполненных оболочках;
- 3) главное квантовое число.

Рассматривали два класса: 1 – соединение заданного состава образуется в системе элементов А и В; 2 – соединение не образуется. Была использована программа распознавания образов, основанная на алгоритме Девингталя [157, 158]. Ошибка при экзаменационном распознавании колебалась от 0 до 25%. Статистические данные о результатах прогнозирования представлены в табл. 6.

Экспериментальная проверка результатов прогноза двойных соединений составов  $AB$ ,  $A_2B$  и  $A_3B$ , проводившаяся в течение 20 лет, показала, что достоверность предсказания выше 90% [14].

На обучающем материале, представленном Грибулей, Гулямов предсказал возможность образования соединений состава  $A_3B$  с использованием двухпараметрического алгоритма голосования. Экзамен на материале обучающей выборки дал ошибку 15% [83].

Кутолин с соавт. [84, 85] прогнозировал возможность образования двойных соединений с лантанидами, выбрав упро-

133

**Таблица 7.** Результаты сравнения экспериментальных данных и прогноза возможности образования тройных и более сложных соединений

Состав	Число проверенных прогнозов (на 2004 г.)	Ошибка прогнозирования, %	Результаты прогнозов опубликованы в работах
ABX (X = Se, Te)	126	39	14
ABX <sub>2</sub> (X = O, S, Se, Te)	340	12	3, 14, 21, 22, 87, 88, 96–98
ABX <sub>3</sub> (X = O, F, S, Cl, Se, Br, Te, I)	430	10	4, 14, 23, 67, 80, 89, 96, 99, 100
ABX <sub>4</sub> (X = O, F, Cl, Br, I)	400	6	3, 14, 21, 67, 89, 90, 98, 100
A <sub>2</sub> BX <sub>2</sub> (X = S, Se)	25	12	14
AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub> (X = O, F, S, Cl, Se, Br, Te, I)	883	16	4, 14, 21, 67, 89, 91–93, 96
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> X <sub>7</sub> (X = O, S, Se)	98	25	14, 94
A <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> · B <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>m</sub> и A(NO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> · B(NO <sub>3</sub> ) <sub>y</sub>	133	4	4, 21, 95
ABDO <sub>4</sub>	30	4	14

ценную модель конденсированной среды. Для поиска классифицирующих закономерностей были использованы регрессионный и дискриминатный анализы. Для описания физико-химических систем брали данные о распределении электронов в валентной полосе атомов элементов, а также положение уровня Ферми элементов и отношение концентраций компонентов  $m/n$  в соединениях состава  $L_nV_m$ . Ошибка прогноза соединений составила 2%. В работе [86] авторы попытались распространить свой подход, основанный на использовании наиболее простых методов анализа данных, на прогнозирование образования соединений в тройных системах. Ошибка экзаменационного распознавания в последнем случае не превысила 10%.

Прогнозированию возможности образования соединений в тройных и более сложных системах посвящены наши работы [3, 4, 14, 21–23, 67, 80, 87–100]. Были использованы различные модификации системы обучения ЭВМ, основанные на растущих пирамидальных сетях. Результаты экспериментальной проверки прогнозов представлены в табл. 7.

## 2.4.3. Прогноз свойств неорганических соединений

### 2.4.3.1. Прогноз типа кристаллической структуры неорганических соединений

Задача классификации неорганических фаз по типу кристаллической структуры является классической при анализе кристаллохимических данных. Одно и то же пространственное расположение атомов энергетически выгодно для комбинаций большинства близких по положению в Периодической системе элементов и сохраняется при полном или частичном замещении компонентов. Поэтому поиск классификационных правил для изотипных соединений и прогноз еще не полученных фаз с определенным типом кристаллической структуры – задача, которую решали многие поколения исследователей. Известны, например, фактор толерантности Гольдшмидта для определения области существования перовскитов [39], правило Лавеса для предсказания новых интерметаллических фаз, получивших название фаз Лавеса [47], и т.д.

Важность решения проблемы априорного предсказания типа кристаллической структуры обусловлена тем, что многие физические свойства, определяющие область применения неорганических кристаллов, зависят от типа кристаллической структуры. К таким свойствам относятся электрические, магнитные, сверхпроводящие, оптические и пр. Таким образом, прогнозирование типа кристаллической структуры – один из важнейших этапов конструирования неорганических веществ с заданными свойствами.

Многочисленные эмпирические правила (такие как фактор толерантности Гольдшмидта, правило Лавеса, правило Маттиаса и т.п.) включали в классификационную схему только один-два фактора: как правило, размерные параметры или функции от радиусов атомов или ионов и т.п. Методология обучения ЭВМ позволила преодолеть это ограничение и включить в компьютерный анализ (и, соответственно, в классифицирующие правила) любое число параметров атомов и/или ионов. Расширение количества признаков, по которым проводится классификация структур, оправдано, так как размеры атомов или ионов являются важными, но не единственными параметрами, определяющими возможность реализации той или иной кристаллической фазы. При этом обычно число кристаллических фаз, прогнозируемых с помощью распознавания образов, в несколько раз больше, чем количество прогнозов аналогичных фаз, полученных с использованием эмпирических критериев. Это было отмечено

Джирджисом [47], который сравнил прогнозы кристаллических структур для двойных интерметаллидов, полученные в ИМЕТ с использованием распознавания образов, и прогнозы группы Вилларса на основе анализа размерных факторов.

Впервые методы распознавания образов для прогноза типа кристаллической структуры двойных соединений применили Савицкий и Грибуля [13, 101–105]. Первые опыты были связаны с прогнозом фаз Лавеса [101, 103]. Известны три типа плотноупакованных структур, которые относятся к фазам Лавеса, – кубическая структура типа  $MgCu_2$ , и гексагональные структуры типа  $MgZn_2$  и  $MgNi_2$ . Работа [101] посвящена решению задачи дихотомии: класс 1 – соединение состава  $A_2B$  кристаллизуется в структуре типа фаз Лавеса; класс 2 – соединение  $A_2B$  не относится к фазам Лавеса. В качестве параметров во всех работах Савицкого и Грибули, относящихся к прогнозу типа кристаллической структуры двойных фаз, была использована информация об электронном строении изолированных атомов химических элементов. Для поиска классифицирующих закономерностей и прогноза использовали программу, основанную на алгоритме Девингтала [157, 158]. При обучении брали по сто соединений каждого класса. Экзамен, проведенный на выборке из 613 объектов (193 примера образования фаз Лавеса и 420 – их отсутствия), показал, что ошибка прогноза составила 8%. Была предсказана возможность образования ~ 2000 новых фаз этого типа. Результаты 20-летней экспериментальной проверки полученных прогнозов показали [14], что их ошибка – только 2.2%.

Те же авторы прогнозировали существование интерметаллических соединений со структурой типа  $CaCu_5$ , родственной структуре фаз Лавеса [102]. Рассматривали два класса: 1 – соединения состава  $A_3B$ , кристаллизующиеся в структуре типа  $CaCu_5$ ; 2 – соединения  $A_3B$ , не относящиеся к фазам этого типа. Обучение ЭВМ проводили на 38 примерах соединений со структурой типа  $CaCu_5$ , и 49 примерах соединений состава  $A_3B$ , которые не образовывали кристаллы с этой структурой. Авторы работы [102] получили прогнозы более тысячи новых фаз со структурой типа  $CaCu_5$ . Экспериментальная проверка результатов в течение 10 лет после публикации прогнозов показала, что их достоверность составила 99% [106].

Интересные для поиска новых металлических сверхпроводников результаты были получены Савицким и Грибулей при прогнозе фаз со структурой A15 ( $Cr_3Si$ ) [104]. Рассматривали два класса: 1 – соединения состава  $A_3B$  кристаллизуются в структуре типа A15; 2 – соединения  $A_3B$  не относятся к фазам со структурой

типа A15. Для обучения использовали 32 примера фаз с кристаллической структурой типа A15 и 53 альтернативных примера. Были предсказаны ~ 800 новых фаз со структурой типа A15. Несколько десятков из этих соединений позже были синтезированы; достоверность прогнозирования составила 99% [106].

Новые  $\sigma$ -фазы в двойных металлических системах предсказаны Савицким и Грибулей в 1975 г. [105]. Для обучения использовали 34 примера двойных систем, в которых обнаружены  $\sigma$ -фазы (класс 1), и 72 примера отсутствия этих фаз в двойных системах (класс 2). Были предсказаны 174 новые  $\sigma$ -фазы. Экспериментальная проверка полученных результатов показала [106], что достоверность прогнозирования превышает 99%.

Те же авторы прогнозировали кристаллические фазы состава AB с кубической структурой типа CsCl [13]. Они проанализировали информацию о 48 соединениях со структурой типа CsCl (класс 1) и 59 двойных системах, в которых эта фаза не обнаружена (класс 2). Были предсказаны ~ 1500 двойных систем с образованием соединений с кристаллической структурой типа CsCl. Ошибка экзаменационного распознавания не превысила 1%.

Для эквиаомных двойных соединений Савицкий и Грибуля предсказывали также возможность образования кристаллической структуры типа NiAs [13]. Рассматривалась задача дихотомии на два класса: 1 – класс двойных систем с образованием фазы типа NiAs (20 примеров для обучения); 2 – класс систем, в которых эти фазы не обнаружены (44 примера). Были предсказаны 250 составов, соответствующих образованию фаз со структурой NiAs. Ошибка экзаменационного распознавания составила 5%.

Савицкий и Грибуля осуществили прогноз двойных фаз со структурой типа  $\gamma$ -латуни [13]. Для обучения были использованы 28 примеров наличия фазы в двойных системах (класс 1) и 65 отсутствия фазы (класс 2). Прогнозировалась 551 новая фаза, причем экзаменационное распознавание дало ошибку ~ 5%.

Работа [107] посвящена прогнозу двойных фаз со структурой типа  $\alpha$ -Mn. Решаемая задача была сведена к дихотомии двойных систем на два класса: 1 – класс систем, в которых образуются фазы с кристаллической структурой типа  $\alpha$ -Mn (17 примеров для обучения); 2 – класс без образования таких соединений (36 примеров). Из 15 фаз со структурой  $\alpha$ -Mn, информация о которых была использована в экзаменационном распознавании, для трех примеров был получен неопределенный результат, т.е. неопределенность прогнозирования составила 20%.

Манзанов с соавт. [74] применил метод потенциальных функций в сочетании с факторным анализом для прогноза возможности



образования оксидных соединений состава  $AB_2O_4$  с кристаллической структурой типа шпинели.

Кутолин и Котюков прогнозировали тип кристаллической структуры тугоплавких двойных соединений разного состава с использованием упрощенной модели конденсированной среды и дискриминатного анализа в качестве инструмента поиска классифицирующих закономерностей [108]. Для описания физико-химических систем использовали данные о распределении электронов в валентной полосе атомов элементов, а также информацию о положении уровня Ферми элементов и доли металла в силициде, карбиде, нитриде, фосфиде или бориде. Ошибка прогноза составила 10–12%.

Те же алгоритмы и признаки были использованы Кутолиным с соавт. [109] для прогнозирования типа кристаллической структуры простых халькогенидов редкоземельных элементов. Ошибка прогноза была менее 20%.

Жоу с соавт. [110] разработал экспертную систему для прогноза возможности образования и типа кристаллической структуры двойных интерметаллических соединений. Система была протестирована на процедуре прогноза фаз Лавеса. Для описания атомов элементов использовали размерные и квантово-механические параметры. Информация об ошибке прогноза не приведена.

Авторы исследования [63] применили обучаемые нейронные сети для прогноза двойных интерметаллических соединений лантанидов с кристаллической структурой типа CsCl. Была использована обучающая выборка из 45 примеров образования соединений со структурой CsCl и 115 двойных систем, в которых эти фазы не образуются. Сведения об ошибке прогнозирования в работе [63] не приведены.

Жанг и Чен [111] использовали методы распознавания образов для предсказания возможности образования фаз с кристаллическими структурами типа  $NaZn_{13}$  и  $BaCd_{11}$  в тройных системах Ln–M–Si (Ln = La + Lu и M – металл). Параметрами для описания атомов химических элементов служили число валентных электронов, значения металлических радиусов, электроотрицательностей и их функции.

Обзор работ китайских исследователей по прогнозу кристаллических фаз типа  $NaZn_{13}$ ,  $CaCu_5$ ,  $CuAu_3$  и др. с использованием методов распознавания образов проведен в работе [112].

Таланов и Фролова [113–115] использовали метод потенциальных функций для прогноза образования шпинелей  $AB_2X_4$  в системах A–B–X (A и B – различные химические элементы; X = O, S или Se). В работе [114] использован предложенный нами [88] метод повышения достоверности прогнозирования за счет срав-

**Таблица 8.** Результаты сравнения экспериментальных данных и прогноза типа кристаллической структуры тройных соединений

Состав	Прогнозируемый тип структуры	Число проверенных прогнозов (на 2004 г.)	Ошибка прогнозирования, %	Работы, в которых опубликованы результаты прогнозов
$ABX$ (X = Al, Si, P, Ga, Ge, As, Pd, In, Sb, Bi)	TiNiSi, ZrNiAl, PbFCl, MgAgAs	155	32	3, 14, 116–118
$ABX_2$ (X = N, P, S, As, Se, Sb, Te, Bi)	Халькопирит, $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> , $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> , $\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub> , TlSe	28	21	24, 99, 130, 131
$AB_2X$ (X = Al, Ga, In)	MnCu <sub>2</sub> Al	25	16	3, 21, 22, 118
$ABX_2$ (X = Co, Ni, Cu, Pd)	MnCu <sub>2</sub> Al	31	16	3, 121
$A_3Mo_6X_8$ (X = S, Se)	Фаза Шевреля	8	0	122, 123, 125, 126
$ABO_3$	Перовскит, кальцит, арагонит, ильменит, NaClO <sub>3</sub> , KBVO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub>	190	16	24, 67, 89, 99
$AB_2X_4$ (X = O, S, Se, Te)	Шпинель, CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , халькопирит, оливин, PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , Yb <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	477	8	14, 67, 89, 91, 93, 96, 124, 131
$AB_2X_2$ (X = Al, Si, P, Ge, As, Sb, Bi)	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	205	8	3, 5, 14, 21, 22, 117–120, 128
$A_2B_2O_7$	Пирохлор	74	15	94, 97

нения прогнозов, полученных с использованием разных систем признаков. С применением метода потенциальных функций Таланов и Фролова [114, 115] провели также исследование распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам решетки шпинелей.

Прогнозирование типа кристаллической структуры тройных и более сложных неорганических соединений осуществлено нами в работах [5, 14, 21, 22, 24–26, 67, 80, 89, 91–94, 96, 97, 99, 116–132]. Для поиска классифицирующих закономерностей и прогнозирования были использованы различные модификации системы обучения ЭВМ, основанные на растущих пирамидальных сетях. Результаты экспериментальной проверки прогнозов приведены в табл. 8.

Следует отметить, что задача прогнозирования типа кристаллической структуры успешно решается с использованием методов распознавания образов. Как правило, предсказывается тип кристаллической структуры модификации, стабильной при комнатной температуре и атмосферном давлении. Возможен прогноз модификаций, стабильных и в других условиях. Для этого в описание систем в обучающей выборке необходимо добавить столбец с данными о свойстве (например, давлении или температуре), при котором существуют фазы. Проблема заключается в том, что в настоящее время для большинства тройных и более сложных физико-химических систем еще не построены  $P$ – $T$ - $x$ -диаграммы. Малое число примеров для обучения часто не позволяет осуществить прогноз с приемлемой точностью, например предсказание новых фаз высокого давления.

#### 2.4.3.2. Прогноз физических свойств неорганических соединений

В предыдущих разделах этой главы дан обзор работ, посвященных предсказанию качественного и количественного состава соединений и типа их кристаллической структуры. Естественное продолжение работ по компьютерному конструированию неорганических веществ связано с прогнозированием физических свойств еще не полученных соединений. Основная проблема, возникающая при решении этой задачи, – поиск естественных границ между классами в многомерном пространстве свойств компонентов. Дело в том, что с помощью методов обучения ЭВМ распознаванию образов удается предсказать только интервал, в пределах которого находится значение прогнозируемой характеристики для определенного вещества. Для выполнения гипотезы компактно-

сти необходимо задавать интервалы, соответствующие компактным кластерам в многомерном пространстве свойств компонентов. Как правило, определить границы интервалов довольно сложно, поэтому используют либо какие-нибудь произвольные пороговые значения, либо технологические параметры (например, при прогнозе критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние – точки кипения охлаждающего агента, обычно гелия или азота). В этом случае границы разных классов могут пересекаться, а это ведет к значительным ошибкам предсказания. Тем не менее во многих случаях с использованием методов распознавания образов удалось получить вполне приемлемые прогнозы физических свойств неорганических фаз.

Так, Савицкий с соавт. [133] предсказал тип реакций образования и интервал гомогенности двойных интерметаллических соединений состава  $A_3B$ . Рассматривались четыре класса веществ: 1 – соединения, образующиеся по реакции с открытым максимумом на диаграмме состояния и имеющие область гомогенности  $> 1$  ат.%; 2 – соединения, образующиеся по реакции с открытым максимумом на диаграмме состояния и имеющие область гомогенности  $< 1$  ат.%; 3 – соединения, образующиеся по перитектической реакции и имеющие область гомогенности  $> 1$  ат.%; 4 – соединения, образующиеся по перитектической реакции и имеющие область гомогенности  $< 1$  ат.%. В обучающую выборку были включены 84 примера различных соединений состава  $A_3B$ . Для описания химических элементов использовали информацию об электронном строении изолированных атомов химических элементов. Для обучения ЭВМ применяли алгоритм, предложенный Девингталем [158]. Экзаменационное распознавание на 90 примерах известных соединений этого состава показало, что ошибка прогноза составила 2%.

Кутолин с соавт. [134] использовал дискриминантный анализ для прогнозирования области и параметров расщепления в бинарных системах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Для описания бинарных систем были взяты данные об энергии распределения валентных электронов в атомах элементов в конденсированном состоянии. Для обучения ЭВМ использовали информацию о 75 двойных системах с расщеплением и 75 системах без расщепления в жидком состоянии. Ошибка прогноза составила 25%, что можно объяснить небольшой эффективностью линейных дискриминантных функций, примененных авторами для классификации. Параметры расщепления (температуры и концентрации расщепления) оценивали с помощью регрессионных уравнений.

Используя те же признаки и компьютерные алгоритмы, Куголин и Котюков [135] прогнозировали тип реакции кристаллизации и область гомогенности двойных соединений. Обучающая выборка включала информацию о 100 бинарных соединениях разного состава. На первом этапе соединения разбивали на два класса по типу реакции образования: 1 – дистектика; 2 – перитектика. Ошибка прогноза составила 6%. На втором этапе оценивали величину области гомогенности реакции кристаллизации. При этом рассматривали два класса: 1 – соединения с узкой ( $< 1$  ат.%) областью гомогенности; 2 – соединения с широкой ( $\geq 1$  ат.%) областью гомогенности. Ошибка прогноза на этом этапе была  $> 12\%$ .

В работе [127] нами был осуществлен прогноз концентрационных пределов (для компонентов R и R') в соединениях состава  $R_{2-x}R'_xCuO_4$ , которые соответствуют различным кристаллическим модификациям ВТСП-фаз: T-фазам (кристаллическая структура типа  $K_2NiF_4$ ), T'-фазам (кристаллическая структура типа  $Nd_2CuO_4$ ) и гибридным T''-фазам. Исходя из физико-химических представлений, в описание T-фаз включены данные о катионных радиусах по Шеннону для определенных координационных чисел ионов компонентов, электроотрицательности по Полингу и первые три потенциала ионизации химических элементов R и R'. Для обучения использовали информацию о 20 T-фазах, 17 T'-фазах и 19 T''-фазах и систему "Анализатор" [160].

Савицкий и соавт. [136, 137] попытались осуществить прогнозирование критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние фаз с структурой типа A15. Были рассмотрены два класса фаз A15: 1 – с температурой перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) выше гелиевой ( $T_c > 4.2$  К); 2 – с более низкими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Использовали алгоритм обучения ЭВМ, предложенный в работе [158], и информацию об электронном строении изолированных атомов химических элементов A и B для описания фаз  $A_3B$ . Ошибка прогноза в этом случае не превысила 15%.

Для предсказания состава и условий получения высокотемпературных сверхпроводников на основе висмута, допированных фтором, Лиу с соавт. [6] применил методы распознавания образов (усовершенствованный метод главных компонент – principal component backing). Объем обучающей выборки был невелик – всего 23 примера различных образцов сверхпроводящих соединений состава  $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_2(O,F)_{10}$ . Для описания образцов взяли 4 экспериментальных параметра: содержание висмута, кислорода, время и температуру синтеза. Образцы разбили на три класса

по значению  $T_c$ : 1 –  $T_c \geq 115$  К, 2 –  $110 < T_c \leq 115$  К; 3 –  $T_c < 110$  К. Были оценены оптимальные области, в которых реализуется наивысшая температура перехода в сверхпроводящее состояние. Это исследование в значительной мере основано на идее поиска новых высокотемпературных сверхпроводников, которая была предложена нами в 1982 г. для поиска новых сверхпроводящих фаз Шевреля [138].

Авторы работы [139] исследовали возможность прогноза сверхпроводимости у химических элементов. Для описания элементов использовали их плотность, номер периода в Периодической системе, удельную теплоемкость при 298 К, температуры плавления и кипения, ионный радиус в наиболее распространенной степени окисления, длину связи в твердом состоянии при 298 К, теплоты сублимации и плавления при 298 К, число валентных электронов, модуль Юнга, работу выхода электронов, сжимаемость, магнитную восприимчивость, температуру Дебая, теплоемкость, электросопротивление при 293 К. Для обучения ЭВМ с использованием метода k-ближайших соседей были взяты примеры химических элементов, относящиеся к двум классам: 1 – сверхпроводящие и 2 – несверхпроводящие при охлаждении до температур 0.1 К. Экзаменационное распознавание на объектах обучающей выборки показало, что достоверность прогнозирования составляет 90%.

В работах [122, 123, 125, 126] нами была осуществлена оценка критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние сульфидных и селенидных фаз Шевреля состава  $A_xMo_cX_8$  (A – любой элемент; X = S или Se). В качестве признаков для описания систем A–B–X были выбраны: распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, ковалентный и ионный радиусы, магнитная восприимчивость, первый потенциал ионизации и номер группы в Периодической системе для элементов A и B. Для обучения использовали информацию о 44 сульфидных и 31 селенидных фазах и систему "Анализатор" [160]. Обучение и прогнозирование проводили отдельно для сульфидных и селенидных фаз.

Савицкий с соавт. [140, 141] оценил с помощью методов распознавания образов [158] температуры плавления простых оксидов состава  $A_2O_3$ . Для обучения ЭВМ были выбраны 24 оксида, из которых 16 – тугоплавкие. В качестве параметров металлов использовали информацию об их электронном строении. Все 24 оксида имели разные температуры плавления. В связи с этим обучающую выборку 24 раза разбивали на два альтернативных класса. В первый класс вошли оксиды с температурой плавления,

равной или выше заданного порога, во второй – с температурой плавления ниже заданного порога. Каждый из оксидов последовательно исключали из обучающей выборки, и для него оценивали температуру плавления по данным об остальных 23 оксидах. В качестве порогов выбрали температуры плавления соединений обучающей выборки. Соединения разбивали на классы последовательно по каждому из порогов. В каждом случае устанавливали принадлежность соединения к одному из классов. Затем определяли порог, при котором номер класса исследуемого оксида менялся. Этот порог и принимали за результат распознавания. Сравнение результатов прогноза с литературными данными показал, что 2/3 данных различаются в 1.02–1.2 раза и лишь 1/3 прогнозов – в 1.5–2 раза. При исследовании карбидов [140] были взяты 14 примеров тугоплавких карбидов состава AC. Использовали ту же схему оценки температуры плавления, что и для оксидов. В случае карбидов результаты прогнозов отличались от экспериментальных данных менее чем в 1.14 раза.

Работа [63] посвящена прогнозированию типа (конгруэнтный или инконгруэнтный) и температуры плавления двойных интерметаллических соединений лантанидов составов LnB (с кристаллической структурой типа CsCl), LnB<sub>3</sub> и LnB<sub>2</sub> с применением нейронных сетей (пакет программ Explorer фирмы Neural Ware Inc.). В качестве системы признаков использовали данные о количестве валентных электронов, энергии атомизации, электроотрицательности лантанидов (Ln) и металлов (B), а также функции от этих параметров. Объемы обучающих выборок были сравнительно небольшие: в случае прогнозирования эквивалентных соединений – только 29 примеров.

В статье [65] сообщается о работах по прогнозированию температуры плавления двойных интерметаллидов составов AB, AB<sub>2</sub> и AB<sub>3</sub> с кристаллическими структурами CsCl, фаз Лавеса и AuCu<sub>3</sub> соответственно. Для поиска закономерностей, связывающих радиусы атомов металлов, электроотрицательности, числа валентных электронов с температурой плавления, использовали нейронные сети Хопфилда [369]. Для обучения вводили информацию о температурах плавления 152 фаз со структурой CsCl, 152 фаз Лавеса и 94 соединений со структурой AuCu<sub>3</sub>. Ошибка прогноза составляла около 6%.

Нейронные сети Хопфилда [369] применены также для оценки типа (конгруэнтный или инконгруэнтный) и температур плавления простых (составы AHal) и двойных галогенидов (составы ABHal<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>BHal<sub>4</sub>), а также двойных оксидов состава AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [64]. Для описания соединений использовали следующие параметры

катионов и анионов: ионные радиусы, заряды, электроотрицательности, а также различные функции от этих параметров. Ошибка экзаменационного распознавания для соединений состава ABHal<sub>3</sub> была менее 5%.

Ли с соавт. [142] применил нейронные сети (пакет программ Explorer фирмы Neural Ware Inc.) для прогнозирования теплоты смешения жидких сплавов. Для описания двойных систем использовали следующие параметры:  $\Delta(Z/R^3)$ , где  $Z$  – число валентных электронов и  $R$  – металлический радиус; разность электроотрицательностей и сумму чисел атомов компонентов сплава. Рассматривали два класса с разной теплотой смешения ( $\Delta H$ ):  $1 - \Delta H > 0$ ;  $2 - \Delta H < 0$ .

Кутолин и Фролов [143] применили дискриминантный анализ для прогноза каталитической активности разложения перекиси водорода. Была построена функция разложения перекиси водорода элементами периодической системы, в которой использованы 13 коэффициентов Чебышева, описывающих энергию распределения валентных электронов для атомов элементов в конденсированном состоянии в зависимости от квазиимпульса. Результаты экзаменационного прогнозирования показали, что ошибка не превышает 8%. Следует отметить, что каталитическая активность определяется не только природой катализатора, но и состоянием поверхности, температурой и другими факторами, которые не были учтены авторами.

Кутолин и соавт. [144] прогнозировали тип дефектов, их концентрацию и энергетику дефектообразования несовершенных кристаллов тугоплавких соединений с использованием дискриминантного анализа. Классификацию проводили в многомерном пространстве, координатами которого были параметры, определяющие энергию распределения валентных электронов в атомах элементов в конденсированном состоянии в зависимости от квазиимпульса, а также отношение  $m/n$  для двойных соединений состава A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>. Для халькогенидов РЗЭ были предсказаны тип дефектов несовершенных кристаллов тугоплавких двойных соединений (дефекты Шоттки, Френкеля, их миграция между собой, миграция по катионному и анионному типам), а также концентрации вакансий по катиону и аниону. Для простых боридов, силицидов и оксидов получены регрессионные уравнения для расчета коэффициента диффузии и кажущегося значения энергии активации диффузии как функции электронного строения и состава компонентов. К сожалению, авторы не учитывали зависимости прогнозируемых параметров от множества факторов, связанных с процессами синтеза и обработки кристаллов тугоплавких со-

единений, поэтому полученные ими уравнения дают достаточно высокие ошибки прогноза – до 25%.

Для оценки ширины запрещенной зоны халькопиритов состава  $ABX_2$  авторы работ [145, 146] применили метод распознавания образов. Для описания фаз были использованы параметры решетки  $a$  и  $c$  и отношение  $c/a$  для тетрагональных халькопиритных фаз, а также параметр, характеризующий отклонение от идеальной решетки халькопирита. Информация об ошибке прогноза в статье [145] не указана. Для решения этой задачи Пао с соавт. [17] использовал разложение Карунена–Лоэва [331]. В статье [66] показана возможность применения нейронных сетей для прогноза ширины запрещенной зоны электрооптических веществ.

Талер [147] доказал возможность использования обучения нейронных сетей для прогноза твердости по Моосу для сверхтвердых двойных соединений (карбидов, боридов, бериллидов, силицидов).

#### 2.4.4. Применение методов распознавания образов в промышленных разработках неорганических материалов

Опубликовано множество работ, посвященных применению различных методов распознавания образов для анализа химико-технологических процессов и поиска оптимальных составов и условий получения неорганических материалов. Рассмотрим некоторые из них.

Гуляев и Павленко [148] применили линейный вариант метода обучения ЭВМ для поиска легирующих комплексов сплавов. В качестве признаков были выбраны химический состав сплава и режим термообработки. В пространстве этих признаков с помощью гиперплоскостей, параметры которых становились известными после обучения, выделяли некоторую подобласть  $R$ . В нее входили точки, соответствующие сплавам с требуемыми свойствами. Далее прогнозировали составы сплавов и режимы термообработки, соответствующие одному или нескольким экстремальным свойствам (пластичности, прочности и ударной вязкости). Для этого генерировали случайные векторы (соответствующие сплавам), которые были равномерно распределены в пространстве технологических параметров, и с помощью линейного решающего правила, полученного на этапе обучения, определяли их принадлежность к подобласти  $R$ . Составы и режимы термообработки, обеспечивающие заданные свойства, т.е. векторы,

принадлежащие подобласти  $R$ , выдавались пользователю. Ошибка прогноза была достаточно велика – 20–25%.

Чичко и Рафальский [149] использовали дискриминантный анализ для поиска тех параметров кривой охлаждения участка переохлаждения, которые определяют процесс образования двойных, тройных пластинчатых и волокнистых эвтектик в силиминах. Рассматривали семь классов: 1 – пластинчатая эвтектика Al–Si; 2 – пластинчатая эвтектика Al–Si–Fe; 3 – волокнистая эвтектика Al–Si; 4 – волокнистая эвтектика Al–Si–Fe; 5 – смешанная пластинчатая эвтектика (Al–Si) + (Al–Si–Fe); 6 – пластинчатая Al–Si + волокнистая эвтектика Al–Si–Fe; 7 – смешанная волокнистая эвтектика (Al–Si) + (Al–Si–Fe). В качестве признаков были использованы 9 параметров переохлаждения.

Ленович [150] использовал алгоритм распознавания образов, основанный на вычислении оценок [350, 351], для поиска оптимальных количеств различных химических элементов (C, Mn, Si, S, P, Cu, Ti, As), добавляемых к стали с целью придания ей экстремальных механических свойств.

Белозерских и Добротворский [151] применили статистические методы обучения ЭВМ распознаванию образов для прогноза электропроводности сплавов. Рассматривали два класса: 1 – сплавы с электропроводностью выше  $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; 2 – сплавы с электропроводностью ниже  $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Обучающая выборка включала 78 примеров. Для описания сплавов использовали потенциалы ионизации, сродство к электрону, атомные радиусы и другие свойства химических элементов. Достоверность экзаменационного распознавания составила 75%.

Те же авторы применили статистические методы обучения ЭВМ распознаванию образов для прогноза полиметаллических катализаторов разложения перекиси водорода. Обучающая выборка содержала 98 примеров. Рассматривали два класса: 1 – полиметаллические катализаторы с высокой активностью ( $> 1.3$  усл. ед.); 2 – катализаторы с низкой активностью ( $< 0.8$  усл. ед.). Для описания сплавов использовали потенциалы ионизации, сродство к электрону, атомные радиусы и другие свойства химических элементов. Правильно были распознаны 80% из 33 катализаторов экзаменационной выборки.

Кусьяк с соавт. [152] использовал нейронные сети для прогнозирования предела текучести горячеформованных металлов.

Ландрум и Генин [153] применили метод обучения ЭВМ QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) для прогнозирования ферромагнетизма в упорядоченных и разупорядоченных сплавах переходных металлов. Для описания сплавов использова-

ли следующие параметры металлов: наличие незаполненных  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -оболочек, концентрацию электронов, атомный объем и рассчитанную химическую стойкость. Распознавание, проведенное с использованием обучающих примеров в качестве объектов для экзамена, показало, что ошибка прогнозирования для выборки упорядоченных сплавов равна нулю, а для выборки, включающей упорядоченные и разупорядоченные сплавы, – 1%.

Методы обучения растущих пирамидальных сетей использованы для компьютерного конструирования новых высокопрочных карбидоборидных керамических материалов авторами работ [166, 167].

Китайские исследователи [7, 112] успешно применили методы распознавания образов для оптимизации таких процессов, как синтез аммиака, производство стали и алюминия, органический синтез и т.д. Использование методов обучения ЭВМ только для оптимизации производства бутадиенового каучука в Китае позволило получить экономию 8 млн долл. США в год за счет сокращения расходов энергии и сырья [7].

Применение методов искусственного интеллекта в промышленных разработках имеет большие перспективы, так как подавляющее большинство процессов и объектов в этой области слишком сложны для моделирования с использованием методов классической математики. Сфера использования искусственного интеллекта в промышленности чрезвычайно широка – от роботов на производстве до систем принятия решений в управлении крупными корпорациями. Несомненно, уже в ближайшие годы капиталовложения в эти разработки будут резко увеличены. С одной стороны, это приведет к развитию идей и методов искусственного интеллекта, а с другой – будет способствовать созданию интеллектуальных автоматизированных производств, что особенно важно для промышленности.

## ГЛАВА 3

### КОНСТРУИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей главе проанализированы результаты применения методов обучения ЭВМ для конструирования неорганических соединений. Все работы проведены нами с использованием систем программ формирования понятий [160, 164–167]. Применение обучающихся ЭВМ в неорганической химии связано со множеством плохо формализуемых процедур, поэтому ниже описана разработанная нами методика, которая позволила получить хорошие результаты прогноза еще не синтезированных фаз.

#### 3.1. МЕТОДИКА КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ В НАСТОЯЩЕЙ РАБОТЕ

##### 3.1.1. Выбор наборов признаков для описания физико-химических систем

Существенной проблемой при любой компьютерной классификации является отбор свойств для описания физико-химических систем. Эта процедура вряд ли будет полностью формализована, однако используемые нами алгоритмы обучения ЭВМ [160, 164–167] автоматически отбрасывают интервалы значений свойств, которые не являются важными для классификации. Естественно, что первоначальный набор свойств для компьютерного анализа создает химик, и желательно, чтобы система искусственного интеллекта формировала понятие из представительной совокупности исходных характеристик. Как правило, любому компьютерному эксперименту, описанному ниже, предшествовал тщательный анализ литературы, посвященной прогнозируемым классам веществ. Были учтены физическая и химическая природа уже полученных веществ, существующие методы их синтеза и исследования, различия между классами веществ, теоретические выводы о типе химиче-

ской связи и закономерностях проявления тех или иных свойств в зависимости от свойств компонентов и т.д. Этот этап конструирования неорганических веществ зависит от опыта и уровня информированности исследователя, работающего с системой искусственного интеллекта.

Почему отбор признаков для описания физико-химических систем столь важен для правильного конструирования неорганических веществ и почему для описания систем нерационально использовать все известные свойства компонентов (химических элементов или более простых соединений)? Поясним это на примере проведенных нами исследований [20] по прогнозу двойных, тройных и четверных систем с образованием и без образования соединений. По требованию заказчика – USAF Wright Laboratory – в этой работе для описания физико-химических систем были использованы практически все известные свойства химических элементов (87 параметров). Объем обрабатываемых массивов информации, например для четверных систем, превышал  $300 \times 2700$  чисел. Поиск закономерностей и экзаменационное прогнозирование с использованием алгоритмов [164–167] длились несколько суток. Средняя достоверность экзаменационного распознавания в этом случае составила 87%. В дальнейшем, исходя из физико-химических представлений, из имеющихся свойств химических элементов были отобраны 20 параметров и проведено обучение и экзаменационное распознавание на тех же обучающих выборках всего за несколько часов. При этом средняя достоверность прогнозирования была выше 92%. Таким образом, правильный отбор свойств компонентов для описания физико-химических систем, основанный на понимании физической и химической природы исследуемых веществ, позволяет не только сократить время обработки данных, но и повысить правильность прогноза новых веществ.

Какие свойства компонентов использованы для описания в настоящей работе? Во-первых, все фундаментальные свойства химических элементов: распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, потенциалы ионизации, ионные, ковалентные и атомные радиусы, температуры плавления и кипения (при 1 атм), стандартные энтропии индивидуальных веществ и т.д. Во-вторых, свойства простых соединений – оксидов, халькогенидов, галогенидов и т.д. – в зависимости от состава прогнозируемых соединений.

### 3.1.2. Дискретизация признаков

Как и большинство алгоритмов, которые используют для организации данных ассоциативные сетевые структуры, алгоритмы, основанные на растущих пирамидальных сетях [160, 164–167], обрабатывают информацию и представляют ее в виде некоторого упорядоченного набора символьных данных. В случае параметров химических элементов, таких как распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, проблема представления данных не вызывает трудностей. Например, железо может быть представлено в памяти ЭВМ в виде следующего набора символов:  $\{1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2, 4p^0, 4d^0, 4f^0, 5s^0, 5p^0, 5d^0, 5f^0, 5g^0, 6s^0, 6p^0, 6d^0, 7s^0\}$ . Если числовой признак меняется в некотором достаточно широком интервале значений (например, температуры плавления или кипения, потенциалы ионизации элементов и т.п.), то при использовании алгоритмов [160, 164–167] такой квазинепрерывный признак необходимо разбить на фиксированные интервалы, каждый из которых обозначается определенным символом. Процесс разбиения называется – *дискретизацией*.

Возможны два способа дискретизации признаков, имеющих непрерывные шкалы. Первый, использовавшийся нами в 1970–1980-х годах, предполагал разбиение ранжированного по возрастанию набора известных значений свойств компонентов на интервалы, в каждый из которых попадало одинаковое число значений. При этом учитывались химические особенности объектов. При всей простоте и физико-химической обоснованности такого подхода не всегда удавалось “поймать” границы между классами, поэтому в один интервал иногда попадали вещества из разных классов, что снижало достоверность прогнозирования. Следует отметить, что задача дискретизации непосредственно связана с обучением ЭВМ классификации объектов и является своего рода предварительной обработкой данных. Такая предобработка позволяет в дальнейшем сократить время построения классифицирующей закономерности и прогнозирования, получить более короткие закономерности и повысить точность прогнозирования. Предложенная нами идея разработки системы дискретизации была практически реализована специалистами Института кибернетики НАН Украины в виде системы DISCRET [165]. Этот способ дискретизации использовался при решении задач компьютерного конструирования неорганических соединений последние 10 лет, что позволило значительно повысить достоверность прогнозирования.

Программная система DISCRET обеспечивает решение следующих задач [165]: увеличение компактности классов в пространстве признаков за счет выделения наиболее характерных интервалов в распределениях объектов разных классов на шкалах числовых признаков (наиболее характерными являются интервалы, в которых преобладают значения признаков некоторого класса); выделение как можно более крупных интервалов, что ведет к сокращению времени последующей обработки информации и размеров классифицирующего правила.

Автоматизация процесса дискретизации не является полной, так как система DISCRET строит наборы интервалов на основе обработки обучающей выборки. Прогнозирование подразумевает не только интерполяцию классифицирующей закономерности на комбинации элементов, каждый из которых уже входил в физико-химические системы обучающей выборки, но и ее экстраполяцию на системы, образованные элементами, не представленными в обучающей выборке. В некоторых случаях значения параметров таких элементов лежат вне найденных интервалов. Задача исследователя – отнести эти значения к тому или иному интервалу. Система DISCRET позволяет осуществить процедуру расширения уже имеющихся интервалов, однако исследователь должен использовать свой опыт и знания для принятия правильного решения.

Следует отметить, что при создании выборок для обучения и прогноза пользователь указывает только обозначения компонентов физико-химической системы, а далее система искусственного интеллекта автоматически формирует признаковое описание на основе использования БД по свойствам химических элементов или более простых соединений (простых оксидов, галогенидов, халькогенидов и т.д. – в зависимости от состава прогнозируемых соединений). Конкретные примеры выбора совокупностей свойств для описания физико-химических систем разных типов приведены ниже при рассмотрении результатов прогнозов неорганических фаз.

### 3.1.3. Выбор примеров для обучения ЭВМ

Формирование обучающей выборки – важный этап конструирования неорганических соединений с применением методов искусственного интеллекта. Этот процесс частично автоматизирован за счет использования разработанных нами баз данных [169–176, 233–236], однако пользователь должен или довериться разработчикам БД и слепо использовать всю найденную в БД информацию для обучения ЭВМ, либо осмысленно подойти к выбору объектов для обучения, мобилизуя свой

опыт и знания. Последний путь предпочтителен. В этом случае система искусственного интеллекта выступает в качестве партнера для химика или материаловеда, решающего задачи поиска закономерностей в массивах данных о свойствах веществ и материалов.

При формировании обучающих выборок в задачах конструирования неорганических соединений был использован наш собственный опыт химика-исследователя и экспертные оценки специалистов для исключения недостоверных данных, предьявляемых системе искусственного интеллекта для обучения. К сожалению, не всегда удавалось правильно оценить достоверность экспериментальных результатов. Неправильная информация для обучения ЭВМ вносила существенный вклад в ошибку последующего прогноза, так как при прогнозировании система искусственного интеллекта ищет аналоги объектов обучающей выборки. В системах, основанных на растущих пирамидальных сетях, обеспечивается определенная помехозащищенность за счет обобщенного характера классифицирующей закономерности. Кроме того, система позволяет учитывать или не учитывать при прогнозировании контрольные вершины с минимальными весами, которые соответствуют объектам-исключениям, не попадающим в компактные множества. Выбор пути формирования обучающего правила зависит от того, как пользователь оценивает качество имеющейся обучающей выборки, а также от “цены” неправильного прогноза. Если он считает, что число ошибок в имеющейся информации невелико, то следует учитывать все контрольные вершины. В противном случае целесообразно использовать усеченное решающее правило. Однако при этом, исключая объекты, не входящие в компактные множества примеров, можно “с водой выплеснуть и ребенка” – отбросить те объекты, которые являются единичными примерами еще не исследованных групп физико-химических систем. Такой путь предпочтителен лишь в тех случаях, когда последствия неправильного прогноза велики. В связи с тем, что исследования, рассматриваемые в настоящей работе, носят поисковый характер, были использованы только полные классифицирующие правила.

Следует отметить, что системы искусственного интеллекта способны к адаптации при появлении новых объектов, не подчиняющихся ранее сформированным классифицирующим закономерностям. Одно из важнейших преимуществ используемых методов – способность системы конструирования неорганических соединений к переобучению (дообучению) при появлении новой



информации. Если используется то же самое признаковое описание, то в большинстве случаев такой процесс не занимает много времени и сводится, например, к частичной коррекции растущей пирамидальной сети (при применении алгоритмов, приведенных в работах [160, 164–167]).

#### **3.1.4. Повышение достоверности прогнозирования за счет сравнения результатов прогноза с использованием разных наборов признаков**

Одним из способов повышения точности прогнозов является метод сравнения результатов прогнозов, полученных с использованием разных наборов свойств компонентов [88]. При применении этого метода множество отобранных для описания свойств химических элементов и простых соединений разбивают на несколько подмножеств (при этом возможно частичное пересечение подмножеств). Свойства, включенные в разные подмножества, часто объединены общим физико-химическим смыслом (например, свойства простых оксидов и ионные радиусы по Гольдшмидту соответствующих катионов). Такой подход является антиподом прогнозирования с предварительной группировкой свойств по степени корреляционной связи [360, 361]. В последнем способе выделяют некоррелирующие или слабо коррелирующие между собой подмножества признаков, причем прогнозирование с использованием каждого из таких наборов свойств приводит к разным результатам. Как показал многолетний опыт, каждое из известных свойств элементов или простых соединений в общем малоинформативно для решения задач прогноза существования и свойств неорганических соединений. Кроме того, как и всякая система признаков, используемая человеком, множество свойств химических элементов и соединений является сильно коррелированным. Все это послужило причиной неудач наших экспериментов [67] по прогнозированию существования оксидных соединений с предварительной факторизацией по методу, рассмотренному в работах [360, 361].

Значительно более эффективен предложенный нами метод прогнозирования на основе использования различных коррелированных наборов признаков, который существенно повышает достоверность прогноза. Последнее достигается за счет сравнений результатов, полученных с использованием каждой из отобранных совокупностей признаков. При этом прогноз считается достоверным, если результаты не противо-

речат друг другу. В таблицах прогноза несовпадения предсказаний по разным наборам свойств соответствуют пустым клеткам.

Предложенный способ обоснован с физико-химической точки зрения. Все фундаментальные свойства элементов, используемые для описания физико-химических систем, зависят от атомного номера. Таким образом, вследствие корреляции свойств компонентов, прогнозы по разным системам признаков должны совпадать. Несовпадения обусловлены ошибками в обучающей выборке, неточной дискретизацией свойств, малым числом примеров для обучения и т.д.

Следует отметить, что предложенный подход был использован и другими исследователями, например Талановым и Фроловой [114] при прогнозе халькошпинелей.

#### **3.1.5. Классифицирующие закономерности**

Результатом обучения ЭВМ является классифицирующая закономерность, с помощью которой можно провести прогнозирование принадлежности к тому или иному классу объектов, не включенных в обучающую выборку. В случае алгоритмов, основанных на растущих пирамидальных сетях [160, 164–167], классифицирующая закономерность имеет вид обученной сети. Если сеть достаточно проста, возможна ее визуализация на экране монитора. Однако в большинстве задач сеть была настолько сложной, что разрешающей возможности монитора не хватало для ее визуализации. Сеть можно представить в виде логического булевского выражения. Как правило, получаемые логические выражения достаточно громоздки для непосредственного анализа без использования компьютера. Это – следствие сложных закономерностей, связывающих свойства физико-химических систем со свойствами компонентов, а также малой информативности параметров химических элементов и/или простых соединений, используемых для описания систем.

Пример части классифицирующего логического выражения, полученного при решении задачи прогноза типа кристаллической структуры селенидных фаз состава  $AB_2Se_4$  [24], дан ниже. Приняты следующие обозначения:  $\&$  – знак конъюнкции (логическое И),  $\vee$  – знак дизъюнкции (логическое ИЛИ) и  $\neg$  – знак логического отрицания (НО НЕ). Значения интервалов изменения свойств компонентов, используемых для описания систем, приведены в табл. 9.

**Таблица 9.** Значения интервалов изменения свойств компонентов, используемых для описания систем в логическом выражении

Градации свойства	Обозначение	Градации свойства	Обозначение
Тип незавершенной электронной оболочки		Формальная валентность	
<i>s</i>	S	II	B2
<i>p</i>	P	III	B3
<i>d</i>	D	IV	B4
Электроотрицательность по Полингу		Стандартная энтальпия образования соответствующего простого селенида, ккал/моль	
[0.7–1]	Ne1	[–66 ÷ –12.2]	H1
(1–1.2]	Ne2	(0–14]	H4
(1.3–1.6]	Ne4	(14–18]	H5
(1.6–1.8]	Ne5	(18–24.5]	H6
(1.8–1.9]	Ne6	(24.5–36.64]	H7
(1.9–2.1]	Ne7	(36.64–50.8]	H8
Ковалентный или металлический радиус, Å		(50.8–82]	H9
[0.28–1.21]	R1	(82–223]	H10
(1.21–1.26]	R2		
(1.26–1.30]	R3	Стандартная энтропия образования соответствующего простого селенида, ккал/(моль · К)	
(1.30–1.37]	R4	[1–15.7]	S1
(1.37–1.40]	R5	(15.7–18]	S2
(1.40–1.54]	R6	(18–19.2]	S3
(1.54–1.82]	R7	(20.74–22.5]	S5
(1.82–1.87]	R8	(22.5–24.5]	S6
(1.87–2.8]	R9	(24.5–26.9]	S7
		(39–53.2]	S9
		(53.2–96]	S10

*Понятие для класса халькопирит:*

S & B2 & P & B3 & H8 & R6 & Ne5 & S9 & –Ne1 & R9 & S1 & –R4 & S5 & Ne6 & H4 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & –H7 & S5 & R5 & Ne6 & R6 & S10 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & R7 & Ne5 & S3 & –Ne7 & R1 & H6 & S9 & –H7 & R6 & –R5 & H1 V  
 S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & –Ne1 & R9 & –S5 & Ne6 & H4 V

S & B2 & P & B3 & H8 & R6 & Ne5 & S9 & –Ne1 & R9 & S1 & –R4 & S5 & Ne6 & H4 V

R7 & Ne5 & S3 & –S & H8 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & S5 & R5 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & R7 & Ne5 & S3 V  
 S & B2 & P & B3 & Ne6 & R6 & H5 & S6 & –S9 & –H7 & S10 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & S5 & R5 & S10 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & S5 & R5 & R6 & Ne5 & S9 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & R7 & Ne5 & S3 V  
 S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & Ne6 & R6 & S10 & H5 & S6 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & R6 & R7 & Ne5 & S3 & S9 V  
 S & B2 & P & B3 & H8 & Ne6 & R6 & Ne5 & S9 & H5 & S6 V  
 S & B2 & P & B4 & Ne6 & R6 & Ne7 & H5 & S6 & R2 & S7

*Понятие для класса PbGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:*

B2 & B3 & H10 & –D & R8 & Ne2 & –S & P & H8 & Ne4 & R4 & R7 & Ne5 & S3 & –P & Ne4 & R4 & S10 & –S & P & H8 & Ne4 & R4 & S5 & R5 & –S & P & Ne4 & R4 & Ne1 & R9 & S6 & H9 & –S & P & Ne4 & R4 & R5 & S1 & Ne2 & H9 V

B2 & P & B3 & R4 & –S9 & –S & H8 & Ne4 & H10 & R7 & Ne5 & S3 & –Ne6 & S10 & –Ne4 & H10 & S10 & –S & H8 & Ne4 & H10 & S5 & R5 & –H7 & R6 & –S & Ne4 & H10 & Ne1 & R9 & S6 & H9 & –S & Ne4 & H10 & R5 & S1 & Ne2 & H9 V

B2 & P & B3 & Ne4 & –H8 & S5 & D & R3 & –S & H8 & R4 & H10 & R7 & Ne5 & S3 & –R4 & H10 & S10 & –S & H8 & R4 & H10 & S5 & R5 & –H8 & S2 & –S & H8 & H7 & S5 & R5 & Ne6 & R6 & S10 & –S & H8 & S5 & R5 & R6 & Ne5 & S9 & –S & R4 & H10 & Ne1 & R9 & S6 & H9 & –S & R4 & H10 & R5 & S1 & Ne2 & H9 V

B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & –S & –S & H8 & R7 & Ne5 & S3 & –S10 & –S10 & Ne5 V

S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & Ne1 & R9 & –S6 & H9 V

S & B2 & P & B3 & Ne4 & –H8 & –R4 & H10 & S10 & –R4 & H10 V

S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & Ne1 & R9 V

B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & R6 & Ne5 & H6 & S6 V

S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & Ne1 & R9 & S1 V

S & B2 & P & B3 & H8 & Ne4 & R4 & H10 & R7 & Ne5 & S3 & –S5 & R5 V

S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & S3 & Ne1 & R9 & H9 V

S & B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & S10 & Ne1 & R9 & S6 & H9 V

B2 & P & B3 & Ne4 & R4 & H10 & R6 & S10 & Ne5 & H6 & S6

и т.д.

## 3.2. КОНСТРУИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

### 3.2.1. Соединения состава $AB_2O_4$ со структурой шпиннели

Кислородные шпиннели состава  $AB_2O_4$  и твердые растворы на их основе проявляют важные для практических применений магнитные, электрические, оптические и другие свойства, обусловленные наличием в кристаллической решетке неэквивалентных кристаллографических позиций катионов [385]. Большинство магнитных оксидных шпиннелей относятся к ферримагнетикам, однако в отдельных случаях некоторые из них имеют антиферромагнитные свойства [386]. Феррит шпиннели используются в магнитных и микрооптических лазерных устройствах СВМ, СВЧ-технике и т.д.

Анализ информации БД "Фазы" показал, что в настоящее время в системах  $A-B-O$  обнаружено несколько сотен соединений состава  $AB_2O_4$  ( $A$  и  $B$  - здесь и далее разные химические элементы). Наиболее распространенные типы кристаллических структур для этих соединений: шпиннель (стр.гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $Z = 8$ ), оливин  $C_2$  ( $C_2Fe_2O_4$ , стр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ),  $K_2NiF_4$  (стр.гр.  $Mnba$ ,  $Z = 2$ ) и  $\beta-K_2SO_4$  (стр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) (рис. 32).

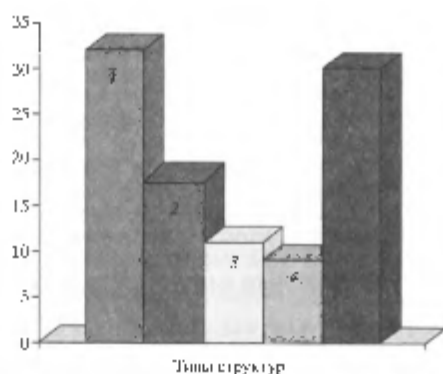


Рис. 32. Типы структур распространяемости (в %) типов кристаллических структур шпиннелей соединения состава  $AB_2O_4$ :

1 - шпиннель, 2 - оливин, 3 -  $K_2NiF_4$ , 4 -  $\beta-K_2SO_4$ , 5 - прочие

### 3.2.1.1. Прогноз возможности образования шпиннелей системы $AB_2O_4$

Впервые возможность образования соединений состава  $AB_2O_4$  была предсказана в работах [67, 89]. Разработаны два класса: 1 - образование соединений состава  $AB_2O_4$ , 2 - отсутствие соединения этого состава в системе  $A-B-O$  при обычных условиях. Для описания ЭВМ были отобраны 81 пример из класса 1 и 86 примеров из класса 2. Для описания физико-химических систем использовали два набора свойств химических элементов и простых оксидов:

1 - первые четыре координаты ковалентности, типы невозвращенной электронной оболочки ( $s, p, d, f$ ), ионные радиусы по Гокшо и Белову, стандартные невозвращенные теплосемкости и формальные валентности элементов  $A$  и  $B$  в соединениях  $AB_2O_4$ ;

2 - стандартные теплоты образования и стандартные ионные теплосемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Гокшо и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов  $A$  и  $B$  в соответствующих оксидах.

Результаты экспериментальной проверки прогнозов для состава  $A^2+B^3O_4$ , полученные на основе сравнения прогнозов с использованием двух указанных выше наборов признаков, представлены в табл. 10.

Эти прогнозные тесты были проверены 167 составов. Только в 11 случаях экспериментальные данные не совпали с прогнозами [67, 89], т.е. ошибки при прогнозировании возможности образования соединений состава  $AB_2O_4$  (включая составы  $A^{2+}B_3^{3+}O_4$  и  $A^{1+}B_3^{2+}O_4$ ) меньше 7%. Проведенное позже с учетом дополнительных данных прогнозирование соединений состава  $A^2+B^3O_4$  [93] дало ошибку менее 6%.

### 3.2.1.2. Прогноз соединений системы $AB_2O_4$ со структурой шпиннели

В идеальной кристаллической решетке шпиннели ионы  $O^{2-}$  образуют плотную кубическую упаковку, в которой катионы частично занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции [386, 387]. Презервировались многочисленные условия выбора факторы толерантности для структуры шпиннели [52-55, 113, 387].

Для решения этой задачи авторы статьи [54] использовали первоначальный график  $r_A/r_B - \chi_A - \chi_B/r_B^2$ , где  $r_A/r_B$  - отношение катионных радиусов,  $\chi_A$  и  $\chi_B$  - электроотрицательности катионов,





Первые работы по компьютерному конструированию оксидных шпинелей состава  $AB_2O_4$  были проведены в 1975 г. [67] в связи с исследованиями по поиску новых магнитных материалов, проводимыми на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ. Рассматривали два класса: **1** – образование соединения состава  $AB_2O_4$  со структурой шпинели; **2** – отсутствие соединения этого состава со структурой шпинели в системе А–В–О в обычных условиях. Для обучения ЭВМ были использованы 71 пример класса **1** и 86 примеров класса **2**. Для описания физико-химических систем применяли три набора свойств химических элементов и простых оксидов:

**I** – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек (*s, p, d, f*), ионные радиусы по Бокию и Белову, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов А и В в соединениях  $AB_2O_4$ ;

**II** – стандартные теплоты образования и стандартные изобарные теплоемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Бокию и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов А и В в соответствующих оксидах;

**III** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов А и В в соединении  $AB_2O_4$ .

Результаты сравнения прогнозов, полученных с использованием трех указанных выше наборов признаков, представлены в табл. 12. Приведены результаты экспериментальной проверки прогнозов для состава  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  – наиболее перспективного для поиска новых магнитных шпинелей.

В 128 случаях опытной проверки прогнозов [3, 67, 89] только для 13 составов прогнозы не совпали с экспериментом, т.е. ошибка прогнозирования шпинельной структуры для соединений состава  $AB_2O_4$  (включая составы  $A^{6+}B_2^{1+}O_4$  и  $A^{4+}B_2^{2+}O_4$ ) равна ~10%.

### 3.2.2. Соединения состава $ABO_3$

Соединения состава  $ABO_3$  – традиционные материалы, используемые в пьезоэлектронике, акустооптике, электрооптике и нелинейной оптике [296]. Со времени открытия в 1944 г. Б.М. Вулом первого керамического пьезоэлектрика – титаната бария – к веществам этого состава приковано внимание исследователей. В настоящее время изучены практически все соединения  $BaM^{IV}O_3$ , а также  $CaM^{IV}O_3$ ,  $SrM^{IV}O_3$  и  $PbM^{IV}O_3$ . Соединения состава  $ABO_3$  с искаженной структурой ильменита и перовскита образуют класс сегнетоэлектриков типа смещения ( $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $VaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CdTiO_3$ ,  $VaTiO_3$ ,  $KNbO_3$  и др.). Ниобат и танталат лития

являются промышленными электрооптическими материалами, которые применяют для создания модуляторов добротности лазеров, электрооптических модуляторов и дефлекторов света, перестраиваемых фильтров и т.д. [296, 306, 307]. Ниобат и иодат лития используют для генерации второй гармоники излучения неодимовых лазеров и параметрической генерации света в ИК-диапазоне [296]. Эти соединения рассматривают как перспективные акустооптические материалы [296, 306]. Различные исследователи предпринимали многочисленные попытки связать свойства катионов со свойствами соединений состава  $ABO_3$ , в первую очередь, с возможностью кристаллизации в том или ином типе структуры.

#### 3.2.2.1. Поиск эмпирических критериев существования соединений со структурой перовскита

Поиски критериев устойчивости структуры перовскита являются классическим примером разработки двумерных эмпирических классификационных правил. Можно выделить два взаимосвязанных направления поиска классификационных критериев для перовскитов: разработка факторов толерантности и поиск двумерных диаграмм устойчивости различных структурных типов. В обзорах [39, 55] подробно описана многолетняя история поисков факторов толерантности для оксидных перовскитов.

С позиций теории плотнейших шаровых упаковок, в основу которой положено представление об ионах как о несжимаемых шарах, структура перовскита ( $CaTiO_3$ , пр.гр. *Pm3m*) возникает, если плотная упаковка образована ионами кислорода и крупными катионами ( $Ca^{2+}$ ), а  $1/4$  октаэдрических пустот заполняют малые катионы ( $Ti^{4+}$ ). Первые попытки определить границы устойчивости оксидных перовскитов состава  $ABO_3$  на основе теории плотнейших упаковок были предприняты Гольдшмидтом. Он предложил фактор толерантности [39]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

где  $R_A$ ,  $R_B$  и  $R_O$  – ионные радиусы соответствующих ионов и кислорода.

Гольдшмидт определил, что для всех известных к тому времени перовскитов  $0.8 \leq t \leq 1.0$ . Если фактор толерантности меньше 0.8, то структура переходит в структуры другого типа, например, ильменита.

Синтез новых оксидов, не подчиняющихся фактору толерантности, вынудили Захариасена ввести две поправки: множи-

тель 1.06 в числителе, учитывающий удлинение расстояния А–О при координационном числе 12, и множитель 0.95 в знаменателе, учитывающий сокращение расстояния В–О в октаэдрах  $VO_6$ . Эти поправки ограничили фактор толерантности пределами  $0.9 \leq t \leq 1.1$ . Однако позднее была показана нецелесообразность введения второй поправки в формуле Захариасена, поэтому в ряде работ она не учитывается [39].

Некоторые исследователи попытались определить пределы изменения фактора толерантности для смешанных перовскитов. В этом случае значения фактора, вычисленного по средним ионным радиусам, ограничены пределами  $0.8 \leq t \leq 1.05$ .

Фукунага и Фуджита [56] предсказывали структуру перовскита для соединений  $ABX_3$  в зависимости от межатомного расстояния, рассчитываемого по формуле:

$$V^{1/3} = 2(mR_B + nR_X) - d(s-1),$$

где  $m$ ,  $n$  и  $d$  – некоторые подгоночные коэффициенты, которые для перовскитов состава  $A^{2+}B^{4+}O_3$  соответственно равны 1.185, 0.882 и 2.00;  $s$  – обратный фактор толерантности

$$s = \sqrt{2} \frac{R_B + R_X}{R_A + R_X}.$$

Для перовскитов состава  $ABF_3$  и  $ABCl_3$  была найдена линейная зависимость между  $V^{1/3}$  и  $s$  [56].

Рамадасс [57] рассмотрел кристаллохимические особенности оксидных перовскитов состава  $ABO_3$  и связанные с ними электрические и магнитные свойства. Он указал, что характер упаковки катионов и кристаллическая структура этих соединений в существенной степени зависят от размерного фактора

$$t = \frac{R_A + R_O}{[2(R_B + R_O)]^{1/2}}.$$

По расчетам автора в интервале значений фактора толерантности  $0.75 \leq t \leq 1.0$  реализуются структуры, родственные перовскитной. Идеальная кубическая структура перовскита соответствует  $t = 1$ . Если  $t < 1$  то, происходит ромбоэдрическое искажение решетки перовскита и образуются структуры с более низким координационным числом катионов А. Симметрия этих структур может описываться пространственными группами  $R\bar{3}c$ ,  $R\bar{3}m$  или  $R\bar{3}$ . Когда  $t$  приближается к нижнему пределу, происходит ромбическое искажение перовскитной ячейки. В случае крупных катионов А ( $t > 1$ ) возникают политипные перовскитные фазы, в которых отдельные октаэдры  $VO_6$  имеют общие грани. Некоторые

соединения состава  $ABO_3$  имеют иные типы структур: ильменита (при  $R_A \ll R_B$  и  $t < 0.75$ ) и дефектные структуры типа пирохлора. В соединениях с  $t \geq 1$  происходит спонтанное сегнетоэлектрическое искажение кубической структуры перовскита в сторону понижения симметрии путем смещения В-катионов в октаэдрах  $VO_6$ .

Авторы статьи [58], анализируя информацию о перовскитоподобных соединениях состава  $A^+B^{3+}O_3$ , отметили важность относительных размеров ионов А и В, их электростатического взаимодействия, поляризуемости электронных оболочек катионов А и ковалентности связи В–О в образовании различных типов перовскитоподобных фаз.

Для определения фактора толерантности По [59, 60] предложил модель инвариантных расстояний, основанную на принципе неизменности расстояния анион–катион, величина которого зависит от координации и валентности катиона, но не зависит от структуры кристалла. Не обсуждая спорность этого принципа, укажем, однако, что, по мнению авторов работы [55], полученный в результате его применения фактор толерантности

$$t = 1 - 1.707T,$$

(где  $T = 1 - A/2B$ ,  $A = R_A + R_O$  и  $B = R_B + R_O$  – инвариантные расстояния) оказался приемлемым для расчета параметров ячеек сложных кубических перовскитов и определения границ фазовых превращений между различными типами кристаллической решетки оксидных перовскитов.

Важным обстоятельством, снижающим ценность фактора толерантности, является то, что искажения идеальной кубической решетки перовскита вызывают изменения координации ионов в элементарной ячейке и, следовательно, изменения пределов фактора  $t$ .

Принципиально не столь важен вид уравнения фактора  $t$ , так как различные формулы приводят к незначительному изменению его значений для всех соединений одновременно. Существенно, что первоначальные границы изменения фактора толерантности для перовскитов были вычислены на основе ограниченного объема экспериментальных данных и использования в критериях классификации только размерных параметров. Синтез новых соединений, не укладывающихся в жесткую классификационную схему, всегда приводил к пересмотру границ изменения фактора  $t$ . Несмотря на многочисленные попытки модернизации фактора толерантности, следует отметить, что он в значительной мере утратил свое значение для классификации. Такой путь, как правило, характерен для любой эмпирической класси-

фикации. Новые опытные данные приводят к постоянным изменениям (введению поправок, уточнению) классификационной схемы, а затем к ее ломке.

Помимо фактора толерантности для прогноза новых перовскитов широко применяли двухмерные диаграммы  $R_A-R_B$  [39, 55, 61, 62]. Следует отметить, что в этом случае границы, соответствующие различным структурным типам, значительно изменяются при переходе от одной системы ионных радиусов к другой. При использовании диаграммы  $R_A-R_B$  всегда имеет место перекрытие областей существования различных типов кристаллических структур. С учетом этого были предприняты попытки ввести в двумерные диаграммы другие свойства элементов, в частности электроотрицательности [43, 389]. Однако и в данном случае не удалось избежать пересечения областей различных структурных типов.

Единственный путь создания эффективных классификационных правил – использование широкой совокупности свойств элементов и ионов. Такой путь предполагает применение компьютерных методов анализа данных и обеспечивает возможность обработки больших объемов информации и быстрой корректировки классификационных правил. Именно такой путь был впервые предложен нами в работе [67] и впоследствии развит [89, 159] для прогноза возможности образования и типа кристаллической структуры соединений  $ABO_3$ .

### 3.2.2.2. Прогноз возможности образования соединений состава $ABO_3$

Прогноз соединений состава  $ABO_3$  был первым опытом компьютерного конструирования сложных неорганических веществ [67, 89, 159]. Позже неоднократно проводили корректировку классификационных правил в связи с появлением новых данных, а также прогнозирование соединений этого состава и оценку типа их кристаллической структуры [24, 99].

При прогнозе возможности образования соединений  $ABO_3$  физико-химические системы делили на два класса: **1** – с образованием соединения состава  $ABO_3$ ; **2** – без образования соединений этого состава.

На основе физико-химических представлений для описания систем А–В–О были отобраны следующие наборы признаков:

**I** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов;

**II** – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек (*s, p, d, f*), ионные радиусы по Бокию

Таблица 13. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{2+}B^{4+}O_3$  [67]\*

$A^{2+} \backslash B^{4+}$	Be	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb	Ra
C	↔	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Si	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
S		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ti	↔	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
V		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Mn	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ge	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Se	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Zr	↔	↔	⊕	+	↔	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Mo		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Tc		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ru		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Sn			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Te		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ce	↔	⊕	⊕					+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pr								+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Tb	-	-	+					+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Hf		↔	⊕	+	+	+	↔	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ta			+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
W		+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Re	-	-	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Os	-	-	⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ir			⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pt	-	-	⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pb			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Po			+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Th	↔	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
U	↔	↔	⊕	+	+	⊕	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕

\*Обозначения см. в табл. 10.

**и** Белову, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов А и В;

**III** – стандартные теплоты образования и стандартные изобарные теплоемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Бокию и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов А и В в соответствующих оксидах.



Таблица 14. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^+B^5+O_3$  [67]\*

$A^+$ $B^{5+}$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr
N	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
P	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
V	+	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	+
As	+	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+	+
Nb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+
Sb	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕		⊕	
I	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		
Ta	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕				
Pa	⊕		⊕							
U			⊕		+				⊕	

\*Обозначения см. в табл. 10.

В 1974 г. для обучения ЭВМ были отобраны 239 примеров образования соединений состава  $ABO_3$  и 39 систем без образования соединений этого состава. Для описания систем использовались наборы признаков I–III. Результаты сравнения прогнозов с экспериментальными данными для составов  $A^+B^5+O_3$  и  $A^{2+}B^{4+}O_3$  приведены в табл. 13, 14. Экспериментальная проверка показала, что ошибка прогнозирования возможности образования соединений состава  $ABO_3$  (включая составы  $A^{3+}B^{3+}O_3$ ) в работе [67] равна 10%.

### 3.2.2.3. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава $ABO_3$

Первые компьютерные прогнозы новых оксидных перовскитов были получены нами в 1970-е годы [67]. Прогнозировали два класса физико-химических систем: 1 – системы A–B–O с образованием при нормальных условиях соединений состава  $ABO_3$  со структурой перовскита; 2 – системы, в которых при обычных условиях такие соединения не образуются или образуются, но имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры перовскита. В работе [67] к классу перовскитов были отнесены не только соединения с кубической структурой типа  $CaTiO_3$ , но и перовскиты с искажением идеальной решетки, например, ромбические перовскитоподобные соединения со структурой типа  $GdFeO_3$ .

Таблица 15. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{2+}B^{4+}O_3$  с кристаллической структурой типа перовскита [67]

$A^{2+}$ $B^{4+}$	Mg	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb
C	↔	↔			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Si	↔	↔			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
S	⊕				⊕	⊕	–	–	⊕	⊕	+	–	⊕	–	⊕	–	⊕	–
Ti	↔	⊕	+	+	↔	↔			↔	↔	+	⊕		⊕	+	⊕	⊕	⊕
V		⊕			–	↔	↔	↔	–	–	⊕	–	⊕	–	⊕	–	⊕	⊕
Mn	⊕	⊕	–	–	–	↔	↔	↔	–	⊕	+	⊕	–	–	⊕	⊕	⊕	–
Ge	↔	↔	–	–	↔	↔	↔	↔	–	⊕	⊕	+	↔	–	+	↔	–	↔
Se	⊕	–			⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+		–	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Zr		⊕			+	–	+	–	–	–	–	⊕		⊕		⊕		⊕
Nb					↔	↔	–	⊕	–	–	–	⊕	–	–	⊕	–	–	+
Mo	↔		+		↔	↔	+	–	⊕	–	⊕	⊕	–	–	+			+
Tc					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–				⊕
Ru					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–				⊕
Sn	↔	⊕	⊕			↔	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕		⊕		⊕	+	↔
Tc	⊕	–			⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	–	⊕	–	⊕		⊕
Ce	⊕	⊕			⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	–	⊕	–	⊕		⊕
Pr					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–	⊕	–	–	+
Tb					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–	⊕	–	–	+
Hf		⊕			+	+	+	+	+	+	+	⊕			⊕			⊕
Ta	–	–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	+	–	–	–	⊕	–	–	–
Os	⊕	+	+	+					+	–	–	⊕			+	⊕		
Ir	⊕	+	+	+								⊕			+	⊕		
Pb	↔				–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	↔	–	–	↔
Th	⊕	⊕			–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	⊕	–	⊕		⊕
U					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–	⊕			
Np					–	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–	+			
Pu					⊕	–	–	–	–	–	–	⊕	–	–	⊕			
Am	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–	–	⊕	+	+	+	⊕	+	+

Примечание. Здесь и в табл. 16 приняты следующие обозначения: плюс – прогноз перовскитной структуры; минус – прогноз отсутствия перовскитной структуры; ⊕ – соединение имеет перовскитную структуру и этот факт использован для обучения ЭВМ; ↔ – соединение имеет структуру, отличную от перовскитной и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊕ – прогноз образования соединения со структурой перовскита подтвержден экспериментом; ⊖ – прогноз структуры, отличной от перовскитной, подтвержден экспериментом; ⊗ – прогноз структуры перовскита не подтвержден экспериментом; ⊘ – прогнозы структуры перовскита не подтверждены экспериментом; пустые клетки соответствуют несовпадению прогнозов по разным системам признаков.

Таблица 16. Часть результатов при поиске соединений состава  $A^{IV}B^IVO_3$  в кристаллической структуре типа перовскита [67].

$A^{IV}$ B <sup>IV</sup>	П	Li	Nb	K	Cu	Rh	Ag	Cs	П	Fr
N	↔	↔	↔	↔		↔	↔	↔	0	
P	↔	↔	↔	↔		↔	↔	↔	0	
V	-	↔	↔	↔		↔	↔	↔	↔	
As		0								
Nb	↔		↔	↔					↔	+
Sb	-	↔	↔	↔		↔	↔	↔	↔	
Tl	↔	↔	↔	↔		↔	↔	↔	↔	
Ta	↔	↔	↔	↔		↔	↔	↔	↔	
U			↔	↔	+				0	
Nr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Для окислов систем A–B–O в работе [67] использованы набор признаков П и III (см. раздел 3.2.2.2). В обучающую выборку были включены 133 примера перовскитов и 56 примеров систем, в которых эти фазы не образуются. Результаты сравнения прогноза перовскитов с экспериментальными данными, полученными за последние 30 лет, представлены в табл. 15 и 16.

Все данные и прогнозы в табл. 15 и 16 приведены для соединений состава ABO, при нормальных условиях, т.е. при температуре 293 К и давлении 1 атм. Экспериментальная проверка результатов прогноза [67] повар перовскитов состава ABO, (ис. состав системы  $A^{III}B^IVO_3$ ) показала, что ошибка прогнозирования меньше 14%.

Успешная роль всеобщая идеальная кубическая решетка перовскита в проявлении электрических и оптических свойств соединений ABO, была предпринята попытки предсказать тип симметрии решетки перовскитоподобных соединений [24, 99]. Основная трудность при решении этой задачи – противоречивость экспериментальных данных в отношении перовскитоподобной решетки при нормальных условиях.

Гистограмма распространенности различных типов искажений решетки перовскита для соединений состава ABO, представлена на рис. 33.

При конструировании материалов для современной техники необходимо вести поиск соединений, проявляющих сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические, пьезоэлектрические, электрооптические и полупроводниковые свойства. Такие свойства проявляют не только перовскиты, но и соединения с

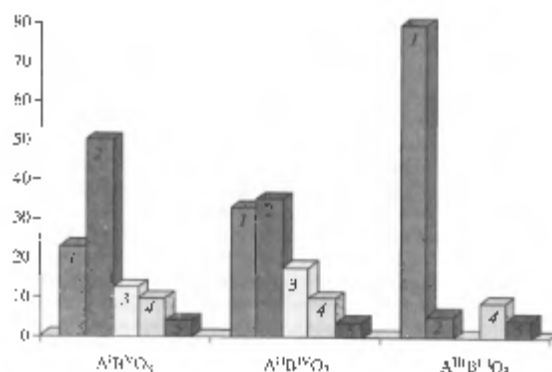


Рис. 33. Гистограмма распространенности (в %) различных типов кристаллических решеток для перовскитоподобных соединений состава ABO. Результаты: 1 – ромбическая, 2 – кубическая, 3 – моноклиническая, 4 – тетрагональная, 5 – тригональная.

кристаллической структурой типа искаженного ильменита  $LiNbO_3$  (прилр. R3c).

В середине 1990-х годов по заказу USAF Wright Laboratory повторно были определены ranges по прогнозу типа кристаллической структуры соединений составов  $A^{IV}B^IVO_3$  и  $A^{III}B^IVO_3$ . На первом этапе проводились многоклассовый прогнозирования типа структуры. Рассмотрены 9 классов: 1 – соединения состава ABO, со структурой араукита (прилр. R3c); 2 – соединения со структурой кальцита (прилр. R3c); 3 – соединения со структурой  $NaClO_4$  (прилр. R3c); 4 – соединения со структурой ильменита (прилр. R3); 5 – соединения со структурой  $KFeO$  (прилр. R3m); 6 – соединения со структурой  $LiNbO_3$  (прилр. R3c); 7 – соединения со структурой перовскита, 8 – соединения со структурой, отличной от приведенных выше; 9 – отсутствие соединения состава ABO, в системе A–B–O.

В обучающую выборку были включены 7 примеров соединений со структурой араукита, 11 примеров кальцита, 3 примера соединений со структурой типа  $NaClO_4$ , 21 пример ильменита, 9 примеров соединений со структурой  $KFeO$ , 4 примера соединений со структурой  $LiNbO_3$ , 127 примеров соединений со структурой перовскита, 91 примера соединений со структурами, отличными от приведенных выше, и 16 примеров отсутствия соединений состава ABO, в системе A–B–O.

Далее была проведена серия дихотомий, в которых в качестве первого класса были выбраны перовскиты с определенной кристаллической решеткой, а в качестве второго класса – все другие кристаллические структуры соединений  $ABO_3$  и примеры отсутствия последних. Для описания систем в обоих случаях использовали три набора признаков:

**IV** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, ионные радиусы и формальные валентности элементов А и В в соединениях  $ABO_3$ ;

**V** – первые четыре потенциала ионизации, электроотрицательности по Полингу, энергии кристаллических решеток, типы незавершенных электронных оболочек, ионные радиусы, стандартные энтропии индивидуального вещества, температуры Дебая, температуры и теплоты плавления, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов А и В в соединениях  $ABO_3$ .

**VI** – температуры плавления, стандартные теплоты образования и стандартные изобарные теплоемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Бокио и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов А и В в соответствующих оксидах.

Результаты прогнозов представлены в табл. 17 и 18.

Сравнение результатов работы [24] с экспериментальными данными показало, что ошибка прогноза типа кристаллической структуры соединений состава  $ABO_3$  равна 18%.

В процессе проведения работ по конструированию новых соединений состава  $ABO_3$  была проведена серия исследовательских работ по поиску критериев оценки степени обученности интеллектуальной системы в зависимости от объема обучающей выборки и по выделению информативных подсистем свойств химических элементов, определяющих разделение классов [24, 67]. Большой объем полученных результатов не позволяет включить их в настоящую монографию. Следует отметить, что эти исследования позволили усовершенствовать используемые алгоритмы, предложенные в работах [160, 164–167].

### 3.2.3. Соединения состава $ABO_2$

Соединения общей формулы  $ABO_2$  встречаются в природе в виде минералов и руд: деляфоссита ( $CuFeO_2$ ), гетита ( $FeOOH$ ), креднерита ( $CuMnO_2$ ), макконелита ( $CuCrO_2$ ) и т.д. Промышленное значение имеют бемит и диаспор ( $AlOOH$ ), являющиеся основой бокситов. Природные минералы не исчерпывают всего мно-

**Таблица 17.** Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава  $A^+B^{5+}O_3$  [24]

$B^{5+} \backslash A^{1+}$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr
N	↔	(C)	(C)	(A)		?	?	?	Ⓢ	C
P		↔	↔	↔		↔	↔	↔	↔	P
Cl			(N)	↔	?	(K)	↔	(K)	(K)	?
V	–	↔	↔	↔		↔	Ⓢ	↔	↔	–
Cr	–	L	(I)	A		?	?	?	–	?
As		↔	↔			?	–	–	–	P
Br	?	?	(N)	(K)	?	(K)	↔	(K)	(K)	?
Nb	(12)	(L)	(234)	(3)	↔	↔	(124)	↔	Ⓢ	–
Sb			↔	(I)		(I)	(I)		Ⓢ	–
I	Ⓢ	↔	(N)	↔	–	(1)		(1)	(K)	–
Ta	(1)	(L)	(124)	(12)	Ⓢ	(45)	(1234)	Ⓢ	↔	P
W	P	L	(1)	?	–		P	P		P
Re	P	Ⓢ	?	?	–		P	P		P
Bi	I	Ⓢ	(I)	↔	–		Ⓢ	P	P	I
At	?	?	?	?	?		P	P	I	I
Pa	P	L	(2)	(1)	P	(1)				I
U	P	(L)	(23)	(1)	P	(1)			(1)	P
Np	P	L	P	P						–
Pu	P	L	?	P	–		P	P	P	?

Примечание: Здесь и в табл.18 приняты следующие обозначения: А – арагонит; С – кальцит; N –  $NaClO_3$ ; I – ильменит; K –  $KBrO_3$ ; L –  $LiNbO_3$ ; P – перовскит с неизвестной структурой; 1 – кубический перовскит; 2 – ромбически искаженный перовскит и  $GdFeO_3$ ; 3 – гексагонально искаженный перовскит; 4 – моноклинно искаженный перовскит; 5 – тетрагонально искаженный перовскит; минус – кристаллическая структура, отличная от приведенных выше; \* – соединение состава  $ABO_3$  не образуется в системе А-В-О; ? – неопределенный прогноз; пустые клетки – несоответствия прогнозов по разным системам свойств; в круглые скобки заключены примеры, использованные для обучения ЭВМ; ↔ – соединение состава  $ABO_3$  имеет в нормальных условиях структуру, отличную от приведенных выше, и этот факт использован для обучения ЭВМ; Ⓢ – прогноз подтвержден в эксперименте; Ⓢ – прогноз не подтвержден в эксперименте.

жества известных соединений  $ABO_2$ . Практически важные физико-химические свойства обусловили многочисленные исследования кристаллохимических и электрофизических параметров этих соединений [289, 390–403]. В значительной мере такие работы связаны с перспективами использования соединений данного класса в качестве основы новых люминофоров [394]. К настоящему времени известно свыше 300 соединений состава  $ABO_2$ . Од-

Таблица 18. Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава  $A^2+B^4O_3$  [24]

$A^{2+} \backslash B^{4+}$	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Sn	Ba	Pb
Ti	(1)	(24)	(1)	(1)	(1)	(1)	?	(1)	(1)	(1)	?	(15)	(5)
V	↔	(12)	(1)	?	?	?	P	1	(1)	(2)	1	(3)	?
Cr	?	(2)	1	-	?	?	-	?	(1)	?	?	?	(1)
Mn		(124)	↔		(1)	(1)	?	?	(3)	?	1	(3)	(P)
Fe		?		-			?	?	?	?	?	(35)	?
Co	?	?			↔		?	?	?	1	?	(3)	?
Ni		P				-	?	P	1	P		(3)	?
Se	(2)	?	(2)	P	(2)	(2)	1	(2)	?	?	?	?	1
Zr		(24)	?	(*)	-			124	(2)	(4)		(1)	(2)
Nb	(1)	(24)	-	(1)	?				(3)	?		(1)	-
Mo		(2)	1	1	1				(1)	P		(1)	
Tc		(2)			-		P	?	(1)	?	?	(13)	
Ru	(*)	(12)							(124)	?		(3)	(2)
Rh							?		3			?	↔
Sn	(1)	(1)	(1)		↔		P	1	(124)	↔		(1)	↔
Te	(2)	?	(2)		(2)	?	(2)	?	?	1	P	↔	↔
La	?	?					(3)		(?)	?		?	-
Ce	(14)	14					P	?	(45)	(14)		(1245)	(14)
Pr	*	14					P	1	(2)	24		(124)	
Tb		*					P	1	(2)	4		(23)	
Hf	(*)	(4)		*		(*)	P	?	(124)	(2)		(1)	1
Ta		?					P	?	?	?	(P)	45	
W		?			-	?	?		?	?	?	2	1
Re		?					P		?	?	?	2	
Os		(2)	?	?	?	?	P	2	(2)	(2)	P	(3)	↔
Ir		(2)	?	?	?	4	?	?	(4)	4	P	(34)	↔
Pt		24					P	?	4	4	12	(3)	
Pb		(1)					P	?	(24)	(1)	-	(14)	
Th	(1)	(14)			-		4	?	(14)	(14)	?	(12)	
Pa	*				-		P	1	134	4		(1)	
U	(*)	(12)			-	?	2	1	(23)	P		(1)	
Np	*	1			-		2	?	23	?		(1)	
Pu	(*)	?	(2)	1	-		2	?	(1234)	?		(1)	(*)
Am	*	14			-		P	1	(1)	4		(1)	
Cm	*	14	-	-	-	P	2	1	234	P	1	(1)	
Bk	*	14	-	-	-	P	2	1	234	P	1	?	
Cf	*	14	-	-	-	P	2	1	234	P	1	(1)	

нако из-за отсутствия теоретически и экспериментально обоснованных критериев образования фаз данного состава поиски новых оксидных соединений химии-синтетики проводили эмпирическим путем. Применение обучающихся ЭВМ позволило смоделировать критерий образования соединений  $ABO_2$  и тем самым способствовало расширению возможностей поиска новых фаз данного состава.

Нами были получены три модели искомым закономерностей [88]. Они отличались главным образом физико-химической природой переменных, входящих в их состав. Природа переменных определяется набором свойств компонентов, применявшихся для описания химических систем. Были использованы три набора свойств компонентов:

I – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов A и B в соединении  $ABO_2$ ;

II – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек (*s, p, d, f*), ионные радиусы по Бокио и Белову, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов A и B в соединениях  $ABO_2$ ;

III – стандартные энтальпии образования и стандартные изобарные теплоемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Бокио и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов A и B в соответствующих оксидах.

В работе по конструированию соединений состава  $ABO_2$  был впервые предложен метод повышения точности прогнозов за счет сравнения результатов, полученных с использованием разных наборов свойств компонентов. При этом прогноз считается достоверным, если результаты не противоречат друг другу. При сравнении результатов прогноза соединений состава  $ABO_2$ , полученных с использованием наборов свойств I–III, количество несовпадающих прогнозов не превышало 12%. Результаты прогноза соединений состава  $ABO_2$  представлены в табл. 19 и 20.

За четверть века, прошедшие со времени публикации статьи [88], были получены десятки соединений, предсказанных нами. Экспериментальная проверка показала, что достоверность прогноза соединений состава  $ABO_2$  равна 83%. Это ниже результатов экзаменационного распознавания (92%), проведенного в работе [88].

Таблица 19. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^I B^{III} O_2$  [88]\*

$A^I \backslash B^{III}$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Fr
B	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
N	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Al	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Sc	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ti	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+
V	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+
Cr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	+
Mn	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+
Fe	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Ni	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Ga	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
As	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	+	+
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Rh	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	+
In	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Sb	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
La	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Ce	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+
Pr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Pm	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Eu	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Gd	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
Tb	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
Dy	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
Ho	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
Er	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Tm	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Yb	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Lu	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Au	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+
Tl	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Bi	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Ac	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+

\*Обозначения см. в табл. 10.

Таблица 20. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{II} B^{II} O_2$  [88]\*

$A^{II} \backslash B^{II}$	Be	Mg	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Pt	
Mg	↔																		
Ca	↔	↔																	
Ti	-	-	-																
V	-	-	-	⊕															
Mn		↔	↔																
Fe	-	↔	↔	⊕	-	↔													
Co	-	⊕	↔	⊕	-	⊕													
Ni	-	↔	↔	↔	⊕	↔	-	⊕											
Cu	⊕	⊕	-	-	⊕	-	-	-											
Zn	↔	-	-	-	↔	⊕	⊕	-											
Ge		+	-	-	-	-	-	-	⊕										
Sr	⊕	-	↔				-	+	⊕	⊕									
Pd	-	-	+	-	-		⊕	⊕	-	-									
Cd	+	-	-	-	⊕						↔								
Sn	↔			-	-	-	-	-	-	-									
Ba	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	
Pt	+	-	-	-	-	-	⊕	⊕	-	-									+
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-									⊕
Pb		+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+	+
Ra	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\*Обозначения см. в табл. 10.

### 3.2.4. Соединения состава $ABO_4$

Соединения состава  $ABO_4$  являются основой многих природных минералов: вольфенита ( $PbMoO_4$ ), крокоита ( $PbCrO_4$ ), шеелита ( $CaWO_4$ ), барита ( $BaSO_4$ ) и т.д. Среди соединений  $ABO_4$  обнаружены фазы, которые относятся к перспективным для практического применения веществам с пирроэлектрическими ( $SbTaO_4$ ,  $SbNbO_4$ ), сегнетоэлектрическими ( $SbTaO_4$ ,  $SbNbO_4$ ,  $BiTaO_4$ ,  $BiNbO_4$ ,  $BiSbO_4$ ,  $SnWO_4$ ,  $LnAsO_4$ ,  $LnVO_4$ ,  $YPO_4$ ,  $HoPO_4$ ,  $ErPO_4$ ), сегнетомагнитными ( $DyVO_4$ ,  $TbVO_4$ ,  $TbAsO_4$ ), сегнетоэластическими ( $BiVO_4$ ,  $LaNbO_4$ ,  $NdNbO_4$ ,  $YNbO_4$ ,  $BiTaO_4$ ,  $BiNbO_4$ ), пьезоэлектрическими ( $SbTaO_4$ ,  $SbNbO_4$ ), акустооптическими ( $PbMoO_4$ ) и электрооптическими ( $SbTaO_4$ ,  $SbNbO_4$ ) свойствами [295–297, 404–406].

Нами проведено конструирование новых соединений состава  $ABO_4$ , существующих при нормальных условиях [67, 89]. Были сформированы три критерия образования соединений, включающие следующие наборы свойств химических элементов и их оксидов:

**Таблица 21.** Характеристика обучающих выборок при прогнозировании соединений состава  $ABO_4$

Система свойств	Обучение (число объектов)		Экзамен (ошибка, %)	Прогноз			
	⊕	↔		+	-	неопределенный	всего
I	180	30	3.3	721	975	0	1696
II	184	26	0	1647	299	149	2095
III	167	39	0	788	246	3	1037

**Таблица 22.** Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{IV}B^{VI}O_4$  [67]\*

$A^{IV} \backslash B^{VI}$	Be	Mg	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb	Ra
S	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Cr	+	⊕	⊕				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Se	⊕								⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Mo	↔	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Te	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
W		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Re																	⊕	
U	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	

\*Обозначения см. в табл. 10.

I – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов A и B в соединении  $ABO_4$ ;

II – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек (*s, p, d, f*), ионные радиусы по Бокию и Белову, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов A и B в соединениях  $ABO_4$ ;

III – стандартные теплоты образования и стандартные изобарные теплоемкости соответствующих простых оксидов, ионные радиусы по Бокию и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов A и B в соответствующих оксидах.

Статистическая информация об обучающих выборках, использованных при конструировании новых соединений  $ABO_4$ , приведена в табл. 21.

Результаты прогнозов с использованием трех указанных выше наборов признаков, а также результаты экспериментальной проверки прогнозов соединений  $ABO_4$  представлены в табл. 22 и 23.

**Таблица 23.** Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{III}B^{VI}O_4$  [67]\*

$A^{III} \backslash B^{VI}$	P	V	As	Nb	Sb	Ta	Pa	U
B	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	+	+
Al	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Sc	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ti		⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	+
V	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Cr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+
Mn	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	+	+
Fe	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+
Ni	+	+	+	+	+	+	+	+
Ga	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
As	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Rh	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+
In	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		
La	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕
Ce	⊕	⊕	⊕	⊕				
Pr	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Pm	⊕	⊕	⊕	⊕				
Sm	⊕	⊕	⊕	⊕				
Eu	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Gd	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Tb	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Dy	⊕	⊕	⊕	⊕				
Ho	⊕	⊕	⊕	⊕				
Er	⊕	⊕	⊕	⊕				
Tm	⊕	⊕	⊕	⊕				
Yb	⊕	⊕	⊕	⊕				
Lu	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Au	+	+	+	+		+	+	
Tl	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		
Bi	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	
Ac	⊕	+	+	+		+		

\*Обозначения см. в табл. 10.

За прошедшие годы проведено 143 состава. Только в двух случаях экспериментальные данные не совпадают с результатами работ [67, 89], т.е. ошибки процитированы возможности образования соединений состава  $ABO_3$  (включая составы  $A^+B^+O_3$  и  $A^{2+}B^{2+}O_3$ ) примерно 1%.

### 3.2.5. Соединения состава $A_2B_2O_7$ со структурой пирохлора

Обширное семейство сложенных оксидов состава  $A_2B_2O_7$  является перспективным в плане проявления сегнетоэлектрических [297], нелинейно-оптических [407, 408], сверхпроводящих [409] и магнитных [410–412] свойств.

Наиболее распространенной кристаллической структурой у этих соединений является структура пирохлора (рис. 34). Уже приблизительная формула минерала пирохлора  $CaNa(Nb, Ta)_2O_7(1, O_1)$ , которую в кратком виде представляю как  $A_2B_2O_7$ , указывает на возможность широкого варьирования параметров ионов в позициях А и В. В этом заключается причина деформирования кристаллической структуры типа пирохлора для соединений состава  $A_2B_2O_7$ . Значительно менее распространены для других известных структурных типов – вейерити ( $Na_2MgAl_2O_7$ ) [413] и тордвейити ( $Se_2Si_2O_7$ ) [414]. Сложно возможные значения параметров ионов А и В, удовлетворяющих структу-

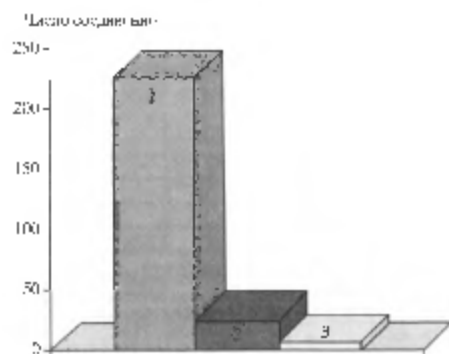


Рис. 34. Гистограмма распространённости различных структурных типов для соединений состава  $A_2B_2O_7$ . Структурный тип 1 – пирохлор, 2 – тор-вейит, 3 – вейерит

ре пирохлора, насколько разнообразны, что к известному времени нет четких критериев отнесения соединений состава  $A_2B_2O_7$  к тому или иному структурному типу. Существующие геометрические критерии, основанные на анализе соотношений ионных радиусов А и В и по теории сложенных шаровых упаковок [315–317], критерии, включающие только размерные свойства также и алектронотриденности атомов [318], и критерии, основанные на теоретически рассчитанных относительных деформациях связей [320], достаточно неопределены и не дают полного разделения областей, соответствующих различным структурным типам соединений состава  $A_2B_2O_7$ . В работе [321] отмечено, что стабильность структуры пирохлора определяется отношением ионных радиусов и общими размерами ионов, однако необходимо учитывать не только электротриденности, но и другие факторы, например конфигурацию электронных оболочек катионов. Использование одного или двух параметров катионов А и В недостаточно для выработки критериев кристаллохимической классификации сложенных оксидов состава  $A_2B_2O_7$ . В первую очередь это связано с тем, что межатомное взаимодействие в пирохлорах не является чисто ионным. В этом случае необходимо вводить поправки на изменение характера межатомной связи. Значения этих поправок зависят от распределения электронной плотности, которые, в свою очередь, являются функциями свойств атомов, образующих соединения. Следовательно, кристаллохимическая классификация оксидов общей формулы  $A_2B_2O_7$  предполагает рассмотрение как можно более полного ансамбля свойств компонентов.

Универсальная классификационная программа, получаемые нами с использованием программы обучения ЭВМ [164], позволила найти критерии разделения системы А–В–О с образованием соединений состава  $A_2B_2O_7$  при обычных условиях, и системы, в которых соединения этого состава не образуются [94]. Далее были найдены многомерные критерии, отделяющие поля устойчивости пирохлоров от полей устойчивости других структурных типов (тордвейитов, вейеритов и т.д.) [94].

Классифицирующие критерии формировали с использованием двух систем связей химических элементов А и В в двух простых оксидах:

I – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек ( $s, p, d, f$ ), ионные радиусы по Борто и Полю, стандартные изобразные теплосмкости и формальные валентности элементов А и В в соединениях  $A_2B_2O_7$ ;

II – стандартные изобразные образования и стандартные изобразные теплосмкости соответствующих простых оксидов, ионные

**Таблица 24.** Часть результатов прогнозов возможности образования соединений состава  $A_2^II B_2^VI O_7$  [94]\*

$A^{II} \backslash B^{VI}$	Be	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb	Ra
P		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
V	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+
Nb	+	↔	⊕	+	↔	+			↔	⊕	-	⊕	+	↔	⊕	⊕	+
Sb		+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+	⊕	⊕	+
Ta	+	↔	⊕	⊕		+		⊕		⊕		⊕	⊕		⊕	⊕	+
Pa			+	-	+	+				+		-		+	+		+
U			⊕	-	+	+						⊕		⊕	-	⊕	+
Np			+	-	+	+						⊕		+	-	+	+

\*Обозначения см. в табл. 10.

**Таблица 25.** Часть результатов прогнозов соединений состава  $A_2^II B_2^VI O_7$  с кристаллической структурой пирохлора [94]

$A^{II} \backslash B^{VI}$	Be	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pd	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb	Ra
P	↔	-	⊕	⊕	↔	⊕	↔	⊕	⊕	⊕			-	-	+	-	-
V	↔	↔	↔	↔	-	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	-	⊕	↔	↔
Nb	+		↔	+	+	+			↔	↔		⊕	+		⊕	⊕	+
Sb		+	⊕	⊕	+	+	+	+	+	↔	+	⊕	+	+	⊕	⊕	+
Ta	-	-	⊕						⊕		⊕	⊕				⊕	-
Pa					-	-									⊕		-
U			+												⊕	-	
Np			+			+									+	-	+

Примечание. Приняты следующие обозначения: плюс – прогноз пирохлорной структуры; минус – прогноз отсутствия пирохлорной структуры; ⊕ – соединение имеет пирохлорную структуру и этот факт использован для обучения ЭВМ; ↔ соединение имеет структуру, отличную от пирохлорной, и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊙ – прогноз образования соединения со структурой пирохлора подтвержден экспериментом; ○ – прогноз структуры, отличной от пирохлорной, подтвержден экспериментом; ⊗ – прогноз структуры пирохлора не подтвержден экспериментом; пустые клетки соответствуют несовпадению прогнозов по разным системам свойств.

радиусы по Бокию и Белову катионов в оксидах и формальные валентности элементов А и В в соответствующих оксидах.

Результаты сравнения прогнозов возможности образования соединений состава  $A_2 B_2 O_7$ , полученные с использованием двух указанных выше наборов свойств, представлены в табл. 24.

Результаты прогноза пирохлоров состава  $A_2 B_2 O_7$ , стабильных при нормальных условиях, представлены в табл. 25.

Теоретические результаты, опубликованные в 1977 г. [94], многократно экспериментально проверяли различные исследователи. Достоверность прогноза возможности образования соединений  $A_2 B_2 O_7$  равна 78%, а типа их кристаллической структуры – 70%, что сопоставимо с результатами экзамена, проведенного ранее, – 78% [94]. Невысокая достоверность прогнозов связана с многочисленными экспериментальными ошибками в определении существования соединений состава  $A_2 B_2 O_7$  и типа их структуры. Включенные в выборку для компьютерного анализа, они внесли основной вклад в ошибку прогноза.

### 3.2.6. Конструирование соединений в сульфатных и нитратных системах

Сульфатные и нитратные системы стали первыми объектами конструирования многокомпонентных систем с использованием методов обучения ЭВМ [95]. В качестве объектов исследования были взяты системы:  $A(NO_3)_y - B(NO_3)_n$  и  $A_x(SO_4)_y - B_z(SO_4)_m$ , где А и В – одно-, двух-, трех- или четырехзарядные катионы. Прогнозировали возможность образования соединений состава 1:1. Соединения в двойных солевых системах с общим кислородсодержащим анионом можно рассматривать как четырехкомпонентные с общей формулой  $A_x B_m \Sigma_n O_p$ .

Поиск критериев образования соединений состава 1:1 в сульфатных и нитратных системах проводили в трех гиперпространствах параметров химических элементов А и В либо соответствующих им простых сульфатов (или нитратов). Первые два пространства параметров элементов совпадали с пространствами свойств I и II, приведенными в разделе 3.2.2.2. Третье гиперпространство включало свойства сульфатов (нитратов):

III – температуры плавления, стандартные энтропии и стандартные энтальпии образования соответствующих простых сульфатов (нитратов) и ионные радиусы по Бокию и Белову катионов в сульфатах (нитратах).

В каждом пространстве в результате обучения ЭВМ был сформирован свой критерий образования соединений состава 1:1. В результате прогнозирования с использованием этих критериев были получены по три таблицы прогноза для сульфатных и нитратных систем. Путем сравнения результатов прогнозирования были получены результирующие таблицы возможности образования сульфатов составов  $A_2 SO_4 \cdot B_2 SO_4$ ,  $A_2 SO_4 \cdot B_2 (SO_4)_3$ ,  $ASO_4 \cdot B_2 SO_4$ ,  $ASO_4 \cdot B(SO_4)_2$ ,  $A_2 SO_4 \cdot B(SO_4)_2$ ,  $ASO_4 \cdot B_2 (SO_4)_3$  и нитратов составов  $ANO_3 \cdot BNO_3$  и  $ANO_3 \cdot B(NO_3)_2$ . Некоторые результаты, получен-



**Таблица 26.** Часть результатов прогнозов  
возможности образования соединений состава  $A_2SO_4 \cdot B_2(SO_4)_3$  [95]\*

$B^{3+} \backslash A^+$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr	$NH_4$
Al			⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	-	⊕
Sc		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	↔	⊕	-	⊕
V			⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	
Cr			⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	
Fe			⊕	⊕		⊕	⊕	⊕		+	⊕
Ga	+	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕		
Y		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	+
Rh	+	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	-	
In				+		+	⊕	+	⊕		⊕
La	+	⊕	⊕	⊕		⊕		⊕			⊕
Ce		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	⊕
Pr		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	⊕
Nd		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	+
Pm	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
Sm	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Eu	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Gd	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Tb	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Dy	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Ho	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Er		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	+
Tm	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Yb		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕		-	+
Lu	-	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	-	-	
Bi	-	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	-	-	
Ac	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
Pa	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
U	-	+	+	+	+	⊕	+	+	-	-	
Np	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
Pu	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
Am	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	

\*Обозначения см. в табл. 10.

**Таблица 27.** Часть результатов прогнозов  
возможности образования соединений состава  $A_2SO_4 \cdot B(SO_4)_2$  [95]\*

$B^{2+} \backslash A^+$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	$NH_4$
Zr	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
Sn	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+	+	+
Ce	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕		⊕	+	+
Th	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
U	+	-	-	⊕	-	⊕	-	+	-	+

\*Обозначения см. в табл. 10.

ные для соединений составов  $A_2SO_4 \cdot B_2(SO_4)_3$ ,  $A_2SO_4 \cdot B(SO_4)_2$  и  $ANO_3 \cdot B(NO_3)_2$ , приведены в табл. 26–28.

За последние ~20 лет были экспериментально проверены 133 состава. Только 6 наших прогнозов не совпали с экспериментальными данными. Таким образом, достоверность прогноза сульфатов и нитратов состава 1:1 равна 95%.

**Таблица 28.** Часть результатов прогнозов  
возможности образования соединений состава  $ANO_3 \cdot B(NO_3)_2$  [95]\*

$B^{2+} \backslash A^+$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr	$NH_4$
Be	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	
Mg	-	↔	⊕	↔	-	↔	↔	⊕	⊕	-	⊕
Ca		↔	↔	⊕	+	⊕	↔	⊕	↔		⊕
Mn		-	-	-	-				-	-	-
Fe		-	-	-	-				-	-	-
Co		-	-	-	-				-	-	-
Ni		-	-	-	-				-	-	+
Cu		-	-	-	-				-	-	-
Zn		-	-	-	-				-	-	-
Sr	-	-	↔	↔	-	↔	↔	↔	↔	-	↔
Cd		-	-	-	-				-	-	↔
Sn		-	-	-	-				-	-	-
Ba	-	↔	↔		-	↔	↔	↔	↔	-	↔
Hg	-	-	-	-	-				-	-	-
Pb	-	↔	↔	↔	-	⊕	↔	↔	↔	-	+
Ra	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VO		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Обозначения см. в табл. 10.

### 3.2.7. Соединения состава $A_2B_2(XO_4)_3$ ( $X = S, Cr, Mo, W$ ) с кристаллической структурой типа лангбейнита

Соединения состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  перспективны с кристаллической структурой лангбейнита (пр.гр.  $P2_13$ ,  $Z = 4$ ) для поиска веществ, проявляющих пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, электрооптические, а также люминесцентные свойства [290, 296, 297, 302, 307, 415–418]. Для таких лангбейнитов как  $K_2Mn_2(SO_4)_3$  и  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$  температуры Кюри соответственно равны  $-80, -90$  °С [297]. Значения линейных электрооптических коэффициентов ( $r_{41}^T$ ) для лангбейнитов (в  $10^{-12}$  м/В,  $\lambda = 0.456$  мкм) следующие: 0.4 для  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , 2 для  $K_2Mn_2(SO_4)_3$ , 0.37 для  $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$ , 2.1 для  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$ , 1.9 для  $Rb_2Mn_2(SO_4)_3$ , 1 для  $K_2Ni_2(SO_4)_3$  [290, 307]. Для некоторых лангбейнитов определены значения пьезоэлектрических коэффициентов:  $d_{14} = 5 \cdot 10^{-12}$  ( $Cs_2Cd_2(SO_4)_3$ ) и  $d_{14} = 8 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н ( $K_2Cd_2(SO_4)_3$ ) [417, 418],  $e_{14} = 0.021$  Кл/м<sup>2</sup> ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) [302] и т.д.

Для соединений состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  наиболее характерны два структурных типа – лангбейнит и  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ). Особенностью структурного типа лангбейнита является наличие жесткого каркаса из тетраэдров  $XO_4$ , связанных общими вершинами, и взаимно изолированных октаэдров  $B^{2+}O_6$ . При этом крупные одновалентные катионы располагаются в объемных полостях каркаса и имеют неопределенное кислородное окружение [416, 417]. Рассматривая формирование структур соединений  $A_2^+B_2^{2+}(XO_4)_3$ , где  $X = Mo$  или  $W$ , авторы работы [416] отметили важность размерных факторов (величины и соотношения ионных радиусов низзарядных ионов) и химической индивидуальности двухвалентного иона. Авторы статьи [417] подчеркнули важность учета ковалентности связи и электронного строения атомов при прогнозировании структур молибденовых и вольфрамовых соединений состава  $A_2B_2(XO_4)_3$ . Они предложили диаграмму с координатами  $n - \Delta\chi \cdot (R_A^+ / R_B^{2+})$  (где  $n$  – полусумма главных квантовых чисел,  $\Delta\chi$  – разность электроотрицательностей катионов  $A^+$  и  $B^{2+}$ ) для разделения соединений с различными структурными типами в системах  $A_2XO_4 - BXO_4$  ( $X = Mo$  или  $W$ ).

Следует отметить, что возможность образования структуры лангбейнита в соединениях состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  определяется не только размерными факторами и электроотрицательностью элементов  $A$  и  $B$ , но и всей совокупностью свойств элементов  $A$ ,  $B$  и  $X$ . Поэтому при прогнозировании новых лангбейнитов [23, 25, 26,

131] для описания физико-химических систем использованы три набора свойств химических элементов  $A$ ,  $B$  и  $X$  и простых оксидов  $A_2O$ ,  $BO$  и  $XO_3$ :

**I** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов элементов  $A$ ,  $B$  и  $X$  и ионные радиусы по Шеннону  $A^+$  (к.ч. 12),  $B^{2+}$  (к.ч. 6) и  $X^{6+}$  (к.ч. 4);

**II** – первые три потенциала ионизации, электроотрицательности по Полингу, энергии кристаллических решеток, ионные радиусы по Шеннону, стандартные энтропии индивидуального вещества, температуры Дебая, температуры и теплоты плавления и кипения, стандартные изобарные теплоемкости, отношения атомного номера к средней атомной массе элементов  $A$ ,  $B$  и  $X$ ;

**III** – температуры плавления, стандартные энтальпии образования, стандартные изобарные теплоемкости и стандартные энергии Гиббса соответствующих простых оксидов  $A_2O$ ,  $BO$  и  $XO_3$ , ионные радиусы по Шеннону ионов в оксидах.

Рассматривали четыре класса: **1** – соединения состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  со структурой лангбейнита; **2** – соединения состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  со структурой  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ ; **3** – соединения состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  со структурами, отличными от приведенных выше; **4** – отсутствие соединения состава  $A_2B_2(XO_4)_3$  в системах  $A_2XO_4 - BXO_4$  при обычных условиях. В обучении были использованы 29 примеров соединений класса **1**; 7 примеров – класса **2**; 5 примеров – класса **3** и 26 примеров класса **4**.

Результаты сравнения прогнозов по трем указанным выше наборам свойств, представлены в табл. 29.

Из 17 проверенных составов в 12 случаях прогнозы совпали с экспериментальными данными, т.е. достоверность прогнозирования составила 70%.

Нами также было осуществлено конструирование в оксидных системах новых соединений следующих составов:

–  $A_3B_2O_6$ ,  $A_2B_2O_5$  и  $AB_4O_7$  [93];

– мелилитов  $A_2^II B^II X_2^IV O_7$  ( $X = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ ) и

$A_2^II X^IV C_2^III O_7$  ( $X = Si, Ge, Ti$ ) [25];

– хантитов  $AD_3(BO_3)_4$  ( $A$  и  $D$  – разные химические элементы; **B** – бор);

–  $A^{3+}D^{2+}R^{3+}O_4$  ( $D = Be, Mg, Ca, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg$ ;  $A = B, Al, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, As, Y, Ru, Rh, In, Sb, La \div Lu, Os, Ir, Au, Tl, Bi, Ac + Am$ ;  $R = Sc, Y, La \div Lu$ ) со структурой  $K_2NiF_4$  [14, 419];

–  $R_{x-y}R'_{z-w}R''_{k-m}CuO_4$  с кристаллическими модификациями типа  $T^-$ ,  $T'^-$  и  $T''$ -фаз [127].

Таблица 29. Часть результатов пролонгации кристаллической структуры соединений состава  $A_2B_2(XO_4)_2$  [23, 25, 26, 4317]

X	S				Cr				Mo				W								
	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	
Mg	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Ca	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Mn	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Fe	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Co	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Ni	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Cu	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Zn	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Sn	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Cd	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Ba	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)
Pb	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)	(L)

Примечание. Взяты следующие обозначения: L – призматическая структура кристаллической структуры лантанида; K – тригональная структура, образованная со структурой типа  $K_2Zr_2(MoO_4)_2$ ; \* – призматическая структура соединения типа  $A_2B_2(XO_4)_2$  в системе A-B-X-O при условии равенства структурных единиц в кристаллической структуре, иными словами лантанида или  $K_2Zr_2(MoO_4)_2$ ; (L), (K) – модифицированные структуры, имеющие кристаллическую структуру, но отличающуюся по составу и информации о валентности и др. свойствах; (L), (K) – структура, отличная от кристаллической структуры, но имеющая лантанида или  $K_2Zr_2(MoO_4)_2$  структуру при условии равенства информации о валентности и др. свойствах; (L), (K) – составные части  $A_2B_2(XO_4)_2$  в соединении с другими A-B-X-O и информация об этом включается для удобства в формулу; (L), (K) – экспериментальный результат; (L), (K) – теоретический результат; \* – призматическая структура соединения.

### 3.3. КОНСТРУИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

В этом разделе рассмотрены исследования по поиску закономерностей образования тройных соединений наиболее распространенных систем в системах A-B-X, где A и B – различные химические элементы, а X = S, Se или Te) с чаще всего встречающимися типами кристаллических структур. Параллельно в этом направлении были исследованы проблемы поиска соединений состава  $ABX_2$  и  $AB_2X_4$  (X = S, Se или Te) [87, 91, 92]. За годы, прошедшие после публикации этих работ, были синтезированы сотни соединений, поэтому появилась возможность оценить эффективность предложенного подхода к конструированию органических соединений, сформулированные теоретических и экспериментальных исследований.

### 3.3.1. Соединения состава $AB_2X_4$ (X = S, Se, Te)

На основе анализа информации, приведенной в БД "Фазан", построена гистограмма распространенности тройных халькогенидов различного состава (рис. 35). Видно, что наиболее распространены тройные соединения состава  $AB_2X_4$ .

Большинство соединений состава  $AB_2X_4$  относятся к полупроводникам. Халькогенидные типичные составы  $AB_2X_4$  (X = S, Se, Te) представляют собой средние по составу новые многитные полупроводников. Типичных известными фазам состава  $AlCr_2S_4$ ,  $AlCr_2Se_4$ ,  $PtCr_2Se_4$ ,  $ZnCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Se_4$ ,  $TeCr_2S_4$  и т.д., открытым в 1960-е годы [420-422]. Халькогенидные многитные полупроводники со структурой типичны также применяются в полупроводниковых приборах и управляемых магнитным полем, например, в управляемых МДП-структурах, и приборах, использующих гигантское (до  $5 \cdot 10^6$  град/см) ферромагнитное вращение плоскости поляризации в магнитном поле, в планарных транзисторах и элементах памяти, работающих на принципе сильной ферромагнетизма в магнитном поле. В последнем случае большое влияние магнитооптического эффекта обеспечивает высокую скорость считывания.

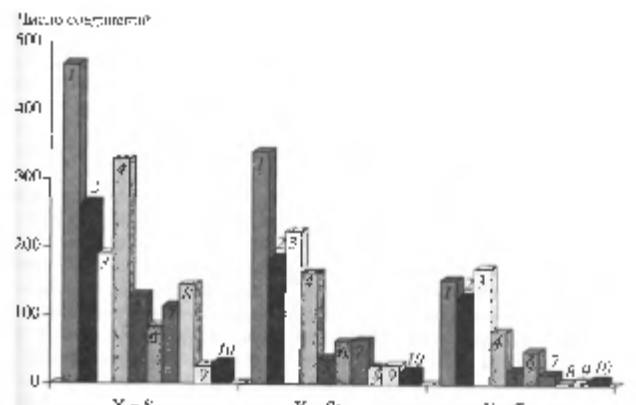


Рис. 35. Гистограмма частоты распространения тройных халькогенидов различного состава встречающихся соединений: 1 –  $AB_2X_4$ , 2 –  $ABX_3$ , 3 –  $ABX_2$ , 4 –  $ABX$ , 5 –  $AB$ , 6 –  $AB_2X_2$ , 7 –  $AB_2X$ , 8 –  $Al_2X_3$ , 9 –  $A_2B_2X_4$ , 10 –  $A_2BX_4$ .

ния, причем широкое окно прозрачности (до ~10 мкм) позволяет использовать лазер на CO<sub>2</sub>. Халькогенидные шпинели можно использовать также в узкополосных источниках света, управляемых магнитным полем [420–422]. Перспективно применение халькошпинелей в интегральных схемах, один участок которых используют как активное полупроводниковое устройство, а другой – как магнитный микроволновой прибор, а также в устройствах, где существенна взаимосвязь электрических, магнитных и оптических свойств [422]. Интерес с халькошпинелям вызывает и обнаружение слабой сверхпроводимости, например, у таких фаз как CuRh<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (T<sub>c</sub> = 4.8 K), CuRh<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (T<sub>c</sub> = 3.49 K), CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (T<sub>c</sub> = 4.45 K) [424].

В настоящее время в системах А–В–S (Se, Te) найдено около тысячи соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>. Получены данные о кристаллической структуре ~2/3 из этих соединений. Неоднократно предпринимались попытки поиска критериев образования соединений данного состава, а также критериев, позволяющих разделить фазы с различными кристаллическими структурами [41, 49, 51–53, 86, 114, 422, 424–426].

### 3.3.1.1. Прогноз возможности образования соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>

Результаты первых работ по прогнозу соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub> в халькогенидных системах были опубликованы в статьях [91, 92]. В 1990 г. по заказу ИОНХ РАН было проведено переобучение ЭВМ с использованием новых данных [14].

Поиск закономерностей, позволяющих разделить физико-химические системы на два альтернативных класса (1 – с образованием соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>; 2 – без образования соединений этого состава), и прогнозирование проводили отдельно для каждого типа систем: сульфидных, селенидных и теллуридных.

На основе физико-химических представлений для описания систем А–В–Х были отобраны следующие наборы признаков:

**I** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов А и В в соединениях АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>;

**II** – первые четыре потенциала ионизации, изобарные теплоемкости, типы незавершенных электронных оболочек (*s, p, d, f*), ковалентные радиусы по Бокию и Белову и формальные валентности элементов А и В в соединениях АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>;

**III** – типы незавершенных электронных оболочек, электроотрицательности, ковалентные радиусы, формальные валентно-

**Таблица 30.** Информация об обучающих выборках для прогноза возможности образования соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>

X	Год компьютерного прогноза	Число примеров образования соединений АВ <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	Число примеров отсутствия соединений АВ <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	Система признаков		
				1	2	3
S	1979	351	36	I	II	III
	1990	295	42	V	VI	VII
Se	1979	184	34	I	II	III
	1990	230	40	V	V	VII
Te	1978	36	4	I	IV	V
	1990	100	45	V	VI	VII

сти элементов А и В, проявляемые в соединении АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, энтальпии образования соответствующих простых халькогенидов (сульфидов или селенидов) при нормальных условиях;

**IV** – типы незавершенных электронных оболочек, электроотрицательности, ковалентные радиусы по Бокию и Белову и формальные валентности элементов А и В в соединении АВ<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, энтальпии образования соответствующих простых халькогенидов;

**V** – ковалентный радиус элементов А и В, энтальпия образования и стандартная энтропия простых халькогенидов;

**VI** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, ковалентные радиусы и формальные валентности элементов А и В в соединениях АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub>;

**VII** – первые три потенциала ионизации, электроотрицательности, тип незавершенных электронных оболочек, количество электронов на незавершенной электронной оболочке, ковалентные радиусы, отношение атомного номера к средней атомной массе для атомов элементов А и В, а также стандартные энтальпии образования соответствующих простых сульфидов (селенидов, теллуридов).

Сводная информация об обучающих выборках, используемых для поиска закономерностей образования соединений состава АВ<sub>2</sub>X<sub>4</sub> в тройных халькогенидных системах, представлена в табл. 30. Обучение ЭВМ было проведено отдельно для каждой из трех выбранных систем признаков. Полученные классифицирующие закономерности использовали для прогноза еще не



Таблица 33. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{II}B^{III}_2Te_4$  [92]\*

$A^{II} \backslash B^{III}$	Mg	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	La	Sm	Eu	Yb
Al	⊕		+					⊕	⊕	⊕	⊕				
Sc						-		-	+		+	+	+	+	+
Ti		-	⊕			-		-							
Cr			⊕	⊕	⊕		⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕
Mn				+				+	+	+	+	+	+	+	+
Ga	⊕	+	+				⊕	⊕	⊕	⊕					
As						-		↔	+	-	+	+	+	⊕	⊕
Y	+	⊕	+				+	+			⊕	+	+	+	+
Rh	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	+		+		+	+	+	+	+
In	⊕	⊕	⊕				⊕	⊕	⊕	⊕					
Sb	+	+	+	+	⊕		+		+		+	+	⊕	⊕	⊕
La	+	⊕	+				⊕		+		+	⊕	+	⊕	+
Ce	+	⊕	+				⊕		+		+	+	+	⊕	+
Pr	+	⊕	+				⊕		+		+	+	+	⊕	+
Nd	+	⊕	+				⊕		+		+	+	+	⊕	+
Pm	+	+	+				+		+		+	+	+	+	+
Sm	+	⊕	+				⊕		+		⊕	+	⊕	⊕	+
Eu	+	+	+				+		+		+	+	+	⊕	+
Gd	+	+	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Tb	+	+	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Dy	+	⊕	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Ho	+	⊕	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Er	+	⊕	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Tm	+	⊕	+				+		+		⊕	+	+	⊕	+
Yb	+	⊕	+				+		+		+	+	+	⊕	⊕
Lu	+	⊕	+				+		+		+	+	+	⊕	⊕
Bi				⊕	-			⊕		⊕				⊕	

\*Обозначения см. в табл. 10.

полученных соединений, после чего результаты для каждого состава сравнивали друг с другом, и решение о возможности образования соединения принималось, если прогнозы не противоречили друг другу.

Результаты сравнения прогнозов образования соединений состава  $AB_2X_4$  с экспериментальными данными, полученными за последние 15–25 лет, приведены в табл. 31–33.

Таблица 34. Результаты прогноза соединений состава  $AB_2X_4$  [86]\*

$A \backslash B$	X = Te										X = S									
	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Tc	Ru	Pd	Sn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Tc	Ru	Pd	Sn
Al	+										⊕	⊕	+	+	⊕	+	+			
Sc							+				⊕	⊕	+	+	+	+				
Ti	⊕										⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+			
Cr	⊕	⊕	⊕		⊕		+				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+				
Mn	+	-	-				+				+	+	+	-	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕
Fe	⊕								+	+		+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕
Co											+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	-	+		
Ga	+						⊕		+		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	-	+		-
As							-	+			+	+	+	+	+	+	-			
Y	+						+	+	+	+		+	+	+	+	⊕	+	+		+
Rh	⊕	+	⊕	⊕	+		+				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+				⊕
In	⊕						⊕				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+		⊕
Sb	+	+	⊕		+	⊕	+	+	+	+	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	+			⊕
La	+						⊕	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Ce	+						⊕	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Pr	+						⊕	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Nd	+						⊕	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Eu	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Gd	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Tb	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Dy	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Ho	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Er	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Tm	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Yb	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Lu	+						+	-	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	+
Bi		⊕									⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕			⊕

\*Обозначения см. в табл. 10.

Анализ данных, представленных в этих таблицах, показал, что образование соединений состава  $AB_2X_4$  характерно для систем с формально двух- и трехвалентными катионами. В системах с формально одно- и шестивалентными катионами также образуются соединения серы и селена состава  $AB_2X_4$  [14, 91, 92].

После публикации прогнозов, полученных в работах [14, 91, 92], были исследованы 617 составов  $AB_2X_4$ . В 114 случаях прогнозы не совпали с экспериментальными данными. Таким образом, ошибка прогноза возможности образования соединений состава  $AB_2X_4$  составила 18%, что близко к ряду, отгату аккумуляционного распознавания (20%), проведенного в исследовании [91].

Исследования также Кутушимом и Котиковам [86] с применением дискриминантного анализа были получены прогнозы возможности образования соединений состава  $AB_2X_4$  в сульфидных и теллуридных системах. Результаты сравнения этих прогнозов с экспериментальными данными представлены в табл. 34.

Из 110 проверенных прогнозов только 15 не совпали с экспериментом, т.е. ошибка предсказания (14%) ниже, чем в наших расчетах.

### 3.3.1.2. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава $AB_2X_4$

Большинство замкнутых соединений состава  $AB_2X_4$  ( $X = S, Se, Te$ ) кристаллизуются в структурных типах  $Th_2P_4$  (пр. гр.  $I\bar{4}3d$ ,  $Z = 4$ ),  $CaFe_2O_4$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), шпинели (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 8$ ),  $PbCl_2 \cdot Se_4$  (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 32$ ),  $MnFe_2S_4$  (пр. гр.  $C_{2v}$ ,  $Z = 4$ ),  $NiCr_2S_4$  (пр. гр.  $I\bar{4}3m$ ,  $Z = 2$ ),  $CaHo_2Se_4$  (пр. гр.  $R\bar{3}2$ ,  $Z = 0,5$ ),  $CdAl_2S_4$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ) и т.д. [43]. Анализ информации, хранящейся в БД "Фазы", показал, что наиболее распространенными являются структурные типы  $Th_2P_4$ ,  $CaFe_2O_4$ , шпинели (рис. 36).

Для поиска областей устойчивости структурных типов соединений  $AB_2X_4$  были предложены различные эмпирические критерии [41, 49, 51, 54, 422].

Авторы работы [41, 54, 423] для решения этой задачи использовали двумерный график  $(r_A/r_B)_{cr} = \chi_A \cdot \chi_B / r_c^2$ . На этом графике наблюдалось значительное пересечение структурных типов  $NiCr_2S_4$ ,  $MnFe_2S_4$ , шпинели и  $Th_2P_4$ . Было получено хорошее разделение лишь для структур типа шпинели и  $\beta-K_2SO_4$ .

Вплоть до работы [3,3,1,2] рассматривались работы Безножикова и Александрова [49, 52], а также Писняка [52], посвященные поиску областей устойчивости структур соединений состава  $AB_2X_4$ . Следует отметить, что с использованием двумерных критериев, включающих размерные факторы, не удалось получить полного разделения областей, соответствующих различным структурным типам.

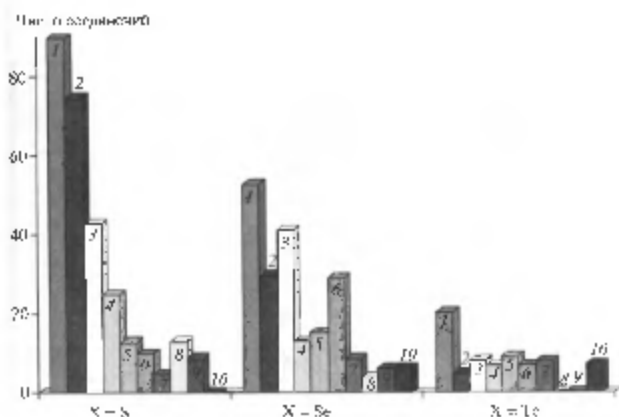


Рис. 36. Гистограмма распределения типов кристаллической структуры тройных замкнутых систем  $AB_2X_4$ .

Тип структуры: 1 —  $Th_2P_4$ , 2 — шпинели, 3 —  $CaFe_2O_4$ , 4 —  $MnFe_2S_4$ , 5 —  $PbCl_2 \cdot Se_4$ , 6 —  $NiCr_2S_4$ , 7 —  $CaHo_2Se_4$ , 8 — шпинели, 9 —  $K_2SO_4$ , 10 —  $CaHo_2Se_4$ .

Для разделения соединений состава  $AB_2X_4$  с различными типами структур в работе [51] использован график, координатами которого были средние значения псевдополюсов  $R_A$  и  $R_B$ :

$$R_y = \frac{xR_c^{AS} + yR_c^{BS}}{x + y}$$

$$R_x = \frac{xR_c^{AS} - yR_c^{BS}}{x - y}$$

Величины  $R_A$  и  $R_B$  предложены Цунгером [388]:

$$R_c^{AS} = (r_c^A + r_c^S) - (r_c^B + r_c^S), \quad R_c^{BS} = (r_c^A + r_c^S) - (r_c^B + r_c^S)$$

где  $r_c^i$  — орбитальные радиусы ( $i = 1, 2, 3$ ), рассчитываемые с учетом влияния потенциала ядра как экранирующая. Полученные поля устойчивости различных структурных типов обеспечивали достаточно лучшее разделение, чем в работах [41, 49, 53], слегка наблю-

Таблица 35. Результаты прогноза соединений состава  $A^{II}B_2^{III}S_4$  с кристаллической структурой типа шпинели [114]\*

$B^{III} \backslash A^{II}$	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	Cu
Al	⊗	∅	↔	⊕	⊗	⊗	+	+	⊕	↔	⊗
Ga	⊗		-	⊕	⊗	⊗	⊗	⊗	⊕	↔	+
In	⊕	+	-	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Tl	+	⊗	+	+	+	+	+	+	⊗	+	+
Sc	∅								⊗		+
Ti		⊗	-	⊗	↔	↔	↔	↔	+	-	⊕
V		-	⊗	↔	↔	↔	↔	↔	+	-	⊕
Cr	+	-	⊗	↔	⊕	⊕	⊕	↔	⊕		⊕
Mn	⊗	-	-		+	+	+		⊗	-	+
Fe	+				⊕	⊕	⊕	+	+	+	+
Co	+	⊗			+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊗
Ni	+			+	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+
Rh	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕
La	⊗				⊗	⊗	+		⊗		⊗
Ce	⊗				⊗	⊗	+	+	⊗		+
Pr	⊗				⊗	⊗	+	+	⊗		+
Nd	⊗				⊗	⊗	+	+	⊗		+
Pm	+				+	+	+		+		+
Sm									⊗		+
Eu	+			+	+	+	+	+	+		+
Gd	⊗								⊗		+
Tb	⊗	+	+	⊗	⊗	⊗	+	+	⊗	⊗	+
Dy	⊗	+	+	⊗	⊗	⊗	+	+	⊗	⊗	+
Ho	⊗	+	+	⊗	⊗	⊗	+	+	⊗	⊗	+
Er	⊗	+	+	⊗	⊗	⊗	+	+	⊗	⊗	+
Tm	⊗			⊗	⊗	⊗	+	+	⊗	⊗	+
Bi	+	+	+	+	+	⊗	+	⊗	⊗	⊗	+

\*Обозначения см. в табл. 11.

далось пересечение областей существования соединений со структурой шпинели и  $NiCr_2S_4$ .

Таланов и Фролова [114] применили метод потенциальных функций для прогноза сульфидных и селенидных шпинелей. Результаты сравнения их прогнозов с новыми экспериментальными данными представлены в табл. 35, 36. Из 78 экспериментально проверенных прогнозов для сульфидных систем не подтверди-

Таблица 36. Результаты прогноза соединений состава  $A^{II}B_2^{III}Se_4$  с кристаллической структурой типа шпинели [114]\*

$B^{III} \backslash A^{II}$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Eu	Yb
B	↔	↔	↔	↔	↔	-	-	-				-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-		⊕	↔	-	-
Ga	-	-	-	-	⊗	⊗	⊗	-		↔	↔	⊗	
In	-	-	-	-	⊗	⊗	-	-		↔	↔	⊗	
Tl	-	-	⊗	-	-	-	-	-		-	-	-	-
Sc	-	-	-	-	⊗	-	-	-	+			⊗	
Ti	-	-	⊗	↔	↔	↔	↔	↔	+	+		-	
V	-	-	⊗	↔	↔	↔	↔	↔	+	+	+	⊗	
Cr	-	⊗	⊗	↔	↔	↔	↔	↔	⊕	⊕	⊕	⊗	
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	⊗	⊗	+	-	
Fe	-	-	-	-	↔	↔	↔	↔	+	+		-	
Co	-	-	-	-	↔	⊕	↔	↔	+	+		-	
Ni	-	-	-	-	↔	↔	↔	↔	+	+		-	
Rh	-	-	-	↔	↔	↔	↔	↔	⊕			-	
La	-	-	-	⊗	-	-	-	-				⊗	⊗
Ce	-	-	-						+	+		⊗	
Pr	-	-	-						+	+		⊗	
Nd	-	-	-						+	+		⊗	
Pm	-	-	-						+	+	+	-	
Sm	-	-	-							+			
Eu	-	-	-						+	+	+	-	
Gd	-	-	-						⊗	+	⊕	⊕	⊗
Tb	-	-	-						+	+	⊗		⊗
Dy	-	-	-						+	+	⊕		⊗
Ho	-	-	-						+	+	⊗		
Er	-	-	-						+	+			
Tm	-	-	-	⊗					+	+		⊗	

\*Обозначения см. в табл. 11.

лись 71 (ошибка 91%) и из 33 проверенных прогнозов для селенидных систем не подтвердились 11 (ошибка 33%). Причина столь высоких ошибок связана с неудачным выбором алгоритмов поиска классифицирующих закономерностей. Как показал опыт, при решении задач классификации неорганических фаз метод потенциальных функций не дает достаточно хорошего описания сложных границ между классами.



**Таблица 37.** Информация об обучающих выборках для прогноза типа кристаллической структуры соединений состава  $AB_2X_4$

X	Год компьютерного прогноза	Число примеров для обучения ЭВМ	Система признаков		
			1	2	3
S	1979	217	VI	II	III
	1990	257	VI	VII	V
Se	1979	166	VI	II	III
	1990	186	VI	VII	V
	1994	207	VI	VIII	IV
Te	1990	70	VI	VII	V

Примечание. Обозначения наборов признаков см. в разделе 3.3.1.1. Набор свойств VIII: первые три потенциала ионизации, электроотрицательности, типы незавершенных электронных оболочек, число электронов на незавершенной электронной оболочке, ковалентные радиусы, отношение атомного номера к средней атомной массе для атомов элементов А и В, а также стандартные энтальпии образования соответствующих простых селенидов.

Первые работы по прогнозу халькошпинелей состава  $AB_2X_4$  ( $X = S$  или  $Se$ ) были проведены в 1979 г. [91]. Позже при проведении совместных работ с сотрудниками ИОНХ РАН было произведено переобучение ЭВМ с использованием новых данных и получены прогнозы возможности кристаллизации соединений составов  $AB_2X_4$  ( $X = S$  или  $Se$ ) в структурных типах  $Th_3P_4$ ,  $CaFe_2O_4$ , шпинели или  $NiCr_2S_4$  [14]. Для теллуридных фаз предсказывался только структурный тип  $Th_3P_4$ . В 1995 г. по заказу EOARD [24] было осуществлено прогнозирование возможности кристаллизации (при нормальных условиях) соединений состава  $AB_2Se_4$  в следующих типах кристаллической структуры: халькопирита,  $Th_3P_4$ ,  $CaFe_2O_4$ , шпинели, оливина,  $NiCr_2S_4$ ,  $PbGa_2Se_4$ ,  $Yb_3S_4$  или  $Yb_3Se_4$ . Сводная информация об обучающих выборках, использованных для поиска закономерностей образования соединений состава  $AB_2X_4$  с различными типами кристаллических структур в тройных халькогенидных системах, приведена в табл. 37.

Поиск закономерностей образования кристаллических фаз с различными типами структур при нормальных условиях и прогнозирование проводили отдельно для каждого типа систем: сульфидных, селенидных и теллуридных. В ранней работе [91] была использована дихотомия: класс 1 – соединения состава  $AB_2X_4$  ( $X = S$  или  $Se$ ) со структурой шпинели; класс 2 – соединения с другими кристаллическими структурами (табл. 38). В более поздней работе была осуществлена серия дихотомий.

**Таблица 38.** Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{II}B_2^{III}S_4$  с кристаллической структурой типа шпинели [91]\*

A <sup>II</sup> B <sup>III</sup>	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Sm	Eu	Yb	Hg	Pb	Ra
	Al	⊖				+		⊕	↔	↔	⊖	⊖	↔	↔	↔		
Sc	⊕		⊕	+			⊕			⊕			⊖	-	+		+
Ti				↔	↔	↔	⊕			+			⊖			+	
V				↔	↔	↔	⊕			+						+	
Cr	+		⊕	⊕	⊕	↔	⊕	⊕	↔	⊕						⊕	
Fe				↔									+				
Ga	↔	↔				⊖		↔	↔	↔	⊖		↔	↔	↔		
As	-	-					-	+							-	⊖	↔
Y	↔	↔	↔	-	+		+		↔	⊕	↔	↔	↔	↔	+	↔	
Rh				⊕	⊕		⊕										
In	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		↔	↔	⊕	↔		↔	↔			-
Sb	-	↔	↔			-	-	-							⊖		↔
La	↔								↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Ce	↔						-		↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Pr	↔								↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Nd	↔								↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	-
Pm	-		-	+		+			-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	↔		-	+		+			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Eu		-	-	+					⊕	-			↔				-
Gd	↔		-	+		+			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Tb	↔	↔	↔	⊖	+	+			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Dy	↔	↔	↔	↔	+	+			↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Ho	↔	↔	↔	↔	+	+			↔	⊕	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Er	↔	↔	↔	↔	+	+			↔	⊕	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Tm	⊕	↔	⊕	↔	+	+	↔	↔	⊕	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Yb	⊕	↔	⊕	⊕	+	+			↔	↔	⊕	↔	-	↔	↔	↔	↔
Lu	⊕	↔	⊕	⊕	+	+	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Tl					+		⊖		+	+							
Bi							-	⊖			⊖	⊖	⊖	⊖	↔	↔	↔
Ac										+							
Pa	+						+			+					-		
U	+						+			+							

\*Обозначения см. в табл. 11.

Таблица 39. Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава  $A^{II}B_2^{III}S_4$  [14]

$A^{II} \backslash B^{III}$	Al	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ga	As	Rh	In	Sb	Tl	Bi
Mg	↔	(S)	S	S	-	⊙	-	↔	-	-	(S)	-	S	-
Ca	↔	(C)	S	-	S	-	-	↔	-	-	(S)	-	-	-
V	-	-	S	↔	↔	-	↔	-	-	-	-	-	-	-
Cr	(S)	S	↔	↔	↔	S	-	(S)	-	-	(S)	-	-	-
Mn	↔	(S)	S	↔	(S)	-	-	↔	-	↔	(S)	↔	S	-
Fe	↔	(S)	↔	↔	(S)	-	↔	↔	-	(S)	(S)	↔	S	⊙
Co	↔	S	↔	↔	(S)	S	S	↔	-	(S)	(S)	-	-	-
Ni	-	S	↔	↔	↔	S	⊙	↔	-	(S)	(S)	-	-	-
Cu	(S)	S	(S)	(S)	(S)	S	-	-	-	(S)	-	-	↔	-
Zn	(S)	(S)	S	-	(S)	(S)	-	↔	-	-	↔	-	-	-
Sr	↔	(C)	S	↔	↔	S	⊙	↔	↔	-	↔	-	C	↔
Ru	S	S	S	-	-	↔	⊙	-	-	-	S	-	S	-
Pd	-	S	S	-	S	↔	-	-	-	-	-	-	S	-
Cd	↔	(S)	S	-	(S)	-	-	↔	⊙	-	(S)	↔	S	-
Sn	↔	(C)	S	-	S	-	-	-	-	-	↔	↔	↔	↔
Ba	↔	ST	ST	T	↔	T	↔	↔	↔	-	↔	↔	C	↔
La	T	-	ST	-	-	-	-	-	-	-	-	-	T	-
Ce	-	-	-	-	-	↔	-	-	-	-	-	C	TC	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-	↔	-	-	-	-	-	-
Pm	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	-	-	-
Sm	↔	-	ST	-	T	-	-	↔	T	T	ST	↔	T	-
Eu	↔	(C)	S	↔	↔	-	S	↔	-	T	↔	↔	C	↔
Gd	ST	-	-	-	-	-	-	ST	T	T	S	T	-	T
Tb	S	-	-	-	-	-	-	S	-	T	S	T	-	-
Dy	STC	-	-	-	-	-	-	STC	TC	TC	SC	TC	-	TC
Ho	SC	-	-	-	-	-	-	SC	C	C	SC	C	-	C
Er	SC	-	-	-	-	-	-	SC	C	C	SC	C	-	TC
Tm	SC	-	-	-	-	-	-	SC	C	C	SC	C	-	C
Yb	↔	-	-	-	↔	S	S	↔	↔	C	↔	↔	T	(T)
Lu	S	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	-	-	T
Hg	↔	-	-	-	(S)	S	S	↔	↔	-	(S)	-	-	↔
Pb	↔	(C)	-	-	↔	S	S	↔	↔	-	-	↔	↔	↔

Примечание. Здесь и в табл. 40 приняты следующие обозначения: S – прогноз шпинельной структуры; C – прогноз структуры типа  $CaFe_2O_4$ ; T – прогноз структуры типа  $Th_3P_4$ ; минус – соединение заданного состава не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от приведенных выше; пустые клетки – несоответствия прогнозов по разным системам свойств; в круглые скобки заключены примеры, использованные для обучения ЭВМ; ↔ – соединение заданного состава не образуется или существует, но имеет структуру, отличную от приведенных выше, и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊙ – прогноз подтвержден экспериментом; ⊕ – прогноз не подтвержден экспериментом. Для селенидов: N – прогноз структуры типа  $NiCr_2S_4$ . Все данные и прогнозы приведены для соединений при нормальных условиях.

Для сульфидных соединений (табл. 39):

1) – класс 1 – соединения состава  $AB_2S_4$  со структурой шпинели; класс 2 – соединение состава  $AB_2S_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от шпинели;

2) класс 1 – соединения состава  $AB_2S_4$  со структурой  $CaFe_2O_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2S_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $CaFe_2O_4$ ;

3) класс 1 – соединения состава  $AB_2S_4$  со структурой  $Th_3P_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2S_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $Th_3P_4$ .

Для селенидных соединений (табл. 40):

1) – класс 1 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой шпинели; класс 2 – соединение состава  $AB_2Se_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от шпинели;

2) класс 1 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $CaFe_2O_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2Se_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $CaFe_2O_4$ ;

3) класс 1 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $Th_3P_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2Se_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $Th_3P_4$ ;

4) класс 1 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $NiCr_2S_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2Se_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $NiCr_2S_4$ .

Для теллуридных систем была проведена одна дихотомия: класс 1 – соединения состава  $AB_2Te_4$  со структурой  $Th_3P_4$ ; класс 2 – соединение состава  $AB_2Te_4$  не образуется или существует, но его кристаллическая структура отличается от  $Th_3P_4$  (табл. 41).

Новая версия системы обучения ЭВМ формированию понятий "Confor", основанная на растущих пирамидальных сетях [164, 165, 167], позволила провести разделение всего множества объектов на несколько классов и последующее одновременное прогнозирование

Таблица 40. Часть прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава  $A^{II}B_2^{III}Sc_4$  [14]

$A^{II} \backslash B^{III}$	Mg	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Sr	Cd	Ba	Hg
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	S
Al	↔	↔	-	-	-	-	-	↔	-	↔	↔	↔	↔	↔
Sc	(S)	-	S	(S)	-	S	S	-	-	-	-	-	-	C
Ti	-	-	NO	↔	(N)	(N)	(N)	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	(N)	(N)	(N)	(N)	(N)	-	-	-	-	↔	-	C
Cr	-	-	(N)	(N)	(N)	SC	(N)	(S)	(S)	SC	↔	SC	↔	(S)
Mn	-	-	N	-	-	SN	SN	SC	(S)	S	S	S	-	S
Fe	-	-	(N)	-	-	(N)	(N)	-	-	-	-	-	-	-
Ga	-	↔	-	↔	↔	↔	S	OC	↔	OC	↔	↔	↔	↔
As	-	-	-	↔	-	-	(S)	-	↔	↔	-	↔	-	↔
Y	(S)	↔	-	(S)	C	SC	SC	C	C	C	OC	(S)	(C)	-
Rh	-	-	(N)	S	↔	(N)	SN	(S)	-	-	-	-	-	S
In	↔	↔	-	↔	↔	-	-	-	↔	C <sub>z</sub>	(C)	↔	(C)	↔
Sb	↔	-	S	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔	↔
La	T	T	(T)	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	T
Ce	T	T	(T)	TS	T	TS	TS	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	
Pr	T	T	(T)	TS	T	TS	TS	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	
Nd	T	T	(T)	TS	T	TS	TS	↔	T	T	(T)	(T)	TC	
Pm	T	T	T	S	T	TS	S	-	T	T	T	T	C	-
Sm	T	T	(T)	TS	T	TS	TS	T	T	T	(T)	(T)	(C)	
Eu	TC	TC	(T)	SC	TC	SC	SC	C	TC	T	T	TC		
Gd	T	T	(T)	TS	-	-	-	↔	T	T	(T)	(T)	(C)	
Tb	C	C	C	SC	C	SC	SC	C	C	C	(C)	C <sub>z</sub>	C	
Dy	↔	↔	C	C	C	C	C	C	C	C	(C)	(S)	(C)	
Ho	S	↔	C	C	C	C	C	C	C	C	(C)	(S)	(C)	-
Er	S	↔	C	C	C	C	C	C	C	C	(C)	(S)	(C)	-
Tm	S	↔	C	C	C	C	C	C	C	C	(C)	(S)	(C)	-
Yb	S	↔	C	(S)	-	-	-	-	C	-	(C)	(S)	(C)	-
Lu	S	↔	C	(S)	C	C	C	C	C	-	(C)	(S)	(C)	-
Tl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↔	-
Bi	-	-	-	↔	-	-	-	-	OC	-	C <sub>z</sub>	↔	↔	↔
Ac	S	-	S	S	C	C	C	C	C	-	C	S	C	-
Th	S	-	S	S	C	C	C	C	C	-	C	S	C	-
U	S	-	S	S	-	-	-	-	C	-	C	S	C	-

Таблица 41. Часть прогнозов соединений состава  $A^{II}B_2^{III}Te_4$  с кристаллической структурой типа  $Th_3P_4$  [14]

$A^{II} \backslash B^{III}$	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ge	Sr	Cd	Sn	Ba	Au	Hg	Pb	U
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↔
Ti	↔	↔	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	↔	↔	-	↔	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC
Fe	-	-	-	↔	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	-	-	-	-	OC
Ni	-	-	-	-	-	↔	-	-	OC	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔
Rh	-	↔	-	-	-	↔	-	-	-	-	-	-	-	-	-
In	-	OC	↔	-	-	-	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	?
Sb	-	-	↔	-	-	-	-	-	↔	↔	↔	↔	↔	OC	↔
La	T	T	T	T	T	T	T	T	(T)	T	T	T	T	T	(T)
Ce	T	T	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	
Pr	T	T	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	
Nd	T	T	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	
Pm	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	
Sm	T	T	T	T	T	T	T	T	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	(T)	
Eu	-	-	-	-	-	-	-	T	(T)	-	-	T	-	-	↔
Gd	?	-	-	-	-	-	-	T	(T)	-	OC	-	-	-	↔
Tb	-	-	-	-	-	-	-	T	T	-	-	-	-	-	↔
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	-	-	↔
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↔
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OC	-	OC	-	-	OC
Tl	-	-	-	-	-	-	OC	-	↔	-	-	-	-	-	-
Ac	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(T)

Примечание. Приняты следующие обозначения: T – прогноз структуры типа  $Th_3P_4$ ; минус – соединение заданного состава не образуется или существует, но его кристаллическая структура отлична от  $Th_3P_4$ ; пустые клетки – несовпадения прогнозов по разным системам свойств; (T) – примеры соединений со структурой  $Th_3P_4$ , использованные для обучения ЭВМ; ↔ – соединение заданного состава не образуется или существует, но имеет структуру, отличную от  $Th_3P_4$ , этот факт использован для обучения ЭВМ; © – прогноз подтвержден экспериментом; ☐ – прогноз не подтвержден экспериментом. Все данные и прогнозы приведены для соединений при нормальных условиях.

Таблица 42. Часть прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава  $A^{II}B^{III}Se_4$  [24]

$\begin{matrix} B^{III} \\ A^{II} \end{matrix}$	Al	Cr	Ga	Y	In	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
Mg	⊙				⊙	T								
Ca	(P)		(P)	(Y)	↔	T								
Ti		(N)												
V		(N)												
Cr		(N)			T	(T)	(T)	(T)		T	(T)		↔	↔
Mn			↔		↔	T								
Fe			(C)											
Ni		(N)												
Cu		(S)	↔		*									(*)
Zn	(C)	(S)	(C)		(C)	T								
Sr	(P)	↔	(P)	⊙		⊙								(F)
Y	(T)			(T)		T	T	T			T			
Cd	⊙	(S)	(C)	(S)	(C)	(T)		(T)					(T)	
Ba	↔	↔	(P)	(F)		⊙					(F)		(F)	
La		T				T	T				T			F
Ce				T		T	(T)	T		T	T	T		T
Pr				T		T	(T)	(T)		T	T	T		T
Nd									(T)					
Pm						T	T							
Sm		T			(P)	⊙	⊙	⊙	(T)	T	(T)	T		⊙
Eu	(P)	↔	(P)		(P)	(T)	(T)	(T)	(T)		(T)	F	(T)	(T)
Gd											T	⊙		
Tb						F	T	T			T			F
Dy						F	T	T			T	F		F
Ho						F	T	T			T	F		F
Er						F	T	T			T	F		F
Tm							T	T						F
Yb	(P)		(P)		(P)		(*)	(*)	(*)		(*)	(*)	(*)	(*)
Lu						T					T	F		F
Hg		(S)	(C)		(C)							F		
Pb	(P)	⊙	(P)			(T)	(T)	(T)	(T)		(T)	F	F	F

Примечание. Принять следующие обозначения: S – прогноз шпинельной структуры; C – прогноз халькопиритной структуры; P – прогноз структуры типа  $PbGa_2Se_4$ ; Y – прогноз структуры типа  $Yb_3S_4$ ; F – прогноз структуры типа  $CaFe_2O_4$ ; T – прогноз структуры типа  $Th_3P_4$ ; N – прогноз структуры типа  $NiCr_2S_4$ ; минус – прогноз кристаллической структуры, отличной от приведенных выше; \* – прогноз отсутствия соединения состава  $AB_2Se_4$  в системе A–B–Se; пустые клетки – несоответствия прогнозов по разным

системам свойств; в круглые скобки заключены примеры, использованные для обучения ЭВМ; ↔ – соединение состава  $AB_2Se_4$  имеет структуру, отличную от приведенных выше, и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊙ – прогноз подтвержден экспериментом. Все данные и прогнозы приведены для соединений при нормальных условиях.

типа кристаллической структуры и возможности образования соединений состава  $AB_2Se_4$  (табл. 42) [24]. Были рассмотрены 10 классов: 1 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой шпинели; 2 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой халькопирита; 3 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $PbGa_2Se_4$ ; 4 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $Yb_3S_4$ ; 5 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $Yb_3Se_4$ ; 6 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $CaFe_2O_4$ ; 7 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $Th_3P_4$ ; 8 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой  $NiCr_2S_4$ ; 9 – соединения состава  $AB_2Se_4$  со структурой, отличной от приведенных выше; 10 – отсутствие соединения состава  $AB_2Se_4$  в системе A–B–Se.

Результаты сравнения полученных прогнозов с новыми экспериментальными данными отражены в табл. 38–42. За годы, прошедшие после публикации результатов компьютерного конструирования новых полупроводниковых соединений состава  $AB_2X_4$  [14, 24, 91], определены кристаллические структуры 357 соединений. В 32 случаях прогнозы не совпали с экспериментальными данными, т.е. ошибка прогнозирования составила 9%, что почти в три раза ниже величины (25%), полученной при экзаменационном распознавании в работе [91].

Кристаллическая структура типа шпинели наиболее характерна для кислородных соединений состава  $AB_2O_4$  (~45% известных соединений этого состава являются шпинелями). Анализ полученных прогнозов показал, что с увеличением ковалентного характера связей при переходе к сложным сульфидам, селенидам и теллуридам распространенность шпинельной структуры у соединений  $AB_2X_4$  ( $X = S, Se, Te$ ) резко падает (например, известны только четыре теллуридные шпинели:  $ZnMn_2Te_4$ ,  $CuCr_2Te_4$ ,  $ZnCr_2Te_4$  и  $CdCr_2Te_4$ ). В этих случаях конкурентоспособными становятся структуры типа  $Th_3P_4$ ,  $CaFe_2O_4$ ,  $PbGa_2Se_4$ ,  $MnEr_2S_4$ ,  $NiCr_2S_4$ ,  $CaHo_2Se_4$ ,  $CdAl_2S_4$ , халькопирита и т.д. При этом шпинельная структура предпочтительна для малых катионов A и B, в то время как структуры типа  $Th_3P_4$  и  $CaFe_2O_4$  образуются большими катионами. Соединения со структурой типа  $NiCr_2S_4$  характерны для элементов A и B с частично заполненными d-уровнями (см. табл. 40 и 42). Однако такие

простые заключения о природе кристаллической структуры являются недостаточными для прогноза новых фаз. Для решения этой задачи необходимо учитывать все свойства элементов, входящих в состав халькогенидных соединений.

### 3.3.2. Соединения состава $ABX_2$ ( $X = S, Se, Te$ )

Следующими по распространенности среди тройных халькогенидов являются соединения состава  $ABX_2$ . Многие из этих соединений проявляют полупроводниковые свойства. На основе халькопиритов состава  $CuInS_2$ ,  $CuInSe_2$  и  $CuGaSe_2$  разработаны материалы для солнечных батарей [422]. Соединение  $AgSbSe_2$  является перспективным термоэлектрическим материалом для работы при средних температурах (350–600 °С) [264]. Однако наиболее интересны нелинейно-оптические применения халькогенидов состава  $ABX_2$  [264, 268, 296, 428]. В связи с перспективой практического использования соединений этого состава представляется важным провести конструирование еще не изученных аналогов этих соединений на основе анализа известных экспериментальных данных.

В БД “Фазы” содержится информация о ~600 халькогенидных соединениях состава  $ABX_2$ . Для ~60% этих соединений существуют данные о кристаллической структуре.

#### 3.3.2.1. Прогноз возможности образования соединений состава $ABX_2$

Первые работы по прогнозу возможности образования соединений состава  $ABX_2$  были проведены в конце 1970-х годов [87]. В 1990 г. в процессе совместных исследований с сотрудниками ИОНХ РАН было проведено переобучение ЭВМ с использованием новых данных [14].

Как и в случае халькогенидных соединений состава  $AB_2X_4$ , в 1970-е годы и в 1990 г. прогнозирование и поиск закономерностей, позволяющих разделить физико-химические системы на два класса: **1** – с образованием соединений состава  $ABX_2$ ; **2** – без образования соединений этого состава, проводили отдельно для каждого типа систем: сульфидных, селенидных и теллуридных.

На основе физико-химических представлений для описания систем  $A-B-X$  ( $X = S, Se$  или  $Te$ ) были отобраны следующие наборы признаков:

Таблица 43. Информация об обучающих выборках для прогноза возможности образования соединений состава  $ABX_2$

X	Год компьютерного прогноза	Число примеров образования соединений $ABX_2$	Число примеров отсутствия соединений $ABX_2$	Система признаков		
				1	2	3
S	1979	153	22	I	II	III
	1990	210	35	III	IV	V
Se	1979	90	17	I	II	III
	1990	130	35	III	IV	V
Te	1979	63	20	I	II	III
	1990	90	50	III	IV	V

**I** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и формальные валентности элементов A и B в соединениях  $ABX_2$ ;

**II** – типы незавершенных электронных оболочек, электроотрицательности, ковалентные радиусы, формальные валентности элементов A и B, проявляемые в соединениях  $ABX_2$ , энтальпии образования соответствующих простых халькогенидов (сульфидов или селенидов) при стандартных условиях;

**III** – ковалентный радиус элементов A и B, энтальпия образования и энтропия простых халькогенидов при стандартных условиях;

**IV** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, ковалентные радиусы и формальные валентности элементов A и B в соединениях  $ABX_2$ ;

**V** – первые три потенциала ионизации, электроотрицательности, типы незавершенной электронной оболочки, число электронов на незавершенной электронной оболочке, ковалентные радиусы, отношение атомного номера к средней атомной массе для атомов элементов A и B, а также стандартные энтальпии образования соответствующих простых сульфидов (соответственно селенидов, теллуридов).

Информация об обучающих выборках, использованных для поиска закономерностей образования соединений состава  $ABX_2$  в тройных халькогенидных системах, представлена в табл. 43.

При обучении ЭВМ с использованием для описания физико-химических систем каждой из трех выбранных систем признаков были получены классифицирующие закономерности. Последние применяли для прогноза еще не полученных соединений, после че-

Таблица 44. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^I B^{III} X_2$  [87]\*

$A^I \backslash B^{III}$	X = S						X = Se								
	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
B			⊕	⊕	⊕		⊕			+	⊕	+	+	+	⊕
Al			⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕
Sc	⊕	⊕	+	⊕	+	+	+	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+
Ti	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+
V	⊕	⊕	+	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+
Cr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕
Mn	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	+
Fe	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Co	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕
Ni	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+
Ga	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
As	+	+	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+	⊕
Rh	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
In	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Sb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
La	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	↔	⊕		⊕		⊕		↔		↔
Ce	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	+	⊕		↔	+	+	+
Pr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	+	⊕	+	⊕	↔	+	+	⊕
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	+	⊕	⊕	↔	+	+	⊕
Pm	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Sm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	↔	+	+	⊕
Eu	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	+	↔	+	⊕
Gd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕
Tb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕
Dy	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕
Ho	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕
Er	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕
Tm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕
Yb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕
Lu	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕
Tl	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	+		

\*Обозначения см. в табл. 10.

Таблица 45. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^I B^{III} X_2$  [14]\*

$A^I \backslash B^{III}$	X = S					X = Se					X = Te							
	Na	Rb	Ag	Cs	Tl	Li	Na	K	Rb	Ag	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
B	⊕	⊕	+	⊕	⊕	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
Al	⊕		⊕	+	⊕		⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕
Sc	⊕	-	-	-	⊕	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
V	⊕	-	-	-	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	-	+	+	+	+
Cr	⊕	⊕	⊕	?	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	+	+	+	-	-	⊕	+	⊕
Mn	+	-	-	-	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	-	⊕	⊕	⊕	⊕
Fe	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Co	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	⊕	+	⊕
Ni	+	-	-	-	+	+	⊕	+	⊕	⊕	+	+	+	-	+	⊕	+	+
Ga	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕		⊕	⊕	+	⊕
As	⊕				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	↔		⊕	+	⊕
Y	⊕		⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕
Rh	+				+	+	+	+	+	+	+	+	?	-	+	-	+	+
In	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Sb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	-	⊕	⊕	⊕	⊕
La	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	↔	⊕		⊕		⊕		↔		↔		↔	
Ce	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	+	⊕		↔	+	+	+	+	+	+
Pr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	+	⊕	+	⊕	↔	+	+	+	⊕	+	⊕
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	+	⊕	⊕	↔	+	+	+	⊕	+	⊕
Pm	+						+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	↔	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕
Eu	⊕	⊕	⊕	-	⊕	+	⊕	+	+	⊕	↔	+	+	+	+	+	+	↔
Gd	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+	⊕
Tb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	⊕
Dy	⊕	↔	⊕		⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	⊕	+	⊕	+	+	⊕
Ho	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	⊕
Er	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	⊕
Tm	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	⊕	⊕
Yb	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	⊕
Lu	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	⊕
Tl	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕
Bi	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ac	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\*Обозначения см. в табл. 10; ? – неопределенный прогноз.

Таблица 46. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{IV}B^{II}Te_2$ [87]\*

$A^{II} \backslash B^{II}$	Mg	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	La	Sm	Eu	Yb
Ca	-													
Ti														
V	-	-												
Cr	-	-												
Mn	-	-	-											
Fe	-	-	-	○										
Co	-	-	-	-	-									
Ni	-	-	-	-	-									
Cu	-	-	-	-	-	-	-							
Zn	-	-	-	↔	-	-	-	-						
Ge	-	-	-	↔	-	○	-	○	↔					
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Tc	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Ru	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Pd														
Cd	↔	-	-	○	-	-	○	-	↔	○				
Sn	-	-	-	○	-	○	-	-	○	↔				
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○				
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○				
Pt														
Hg			+	⊕					↔	↔				
Pb	○	-	○	↔	○	○	○	-	○	↔	○	○	○	○
Ra	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Обозначения см. в табл. 10.

го результаты для каждого состава сравнивали друг с другом, и решение о возможности образования соединения принимали, если прогнозы по разным системам признаков не противоречили друг другу.

Результаты сравнения полученных прогнозов существования соединений состава  $ABX_2$  с экспериментальными данными приведены в табл. 44–46.

Анализ данных, представленных в табл. 44–46, показал, что существует значительный резерв пока еще не полученных халькогенидных соединений состава  $ABX_2$ . Подавляющее большинство этих соединений будет образовываться в системах формально

одновалентных и трехвалентных элементов, в то время как для систем формально двухвалентных элементов образование соединений этого состава не характерно.

В процессе конструирования новых халькогенидов состава  $ABX_2$  [87] проверена эффективность проведенного прогнозирования. Для этого треть известных примеров образования и отсутствия соединений этого состава в системах  $A-B-X$  не была включена в обучение. Примеры для экзамена отбирали из списка соединений случайным образом с использованием таблицы случайных чисел (равномерное распределение). Экзаменационное распознавание показало, что (средняя по разным системам свойств) достоверность прогнозирования соединений состава  $ABX_2$ :  $ABS_2$  – 89%,  $ABSe_2$  – 85%,  $ABTe_2$  – 75%, т.е. достоверность прогноза увеличивается с ростом обучающей выборки. Далее объекты экзаменационной выборки были использованы для дообучения компьютерной системы. Таблицы 44 и 46 получены после дополнительного обучения.

После публикации работ [14, 87] были исследованы 310 составов  $ABX_2$ . В 35 случаях прогнозы не совпали с экспериментальными данными. Таким образом, ошибка прогноза возможности образования соединений состава  $ABX_2$  составляет 11%, что в полтора раза ниже, чем средняя ошибка экзаменационного распознавания (17%), проведенного в работе [87].

### 3.3.2.2. Прогноз соединений состава $ABX_2$ с кристаллической структурой типа $\alpha$ - $NaFeO_2$

Анализ информации, содержащейся в БД “Фазы”, показал, что для халькогенидных соединений состава  $ABX_2$  наиболее характерны следующие структурные типы:  $\alpha$ - $NaFeO_2$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ),  $NaCl$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ), халькопирита (пр. гр.  $I42d$ ,  $Z = 4$ ),  $TlSe$  (пр. гр.  $I4/mcm$ ,  $Z = 4$ ) (рис. 37).

Несмотря на практическую значимость анализируемого класса тройных халькогенидов, публикаций по систематике и предсказанию типа их кристаллической структуры немного. Наиболее успешную попытку систематизации халькогенидных соединений  $A^{IV}B^{III}X_2$  предприняли авторы работы [264]. Они отметили, что изменение кристаллической структуры таких соединений непосредственно зависит от природы элемента  $A$  и величины соотношения ионных радиусов  $r_A/r_X$ . Однако применение полученных критериев не дает полного разделения различных структурных типов.

В работе [14] впервые был осуществлен поиск критериев устойчивости халькогенидных соединений  $ABX_2$  со структурой ти-

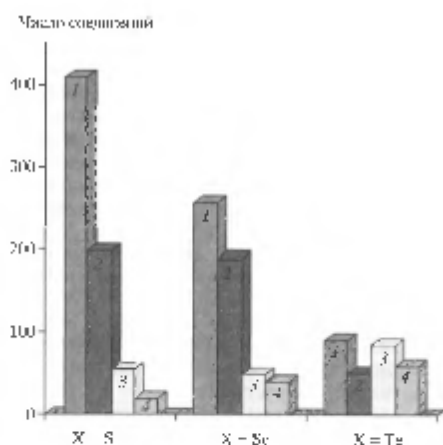


Рис. 3. Система распределенности типов кристаллической структуры в бинарных соединениях системы  $ABX_2$

Типы структур: 1 –  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , 2 –  $\text{NaCl}$ , 3 –  $\text{CaF}_2$  (актиперит), 4 –  $\text{TiO}_2$

то  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Эти критерии выдвинуты в качестве переменных факторов, указанных в таблицах признаков III, IV и V (см. раздел 3.2.1). Использование найденных многомерных классифицирующих закономерностей позволило предсказать, помимо всех кристаллизаций соединений  $ABX_2$  и структуры типа  $\alpha\text{-FeO}$ , при определенных условиях. Для удобства ЭВМ были использованы 60 примеров соединений  $ABSe_2$ , 40 примеров соединений  $ABSe_2$  и 14 примеров соединений  $ABTe_2$  со структурами типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , а также 58 примеров фаз  $ABSe_2$ , 18 примеров соединений  $ABSe_2$  и 18 примеров соединений  $ABTe_2$ , не принадлежащих к этому структурному типу.

Тонкая закономерность образования кристаллических фаз с различным типом структур при определенных условиях и пропорциях проводили отдельно для каждого типа систем: сульфидных, селенных и теллуридных [14]. Результаты сравнения признаков по разным наборам признаков (III, IV и V для сульфидных и селенных соединений) представлены в табл. 47, 48. Для теллуридных систем, помимо уже известных сведений таблица в ячейках структурной  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , прогнозируются еще два соединения:

Таблица 47. Часть таблицы прогноза соединений системы  $A^{II}B^{III}Se_2$  с кристаллической структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [14]

B <sup>III</sup> \ A <sup>II</sup>	A <sup>II</sup>						A <sup>III</sup>								
	Ca	Na	K	Cr	Fe	Ag	Ti	Li	Nb	K	Co	Zn	As	Cs	P
Sc	○	○	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	○	○	○	○	○	+	○
Ti	○	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕
V	-	⊕	-	-	-	-	-	-	+	Dy	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Cr	-	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	-	-	+	Hf	⊕	⊕	⊕	⊕	○
Mn	-	-	+	-	-	-	-	-	+	Br	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ni	-	-	-	○	-	-	-	-	+	Tm	○	○	○	○	⊕
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Yb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Zr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Lu	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
La	○	○	⊕	○	⊕	○	○	○	+	Tl	+	+	⊕	⊕	○
U	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Bi	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pr	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Ac	-	-	-	-	-
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Th	-	-	-	-	-
Sm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Uu	-	-	-	-	-
Ta	-	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Pb	-	-	-	-	-

Примечание. Здесь и в табл. 48 приняты следующие обозначения: плюс – прогноз кристаллической структуры типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  для соединений состава  $ABX_2$ ; минус – прогноз соединений состава  $ABX_2$  со структурой, отличной от  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; ⊕ – соединение состава  $ABX_2$  не имеет структуры  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; ○ – структура, выделенная в отдельный ЭВМ; ⊕ – исключение состава  $ABX_2$  из структуры, отличной от  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; ⊕ – структура, выделенная при образовании ЭВМ; ⊕ – прогноз образования структуры, отличной от  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; ⊕ – прогноз структуры  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  подтвержден экспериментом; ○ – прогноз структуры, отличной от  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , подтвержден экспериментом; ? – определенная структура, присутствующая в образце, но не определенная при анализе признаков. Все прочее в ячейках таблицы, для которых не определен тип структуры.

Таблица 48. Фрагмент таблицы признаков соединений состава  $A^{II}B^{III}Se_2$  с кристаллической структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [14]

B <sup>III</sup> \ A <sup>II</sup>	A <sup>II</sup>			A <sup>III</sup>		
	Na	Rh	Ti	Nb	Kr	Pt
H	-	-	+	Mn	○	○
Ti	○	-	+	Co	-	+
V	○	-	+	Ni	⊕	+



FrPtTe<sub>2</sub> и FrBiTe<sub>2</sub>, кристаллизующиеся в этом структурном типе. Халькогениды двухвалентных металлов состава A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> при обычных условиях не образуют кристаллы типа α-NaFeO<sub>2</sub>.

Для 13 соединений, тип структуры которых предсказан в работе [14], в последние годы была определена кристаллическая структура. Только в двух случаях (см. табл. 47) прогнозы не совпали с экспериментальными данными. Таким образом, сравнение результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава ABX<sub>2</sub> с экспериментальными данными показало, что ошибка предсказания равна 15%.

В середине 1990-х годов при конструировании соединений, перспективных для использования в качестве новых электрооптических и нелинейно-оптических материалов, проведенном по заказу USAF Wright Laboratory, было осуществлено прогнозирование возможности образования и типа кристаллической структуры соединений состава ABX<sub>2</sub> (X = O, S, Se или Te) [24].

### 3.3.3. Соединения состава ABX (X = Se, Te)

Следующими по распространенности среди халькогенидных соединений являются тройные соединения состава ABX, где X = S, Se или Te (см. рис. 35). Многие из этих соединений проявляют полупроводниковые свойства. Прогноз возможности образования экваториальных тройных селенидов и теллуридов был впервые получен нами в 1990 г. [14].

Экваториальные халькогениды отличаются от всех рассмотренных выше соединений тем, что для них в большинстве случаев неприменимы формальные правила валентности. Это обстоятельство наложило свой отпечаток, как на выбор информационного описания фаз, так и на формирование обучающих выборок.

Для описания экваториальных фаз была использована только одна совокупность свойств, включающая распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и ковалентные радиусы химических элементов. Естественно, что выбор только одной подсистемы свойств значительно снизил достоверность прогнозирования. Большие трудности были и при поиске обучающих отрицательных примеров – систем с отсутствием соединений (т.е. случаев отсутствия фаз прогнозируемого состава).

В случае соединений, подчиняющихся правилу электронейтральности, для принятия решения об отсутствии тройного халькогенида прогнозируемого состава достаточно было анализа соответствующего квазибинарного разреза. Для фаз, не

подчиняющихся правилам валентности, решение этой задачи требует знания соответствующих участков тройной системы, либо экспериментальных данных о неудачном синтезе соединения интересующего состава. И те, и другие сведения весьма редки в химических публикациях. Например, известно свыше 150 экваториальных тройных сульфидов и только для нескольких систем A–B–S есть указания, что не удалось получить соединения состава ABS. Поэтому результаты прогноза тройных сульфидов указанного состава крайне недостоверны и не могут указать надежного пути для поиска новых фаз.

Чуть лучше положение для экваториальных селенидов: известно 130 фаз и в 6 системах такие соединения не получены. Для экваториальных теллуридов известно 94 фазы и для 21 системы они не получены. Результаты прогноза соединений составов ABSe и ABTe показали, что в халькогенидных системах, в которых два компонента – элементы от H до N, соединения состава ABX не образуются. Большинство экваториальных селенидов и теллуридов образуются в системах, в которых один из компонентов является элементом от H до Ni, а второй – от Na до Cu (исключая инертные газы). Соединения состава ABSe образуются также в системах с Zr, Nb, Ag, Cd, In, Hf, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, U или Np. Для селенидных и теллуридных систем с двумя тяжелыми металлами образование экваториальных халькогенидов не прогнозируется.

Прогнозы возможности образования соединений состава ABTe [14] и результаты их экспериментальной проверки приведены в табл. 49.

Из 126 проверенных прогнозов соединений состава ABSe и ABTe 49 не были подтверждены экспериментом, т.е. ошибка прогноза достаточно велика – 39%. Это наихудшие результаты из всех наших экспериментов по конструированию неорганических соединений. Причина таких неудовлетворительных результатов связана с крайне малым числом отрицательных объектов для обучения ЭВМ и использованием только одного набора свойств компонентов для описания систем.

Следует отметить значительную долю неопределенных прогнозов (?), что свидетельствует о небольшой представительности обучающей выборки. Полученные результаты являются своего рода отражением уровня исследования соединений прогнозируемого состава. Поэтому увеличение достоверности прогнозирования в этом и других случаях будет связано с ростом количества экспериментальных работ по изучению тройных халькогенидных систем.

Таблица 49. Часть результатов прогнозов соединений состава АВТе [14]\*

A \ B	Li	Na	Si	P	Cl	K	Cr	Cu	Ge	As	Se	Rb	Zr	Ag	In	Sb	Cs
K	⊕	⊕	+	+	+												
Fe	+	+	+	+	+	+	⊕										
Co	+	+	+	+	+	+	+										
Ni	+	+	+	+	+	+	+										
Cu	+	⊕	⊕	+	⊕	⊕	+										
Zr	+	+	⊕	?	+	+	?	+	⊕	⊕	⊕	+					
Ru	?	?	?	⊕	?	?	?	+	-	⊕	⊕	+	+				
Rh	+	+	?	?	⊕	+	?	+	-	⊕	⊕	+	+				
Ag	+	+	?	?	+	⊕	?	⊕	⊕	+	+	+	-				
Cd	+	+	?	?	+	+	?	+	⊕	↔	+	+	+	↔			
In	+	+	?	?	⊕	+	?	⊕	⊕	+	+	+	+				
Sn	?	+	?	?	+	⊕	?	⊕	⊕	⊕	+	+	-	⊕	⊕		
I	?	?	?	?	?	?	?	⊕	?	⊕	+	+	+	⊕	⊕	⊕	
Cs	+	⊕	?	?	+	+	?	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
La	+	+	?	?	+	+	?	+	⊕	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Ce	+	+	?	?	+	+	?	+	?	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Pr	+	+	?	?	+	+	?	+	-	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Nd	+	+	?	?	+	+	?	+	-	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Pm	+	+	?	?	+	+	?	+	-	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Sm	+	+	?	?	+	+	?	+	+	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Eu	+	+	?	?	+	+	?	+	-	⊕	+	+	+	+	+	+	+
Gd	+	+	?	?	+	+	?	+	-	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Tb	+	+	?	⊕	+	+	?	+	?	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Dy	+	+	?	?	+	+	?	+	?	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Ho	+	+	?	?	+	+	?	+	?	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Er	+	+	?	?	+	+	?	+	?	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Tm	+	+	?	?	+	+	?	+	?	+	+	+	+	+	+	⊕	+
Yb	?	?	?	?	?	?	?	?	?	⊕	+	+	?	+	?	?	+
Lu	?	?	?	?	?	?	?	?	?	+	+	+	?	+	+	?	+
Ta	?	?	?	?	?	?	?	?	?	+	⊕	+	?	+	+	?	+
Os	?	?	?	⊕	?	?	?	?	?	⊕	⊕	+	?	+	+	⊕	+
Pt	?	?	?	?	?	?	?	?	⊕	+	⊕	+	?	+	+	⊕	+
Au	?	?	?	?	?	?	?	?	⊕	↔	+	⊕	-	⊕	+	⊕	⊕
Bi	?	?	?	?	?	?	?	?	⊕	?	+	+	+	-	+	↔	?
Th	+	?	⊕	?	?	?	?	?	⊕	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+
Am	+	?	?	?	?	?	?	?	?	⊕	+	+	+	+	+	⊕	+

\*Обозначения см. в табл. 10; ? – неопределенный прогноз.

### 3.3.4. Соединения состава АВХ<sub>3</sub> (X = S, Se, Te)

В отличие от кислородных соединений количество полученных халькогенидов состава АВХ<sub>3</sub> сравнительно невелико (см. рис. 35). Соединения этого состава проявляют полупроводниковые свойства.

Работы по прогнозу соединений состава АВХ<sub>3</sub> в халькогенидных системах были проведены нами в 1990 г. по заказу ИОНХ РАН [14]. Как и в большинстве предыдущих случаев, поиск закономерностей, позволяющих разделить физико-химические системы на два альтернативных класса: **1** – с образованием соединений состава АВХ<sub>3</sub>; **2** – без образования соединений этого состава, проводили отдельно для каждого типа систем: сульфидных, селенидных и теллуридных.

По аналогии с другими халькогенидами для описания физико-химических систем А–В–Х были отобраны следующие наборы признаков:

**I** – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов, ковалентные радиусы и формальные валентности элементов А и В в соединениях АВХ<sub>3</sub>;

**II** – первые три потенциала ионизации, электроотрицательности, типы незавершенных электронных оболочек, количество электронов на незавершенной электронной оболочке, ковалентные радиусы, отношение атомного номера к средней атомной массе для атомов элементов А и В, а также стандартные энтальпии образования соответствующих простых сульфидов (селенидов, теллуридов);

**III** – ковалентный радиус элементов А и В, энтальпия образования и стандартная энтропия простых халькогенидов.

В обучающие выборки были включены 210 примеров образования соединений состава АВХ<sub>3</sub> и 75 отсутствия такового в системах А<sub>2</sub>S–В<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, АS<sub>2</sub>–BS или А<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 90 примеров образования соединений состава АВSe<sub>3</sub> и 16 примеров отсутствия соединений при данном составе; 48 примеров образования соединений состава АВTe<sub>3</sub> и только 9 примеров его отсутствия.

Данные, представленные в табл. 50–52, получены на основе сравнения прогнозов для разных наборов признаков. Приведены результаты экспериментальной проверки наших прогнозов соединений состава АВХ<sub>3</sub>.

За пятнадцать лет, прошедших после получения прогнозов [14], были исследованы 100 составов АВХ<sub>3</sub> (X = S, Se или Te). В 13 случаях наши прогнозы не совпали с экспериментальными

Таблица 50. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{IV}B^{II}S_3$  [14]\*

$A^{IV} \backslash B^{II}$	Si	Ti	Ge	Zr	Mo	Sn	Te	Ce	Hf	Ta	W	Pb	Po	Th	U	Pu
Be	+	+	+			+	+		+	+		+	+	+	+	+
Mg	⊕		+			+	+		+	+		+	+	+	+	+
Ca	⊕		+	⊕		+	+		⊕	+		+	+	+	⊕	+
Ti	+		+	+		+	+		⊕	+			+	+	+	+
Cr	+			-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	+	+		↔	↔				-	↔		-	-	-	-	-
Fe	⊕	+			↔		+		-	-	↔	-	-		⊕	-
Co	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+	⊕	+
Ni	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+	⊕	+
Cu	⊕		⊕			+	+		+	⊕		+	+	+	+	+
Zn	+		⊕			⊕	+		+	+		+	+	+	+	+
Ga	+		+	+		⊕									+	
As	+	+	⊕	+	+	+		+			+			+		
Sr	+	⊕	+	⊕		⊕	+		⊕	⊕		+	+	⊕	⊕	+
Cd	+		+			⊕	+		+	+		+	+	⊕	+	+
Sn	+	⊕	⊕	+		⊕	+	+	⊕	+			+	+	+	+
Ba	+	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕		⊕	⊕		+	+	+	⊕	+
La	+	⊕	+			+	+		+	⊕			+		+	+
Ce	+	+	+			+										
Pr	+	+	+	+		+		-						+		
Nd	+	+	+	+		+		-						+		
Pm	+	+	+	+	+	+		-			+			+		
Sm	+	⊕	+	+	+	+	+	-	-	⊕		-	-		-	-
Eu	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	-	⊕	+	+	-	-	+	+	+
Gd	+	+	+	+	+	+		-			+			+		
Tb	+	+	+	+	+	+		-			+			+		
Dy	+	+	+	+	+	+		+						+		
Ho	+	+	+	+	+	+		+			+			+		
Er	+	+	+	+	+	+		+			+			+		
Tm	+	+	+	+	+	+		+			+			+		
Yb	+	+	⊕	+	+	⊕	+	-	⊕		-	-		-	-	-
Lu	+	+	+	+	+	+		+			+			+		
Hg	+	+				↔	+		+	+		+	+	+	+	+
Tl	+	+	↔	+	+	⊕		+			+	↔		+		
Pb	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+		⊕	⊕	+	-	-	-	-	-
Ra	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

\*Обозначения см. в табл. 10.

Таблица 51. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{III}B^{III}Se_3$  [14]\*

$A^{III} \backslash B^{III}$	B	Al	P	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ga	As	Y	In	Sb
Al	-															
Sc	+	+	+													
V	+	+	⊕	+	+											
Cr	-	-	⊕	+	+	+										
Mn	+	+	⊕	+	+	+	+									
Fe	+	+	⊕	+	+	+	+	+								
Co	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+							
Ni	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+						
Ga	+		+	+	+	+	⊕	+	+	+	+					
As	+		↔	+	+	+	⊕	+	+	+	+					
Y	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	↔	+			
In	+		+	+	+	+	↔	+	+	+	+	⊕		⊕		
Sb	+		⊕	+	+	+	⊕	⊕	+	+	+		↔	⊕	⊕	
La	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	⊕	+	+	⊕	⊕
Ce	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	+	+	⊕	⊕
Pr	+	+	+		+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	+		⊕	⊕
Nd	+	+	+		+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		⊕	⊕
Pm	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		⊕	⊕
Eu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Gd	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Tb	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Dy	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Ho	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Er	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Tm	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Yb	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Lu	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕		+	⊕
Tl	⊕		+	+	+	+	+	+	+	+	+	↔	⊕	+		
Bi	+		+	+	⊕	⊕	+	+	+	+	+		↔	+	↔	⊕
Th	+	+	+		+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+
U	+	+	+		+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+

\*Обозначения см. в табл. 10.

Таблица 52. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^{IV}B^{III}Te_3$  [14]\*

$\begin{matrix} A^{III} \\ B^{III} \end{matrix}$	B	Al	Si	P	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ga	As	Y	Rh	In	Sb
Sc	-		⊕	-				⊖	-	-	-	-						
Y	-		+	-	-	-	-	⊖	-	-	-	-						
In	-		⊕	-	-	-	-	⊖	-	-	-	↔	⊕					
La	-		+	-	-	-	-	-	-	-	-	⊕					⊕	⊕
Ce	-		+	-	-	-	-	-	-	-	-	⊕					⊕	⊕
Pr	-		+	-	-	-	-	-	-	-	-	⊕					⊕	⊕
Nd	-		+	-	-	-	-	-	-	-	-	⊕					⊕	⊕
Gd	-		-	-	-	-	-	⊕	-	-	-	-	+	-	-	-	+	⊕
Tb	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	
Lu	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+
Os	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊖	↔	-	-	-	⊖
Tl	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	↔	-	-	-	⊕
Bi	+		-	+	+	-	-	⊖	-	-	-	-	↔	⊕	+	↔	↔	
Ac	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pa	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Np	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pu	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Am	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Обозначения см. в табл. 10.

данными. Таким образом, ошибка прогноза возможности образования соединений состава  $ABX_3$  составляет 13%.

В монографии [14] дополнительно приведены результаты прогнозирования возможности образования и типа кристаллической структуры халькогенидов составов  $A_4BS_7$ ,  $AB_3S_6$ ,  $AB_2X_5$ ,  $A_2B_2X_7$  и  $A_2BX_2$  ( $X = S$  или  $Se$ ). В работах [122, 123] сконструированы фазы Шевреля составов  $A_xMo_6X_8$  ( $X = S, Se$ ) и оценена их критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние.

### 3.4. КОНСТРУИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Интерметаллические соединения обладают магнитными, электрическими, сверхпроводящими, полупроводниковыми и другими свойствами. Эти свойства обусловлены природой связи в интерметаллидах и составом фаз. За многие годы работы в ИМЕТ РАН автором данной монографии проведено компьютерное конструирование сотен интерметаллических фаз в разных химических системах. Часть результатов включена в этот раздел для иллюстрации возможностей предлагаемого нами компьютерного подхода к поиску новых соединений не только с ионной и ковалентной, но и с металлической или ковалентно-металлической связью.

#### 3.4.1. Соединения состава $AB_2X_2$ ( $X = Al, Si, Ge, P, As, Sb$ ) с кристаллической структурой типа $ThCr_2Si_2$

Для систем  $A-B-X$  ( $A$  – щелочноземельный металл, лантанид или актинид;  $B$  – переходный металл;  $X = Al, Si, Ge, Sn, P, As, Sb$ ) характерно образование фаз состава  $AB_2X_2$  с тетрагональной структурой типа  $ThCr_2Si_2$  (пр.гр.  $I4/mmm$ ) [429–441] (рис. 38). Магнитные измерения показали [430–433], что соединения этого типа – ферромагнетики или антиферромагнетики. Среди фаз со структурой  $ThCr_2Si_2$  ведется поиск сверхпроводников [439, 441].

В работе [442] предложено использовать для предсказания типа кристаллической структуры соединений состава  $AB_2X_2$  размерные факторы. Однако построенные нами диаграммы существования силицидных и германидных фаз со структурой типа  $ThCr_2Si_2$  в координатах металлический радиус компонента  $A$  – металлический радиус компонента  $B$  [119, 120] не позволили провести полное отделение соединений  $AB_2X_2$  с заданной структурой от соединений с другими типами кристаллических структур (например,  $CaAl_2Si_2$ ). Анализ полей устойчивости кристаллической структуры типа  $ThCr_2Si_2$  показал, что она реализуется для соединений состава  $AB_2Si_2$  преимущественно в тех случаях, когда  $1.74 < r_A, r_B < 2.02 \text{ \AA}$ , а для соединений  $AB_2Ge_2$ , – когда  $r_A > 1.5 \text{ \AA}$  и  $r_B < 1.4 \text{ \AA}$ , причем компонент  $B$  является переходным металлом. Следует отметить, что пересечение полей устойчивости различных кристаллических структур значительно меньше для германидов.

Таким образом, размерные факторы не дают необходимых и достаточных условий для образования фаз со структурой  $ThCr_2Si_2$ . Например, согласно размерному критерию, не должны существо-

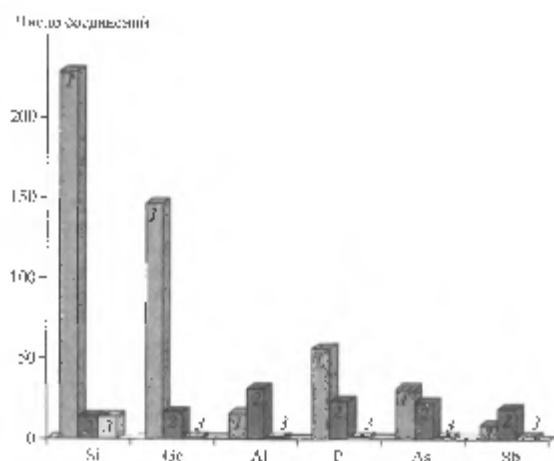


Рис. 38. Гистограмма распределенности типов кристаллической структуры в термических соединениях состава  $AB_2X_2$ . Типы структур: 1 —  $ThCr_2Si_2$ , 2 —  $CaAl_2Si_2$ , 3 —  $CaBe_2Ge_2$

вать экспериментально обнаруженные [262, 440] фазы, имеющие  $ThCr_2Si_2$ ,  $CaAg_2Ge_2$ ,  $CaAu_2Ge_2$ ,  $ScAg_2Ge_2$ ,  $ScAu_2Ge_2$ ,  $V_3Ag_2Ge_2$  и  $ThAl_2Ge_2$ , так как металлические радиусы (по Бюкло и Белову) серебра и золота равны  $1.44 \text{ \AA}$ . Цирконий, экспериментально обнаруженный в системах  $A-Y-Ge$  фазы типа  $ThCr_2Si_2$  формально удовлетворяют размерному критерию ( $r_{\text{мет}} = 1.34 \text{ \AA}$  для циркония).

Расчет электронных концентраций для термидов показал [119], что этот параметр также не определяет правила устойчивости структурного типа  $ThCr_2Si_2$ . Следовательно, для получения критерия устойчивости фаз типа  $ThCr_2Si_2$  необходимо проанализировать совокупности свойств компонентов, включающую электронные, термодинамические, размерные и энергетические параметры химических элементов. Именно такой подход был предложен нами при прогнозировании новых соединений состава  $AB_2X_2$  ( $X = Al, Si, Ge, P, As, Sb$ ) с кристаллической структурой типа  $ThCr_2Si_2$  [117–120]. Работы были проведены по заказу лаборатории тугоплавких и редких металлов ИМФТ РАН.

Использовав следующие наборы свойств элементов А и В:

Таблица 53. Характеристика образцовых наборов при прогнозировании кристаллической структуры соединений состава  $AB_2X_2$  ( $X = Al, Si, Ge, P, As, Sb$ )

Состав	Критерии		Число образцов образующей фазы	Устойки
	1	2		
$AB_2Al_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		16	118
	2 — $CaAl_2Si_2$		31	
	3 — нет $ThCr_2Si_2$ или $CaAl_2Si_2$		50	
$AB_2Si_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		150	120
	2 — нет $ThCr_2Si_2$		53	
$AB_2P_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		56	117
	2 — $CaAl_2Si_2$		25	
	3 — нет $ThCr_2Si_2$ или $CaAl_2Si_2$		5	
$AB_2Ge_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		100	119
	2 — нет $ThCr_2Si_2$		44	
$AB_2As_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		31	117
	2 — $CaAl_2Si_2$		25	
	3 — нет $ThCr_2Si_2$ или $CaAl_2Si_2$		21	
$AB_2Sb_2$	1 — $ThCr_2Si_2$		8	117
	2 — $CaAl_2Si_2$		15	
	3 — нет $ThCr_2Si_2$ или $CaAl_2Si_2$		50	

Г — распределение электронов по энергетическим оболочкам изоморфных элементов;

П — первые три доминирующие тенденции, металлические радиусы, стандартные энтропии индивидуальных комплексов, температуры плавления, число заполненных электронных оболочек, количество электронов на незавершенных электронных оболочках  $n, p, d, f$  (атомов химических элементов).

Обзор образцовых наборов для различных систем приведен в табл. 53.

Результаты сравнения прогнозов с экспериментальными данными двух указанных наборов признаков и опытом проверки прогнозов для составов  $AB_2Si_2$  и  $AB_2Ge_2$  представлены в табл. 54, 55.

Для сравнения были экспериментально проверены 86 составов, в 5 случаях результаты оказались неверными, т.е. ошибка прогноза не превысила 6%. Для термидов были проверены 44 состава и в 5 случаях прогнозы не совпали с экспериментом, т.е. ошибка прогноза составила 11%. Средняя ошибка прогноза типа кристаллической структуры соединений  $AB_2X_2$  ( $X = Al, Si, Ge, P, As, Sb$ ) равна 8%.

Таблица 54. Часть результатов прогнозов соединений состава  $AB_2Si_2$  с кристаллической структурой типа  $ThCr_2Si_2$  [120]

A \ B	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Ca	+	⊕	↔	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Sr		⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	-	-		⊕			⊕	⊕
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		-				-	+	⊕	+	⊕
Ba	+	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊗	+	⊕	+	⊕	+	⊕
La	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Ce	↔	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pr	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕
Nd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Pm	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Eu	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕
Gd	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Tb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕
Dy	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕
Ho	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Er	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Tm	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+
Yb	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+
Lu	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+
Ac	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
Th	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Pa	+	+		+	+	⊕		+	+	+	+	+	+	+	+
U	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Np	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			+	+	+	+	+	+	+	+
Pu	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
Am	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
Cm	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. Здесь и в табл. 55 приняты следующие обозначения: плюс – прогноз структуры типа  $ThCr_2Si_2$ ; минус – прогноз отсутствия соединения состава  $AB_2X_2$  со структурой типа  $ThCr_2Si_2$  в системе A–B–X; ⊕ – соединение состава  $AB_2X_2$  имеет структуру типа  $ThCr_2Si_2$ , и этот факт использован для обучения ЭВМ; ↔ – в системе A–B–X не обнаружено соединения состава  $AB_2X_2$  или оно существует, но имеет структуру, отличную от  $ThCr_2Si_2$ , и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊖ – прогноз структуры типа  $ThCr_2Si_2$  подтвержден экспериментом; ⊗ – прогноз структуры типа  $ThCr_2Si_2$  не подтвержден экспериментом; ∅ – прогноз структуры, отличной от  $ThCr_2Si_2$ , не подтвержден экспериментом; пустые клетки соответствуют неопределенным прогнозам; все данные и прогнозы приведены для соединений  $AB_2X_2$  при нормальных условиях.

Таблица 55. Часть результатов прогнозов соединений состава  $AB_2Ge_2$  с кристаллической структурой типа  $ThCr_2Si_2$  [119]

A \ B	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Ca						⊕			+	⊕				⊕
Sr	+					⊕			+	⊕				⊕
Y		⊕		⊕	⊕	⊕				-				
Ba	+					+	+	+	+	⊕				+
La	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕	+
Ce	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
Pr	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
Nd	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
Pm	+	+				+	+	⊕	+	+				+
Sm	+	⊕				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕				⊕
Eu	+	⊕				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕				⊕
Gd	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Tb	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Dy	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Ho	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Er	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Tm	+	+		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Yb	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Lu	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	⊕
Ra						+								+
Ac	+		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
Th	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Pa	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
U	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕
Np	+		⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pu	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Am	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cm	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

### 3.4.2. Фазы Гейслера состава $ABX_2$

Фазы Гейслера состава  $ABX_2$  с переходными металлами, имеющие кубическую структуру типа  $MnCu_2Al$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), относятся к перспективному классу ферромагнетиков [443–445] и ферримангнетиков [446]. Особый интерес вызвали эти соединения в связи с обнаружением очень высокой магнитострикции в фазе Гейслера  $Ni_2MnGa$  [443].

**Таблица 56.** Характеристики обучающих выборок при прогнозе фаз Гейслера составов  $ABX_2$  ( $X = Co, Ni, Cu, Pd$ ) и  $AB_2X$  ( $X = Al, Ga, In$ )

Состав	Класс	Число объектов обучающей выборки	Состав	Класс	Число объектов обучающей выборки
$AB_2Al$	1	29	$ABNi_2$	1	31
	2	9		2	14
$AB_2Ga$	1	19	$ABCu_2$	1	20
	2	6		2	31
$AB_2In$	1	34	$ABPd_2$	1	12
	2	8		2	16
$ABCu_2$	1	22			
	2	13			

Большинство фаз Гейслера (~75%) образуется в системах  $p$ -элементов с переходными металлами. По мнению авторов работ [447–449], критериями образования соединений с кубической решеткой типа  $MnCu_2Al$  являются размеры атомов компонентов и концентрация валентных электронов на атом. На основе анализа 753 тройных систем, в которых образуются фазы Гейслера, нами было показано, что предложенные критерии [447–449] недостаточны для априорного предсказания тройных интерметаллидов с кристаллической структурой типа  $MnCu_2Al$ . Анализ диаграмм в размерных и электронно-концентрационных координатах для соединений с различными компонентами  $A$ ,  $B$  и  $X$  показал пересечение полей устойчивости соединений со структурой фаз Гейслера и систем  $A-B-X$ , в которых фазы этого типа не образуются, а также о пересечении полей устойчивости структурных типов  $MnCu_2Al$ ,  $NaTi$  и  $BiLi_3$ . Последнее можно объяснить кристаллографической близостью этих сверхструктур на основе объемноцентрированной кубической упаковки [450].

Следовательно, для прогноза новых фаз со структурой типа  $MnCu_2Al$  помимо традиционных критериев (соотношение атомных размеров компонентов и электронной концентрации) необходимо использовать критерии, включающие энергетические, термодинамические и электронные свойства компонентов. Поиску многомерных критериев образования фаз Гейслера посвящены работы [118, 121].

Первые прогнозы фаз Гейслера состава  $ABX_2$  ( $X = Co, Ni, Cu, Pd$ ) были получены нами для лаборатории тугоплавких и редких металлов ИМЕТ [121]. Позже прогнозы новых фаз с кристаллической структурой типа  $MnCu_2Al$  были получены и

**Таблица 57.** Часть результатов прогнозов фаз Гейслера состава  $AB_2In$  [118]

B \ A	A									B \ B	B								
	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au	Ru		Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au		
Ti			⊕	+				⊕	⊕	Eu	+	+	+	+	+	+	+	+	
Sr				+						Gd	+	+	⊕	⊕	+	+	+	+	
Y			⊕	⊕					⊕	Tb	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	
Zr	+	+	⊕	+	+	+	+	⊕	⊕	Dy	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	
Nb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Ho	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	
Tc	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Er	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	
La	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	⊕	Tm	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	
Ce			⊕	⊕						Yb	+	+	+	+	+	+	+	⊕	
Pr	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	⊕	Lu	+	+	⊕	⊕	+	+	+	⊕	
Nd	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	⊕	Hf	+	+	⊕	+	+	+	⊕	⊕	
Pm	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Ta									
Sm	+	+	+	⊕	+	+	+	⊕	⊕	Re	-			+					

Примечание. Здесь и в табл. 58 использованы следующие обозначения: плюс – прогноз структуры типа  $MnCu_2Al$ ; минус – прогноз отсутствия соединения со структурой типа  $MnCu_2Al$ ; ⊕ – соединение имеет структуры типа  $MnCu_2Al$  и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊕ – в системе  $A-B-X$  не обнаружено соединения состава  $ABX_2$  или  $AB_2X$  либо оно существует, но имеет структуру, отличную от  $MnCu_2Al$ , и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊕ – прогноз образования соединения со структурой типа  $MnCu_2Al$  подтвержден экспериментом; ⊖ – прогноз соединения со структурой, отличной от  $MnCu_2Al$ , подтвержден экспериментом; пустые клетки соответствуют несовпадению прогнозов по разным системам свойств элементов.

для составов  $AB_2X$  ( $X = Al, Ga, In$ ) [118]. Рассматривали два класса: 1 – образование соединения состава  $ABX_2$  или  $AB_2X$  со структурой  $MnCu_2Al$ ; 2 – отсутствие соединения этого состава со структурой  $MnCu_2Al$  в системе  $A-B-X$  при обычных условиях. Характеристики обучающих выборок для различных систем приведены в табл. 56.

Для описания физико-химических систем были использованы два набора свойств элементов  $A$  и  $B$ , выбранные в разделе 3.4.1.

Результаты сравнения прогнозов с использованием двух наборов признаков и данных опытной проверки для составов  $AB_2In$  и  $ABCu_2$  приведены в табл. 57, 58.

Проверка 22 составов  $AB_2In$  показала, что только 3 прогноза не совпали с экспериментом, т.е. ошибка прогнозирования ниже 14%. Для соединений состава  $ABCu_2$  были экспериментально проверены 10 прогнозов. Только в одном случае результаты расчетов не совпали с опытными данными (ошибка прогноза

Таблица 56. Часть результатов прогнозов фаз Гейслера системы ABX<sub>3</sub> [171]

A \ B	Li	Be	Al	K	Sc	V	Cr	Fe	Ce	Ni	Ga	Ge	Y	Nb	Mo	Ru	Rh	Pt	Au	In	
B																					
Zr			+																		
Co	+	-		+	⊕	+		+													+
In	+	-		+	⊕	+	+	+													⊗
Sn	⊙		⊙	-	-	-		⊕	⊙	⊙											⊗
Ti	-	-		-	-	-		-	-	-											⊗
Ga	-																				+
Au																					+
Tl																					+
Pb	-	-	⊕	-	-	-		-	-	-											⊙

равна 10%). Средняя ошибка прогноза типа кристаллической структуры соединений состава ABX<sub>3</sub> (X = Cu, Ni, Sn, Pb) и AB<sub>2</sub>X (X = Al, Ga, In) равна 16%.

### 3.4.3. Соединения состава ABX (X = P, As, Sb, Bi)

Многие соединения в системах A–B–X (X = N, P, As, Sb, Bi) проявляют полупроводниковые свойства. Разнообразие физических свойств пниктидов – предпосылка для теплевого и термоэлектрического веществ. В настоящее время получено и исследовано ~1300 соединений в этих системах. На рис. 39 приведена гистограмма распространенности тройных пниктидов разного состава. Информация для построения рисунка взята из БД “Фазы”. Число синтезированных соединений уменьшается от фосфора к висмуту, причем наиболее распространены пниктиды эквимолярные фазы.

Настоящий раздел посвящен конструированию эквимолярных соединений состава ABX, наиболее распространенных в системах A–B–X (X = P, As, Sb, Bi).

Одними из известных полупроводников среди этих фаз обнаружены парамагнетик и ферромагнетик (FeTeSb, NiMnSb, PtMnSb и т.д.) [451–453]. Внимание исследователи привлекло также обнаружение гигантского магнетосопротивления в соединениях KNiSb [454, 455], маломгнетического эффекта Керра в тройных пниктидах состава NiMnSb, PtMnSb и др. [452], сверхпроводящих свойств [456] ( $T_c = 3,02$  К для ZrRuP и  $T_c = 11,05$  К для NiRuP и т.д.) и термоэлектрических свойств (например, в соединениях KRhAs, RRhSb, RPtSb и RPtSb (R – лантанид)) [457, 458].

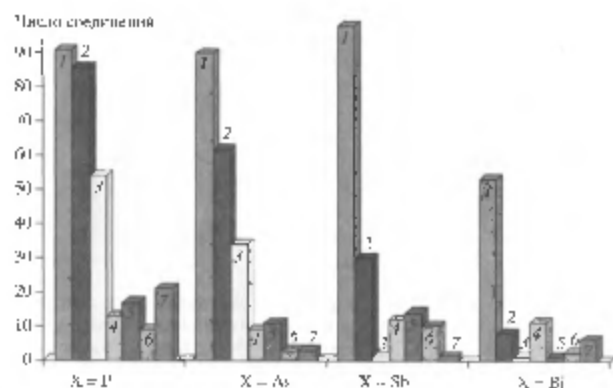


Рис. 39. Гистограмма распространенности тройных пниктидов разного состава

Составы: 1 – ABX, 2 – AB<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, 3 – A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>X<sub>4</sub>, 4 – ABX<sub>2</sub>, 5 – AB<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, 6 – AB<sub>2</sub>X, 7 – AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>

Для эквимолярных фаз наиболее характерны кристаллические структуры типа TiNiSi, ZrNiAl, PbPtCl, MgAgAs, CaIn<sub>3</sub> и Ni<sub>3</sub>In. Гистограмма (рис. 40), построенная на основе информации БД “Фазы”, иллюстрирует распространенность указанных кристаллических структур.

По данным работы [429, 439–461], кристаллическая структура тройных пниктидов зависит от соотношения атомных радиусов компонентов A, B, X и концентрации валентных электронов. Однако предложенные в этих работах критерии не позволяют достаточно точно предсказывать тип кристаллической структуры тройных пниктидов. Например, отношение радиусов компонентов A и B для фаз со структурой ZrNiAl может изменяться от 0,84 до 1,19, для фаз со структурой TiNiSi – от 0,78 до 1,28, для фаз со структурой PbPtCl – от 0,56 до 1,82, для фаз типа MgAgAs – от 0,64 до 1,56. Наблюдается обширное перекрывание областей устойчивости различных структурных типов не только по оси “отношение атомных радиусов компонентов A и B”, но и по оси “электронная концентрация”. В связи с этим для конструирования новых пниктидов целесообразно использовать многомерные критерии, включающие, помимо размеров, вои шероховатости, термодинамические и электронные свойства компонентов.



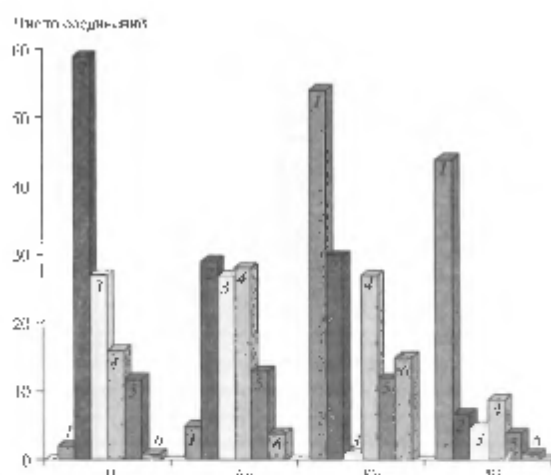
**Таблица 39.** Информация об образцах выборок для прогнозирования кристаллической структуры соединений состава ABX

Тип структуры	X	P	As	Sb	Bi
MgAgAs				33	20
TbNiS	44	12			
ZnNiAl	25	25			
PbFCl	6	14	3		
Другие	11	31	30	9	

Первые работы по прогнозу типов кристаллических структур проводили опыт следствий в тройных системах с P, As, Sb и Bi были проведены [116, 117] в середине 1980-х годов. Формирование критерия устойчивости определенных кристаллических структур проводили методом подбора с целью выбора объектов соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута – в двух пространствах: слабость компонентов A и B. Первое пространство включало в себя функции: а) общие параметры – распределение электронов по энергетическим уровням изолированных атомов. Второе – три параметра: степень ионизации, активная радиусы, стандартные энергии ионизации индивидуального вещества, температуры плавления, число валентных электронов атомов, количество связей атомов на полупроводниковых *s*-, *p*-, *d*- и *f*-оболочках атомов элементов A и B.

Прогнозировали только фазы с наиболее распространенными типами кристаллических структур: TbNiS, ZnNiAl и PbFCl – для соединений состава ABP и ABAs; PbFCl и MgAgAs – для ABSb; MgAgAs – для ABBi. Ранее изученные примеры типа кристаллической структуры для фаз состава ABP [116] были охарактеризованы после переобучения ЭВМ с появлением новых экспериментальных данных в работе [117]. Такая гибкость метода поиска разделяющих критериев – способность быстро “перенастраивать” реализацию правил на новые данные – является преимуществом предлагаемого в настоящей работе подхода. Краткая характеристика образцов выборок дана в табл. 39.

В результате исследовательских действий для соединений определены значения (фосфора, мышьяка, сурьмы или висмута) *Bi*, и получены по два прогноза одного из указанных выше типов кристаллической структуры. Например, для каждого из соединений состава ABAs – по два прогноза (соответствующие двум пространственным свойствам) возможности реализации кристаллической структуры типа TbNiS, ZnNiAl или PbFCl. Возможные корреляции



**Рис. 40.** Гистограмма распространности структурных типов экваториальных тройных соединений

По структуре: 1 – MgAgAs, 2 – TbNiS, 3 – ZnNiAl, 4 – PbFCl, 5 – Ni<sub>2</sub>Si, 6 – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

связей комбинации прогноза по двум критериям должны совпадать. Возможна и такая ситуация, что для некоторого соединения по прогнозу реализуется сразу две структуры. Такая ситуация может объявлять полиморфный переход при сравнительно невысоких температурах.

Прогнозы, полученные путем сопоставления результатов для каждой пары идентичных критериев устойчивости кристаллических фаз, представлены в табл. 60–62. 48 прогнозов типа кристаллической структуры экваториальных тройных [117] были проверены экспериментально. 13 из них оказались неправильными: ошибка прогнозирования 27%.

Для прогнозируемых фаз сохраняется общая тенденция распространности типов кристаллических структур, представленная на рис. 40. Наибольшее число фаз прогнозируется для редкоземельных элементов.

Результаты компьютерного конструирования экваториальных интерметаллических фаз других составов ABX (X = Al, Ga, In, Si, Se, Pd) опубликованы в работах [3, 116, 118].

**Таблица 60.** Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава АВAs [117]

B \ A	Li	Be	Na	Mg	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Zr	Nb	Pd	Hf
K				(P)	P										
Ca			P												
Cr					P		(Z)								
Mn	(P)	P	(P)	P	P	P	(Z)	(P)							
Fe							(Z)	(Z)		(P)					
Co							(T)	(T)		(T)					
Ni							(T)	(T)		PC	(Z)				
Cu				(P)	P					P					
Zn	↔		↔							P					
Ge	P									P					
Rb					P					PC					
Sr			P							P					
Y										P					
Nb		P		P	(P)	P				P	(T)				
Tc	P									P			P		
Ru	P						Z	Z		(Z)	Z	(Z)	P		
Rh	P						(T)	(T)		(Z)	(T)		P		
Pd								(Z)		(Z)	(P)		P		
Ag				↔		↔								P	
Cd	OC		(T)	T						P	P				
Sn			P							P					
Te	P									P					
Cs					P					PC					
Ba			P							P					
Ta					(P)					P				P	
W										P					
Re			P							P					
Os	P									P	Z	(Z)		(Z)	
Ir	P						Z	Z		P/Z	Z	Z			Z
Pt	P									P	Z				
Hg			P							P					
Pb			P							P					

Примечание. Здесь и в табл. 61, 62 приняты следующие обозначения: P – прогноз структуры типа PbFCI; T – прогноз структуры типа TiNiSi; Z – прогноз структуры типа ZrNiAl; M – прогноз структуры типа MgAgAs; в круглые скобки заключены примеры, использованные для обучения ЭВМ; ↔ – соединение заданного состава не образуется или существует, но имеет структуру, отличную от приведенных выше, и этот факт использован для обучения ЭВМ; O – прогноз кристаллической структуры, отличной от приведенных выше, подтвержден экспериментом; пустые клетки – несоответствия прогнозов по разным системам свойств; ⊕ – прогноз подтвержден экспериментом; ⊖ – прогноз не подтвержден экспериментом. Все данные и прогнозы приведены для соединений при нормальных условиях.

**Таблица 61.** Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава ABSb [117]

B \ A	Li	Na	Mg	Mn	Ni	Cu	Ge	Y	Nb	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
Ca	PC													
Mn	(P)	(P)	M											
Fe			M											
Co			M	↔										
Ni	M		(M)	(M)										
Zn	↔	(P)	M											
Ge	P	P												
Sr	P					↔								
Y			M		(M)									
Nb			P	P			(P)							
Tc	P	P								P				
Pd			MC					(M)						
Ag			MO					M						
Cd	↔	↔	M			(M)					M	M	M	M
Ba			M			Mg			P		M	M	M	M
La			M										↔	
Ce			M			M							↔	
Pr			M		↔								↔	
Nd			M		↔								↔	
Pm			M										↔	
Sm			M		↔								↔	
Eu			M			↔							↔	↔
Gd			M		(M)								↔	
Tb			M		(M)								↔	
Dy			M		(M)								(M)	
Ho			M		(M)								(M)	
Er			M		(M)								(M)	
Tm			M		(M)									

Таблица 61 (окончание)

B \ A	Li	Na	Mg	Mn	Ni	Cu	Ge	Y	Nb	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
Yb			M		(M)								(M)	
Lu			M		(M)									
Hf			M		MC							(M)		M
Pt			MC					(M)						
Th			M		M							(M)		M
U			M		M									M

Таблица 62. Часть результатов прогнозов типа кристаллической структуры соединений состава AB<sub>2</sub> [117]

B \ A	Ca	Ni	Pd	Pt	B \ A	Ca	Ni	Pd	Pt
Ni	M				Gd		(M)	(M)	(M)
Ba	M	M			Tb		MC	MC	MC
La		M	MC	MC	Dy		(M)	(M)	(M)
Ce		M	(M)	(M)	Ho		MC	(M)	(M)
Pr		MC	MC	MC	Er		MC	MC	(M)
Nd		MC	MC	MC	Tm		(M)	MC	MC
Pm		M	M	M	Yb		M	(M)	(M)
Sm		MC	MC	MC	Lu		MC	MC	MC
Eu		M	M	M					

### 3.5. КОНСТРУИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

Галогенидные системы представляют интерес в связи с особыми оптическими, электрическими, магнитными, пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами образующихся в них фаз.

#### 3.5.1. Соединения составов ABX<sub>3</sub> и AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> в системах AX–BX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I)

##### 3.5.1.1. Прогноз систем AHal<sub>2</sub>–BHal с образованием соединений

Одной из важнейших проблем конструирования неорганических веществ является прогнозирование типа диаграмм состояния, возможности образования фаз и областей их существования. Первой работой по применению методов обучения ЭВМ распознаванию образов было исследование Савицкого с соавт. [12] по прогнозированию

нию двойных систем с полной взаимной растворимостью компонентов и с одной эвтектикой.

Для галогенидных систем были предприняты многочисленные попытки найти критерии образования систем различных типов. Например, Дударева с соавт. [322] использовала для предсказания образования соединений в системах GaHal<sub>3</sub>–MHal<sub>n</sub> и InHal<sub>3</sub>–MHal<sub>n</sub> диаграмму M–X, где M – обобщенный момент, X – электроотрицательность по Бацанову. Значения M рассчитывали по уравнению

$$M = \frac{z}{r},$$

где z – заряд катиона, r – его радиус. В статье [323] хлоридные системы разбиты на группы согласно валентности соответствующих катионов и значению относительного потенциала ионизации Δφ, который вычисляется по формуле

$$\Delta\phi = \frac{\sum I_n}{nr},$$

где  $\sum I_n$  – сумма потенциалов ионизации, n – заряд катиона, r – эффективный ионный радиус. Несмотря на то что в обеих работах рассматривали системы с фиксированным элементом, выработанные в них критерии не позволили полностью расклассифицировать указанные выше системы. Возможная причина связана с тем, что свойства галогенидных систем зависят от гораздо более представительной совокупности параметров компонентов.

Нами впервые была предпринята попытка найти многомерные классифицирующие правила, которые позволили осуществить прогноз галогенидных систем AHal<sub>2</sub>–BHal с образованием соединений любого состава (класс 1) и без образования соединений во всем интервале концентраций и температур (класс 2) [80]. Для поиска многомерных правил были применены методы обучения ЭВМ [160].

Поиск классифицирующих правил проводили в трех многомерных пространствах свойств компонентов:

I – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов элементов A и B;

II – первые четыре потенциала ионизации, типы незавершенных электронных оболочек (s, p, d, f), соответствующие заряду катионов ионные радиусы по Бокию и Белову и стандартные изобарные теплоемкости элементов A и B;

III – температуры плавления, стандартные энтропии и стандартные энтальпии образования соответствующих простых галогенидов и ионные радиусы по Бокию и Белову катионов в галогенидах.

В каждом из трех указанных пространств на основе компьютерного анализа расположения точек, соответствующих изучен-

Таблица 63. Часть результатов прогнозов систем  $A\text{Hal}_2 - B\text{Hal}$  с образованием соединений [80]

$A^{2+} \backslash B^+$	Hal = Br							Hal = I							
	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs
Mg	↔	↔	⊕	+	⊕	+	⊕	+	↔	↔		+	+	⊕	⊕
Ca	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+				⊕	+	+	+
Ti	+		+	+	⊕	+	⊕	+				⊕	+	+	+
V		↔	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕				⊕	+	⊕	+
Cr			+	+	⊕	+	⊕	+				⊕	+	⊕	⊕
Mn	⊕		⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	↔	↔			↔	⊕	⊕
Fe			+		⊕	+	+	⊕				⊕	+	⊕	⊕
Co	↔	↔	⊕	+	⊕	+	⊕	⊕	↔	⊕		⊕	↔	↔	⊕
Ni			+	+	+	+	+	+						+	+
Cu	⊕		⊕		+	+	⊕	+						+	+
Zn	+		⊕	+	⊕	+	⊕	⊕						⊕	⊕
Ge	+	+	+	+	+	+	⊕	+				⊕	⊕	⊕	⊕
Sr	⊕	↔	⊕	+	⊕	+	⊕	+			-	+	+	+	+
Pd			⊕		⊕	+	⊕	+	+	+	⊕	+	+	⊕	+
Cd	⊕	↔	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Sn		↔	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	↔	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Ba	↔	↔	⊕	+	⊕	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+
Sm		-	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	+	+	⊕	⊕
Eu		-	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	+	+	⊕	+
Yb		-	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+	⊕	+
Pt		-	⊕		+	+	+	+	+	-	+		+	+	+
Au	+	-	⊕	+	⊕	+	⊕	+	+	+	⊕	+	⊕	+	+
Hg			⊕		⊕	⊕	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pb	↔	↔	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	↔	⊕	⊕	⊕	⊕

Примечание. Приняты следующие обозначения: плюс – прогноз системы с образованием соединений; минус – прогноз системы без образования соединений; ⊕ – в системе обнаружено хотя бы одно соединение, и этот факт использован для обучения ЭВМ; ↔ – система без соединений, и этот факт использован для обучения ЭВМ; ⊕ – прогноз системы с образованием соединений подтвержден экспериментом; ⊕ – прогноз системы с образованием соединений не подтвержден экспериментом; пустые клетки соответствуют несовпадением прогнозов по разным системам признаков.

ным системам  $A\text{Hal}_2 - B\text{Hal}$ , строили гиперповерхности, разделяющие два указанных выше типа систем. В результате этой процедуры (обучения ЭВМ) были построены искомые гиперповерхности, которые можно представить в памяти ЭВМ в виде растущих пирамидальных сетей или эквивалентных им логических выражений

Таблица 64. Часть результатов прогноза соединений состава  $A^+B^{2+}_3$  [80]\*

$B^{2+} \backslash A^+$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Au	Tl	Fr
Be	-	-	-	-	-				+	+	
Mg	-	-	↔	↔	-			⊕	+	+	
Ca	-	-	-	-	-				+	+	
Ti	-	-	-	-	-	⊕		⊕	+	+	
V	-	-	-	-	-	⊕	+	⊕	+	+	
Cr	-	-	-	-	-	⊕	-	⊕	+	⊕	
Mn	-	↔	↔	⊕	-		↔		+	⊕	
Fe							+		+	⊕	
Co	-	-	↔	↔	-		↔	↔		⊕	
Ni			-	-	-				+	+	
Cu	-	-	-	-	-				+	+	
Zn	-	-	-	-	-				+	+	
Ge	-	-	-	⊕	-				+	⊕	
Sr									+	+	
Pd									+	+	
Cd				⊕		⊕		⊕	+	⊕	
Sn			↔	⊕				⊕	+	⊕	
Ba									+	+	
La									+	+	
Sm									⊕	+	
Eu									⊕	+	
Yb									⊕	+	
Hg					⊕		⊕	⊕	+	⊕	
Pb			⊕	⊕	↔	⊕		⊕	+	⊕	
Ra	+	+	+	+	+	+	+		+		-

\*Обозначения см. в табл. 10.

(классифицирующих правил). Прогнозирование с использованием найденных классифицирующих правил и только соответствующих значений свойств компонентов (см. наборы свойств I–III) позволило получить по три исходных таблицы прогноза – соответственно для фторидных, хлоридных, бромидных и иодидных систем. Решение об отнесении системы к тому или иному классу принимали, если для конкретной системы результаты прогнозов в трех исходных таблицах не противоречили друг другу. Фрагмент суммарной таблицы для бромидных и иодидных систем приведен в табл. 63.

За 20 лет, прошедших со времени публикации прогнозов [80], факт образования соединения был экспериментально проверен

Таблица 65. Часть результатов прогноза соединений состава  $A^I B^II Hal_4$  [80]\*

A <sup>I</sup> \ B <sup>II</sup>	Hal = F									Hal = Cl									
	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Fr
Be		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+		⊕	⊕	⊕	-	⊕	-	⊕	+
Mg		↔	↔	⊕		⊕	-	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	↔	⊕	-	⊕	+
Ca		↔	↔	⊕		↔	↔	↔			-	↔	↔	↔	↔	↔	-	⊕	+
V									+		-	⊕	↔	⊕	-	⊕	-	↔	+
Cr		-	⊕	-	-	-	-	-				⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	
Mn		↔	↔	⊕	-	⊕	-	⊕	⊕		-	⊕	⊕	⊕	-	⊕	↔	⊕	+
Fe			↔	⊕	-	⊕	-	⊕	⊕		-	⊕	⊕	⊕	-	⊕	-	⊕	+
Co	+			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+			⊕	⊕	⊕	-	⊕	↔	⊕	+
Ni	+	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+		-	⊕	↔	⊕	-	↔	↔	↔	+
Cu		-	⊕	⊕	-	⊕		⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕	↔	↔	⊕	-
Zn		⊕	↔	⊕	-	⊕	↔	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	↔	⊕	↔	⊕	+
Sr		↔	↔	↔	-	↔	↔	↔			-	↔	↔	↔	-	⊕	-	↔	+
Pd			⊕						-		⊕	⊕	⊕	⊕	-	⊕	⊕	⊕	+
Cd		↔	↔	⊕		⊕	↔	⊕	⊕		-	⊕	⊕	⊕	-	⊕	⊕	⊕	+
Sn		-	⊕	⊕			-	⊕			-	↔	↔	↔	↔	⊕	↔	⊕	+
Ba		↔	↔	↔		↔	↔	↔			-	↔	↔	⊕	-	⊕	-	⊕	+
La											-	-	-	-	+	-	-	-	+
Sm											-	-	-	-	↔	-	+	-	
Eu											-	-	-	-	⊕	-	⊕	-	
Yb											-	-	-	-	↔	-	⊕	-	⊕
Hg											⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Pb		↔	↔	↔		↔	⊕	↔			-	↔	↔	↔	↔	⊕	↔	⊕	⊕

\*Обозначения см. в табл. 10.

для 101 системы. Только в 10 случаях наши прогнозы не совпали с новыми экспериментальными данными, т.е. достоверность прогнозирования составила 90%. В системах первого типа (с образованием соединений) была предсказана возможность образования соединений составов 1:1 и 1:2.

### 3.5.1.2. Соединения состава $ABHal_3$

Соединения состава  $ABHal_3$  относятся к наиболее распространенным в системах  $ANal_2-BHal$ . Нами осуществлено прогнозирование возможности образования соединений этого состава в системах с  $Hal = F, Cl, Br, I$  [80].

Таблица 66. Часть результатов прогноза соединений состава  $A^II B^I F_4$  со структурой типа  $K_2NiF_4$  [99]

A <sup>II</sup> \ B <sup>I</sup>	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr
Mg	↔	↔	(K)	(K)	K	(K)	(K)	
Cr	-	⊕					K	
Mn	↔	↔	(K)	(K)		(K)	(K)	+
Fe	-		(K)	⊕		(K)	(K)	+
Co	⊕		(K)	(K)		(K)	(K)	-
Ni	⊕	↔	(K)	(K)		(K)	(K)	+
Cu		⊕	(K)	(K)		(K)	(K)	
Zn	⊕	↔	⊕	⊕	↔	⊕	⊕	
Pd			K				K	-
Cd	↔	↔	(K)	(K)	↔	(K)	(K)	-
Sn		⊕	K	⊕	+	⊕	K	

Примечание: Основные обозначения см. в табл. 10; K – прогноз структуры типа  $K_2NiF_4$  при нормальных условиях для соединения  $AB_2F_4$ ; (K) – структура типа  $K_2NiF_4$  обнаружена при обычных условиях у соединения состава  $AB_2F_4$ , и этот факт использован для обучения ЭВМ.

Для описания систем  $ANal_2-BHal$  были использованы те же свойства компонентов, что и в предыдущем разделе. Результаты сравнения прогнозов для иодидных соединений, полученных с использованием для описания систем трех наборов свойств компонентов, представлены в табл. 64.

За прошедшие годы разными исследователями были проверены 130 прогнозов. В 21 случаях прогнозы не совпали с экспериментальными данными, т.е. достоверность прогнозирования составила 84%.

### 3.5.1.3. Соединения состава $AB_2Hal_4$

При прогнозировании возможности образования соединений состава  $AB_2Hal_4$  для описания систем  $ANal_2-BHal$  были использованы такие же свойства компонентов, что и в разделах 3.5.1.1 и 3.5.1.2 [80]. Часть результатов прогноза для фторидных и хлоридных соединений приведена в табл. 65.

За 20 лет были проверены 85 прогнозов, 15 из них не совпали с новыми экспериментальными данными, т.е. достоверность прогнозирования равна 82%.

Анализ информации БД “Фазы” показал, что структурный тип  $K_2NiF_4$  наиболее характерен для соединений состава  $AB_2Hal_4$ .

Таблица 67. Часть результатов прогнозов соединений состава  $A^I B^{III} F_4$  [90]\*

$B^{III} \backslash A^I$	H	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl	Fr
B			⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+
Al	+	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	+
Sc		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	↔	⊕	+
Ti		+	⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+
Mn		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+
Fe		+	⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+
Co		⊕	⊕	⊕	+	⊕	+	⊕	+	+
Ga	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕	⊕	+
Y	⊕	⊕	⊕	⊕	+	↔	⊕	↔		-
In		⊕	⊕	⊕		⊕		⊕	⊕	+
Sb		⊕	⊕	⊕		⊕				
La		+	⊕	⊕		⊕		⊕		-
Ce		↔	⊕	⊕		⊕		⊕		-
Pr		↔	⊕	⊕		⊕		⊕		-
Nd		↔	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕		-
Pm			+	⊕						-
Sm		↔	⊕	⊕	+	⊕	⊕	↔		-
Eu		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕		-
Gd	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	↔		-
Tb	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕			-
Dy	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		-
Ho	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		-
Er	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		-
Tm	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		-
Yb	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕	⊕		-
Lu	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕			-
Au		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕			
Tl		⊕	⊕	⊕		⊕	⊕			
Bi	+	⊕	⊕	⊕	+	⊕	⊕			
Th		+	+	+		+				-
Pa		+	+	+		+				-
U		↔	⊕	⊕		⊕				-
Np		+	+	+		+				-
Pu		↔	⊕	⊕		⊕				-
Am			⊕	⊕		⊕		+		

\*Обозначения см. в табл. 10.

Поэтому далее для соединений  $AB_2F_4$  была прогнозирована возможность кристаллизации при обычных условиях в структурном типе  $K_2NiF_4$  [99]. Для описания фторидных систем использовали те же наборы свойств компонентов, что и в разделах 3.5.1.1 и 3.5.1.2. Результаты прогноза приведены в табл. 66.

Из пяти исследованных соединений только для одной фазы наши прогнозы не совпали с экспериментальными данными (соединение  $Rb_2FeF_4$  имеет искаженную структуру  $K_2NiF_4$ , хотя Безносиков [324] полагает, что это соединение имеет идеальную структуру  $K_2NiF_4$ ). Таким образом, достоверность прогнозирования составила 80%.

Позже Безносиков [324] пытался построить диаграммы устойчивости структурных типов  $K_2NiF_4$  и  $K_2PtCl_4$  соединений  $AB_2X_4$  (X – галоген). В качестве координат использовались отношения ионных радиусов  $R_A/R_X - R_B/R_X$ . Полного разделения областей, соответствующих различным структурным типам, в этой работе получить не удалось.

### 3.5.2. Соединения состава $ABHal_4$ в системах $AHal-BHal_3$ (Hal = F, Cl, Br, I)

Соединения состава  $ABHal_4$  в галогенидных системах интенсивно изучают в связи с перспективами их применения в качестве основы для лазерных, люминесцентных, сегнетоэластических, нелинейно-оптических и прочих материалов [289, 296, 297, 462].

Нами впервые получены прогнозы возможности образования соединений состава  $ABHal_4$  в системах  $AHal-BHal_3$  [90]. Для описания этих систем использовались три набора свойств компонентов (см. раздел 3.5.1.1).

Результаты сравнения прогнозов с использованием трех наборов свойств компонентов для фторидных соединений представлены в табл. 67.

Экспериментальная проверка 242 составов  $ABHal_4$ , проведенная различными исследователями, показала, что только в 19 случаях наши прогнозы были неправильными, т.е. ошибка прогнозирования не превышала 8%.

### 3.5.3. Соединения состава $ABF_5$ с кристаллическими структурами типа $BaFeF_5$ , $BaGaF_5$ и $CaFeF_5$ в системах $AF_2-BF_3$

Соединения состава  $ABF_5$  относятся к перспективным сегнетоэлектрическим, лазерным и нелинейно-оптическим материалам [296, 297, 463]. У нецентросимметричных соединений с кристаллической структурой типа  $BaFeF_5$  обнаружены сегнетоэлектрические свойства:  $SrAlF_5$  (температура Кюри  $T_C = 442$  °C),  $BaTiF_5$  ( $T_C = 430$  °C),  $BaVF_5$  ( $T_C = 400$  °C),  $PbAlF_5$  ( $T_C = 312$  °C) и т.д. [297].

Таблица 68. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава  $A^{2+}B^{3+}F_5$  [5, 24, 129]

$B^{3+} \backslash A^{2+}$	Be	Ca	Fe	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Sm	Eu	Yb	Hg	Pb
B					?	*			B				
Al		Fe	G	C	G	(B)	?	(G)	B	(B)		G	(B)
Sc		(*)		G		*	(*)					*	(*)
Ti	?	(C)	C	-	?	(S)		(B)	C			B	
V	B	(C)		B	B	(S)		(B)				B	?
Cr	C	(C)		C	?	(B)	(F)	(G)				?	
Mn			F		F		F	(G)	B			G	
Fe	F	(F)		F	F	(S)		(B)		*	*	B	
Co	C	(C)	C			(S)	(C)	↔		*	*		*
Ni	?	F	?	?	?	(G)		Se				?	?
Ga	C	(C)	C	?	C	(B)	(F)	(G)				C	(B)
La						(*)	*	(*)		(*)		*	⊗
Ce		(*)				(*)	*	(*)					⊗
Pr		(*)	*			(*)	*	(*)					⊗
Nd		(*)	(*)			(*)	*	(*)		*	*	*	⊗
Pm		*		-	?	*	*	(*)		*	*		
Sm	*	(*)	(*)	*		(*)	*	(*)		*	*	*	(*)
Eu	*	(*)	(*)	*		*	*	(*)	*	*	*	*	⊗
Gd		(*)	(*)	*		(*)	*	⊗	*	(*)	*	*	⊗
Tb		(*)				(*)	*	(*)				*	⊗
Dy		(*)	*			(*)	*	(*)					⊗
Ho		(*)	(*)			(*)	*	(*)					(*)
Er		(*)	*			(*)	*	⊗					⊗
Tm		(*)				(*)	*	⊗					⊗
Yb		(*)				(*)	*	(*)					(*)
Lu		(*)				(*)	*		B	B	B		⊗
Tl	*					*	*	(B)				*	
Ac		C			?	*	*	*		B	B		
Th		C			?	*	*	*		B	B		
Np		*		*	*	*	?	*				*	
Am		*		*	*	*	*	*				*	

Примечание. Приняты следующие обозначения: В – прогноз соединения состава  $ABF_5$  с кристаллической структурой типа  $BaFeF_5$ , G – прогноз соединения состава  $ABF_5$  со структурой типа  $BaGaF_5$ , C – прогноз соединения состава  $ABF_5$  со структурой типа  $CaCrF_5$ , F – прогноз соединения состава  $ABF_5$  со структурой типа  $CaFeF_5$ , S – прогноз соединения состава  $ABF_5$  со структурой типа  $SrFeF_5$ , \* – соединение состава  $ABF_5$  не образуется в системе  $AF_2 - BF_3$  (прогноз); минус – соединение состава  $ABF_5$  имеет структуру, отличную от приведенных выше (прогноз); ↔ – соединение состава  $ABF_5$  имеет структуру, отличную от приведенных выше, и этот факт использован для обучения ЭВМ; пустые клетки – несовпадения прогнозов по разным системам свойств; в круглые скобки заключены примеры, использованные для обучения ЭВМ; ? – неопределенный прогноз; ⊗ – прогноз подтвержден экспериментом; ⊕ – прогноз не подтвержден экспериментом. Все данные и прогнозы приведены для соединений при нормальных условиях.

На первом этапе прогнозировалась возможность образования соединений состава  $ABF_5$  в системах  $AF_2 - BF_3$  [24, 129]. Была проведена дихотомия известных систем на два класса: 1 – с образованием соединений состава  $ABF_5$ ; 2 – без образования соединения этого состава при обычных условиях. Выборка для обучения включала 58 примеров первого класса и 88 примеров второго класса.

Для описания физико-химических систем использовали три набора свойств:

I – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов и ионные радиусы по Бокио и Белову.

II – первые четыре потенциала ионизации, электроотрицательности по Полингу, энергии кристаллической решетки, типы незавершенных электронных оболочек, ионные радиусы, стандартные энтропии индивидуального вещества, температуры Дебая, температуры и теплоты плавления, стандартные изобарные теплоемкости и формальные валентности элементов A и B в соединениях  $ABF_5$ .

III – температуры плавления, стандартные теплоты образования и стандартные энтропии соответствующих простых фторидов, ионные радиусы по Бокио и Белову катионов  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$  в соответствующих фторидах.

Далее был осуществлен прогноз возможности образования и типа кристаллической структуры соединений этого состава [5, 24, 129] при нормальных условиях. Рассматривали 6 классов соединений состава  $ABF_5$  – фазы с наиболее распространенными типами кристаллических структур (рис. 41): 1 – соединения с кристаллической структурой типа  $BaFeF_5$  (пр.гр.  $P4$ ,  $Z = 32$ ); 2 – соединения со структурой типа  $BaGaF_5$  (пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ); 3 – соединения со структурой типа  $CaCrF_5$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ); 4 – соединения со структурой типа  $CaFeF_5$  (пр.гр.  $C222_1$ ,  $Z = 16$ ); 5 – соединения со структурой типа  $SrFeF_5$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ ); 6 – соединения со структурой, отличной от приведенных выше.

В обучающую выборку было включено 10 примеров соединений типа  $BaFeF_5$ , 5 примеров соединений типа  $BaGaF_5$ , 6 примеров соединений типа  $CaCrF_5$ , 3 примера соединений типа  $CaFeF_5$ , 5 примеров соединений типа  $SrFeF_5$  и 16 примеров соединений состава  $ABF_5$  со структурой, отличной от приведенных выше. Классификацию соединений проводили в пространствах свойств химических элементов и простых фторидов I–III, указанных выше. Результаты обоих этапов представлены в табл. 68.

Соединения с ацентричными группами, относящиеся к структурным типам  $BaFeF_5$ ,  $BaGaF_5$  и  $CaFeF_5$ , могут представлять наибольший интерес для поиска новых веществ, проявляющих элек-

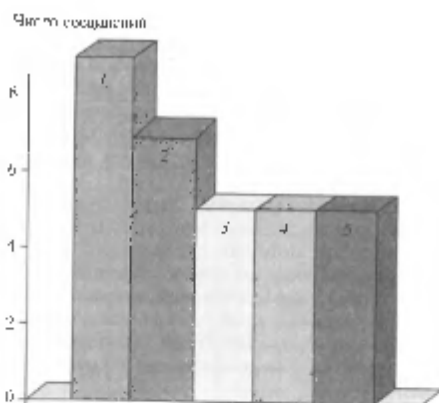


Рис. 41. Гистограмма распространения структурных типов оксидов состава  $ABF_3$ . Тип структуры: 1 –  $BaGaF_6$ , 2 –  $CaSnF_6$ , 3 –  $Bi_2O_3F_2$ , 4 –  $SnTeF_6$ , 5 –  $CaTeF_6$ , 6 –  $CaTeF_6$ , 7 –  $CaTeF_6$

триэлектрические, диэлектрические и полупроводниковые свойства.

Проведенная экспериментальная проверка наших прогнозов для 16 составов систем  $(BaF_2 - RF_2)$  ( $R = Cd, Sr, Tm$ ) и  $(PbF_2 - RF_2)$  ( $R = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$ ) доказала, что только в одном случае наши результаты не совпали с экспериментальными данными, т.е. ошибка составила 6%. Несмотря на очень малый объем обработанной выборки, при конструировании схожих фторидов указанного типа состава удалось достичь достаточно высокой достоверности прогнозирования.

### 3.5.4. Соединения состава $A_2BCF_7$ с кристаллической структурой типа веберита

Сложные фториды состава  $A_2BCF_7$  со структурой типа веберита с точки зрения экспертов [289, 296, 463] представляют интерес для поиска новых пьезоэлектриков и сегнетоэлектрических материалов. Обнаружено [463], что вебериты состава  $Na_2B^+C^+F_7^-$  имеют температуру перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик ~ 700 K, а также способны к генерации лазерной гармоникой при комнатной температуре.

Большинство соединений состава  $A_2BCF_7$  кристаллизуются в структурах орторомбической веберита ( $Na_2MgAlF_7$ , пр.гр. *Imm2*,  $Z = 4$ ), разнородного тригонального веберита ( $Na_2MgFeF_7$ , пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 6$ ) и кубического флюорита-широфлора [464]. Структура тригонального веберита характерна для фаз с полуплювионами  $B^{2+}$  [464].

Для разделения полей устойчивости структур веберита, широкофлора и т.д. для оксидных соединений состава  $A_2B_2O_7$  в работах [465, 466] в качестве критерия было использовано отношение ионных радиусов  $R_A/R_B$ . В исследованиях [467, 468] к этому критерию были добавлены электротриплярности ионов  $A^+$  и  $B^{2+}$ . Авторы статьи [316], помимо соотношения радиусов, использовали отклонение поностей связей, которые рассчитывали на основе электротриплярностей комплексов. Однако на в одной из этих работ не было получено полного разделения полей устойчивости различных структурных типов для оксидных соединений.

Нами впервые осуществлено триплярное выделение существующих в типе кристаллической структуры (при нормальных условиях для фторидов состава  $A_2BCF_7$ ,  $A = Na$  или  $Ag$ ) систем по набору микроскопических классифицирующих правил, включающих в качестве переменных широкий набор свойств химических элементов и простых фторидов [25]. Были найдены классифицирующие закономерности, включающие следующие наборы свойств элементов:

I – распределение электронов по энергетическим оболочкам изолированных атомов элементов A, B и C в пятом радиусе по Шеллону ( $B = \text{кл. 6}$ ) и  $C^+$  ( $\text{кл. 6}$ ) для ионов  $A^+$  использовали сумму внешних радиусов для кл. 7 и 8);

II – первые три по величине ковалентности электротриплярности по Пелляту, энергии кристаллической решетки, ионные радиусы по Шеллону (для ионов  $A^+$  использовали сумму ионных радиусов для кл. 7 и 8), стандартные энтальпии индивидуальных веществ, температуры Дебая, температуры и теплота плавления и кипения, стандартные ионные теплоты гидратации, отношение атомного номера к средней атомной массе элементов A, B и C);

III – температура плавления, стандартные энтальпии образования, стандартные ионные теплоты и стандартные энергии соответствующих простых оксидов  $A_2O_3$  и  $C_2O_3$ , ионные радиусы по Шеллону ионов (для ионов  $A^+$  использовали сумму ионных радиусов для кл. 7 и 8) во фторидах составов  $AF_3$ ,  $BF_3$  и  $CF_4$ .

Рассматривали 4 класса физико-химических систем: 1 – соединения состава  $A_2BCF_7$  со структурой веберита; 2 – соединения состава  $A_2BCF_7$  со структурой широкофлора; 3 – соединения состава



Таблица 69. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава  $\text{Na}_2\text{BCF}_7$  [25]

B C	Mg	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
Al	(W)					(N)	Na	(W)	(W)	W	(W)			*		
Sc	(W)	W	W	W			?	(W)	(W)	(W)	W	W	W	W	W	W
Ti	(W)	N		N	N	(N)	N	W	W	W	N	N	N	N	N	N
V	(W)	N	N		N	(N)	Na	W	W	W	N	N	N	N	N	N
Cr	(W)					(N)	Na	(W)	(W)	(W)	(W)	W	W	W	W	W
Mn	W	N	(N)	(N)	(N)		Na	W	W	W	W	N	N	N	N	N
Fe	(W)	N	N	(N)	N	(N)		(W)	(W)	(W)	(W)	N	N	N	N	N
Co	W	N						(W)	W	W	N	N	N	N	N	N
Ni	W	N						(W)		W	W	?	?	?	?	?
Ga	(W)	W	W	W	W	(N)	?	(W)	(W)	(W)	(W)	W	W	W	W	W
Y	W						N	W	W		W					
Rh	W	N	N	N	N	N	N	W	W		W	N	N	N	N	N
In	(W)	W	W	W	W	W	Na	?	(W)	(W)	(W)	W	W	W	W	W
Tl	(W)	W				(W)	?	W	W		(W)	W	W			

Примечание. Приняты следующие обозначения: W – прогноз образования соединения с кристаллической структурой веберита; N – прогноз соединения со структурой  $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ ; F – прогноз соединения со структурой флюорита-пирохлора; (W), (N), (F) – соединение с соответствующим типом кристаллической структуры при нормальных условиях было известно, и информация о нем использована для обучения ЭВМ; (\*) – соединение состава  $\text{A}_2\text{BCF}_7$  не получено в системе  $\text{AF-BF}_2\text{-CF}_3$ , и информация об этом была использована для обучения ЭВМ; пустые ячейки и ? – неопределенный результат; © – прогноз подтвержден экспериментом; ⚡ – прогноз не подтвержден экспериментом.

$\text{A}_2\text{BCF}_7$  со структурой кубического флюорита-пирохлора; 4 – отсутствие соединения состава  $\text{A}_2\text{BCF}_7$  в системах  $\text{AF-BF}_2\text{-CF}_3$  при обычных условиях. В обучении были использованы 55 примеров соединений класса 1, 12 примеров – класса 2, 14 примеров – класса 3 и 6 примеров – класса 4.

Результаты сравнения прогнозов по трем указанным выше наборам свойств представлены в табл. 69.

За несколько лет, прошедших со времени получения прогнозов новых веберитов, экспериментально проверены 8 составов. В 6 случаях наши результаты совпали с опытными данными, т.е. достоверность прогнозирования равна 75 %.

Помимо соединений указанных выше составов нами было осуществлено прогнозирование в галогенидных системах новых соединений состава  $\text{A}_2\text{BF}_6$  с кристаллическими структурами  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\beta\text{-K}_2\text{UF}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{MnF}_6$  и т.д. [24, 130, 131]; соединений состава

$\text{A}_3\text{BCl}_5$  [24, 130]; соединений состава  $\text{ABCF}_6$  с кристаллическими структурами кольквирифта,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и т.д. [25]; соединений состава  $\text{A}_2\text{BCF}_6$  с кристаллической структурой эльпасолита [4].

### 3.6. КИБЕРНЕТИКО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К КОНСТРУИРОВАНИЮ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Поиск новых неорганических материалов с заданными свойствами – одна из важнейших проблем химии. Эта многоуровневая (в системном смысле) проблема включает в себя множество частных вопросов: технико-экономических, экологических, технологических и т.д. Полная формализация и расчетное решение задачи поиска новых материалов – дело будущего. Не вызывает сомнения, что методологической основой решения такой комплексной проблемы будет системный подход. На уровне химии и химической технологии можно выделить следующие взаимосвязанные задачи: поиск составов (т.е. указание компонентов и их количественных соотношений), оценка свойств, выбор типа технологии\* и поиск оптимальных технологических режимов получения и обработки материалов.

Таким образом, проблема компьютерного конструирования новых материалов имеет два аспекта. Первый – прогнозирование еще не полученных веществ с заданными свойствами и выбор наилучшего типа технологии их синтеза и обработки. Второй – поиск оптимальных режимов получения и обработки нового материала, экстремизирующих целевые характеристики. Обе эти задачи во многих случаях могут быть успешно решены с использованием предложенного нами кибернетико-статистического подхода [138]. Основной идеей этого подхода является сочетание рассмотренной выше методологии прогнозирования на основе искусственного интеллекта и баз данных для решения первой задачи и статистических методов планирования экстремальных экспериментов (либо других методов оптимизации) – для решения второй задачи.

Именно такая цепочка: информационная система → прогнозирующая система → планирование экспериментов была использована в упрощенном варианте для прогноза сверхпроводящих сульфидных фаз Шевреля и оптимизации технологии их синтеза [138].

\* Тип технологии – качественная характеристика технологии получения материалов, например электрохимическое осаждение сплавов из кислотных растворов, прямой синтез соединений в расплаве и т.д.

На первом этапе с использованием базы данных “Фазы” были осуществлены прогноз новых соединений подобного типа и оценка их критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние [122]. Тип технологии получения был в то время однозначен – синтез из элементов в откачанной кварцевой ампуле путем спекания порошков. Далее, для фазы  $Ag_xMo_6S_8$ , обладающей, согласно прогнозам [122],  $T_c > 4.2$  К, с использованием планирования экспериментов [469] проводили поиск оптимальных условий синтеза\*.

Параметром оптимизации служила температура перехода в сверхпроводящее состояние фазы  $Ag_xMo_6S_8$ . Предполагалось, что последняя, как и большинство фаз Шевреля, имеет достаточно широкую область гомогенности по элементу А – серебру. В качестве независимых переменных были выбраны:  $x_1$  – количество серебра, (х);  $x_2$  – температура отжига, °С,  $x_3$  – время отжига, ч. Для планирования экспериментов из каталогов планов был выбран план полного факторного эксперимента  $3^3$  (табл. 70). В качестве процедуры поиска максимального значения  $T_c$  было использовано крутое восхождение [469].

Образцы получали смешиванием порошков молибдена, серы и серебра в соответствующей пропорции, необходимой при стехиометрическом составе. Затем смеси порошков спекали в запаянных кварцевых ампулах с разрежением  $10^2$  Па. В результате получали порошки различных стехиометрических составов темно-серого цвета, которые далее исследовали методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и химического анализов.

Наивысшее значение  $T_c = 7.8$  К получено в опыте, в котором варьируемые переменные находились на верхнем уровне. Коэффициенты регрессии:  $b_0 = 7.1$ ;  $b_1 = 0.275$ ;  $b_2 = -0.025$ ;  $b_3 = 0$ ;  $b_{12} = 0.1$ ;  $b_{13} = 0.025$ ;  $b_{23} = 0.175$ . Дисперсии воспроизводимости всего эксперимента и ошибка в определении коэффициентов регрессии соответственно составили  $s^2\{\hat{y}\} = 0.016$ ;  $s\{b\} = 0.045$ . Критерий Фишера  $F = 2.6$ . Таким образом, полученное уравнение регрессии оказалось адекватным. Показано, что коэффициенты регрессии  $b_2$ ,  $b_3$  и  $b_{13}$  статистически незначимы. Такая асимметрия аппроксимирующей функции относительно линейных членов вызвана, по-видимому, двумя причинами. С одной стороны, время отжига не очень сильно влияет на  $T_c$  образующейся фазы. Этот параметр характеризует лишь кинетику взаимодействия ис-

Таблица 70. Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Уровень			Интервал варьирования	Фактор	Уровень			Интервал варьирования
	1	0	+1			-1	0	+1	
Первая серия опытов				Вторая серия опытов					
$\tilde{x}_1$	7.3	8.4	9.5	1.1	$\tilde{x}_1$	8.4	9.5	10.6	1.1
$\tilde{x}_2$	1000	1025	1050	25	$\tilde{x}_2$	1025	1050	1075	25
$\tilde{x}_3$	40	45	50	5					

ходных элементов. В априорном исследовании, в котором  $x_1 = 9.5$ ;  $x_2 = 1050$  °С;  $x_3 = 40$  мин, была получена смесь двух фаз, одна из которых имела  $T_c = 7.8$  К, а вторая –  $T_c = 5.0$  К. С другой стороны, незначимость коэффициента  $b_2$  указывает, по-видимому, на неудачный выбор интервала варьирования для этого технологического фактора. Однако повышение температуры было невозможно в связи с размягчением материала ампулы. Таким образом, во второй серии опытов крутого восхождения варьировали два фактора:  $x_1$  – количество серебра и  $x_2$  – температуру отжига. Начало координат перенесли в точку, в которой в предыдущей серии опытов было получено наивысшее значение  $T_c$ .

Наивысшее значение  $T_c$ , равное 7.4 К, во второй серии опытов установлено, когда переменные имели значения нижнего уровня. Коэффициенты регрессии:  $b_0 = 7.113$ ;  $b_1 = -0.350$ ;  $b_2 = 0.050$ ;  $b_{12} = 0.850$ . Дисперсии воспроизводимости эксперимента и ошибка в определении коэффициентов регрессии соответственно составили  $s^2\{\hat{y}\} = 0.039$ ;  $s\{b\} = 0.099$ ; критерий Фишера  $F = 49.7$ . Таким образом, аппроксимирующая функция является нелинейной. Все линейные коэффициенты изменили знаки, т.е. область оптимальных значений была пройдена. Коэффициент регрессии  $b_2$  статистически незначим, как и в первой серии опытов. Следовательно, уже в первой серии опытов удалось достичь хорошего результата:  $T_c = 7.8$  К. Приблизительный состав полученного соединения –  $Ag_{0.8-0.9}Mo_6S_8$ .

Чем привлекательно статистическое планирование экспериментов для химика-синтетика или технолога? Во-первых, резко уменьшается число экспериментов для поиска экстремальных значений целевого свойства за счет одновременного варьирования всех независимых переменных. Во-вторых, исследователь получает аналитическую модель, которую далее можно исполь-

\* Эксперименты были проведены Т.М. Шкатовой в лаборатории тугоплавких и редких металлов ИМЕТ РАН.

зовать для автоматизации процесса. В-третьих, во многих случаях можно получить количественную информацию о влиянии технологических параметров на параметр оптимизации, а затем на этой основе создать физико-химическую модель процесса. И, в-четвертых, серии запланированных экспериментов может осуществлять не очень квалифицированный персонал.

Таким образом, была рассмотрена последовательная процедура конструирования новых неорганических соединений с заданными свойствами: база данных → система искусственного интеллекта → оптимизация технологии синтеза. Прогнозирование фаз и оценку целевого свойства с использованием информации БД, а также прогнозирование наилучшего типа технологии синтеза можно рассматривать как стратегию поиска веществ с заданными свойствами. На этом этапе для описания многокомпонентных физико-химических систем используют фундаментальные свойства химических элементов или простых веществ. Компьютерному анализу подвергают известные экспериментальные данные о веществах, подобных искомым, и о типах технологии их получения. Планирование экспериментов с целью поиска оптимальных технологических условий синтеза определенного, предсказанного на первом этапе, вещества можно рассматривать как тактику поиска новых материалов. На этом этапе исследователь оперирует технологическими параметрами. Если первый этап носит теоретический характер, то второй является активным экспериментом по формальному плану, который может проводить малоквалифицированный персонал, а в дальнейшем робот, запрограммированный на реализацию процедур планирования многофакторного эксперимента. Иными словами, речь идет об автоматизации поиска новых веществ на основе использования новых информационных технологий. Помимо автоматизации труда ученого такой подход позволит значительно ускорить поиск новых веществ с заданными свойствами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ КАК СПОСОБ АВТОМАТИЗАЦИИ ПОИСКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нами предложен новый подход к компьютерному конструированию многокомпонентных неорганических соединений. Он основан на использовании методов искусственного интеллекта для поиска закономерностей образования соединений в информации, хранящейся в базах данных по свойствам веществ и материалов. Проблема состоит в выборе путей поиска таких закономерностей. Наилучшим способом является разработка теоретических моделей, описывающих физическую природу неорганических фаз. Однако современный уровень теоретической физики твердого тела дает только качественную картину процессов, происходящих в системе химических элементов, особенно, если речь идет о конденсированных многокомпонентных веществах.

Другой путь – это способ, о котором писал Р. Фейнман [470], когда касался истории создания Д.И. Менделеевым Периодического закона, – “грубое угадывание отношений, определяющих некоторое семейство, ... характерно для первых схваток с природой, предвещающих открытие какого-то действительно глубокого и очень важного закона”. Речь идет о разработке некоторой классификационной схемы, являющейся первым шагом при формировании любого научного знания. В большинстве естественных наук разработка такой системы понятий (классов), отношений между ними и правил отнесения объектов к тому или иному понятию (классу) носит эмпирический характер. В ее основе лежит анализ опытных данных. С учетом этой закономерности, получаемые в результате анализа информации баз данных с использованием программы искусственного интеллекта, являются правилами для классификации физико-химических систем, образованных разными элементами. При этом система понятий (классов) уже разработана специалистами и требуется лишь найти критерии классификации в терминах свойств компонентов физико-химических систем. В принципе не столь важно, какую форму имеет классифицирующее правило – форму алгебраической функции, логического выражения, нейронной или пирамидаль-

ной сети, – главное, чтобы оно правильно разделяло не только известные, но и еще не изученные объекты. Достоверность прогнозирования является основной оценкой качества классифицирующего правила.

Получаемые классифицирующие закономерности не являются фундаментальными законами природы. Они лишь указывают, при каких сочетаниях значений свойств компонентов реализуются те или иные классы физико-химических систем. В этом случае прогнозирование сводится к поиску аналогов нового объекта среди уже изученных. Классифицирующие закономерности жестко связаны с тем набором понятий и теоретических представлений, который используется в настоящее время в химии. Это обстоятельство определяет постановку задач классификации физико-химических систем, выбор свойств компонентов для их описания, интерпретацию полученных результатов, а также неоднозначность и неточность полученных прогнозов. Ведь даже такое ключевое понятие химии как “соединение” является нечетким, как и большинство понятий, сформулированных человеком. Нечеткость (“размытость”) основных понятий химии и наличие экспериментальных ошибок в обучающих выборках, имеют следствием то, что получаемые правила классификации всегда являются неполными, и прогноз на их основе не может быть абсолютно достоверным.

Предлагаемый подход не является альтернативой методам теоретической физики. Главная задача последних – найти модель, адекватно описывающую некоторую материальную систему. В случае же компьютерного конструирования неорганических соединений с использованием методов искусственного интеллекта решается формальная задача поиска тех значений свойств объектов (физико-химических систем), которые определяют их принадлежность к тому или иному заранее заданному классу. Полная физическая интерпретация полученных закономерностей возможна не всегда. Это является следствием их сложности и не связано с отсутствием физического смысла в обнаруженных классифицирующих правилах. Однако следует отметить, что и многие более простые эмпирические закономерности не нашли пока адекватной физической интерпретации, например, правило Маттиаса для прогноза сверхпроводников со структурой A15 [47] или правило Даркена–Гурри для прогноза взаимной растворимости металлов [48].

Предложенный подход универсален. С его помощью нами осуществлено конструирование тысяч новых неорганических соединений с различными типами химических связей: ионными,

ковалентными, интерметаллическими. Помимо указанных выше, были получены прогнозы новых соединений составов:  $ABX$  ( $X = Al, Si, Ga, Ge, Pd, In$ ) [14, 116, 118],  $A_2BX_2$  [14],  $A_nMo_mX_8$  ( $X = S, Se$ ) [122, 123],  $A_2B_2X_7$  ( $X = S, Se$ ) [14],  $ABDO_4$  [14] и т.д. Для большинства этих соединений проведено прогнозирование типа кристаллической структуры при нормальных условиях. С помощью методов обучения ЭВМ оценены некоторые свойства предсказанных соединений, например, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние фаз Шевреля составов  $A_xMo_6X_8$  ( $X = S, Se$ ) [122, 123], концентрационные интервалы для компонентов  $R, R'$  и  $R''$  в соединениях состава  $R_{x-y}R'_{z-n}R''_{k-m}CuO_4$  [127], в которых реализуются различные кристаллические модификации T-фаз ( $T, T'$  и  $T^*$ ), и т.д.

Важнейший вопрос при создании любой эмпирической классификационной схемы – выбор тех признаков, которые должны быть включены в правило классификации. В простых случаях набор таких признаков невелик и критерии классификации достаточно просты. Например, к полупроводникам относятся фазы, в которых все квантовые состояния валентной зоны заняты и ширина запрещенной зоны при 298 К находится в пределах  $0.08 < \Delta E < 3.2$  эВ [471]. Указанные в этом правиле свойства фаз могут быть определены, и на основе их значений принято решение о принадлежности фазы к классу полупроводников. Проблема поиска разделяющих признаков становится более сложной, когда нужно выбрать набор классифицирующих признаков фаз из свойств их компонентов (химических элементов или более простых соединений). Если не ограничивать набор компонентов, то для правильной классификации чаще всего бывает недостаточно одного–двух классифицирующих признаков. Поэтому многочисленные попытки поиска двумерных критериев классификации, связывающих свойства соединений со свойствами элементов, в основном были удачны только для разделения узкой группы фаз (например, для тройных соединений с двумя фиксированными элементами).

Предложенный подход к поиску классифицирующих закономерностей, позволяющих определять принадлежность физико-химических систем к тому или иному классу на основе знания свойств компонентов, предполагает использование множества свойств компонентов. Их количество и перечень, как правило, определяются природой анализируемых объектов. В некоторых случаях, например, при прогнозе двойных, тройных и четверных систем с образованием и без образования соединений при обычных условиях [20] были использованы практически все извест-

ные свойства элементов. Существуют психофизиологические ограничения на возможности человека в поиске закономерностей, которые включают большое количество признаков, связанных сложными логическими отношениями. Поэтому для формирования таких сложных закономерностей предложено использовать специальные программы искусственного интеллекта, автоматизирующие процесс поиска классифицирующих правил и прогнозирования новых веществ. Системный подход как комплексное взаимосвязанное последовательное рассмотрение всех факторов, путей и методов решения приведенных выше задач прогнозирования [472] является основой компьютерного конструирования неорганических соединений.

Возможна ли полная автоматизация процесса конструирования веществ, при котором человек только ставит проблему перед искусственным разумом и на выходе получает искомое вещество? При всей заманчивости такой суперсистемы ее практическая реализация невозможна при современном уровне развития методологии искусственного интеллекта и исследований человеческого разума. Методы искусственного интеллекта в химии – это всего лишь инструмент для изучения взаимосвязей химических объектов, который по своей сути мало отличается от других инструментальных средств, широко используемых в современной химии, – рентгеновских дифрактометров, приборов для химического анализа и т.д. Различие связано с тем, что аналитический прибор анализирует вещество, а система компьютерного конструирования неорганических материалов анализирует информацию о веществах. И в том, и в другом случае оба инструмента расширяют возможности человека в познании мира.

#### **ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПРЕДЛОЖЕННОГО ПОДХОДА**

Для применения методов компьютерного конструирования неорганических веществ на основе искусственного интеллекта существуют два ограничения: необходимость выполнения гипотезы компактности и наличие достаточного количества экспериментально изученных химических систем для обучения ЭВМ.

Какие проблемы стоят перед компьютерным конструированием неорганических веществ и каковы пути их решения? Первая проблема – это качество экспериментальных данных для компьютерного анализа. Ошибки в обучающих выборках – одна из основных причин неправильных прогнозов. Величина ошибки прогноза, как правило, пропорциональна отношению ошибоч-

ных объектов к общему объему обучающей выборки. Это связано со спецификой предлагаемого подхода, в котором система искусственного интеллекта ищет вещества, близкие по значениям свойств компонентов. Как показал опыт, в течение ~ 30 лет обнаруживаются ошибки в среднем в 10–20% информации для обучения ЭВМ. Прогресс в методах исследования, более полное изучение физико-химических систем, включающее построение их *P–T*-диаграмм, использование более чистых исходных реагентов и т.д., способствуют уточнению экспериментальных данных. В связи с этим создание быстро обновляющихся БД, в которых содержится достоверная и полная информация о веществах и их свойствах, а также дополнительная оценка данных, проводимая специалистом, который конструирует новые вещества, является одним из основных путей решения проблемы. Разрабатываемая в ИМЕТ РАН система БД с оцененной информацией частично решает проблему отсеивания явно некачественных данных. Появляется возможность сравнения любых новых сведений о конкретном свойстве с большим объемом уже накопленной информации об этом параметре.

Создание интегрированных систем БД в определенных предметных областях еще более расширит возможности сравнения и оценки информации. Одним из интересных приложений систем искусственного интеллекта для обнаружения ошибок в базах данных может быть поиск физико-химических систем-аналогов, признаковые описания которых совпадают, а принадлежность к классам – разная. Причинами такого разногласия могут быть либо “плохой” выбор или неточная дискретизация свойств компонентов, либо ошибки в экспериментальных данных. В процессе обучения растущих пирамидальных сетей, проводимого по алгоритмам [160, 164–167], система искусственного интеллекта выводит список таких “противоречивых” объектов. Исследователь должен проанализировать причину разночтений и дать рекомендацию компьютерной системе о статусе “подозрительных” объектов. При этом появляется возможность отсеивания неправильных сведений и в самих БД, из которых отобрана информация для обучения ЭВМ.

Вторая проблема связана с прогнозом количественных свойств соединений. С помощью предложенного метода компьютерного конструирования неорганических соединений удалось достичь хорошего прогнозирования качественных свойств веществ: возможности образования, типа кристаллической структуры и т.д. Значительно более сложная задача – прогноз количественных свойств фаз (например, температуры плавления или кипения, ширины запрещенной зоны и т.д.).

В этом случае, как правило, прогнозируется не сама величина свойства, а превышение некоторого порога (порогов) целевого параметра. Наилучшие результаты можно получить, если в качестве порогов указаны естественные границы между классами, в пределах которых соблюдается гипотеза компактности. Одним из путей поиска пороговых значений целевой функции является предобработка информации, которая включает сочетание методов группировки объектов по степени корреляционной связи и кластер-анализа. Такие возможности реализуют, в частности, системы анализа данных, которые объединяют метод экстремальной группировки параметров и автоматической классификации [360, 361]. Тем не менее, следует заметить, что задачи прогноза количественных свойств неорганических веществ требуют не только значительно большего количества объектов для обучения ЭВМ, чем при прогнозе качественных свойств, но и более тщательной постановки задачи. Сравнение с экспериментом прогнозов некоторых количественных свойств: критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние [122, 123, 125, 126], области гомогенности [127] и т.д. свидетельствует, что ошибки прогнозирования еще достаточно велики – > 40%. Причина высоких ошибок прогноза – очень маленькие объемы обучающих выборок и невыполнение гипотезы компактности за счет “плохих” пороговых значений. Например, при прогнозе температуры перехода в сверхпроводящее состояние фаз Шевреля [122, 123, 125, 126] обучающие выборки включали 44 примера сульфидных и 31 пример селенидных фаз. Порог – 4.2 К, был обусловлен лишь технологией охлаждения веществ жидким гелием, а не естественной границей между разными по  $T_c$  классами фаз Шевреля. Решению задачи прогноза количественных свойств неорганических фаз будет способствовать использование больших объемов информации, что непосредственно связано с разработкой баз данных по веществам и материалам.

Одной из трудностей, препятствующих широкому использованию систем компьютерного конструирования неорганических веществ в химической практике, является довольно сложная методика работы с этими системами. Если поиск данных в БД, созданных в ИМЕТ РАН, является простой операцией, то подготовка найденной информации для анализа с использованием системы искусственного интеллекта требует определенных навыков. Наиболее перспективным путем решения этой проблемы является разработка информационно-прогнозирующей системы (ИПрОС) [3, 4, 14, 21, 22] (рис. 42).

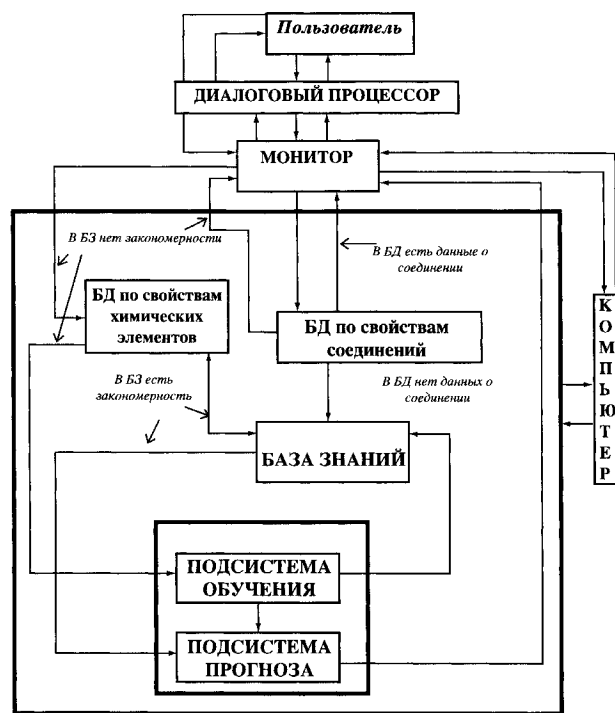


Рис. 42. Схема информационно-прогнозирующей системы

Такая система предназначена для поиска данных об изученных соединениях, прогноза еще не полученных фаз и оценки их свойств. В ее состав входят база данных по свойствам неорганических соединений “Фазы”, интегрированная с другими БД по свойствам веществ и материалов, БД по свойствам химических элементов, прогнозирующая подсистема, основанная на системе программ искусственного интеллекта, база знаний, диалоговый процессор и управляющий монитор.

В **базе знаний** (БЗ) хранятся уже полученные закономерности для различных классов неорганических соединений, которые могут использоваться для прогноза фаз и оценки их свойств, если в базе данных нет искомого сведений для конкретной физико-химической системы.

**Монитор** управляет всем вычислительным процессом и осуществляет интерфейс между всеми функциональными подсистемами, а также теледоступ к системе из сети Интернет. Помимо этого, он следит за тем, чтобы новые экспериментальные данные не противоречили прогнозирующим закономерностям. Такое противоречие он снимает путем переобучения ЭВМ с использованием дополнительных новых данных с последующим занесением обновленной закономерности в БЗ.

**Диалоговый процессор** организует общение пользователей и экспертов с информационно-прогнозирующей системой. В перспективе предполагается использование лингвистического процессора в программной или программно-аппаратной реализации.

Порядок работы ИПроС следующий (см. рис. 42). Например, пользователь запрашивает сведения о существовании соединений определенного состава. Если данные о запрашиваемом соединении есть в БД, то он получает их для ознакомления. Если информации о соединении в БД нет или она неполная, то по директиве пользователя запрашивается БЗ о наличии в ней закономерности, соответствующей искомому свойству для соединений этого типа. Если эта закономерность присутствует, то из БД по свойствам химических элементов поступает соответствующий набор свойств компонентов и проводится прогнозирование нужной характеристики. В том случае, если в БЗ нет нужной закономерности, тогда в БД проводится поиск примеров для обучения ЭВМ. Эти примеры еще раз оцениваются пользователем с точки зрения их достоверности и представительности и, если выборка достаточна для обучения, то последовательно срабатывают подсистемы обучения и прогнозирования. Полученный прогноз выдается пользователю, а сформированная классифицирующая закономерность пополняет БЗ. Этот пример – самая простая задача, которую сможет решить информационно-прогнозирующая система. Более трудной задачей является, например, прогноз возможных фаз разного состава в тройной или более сложной системе и оценка их свойств. Если предыдущая задача еще сможет быть решена в реальном времени, то последняя потребует значительных временных затрат.

Принципы, положенные в основу разрабатываемой информационно-прогнозирующей системы, были успешно проверены ранее на макете системы, реализованном на ЭВМ второго поколения БЭСМ-6 [118].

В чем отличие информационно-прогнозирующей системы от широко известных экспертных систем [473]? Как известно, последние также предназначены для решения очень сложных задач в узких предметных областях на основе использования больших объемов высококачественных специальных знаний. Знания извлекают из самых разнообразных источников (берут из публикаций, поступают от экспертов-специалистов и т.д.) и представляют в виде правил, фреймов, семантических сетей и других формализмов искусственного интеллекта. Существенной особенностью экспертных систем является наличие в их составе подсистемы объяснения. Она описывает функционирование системы в сжатой форме, удобной для восприятия человеком. Подсистема объяснений отвечает на вопросы пользователя “как” и “почему” принято то или иное решение при альтернативном выборе. В отличие от экспертных систем, в ИПроС используется необычная процедура получения знаний от экспертов, и подсистема объяснений носит рудиментарный характер. Как показал наш опыт, любая попытка получить от химика достаточно исчерпывающие ответы на вопросы о причинах образования фаз того или иного типа, о природе каких-либо свойств соединений и т.п., вызывает значительные трудности. Для него гораздо естественнее провести оценку достоверности данных о существовании конкретного соединения или значений свойств фазы. Учитывая специфику данной предметной области, было решено отказаться от идеи использования знаний химика для формулировки правил образования неорганических веществ с заданными свойствами и ограничиться его опытом для экспертной оценки данных для обучения ЭВМ. Поэтому и блок объяснений информационно-прогнозирующей системы, отвечая на вопрос пользователя о природе того или иного прогноза, сможет указать лишь интервалы изменения свойств компонентов, определяющие принадлежность фазы к определенному классу, и указать аналоги прогнозируемого соединения среди обучающих примеров.

Отличительной особенностью систем искусственного интеллекта является их способность к автоматическому поиску закономерностей и их использованию для прогноза. Следовательно, экспертные системы являются системами со “слабым” интеллектом, потому что они только используют знания (закономерности), полученные от эксперта или из других источников.

Описанные в настоящем исследовании системы искусственного интеллекта [160, 164–167] способны к самостоятельному поиску закономерностей. По идеологии они близки к новому типу систем искусственного интеллекта, которые получили название партнерских [165, 325].

В заключение следует отметить, что путь автоматизации научных исследований – от баз данных к системам конструирования веществ и материалов – повторяет исторический путь познания: от сбора и обработки исходных эмпирических данных к обобщению опытных фактов и построению на этой основе научных теорий, отображающих фундаментальные отношения и связи исследуемых процессов и явлений. Создание и применение систем искусственного интеллекта позволяет говорить о появлении нового вида моделирования – моделирования познавательной деятельности [473], инженерии знаний. Этот тип моделирования будет играть особую роль в тех областях науки и техники, в которых математическое моделирование и вычислительный эксперимент нередко дают плохие результаты (химия, материаловедение и т.д.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rohrer D.C., Fullerton D.S., Yoshioka K. Computer-assisted drug design // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1979. Vol. 112. P. 259–279.
2. Corey E.J., Wipke W.T. Computer assisted design of complex organic synthesis // Science. 1969. Vol. 166, October. P. 178–192.
3. Kiselyova N.N. Computer design of materials with artificial intelligence methods // Intermetallic compounds. Principles and practice / Ed. J.H. Westbrook and R.L. Fleischer. Chichester etc.: Wiley, 2002. Vol. 3. P. 811–839.
4. Kiselyova N.N. Databases and semantic networks for the inorganic materials computer design // Eng. Appl. Artificial Intelligence. 2000. N 3. P. 533–542.
5. Kiselyova N.N., Gladun V.P., Vashchenko N.D. Computational materials design using artificial intelligence methods // J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 279, N 1. P. 8–13.
6. Liu H.-L., Chen Y., Chen N.-Y. PCB method applied to material design – computer aided synthesis of BiPbSrCaCuO<sub>F</sub> superconductor // J. Chemometrics. 1994. Vol. 8. P. 439–443.
7. Chen N., Li C., Qin P. KDPAG expert system applied to materials design and manufacture // Eng. Appl. Artificial Intelligence. 1998. Vol. 11, N 5. P. 669–674.
8. Le Clair S. Innovations in materials design: Computational approach to the design/discovery of new materials // Techn. Horizons. 2000. Vol. 1. N 1. P. 20–21.
9. Луцкий В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование сплавов в тройной системе с инконгруэнтным бинарным соединением по уравнениям поверхностей ликвидуса // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71, № 2. С. 259–265.
10. Spaldin N.A., Pickett W.E. Computational design of multifunctional materials // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 176, N 2. P. 615–632.
11. Kiselyova N.N. Prediction of inorganic compounds: Experiences and perspectives // MRS Bull. 1993. Vol. 18, N 2. P. 40–43.
12. Савицкий Е.М., Девингталь Ю.В., Грибуля В.Б. О распознавании двойных диаграмм состояния металлических систем с помощью электронно-вычислительной машины // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178, № 1. С. 79–81.
13. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. М.: Наука, 1977. 192 с.
14. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б., Киселева Н.Н. и др. Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1990. 86 с.
15. Воздвиженский В.М., Фалевич В.Я. Использование метода распознавания образов на ЭВМ для определения типа диаграмм состояния двойных металлических систем // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 119–120.
16. Villars P., Brandenburg K., Berndt M. et al. Binary, ternary and quaternary compound former/nonformer prediction via Mendeleev number // J. Alloys and Compounds. 2001. Vol. 317–318. P. 26–38.
17. Pao Y.H., Meng Z., Le Clair S.R., Igelnik B. Materials discovery via topologically-correct display of reduced-dimension data // Ibid. Vol. 279, N 1. P. 22–29.
18. Pao Y.H., Zhao Y.L., Le Clair S.R., Duan B.F. Neural-network based exploration in the discovery and design of materials // IFAC Symp. on artificial intelligence in real time control "AIRT-2000". Preprints. Budapest, 2000. P. 47–52.
19. Martin S., Kirby M., Miranda R. Kernel/feature selection for support vector machines applied to materials design // Ibid. P. 29–34.



20. *Kiselyova N N* (principal investigator). Search for efficient methods of prediction of multicomponent inorganic compounds: (Final report). 2001. 46 p. (EOARD SPC-00-4014). <http://www.stormingmedia.us/74/7477/A747793.html>
21. *Киселева Н Н* Применение методов искусственного интеллекта для конструирования неорганических соединений // Перспектив материалы. 1997. № 4. С. 15–21.
22. *Kiselyova N N* Information-predicting system for the design of new materials // *J Alloys and Compounds* 1993. Vol. 197, N 2. P. 159–165.
23. *Киселева Н Н* Конструирование неорганических соединений с использованием баз данных и методов обучения ЭВМ // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. KDS-2001 "Знание–диалог–решение". СПб. СЗГЗТУ, 2001. Т. 1. С. 288–294
24. *Kiselyova N N* (principal investigator) The design of inorganic compounds Searching for new electro-optical, ferro-electric, superconducting, and semiconducting materials: (Final report). 1995. 191 p. (EOARD SPC-94-4097). <http://www.storming-media.us/45/4579/A457913.html>
25. *Kiselyova N N*. (principal investigator). Property prediction for multicomponent compounds. (Final report). 1997. 153 p. (EOARD SPC-96-4096) <http://www.storming-media.us/68/6862/A686233.html>
26. *Киселева Н Н*. Компьютерное конструирование неорганических веществ с использованием методов обучения ЭВМ // Математические методы распознавания образов (ММРО-11) Докл. 11-й Всерос. конф. М.: ВЦ РАН, 2003. С. 323–326
27. *Цирельсон В Г, Бобров М Ф, Апостолова Е С, Михайлюк А И* Лекции по квантовой химии М РХТУ, 1998. 350 с.
28. *Берсукер И Б* Строение и свойства координационных соединений Введение в теорию. Л. Химия, 1971. 312 с.
29. *Левин А А* Введение в квантовую химию твердого тела М.. Химия, 1974. 237 с.
30. *Ястребов Л И, Кацельсон А А* Основы одноэлектронной теории твердого тела М. Наука, 1981. 320 с
31. *Самсонов Г В, Прядко И Ф, Прядко Л Ф*. Электронная локализация в твердом теле М.: Наука, 1976. 338 с.
32. *Garza J, Fahlstrom C A, Vargas R* et al. Orbitals from molecular orbital and density functional theories for ionic systems // *Reviews of modern quantum chemistry*. L. etc.: World Scientific, 2002. Vol. 2. P. 1508–1536.
33. *Catti M, Dovesi R, Pavese A, Saunders V R* Elastic constants and dielectric structure of fluorite (CaF<sub>2</sub>) an *ab initio* Hartree–Fock study // *J. Phys. Condens. Matter* 1991. Vol. 3, N 23. P. 4151–4164.
34. *Valiev M, Bylaska E J, Gramada A, Weare J H* First principles molecular dynamics simulations using density-functional theory // *Reviews of modern quantum chemistry*. L. etc. World Scientific, 2002. Vol. 2. P. 1684–1734.
35. *Qteish A* Self-interaction-corrected local density approximation pseudopotential calculations of the structure phase transformations of ZnO and ZnS under high pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000. Vol. 12, N 26. P. 5639–5653.
36. *Li J, Duan C-G., Gu Z-Q., Wang D-S*. First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, and BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 57, N 12. P. 6925–6932.
37. *Chelkowsky J R, Binggeli N, Keskar N R* First principles methods for structural trends in oxides: Applications to crystalline silica // *J. Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 197, N 2. P. 137–144.
38. *Воздвиженский В М* Прогноз двойных диаграмм состояния. М.. Металлургия, 1974. 224 с.
39. *Фесенко Е Г, Филиппов В С, Куприянов М Ф* К кристаллохимии кислородсодержащих перовскитов // *Сегнетоэлектрики*. Ростов н/Д. Изд-во Рост ун-та, 1968. С. 63–108.
40. *Hill R J, Craig J R, Gibbs G V* Systematic of the spinel structure type // *Phys and Chem. Miner.* 1979. Vol. 4, N 4. P. 317–339.
41. *Iglesias J E, Steinfink H*. Crystal chemistry of AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X = S, Se, Te) compounds // *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 6, N 1. P. 119–125.
42. *Muller O, Roy R*. The major ternary structural families. В. etc.: Springer, 1974. 488 p
43. *Rabe K M, Phillips J C, Villars P, Brown I D* Global multinary structural chemistry of stable quasicrystals, high-T<sub>c</sub> ferroelectrics, and high-T<sub>c</sub> superconductors // *Phys Rev B* 1992. Vol. 45, N 14. P. 7650–7676
44. *Rabe K M* Theory and practice in the prediction of new materials // *MRS Bull* 1993. Vol. 18, N 2. P. 31–37
45. *Rabe K M* Quantum diagrams and the prediction of new materials // *J. Alloys and Compounds* 1993. Vol. 197, N 2. P. 131–135
46. *Villars P* Factors governing crystal structures // *Intermetallic compounds Principles and practice* Chichester etc.: Wiley, 1995. Vol. 1. P. 227–276
47. *Джирджис К* Структура интерметаллических соединений // *Физическое металловедение* М.: Металлургия, 1987. Т. 1. С. 548–592
48. *Даркен Л С, Гурри Р В* Физическая химия металлов М. Металлургия-дат, 1960. 583 с.
49. *Александров К С, Безносиков Б В* Перовскитоподобные кристаллы Новосибирск Наука, 1997. 216 с
50. *Pettifor D G* A chemical scale for crystal-structure maps // *J. Solid State Commun* 1984. Vol. 51, N 1. P. 31–34
51. *Haueseler H* Structure field maps for sulfides of composition AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> // *J. Solid State Chem* 1990. Vol. 86, N 2. P. 275–278
52. *Лисняк С С* Ионно-атомные расстояния в шпинелидах, кристаллохимические расчеты и прогнозирование // *Докл. АН СССР* 1991. Т. 320, № 6. С. 1405–1407.
53. *Безносиков Б В, Александров К С* Кристаллохимия и прогноз структур соединений A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> Красноярск, 1983. 44 с (Препр. / Ин-т физики им Л. В. Киренского СО АН СССР. № 243-Ф).
54. *Кугимиya К, Steinfink H* The influence of crystal radii and electronegativities on the crystallization of AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> stoichiometries // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, N 9. P. 1762–1770.
55. *Воробьев Ю П, Мень А Н, Фетисов В Б* Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983. 287 с.
56. *Fukunaga O, Fujita T* The relation between ionic radii and cell volumes in the perovskite compounds // *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 8, N 3. P. 331–338.
57. *Ramadass N* ABO<sub>3</sub>-type oxides – their structure and properties – a bird's eye view // *Mater. Sci. and Eng.* 1978. Vol. 36, N 2. P. 231–239.
58. *Goodenough J B, Kafalas J A* Exploring the A<sup>n</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> compounds // *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 6, N 4. P. 493–501.
59. *Poix P* Relation entre les parametres cristallins et les distances amion-cation des composés a structure perovskites // *Bull. Soc. fr. ceram.* 1966. N 72. P. 3–10.
60. *Poix P* Sur le sens physique du facteur de tolerance de Goldschmidt dans les oxides mixtes a structure perovskite // *C.R.Acad. Sci. C.* 1972. Vol. 274, N 6. P. 620–622.

61. Лазарев В Б, Шаньдзин И С. Получение, теоретическая устойчивость и свойства новых двойных оксидов CeRhO<sub>3</sub> и YRhO<sub>3</sub> // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 10. С. 2641–2621.
62. Roth R S. Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>-type compounds // J. Res. NBS. 1957. Vol. 58, N2. P. 75–88.
63. Yan L.-M., Zhan Q.-B., Qin P., Chen N.-Y. Study of properties of intermetallic compounds of rare earth metals by artificial neural networks // J. Rare Earths. 1994. Vol. 12, N 2. P. 102–107.
64. Chen N., Liu G., Li C. et al. Regularities of melting points and melting types of simple and complex ionic solids // J. Phys. and Chem. Solids. 1997. Vol. 58, N 5. P. 731–734.
65. Chen N., Li C., Yao S., Wang X. Regularities of melting behavior of some binary alloy phases. Pt. 2. Computerized prediction of melting points of alloy phases // J. Alloys and Compounds. 1996. Vol. 234, N 1/2. P. 130–136.
66. Chen C L Pt., Cao Y., Le Clair S R. Materials structure-property prediction using a self-architecting neural network // Ibid. 1998. Vol. 279, N 1. P. 30–38.
67. Киселева Н Н. Прогнозирование возможности образования химических соединений с применением кибернетических методов: Дис. .. канд. хим. наук. М., 1975. 178 с.
68. Чичко А Н, Соболев В Ф, Боровик Ф И. О статистическом методе моделирования межатома взаимодействия компонентов в двойных системах // Докл. АН СССР. 1990. Т. 34, № 4. С. 330–333.
69. Чичко А Н, Юркевич Н П. О факторах, определяющих взаимную растворимость компонентов в двойных системах // Изв. вузов. Чер металлургия. 1994. № 12. С. 1–3.
70. Конов А В, Закгейм А Ю, Дробот Д В, Сафонов В В. Статистическая классификация бинарных систем типа ЭСl<sub>2</sub>-TeCl<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21, № 8. С. 2205–2210.
71. Кутюлин С А, Котоков В И, Комарова С Н. Прогнозирование на электронно-вычислительной машине направления реакции синтеза и механизма твердофазных процессов как функции электронного строения компонентов и их состава // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 9. С. 2417–2420.
72. Манзанов Ю Е, Луцкий В И, Мохосоев М В. Влияние выбора системы признаков на прогноз образования соединений в системах А<sub>2</sub>МоО<sub>4</sub>-В<sub>2</sub>(МоО<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и А<sub>2</sub>МоО<sub>4</sub>-СМоО<sub>4</sub> // Докл. АН СССР. 1987. Т. 298, № 3. С. 646–649.
73. Манзанов Ю Е, Кожевникова Н М, Ермакова Е П, Мурзаханова И И. Классификационный анализ систем А<sub>2</sub>МоО<sub>4</sub>-ВМоО<sub>4</sub>-R<sub>2</sub>(МоО<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 4. С. 681–684.
74. Манзанов Ю Е, Луцкий В И, Мохосоев М В. Построение разделяющей поверхности методом потенциальных функций при прогнозе химического взаимодействия // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312, № 3. С. 652–656.
75. Guo J. Компьютерное предсказание параметров взаимодействия и диаграмм состояния двойных систем сплавов с непрерывным рядом твердых растворов // Acta met. sinica. 1999. Vol. 35, N 4. P. 427–429. На кит. яз.
76. Chen N., Lu W., Chen R. et al. Regularities of formation of ternary intermetallic compounds. Pt 1. Ternary intermetallic compounds between nontransition elements // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 289, N 1/2. P. 120–125.
77. Chen N., Lu W., Qin P. et al. Regularities of formation of ternary intermetallic compounds. Pt 2. Ternary compounds between transition elements // Ibid. P. 126–130.
78. Lu W., Chen N., Li C. et al. Regularities of formation of ternary intermetallic compounds. Pt 3. Ternary intermetallic compounds between one nontransition element and two transition elements // Ibid. P. 131–134.
79. Chen N., Chen R., Lu W. et al. Regularities of formation of ternary intermetallic compounds. Pt 4. Ternary compounds between two nontransition elements and one transition element // Ibid. Vol. 292, № 1/2. P. 129–133.
80. Киселева Н Н, Савицкий Е М. Прогнозирование новых фаз в системах АГал<sub>2</sub>-ВГал // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 12. С. 3104–3110.
81. Савицкий Е М, Девингаль Ю В, Грибуля В Б. Прогноз металлических соединений типа А<sub>3</sub>В с помощью электронно-вычислительной машины // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183, № 5. С. 1110–1112.
82. Савицкий Е М, Грибуля В Б. Опыт прогнозирования состава и свойств соединений с помощью ЭВМ // Там же. 1970. Т. 190, № 5. С. 1147–1150.
83. Гулямов Дж Х. Опыт применения алгоритмов голосования для прогнозирования двойных неорганических соединений // Распознавание образов. М.: Наука, 1973. С. 231–236.
84. Кутюлин С А, Ваишук И А, Котоков В И. Прогнозирование бинарных соединений редкоземельных элементов и их свойств с помощью ЭВМ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 2. С. 215–218.
85. Кутюлин С А, Котоков В И. Функция химического сродства и прогнозирование бинарных составов и свойств редкоземельных соединений на ЭВМ // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 4. С. 918–922.
86. Кутюлин С А, Котоков В И. Прогнозирование на ЭВМ составов соединений в тройных системах и их свойств как функции электронного строения компонентов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1389–1401.
87. Савицкий Е М, Киселева Н Н. Кибернетическое прогнозирование существования фаз состава АВХ<sub>2</sub> // Там же. № 6. С. 1101–1102.
88. Киселева Н Н, Савицкий Е М. Прогноз неорганических соединений состава АВО<sub>2</sub> с применением обучающейся ЭВМ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235, № 6. С. 1367–1370.
89. Киселева Н Н, Покровский Б И, Комиссарова Л Н, Ващенко Н Д. Моделирование образования сложных оксидов из исходных компонентов на основе кибернетического метода формирования понятий // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 4. С. 883–886.
90. Киселева Н Н, Савицкий Е М. Прогнозирование соединений состава АВГал<sub>4</sub> в галогенидных системах // Там же. 1982. Т. 27, № 11. С. 2880–2884.
91. Киселева Н Н, Савицкий Е М. Прогнозирование халькогенидных шпинелей общей формулы АВ<sub>2</sub>Х<sub>4</sub> с применением метода обучения ЭВМ // Там же. 1979. Т. 24, № 6. С. 1427–1429.
92. Савицкий Е М, Киселева Н Н, Ващенко Н Д. Применение обучающейся ЭВМ для поиска новых соединений состава АВ<sub>2</sub>Те<sub>4</sub> // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239, № 5. С. 1154–1156.
93. Киселева Н Н, Луцкий В И, Воробьева В П и др. Кибернетическое прогнозирование новых соединений в системах АО–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> // Там же. 1989. Т. 304, № 3. С. 657–660.
94. Савицкий Е М, Гладун В П, Киселева Н Н. Прогноз соединений состава А<sub>2</sub>В<sub>2</sub>О<sub>7</sub> со структурой пиррохлора // Там же. 1977. Т. 233. № 4. С. 657–660.
95. Савицкий Е М, Киселева Н Н. Поиск критериев образования химических соединений в солевых системах с применением кибернетических методов // Там же. 1983. Т. 272, № 3. С. 652–655.
96. Савицкий Е М, Грибуля В Б, Киселева Н Н. Кибернетические пути прогнозирования диаграмм состояния неорганических соединений // Физическое материаловедение в СССР. Киев: Наук. думка, 1986. С. 173–182.

97. Savitskiy E M, Gribulya V B, Kiseleva N N Cybernetic prediction of inorganic compounds and its correlation with experiment // *Crystal Res. and Technol.* 1982. Vol. 17, N 1. P. 3–17.
98. Савицкий Е М, Киселева Н Н Кибернетическое прогнозирование возможности образования и свойств химических соединений в трехкомпонентных системах // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния. М.: Наука, 1985. С. 69–73.
99. Rez J, Kiseleva N N, Kravchenko N Computerized search for new polyfunctional electronic materials // *Proc. Intern. Conf. "Electronic ceramics – production and properties"*, Riga, Apr. 30 – May 2, 1990. Riga: Univ. of Latvia, 1990 Pt 1. P. 41–46.
100. Грибуля В Б, Киселева Н Н Принципы кибернетического прогнозирования неорганических фаз // Прямые и обратные задачи химической термодинамики Новосибирск. Наука, 1987. С. 88–97.
101. Савицкий Е М, Грибуля В Б Прогноз фаз Лавеса при помощи ЭВМ // Докл. АН СССР 1972. Т. 206, № 4. С. 848–851.
102. Савицкий Е М, Грибуля В Б Прогноз двойных кристаллических фаз со структурой типа  $\text{CaCu}_2$  при помощи ЭВМ // Там же 1974. Т. 214, № 5. С. 1059–1062.
103. Савицкий Е М, Грибуля В Б К прогнозу кристаллических структур интерметаллидов методами обучения ЭВМ // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974. С. 71–76.
104. Савицкий Е М, Грибуля В Б Прогноз двойных химических соединений с кристаллической структурой типа  $\text{A15}$  при помощи ЭВМ // Докл. АН СССР 1975. Т. 223, № 6. С. 1383–1386.
105. Савицкий Е М, Грибуля В Б Прогноз двойных сигма-фаз при помощи ЭВМ // Там же Т. 220, № 5. С. 1066–1069.
106. Savitskiy E M, Gribulya V B, Kiseleva N N Application of learning computers to prediction of crystal structure types for inorganic phases // *Proc. XI Conf. on applied crystallography*, Kozubnik, Poland, Sept. 10–14, 1984. Katowice Silesian Univ.; Gliwice. Inst. of Ferrous Metallurgy, 1984. Vol. 1. P. 169–174.
107. Грибуля В Б, Савицкий Е М, Иванова Н В Кибернетический прогноз двойных фаз с кристаллической структурой типа  $\alpha\text{-Mn}$  // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 584–586.
108. Кутюлин С А, Котоков В И Прогнозирование на ЭВМ типа кристаллической структуры бинарных тугоплавких соединений на основании состава и электронного строения их компонентов // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 6. С. 2446–2450.
109. Кутюлин С А, Котоков В И, Яковлев С И Распознавание на ЭВМ типа кристаллической структуры халькогенидов редкоземельных элементов как функции электронного строения и состава компонентов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 6. С. 997–1000.
110. Zhou B, Jin S M, Shao J, Chen N Y ИМЕС – an expert system for retrieval and prediction of binary intermetallic compounds // *Acta met. sinica* B. 1989. Vol. 2, N 6. P. 428–433.
111. Tang B, Chen N Formability and crystal types of rare earth-silicon containing ternary compounds // *Trans. Nfoc.* 1993. Vol. 3, N 3. P. 17–19.
112. Chen N Y Chemical pattern recognition research in China // *Anal. chim. acta.* 1988. Vol. 210. P. 175–180.
113. Таланов В М, Фролова Л А Исследование возможности образования химических соединений со структурой шпинели методом потенциальных функций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, № 9. С. 1044–1047.
114. Таланов В М, Фролова Л А Исследование возможности образования халькогенидных шпинелей методом потенциальных функций // Там же 1981. Т. 24, № 3. С. 274–276.
115. Таланов В М, Фролова Л А Прогноз распределения катионов в шпинелях методом потенциальных функций // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 8. С. 1380–1382.
116. Савицкий Е М, Киселева Н Н Прогнозирование типа кристаллической структуры некоторых эквивалентных тройных соединений // Изв. АН СССР. Металлы. 1985, № 5. С. 182–184.
117. Киселева Н Н, Бурханов Г С Прогноз кристаллических фаз в тройных системах с элементами V группы с применением методов обучения ЭВМ // Изв. АН СССР Неорганические материалы. 1987. Т. 23, № 12. С. 2006–2011.
118. Киселева Н Н, Бурханов Г С Поиск новых тройных фаз с Al, Ga и In с использованием информационно-прогнозирующей системы // Изв. АН СССР Металлы. 1989. № 1. С. 218–221.
119. Савицкий Е М, Киселева Н Н Кибернетическое прогнозирование германидов состава  $\text{AB}_2\text{Ge}_2$  с кристаллической структурой типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  // Там же 1984. № 1. С. 191–194.
120. Киселева Н Н, Савицкий Е М Прогнозирование образования тройных силицидов со структурой типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 3. С. 489–491.
121. Киселева Н Н Прогнозирование фаз Гейслера состава  $\text{AB}_2\text{D}_2$  ( $\text{D} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$ ) // Изв. АН СССР Металлы. 1987. № 2. С. 213–215.
122. Савицкий Е М, Киселева Н Н Прогнозирование сверхпроводящих фаз Шевреля // Докл. АН СССР 1978. Т. 239, № 2. С. 405–407.
123. Киселева Н Н, Савицкий Е М Кибернетическое прогнозирование селенидных фаз Шевреля // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 5. С. 1364–1367.
124. Savitskiy E M, Gribulya V B, Kiseleva N N. On the application of cybernetic prediction systems in the search for new magnetic materials // *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 72, N 2. P. 307–315.
125. Savitskiy E M, Gribulya V B, Kiseleva N N Forecasting of superconducting compounds // *Phys. status solidi(a)* 1981. Vol. 63, № 1. P. K67–K72.
126. Savitskiy E M, Gribulya V B, Kiseleva N N Cybernetic prediction of superconducting compounds // *CALPHAD* 1979. Vol. 3, № 3. P. 171–173.
127. Луцких В И, Воробьева В П, Киселева Н Н, Смирязина Н Н Классификационный прогноз ВТСП-фаз в системах  $\text{R}_1\text{-R}_2\text{-R}_3\text{-CuO}_4$  и  $\text{A}_2\text{O}_3\text{-BF}_3$  // Оксидные соединения редких элементов: Синтез, структура и свойства. Улан-Удэ БНЦ СО РАН, 1993. С. 115–131.
128. Грибуля В Б, Киселева Н Н Прогнозирование новых неорганических фаз с использованием кибернетических методов // Новые металлургические процессы и материалы. М.: Наука, 1991. С. 256–261.
129. Киселева Н Н Прогнозирование новых соединений состава  $\text{ABF}_5$  // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42, № 6. С. 896–899.
130. Киселева Н Н, Ващенко Н Д, Гладун В П и др. Прогнозирование неорганических соединений, перспективных для поиска новых электрооптических материалов // Перспектив. материалы. 1998. № 3. С. 28–32.
131. Kiseleva N N, Le Clair S R, Gladun V P, Vashchenko N D Application of pyramidal networks to the search for new electro-optical inorganic materials // IFAC Symp. on artificial intelligence in real time control "AIRTC-2000". Preprints. Budapest, 2000. P. 35–40.

132. *Kiselyova N.N.* Application of artificial intelligence to predict inorganic compounds promising for the search of new materials of electronics // Искусственный интеллект. 1999. N 2. С. 371–377.
133. *Савицкий Е.М., Девингталь Ю.В., Грибуля В.Б.* Распознавание типа реакций образования и оценка интервала гомогенности металлических фаз при помощи ЭВМ // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 3. С. 561–563.
134. *Кутюлин С.А., Котлевская Н.Л., Комарова С.Н., Генева Т.Н.* Прогнозирование на ЭВМ области и параметров расслаивания в бинарных системах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии как функции электронного строения компонентов // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54, № 9. С. 2300–2303.
135. *Кутюлин С.А., Котюков В.И.* Прогнозирование на электронно-вычислительной машине типа реакции кристаллизации бинарных соединений на основании электронного строения компонентов // Там же. 1979. Т. 53, № 5. С. 1083–1086.
136. *Савицкий Е.М., Девингталь Ю.В., Грибуля В.Б.* Попытка прогноза температуры перехода в сверхпроводящее состояние некоторых металлических соединений с помощью ЭВМ // Сверхпроводящие сплавы и соединения. М.: Наука, 1972. С. 7–20.
137. *Грибуля В.Б., Савицкий Е.М.* Оценка с помощью ЭВМ температуры перехода в сверхпроводящее состояние двойных соединений типа A15 // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 2. С. 316–319.
138. *Савицкий Е.М., Киселева Н.Н., Шкатова Т.М.* Кибернетико-статистический подход к поиску веществ с заданными свойствами // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 2. С. 235–238.
139. *Pijpers F.W., Vertogen G.* Can superconductivity be predicted with the aid of pattern recognition techniques // J. Phys. 1982. Vol. 43, N 1. P. 97–106.
140. *Савицкий Е.М., Грибуля В.Б.* Прогнозирование тугоплавких соединений в двойных системах при помощи ЭВМ // Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М.: Наука, 1973. С. 3–10.
141. *Савицкий Е.М., Шелест А.Е., Грибуля В.Б.* Статистическая оценка и анализ прогноза температуры плавления тугоплавких соединений // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974. С. 101–110.
142. *Li C., Li M., Tang B.* et al. Pattern recognition applied to heat of mixing of liquid alloys // Trans. Nfsoc. 1994. Vol. 4, N 1. P. 37–38.
143. *Кутюлин С.А., Фролов Ю.А.* Прогнозирование на ЭВМ критерия каталитической активности разложения перекиси водорода как функции электронного строения компонентов // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 4. С. 1003–1006.
144. *Кутюлин С.А., Комарова С.Н., Фролов Ю.А.* Прогнозирование на ЭВМ типа дефектов, их концентрации и энергетики дефектообразования несовершенных кристаллов тугоплавких соединений как функции электронного строения и состава компонентов // Там же. С. 996–999.
145. *Jackson A.G., Le Clair S.R., Ohmer M.C.* et al. Rough sets applied to materials data // Acta mater. 1996. Vol. 44, N 11. P. 4475–4484.
146. *Jackson A.G., Pawlak Z., Le Clair S.R.* Rough sets applied to the discovery of materials knowledge // J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 279, N 1. P. 14–21.
147. *Thaler S.L.* Predicting ultra-hard binary compounds via cascades auto- and hetero-associative neural networks // Ibid. P. 47–59.
148. *Гуляев Б.Б., Павленко Л.Ф.* Моделирование поиска легирующих комплексов сплавов // Автоматика и телемеханика. 1973. № 1. С. 131–134.
149. *Чичко А.Н., Рафальский И.И.* О классификации структуры эвтектик сплавов на основе системы Al–Si с помощью ЭВМ // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1992. Т. 28, № 8. С. 1640–1645.
150. *Ленович А.С.* Алгоритм распознавания влияния элементов химического состава на механические свойства стали // Кибернетика. 1974. № 3. С. 142–144.
151. *Белозерских В.А., Добротворский А.М.* Применение математических методов теории распознавания образов для прогнозирования свойств сплавов // Химия и физика твердого тела. Черкассы, 1981. С. 122–129. Дсп. в НИИТЭХИМ, № 870ХНД80.
152. *Kusiak J., Pietrzyk M.* Artificial intelligence approach to the internal variable-based rheological model for steels // Proc. 2nd Intern. conf. on intelligent processing and manufacturing of materials (IPMM'99). Honolulu, 1999. Vol. 2. P. 773–778.
153. *Landrum G.A., Genin H.* Application of machine-learning methods to solid-state chemistry: Ferromagnetism in transition metal alloys // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 176, № 2. P. 587–593.
154. *Джурс П., Айзенгауэр Т.* Распознавание образов в химии. М.: Мир, 1977. 230 с.
155. *Эляшберг М.Е.* Экспертные системы для установления структуры органических молекул спектральными методами // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 7. С. 579–603.
156. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1990/corey-lecture.pdf>
157. *Девингталь Ю.В.* Кодирование объектов при использовании разделяющей гиперплоскости для их классификации // Изв. АН СССР. Техн. кибернетика. 1971. № 3. С. 139–147.
158. *Девингталь Ю.В.* Об оптимальном кодировании объектов при классификации их методами распознавания образов // Там же. 1968. № 1. С. 162–169.
159. *Киселева Н.Н., Покровский Б.И., Ващенко Н.Д.* Применение кибернетической системы формирования понятий для прогноза образования сложных химических соединений // Планирование и автоматизация эксперимента в научных исследованиях. М.: Сов. радио, 1974. С. 308–315.
160. *Гладун В.П.* Эвристический поиск в сложных средах. Киев: Наук. думка, 1977. 166 с.
161. *Igelnik B., Pao Y.-H., Le Clair S.R., Shen C.Y.* The ensemble approach to neural-network learning and generalization // IEEE Trans. Neural Networks. 1999. Vol. 10, N 1. P. 19–30.
162. *Глебов М.Б., Галушкин А.И.* Применение нейронных сетей в химии и химической технологии // Нейрокомпьютеры: Разработка, применение. 2003. № 3/4. С. 66–107.
163. *Гальберштам Н.М., Баскин И.Н., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.* Нейронные сети как метод поиска зависимостей структура-свойство органических соединений // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 706–727.
164. *Гладун В.П.* Процессы формирования новых знаний. София: СД “Педагог 6”, 1995. 192 с.
165. *Гладун В.П.* Партнерство с компьютером. Киев: Port-Royal, 2000. 119 с.
166. *Величко В.Ю.* Решения аналитических задач в дискретных средах методом вывода по аналогии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев, 2004. 19 с.
167. *Гладун В.П.* Растущие пирамидальные сети // Новости искусств. интеллекта. 2004. № 1. С. 30–40.
168. <http://www.crystalimpact.com/pauling>

- 169 Земсков В С, Киселева Н Н, Петухов В В и др Банк данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем // Изв вузов Материалы электронной техники 1998 № 3 С 17–23
- 170 Христофоров Ю И, Хорбенко В В, Киселева Н Н и др База данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем с доступом из Интернет // Там же 2001 № 4 С 50–55
- 171 Земсков В С, Киселева Н Н, Киселев Н Н и др Банк данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем “ДИАГРАММА” // Изв РАН Неорган материалы 1995 Т 31 № 9 С 1198–1203
- 172 Кравченко Н В, Бурханов Г С, Киселева Н Н и др Банк данных по свойствам кристаллов для управления лазерным излучением // Изв АН СССР Неорган материалы 1991 Т 27, № 1 С 164–165
- 173 Юдина Н В, Петухов В В, Черемушкин Е А и др Банк данных по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ // Кристаллография 1996 Т 41, № 2 С 490–495
- 174 Десятьев Ю И, Подбельский В В, Киселева Н Н и др База данных по свойствам кристаллов акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ, доступная из Интернет // Изв вузов Материалы электронной техники 1999 № 3 С 35–40
- 175 Белокурова И Н, Дударев В А, Земсков В С и др Базы данных по материалам для электроники, доступные пользователям Интернета // Информац общество 2001 № 5 С 24–27
- 176 Киселева Н Н, Прокошев И В, Дударев В А и др Система баз данных по материалам для электроники в сети Интернет // Изв РАН Неорган материалы 2004 Т 42, № 3 С 380–384
- 177 Belsky A, Hellenbrandt M, Karen V L, Luksch P New developments in the inorganic crystal structure database (ICSD) Accessibility in support of materials research and design // Acta crystallogr B 2002 Vol 58, N 3 P 364–369
- 178 Wood G H, Rodgers J R, Gough S R, Villars P CRYSTMET – The NRCC metals crystallographic data file // J Res NIST 1996 Vol 101, N 3 P 205–215
- 179 <http://webrech.fiz-karlsruhe.de/CATALOG/newcryst.html>
- 180 <http://www.nist.gov/srd/nist3.htm>
- 181 <http://www.nist.gov/srd/nist15.htm>
- 182 Carr M J, Chambers W F, Melgaard D et al NIST (Sandia) ICDD electron diffraction database A database for phase identification by electron diffraction // J Res NIST 1989 Vol 94, N 1 P 15–20
- 183 Tomaszewski P E Structural phase transitions in crystals I Database // Phase Transit 1992 Vol 38, N 3 P 127–220
- 184 <http://www.codata.org/databases/Materials.html>
- 185 Faber J, Fawcett T The powder diffraction file Present and future // Acta crystallogr B 2002 Vol 58, N 3 P 325–332
- 186 <http://www.cryst.edu/es/icsdb/about.html>
- 187 Титов В А, Косяков В И, Кузнецов Ф А Об организации информационного обеспечения работ по термодинамическому моделированию процессов технологии твердотельных устройств // Проблемы электронного материаловедения Новосибирск Наука, 1986 С 8–16
- 188 Земсков В С, Кузнецов Ф А, Уфимцев В Б Банки данных по полупроводниковым и другим материалам электронной техники и процессам их получения // Изв вузов Материалы электронной техники 1998 № 3 С 13–16
- 189 Магарилл С А, Борисов С В, Подберезская Н В и др Кристаллические структуры неорганических веществ – база количественных данных Принципы построения и опыт эксплуатации // Журн структур химии 1995 Т 36, № 3 С 559–563
- 190 Вертопрахов В Н, Доленко Т Н, Кучумов Б М Фактография в электронном материаловедении Новосибирск Наука, 1988 101 с
- 191 Allen F H, Davies J E, Galloy J J et al The development of versions 3 and 4 of the Cambridge structural database system // J Chem Inform and Comput Sci 1991 Vol 31, N 2 P 187–204
- 192 Гураич Л В ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн АН СССР 1983 № 3 С 54–65
- 193 Девятых Г Г, Ковалев И Д, Крылов В А и др Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы” // Изв вузов Материалы электронной техники 1998 № 3 С 44–51
- 194 Cheynet B THERMODATA an integrated thermodynamic and inorganic physico-chemical information system // CODATA Bull 1985 N 58 P 18–22
- 195 <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/midata/sgsub.html>
- 196 <http://www.nist.gov/srd/nist31.htm>
- 197 <http://webrech.fiz-karlsruhe.de/webrech/DBSS/trcthermoss.html>
- 198 [http://ultra.ippe.obninsk.ru/8097/nea\\_databank/dbsurvey.htm](http://ultra.ippe.obninsk.ru/8097/nea_databank/dbsurvey.htm)
- 199 <http://www.nist.gov/srd/nist12.htm>
- 200 <http://www.cas.org/ONLINE/DBSS/jcstepluss.html>
- 201 Westhaus U, Droge T, Sass R DETHERM – a thermophysical property database // Fluid Phase Equil 1999 N 158/160 P 429–435
- 202 Buck E, Frankl E M Gaps in the pure component experimental physical property data base // Chem Eng Progr 1984 Vol 80, N 3 P 82–87
- 203 Palmer D A DIPPR – an improbable success // AIChE Symp Ser 1990 Vol 86, N 275 P 1–4
- 204 <http://www.nist.gov/srd/nist17.htm>
- 205 <http://properties.nist.gov/fluidscf/semiprop/>
- 206 Ho C Y, Li H H Numerical databases on materials property data at CINDAS/Purdue University // J Chem Inform and Comput Sci 1993 Vol 33, N 1 P 36–45
- 207 <http://cindasdata.com/>
- 208 Трусов Б Г, Стрельцов Ф Н, Огнивов В В Использование автоматизированной системы термодинамических расчетов в технологических исследованиях // III Всесоюз конф по пробл получения и использования в народном хозяйстве данных о свойствах материалов и веществ, 25–27 авг 1987 г М Изд-во стандартов, 1987 С 185–187
- 209 Spencer P J Development of thermodynamic databases and their relevance for the solution of technical problems // Ztschr Metallk 1996 Bd 87, H 7 S 535–539
- 210 Dinsdale A T SGTE data for pure elements // CALPHAD 1991 Vol 15, N 4 P 317–425
- 211 Andersson J-O, Jansson B, Sundman B THERMO-CALC a data bank for equilibria and phase diagram calculations // CODATA Bull 1985 N 58 P 31–35
- 212 Klotter M Gmelin-Online-Datensystem Ablauf der dezentralen Datenerfassung fur das Gmelin-Online-System von der Diskette zur Datenbank // Software-Entwickl Chem 1 Proc Workshops Comput Chem, Hochfilzen (Tirol), 19–21 Nov, 1986 B etc, 1987 P 99–102
- 213 [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd)
- 214 Vogt J, Mez-Starck B, Vogt N, Hutter W MOGADOC – a database for gas-phase molecular spectroscopy and structure // J Mol Struct 1999 Vol 485/486, N 1 P 249–254

- 215 [http://www.kbk-sdi.com/sdisp/nei/ppds\\_window/PPDS\\_Window\\_Iss6.pdf](http://www.kbk-sdi.com/sdisp/nei/ppds_window/PPDS_Window_Iss6.pdf)
216. Asada Y, Nakada E, Yokokawa T et al. Database for materials design of multi-layered superconductors // J. Mater Sci Soc Jap 1988 Vol 24, N 4. P 199–203.
217. NIST/NRIM high temperature superconductors database: Version 2.0, Standard reference data program / National Institute of Standards and Technology Gaithersburg (MD).
218. Chen H, Iwata S Data analysis by a data system on high-Tc superconducting materials // Mater. System. 1993. Vol. 12. P. 63–70.
- 219 <http://www.cas.org/ONLINE/DBSS/asmdata.htm>
220. <http://www.cas.org/ONLINE/DBSS/copperdata.htm>
221. <http://www.bus.iastate.edu/mennecke/server/courses/RICDBSpecifications.htm>
222. Xu L, Li G, Wang S et al. CIAC comprehensive information system of rare earths // J. Chem Inform. and Comput. Sci. 1991. Vol 31, N 3. P. 375–380.
223. <http://theorie.physik.uni-wuerzburg.de/webrech/DBSS/mdfss.html>
224. Nakanomoto T, Akiyama Y, Itoh T, et al. Factual database on amorphous materials // Sci. Rep. Res. Inst Tohoku Univ. 1992. Vol. 37, N 2. P 228–236.
225. Морозов Е Г, Ратнер И М, Авербух В М и др. Реализация банка данных по люминофорам на персональном компьютере // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1993. Т. 29, № 10. С. 1332–1337.
- 226 <http://www.uni-konstanz.de/ZE/Bib/stn/nistcera.htm>
227. Van Hove M A, Hermann K, Watson P R The NIST surface structure database – SSD version 4 // Acta crystallogr B 2002 Vol 58, N 3. P 338–342.
228. Fokin L, Popov V, Kalashnikov A, et al. Joint Russian and Bulgarian Academies of Sciences database of intermolecular potentials and diffusion coefficients for components of the CVD processes in microelectronics // Intern J Thermophys 2001 Vol. 22, N 5 P 1497–1506.
229. Акчурич Р Х, Берлинер Л Б. Информационно-расчетная система для компьютерного моделирования процессов жидкофазной эпитаксии // Изв вузов. Материалы электронной техники. 1998 № 2. С. 51–56.
230. Drago V J, Kaufman J G Technical features of the chemical and materials property data network services on STN international // J. Chem. Inform. and Comput. Sci 1993. Vol 33, N 1. P. 46–51.
231. 10 years STN International. Databases in science and technology. Karlsruhe: STN Service Center Europe, 1993 45 p.
232. Mishima Y, Ishino S, Iwata S An approach to information processing of phase diagrams // Mater. Sci. and Eng. 1973. Vol. 11 N 3. P 163–176.
233. Голикова М С, Бурханов Г С, Киселева Н Н и др. Банк данных по свойствам акустооптических кристаллов неорганических соединений // Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1989 Т. 25, № 4. С. 700–701.
234. Савицкий Е М, Киселева Н Н, Пищик Б Н и др. Разработка автоматизированного банка данных по свойствам тройных неорганических фаз // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279, № 3. С. 627–629.
235. Киселева Н Н, Кравченко Н В Банк данных по свойствам тройных неорганических соединений как основа для компьютерного конструирования новых веществ // Журн. неорган. химии. 1992 Т. 37, № 3. С. 698–702.
236. Киселева Н Н, Кравченко Н В, Петухов В В Банк данных по свойствам тройных неорганических соединений (вариант для IBM PC) // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1996. Т. 32, № 5. С. 636–640.
237. Japan's first move towards collaborative ventures // III-Vs Rev. Adv. Semicond. Mag. 2003. Vol. 16, № 8. P. 6.
238. Heltzer S R NIST/EPA/MSDC mass spectral database, PC version 3.0 // J. Chem. Inf. and Comput. Sci. 1991. Vol. 31, N 2. P. 352–354.
239. Ansara I Generation et application des bases de donnees thermochimiques // Entropie 1991. Vol. 27, N 161. P. 74–79
240. Чичагов А В, Белоножко А Б, Лопатин А Л и др. Информационно-вычислительная система по кристаллическим данным минералов (Минкрист) // Кристаллография 1990. Т. 35, № 3. С. 610–616
241. Villars P, Berndt M, Brandenburg K et al. The Pauling File, binaries edition // J. Alloys and Compounds 2004 Vol. 367, N 1/2 P 293–297
242. Gaune-Escard M, Bros J-P, Fouque Y, et al. THERMOSALT, une banque de donnees thermodynamiques coherentes pour les melanges de sels fondues // Metaux. 1988 Vol. 64, N 753/754. P. 208–210
243. Ковач Э А, Лосев С А, Сергиевская А Л Опыт создания автоматизированной системы научных исследований в области физико-химической газодинамики (система АВОГАДРО) // Изв РАН Металлы. 1993. № 4. С. 70–77
244. Кузнецова Л А, Пазюк Е А, Столярков А В Банк данных РАДЭН Радиационные и энергетические характеристики двухатомных молекул // Химия М · Изд-во МГУ, 1994 С. 53–59
245. Ohnuma I, Lu X J, Ohtani H, Ishida K Thermodynamic database for phase diagrams of micro-soldering alloys // J. Electron. Mater. 1999 Vol 28, N 11 P 1164–1171
246. Lu X J, Ohnuma I, Wang C P et al Thermodynamic database on micro-solders and copper-based alloy systems // Ibid 2003. Vol. 32, N 11 P 1265–1272
247. Zahra A M, Zahra C Y, Castanet R et al A databank for thermophysical properties of light metals alloys // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38, N 4. P. 781–788.
248. Informationszentrum fur Werkstoffanwendung // Werkst und Korros. 1994 Bd 45, N 4 P 253
249. Dromiou C, Fromageau R Hydrogen-data: Numerical and factual data bank about hydrogen-material interaction // Водородная обработка материалов Сб. информ. материалов I Междунар конф “ВОМ-95”, Донецк, 20–22 сент 1995 г Донецк, 1995. С. 11.
250. Сенов О В, Соловьев В А Разработка банка оцененных данных по физическим свойствам перспективных сталей и сплавов ядерной энергетики. Обнинск, 1992 (Препр. Физ.-энергет. ин-т; № 2246).
251. Киселев Н Н. Система управления реляционными базами данных ДАТАРЕАЛ-1810 // Управляющие системы и машины 1991, № 6 С. 105–109
252. Тихомиров Ю Microsoft SQL Server 7.0: Мощнейшая система управления реляционными базами данных. СПб: БХВ-Петербург, 2001. 702 с
253. Хиллаер С, Мизик Д Программирование Active Server Pages М · Русская редакция, 1999. 277 с.
254. Дунаев С Б Доступ к БД и техника работы в сети: Практические примеры современного программирования М.: Диалог МИФИ, 2000. 416 с.
255. Фролов А В, Фролов Г В Базы данных в Интернете: Практическое руководство по созданию Web-приложений с базами данных. М.: Русская редакция, 2000 416 с.
256. Уфимцев В Б, Лобанов А А Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов М.: Металлургия, 1981. 215 с.
257. Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. 319 с.
258. Горелик С С, Дашевский М Я Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 574 с

- 259 Глазов В М , Земсков В С Физико-химические основы легирования полупроводников М Наука, 1967 371 с
- 260 Зломанов В П , Новоселова А В Р-Т-х диаграммы состояния систем металл-халькоген М Наука, 1987 208 с
- 261 Абрикосов Н Х , Банкина В Ф , Порецкая Л В и др Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М Наука, 1975 219 с
- 262 Шелимова Л Е , Томашик В Н , Грыцив В И Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении Системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb М Наука, 1991 368 с
- 263 Твердые растворы в полупроводниковых системах Справочник / Отв ред В С Земсков М Наука, 1978 197 с
- 264 Лазарев В Б , Киш Э Э , Переш Е Ю , Семрад Е Е Сложные халькогениды в системах  $A^I-V^{III}C^VI$  М Metallurgia, 1993 240 с
- 265 Глазов В М , Павлова Л М Химическая термодинамика и фазовые равновесия М Metallurgia, 1988 336 с
- 266 Физико-химические свойства полупроводниковых веществ (справочник) / Под ред А В Новоселовой и В Б Лазарева М Наука, 1979 339 с
- 267 Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ (Справочник) М Изд-во стандартов, 1973 208 с
- 268 Лазарев В Б , Беруль С И , Салов А В Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I-V^V-C^VI$  М Наука, 1982 148 с
- 269 Landolt-Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology New Ser Group III Crystal and solid state physics Vol 17 Semiconductors Subv f Physics of non-tetrahedrally bonded elements and binary compounds II В etc Springer, 1983 562 p
- 270 Косяков В И , Сурков Н В Способы обработки и хранения информации о фазовых диаграммах // Геология и геофизика 1998 Т 39, № 9 С 1192–1209
- 271 Масленков С Б , Удовский А Л Банки данных по диаграммам состояний металлических систем Современное состояние, проблемы, перспективы их развития и применения // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния М Наука, 1985 С 77–87
- 272 Nash P Computer representation of phase diagrams // Bull Alloy Phase Diagr 1984 Vol 5, N 1 P 5–9
- 273 Кауфман Л , Бернштейн Х Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ М Мир, 1972 326 с
- 274 Новик Ф С , Кожевников И Ю , Гулятий И И Банки данных по диаграммам состояния в автоматизированных системах научных исследований // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния М Наука, 1985 С 87–93
- 275 Murrey I , Orser I Interactive computer graphics for storing of phase diagram // Bull Alloy Phase Diagr 1980 Vol 1, N 1 P 19–31
- 276 Дегтярев С А , Воронин Г Ф Применение сплайнов в термодинамике растворов // Математические проблемы фазовых равновесий Новосибирск Наука, 1983 С 53–83
- 277 Косяков В И , Малахов Д В Принципы свертки и хранения информации о фазовых диаграммах // Прямые и обратные задачи химической термодинамики Новосибирск Наука, 1987 С 73–80
- 278 Луцкий В И , Воробьева В П , Сумкина О Г Моделирование фазовых диаграмм четверных систем Новосибирск Наука, 1992 199 с
- 279 Малахов Д В , Зыкин С В , Косяков В И Согласование данных по фазовым равновесиям I Основы метода // Журн физ химии 1989 Т 63, № 2 С 329–333
- 280 Малахов Д В , Косяков В И , Зыкин С В Согласование данных по фазовым равновесиям II Участок ликвидуса системы  $RbNO_3-Sr(NO_3)_2$  // Там же С 525–527
- 281 Воронин Г Ф , Дегтярев С А Расчет термодинамических свойств сплава по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний III Сплавы сурьмы с теллуром // Там же 1981 Т 55, № 7 С 1685–1691
- 282 Мержанов И А Расчет самосогласованных термодинамических данных для бинарных систем // Там же 1985 Т 59, № 4 С 870–873
- 283 Мержанов И А , Горячева В И , Гейдерих В А Оптимизация данных по термодинамическим свойствам и фазовой диаграмме системы олово-теллур // Вестн МГУ Сер 2, Химия 1988 Т 29, № 5 С 471–474
- 284 Lukas H L , Hennig E T , Zimmermann V Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data // CALPHAD 1977 Vol 1, N 3 P 225–236
- 285 Чижевская С Н , Шелимова Л Е , Земсков В С и др Критическая оценка и согласование данных по фазовой диаграмме системы Bi-Te // Изв РАН Неорган материалы 1994 Т 30, № 1 С 3–11
- 286 Чижевская С Н , Шелимова Л Е , Зайцева И А Критическая оценка и согласование данных по диаграмме состояния Bi-Se // Там же № 11 С 1379–1387
- 287 Кузнецов В Л Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // Там же 1996 Т 32, № 3 С 261–272
- 288 Стрельникова И А , Шелимова Л Е , Косяков В И Критическая оценка и согласование данных по диаграмме состояния системы In-Sb // Там же 1994 Т 30, № 4 С 467–473
- 289 Акустические кристаллы Справочник / А А Блистанов, В С Бондаренко, В В Чкалова и др , Под ред М П Шаскольской М Наука, 1982 632 с
- 290 Справочник по физическим величинам / Под ред И С Григорьева и Е З Мейлихова М Энергоатомиздат, 1991 1232 с
- 291 Гурзадян Г Г , Дмитриев В Г , Ликогосян Д Н Нелинейнооптические кристаллы Свойства и применение в квантовой электронике Справочник М Радио и связь, 1991 160 с
- 292 Nikogosyan D N Properties of optical and laser-related materials A handbook Chichester etc Wiley, 1997 594 p
- 293 Маглич Л Н , Молчанов В Я Акустооптические устройства и их применение М Сов радио, 1978 112 с
- 294 Воронкова Е М , Гречушиников Б Н , Дистлер Г И , Петрова И П Оптические материалы для инфракрасной техники М Наука, 1965 335 с
- 295 Блистанов А А Кристаллы квантовой и нелинейной оптики М МИСиС, 2000 431 с
- 296 Рез И С , Поплавко Ю М Диэлектрики Основные свойства и применения в электронике М Радио и связь, 1989 288 с
- 297 Иванова Л А , Веневцев Ю Н Научно-технический прогноз в области сегнетоэлектриков (Сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические и родственные им соединения) М НИИТЭХИМ, 1983 99 с (Обзор информ Сер Науч -техн прогнозы в обл физ -хим исслед )

298. Рез И.С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью // Успехи физ. наук. 1967. Т.93. С. 633–674.
299. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники. М.: Сов. радио, 1972. 384 с.
300. Spenser E.G., Lenzo P. V., Ballman A.A. Dielectric materials for electrooptic, elastooptic and ultrasonic device applications // Proc. IEEE. 1967. Vol. 55. P. 2074–2108.
301. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Ser. Group. III. Crystal and solid state physics. Vol. 9. Suppl. and extension to vol. 3. Ferro- and antiferroelectric substances. B. etc.: Springer, 1975. 496 p.
302. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Ser. Group. III. Crystal and solid state physics. Vol. 11. Revised and extended edition of volumes III/1 and III/2. Elastic, piezoelectric, pyroelectric, electrooptic constants, and nonlinear susceptibility of crystals. B. etc.: Springer, 1979. 854 p.
303. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Ser. Group. III. Crystal and solid state physics. Vol. 16. Revised and extended edition of volumes III/3 and III/9. Ferroelectrics and related substances. sub-volume b. Non oxides. B. etc.: Springer, 1982. 792 p.
304. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Ser. Group. III. Crystal and solid state physics. Vol. 18. Suppl. to vol. III/11. Elastic, piezoelectric, pyroelectric, piezooptic, electrooptic constants, and nonlinear dielectric susceptibilities of crystals. B. etc.: Springer, 1984. 559 p.
305. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Ser. Group. III. Crystal and solid state physics. Vol. 28. Suppl. and extension to vol. III/16. Ferroelectric and related substances, Subvolume b. Non-oxides. B. etc.: Springer, 1990. 833 p.
306. Ярич А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 616 с.
307. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. М.: Мир, 1984. 621 с.
308. Мамаев Е. SQL Server 2000 в подлиннике. СПб: BHV Санкт-Петербург, 1998. 1280 с.
309. <http://www.microsoft.com/data/ado/>.
310. <http://www.borland.ru/cbuilder/>.
311. Антекар И.Л., Каменецкая Д.С. Расчет диаграмм состояния // Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлургических систем. М.: Наука, 1969. С. 58–68.
312. Симак С.И., Рубан А.В., Веклюв Ю.Х., Удальский А.Л. Расчеты из первых принципов и по методике CALPHAD термодинамических, теплофизических свойств и фазовых равновесий системы Ni–W // Докл. РАН. 1994. Т. 335, № 5. С. 573–575.
313. Математические методы в экономике и международных отношениях. Вып. 2. М.: ИМЭМО АН СССР, 1973. 315 с.
314. Villars P., Cenzual K., Daams J. et al. Data-driven atomic environment prediction for binaries using the Mendeleev number. Pt. 1. Composition AB // J. Alloys and Compounds. 2004. Vol. 367, N 1/2. P. 167–175.
315. Исупов В.А. Геометрический критерий структуры типа пирохлора // Кристаллография. 1958. Т. 3, № 1. С. 99–100.
316. Сыч А.М., Кабанова М.И., Гарбуз В.В. и др. Синтез соединений  $\text{KLnSb}_2\text{O}_7$  и область существования фаз  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  со структурой веберита // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 9. С. 1538–1542.
317. Сыч А.М., Титов Ю.А. Область существования фаз со слоистой перовскитоподобной структурой состава  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 6. С. 1551–1554.
318. Лонатин С.С., Аверьянова Л.Н., Беляев И.Н. Влияние ионных радиусов и электроотрицательностей атомов на тип кристаллической структуры соединений состава  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Там же. 1985. Т. 30, № 4. С. 867–872.
319. Burdett J.K., Price G.D., Price S.L. Factors influencing solid-state structure an analysis using pseudopotential radii structural maps // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24, N 6. P. 2903–2913.
320. Чернер Я.Е., Гегузина Г.А., Фесенко Е.Г. Области стабильности соединений со структурой пирохлора // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 2. С. 287–291.
321. Чернер Я.Е., Фесенко Е.Г. Систематика сложных окислов со структурой типа пирохлора // Рост. гос. ун-т. Ростов н/Д, 1976. 13 с. Деп. в ВИНТИ, № 1182-76. Деп.
322. Дударева А.Г., Молодкин А.К., Ловецкая Г.А. К вопросу о предсказании образования соединений в системах  $\text{GaG}_3\text{-Mg}_n$  и  $\text{InG}_3\text{-Mg}_n$ , где  $G\text{-Cl, Br, I}$  // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33, № 6. С. 1613–1615.
323. Чиканов В.Н., Чиканов Н.Д. Взаимосвязь двойных хлоридных систем // Там же. 1999. Т. 44, № 12. С. 2077–2080.
324. Безносиков Б.В. Закономерности образования структур  $\text{ABCX}_4$ . III. Кристаллы типов  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Красноярск, 1990. 32 с. (Препр. Ин-т физики им. Л.В. Киренского СО АН СССР; № 655Ф).
325. Загоруйко Н.Г. Прикладные методы анализа данных и знаний. Новосибирск: Ин-т математики СО РАН, 1999. 269 с.
326. Дюк В., Самойленко А. Data mining: Учебный курс. СПб.: Питер, 2001. 368 с.
327. Розенблатт Ф. Принципы нейродинамики. М.: Мир, 1965. 480 с.
328. Аркадьев А.Г., Браверман Э.М. Обучение машины классификации объектов. М.: Наука, 1971. 220 с.
329. Дорофеев А.А. Алгоритмы автоматической классификации // Автоматика и телемеханика. 1971, № 12. С. 78–122.
330. Дорофеев А.А. Обучение машины распознаванию образов без поощрения // Вопросы технической кибернетики. М.: Наука, 1966. С. 102–115.
331. Фу К. Последовательные методы в распознавании образов и обучении машин. М.: Наука, 1971. 256 с.
332. Нильсон Н. Обучающиеся машины. М.: Мир, 1967. 180 с.
333. Фомин В.Н. Математическая теория обучаемых опознающих систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. 235 с.
334. Айзерман М.А., Браверман Э.М., Розоноэр Л.И. Метод потенциальных функций в теории обучения машин. М.: Наука, 1970. 384 с.
335. Лбов Г.С., Старцева Н.Г. Логические решающие функции и вопросы статистической устойчивости решений. Новосибирск: Ин-т математики СО РАН, 1999. 211 с.
336. Лбов Г.С. Методы обработки разнотипных экспериментальных данных. Новосибирск: Наука, 1981. 160 с.
337. Вапник В.Н., Червоненкис А.Я. Теория распознавания образов. М.: Наука, 1974. 415 с.
338. Барабаш Ю.Л., Варский Б.В., Зиновьев В.Т. и др. Вопросы статистической теории распознавания. М.: Сов. радио, 1967. 400 с.



- 339 Головкин Б А Машинное распознавание и линейное программирование М Сов радио, 1973 99 с
- 340 Тяхтин В С Теория автоматического опознавания и гносеология М Наука, 1976 190 с
- 341 Загоруйко Н Г Эмпирическое предсказание Новосибирск Наука, 1979 124 с
- 342 Nneddu L, Patrizi G Formal methods in pattern recognition A review // Eur J Operational Res 2000 Vol 120, N 3 P 459-495
- 343 Васильев В И Распознающие системы Справочник Киев Наук думка, 1983 422 с
- 344 Дуда Р О, Харт П Е Распознавание образов и анализ сцен М Мир, 1976 250 с
- 345 Загоруйко Н Г Методы распознавания и их применение М Сов радио, 1972 206 с
- 346 Минский М, Пейперт С Перцептроны М Мир, 1971 261 с
- 347 Ванник В Н Задача обучения распознаванию образов М Знание, 1971 60 с
- 348 Иващенко А Г Самообучающиеся системы распознавания и автоматического управления Киев Техника, 1969 391 с
- 349 Себестян Г С Процессы принятия решений при распознавании образов Киев Техника, 1965 151 с
- 350 Журавлев Ю И, Камиллов М М, Туляганов Ш Е Алгоритмы вычисления оценок и их применение Ташкент Фан, 1974 119 с
- 351 Журавлев Ю И Избранные научные труды М Магистр, 1998 417 с
- 352 Фукунага К Введение в статистическую теорию распознавания образов М Наука, 1979 367 с
- 353 Шлезингер М И О самопроизвольном различении образов // Читательские автоматы Киев Наук думка, 1965 С 24-34
- 354 Rubin J Optimal classification into groups An approach for solving the taxonomy problem // J Theor Biol 1967 Vol 15, N 1 P 103-144
- 355 Friedman H P, Rubin J On some invariant criteria for grouping data // J Amer Stat Assoc 1967 Vol 62, N 320 P 1159-1178
- 356 Браверман Э М Метод потенциальных функций в задаче обучения машины распознаванию образов без учителя // Автоматика и телемеханика 1966 Т 27, № 10 С 100-121
- 357 Цыпкин Я З, Кельманс Г К О рекуррентных алгоритмах самообучения // Изв АН СССР Техн кибернетика 1967, № 5 С 78-87
- 358 Цыпкин Я З Адаптация и обучение в автоматических системах М Наука, 1968 309 с
- 359 Хо Ю -Ц, Агравала А К Об алгоритмах классификации образов Введение и обзор // ТИИЭР 1968 Т 56, 12 С 5-19
- 360 Браверман Э М, Мучник И Б Структурные методы обработки эмпирических данных М Наука, 1983 464 с
- 361 Жуковская В М, Мучник И Б Факторный анализ в социально-экономических исследованиях М Статистика, 1976 152 с
- 362 Егисанетов Э Г Обучение распознаванию образов с помощью линейных решающих функций // Изв АН СССР Техн кибернетика 1969, № 5 С 84-93
- 363 Малиновский Л Г Классификация объектов средствами дискриминантного анализа М Наука, 1979 260 с
- 364 Уилкс С Математическая статистика М Наука, 1967 632 с
- 365 Бабу Ч С, Чжань В -Ч О методе потенциальных функций и правиле коррекции ошибки путем приращения весового вектора в распознавании образов // ТИИЭР 1969 Т 57, № 10 С 198-199
- 366 Nicoletti G M Artificial neural networks (ANN) as simulators and emulators – an analytical overview // Proc 2nd Intern Conf on intelligent processing and manufacturing of materials (IPMM'99) Honolulu, 1999 Vol 2 P 713-721
- 367 Hebb D O The organization of behavior N Y Wiley, 1949 355 p
- 368 Кохонен Т Ассоциативная память М Мир, 1980 256 с
- 369 Hopfield J J Neural networks and physical systems with coherent collective computational abilities // Proc Nat Acad Sci USA 1982 Vol 79, N 8 P 2554-2558
- 370 Амосов Н М, Байдык Т Н, Гольцев А Д и др Нейрокомпьютеры и интеллектуальные роботы Киев Наук думка, 1991 272 с
- 371 Бонгард М М Проблема узнавания М Наука, 1967 320 с
- 372 Юрков Е Ф, Нагорнов В С Нахождение эмпирической зависимости с использованием одномерных функций // Описание и распознавание объектов в системах искусственного интеллекта М Наука, 1980 С 5-15
- 373 Алексеевская М А, Переверзев-Орлов В С Проблема "двух врачей" в распознавании образов // Там же С 75-84
- 374 Гладун В П, Величко В Ю, Киселева Н Н, Москалькова Н М Вывод гипотез о составе и свойствах объектов на основе аналогии // Искусств интеллект 2000, № 1 С 44-52
- 375 Величко В Ю, Москалькова Н М Застосування виведення по аналогії для розв'язування задач комплектації // Вісн Київ ун-ту 1998 Вип 3 С 139-149
- 376 Ванник В Н Восстановление зависимостей по эмпирическим данным М Наука, 1979 447 с
- 377 Горский Д П Обобщение и познание М Мысль, 1985 208 с
- 378 Француз А Г О влиянии корреляций между признаками на их информативность для распознавания образов // Изв АН СССР Техн кибернетика 1967, № 4 С 67-70
- 379 Турбоаич И Т, Гитис В Г, Маслов В К Опознание образов М Наука, 1971 246 с
- 380 Корнеев В В, Гареев А Ф, Васютин С В, Райх В В Базы данных Интеллектуальная обработка информации М Издатель Молгачева С В, 2001 495 с
- 381 <http://www.tora-centre.ru/nscalp>
- 382 Гуляев Б Б, Павленко Л Ф Моделирование поиска легирующих комплексов сплавов // Автоматика и телемеханика 1973, № 1 С 131-134
- 383 <http://www.solutions-center.ru>
- 384 Искусственный интеллект Применение в химии / Под ред Т Пирса и Б Хови М Мир, 1988 428 с
- 385 Смоленский Г А, Леманов В В Ферриты и их техническое применение Л Наука, 1975 219 с
- 386 Крутичка С Физика ферритов и родственных им магнитных окислов Т 1 М Мир, 1976 353 с
- 387 Muller-Buschbaum Hk The crystal chemistry of AM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxometallates // J Alloys and Compounds 2003 Vol 349, N 1/2 P 49-104
- 388 Zunger A Structural stability of 495 binary compounds // Phys Rev Lett 1980 Vol 44, N 9 P 582-586
- 389 Giaquinta D M, Zur Loye H -C Structural predictions in the ABO<sub>3</sub> phase diagram // Chem Mater 1994 Vol 6, N 4 P 365-372

390. Hirschle C., Rohr C. Caesium dioxoantimonate(III), CsSbO<sub>2</sub> // Acta crystallogr. C. 1998. Vol. 54, N 9. P. 1219–1220.
391. Thackeray M.M., De Picciotto L.A., David W.I.F. et al. Structural refinement delithiated LiVO<sub>2</sub> by neutron diffraction // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 67, N 2. P. 285–290.
392. Lee Y.-S. Unique grinding effect of orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> material // Chem. Lett. 2002, N 12. P. 1228–1229.
393. Hobbie K., Hoppe R. Über Oxorhodate der Alkalimetalle: β-LiRhO<sub>2</sub> // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1986. Bd. 535, H. 4. S. 20–30.
394. Роздин И.А., Шарунов Х.Т., Плоткин С.С. и др. Синтез и свойства сложных оксидов типа MLnO<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 5. С. 863–866.
395. Greaves C., Katib S.M.A. LiBiO<sub>2</sub> model for Bi<sup>3+</sup> co-ordination in high temperature superconductors // Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, N 14. P. 902–903.
396. Scheld W., Hoppe R. Über den α-NaFeO<sub>2</sub>-Typ. Zur Kenntnis von NaCrO<sub>2</sub> und KCrO<sub>2</sub> // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1989. Bd. 568, H. 1. S. 151–156.
397. Kuo Y.B., Scheld W., Hoppe R. To the knowledge of the α-LiFeO<sub>2</sub> type: an examination of LiScO<sub>2</sub> and NaNdO<sub>2</sub> // Ztschr. Kristallogr. 1983. Bd. 164, H. 1/2. P. 121–127.
398. Schwedes B., Hoppe R. Die Kristallstruktur von NaBiO<sub>2</sub> // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1972. Bd. 391, H. 3. S. 313–322.
399. Zoche N., Jansen M. Einkristallstrukturbestimmungen an KBiO<sub>2</sub> und RbBiO<sub>2</sub> und ein Kristallchemischer Vergleich der Alkalimetallbismutate(III) vom Typ MBiO<sub>2</sub> (M = Na, K, Rb, Cs) // Ibid. 1998. Bd. 624, H. 2. S. 205–208.
400. Kohler B.U., Jansen M. Darstellung and Strukturdaten von "Delafossiten" CuMO<sub>2</sub> (M = Al, Ga, Sc, Y) // Ibid. 1986. Bd. 543, H. 12. S. 73–80.
401. Shimode M., Sasaki M., Mukaida K. Synthesis of the delafossite-type CuInO<sub>2</sub> // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151, N 1. P. 16–20.
402. Van Tendeloo G., Garlea O., Darie C. et al. The fine structure of YCuO<sub>2+x</sub> delafossite determined by synchrotron powder diffraction and electron microscopy // Ibid. 2001. Vol. 156, N 2. P. 428–436.
403. Li J., Sleight A.W. Structure of α-AgAlO<sub>2</sub> and structural systematics of tetrahedral MM'X<sub>2</sub> compounds // Ibid. 2004. Vol. 177, N 3. P. 889–894.
404. Иванова Л.А., Пополитов В.И., Белоус А.Г., Венецов Ю.Н. Диэлектрические свойства соединений типа стибитанталита в виде монокристаллов и керамики // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39, № 5. С. 1036–1040.
405. Popolitov V.I., Ivanova L.A., Stephanovitch S.Yu. Ferroelectrics ABO<sub>4</sub>: Synthesis of single crystals and ceramics; dielectric and nonlinear optical properties // Ferroelectrics. 1974. Vol. 8, N 1/2. P. 519–520.
406. Popolitov I., Lobachev A.N., Peskin V.F. Antiferroelectrics, ferroelectrics and pyroelectrics of a stibitantalite structure // Ibid. 1982. Vol. 40, N 1–2. P. 9–16.
407. Маалхасян С.С., Стефанович С.Ю., Назаренко Б.П. и др. Нелинейные оптические свойства сегнетоэлектриков со слоистой структурой Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 3. С. 518–523.
408. Захаров Н.А., Кустов Е.Ф., Лощенко В.В. и др. Нелинейные и спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с псевдоперовскитной структурой // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42, № 12. С. 2534–2538.
409. Hanawa M., Yamaura J., Muraoka Y. et al. Structural phase transition in the superconducting pyrochlore oxide Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // J. Phys. and Chem. Solids. 2002. Vol. 63, N 6/8. P. 1027–1030.
410. Subramanian M.A., Torardi C.C., Johnson D.C. et al. Ferromagnetic R<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlores (R = Dy+Lu, Y) // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 72, N 1. P. 24–30.
411. Subramanian M.A., Ramirez A.P., Kwei G.H. Colossal magnetoresistance behavior in magnetic oxides: Pyrochlore versus perovskite // Solid State Ionics. 1998. Vol. 108, N 1/4. P. 185–191.
412. Greedan J.E., Raji N.P., Subramanian M.A. Structure and magnetic properties of the pyrochlore Sc<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Solid State Commun. 1996. Vol. 99, N 6. P. 399–402.
413. Сыч А.М., Кабанова М.И., Андреева С.Г. Структурные особенности и колебательные спектры кристаллов A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> со структурой веберита // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 11. С. 2756–2760.
414. Смолин Ю.И., Шенелев Ю.Ф., Тумов А.П. Уточнение кристаллической структуры тортвейтита Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 4. С. 857–858.
415. Рез И.С. О некоторых вопросах кристаллохимии пьезоэлектриков // Там же. 1960. Т. 5, № 1. С. 63–70.
416. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Взаимосвязь строения и некоторых физических свойств двойных молибдатов (вольфраматов) одно- и двухвалентных металлов // Журн. структурн. химии. 1994. Т. 35, № 6. С. 145–157.
417. Мохосоев М.В., Цыренова Г.Д., Архинчеева С.И. и др. Двойные молибдаты и вольфраматы // Оксидные соединения редких элементов: Синтез, структура, свойства. Улан-Удэ: Ин-т естеств. наук БНЦ СО РАН, 1993. С. 3–20.
418. Антощенко А.М., Подзеев В.Г. Упругие и пьезоэлектрические свойства K<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // Физика твердого тела. 1981. Т. 23, № 8. С. 2494–2496.
419. Якушева И.Е., Киселева Н.Н. О соединениях ABCO<sub>3</sub> // VII Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл., Фрунзе, 4–6 окт. 1988. г. Фрунзе: Илим. 1988. С. 138.
420. Радауцан С.И., Бужор В.П. Физические свойства CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // Магнитные полупроводниковые шпинели типа CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 43–82.
421. Miyatani K. Magnetic semiconductors: New interpretation // Jap. J. Appl. Phys. 1980. Vol. 19, Suppl. 19–3. P. 237–247.
422. Siebentritt S. Wide gap chalcopyrites: Material properties and solar cells // The Solid Films. 2002. Vol. 403–404. P. 1–8.
423. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В. и др. Магнитные полупроводники халькогенидные шпинели. М.: Изд-во МГУ, 1981. 279 с.
424. Van Maaren N.H., Schaeffer G.M., Lotgering F.K. Superconductivity in sulpho- and selenospinel // Phys. Lett. A. 1967. Vol. 25, N 3. P. 238–239.
425. Yim W.M., Fan A.K., Stofko E.J. Preparation and properties of II–Ln<sub>2</sub>–S<sub>4</sub>, ternary sulfides // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120, N 3. P. 441–446.
426. Donohue P. C., Hanlon J.E. The synthesis and photoluminescence of M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>(S,Se)<sub>4</sub> // Ibid. 1974. Vol. 121, N 1. P. 137–142.
427. Flahaut J. Chimie crystalline des combinaisons ternaires soufrees, seleniees et tellurees formees par les elements des terres rares // Progress in the science and technology of the rare earths / Ed by Le R. Eyring. Oxford etc.: Pergamon press, 1968. Vol. 3. P. 209–283.
428. Zondy J.-J. Experimental investigation of single and twin AgGaSe<sub>2</sub> crystals for CW 10.2 μm SHG // Opt. Commun. 1995. Vol. 119, N 3/4. P. 320–326.
429. Hulliger F. Rare earth pnictides // Handbook on the physics and chemistry of rare earths / Ed. by K. Gschneidner and L. Eyring. Amsterdam; North-Holland, 1979. Vol. 4. P. 153–236.

- 430 Brabers J H J, Buschow K H J, De Boer F R Field-induced first-order antiferromagnetic-ferromagnetic transitions in  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds and their relation to the magnetostriction of the Mn sublattice // *Phys Rev* 1999. Vol. 59, N 14. P. 9314–9323
- 431 Nigam A K, Roy S B, Chaddah P Magnetoresistance in a well-annealed sample of  $\text{UCu}_2\text{Ge}_2$  // *Ibid* Vol. 60, N 5 P. 3002–3004.
- 432 Winkelmann H, Abd-Elmeguid M M, Micklitz H et al Direct observation of a magnetically ordered state in  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  under high pressure // *Ibid* P. 3324–3330
- 433 Omejec L, Ban Z Magnetic susceptibilities of  $\text{ThM}_2\text{X}_2$  compounds (M Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu; X Si and Ge) // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1971. Bd. 380, H. 1. S. 111–117.
- 434 Ballestracci R, Aster G Etude cristallographique des silicures ternaires de terres rares,  $\text{MRu}_2\text{Si}_2$  et  $\text{MPt}_2\text{Si}_2$  // *C r Acad. sci B* 1978 Vol. 286, N 10 P. B109–B112
- 435 Rossi D, Marazza R, Ferro R Ternary  $\text{RMe}_2\text{X}_2$  alloys of the rare earths with the precious metals and silicon (or germanium) // *J. Less-Common Metals*. 1979. Vol. 66, N 2 P. P17–P25.
- 436 Kranenberg C, Johrendt D, Mewis A et al. New compounds of the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type and the electronic structure of  $\text{CaM}_2\text{Ge}_2$  (M: Mn–Zn) // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 167, N 1 P. 107–112
- 437 Pfisterer M, Nagorsen G Zur Struktur ternärer Übergangsmetallarsenide // *Ztschr. Naturforsch. B* 1980 Bd. 35, H. 6. S. 703–704
- 438 Бодак О И, Гладышевский Е И Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Справочник. Львов: Вища школа, 1985. 327 с.
- 439 Hull G W, Wernick J H, Geballe T H et al. Superconductivity in the ternary intermetallics  $\text{YbPd}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$  // *Phys. Rev B*. 1981 Vol. 24, N 11 P. 6715–6718.
- 440 Marazza R, Ferro R, Rambaldi G, Zanich G. Some phases in ternary alloys of thorium and uranium with the  $\text{Al}_4\text{Ba–ThCu}_2\text{Si}_2$ -type of structure // *J. Less-Common Metals* 1977. Vol. 53, N 2. P. 193–197.
- 441 Jeitschko W, Glaum R, Boonk L Superconducting  $\text{LaRu}_2\text{P}_2$  and other alkaline earth and rare earth metal ruthenium and osmium phosphides and arsenides with  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  structure // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 69, N 1. P. 93–100.
- 442 Pearson W B. The most populous of all crystal structure types tetragonal  $\text{BaAl}_4$  structure // *Ibid* 1985 Vol. 56, N 3 P. 278–287.
- 443 Tuckle R, James R D. Magnetic and magnetomechanical properties of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  // *J Magn and Magn Mater* 1999 Vol. 195, N 3. P. 627–633.
- 444 Carbonari A W, Saxena R N, Pendl W et al. Magnetic hyperfine field in the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Y = V, Nb, Ta, Cr; Z = Al, Ga) // *Ibid*. 1996. Vol. 163, N 3. P. 313–321
- 445 Ijiri Y, DiSalvo F J, Yamane H Structural, magnetic, and electrical properties of the new ternary  $\text{CePdIn}_2$  // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122, N 1. P. 143–147.
- 446 Weht R, Pickett W E. Half-metallic ferrimagnetism in  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, N 18. P. 13006–13010.
- 447 Гладышевский Е И, Бодак О И Кристаллохимия тернарных интерметаллических соединений редкоземельных металлов // Проблемы кристаллохимии М. Наука, 1984. С. 72–101.
- 448 Abdulahad I, Zwilling M, Weiss A A cubic face-centered superstructure in the intermetallic system  $\text{Ag–Mg–X}$  (X = Ga, In) // *Ztschr. Metallk* 1971. Bd. 62, H. 3. S. 231–237.
- 449 Marazza R, Mazzone D, Riani P, Zanich G. A contribution to the crystallochemistry of ternary 1:1:1 and 1:1:2 earth intermetallic phases with Pb and Pd // *J. Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 220, N 1/2. P. 241–243
- 450 Пирсон У Кристаллохимия и физика металлов и сплавов Т 2 М Мир, 1977. 471 с.
- 451 Tobola J, Pierre J Electronic phase diagram of the  $\text{XTZ}$  (X = Fe, Co, Ni, T = Ti, V, Zr, Nb, Mn. Z = Sn, Sb) semi-Heusler compounds // *J. Alloys and Compounds* 2000. Vol. 296, N 1/2. P. 243–252.
- 452 Gao X, Woollam J A, Kirby R D et al Dielectric tensor for magneto-optic  $\text{NiMnSb}$  // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59, N 15. P. 9965–9971.
- 453 Baran S, Leciejewicz J, Stusser N et al. Magnetic properties of  $\text{PrPdSb}$  and  $\text{NdPdSb}$  compounds // *J. Phys Condens Mater*. 1996 Vol. 8, N 43. P. 8397–8405
- 454 Karla I, Pierre J, Skolozdra R V. Physical properties and giant magnetoresistance in  $\text{RNiSb}$  compounds // *J. Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 265, N 1/2 P. 42–48
- 455 Pierre J, Karla I, Kaczmarzka K Giant magnetoresistance in Heusler-type rare earth 3d semiconductors // *Physica B*. 1999 Vol. 259/261, N 1/4. P. 845–846.
- 456 Barz H, Ku H C, Meisner G P et al Ternary transition metal phosphides. High-temperature superconductors // *Acad. Sci USA Phys. Sci.* 1980. Vol. 77, N 6 P. 3132–3134
- 457 Cook B A, Harringa J L. Electrical properties of some (1,1,1) intermetallic compounds // *J Mater. Sci.* 1999 Vol. 34, N 2. P. 323–327.
- 458 Takabatake T, Sasakawa T, Kitagawa J et al Thermoelectrical properties of Ce-based Kondo semimetals and semiconductors // *Physica B*. 2003 Vol. 328, N 1. P. 53–57
- 459 Krenkel B, Tiburtius C, Schuster H U  $\text{NaCdAs}$  und  $\text{TlCdSb}$  ternäre Verbindungen mit modifizierter anti- $\text{PbCl}_2$ -Struktur // *Ztschr. Naturforsch. B* 1979 B. 34, H. 12 S. 1686–1689
- 460 Mewis A ABX-Verbindungen mit  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Struktur: Darstellung und Struktur der Verbindungen  $\text{CaCuP(As)}$ ,  $\text{SrAgP(As)}$  und  $\text{EuCuAs}$  // *Ibid*. 1978 Bd. 33, H. 9 S. 983–986
- 461 Savelsberg G, Schafer H. Ternäre Pnictide und Chalkogenide von Alkalimetallen und IB- bzw. IIB-Elementen // *Ibid* H. 4 S. 370–373.
- 462 Krambrock K, Guedes K J, Schweizer S et al. Magneto-optical and electron paramagnetic resonance investigations of  $\text{U}^{4+}$  ( $5f^2$ ) and  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) in lithium yttrium fluoride // *J Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 344, N 1/2. P. 246–250.
- 463 Ravez J Nonlinear properties of fluorides // *Inorganic solid fluorides: chemistry and physics* / Ed by P. Hagenmuller, Orlando etc.: Acad. press, 1985. P. 469–475
- 464 Babel D, Tressaud A Crystal chemistry of fluorides // *Ibid* P. 77–203
- 465 Burchard G, Rudolf W Neue Oxide  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  mit Weberit Struktur // *Ztschr anorg. und allgem Chem* 1979. Bd. 54, H. 7. S. 107–112
- 466 Gade K, Chuncholkar V S Some new weberites // *J Chem Soc Dalton Trans* 1979, N 12. P. 1959–1963.
- 467 Knop O, Demazeau G, Hagenmuller P Pyrochlores. XI. High-pressure studies of the antimonates  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A = Ca, Sr, Cd) and preparation of the weberite  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$  // *Canad. J. Chem.* 1980. Vol. 58, N 11. P. 2221–2224
- 468 Лопатин С С, Аверьянова Л Н, Беляев И Н и др. Соединения  $\text{AgLnSb}_2\text{O}_7$  со структурой веберита // *Журн. неорган. химии*. 1982. Т. 27, № 11. С. 2751–2754
- 469 Налимов В В, Чернова Н А Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
- 470 Фейнман Р Характер физических законов. М.: Наука, 1987. 160 с.
- 471 Ормонт Б Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973. 655 с.
- 472 Перишиков В И, Савинков В М Толковый словарь по информатике. М.: Финансы и статистика, 1991. 537 с.
- 473 Поспелов Г С Искусственный интеллект – основа новой информационной технологии М.: Наука, 1988. 279 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
<b>Глава 1. Разработка баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов .....</b>	<b>11</b>
1.1. Базы данных по веществам и материалам .....	11
1.2. База данных по свойствам неорганических соединений “Фазы” .....	23
1.3. База данных по фазовым диаграммам систем с полупроводниковыми соединениями “Диаграмма” .....	33
1.4. База данных по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейно-оптических веществ “Кристалл” .....	59
1.5. Интеграция баз данных ИМЕТ РАН по веществам и материалам .....	78
<b>Глава 2. Методы конструирования неорганических веществ .....</b>	<b>83</b>
2.1. Квантово-механические методы .....	84
2.2. Эмпирические методы .....	88
2.3. Методы поиска многомерных классифицирующих закономерностей .....	90
2.4. Обзор исследований по конструированию неорганических веществ и материалов .....	126
<b>Глава 3. Конструирование неорганических соединений .....</b>	<b>149</b>
3.1. Методика конструирования новых неорганических соединений, используемая в настоящей работе .....	149
3.2. Конструирование соединений в оксидных системах .....	158
3.3. Конструирование соединений в халькогенидных системах .....	190
3.4. Конструирование соединений в металлических системах .....	225
3.5. Конструирование соединений в галогенидных системах .....	238
3.6. Кибернетико-статистический подход к конструированию новых веществ с заданными свойствами .....	251
<b>Заключение .....</b>	<b>255</b>
Компьютерное конструирование неорганических веществ как способ автоматизации поиска новых неорганических материалов .....	255
Основные направления развития предложенного подхода .....	258
<b>Литература .....</b>	<b>265</b>

Научное издание

Киселёва Надежда Николаевна

**Компьютерное конструирование неорганических соединений :  
использование баз данных и методов искусственного интеллекта**

*Утверждено к печати Ученым советом Института металлургии  
и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Зав. редакцией *Н.А. Степанова*. Редактор *Т.П. Трифонова*

Художник *Ю.И. Духовская*. Художественный редактор *В.Ю. Яковлев*

Технический редактор *М.К. Зарайская*. Корректоры *Э.Д. Алексеева, Т.А. Печко*

Подписано к печати 06.05.2005. Формат 60×90 1/16. Гарнитура Таймс. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 18,0. Усл.кр.-отг. 18,5. Уч.-изд.л. 19,5. Тираж 360 экз. Тип. зак. 4070

Издательство “Наука”. 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: [secret@naukaran.ru](mailto:secret@naukaran.ru) Internet: [www.naukaran.ru](http://www.naukaran.ru)

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП “Типография “Наука”  
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12