

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том XXII

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

4

МОСКВА · 1977

**ПРОСТЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 541.40:681.142

**Н. Н. КИСЕЛЕВА, Б. И. ПОКРОВСКИЙ, Л. Н. КОМИССАРОВА,
Н. Д. ВАЩЕНКО**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ
ИЗ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ
КИБЕРНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ПОНЯТИЙ**

Статья посвящена моделированию закономерностей образования сложных окисных соединений с определенным типом кристаллической структуры. Для поиска закономерностей применялся кибернетический метод обучения ЭВМ процессу формирования понятий. Для обучения ЭВМ использовался массив информации о свойствах химических элементов или их простых окислов, а также экспериментальные данные об уже известных соединениях с определенным составом и типом кристаллической структуры. В качестве объектов исследования выступали соединения состава ABO_3 , AB_2O_4 и ABO_4 , а также окислы со структурой перовскита (ABO_3) и шпинели (AB_2O_4). При этом А и В — элементы периодической системы. В результате анализа экспериментальной информации, представленной для обучения, ЭВМ БЭСМ-6 сформировала логические понятия, которые являлись моделями искомых закономерностей. На основе этих закономерностей вычислительная машина провела прогнозирование возможности образования нескольких тысяч неизвестных соединений общих формул ABO_3 , AB_2O_4 и ABO_4 , а также перовскитной и шпинельной структуры соответственно у окислов состава ABO_3 и AB_2O_4 . Достоверность прогноза была не ниже 80%. Анализ полученных результатов прогноза позволил провести оценку целесообразности использования кибернетических обучающихся систем для прогноза в химии.

Математическое моделирование на ЭВМ природных и промышленных процессов во многом определяет современное состояние науки. В частности, кибернетический анализ больших массивов экспериментальной информации в химии позволяет выявлять закономерности, которые определяют свойства химических систем, и далее использовать эти закономерности для прогноза параметров новых веществ. Следует подчеркнуть, что решение подобных задач методами теоретической химии наталкивается на значительные трудности. Эффективным методом кибернетического прогнозирования явилось обучение вычислительных машин распознаванию образов [1–7]. С помощью такого подхода удалось решить комплекс задач по прогнозу возможности образования бинарных соединений [1–4], а также их свойств [4–7]. Анализ соединений сложного состава требует поиска более мощных кибернетических методов обработки информации. Одним из возможных путей является моделирование процесса формирования понятий на ЭВМ.

В настоящей работе рассмотрено применение метода формирования понятий для построения логической системы, моделирующей характер химических взаимосвязей между элементами при образовании сложных окислов. Понятие — это обобщенная информация о классе объектов, которая отображает характерные для этого класса логические отношения между

отдельными значениями параметров и является достаточной для различия (с помощью некоторого правила распознавания) объектов, принадлежащих данному классу, от объектов, не принадлежащих ему [8]. В этом случае объект — химическое соединение. Параметр — свойство (знак) элемента или соединения, значения которого используются для описания объекта. Класс или образ — множество объектов, объединяется общими свойствами (например, соединения с определенным типом кристаллической структуры). Пусть каждый объект определяется значениями n параметров элементов. Требуется путем анализа множества известных случаев существования и отсутствия сложных соединений выявить закономерность (понятие), определяющую возможность образования соединений из элементов определенного класса. Формирование понятия в данном случае является процессом выделения закономерностей в массиве экспериментальной химической информации. Прогнозирующие возможности полученных закономерностей будут определяться представительностью обучающей выборки.

Конкретно в настоящем исследовании рассматривалась возможность получения эффективной прогнозирующей информации для случая обозначения сложных кислородных соединений состава ABO_3 , ABO_4 и AB_2 а также типа их кристаллической структуры *.

Исходными данными для прогнозирования служили параметры элементов А и В, их простых окислов и справочные данные о существовании сложных окисных соединений указанных выше составов.

Работу проводили на основе программной системы «Анализатор» [1]. Важной особенностью системы «Анализатор», которая во многом и обосновывает ее эффективность при анализе многомерной химической информации, является иерархическая структура в данных, которые хранятся в памяти ЭВМ. Эта структура значительно облегчает и ускоряет выделение существенных связей. Такой подход к решению проблемы организации данных позволяет выявлять сложные закономерности в больших массивах экспериментальной информации.

В процессе формирования понятия программа автоматически выделяет из введенной в ЭВМ обучающей выборки только объекты, полезные для обучения, т. е. такие объекты, которые несут новую информацию об изучаемом классе объектов. Такая структура программы позволяет не опасаться возможности присутствия в обучающей выборке некоторой избыточной информации. Общие принципы работы системы и особенности применения в химии описаны ранее в работе [9].

Эксперимент на ЭВМ (БЭСМ-6) состоял из трех этапов: 1) обучение ЭВМ, в процессе которого формировалось понятие о множестве химических элементов А и В, способных образовывать соединения данного состава; 2) экзаменационное распознавание, по результатам которого оценивалась достоверность прогноза. В процессе «экзамена» ЭВМ предъявляли известные экспериментатору объекты, но ранее не использовавшиеся на этапе «обучения»; 3) прогнозирование существования неизвестных соединений с использованием сформированного понятия.

В I систему параметров были включены фундаментальные характеристики элементов — распределения электронов по энергетическим оболочкам атома. Кроме того, из-за соображений электронейтральности соединений была добавлена и формальная валентность элемента. Во II систему параметров входили физико-химические характеристики элементов: четырех первых потенциала ионизации, тип незавершенной электронной оболочки, стандартная изобарная теплоемкость, а также радиус и заряд иона элемента в соединениях. В двух предыдущих случаях не учитывалось присутствие кислорода. Естественным развитием работы являлось реше-

* Принималось, что соединение отсутствует, если в литературе имелись указания, что данному составу соответствует гетерогенная смесь фаз или состав находится в области твердых растворов с широкой областью гомогенности.

и перовскиты. Для описания соединений использовали термодинамические, структурные, энергетические и прочие свойства элементов и окислов, соответствующие системам признаков II и III. Процедура прогнозирования кристаллической структуры на ЭВМ ничем не отличалась от прогнозирования существования соединений. Характеристика эксперимента дана в табл. 2.

Экзаменационное распознавание и сравнение результатов прогноза с появившимися в последнее время литературными данными свидетельствуют о том, что прогнозирование типа кристаллической структуры на основе методов формирования понятий дает хорошие результаты. Например,

Таблица 2

Характеристика эксперимента по прогнозированию типа кристаллической структуры сложных окисных соединений

Тип структуры	Система параметров	Обучение		ошибка, %	Прогноз				
					результаты				
			количество объектов		1	0	2	всего	
Перовскит	II	189	57	5,3	224	816	398	2438	
	III	158	58	1,7	778	617	38	1433	
Шпинель	II	157	30	~0	682	1818	85	2585	
	III	140	33	12,1	367	1177	53	1597	

О бозначения: 1 — соединение может кристаллизоваться в соответствии с данным типом структуры; 0 — тип кристаллической структуры соединения отличен от прогнозируемого; 2 — неопределенный прогноз.

Таблица 3
Результаты расчета ΔN

Объект исследования	p_1	p_2	N	ΔN
ABO ₃	0,87	1	1055	158
ABO ₄	0,91	0,96	721	36
AB ₂ O ₄	0,74	1	1779	625
Перовскит	0,73	1	778	288

было предсказано, что соединения RaCeO₃ и CaOsO₃ имеют кристаллическую структуру типа перовскита, а карбонат радия имеет структуру, отличную от структуры перовскита. Эти прогнозы совпадают с результатами экспериментальных работ. Так, RaCeO₃ [11] и CaOsO₃ [12] относятся к группе перовскитов, а RaCO₃ [11] — к группе арагонита. Анализ таблиц прогноза позволил выявить общие тенденции образования перовскитной и шпинельной структур у окисных соединений.

Эффективность созданной адаптирующейся прогнозирующей системы может быть охарактеризована выигрышем в числе экспериментов — ΔN по получению n новых соединений соответственно без использования прогнозной информации и с использованием ее:

$$\Delta N = N \left(\frac{p_2}{n} - 1 \right) \quad (1)$$

где N — количество прогнозов существования соединений; p_1 — вероятность образования соединений данного состава, вычисленная по справочным данным; p_2 — вероятность правильного прогноза соединений. Соответственно $n = N \cdot p_1$.

В табл. 3 приведены результаты расчета величины ΔN для соединений разного состава, а также для соединений со структурой первовскита. Определение вероятностей правильного прогноза положительных объектов p_2 проводили на основе наиболее представительных экзаменационных выборок. Пусть c_{cp} — средняя стоимость одного эксперимента по получению химического соединения. Тогда экономический эффект \mathcal{E} от снижения количества экспериментов, необходимого для получения n химических соединений, за счет наличия прогнозирующей информации равен:

$$\mathcal{E} = c_{cp} \cdot \Delta N \quad (2)$$

Таким образом, в результате анализа на ЭВМ экспериментального материала, включающего данные о свойствах химических элементов и окислов, а также информацию о существовании некоторых сложных кислородных соединений составов ABO_3 , ABO_4 и AB_2O_4 , были выделены общие закономерности образования этих окисных соединений в виде логических выражений — понятий. Их использование в настоящей работе было ограничено целями прогноза новых соединений. Проведено машинное прогнозирование существования соединений составов ABO_3 , ABO_4 и AB_2O_4 . При этом была показана эффективность применения кибернетических прогнозирующих систем для решения проблемы уменьшения области поиска новых веществ.

Литература

1. Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля. Ж. неорганические материалы, 7, 1097 (1971).
2. Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля. Докл. АН СССР, 190, 1147 (1970).
3. E. M. Savitskii, V. B. Gribulya. J. Phys. Chem. Solids, 33, 1853 (1972).
4. Е. М. Савицкий. Вестн. АН СССР, № 1, 33 (1975).
5. Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля. Докл. АН СССР, 206, 848 (1972).
6. Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля. Докл. АН СССР, 214, 1059 (1974).
7. Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля. Докл. АН СССР, 223, 1383 (1975).
8. В. П. Гладун. Кибернетика, № 5, 109; № 6, 28 (1972).
9. Н. Н. Киселева, Б. И. Покровский, Н. Д. Ващенко. Ст. в сб. «Планирование и автоматизация эксперимента в научных исследованиях». М., «Сов. радио», 1974, 308.
10. O. Evrard, B. Malaman, F. Geannot, N. Tannieres, G. Aubry. Compt. rend., C278, 413 (1974).
11. F. Weidel, A. Trinkl. Radiochim. acta, 19, 199 (1973).
12. R. F. Sarkozy, B. L. Chamberland. Mat. Res. Bull., 8, 1351 (1973).
13. И. С. Шаплыгин, В. Б. Лазарев. Тез. докл. IV Всес. сов. по высокотемп. химии силикатов и окислов. Л., «Наука», 1974, стр. 69.

Поступила в редакцию
14 мая 1976 г.