

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.121:004.855.5

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ
ГАЛОГЕНИДОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2014 г. Н. Н. Киселева

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: kis@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 20.06.2013 г.

Проведено прогнозирование еще не синтезированных соединений составов $AB\text{Hal}_3$ и $A_2\text{B}\text{Hal}_4$ в галогенидных системах $\text{A}\text{Hal}-\text{B}\text{Hal}_2$ и предсказан тип их кристаллической структуры при нормальных условиях. Для прогнозирования новых соединений использованы только данные о свойствах элементов и простых галогенидов. Расчеты проведены с применением специальной программной системы компьютерного анализа информации, которая основана на методах распознавания образов по прецедентам.

DOI: 10.7868/S0044457X14050110

Галогенидные соединения одновалентных металлов в последние годы изучаются в связи с поиском новых суперионных проводников [1, 2], люминесцентных [3], магнитных [4, 5], акустооптических [6], нелинейно-оптических [7], электрооптических [8] и сегнетоэлектрических [9] материалов. В связи с этим прогнозирование новых соединений этого типа и оценка их свойств являются актуальной задачей, которая решается с помощью различных теоретических методов: от квантово-механических расчетов [10, 11] до поиска многочисленных эмпирических критериев образования галогенидных фаз разного состава [12–22]. Широкое использование эмпирических критериев связано с серьезными математическими трудностями расчета многоэлектронных систем с использованием квантово-механических методов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основная идея конструирования эмпирических критериев состоит в анализе имеющейся информации об экспериментально исследованных веществах с целью поиска двух–трех параметров компонентов (или алгебраических функций этих параметров), используя которые, можно разделить различные классы неорганических фаз. Примером может служить широко известный фактор толерантности ($t = (r_A + r_{\text{Hal}})/\sqrt{2(r_B + r_{\text{Hal}})}$), с помощью которого, зная лишь ионные радиусы r_A и r_B катионов и аниона (r_{Hal}), предсказывают возможность образования перовскитов, в том числе и среди галогенидов состава $AB\text{Hal}_3$ [12–16]. Использование для прогнозирования возможно-

сти образования галогенидов и типа их кристаллической структуры только размеров ионов [12–20] далеко не всегда обеспечивает достаточно высокую точность прогнозов, даже если анализируются данные о системах с фиксированными одним или двумя компонентами. В связи с этим были предприняты попытки добавить в эмпирические критерии, помимо размерных параметров, другие свойства компонентов, например, потенциалы ионизации элементов, заряды катионов [21], электроотрицательность элементов [22]. Однако расширение набора свойств компонентов ненамного повысило точность прогнозирования еще не полученных галогенидных фаз. Проблема состоит в том, что возможность образования неорганических соединений и тип их кристаллической структуры зависят не только от размеров и заряда ионов, значений электроотрицательности или потенциалов ионизации. Для получения достоверных прогнозов критерии образования неорганических соединений должны включать широкий набор свойств компонентов – химических элементов и более простых соединений: размерные, термодинамические, энергетические параметры, положение элементов в Периодической системе и т.д. Поиск таких многомерных критериев – сложная задача, связанная с перебором огромного количества возможных комбинаций значений параметров, поэтому для ее решения нами было предложено использовать специальные методы обнаружения закономерностей, основанные на алгоритмах распознавания образов по прецедентам [23–25].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Исходной информацией для расчетов является матрица, каждая строка которой содержит набор значений свойств компонентов (химических элементов и/или простых галогенидов) экспериментально исследованного вещества, а также обозначение класса, к которому относится это вещество. Эта матрица называется выборкой прецедентов (или обучающей выборкой). Основная идея распознавания образов по прецедентам состоит в том, чтобы на основе анализа обучающей выборки (эта процедура называется обучением ЭВМ) найти набор правил, позволяющих классифицировать не только известные, но и еще не полученные вещества на заранее заданные классы (процедура классификации новых веществ называется распознаванием или прогнозированием). Такими классами могут быть, например, "системы с образованием соединения определенного стехиометрического состава" или "системы с отсутствием соединения определенного состава", "соединения с кристаллической структурой типа кубического перовскита" или "соединения с кристаллической структурой типа K_2NiF_4 " при заданных условиях. Предполагается, что вследствие периодичности свойств элементов можно найти такой набор параметров компонентов, в пространстве которых вещества каждого класса образуют компактные группы. Эта гипотеза компактности достаточно очевидна, так как является следствием Периодического закона. В зависимости от метода распознавания образов классифицирующие правила могут иметь различную форму: система линейных или нелинейных уравнений или неравенств, логические булевские выражения, обученная нейронная сеть и т.д. В большинстве случаев это достаточно сложные математические конструкции, поэтому процесс прогнозирования также проводится компьютерной программой путем подстановки в найденные классифицирующие критерии только значений свойств компонентов, образующих неисследованную систему.

Для решения задач прогнозирования новых неорганических соединений нами разработана специальная информационно-аналитическая система (**ИАС**), основными компонентами которой являются интегрированная система баз данных (**БД**) по свойствам неорганических веществ и материалов и подсистема анализа данных [25].

Система баз данных, доступная из сети Интернет (<http://imet-db.ru>), включает БД по свойствам неорганических соединений, содержащую информацию о более 80 тыс. соединений, БД по свойствам химических элементов и подсистему БД по свойствам материалов для электроники.

В подсистему анализа данных включены программы распознавания образов, основанные на:

алгоритме вычисления оценок, методе бинарных решающих деревьев, линейном дискриминанте Фишера, алгоритме голосования по логическим закономерностям, поиске двумерных линейных разделителей, алгоритме линейной машины, различных вариантах обучения нейронных сетей, методе k -ближайших соседей, голосовании по тупиковым тестам, методе опорных векторов, статистически взвешенном голосовании, формировании понятий с использованием растущих пирамидальных сетей и т.д. [26, 27].

При решении каждой конкретной задачи прогнозирования проводили отбор наиболее точных алгоритмов. Для оценки точности применяли экзаменационное распознавание со скользящим контролем на материале обучающей выборки, которое является традиционным средством оценки качества обучения ЭВМ [26]. Эта процедура заключается в том, что заданная часть (f) объектов — описаний систем А–В–Hal в виде набора значений свойств компонентов — изымается из обучающей выборки, проводится обучение ЭВМ на оставшихся объектах, а изъятые объекты предъявляются для экзаменационного распознавания. Фиксируется количество ошибок. Затем "контрольные" объекты возвращаются в обучающую выборку и из нее изымаются другие f объектов, и процесс повторяется до тех пор, пока все объекты обучающей выборки не побывают в роли контрольных. Такая процедура позволяет достаточно объективно оценить точность алгоритмов распознавания образов для конкретной обучающей выборки, особенно в случае методов, для которых наблюдается нежелательный эффект "переобучивания", когда алгоритм "настраивается" только на обучающую выборку и впоследствии дает плохие результаты прогнозирования для новых объектов. По завершении обучения со скользящим контролем рассчитывается средняя ошибка экзаменационного распознавания, которая далее используется для выбора лучших алгоритмов распознавания образов.

В результате применения большого набора программ обучения ЭВМ удается получить несколько прогнозов для еще не полученных соединений. Иногда результаты не совпадают, и встает вопрос принятия окончательного решения о статусе прогнозируемого объекта. Перспективным методом решения последней задачи является использование распознавания "коллективами" алгоритмов [26]. При синтезе "коллективного" решения во многих случаях удается компенсировать возможные ошибки распознавания отдельных алгоритмов правильными ответами других алгоритмов. Исходя из этого в ИАС включены программы, реализующие разные стратегии принятия коллективных решений, основанные на методе Байеса; методах, использующих области компетенции, шаблоны принятия решений, логическую, поли-

номиальную и алгебраическую коррекцию; методе выпуклого стабилизатора; динамическом методе Вудса; комитетных методах и т.д. [26]. Для оценки точности “коллективных” алгоритмов применяли экзаменационное распознавание 100 примеров, случайно выбранных из обучающих выборок и не использованных в обучении ЭВМ (на завершающем этапе прогнозирования контрольные примеры возвращались в обучающую выборку).

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе прогнозировали новые соединения одновалентных и двухвалентных металлов составов ABHal_3 и A_2BHal_4 . Для обучения ЭВМ была использована экспериментальная информация о 194 соединениях состава $\text{A}^+\text{B}^{2+}\text{Hal}_3$ (из них 49 соединений с кристаллической структурой первоскита при обычных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении), 33 – со структурой типа GdFeO_3 , 38 – со структурой типа CsNiCl_3 , 27 – со структурой типа NH_4CdCl_3 и 47 соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше) и о 114 примерах систем A–B–Hal , в которых соединения состава ABHal_3 не образуются. При решении задач прогноза соединений состава $\text{A}_2^+\text{B}^{2+}\text{Hal}_4$ использованы данные о 139 соединениях этого состава (из них 49 соединений с кристаллической структурой типа K_2NiF_4 , 28 – со структурой типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и 62 соединения с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше) и о 115 примерах систем A–B–Hal , в которых соединения состава A_2BHal_4 не образуются. Информация для компьютерного анализа была извлечена из разработанной нами базы данных по свойствам неорганических соединений (<http://phases.imet-db.ru>).

Данные о галогенидных системах представлялись в памяти ЭВМ в виде набора значений свойств химических элементов A, B и Hal, в который входили следующие параметры: псевдопотенциальный радиус (по Цангеру); ионный радиус (по Шенону); расстояния до внутренних и до валентных электронов (по Шуберту); первые три энергии ионизации, номера (по Менделееву–Петтифору); номер группы в Периодической системе; квантовый номер; количество валентных электронов; электроотрицательность (по Полингу); химический потенциал Мидемы; температуры плавления и кипения; теплопроводность; молярная теплоемкость; энталпия атомизации; энтропия твердого тела и т.д., а также набор термических параметров простых галогенидов составов AHal и BHal_2 (температура плавления (распада), стандартные энтропия, теплота образования, изобарная теплоемкость и изобарный потенциал образования) – всего 98 значений для

каждой системы. Данные о значениях свойств элементов были взяты из разработанной нами базы данных по свойствам элементов (<http://phases.imet-db.ru/elements>), а данные о свойствах простых галогенидов – из специально разработанной подсистемы ИАС. Дополнительно программа-генератор формировала алгебраические функции с помощью набора элементарных алгебраических операций над значениями однотипных по физическому смыслу и размерности параметров компонентов прогнозируемых неорганических соединений. С использованием специальной программы [28], включенной в ИАС, определяли важность для классификации каждой из сгенерированных таким образом функций.

Для каждого состава (ABHal_3 или A_2BHal_4) сначала проводили поиск критериев и прогнозирование возможности образования соединения (этап 1), а после этого осуществлялся поиск классифицирующих правил и прогнозирование типа кристаллической структуры при обычных условиях. Последняя процедура была ориентирована на наиболее распространенные кристаллохимические типы и разбивалась на два этапа, например, для соединений состава A_2BHal_4 сначала проводили многоклассовое прогнозирование типа кристаллической структуры (4 класса): фазы типа K_2NiF_4 , соединения со структурой $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, соединения со структурой, отличной от приведенных выше, и отсутствие соединений состава A_2BHal_4 (этап 2), а потом последовательное разделение галогенидных систем на три класса, например, целевой класс 1 – фазы типа K_2NiF_4 , класс 2 – соединения со структурой, отличной от K_2NiF_4 , и класс 3 – отсутствие соединений состава A_2BHal_4 в системе A–B–Hal (этап 3). На каждом этапе каждый алгоритм распознавания образов конструировал классифицирующий критерий. Наиболее точные алгоритмы затем включали в процедуры принятия “коллективного” решения. При этом отбирали и наилучший по точности алгоритм для коллективного решения, который далее использовали для прогнозирования, в котором было необходимо знать только значения свойств компонентов, входящих в состав неисследованной галогенидной системы. Окончательный результат прогнозирования формировался на основе сравнения прогнозов для всех трех этапов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При прогнозировании возможности образования соединений наиболее точные результаты были получены при применении следующих алгоритмов распознавания образов: линейная машина (точность прогнозов 82.9%), голосование по логическим закономерностям (85.4%), k -ближайших соседей (82.9%) и метод опорных векторов

Таблица 1. Результаты отбора наиболее точных алгоритмов распознавания образов

Целевой класс	Лучшие алгоритмы	Точность, %	Свойства компонентов
Перовскит	линейная машина	76.0	Свойства элементов
	голосование по логическим закономерностям	75.4	
	метод опорных векторов	77.1	
	обобщенный полиномиальный корректор	87.0	
GdFeO_3	двумерные линейные разделители	79.6	Свойства элементов и простых галогенидов и функции $S(\text{A}) - S(\text{B})$ и $S(\text{Hal})/S(\text{A})$
	обучение многослойного перцептрона	79.9	
	метод опорных векторов	82.7	
	голосование по тупиковым тестам	79.6	
CsNiCl_3	алгебраический корректор	85.3	Свойства элементов
	обучение нейронной сети	83.3	
	голосование по логическим закономерностям	83.6	
	метод опорных векторов	81.2	
NH_4CdCl_3	обобщенный полиномиальный корректор	88.0	Свойства элементов и простых галогенидов и функции $S(\text{A}) - S(\text{B})$ и $S(\text{A})/S(\text{Hal})$
	алгоритм вычисления оценок	80.6	
	метод бинарных решающих деревьев	81.0	
	голосование по логическим закономерностям	84.0	
K_2NiF_4	метод опорных векторов	81.6	Свойства элементов и простых галогенидов
	метод Байеса	88.0	
	линейная машина	77.8	
	обучение нейронной сети	80.3	
$\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$	метод опорных векторов	77.8	Свойства элементов и простых галогенидов
	выпуклый стабилизатор	90.0	
	линейная машина	73.5	
	обучение нейронной сети	65.1	
	метод опорных векторов	71.8	
	голосование по логическим закономерностям	68.9	
	комплексный комитетный метод (алгоритм усреднения)	76.0	

(82.9%) – для соединений состава ABHal_3 , и линейная машина (точность прогнозов 80.1%), голосование по логическим закономерностям (80.1%) и метод опорных векторов (82.2%) – для соединений состава A_2BHal_4 . В первом случае использование метода Байеса для принятия колективного решения позволило повысить точность прогнозирования до 92%, а применение алгебраического корректора улучшило качество прогнозирования соединений состава A_2BHal_4 до 86%. Для описания веществ при прогнозе соединений ABHal_3 использовали свойства элементов и простых галогенидов. Во втором случае к этим свойствам добавляли функции: разность энергий ионизации первого

электрона для элементов А и В – $E1(\text{A}) - E1(\text{B})$ и разность ионных радиусов по Шенону для этих элементов $S(\text{A}) - S(\text{B})$, найденные как наиболее важные для классификации по признаку образования соединений состава A_2BHal_4 . Следует отметить, что использование для прогнозирования только наиболее важных функций дает худшие результаты, чем в случае учета широкого набора свойств элементов и простых галогенидов. Так, при прогнозе новых соединений состава A_2BHal_4 с использованием только найденных “наиболее важных” алгебраических функций лучшие результаты были получены для алгоритмов распознавания: голосование по тупиковым тестам (точность

прогнозов 79.5%), обучение многослойного перцептрона (78.5%), двумерные линейные разделители (78.1%) и динамического метода Вудса (79%) для принятия коллективного решения, что гораздо ниже, чем в случае использования параметров элементов и простых галогенидов. Это еще раз подтверждает нашу гипотезу, что критерии образования соединений должны учитывать все многообразие свойств компонентов.

При многоклассовом прогнозировании типа кристаллической структуры лучшие результаты были получены при использовании алгоритмов линейной машины (точность прогнозов 61.7%), обучения нейронной сети (60.2%), голосования по логическим закономерностям (68.2%) и метода опорных векторов (67.5%) (для соединений состава $AB\text{Hal}_3$), и линейной машины (точность прогнозов 72.0%), обучения нейронной сети (76.3%) и метода опорных векторов (68.1%) (для соединений состава $A_2\text{BHal}_4$). Применение комплексного комитетного метода (алгоритм усреднения) дало возможность некоторого улучшения точности прогнозирования до 69.3% в первом случае, а использование метода Байеса для принятия коллективного решения позволило повысить точность прогнозирования до 78.0% во втором случае. Для описания веществ использовали свойства элементов и простых галогенидов. Следует отметить, что вероятная причина невысокой точности прогнозов связана со сложностью отнесения соединений, информация о которых используется для обучения ЭВМ, к тому или иному типу кристаллической структуры, так как часто для рассматриваемых галогенидов наблюдается серия фазовых переходов вблизи комнатной температуры, при которой нами прогнозируется тип структуры.

При последовательном разделении галогенидных систем на три класса были отобраны алгоритмы, приведенные в табл. 1.

В табл. 2–5 приведены результаты прогноза типа кристаллической структуры соединений $AB\text{Hal}_3$. Использованы следующие обозначения: 1 – прогноз соединений с кристаллической структурой перовскита; 2 – прогноз соединений со структурой типа GdFeO_3 ; 3 – прогноз соединений со структурой типа CsNiCl_3 ; 4 – прогноз соединений со структурой типа NH_4CdCl_3 ; 5 – прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; 6 – прогноз отсутствия соединения состава $AB\text{Hal}_3$ в системе $A\text{Hal}-B\text{Hal}_2$. Здесь и далее значком # обозначены ранее изученные системы, информация о которых использована для обучения ЭВМ. Пустые позиции соответствуют несовпадениям прогнозов, полученным на трех вышеуказанных этапах классификации.

Таблица 2. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава $AB\text{F}_3$

$\begin{matrix} A \\ \diagdown \\ B \end{matrix}$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be		#5	#5	#5		5	5
Ti	6	2		1	1		1
V		#2	#1	#1	1	5	1
Cr		#5	#5	#5		5	#5
Fe		#2	#1	#1	1	#5	#1
Cu		#5	#5	#5	#5	5	#5
Ge		5		5		5	5
Pd	6	#5	#2	#1			#1
Eu	6			1		#1	
Yb	6			#1		#1	1
Hg			#2	#1		#1	
Pb	6			#1	#6	#1	#1

Таблица 3. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава $AB\text{Cl}_3$

$\begin{matrix} A \\ \diagdown \\ B \end{matrix}$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	#6	#6	5	5	#6	3	3
Mg	#6		2	5	#6	#3	2
Ca	6	#6	#2	#2	#6	#1	2
Ti	5		5	#3	6	#3	3
V	#6	6	#3	#3	6	#3	#3
Cr	6	#6	5	#5	6	#3	3
Mn	#6	#5	#5	#5	6	#5	#5
Fe	#6	#6	#4	#3	6	#3	3
Ni	#6	#6	3	#3	#6	#3	#3
Cu	#6	5	#5	5		3	5
Zn	#6	#6	6	#6	#6	#6	#6
Pd	#6	6	#6	#6	#6	5	#6
Cd	#6	6	#4	#4	#6	#5	#4
Ba	#6	#6	#6	6	#6		#6
Eu	#6	#6	#6	#1	6	#5	#6
Yb	6	#6	#2	#2	6	#1	2
Pt	6	6	6	6	6	3	4
Hg		#4	4	#1	#6		#4
Pb	#6	#6	4	4	#6	#5	4

В табл. 6–9 даны результаты прогноза типа кристаллической структуры соединений $A_2\text{BHal}_4$. Использованы следующие обозначения: 1 – прогноз соединений с кристаллической структурой K_2NiF_4 ; 2 – прогноз соединений со структурой

Таблица 4. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава ABBr_3

A B \	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	6	6	5	3	6	3	3
Mg	#6	#6	2	3	6	#3	3
Ca	6			#2	6	#1	#4
Ti	6	6	5	#3	6	#3	3
V	6	#6	3	#3	6	#3	#3
Cr	6	6	5	3	6	#3	3
Mn	#6	#6	#4		6	#3	#4
Fe	6	6	#4	3	6	#3	3
Co	#6	#6	4	#3	6	#3	3
Ni	6	6	4	#3	6	#3	3
Cu		6	#5	3	6	3	3
Zn	6	6	4	4	#6	#6	4
Sr	#6	#6	#6	2	6	#2	2
Pd	6	6	4	3	6	3	4
Cd	#6	#6	4	#4	6	#3	4
Ba	#6	#6	#6	#6	6	#6	6
Eu	#6	#6		2	6	#2	2
Pt	6	6	4	4	6	3	4
Hg			4	4	6	#5	#4

Таблица 6. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A_2BF_4

A B \	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	#3	#3	#2	#2	4	#2	#2
Mg	#4	#4	#1	#1	4	#1	#1
Ca	#4	#4	4	#4	#4		4
Ti		4		1	4	1	
V		4		1	4		
Cr	3	#3	1	1	4	1	1
Mn	#4	#4	#1	#1	4	#1	#1
Fe	3	3	#1	#3	4	#1	#1
Co	#3	3	#1	#1	4	#1	#1
Ni	#3	#4	#1	#1	4	#1	#1
Ge			3	3		3	3
Sr	#4	#4	#4	#4	4	4	4
Pd	3	#3	#3	3			
Ba	4	#4	#4	#4	#4		4
Eu	4	4	4	4	4	4	4
Yb	4	4	4	4	4	4	4
Hg		4	1	#1	4	#1	
Pb	#4	#4	#4		#4	4	

Таблица 5. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава ABI_3

A B \	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	6	6	6	5	6	3	3
Mg	6	#6	#6	3	6	#3	3
Ca	6	6	#4	#4	6	#2	#4
Ti	6	6	5	5	6	#3	4
V	6	6	4	5	6	#3	4
Cr	6	6	5	#5	6	#3	#6
Fe	6	6	4	4	6	#5	#4
Co	6	#6	#6	#6	#6	#6	
Ni	6	6	4	4	6	#3	4
Cu	6	6	5	5	6	3	5
Zn	#6	6	4	4	6	3	4
Sr	6	6	#4	#4	6	#4	4
Pd	6	6	6	4	6	3	4
Cd	#6	#6	4	4	#6	#1	#4
Ba	6	6	4	4	6	4	4
Hg	6	#6	4	4		#1	4
Pb		6	4	#4	6	#4	4

Таблица 7. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A_2BCl_4

A B \	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	#3	#3	#2	2	#4	#2	2
Ca	#4	#4	#4	#4	#4	#1	4
Ti					4		4
V	4	4			4	#4	4
Cr	#3			#1	#1	4	#3
Fe	#3			3	4	#2	
Ni			#4		3	#4	2
Cu	#4	#4	#2	#2	4	#2	2
Sr	4	#4	#3	#4	#4	#4	#4
Pd	3	#3	#3	#3	#3	#3	#3
Eu	#4	#4	#3	#4	4	#4	#4
Yb	4	#4	#4		4	#1	4
Pt	3	3	#3	3	3	3	3
Hg			3	3	2	#4	#2
Pb	#4	#4	#3	3	#4	#3	

Таблица 8. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A_2BBr_4

$\begin{array}{c} A \\ \diagdown \\ B \end{array}$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be			2	2		2	2
Mg	#4	#4		#3		#2	4
Ca	4	4	#4		4	#1	4
Ti		4			4		4
V		#4	4	#4	4	#4	4
Cr	4	4			4		4
Mn		#4	#4	#1	4	#2	#4
Fe	#3		3	2	4	2	
Co	#4	#4	#3	#2	4	#2	#3
Ni	4	4			4	2	
Cu		4	2	2	4	#2	
Sr	#4	#4			4	#4	4
Pd			#3	3		3	3
Cd	4	#4	#4	3	4	#2	
Ba	#4	#4			4		4
Eu	#4	#4			4		4
Pt		3	#3	3	3	3	3
Hg			3	2	4	#2	3
Pb	#4	4	#3	3	#4	#4	

типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$; 3 – прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; 4 – прогноз отсутствия соединения состава $A_2B\text{Hal}_4$ в системе AHal-BHal_2 .

Анализ табл. 2–5 показывает, что при обычных условиях для фторидных соединений состава ABF_3 из прогнозируемых кристаллических структур наиболее характерна кубическая первовскитная структура, для хлоридов и бромидов – кристаллическая структура типа CsNiCl_3 , а для иодидов – NH_4CdCl_3 .

При обычных условиях фторидные соединения состава $A_2\text{BF}_4$ чаще всего кристаллизуются в структуре типа K_2NiF_4 (табл. 6). Для хлоридов наблюдается приблизительно одинаковое количество соединений с одной из двух прогнозируемых структур (табл. 7). Бромидные и иодидные соединения преимущественно имеют структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (табл. 8, 9).

Применение методов распознавания образов по прецедентам позволило провести поиск критериев образования соединений в галогенидных системах и с высокой точностью осуществить прогноз новых фаз.

Таблица 9. Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава $A_2\text{BI}_4$

$\begin{array}{c} A \\ \diagdown \\ B \end{array}$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
Be			2	2		2	2
Mg	4	#4	#4				4
Ca	4	4	4		4	4	4
Ti	4	4	4		4	4	4
V	4	4	4		4	4	4
Cr	4	4	4		4	#4	#4
Fe		4	3	#3	4	#3	#4
Co	4	#4	#3	#3	#4	#2	#3
Ni	4	4	3	3	4		
Cu	4	4	3	2	4	2	
Zn	4	4		#2	#3	#2	#2
Sr	4	4	4	4	4	4	4
Pd			3	3		3	3
Cd	#4	4	3	#3	3	#3	3
Ba	4	4	4		4		4
Hg			3	3	3	#3	3
Pb			3	3		3	

Автор выражает благодарность А.В. Столяренко, В.В. Рязанову, О.В. Сенько и А.А. Докукину за помощь в разработке алгоритмов и программ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 11-07-00715 и 12-07-00142.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hull S., Keen D.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. № 24. P. 5597.
2. Karbovnyk I. // Ferroelectrics. 2005. V. 317. № 1. P. 15.
3. Chung I., Song J.-H., Im J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 20. P. 8579.
4. Dai D., Whangbo M.-H., Kohler J. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 14. P. 3281.
5. Lim A. R., Jeong S.-Y. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 10. P. 3095.
6. Kaidan M.V., Zadorozhna A.V., Andrushchak A.S., Kitayk A.V. // Opt. Mater. 2003. V. 22. № 3. P. 263.
7. Lin Z.-G., Tang L.-C., Chou C.-P. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 13. P. 3224.
8. Sanctuary R., Gunter P. // Phys. Status Solidi (A). 1984. V. 84. № 1. P. 103.
9. Yamaguchi T., Sawada S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1991. V. 60. № 9. P. 3162.
10. Schwarz U., Wagner F., Syassen K. et al. // Phys. Rev. B. V. 53. № 19. P. 12545.

11. *Sahnoun M., Zbiri M., Daul C. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. № 1. P. 185.
12. *Allan N.L., Dayer M.J., Kulp D.T. et al.* // J. Mater. Chem. 1991. V. 1. № 6. P. 1035.
13. *Jiang L.Q., Guo J.K., Liu H.B. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 7. P. 1531.
14. *Li C., Lu X., Ding W. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2008. V. 64. № 6. P. 702.
15. *Lutgert B., Babel D.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1992. V. 616. № 19. P. 133.
16. *Babel D.* // Structure and Bonding. Berlin—Heidelberg—N.Y.: Springer-Verlag, 1967. V. 3. P. 1—87.
17. *Schilling G., Meyer G.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1996. V. 622. № 5. P.759.
18. *Ganguli D.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. № 3. P. 353.
19. *Jongen L., Gloger T., Beekhuizen J. et al.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 2005. V. 631. № 2—3. P. 582.
20. *Nalbandyan V., Novikova A.* // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. № 3. P. 227.
21. *Чиканов В.Н.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 5. С. 876.
22. *Дударева А.Г., Молодкин А.К., Ловецкая Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1613.
23. *Киселева Н.Н., Савицкий Е.М.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3104.
24. *Киселева Н.Н., Савицкий Е.М.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 11. С. 2880.
25. *Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V. et al.* // Pattern Recognition and Image Analysis. 2011. V. 21. № 1. P. 88.
26. *Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В.* РАСПОЗНАВАНИЕ. Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
27. *Гладун В.П.* Процессы формирования новых знаний. София: СД “Педагог 6”, 1995. 192 с.
28. *Senko O.V.* // Pattern Recognition and Image Analysis. 2009. V. 19. № 3. P. 465.