

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.121:004.855.5

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ АHal–BHal<sub>3</sub>

© 2014 г. Н. Н. Киселева\*, А. В. Столяренко\*, В. В. Рязанов\*\*, О. В. Сенько\*\*,  
А. А. Докукин\*\*, В. В. Подбельский\*\*\*

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

E-mail: kis@imet.ac.ru

\*\*Вычислительный центр им. А.А. Дородницына РАН, Москва

\*\*\*Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Проведено прогнозирование еще не полученных соединений составов A<sub>2</sub>BHal<sub>5</sub>, A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> и ABHal<sub>4</sub> в системах галогенидов одновалентных и трехвалентных металлов и предсказан тип их кристаллической структуры при нормальных условиях. Для расчетов применены методы распознавания образов по прецедентам и специальная система компьютерного конструирования неорганических соединений. При прогнозировании новых соединений использованы только данные о свойствах элементов и простых галогенидов.

DOI: 10.7868/S0044457X14120101

Перспективы использования галогенидов одно- и трехвалентных металлов для поиска суперионных проводников [1–3], лазерных [4–6], магнитных [6] и люминесцентных [7, 8] материалов в значительной степени стимулируют поиск и исследование новых соединений в системах АHal–BHal<sub>3</sub>, в которых А и В – разные металлы, Hal – F, Cl, Br или I. В базе данных (БД) по свойствам неорганических соединений, разработанной нами [9, 10], содержится информация о более чем двух тысячах галогенидов одно- и трехвалентных металлов различного состава, однако системы АHal–BHal<sub>3</sub> исследованы еще далеко не полно, в особенности, системы бромидов и иодидов. В связи с этим представляют интерес теоретические методы прогноза новых фаз в этих системах.

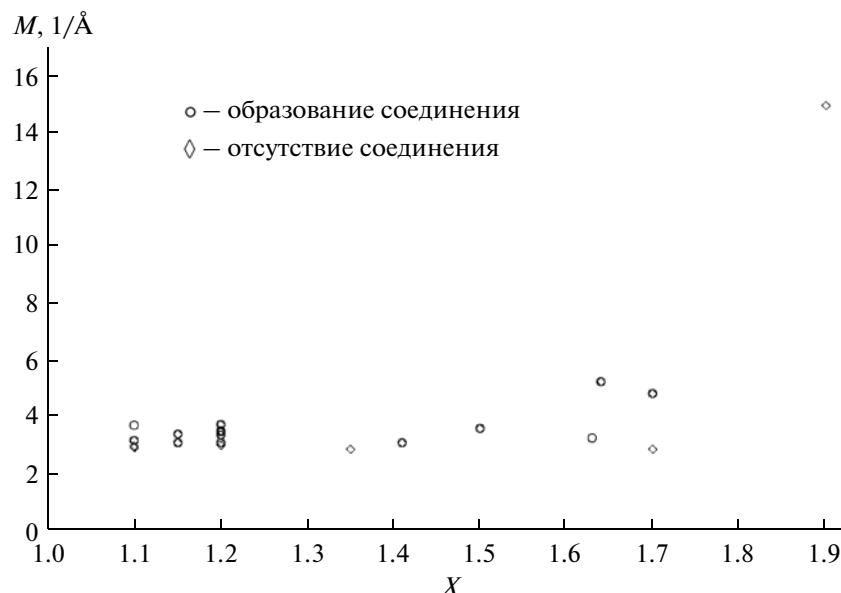
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работах, посвященных поиску закономерностей, которые связывают возможность образования соединений в системах АHal–BHal<sub>3</sub> со свойствами компонентов, в качестве критерииев для выделения областей устойчивости разных фаз используются ионные радиусы катионов и аниона [11] или их функции, например, фактор толерантности ( $t = (r_A + r_{\text{Hal}})/\sqrt{2}(r_B + r_{\text{Hal}})$ ) [12]. Критерии, включающие только размерные параметры, не позволяли прогнозировать новые галогенидные соединения с необходимой точностью, поэтому в них стали добавлять другие свойства компонентов: заряды катионов, электроотрицательности и потенциалы ионизации элементов и/или алгеб-

раические функции этих параметров [13–16]. Однако использование дополнительных свойств элементов далеко не всегда позволяло правильно разделить галогенидные системы, принадлежащие разным классам. На рис. 1 приведена проекция точек, соответствующих системам NaCl–BCl<sub>3</sub> с образованием и без образования соединений состава Na<sub>3</sub>BCl<sub>6</sub>. В качестве координат использованы предложенные в [14] параметры: ось  $x$  – электроотрицательность элемента В по Бацанову ( $X$ ) и ось  $y$  – функция  $M = z/r$ , где  $z$  – заряд катиона В и  $r$  – его ионный радиус по Бокио–Белову. Очевидно, что наблюдается значительное пересечение объектов, принадлежащих разным классам. Следует отметить, что разработка таких двумерных критериев – достаточно трудоемкая задача, поэтому нами было предложено [17–19] применять специальные компьютерные программы, основанные на алгоритмах распознавания образов по прецедентам [20–22], позволяющие не только автоматизировать процесс поиска критериев, но и включать в них любое количество свойств компонентов.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для поиска критериев образования новых неорганических соединений и оценки их свойств разработана специальная информационно-аналитическая система (ИАС) [22], в состав которой входят комплекс баз данных по свойствам неорганических соединений, подсистема анализа данных с целью нахождения искомых критериев, подсистема прогнозирования новых соединений, база найденных критериев, а также комплекс сер-



**Рис. 1.** Диаграмма областей устойчивости соединений состава  $\text{Na}_3\text{BHal}_6$  в координатах, предложенных в [14].

висных программ, обеспечивающих взаимодействие всех подсистем и удобный интерфейс пользователя ИАС.

Процедура поиска критериев и прогнозирования включает несколько этапов.

1. Отбор примеров для компьютерного анализа является самой неформализованной задачей, от решения которой во многом зависит качество найденных критериев и точность получаемых прогнозов. Эта задача в значительной степени облегчается тем, что пользователь ИАС имеет доступ к информации баз данных ИМЕТ РАН по свойствам более 81 тысячи неорганических соединений, включающих полные тексты более 23 тысяч публикаций (статей, монографий, справочников). При решении задач прогнозирования новых галогенидов основной проблемой была крайне противоречивая информация о существовании соединений и типе их кристаллической структуры при нормальных условиях.

2. Отбор параметров компонентов (химических элементов и/или простых галогенидов) для включения в искомый критерий выполняется на основе физико-химических представлений о природе изучаемых веществ и с использованием БД по свойствам элементов (<http://phases.imet-db.ru/elements>), БД по свойствам простых галогенидов и специальной подсистемы ИАС для поиска свойств, наиболее важных для классификации веществ на заданные классы. Для автоматизации поиска критериев используется специальная программа генерации алгебраических функций с помощью набора элементарных алгебраических операций над значениями однотипных по физическому смыслу и размерности параметров ком-

понентов прогнозируемых неорганических соединений. Таким образом, оценивается важность для классификации не только исходных свойств компонентов, но и генерированных функций. Помимо этого система визуализации, встроенная в ИАС, дает возможность показать любую проекцию точек на плоскость, координатами которой является любая пара отобранных параметров компонентов или их функций, что облегчает понимание полученных результатов.

Результатом работы этих двух этапов является матрица (обучающая выборка), каждая строка которой соответствует набору значений свойств компонентов экспериментально исследованного вещества с обозначением класса, к которому относится это вещество.

3. Подсистема анализа данных ИАС в настоящее время включает 15 программ распознавания образов по прецедентам [20–22]. Как правило, априорно невозможно предсказать, какая из них обеспечит наибольшую достоверность прогнозирования, так как это во многом зависит от специфики задачи, представительности обучающей выборки и важности для классификации используемых параметров компонентов. В связи с этим в компьютерных экспериментах отбираются наиболее “точные” алгоритмы, которые в дальнейшем используются для прогнозирования. Для оценки точности (отношения количества веществ, для которых правильно распознана принадлежность к заданным классам, к общему числу распознаваемых веществ) применяли широко используемую процедуру – экзаменационное распознавание со скользящим контролем на материале обучающей выборки, которая подробно описана в

[19, 20]. Результатом компьютерных экспериментов являются критерии, позволяющие разделить области устойчивости различных классов веществ. Классами могут быть, например, системы с образованием или отсутствием соединения заданного состава (задача прогнозирования возможности образования соединений), системы с соединениями с различными типами кристаллической структуры (задача прогнозирования типа кристаллической структуры соединений при заданных температуре и/или давлении), соединения с температурой плавления выше и ниже определенной пороговой величины (задача оценки свойств).

4. В подавляющем большинстве компьютерных экспериментов по отбору наиболее точных алгоритмов распознавания образов лучшие результаты показывают несколько методов. Как показывает анализ результатов таких экспериментов, часто разные алгоритмы взаимно дополняют друг друга, хорошо выделяя области устойчивости фаз для различных интервалов изменения свойств компонентов. Для того чтобы получить согласованное решение, широко используется стратегия коллективов алгоритмов [20]. Для этого в подсистему анализа данных ИАС включен комплекс программ принятия коллективного решения. Однако и на этом этапе выбирается наиболее точный алгоритм, для чего применяется экзаменационное распознавание 100 веществ, случайно выбранных из обучающих выборок и не использованных в обучении ЭВМ (на завершающем этапе прогнозирования контрольные примеры возвращаются в выборку для анализа).

Результатом работы двух последних этапов является набор из наиболее точных алгоритмов распознавания образов и алгоритма принятия коллективного решения.

5. Следует отметить, что форма найденных критерии, в которые обычно входят десятки параметров компонентов, различна. Это могут быть система уравнений или неравенств, обученная нейронная или растущая пирамидальная сеть, булевское выражение или система таких выражений и т.д. В связи с тем, что полученные критерии часто довольно сложны, прогнозирование проводится специальной подсистемой ИАС, причем для этого используются только значения свойств компонентов.

Для каждого состава прогнозируемых галогенидов сначала проводили поиск критериев и прогнозирование возможности образования соединения (задача 1), а потом поиск критериев и прогнозирование принадлежности к наиболее распространенным типам кристаллической структуры при обычных условиях. Последняя задача разбивалась на две, например, для соединений состава A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> сначала проводили многоклассовое прогнозирование принадлежности к четырем из

классов: криолитам, соединениям со структурой Rb<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, соединениям со структурой, отличной от приведенных выше, и системам с отсутствием соединений состава A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> (задача 2), а потом последовательное разделение галогенидных систем на три класса, например, целевой класс 1 – фазы со структурой Rb<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, класс 2 – соединения со структурой, отличной от Rb<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, и класс 3 – отсутствие соединений состава A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> в системе A–B–Hal (задачи 3). Окончательный результат прогнозирования формировался на основе сравнения прогнозов, полученных при решении всех трех задач. Если результаты противоречили друг другу, то прогноз считался неопределенным, и в соответствующей таблице прогнозов оставлялась пустая позиция.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе прогнозировались новые соединения одновалентных и трехвалентных металлов составов A<sub>2</sub>BHal<sub>5</sub>, A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> и ABHal<sub>4</sub>. Для компьютерного анализа была использована экспериментальная информация о 101 соединении состава A<sub>2</sub><sup>+</sup>B<sup>3+</sup>Hal<sub>5</sub> (из них 26 соединений с кристаллической структурой типа K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> (пр. гр. Pna2<sub>1</sub>) при обычных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении), 45 – со структурой типа K<sub>2</sub>PrCl<sub>5</sub> (пр. гр. Pnma), 13 – со структурой типа Cs<sub>2</sub>DyCl<sub>5</sub> (пр. гр. Pbnn) и 17 соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше) и о 174 примерах систем A–B–Hal, в которых соединения состава A<sub>2</sub>BHal<sub>5</sub> не образуются; данные о 135 соединениях состава A<sub>3</sub><sup>+</sup>B<sup>3+</sup>Hal<sub>6</sub> (из них 38 соединений с кристаллической структурой криолита (пр. гр. P2<sub>1</sub>/n), 24 со структурой типа Rb<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> (пр. гр. I4/mmm) и 73 соединения с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше) и о 105 примерах систем A–B–Hal, в которых соединения состава A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> не образуются; а также данные о 182 соединениях состава A<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>Hal<sub>4</sub> (из них 13 соединений с кристаллической структурой шеелита (пр. гр. I4<sub>1</sub>/a), 20 со структурой типа BaSO<sub>4</sub> (пр. гр. Pnma), 25 со структурой типа NaNdF<sub>4</sub> (пр. гр. P6(–)), 16 со структурой типа KErF<sub>4</sub> (пр. гр. P3<sub>1</sub>21), 29 со структурой типа TiTmF<sub>4</sub> (пр. гр. P6<sub>3</sub>22) и 79 соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше) и о 189 примерах систем A–B–Hal, в которых соединения состава ABHal<sub>4</sub> не образуются. Указанная выше информация была извлечена из разработанной нами базы данных по свойствам неорганических соединений (<http://phases.imet-db.ru>) [9, 10].

В качестве исходных параметров компонентов были отобраны следующие свойства химических

**Таблица 1.** Наиболее важные для классификации параметры компонентов

Прогнозируемое свойство	Наиболее важные параметры компонентов		
	$A_2BHal_5$	$A_3BHal_6$	$ABHal_4$
Возможность образования соединения	I11(A)*I11(Hal) S15(A) + S15(B)	S(B)/S(A) C1(B)/C2(A)	S1(B)*S1(Hal) E5(Hal) + E6(B)
Тип кристаллической структуры	S1(A)*S1(B) S1(A) – S1(Hal) S1(A)/S1(Hal) S15(A) – S15(Hal) S15(A)*S15(B) E6(Hal)/E7(A)	S15(A)/S15(Hal) S5(Hal) + S6(B) S(B)/S(A) S5(Hal) + S6(A) C2(Hal)/C1(B) I10(B)/I10(A) C2(A) – C1(B)	S1(B)*S1(Hal) E5(Hal) + E6(B) E6(Hal) + E7(B) S15(B)*S15(Hal) C2(A)/C1(Hal) C2(B)/C1(Hal) E5(B) – E6(Hal) E6(B) + E6(Hal) E6(B) + E7(Hal)

элементов A, B и Hal: псевдопотенциальный радиус (по Цангеру) (S1), ионный радиус (по Шенону) (S15), расстояния до внутренних (S6) и до валентных электронов (S5) (по Шуберту), энергии ионизации первого, второго и третьего элек-

**Таблица 2.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $A_2BF_5$ 

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	4	5	5	5	5	5	5
Al	5	#5		#5	5	5	
Sc	#5	#4		1	1	5	
Ti	5	5			5		
V	5	#5			5		
Cr	5	5			5		
Ga	5	5			5	#5	
Y	#5	#5	#1	#1	5		
In	#5				5		
Sb	5	4	4	4	5	4	
La	#5	#5	1	#1	5	1	
Ce	#5	#5		#1	5		
Pr	#5	#5	#4	#1	5		
Nd	#5	#5	1	#1	5		
Pm	5	5	1	1	5		
Sm	#5	#5	#1	#1	5	#5	
Eu	#5	#5	#1	#1	5	1	
Gd	#5	#5	#1	#1	5	#5	
Tb	#5	#5	#1	#1	5		
Dy	#5	#5	#1	#1	5		
Ho	#5	#5	#1	#1	5		
Er	#5	#5	#1	#1	5	#5	
Tm	#5	#5	#1	#1	5		
Yb	#5	#5	#1	#1	5	#5	5
Lu	#5	#5	#1	1	5		
Bi	#5	#5	#1	1	5	1	
U	#5	#4	#4	#5	5		
Pu	#5		4		5		

tronov (E5, E6 и E7), номера (по Менделееву–Петтифору), номер группы в Периодической системе, квантовый номер, количество валентных электронов, электроотрицательность (по Полингу), химический потенциал Мидемы, температура плавления (C1) и кипения (C2), теплопроводность, молярная теплоемкость (I10), энталпия атомизации, энтропия (I11) и т.д., а также термические параметры простых галогенидов составов AHal и AHal<sub>3</sub> (температура плавления (распада), стандартные энтропия (S), теплота образования, изобарная теплоемкость и изобарный потенциал образования) – всего 98 значений для каждой системы A–B–Hal.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что наиболее важными для классификации систем по признаку образования или отсутствия соединений состава  $A_2BHal_5$  и по типам кристаллической структуры параметрами являются алгебраические функции от свойств элементов (табл. 1). Однако анализ проекций точек, соответствующих веществам различных классов, на плоскость, координатами которой являются найденные алгебраические функции, не позволяет с достаточной уверенностью сделать вывод о том, что отобранные параметры гарантируют полное разделение заданных классов. В связи с этим при формировании классифицирующих критериев здесь и далее было решено не ограничиваться лишь отобранными наиболее важными функциями, а сформировать три выборки для описания соединений, которые включали: исходный набор свойств элементов (выборка 1), исходный набор свойств элементов и простых галогенидов (выборка 2) и исходный набор свойств элементов и простых галогенидов, а также наиболее

**Таблица 3.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A<sub>2</sub>BCl<sub>5</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	5	5	5	5	5	5	5
Al	#5	#5	5	5	#5	5	
Sc	#5	#5		#5	5	#5	5
Ti	5	5		5			
V	5	5		5			
Cr	5	#5		5			
Ga	#5	#5	#5	5	#5	#5	
Y	#5	#5	2		#5	#3	
In	5		#4		#5		
Sb	5		#4	#5	5	#5	#5
La	#5	#5	#2	#2	#5	#2	
Ce	#5	#5	#2	#2	5	2	
Pr	#5	#5	#2	#2	5	#2	
Nd	#5	#5	#2	#2	5	2	
Pm	5	5	2	2	5	3	
Sm	5	#2	#2	#2	5		
Eu	5	#2	#2	#2	5	#3	
Gd	5	5	#2		#5	3	
Tb	5	#5	#2		5	3	
Dy	5	#5	#2	3	5	#3	
Ho	#5	#5	2	#3	5	#3	
Er	#5	#5	#5	#3	5	#3	
Tm	5	5	#4	#3	5	#3	5
Yb	5	#5		#3	#5	#3	#5
Lu	5	#5	#5	#3	5	#3	
Tl	5				5		
Bi	#5				#5		
U	5	#5	#2	#2	5	2	
Pu	#5	#5	#2	#2	5		

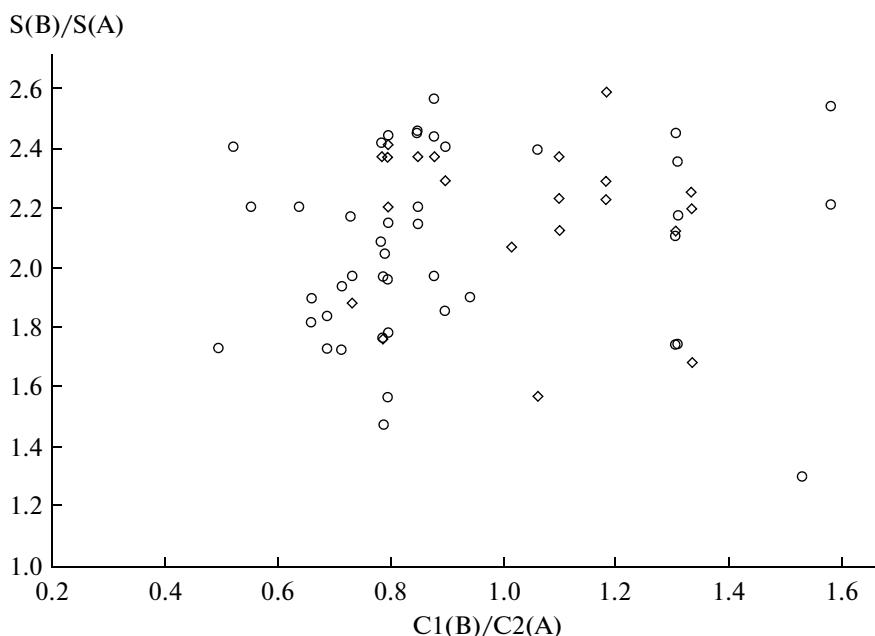
важные алгебраические функции от этих свойств, отобранные ЭВМ (выборка 3), и использовать ту из них, которая обеспечивает наиболее точные результаты экзаменационного распознавания. Такой отбор и применение коллективов алгоритмов (чаще всего это была комбинация алгоритмов: построение логических закономерностей (**LoReg**), метод *k*-ближайших соседей (**KNN**), обучение нейронной сети (**HC**) и метод опорных векторов (**SVM**)) позволили достичь средней точности экзаменационного распознавания >90% при решении всех трех задач. Следует отметить, что только при поиске критериев, позволяющих разделить соединения прогнозируемого состава с разными типами кристаллических структур, добавление отобранных наиболее информативных алгебраических функций от свойств элементов позволило получить результаты лучшие, чем при использовании свойств элементов и простых галогенидов.

**Таблица 4.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A<sub>2</sub>BBr<sub>5</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	5	5	5	5	5	5	5
Al	#5	#5	5	5	5	5	5
Sc	#5	#5	#5	#5	5	#5	5
Ti	5	5				5	5
V	5	5				5	5
Cr	5	5				5	
Ga	#5	#4	#5	#5	5	#5	#5
Y	5	5	5			5	5
In	5	4				#5	5
Sb	5				#5	5	
La	#5	#5	#2	#2	5	2	
Ce	#5	#5	#2	#2	5	2	4
Pr	5	#5	2	#2	#5	2	#4
Nd	#5	#5	#2	#2	#2	#5	2
Pm	5	5	2	2	2	5	
Sm	5	#5	#2	#2	#2	5	2
Eu	5	5	2	2	2	5	5
Gd	5	#5	#2	#2	5	#5	
Tb	5	#5			#5	#5	#5
Dy	#5	5			5	#5	5
Ho	#5				5	#5	5
Er	5	5			5	5	5
Tm	5	#5	#4	#3	#5	#5	5
Yb	5	#5		#3	#5	#5	5
Lu	5	#5	#5	#3	5	#5	5
Tl	5				5	5	5
Bi	#5				#5	5	
U	5	#5	#2	#2	2	2	5
Pu	#5	#5	#2	#2	2	2	5

Для соединений состава A<sub>2</sub>BHal<sub>5</sub> (Hal – F, Cl, Br или I) окончательный результат сравнения прогнозов, полученных при решении всех трех классификационных задач, представлен в табл. 2–5. Приняты следующие обозначения: 1 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> при обычных условиях; 2 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа K<sub>2</sub>PrCl<sub>5</sub>; 3 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа Cs<sub>2</sub>DyCl<sub>5</sub>; 4 – прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; 5 – прогноз отсутствия соединения состава A<sub>2</sub>BHal<sub>5</sub> в системе A–B–Hal. Здесь и далее значком # обозначены ранее изученные системы, информация о которых использована для обучения ЭВМ.

При компьютерном анализе информации было найдено, что наиболее важными для классификации систем A–B–Hal по признаку образования



**Рис. 2.** Диаграмма областей устойчивости соединений состава  $\text{Na}_3\text{BHal}_6$  в координатах наиболее классифицирующих функций (обозначения см. рис. 1).

соединений состава  $\text{A}_3\text{BHal}_6$  и по типам кристаллической структуры также являются функции от параметров элементов и простых галогенидов (табл. 1). Например, было показано, что соединения состава  $\text{A}_3\text{BHal}_6$  преимущественно образуются при малых значениях найденных функций  $S(B)/S(A)$  и  $C1(B)/C2(A)$  (рис. 2). При этом добавление в критерии найденных важных для классификации алгебраических функций не способствовало увеличению точности прогнозирования, что становится понятным, учитывая пересечения областей устойчивости, например соединений состава  $\text{Na}_3\text{BHal}_6$ , на диаграммах, координатами которых являются эти функции (рис. 2).

В табл. 6–8 дана часть прогнозов соединений состава  $\text{A}_3\text{BHal}_6$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ). Приняты следующие обозначения: 1 – прогноз соединений с кристаллической структурой криолита при обычных условиях; 2 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $\text{Rb}_3\text{TiF}_6$ ; 3 – прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; 4 – прогноз отсутствия соединения состава  $\text{A}_3\text{BHal}_6$  в системе  $\text{A}-\text{B}-\text{Hal}$ .

Ранее нами с использованием программы [21] уже были получены прогнозы соединений состава  $\text{ABHal}_4$  [17]. За более чем 30 лет были проверены 262 состава и только 26 прогнозов не совпали с экспериментом. В настоящем исследовании помимо возможности образования соединений прогнозируется тип их кристаллической структуры при обычных условиях, при этом используют-

ся дополнительная информация о новых веществах, более широкий набор параметров компонентов и коллективы алгоритмов.

Результатом отбора параметров компонентов, наиболее важных для классификации, так же, как и при решении предыдущих задач, были не исходные свойства элементов и простых галогенидов, а функции от этих свойств (табл. 1). Табл. 9–11 включают часть прогнозов соединений состава  $\text{ABHal}_4$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ). Приняты следующие обозначения: 1 – прогноз соединений с кристаллической структурой шеелита при обычных условиях; 2 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $\text{BaSO}_4$ ; 3 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $\text{NaNdF}_4$ ; 4 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $\text{KErF}_4$ ; 5 – прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $\text{TlTmF}_4$ ; 6 – прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; 7 – прогноз отсутствия соединения состава  $\text{ABHal}_4$  в системе  $\text{A}-\text{B}-\text{Hal}$ .

Анализ полученных результатов показывает, что большинство прогнозируемых соединений состава  $\text{A}_2\text{BF}_5$  кристаллизуется при нормальных условиях в структурном типе  $\text{K}_2\text{SmF}_5$ . Для новых хлоридных соединений этого состава наиболее характерны структурные типы  $\text{K}_2\text{PrCl}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{DyCl}_5$ . Прогнозируемые соединения состава  $\text{A}_2\text{BBr}_5$  и  $\text{A}_2\text{BI}_5$  чаще всего имеют структуру типа  $\text{K}_2\text{PrCl}_5$ . Для новых фторидов состава  $\text{A}_3\text{BF}_6$  характерны кристаллические структуры криолита и  $\text{Rb}_3\text{TiF}_6$ . Большинство прогнозируемых соединений со-

**Таблица 5.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A<sub>2</sub>Bi<sub>5</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	5	5	5	5	5	5	5
Al	5	5	#5	5	5	#5	5
Sc	5	#5	#5	#5	5	#5	5
Ti	5	5	5	5	5	5	5
V	5	5	5	5	5	5	5
Cr	5	5	5	5	5	5	5
Ga	5	5	5	5	#5	5	5
Y	5	#5	#5	#5	5	#5	5
Mo	5				5		5
In	5	5		5	#5	5	#5
Sb	5			#5		5	
La	5	#5	#2	#2	5	#5	
Ce	5	5	#2	#2	5	#4	
Pr	5	#5	#2	#2	5	#4	5
Nd	5	5	#2	#2	5		5
Pm	5	5	5	5	5	5	
Sm	#5	#5		#5	5	#5	5
Eu	5	5	5	5	5	5	5
Gd	5	#5	#5	5	5	#5	5
Tb	5	5	5	5	#5	5	5
Dy	5	5	#5	5	5	#5	5
Ho	#5	#5	#5	#5	#5	#5	#5
Er	5	#5	#5	5	5	#5	5
Tm	5	5	5	5	#5	5	5
Yb	5	5	5	5	5	5	5
Lu	5	5	5	5	5	#5	5
Bi	#5			#5	#4	#5	#4
U	5	5	2	2	5		5
Pu	5	5		2	5	5	5

става A<sub>3</sub>BHal<sub>6</sub> (где Hal – Cl или Br) имеют кристаллическую структуру криолита. Для иодидных соединений этого состава прогнозируются структуры, отличные от криолита и Rb<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>. Большинство прогнозируемых соединений состава ABF<sub>4</sub> имеют структуры NaNdF<sub>4</sub>, KErF<sub>4</sub> или TiTmF<sub>4</sub>. Новые хлоридные, бромидные и иодидные соединения этого состава преимущественно кристаллизуются в структуре барита.

С помощью методов распознавания образов удалось найти параметры компонентов, которые определяют возможность образования и тип кристаллической структуры сложных галогенидов

**Таблица 6.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава A<sub>3</sub>BF<sub>6</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	4	#4				2	
Al	3	#1	3	3	#2	3	
Ti	3	#1	3		2		
V	#3	#1	3		2	#3	
Cr	3	#1	3	3	#2		
Mn	3	#1	3		2		3
Fe	3	#1	3	2	2	2	3
Co	3	#1	#3	#3	2	#3	
Ga	#3	#1			3	#2	#3
Y	4				#2	#2	3
Mo	3	1	#3	3	2	3	3
In	3	#1	3	#3	#1	3	
Sb				#4	#4		4
La	#4	#4	2	2		2	
Ce	#4	#4	#3	2	1	#3	
Pr	#4	#4	#2	2		#2	
Nd	#4	#4	#2	2		#2	
Pm	4	4	1	2		2	
Sm	#4	#4	#2	2	1	#2	
Eu	#4	#4	#1	2		#2	
Gd	#4	#4	#1	#2	1	#2	
Tb	#4	#4	#1	#2	1	#2	
Dy	#4	#4	#1	#2		#2	
Ho	#4	#4	#1	2		#2	
Er	#4	#4	1	2		#2	
Tm	#4	#4	#1	#2		#2	
Yb	#4	4	#1	#2		#2	
Lu	#4	#4	1	2		#2	
Bi	#4	#4				3	
U	#4	#4	#3	#2		#2	4
Pu	#4	4	3	2	1	2	

**Таблица 7.** Прогнозы типа кристаллической структуры соединений состава  $A_3BCl_6$ 

$A$ $B$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	4		4		4		
Al	#4				4	#4	
P	#4	#4	4	#4	#4	#4	#4
Sc	3	#1	3	3	#3	3	3
Ti	3	#1	3	3	3	3	
V	3	#3	3	3		3	
Cr	3	#3	3	3		#3	3
Fe	3	3	3	3		3	
Ga	#4	#4	#4	4	#4	#4	#4
Y	#3	#1	3	3	3		
Mo	3	#3	3	3		3	
Ru	3	3	3	3		3	
Rh	3	3	3	3		3	
In	3	#3	3	3		3	#3
Sb	4				4		
La	#4	#4	#3	#3	#4	3	#4
Ce	#4	#4	#3	3	4	3	4
Pr	#4	4	#3	3	4	3	4
Nd	#4	#4	#3	3	4	3	4
Pm	3	4	3	3		3	
Sm	4	#4	3	3	3	3	
Eu	3	#3	3	3	3	3	
Gd	3	#3	3	3	#4	3	3
Tb	#3	#3	3	3		3	
Dy	#3	#1	1	3	#3	3	3
Ho	#3	#1	1	3	#3	3	3
Er	#3	#1	1	3	#3	3	3
Tm	#3	#1	1	2	#3	3	3
Yb	#3	#1	1	2	#3	3	3
Lu	#3	#1		3	#3	3	3
Ir	3	3	#3	3		3	
Tl	3	3	#3	#3		#3	
Bi	#4	#1	3	#3	#4	#3	
U	#4	4	3	3	4	3	4
Pu	#4	#4	3	3	4	#3	4

**Таблица 8.** Прогнозы типа кристаллической структуры соединений состава  $A_3BBr_6$ 

$A$ $B$	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	4	4	4	4	4	4	4
Al	#4	#4	4	4	4	4	4
Sc	3	#3	3	3	3	3	3
Ti	3		3	#3	3	#3	
V	3	3	3	3	3	3	
Cr	3	3	3		3		#3
Fe					3	3	3
Ga	#4				#4	#4	#4
Y	3	1	3	3		3	
Mo	3	3	3	3		3	
Rh	3	3	3	3		3	
In	#3				#3	3	#4
Sb	4				#4	4	#4
La	#4				3	3	3
Ce	4				3	3	3
Pr	4				3	3	3
Nd	#4				3	3	3
Pm	3				3	3	3
Sm					4	3	3
Eu	3				#3	3	3
Gd	3				#1	3	3
Tb	3				1	#3	3
Dy	3				1	3	3
Ho	3				1	3	3
Er	3				1	3	3
Tm	3				1	3	3
Yb	3				1	3	3
Lu	3				1	3	3
Ir	3				3	3	3
Bi	#4				3	3	#3
U	4				#4	3	3
Pu					4	3	3

при нормальных условиях. Во всех случаях наиболее классифицирующие параметры были функциями от исходных свойств компонентов (табл. 1), а именно: от размерных факторов ( $S1$  – псевдопотенциальные радиусы по Цангеру и  $S15$  – ионные радиусы по Шенному) и энергетических параметров ( $E5$ ,  $E6$  и  $E7$  – энергии ионизации первых трех внешних электронов атомов элементов, соответственно). Значительно меньшую роль в

**Таблица 9.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава ABF<sub>4</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	#6	#6	#2	#2	#2	#2	#2
Al	6	6	6		6	#6	
Sc	1	#6	#6		#4	#6	
Ti		6	6	6	4	6	6
V	6	#6	6	6	4	6	6
Cr	6	#6	6	6		#6	6
Fe	6	#6	6	6			
Co	#6	6	6				
Ga	6	6	6		2	6	
Y	#1	#3	#4	#5	#4	#5	#5
Mo	6	6	6	6			
In	6	#6	6	6	#4	6	#6
Sb	6	#6	6	#6		6	#6
La	#7	#3			3	5	
Ce	#7	#3			3	#5	5
Pr	#7	#3			3	#5	5
Nd	#7	#3			#3	#5	5
Pm	#7	#3		5	3	5	5
Sm	#7	#6		#5	#3	#5	5
Eu	#1	#3		#5	#3	#5	5
Gd	#1	#3		#5	#3	#5	#6
Tb	#1	#3	#4	#5	#3	#5	5
Dy	#1	#3	#4	#5	#3	#5	5
Ho	#1	#3	#4	5	#3	5	#5
Er	#1	#3	#4	#5	#4	#5	#5
Tm	#1	#6	#4	#5	#4	#5	#5
Yb	#1	#6	#4	#5	#4	#5	#5
Lu	#1	#6	#4	#5	#4	#5	#5
Bi		#6	6	#6	#3	#7	6
U	#7	#3		#4	3		
Pu	#7	#3	#3		3	5	5

классификации сложных галогенидов играют термохимические параметры (I10 – теплоемкость, I11 и S – энтропии элементов и простых галогенидов в твердом состоянии, соответственно, C1 и C2 – температуры плавления и кипения элементов) и электронные факторы (S5 и S6 – расстояния до валентных и внутренних электронов по Шуберту).

Применение методов распознавания образов по прецедентам позволяет автоматизировать процедуру поиска критериев образования неорганических соединений с заданными свойствами, в том числе и критериев, включающих любое коли-

**Таблица 10.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава ABCl<sub>4</sub>

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B	6	6	2	2	2	2	2
Al	#6	6	#6	#2		#2	#2
P	#7	#7	7	#7	#7	#7	#7
Sc	#7	7	#7	#7	7	#7	7
Ti	6	6					
V	6	6	6	2		2	2
Cr	6	6	6	2	6	2	2
Fe	#6	6	#6	#2	4	#2	#2
Ga	#6	6	#6	#2		#2	#2
Y	#7	7	#7	#7	#7	#7	7
Mo	6	6	6	2		2	2
Ru	6	6	6		6	2	
Rh	6	6	6		6	2	
In	6	6	6		#7	#6	#6
Sb	6	6	6	#6	7	#7	#7
La	#7	#7	#7	#7	#7	#7	#7
Ce	#7	#7	#7	#7	7	7	7
Pr	#7	#7	#7	#7	7	#7	#7
Nd	#7	#7	#7	#7	7	#7	#7
Pm					7	7	7
Sm					7	7	7
Eu					7	7	7
Gd					7	7	7
Tb					7	7	7
Dy					7	7	7
Ho					7	7	7
Er					7	7	7
Tm					7	7	7
Yb					7	7	7
Lu					7	7	7
Ta	6	6		2		2	2
Ir	6	6				2	
Bi	6	6	6				
U	#7	#7	#7		7	#6	7
Pu	#7	#7	#7	#7	7	#7	7

**Таблица 11.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $\text{A}\text{BBr}_4$

A B	Li	Na	K	Rb	Ag	Cs	Tl
B				2		2	
Al	6	6	#6	#2	6	#2	#6
Sc	7	#7	#7	#7	7	#7	
Ti	7	7			7		7
V	6	6	6	2	6	2	
Cr	6	6	6	2	6	2	
Fe	#6	6	6	#2	#6	#2	
Ga	#6	6	#6	#2	6	#2	#6
Y	7	7	7	7	7	7	7
Mo	6	6	6	2	6	2	
Rh	6	6	6		6	2	6
In	7	6	6		7	#7	6
Sb			#7	#7	7	#7	7
La	#7	#7	#7	#7	7	#7	
Ce	#7	#7	#7	#7	7	#7	
Pr	7	#7	#7	#7	#7	7	
Nd	#7	#7	#7	#7	#7	7	
Pm	7	7	7	7	7	7	
Sm	7	#7	#7	#7	7	#7	
Eu	7	7	7	7	7	7	
Gd	7	#7	#7	#7	7	#7	
Tb	7	#7	#7	#7	#7	#7	#7
Dy	#7	7	#7	#7	7	#7	
Ho	#7	#7	7	7	7	#7	
Er	7	7	#7	#7	7	7	
Tm	7	#7	#7	#7	7	#7	
Yb	7	7	#7	#7	7	#7	
Lu	7	7	7	7	7	7	
Bi	#7	#7	7	#7	7	7	7
U	7	#7	#7	#7	7	#7	
Pu	7	7	7	7	7	7	

чество параметров компонентов. ИАС, разработанная для конструирования неорганических соединений, предоставляет химикам широкий набор баз данных, содержащих информацию о десятках тысяч веществ, и программных средств, включающих программы анализа данных с целью нахождения искомых критериев, визуализации полученных результатов и прогнозирования новых соединений. Предложенный подход к решению задач прогнозирования новых неорганических соединений и разработанные алгоритмические и программные средства позволили с высокой точностью осуществить прогноз новых фаз в галогенидных системах.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Рожнову и В.А. Дудареву за помощь в разработке программ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-07-00715, 12-07-00142, 14-07-00819).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bohnsack A., Stenzel F., Zajonc A. et al. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1997. V. 623. № 7. P. 1067.
- Bohnsack A., Balzer G., Wickleder M.S. et al. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1997. V. 623. № 9. P. 1352.
- Lerch K., Laqua W., Meyer G. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1990. V. 582. № 1. P. 143.
- Haase M., Schäfer H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 26. P. 5808.
- Cheng L., Wang C., Liu Z. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 1. P. 23.
- Yi Z., Ren G., Rao L. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 502.
- Gusowski M.A., Gagor A., Trzebiatowska-Gusowska M., Ryba-Romanowski W. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 10. P. 3145.
- Tyagi A.K., Kohler J., Balog P., Weber J. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 9. P. 2620.
- Савицкий Е.М., Киселева Н.Н., Пищик Б.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 627.
- Киселева Н., Мурат Д., Столяренко А. и др. // Информационные ресурсы России. 2006. № 4. С. 21.
- Haschke J.M. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A., Jr., Eyring L. Amsterdam—N.Y.—Oxford: North-Holland Publ. Company, 1979. V. 4. P. 89.
- Thoma R.E. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. № 2. P. 220.
- Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205.
- Дударева А.Г., Молодкин А.К., Ловецкая Г.А. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1613.
- Дзеранова К.Б. // Изв. Рос. гос. педагогического ун-та им. А.И. Герцена. 2004. Т. 4. № 8. С. 94.
- Chikanov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 7. P. 1099.
- Киселева Н.Н., Савицкий Е.М. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 1. С. 2880.
- Киселева Н.Н., Савицкий Е.М. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3104.
- Kiseleva N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. P. 496.
- Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. “РАСПОЗНАВАНИЕ”. Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
- Гладун В.П. Процессы формирования новых знаний. София: СД “Педагог 6”, 1995. 192 с.
- Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V. et al. // Pattern Recogn. Image Anal. 2011. V. 21. № 1. P. 88.