

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.31:004.855.5

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$

© 2018 г. Н. Н. Киселева<sup>\*, а</sup>, А. В. Столяренко<sup>\*</sup>, В. В. Рязанов<sup>\*\*</sup>,  
О. В. Сенько<sup>\*\*</sup>, А. А. Докукин<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,  
119334 Москва, Ленинский пр-т, 49

<sup>\*\*</sup>Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” РАН, Россия,  
119333 Москва, ул. Вавилова, 40

<sup>а</sup>E-mail: kis@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 14.06.2017 г.

Проведено прогнозирование еще не полученных соединений состава  $ABX_2O_7$  ( $A^+$  и  $B^{3+}$  — катионы разных элементов;  $X = P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, Nb^{5+}, Sb^{5+}$  или  $Ta^{5+}$ ). Найдены критерии, позволяющие прогнозировать возможность кристаллизации этих соединений в одном из типов кристаллической структуры ( $KAlP_2O_7$ , веберита,  $NaAlP_2O_7$ ,  $LiFeP_2O_7$  или пироклора) при комнатной температуре и атмосферном давлении. При прогнозировании использованы только данные о свойствах элементов и простых оксидов. Средняя точность прогнозирования не ниже 88%. Расчеты проведены с применением информационно-аналитической системы, основанной на методах распознавания образов по прецедентам.

**Ключевые слова:** оксиды с кристаллической структурой  $KAlP_2O_7$ , веберита,  $NaAlP_2O_7$ ,  $LiFeP_2O_7$ , пироклора, распознавание образов по прецедентам

DOI: 10.1134/S0044457X18100112

Соединения состава  $ABX_2O_7$  ( $A^+$  и  $B^{3+}$  — катионы разных элементов;  $X = P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, Nb^{5+}, Sb^{5+}$  или  $Ta^{5+}$ ) представляют интерес для поиска новых сегнетоэлектрических [1], магнитных [2] и люминесцентных [3, 4] материалов, катализаторов [5, 6], катодных материалов для литиевых батарей [7, 8] и т.д.

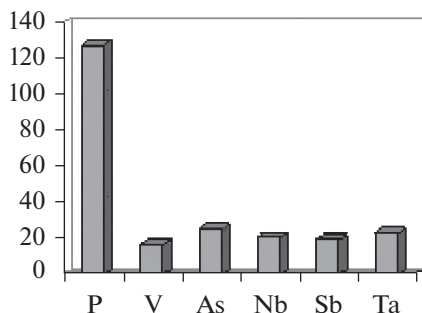
Согласно информации базы данных (БД) “Фазы” [9], наибольшее количество соединений этого состава синтезировано в фосфатных системах (рисунок). Большинство соединений  $ABP_2O_7$  кристаллизуется при обычных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении) в структурных типах  $KAlP_2O_7$  [10],  $NaAlP_2O_7$  [11] и  $LiFeP_2O_7$  [12]. Среди немногочисленных известных соединений пятивалентного мышьяка этого состава, помимо соединений со структурой типа  $KAlP_2O_7$  и  $NaAlP_2O_7$ , исследованы фазы со структурой гиттинсита ( $CaZrSi_2O_7$ ) [13]. Наибольшее количество уже полученных соединений  $ABSb_2O_7$  имеет структуру веберита ( $Na_2MgAlF_7$ ) [14]. Соединения со структурой веберита также образуются в системах с пятивалентными ванадием и танталом. В этих и ниобиевых системах обнаружены соединения с кубической структурой пироклора. Анализ имеющейся информации о соединениях состава  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  указывает на возмож-

ность синтеза новых соединений, особенно для  $X = V, As, Nb, Sb$  или  $Ta$ .

Цель работы — прогнозирование еще не полученных соединений вышеуказанного состава.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Немногочисленные попытки [15–17] найти взаимосвязи между типом кристаллической структуры соединений  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  и параметрами компонентов касались в основном соединений со структурой веберита и пироклора. Как правило, найденные критерии включали отношение ионных радиусов катионов  $A^+$  и  $B^{3+}$  [15, 16] и электроотрицательность элементов  $A$  и  $B$  [15] (или функцию от электроотрицательности, названную относительной ионностью связей [16, 17]). В [15] рассматривались только соединения состава  $AgLnSb_2O_7$ . Авторы [16], помимо веберитов, пироклоров, флюоритов и перовскитов состава  $ALnX_2O_7$ , анализировали информацию о более простых соединениях  $A_2X_2O_7$ . В [17] пытались найти классифицирующие закономерности, разделяющие оксидные и фторидные соединения разного состава со структурами веберита и пироклора. По доступным нам сведениям, отсутствуют публикации о закономерностях, поз-



Гистограмма распространённости соединений состава  $ABX_2O_7$  ( $X = P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, Nb^{5+}, Sb^{5+}$  или  $Ta^{5+}$ ).

воляющих прогнозировать соединения состава  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  с кристаллическими структурами типа  $KAlP_2O_7$ ,  $NaAlP_2O_7$  и  $LiFeP_2O_7$ . Следует отметить, что использование только размерных факторов и электроотрицательности химических элементов не позволяет достаточно точно разделить соединения вышеуказанного состава с различными типами кристаллических структур, на что указано и в [15]. При анализе проекции точек, соответствующих соединениям состава  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  с разными структурами, на плоскость, координатами которой являются предложенные в [15] параметры (отношение ионных радиусов по Шеннону для элементов A и X и электроотрицательность по Олфреду—Рохову элемента A), наблюдается значительное пересечение областей устойчивости различных структурных типов. Отметим, что и при использовании электроотрицательности элемента X также не удастся достичь разделения соединений с разными структурами. Возможная причина неудач связана с тем, что и ионные радиусы, и электроотрицательность являются важными, но не единственными факторами, определяющими тип кристаллической структуры рассматриваемых в настоящем исследовании соединений. Один из путей разделения областей устойчивости разных структурных типов связан с использованием при формировании классифицирующих критериев самого широкого набора свойств компонентов (химических элементов и простых оксидов) и функций от этих свойств. Для поиска таких многомерных критериев мы предлагаем применять методы распознавания образов по прецедентам, с помощью которых ранее удалось найти сложные классифицирующие закономерности и предсказать с достаточно высокой точностью возможность существования и тип кристаллической структуры галогенидных соединений разного состава [18–20].

## МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для поиска многомерных критериев, позволяющих разделить области устойчивости различных структурных типов соединений состава  $ABX_2O_7$ , была использована разработанная нами информационно-аналитическая система (ИАС) [21], которая объединяет базы данных по свойствам неорганических веществ и материалов и подсистему анализа информации, основанную на методах распознавания образов по прецедентам. Процедура использования ИАС для поиска сложных закономерностей в химической информации и прогнозирования новых неорганических соединений и оценки их свойств подробно описана в [20]. Эта процедура включает следующие этапы.

1. Отбор примеров для компьютерного анализа.
2. Выбор исходного набора свойств компонентов (элементов и простых оксидов) для формирования искоемых критериев.
3. Нахождение свойств компонентов и простых алгебраических функций от этих свойств, которые обеспечивали бы наибольшее разделение различных классов соединений вышеуказанного состава.
4. Компьютерный анализ отобранной информации с дальнейшим отбором наиболее разделяющих сформированных критериев.
5. Использование найденных многомерных критериев для прогнозирования еще не полученных соединений.

1. Основным источником исходной информации для компьютерного анализа была база данных “Фазы” [9, 21], входящая в состав ИАС. При экспертной оценке данных существенной проблемой было отнесение кристаллических структур к одному из типов моноклинных структур:  $KAlP_2O_7$ ,  $NaAlP_2O_7$  или  $LiFeP_2O_7$ , для которых в публикациях часто были указаны одинаковые пространственные группы, но не даны типы структур, а также подробная информация о структуре кристаллов. Трудность отбора примеров для компьютерного анализа была связана также и с полиморфизмом соединений  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  (в анализируемую выборку включались только данные о типе кристаллической структуры при обычных условиях), так как не во всех публикациях были указаны температура и давление, при которых реализуются те или иные модификации. Для частичной автоматизации процесса выявления веществ, для которых была указана неправильная принадлежность к классу, использовали процедуру, описанную в [22]. Одной из проблем, которая в значительной степени снижает точность прогнозирования, является крайне скудная информация о соединениях  $ABX_2O_7$ , в которых  $X = V, As, Nb, Sb$  или  $Ta$ . Суммарное количество таких полученных

соединений меньше, чем количество известных соединений с фосфором (рисунок).

2. Информация о соединениях представлялась в памяти ЭВМ в виде матрицы, строки которой включали набор значений параметров компонентов конкретного соединения с указанием, к какому классу это соединение относится. При выборе исходных свойств компонентов учитывалась физическая и химическая природа исследуемых веществ. Информация о свойствах элементов была получена из разработанной нами БД "Elements" (<http://phases.imet-db.ru/elements>), а информация об оксидах — из БД по свойствам простых оксидов, включенных в ИАС. Результатом первых двух этапов была выборка для компьютерного анализа (обучающая выборка).

3. Процедура отбора наиболее важных для классификации свойств компонентов в ИАС автоматизирована, для чего в нее включены специальные программы [23]. При этом учитывался предыдущий опыт поиска критериев [15–17], в которых широко использовались алгебраические функции от параметров элементов. Поэтому при анализе обучающей выборки проводилась оценка не только исходных свойств компонентов, но и автоматически сгенерированных алгебраических функций от этих свойств, что значительно упрощает последующее формирование искоемых критериев. Следует отметить, что даже с учетом того, что генерация функций проводится с использованием набора элементарных алгебраических операций над значениями однотипных по физическому смыслу и размерности свойств компонентов, количество сформированных таким образом параметров часто превышает несколько сотен и даже тысяч. В связи с этим отбор только наиболее важных для классификации алгебраических функций для последующего их включения в искомый критерий значительно ускоряет процесс его формирования и часто способствует повышению точности прогнозирования. Результатом работы программ было нахождение набора параметров компонентов, наиболее разделяющих заданные классы.

4. Для поиска критериев образования соединений состава  $ABX_2O_7$  и критериев, позволяющих прогнозировать тип их кристаллической структуры при обычных условиях, был использован комплекс из 15 программ распознавания образов по прецедентам, включенный в ИАС [21]. Для оценки точности прогнозирования сформированных критериев была использована широко применяемая для этих целей процедура скользящего контроля, которая подробно описана в [18, 24]. В результате были отобраны наиболее точные алгоритмы распознавания образов. Для формирования обобщенного критерия, использующего достоинства различных алгоритмов, применялась проце-

дура принятия коллективного решения на основе специальных программ [21, 24], включенных в ИАС. Для оценки точности критериев, полученных с использованием этих программ, применялось экзаменационное распознавание информации о 50 веществах, данные о которых были случайно выбраны из обучающих выборок и не использованы при обучении ЭВМ (на завершающем этапе прогнозирования эти контрольные примеры возвращались в выборку для анализа).

При формировании критериев решались три задачи. В первой из них (задача 1) проводился поиск критерия, разделяющего системы  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$  с образованием и без образования соединения состава  $ABX_2O_7$ . Следующая задача включала поиск критериев образования соединений указанного состава с наиболее распространенными типами кристаллических структур ( $KAlP_2O_7$ , веберита,  $NaAlP_2O_7$ ,  $LiFeP_2O_7$  или пирохлора). Она разбивалась на две. При решении первой из них проводили многоклассовое прогнозирование принадлежности веществ к одному из семи классов: соединениям со структурой  $KAlP_2O_7$  (1), веберита (2),  $NaAlP_2O_7$  (3),  $LiFeP_2O_7$  (4), пирохлора (5) или соединениям со структурой, отличной от приведенных выше (6), и системам с отсутствием соединений состава  $ABX_2O_7$  (7) (задача 2), а потом решались три задачи (для наиболее представительных целевых классов  $KAlP_2O_7$ ,  $NaAlP_2O_7$  или веберита) последовательного разделения оксидных систем на три класса: например, целевой класс 1 —  $KAlP_2O_7$ , класс 2 — соединения со структурой, отличной от  $KAlP_2O_7$ , и класс 3 — отсутствие соединений состава  $ABX_2O_7$  в системе  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$  (три задачи 3). При решении задач варьировались наборы свойств компонентов и алгоритмы распознавания образов. В результате отбирали наиболее разделяющую совокупность параметров компонентов и наиболее точные (по результатам скользящего контроля) алгоритмы распознавания образов по прецедентам.

5. При прогнозировании новых соединений использовались только данные о свойствах компонентов. Все прогнозы были для атмосферного давления и комнатной температуры. Процедура прогнозирования и формирования таблицы прогнозов осуществляется в ИАС автоматически. Пользователь указывает только наборы символов компонентов. Окончательное решение о классе веществ, к которому принадлежит прогнозируемое соединение, принималось на основе сравнения прогнозов, полученных при решении всех задач. Если результаты противоречили друг другу, то прогноз считался неопределенным.

**Таблица 1.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABP_2O_7$ 

| B  | A  |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Li | Na | K  | Rb | Ag | Cs | Tl |
| Al | #L | #N | #K | #K | #N | K  | #K |
| Sc | #L | #A | #K | K  | A  | K  | K  |
| V  | #L | #N | #K | #K | #N | #K | K  |
| Cr | #L | #N | #K | #K | #N | #K | #K |
| Mn | #L | ?  | K  | #K | N  | K  | K  |
| Fe | #L | K  | #K | #K | #N | #K | #K |
| Ga | L  | #N | #K | #K | #N | K  | #K |
| Y  | L  | A  | #K | #K | #A | #K | #K |
| In | #L | #N | #K | #K | #N | #K | #K |
| La | —  | A  | #— | —  | A  | #— | K  |
| Ce | —  | A  | #— | —  | A  | —  | K  |
| Pr | —  | A  | —  | —  | A  | ?  | K  |
| Nd | #— | A  | #— | —  | A  | —  | K  |
| Pm | ?  | A  | ?  | K  | A  | K  | K  |
| Sm | —  | A  | ?  | ?  | A  | ?  | K  |
| Eu | ?  | #A | K  | K  | A  | K  | K  |
| Gd | ?  | A  | K  | #K | A  | #K | K  |
| Tb | ?  | A  | #A | #K | A  | #K | K  |
| Dy | ?  | A  | ?  | #K | #A | #K | #K |
| Ho | ?  | #A | ?  | #K | #A | #K | #K |
| Er | ?  | A  | K  | #K | #A | #K | #K |
| Tm | ?  | A  | #K | #K | #A | #K | K  |
| Yb | ?  | #A | #K | #K | #A | #K | #K |
| Lu | ?  | #A | #K | #K | #A | #K | K  |
| Bi | L  | N  | —  | —  | N  | #— | K  |

Примечание. Здесь и далее: K — прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $KAlP_2O_7$ ; W — прогноз веберитов; N — прогноз соединений с кристаллической структурой типа  $NaAlP_2O_7$ ; L — прогноз соединений со структурой типа  $LiFeP_2O_7$ ; P — прогноз пироксенов; A — прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше; — — прогноз отсутствия соединения состава  $ABX_2O_7$  в системе  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$ ; ? — неопределенный результат. Знаком # обозначены ранее изученные системы, информация о которых использована при формировании многомерных критериев.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

После экспертной оценки в выборку для компьютерного анализа была включена информация о 60 соединениях состава  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  со структурой  $KAlP_2O_7$ , о 22 соединениях со структурой веберита, 17 соединениях со структурой  $NaAlP_2O_7$ , 9 соединениях со структурой  $LiFeP_2O_7$ , 8 соединениях со структурой пироксена, 72 соединениях с кристаллической структурой, отличной от приведенных выше при обычных условиях, и 12 систе-

мах  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$ , в которых не образуются соединения состава  $ABX_2O_7$ . Следует отметить резкую разницу в размерах классов (количество примеров образования соединений на порядок больше, чем число отсутствия соединений). Естественно, что такая асимметрия может иметь следствием более низкую точность прогнозов, а именно: систем без образования соединений вышеуказанного состава.

В исходный набор параметров компонентов были включены следующие свойства химических элементов A, B, X и O: псевдопотенциальный радиус (по Цангеру), ионный радиус (по Шеннону) (S15), расстояния до внутренних (S6) и до валентных электронов (по Шуберту), энергии ионизации первого, второго и третьего электронов (E5–E7), номера (по Менделееву–Петтифору (M1–M11)), квантовый номер (A5), электроотрицательность (по Полингу), химический потенциал Мидемы, температуры плавления (C1) и кипения (C2), стандартные энтропия, энтальпия атомизации, теплопроводность (I8), молярная теплоемкость и т.д., а также термические параметры простых оксидов  $A_2O$ ,  $B_2O_3$  и  $X_2O_5$  (температура плавления (распада), стандартные энтропия, теплота образования, изобарная теплоемкость и изобарный потенциал образования) — всего 105 значений для каждой системы A–B–X–O.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При решении задачи прогнозирования возможности образования соединений  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$  было найдено, что отношение энергии ионизации первого электрона элемента B к энергии ионизации третьего электрона кислорода (E5(B)/E7(O)), а также отношение номеров (по Менделееву–Петтифору) — M5(B)/M1(A) оказались наиболее разделяющими классы “образование соединения” (1) и “отсутствие соединения” (2). Однако при рассмотрении проекции точек, соответствующих примерам образования и отсутствия соединений  $A^+B^{+3}X_2^{+5}O_7$ , на плоскость, координатами которой являются указанные выше функции, наблюдалось значительное пересечение классов. Поэтому было решено расширить набор параметров за счет добавления к значениям этих функций исходного набора 105 значений свойств компонентов. Такой расширенный набор параметров и использование для построения многомерного разделяющего критерия программ распознавания образов, основанных на алгоритмах методов опорных векторов, k-ближайших соседей, линейного дискриминанта Фишера, обучения нейронной сети с применением голосования по большинству для принятия коллективного решения, позволили достичь практически полно-

го разделения систем  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$ , в которых образуются и не образуются соединения состава  $ABX_2O_7$ .

Попытка использовать только найденные по программе [23] наиболее разделяющие параметры:  $C1(X) + C2(A)$ ,  $S15(A)/S15(X)$  и  $A5(A)/M4(X)$  также не привела к достаточно хорошему разделению соединений с разными типами кристаллических структур. Наибольшую точность (88%) обеспечило включение в искомый критерий только свойств элементов и использование коллектива алгоритмов (методы опорных векторов,  $k$ -ближайших соседей, линейной машины, обучения нейронной сети) с применением голосования по большинству для принятия коллективного решения.

С помощью программы [23] было найдено, что значения отношения  $S15(A)/S15(X)$  во многом определяют отделение соединений со структурой  $KAIP_2O_7$  от соединений с другими структурами и примеров отсутствия соединений состава  $ABX_2O_7$  в системе  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$ . Однако при использовании только размерных факторов не удается получить удовлетворительного отделения соединений со структурой  $KAIP_2O_7$  от соединений других классов. Наилучшая классификация (точность 96%) была получена при включении в искомый критерий только исходных параметров элементов и простых оксидов и использовании алгоритмов распознавания образов на основе методов опорных векторов,  $k$ -ближайших соседей и формирования логических закономерностей с применением голосования по большинству для принятия коллективного решения.

Наибольшую точность (98%) отделения соединений со структурой  $NaAlP_2O_7$  от соединений с другой структурой и систем без образования соединений прогнозируемого состава показал критерий, включающий свойства элементов и оксидов, а также функции  $S6(X)/S6(A)$  и  $I8(A) \times I8(B)$ . Он был сформирован программами на основе алгоритмов вычисления оценок, линейного дискриминанта Фишера,  $k$ -ближайших соседей, метода опорных векторов и алгоритма выпуклого стабилизатора для принятия коллективного решения.

Критерий, включающий только найденные по программе [23] наиболее разделяющие алгебраические функции ( $M9(X)/M1(A)$ ,  $M10(X)/M7(X)$  и  $S15(X)-S15(O)$ ), также не позволил с достаточной точностью отделить вебериты от соединений с другими структурами и примеров отсутствия соединений состава  $ABX_2O_7$ . Однако добавление этих функций в критерий, включающий свойства элементов и оксидов, позволило повысить точность экзаменационного прогнозирования с 92 до 98%. При формировании этого критерия был использован коллектив алгоритмов (методы опорных векторов,  $k$ -ближайших соседей и обу-

**Таблица 2.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABV_2O_7$

| B  | A  |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Li | Na | K  | Rb | Ag | Cs | Tl |
| Al | —  | A  | #A | A  | A  | A  | P  |
| Sc | —  | P  | ?  | ?  | A  | A  | A  |
| Cr | —  | #A | #A | #A | A  | #A | A  |
| Mn | —  | A  | A  | A  | A  | A  | A  |
| Fe | #— | #A | #A | A  | #A | A  | A  |
| Ga | —  | A  | A  | A  | A  | A  | P  |
| Y  | —  | #P | ?  | ?  | A  | A  | ?  |
| In | —  | A  | A  | A  | A  | A  | P  |
| La | P  | ?  | A  | A  | A  | A  | A  |
| Ce | P  | W  | W  | A  | A  | A  | A  |
| Pr | P  | W  | W  | ?  | A  | A  | A  |
| Nd | P  | #W | W  | A  | A  | A  | A  |
| Pm | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Sm | ?  | #W | W  | ?  | A  | A  | A  |
| Eu | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Gd | P  | #W | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Tb | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Dy | ?  | #W | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Ho | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Er | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Tm | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Yb | ?  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Lu | P  | W  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Bi | ?  | A  | A  | A  | A  | A  | P  |

**Таблица 3.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABAs_2O_7$

| B  | A  |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Li | Na | K  | Rb | Ag | Cs | Tl |
| Al | #A | #N | #A | #A | N  | #A | #A |
| Sc | #A | #A | K  | #K | #A | K  | #K |
| V  | A  | ?  | A  | A  | ?  | K  | K  |
| Cr | A  |    | #A | A  | N  | #K | ?  |
| Fe | #A | #N | #A | A  | #N | ?  | A  |
| Ga | #A | #N | #A | A  | #N | A  | A  |
| Y  | A  | A  | ?  | ?  | A  | ?  | ?  |
| In | A  | #A | A  | #A | ?  | A  | #A |

чения нейронной сети) с применением голосования по большинству для принятия коллективного решения.

Сформированные критерии были использованы для прогнозирования возможности образования и типа кристаллической структуры при обычных условиях еще не синтезированных соединений. Табл. 1–6 содержат часть результатов сравнения

**Таблица 4.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABNb_2O_7$ 

| B  | A  |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Li | Na | K  | Rb | Ag | Cs | Tl |
| Al | #— | A  | A  | A  | A  | A  | P  |
| Sc | #— | P  | ?  | A  | A  | A  | ?  |
| Y  | ?  | #P | P  | A  | A  | A  | ?  |
| La | A  | #A | #A | A  | #A | #A | A  |
| Ce | P  | ?  | A  | A  | A  | A  | ?  |
| Pr | P  | A  | A  | A  | A  | #A | ?  |
| Nd | #P | A  | A  | #A | A  | #A | ?  |
| Pm | P  | ?  | ?  | A  | A  | A  | A  |
| Sm | P  | W  | W  | A  | A  | A  | A  |
| Eu | P  | W  | W  | ?  | A  | A  | A  |
| Gd | P  | P  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Tb | P  | P  | W  | ?  | A  | A  | A  |
| Dy | #P | W  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Ho | P  | W  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Er | P  | ?  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Tm | P  | W  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Yb | P  | W  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Lu | P  | P  | ?  | P  | A  | P  | A  |
| Bi | ?  | #A | A  | #A | ?  | #A | #P |

**Таблица 5.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABSb_2O_7$ 

| B  | A  |    |    |
|----|----|----|----|
|    | Na | K  | Ag |
| Al | ?  | A  | N  |
| Y  | W  | #W | A  |
| La | #W | #W | #A |
| Ce | #W | W  | A  |
| Pr | #W | W  | #A |
| Nd | #W | W  | #A |
| Pm | W  | W  | A  |
| Sm | #W | W  | #A |
| Eu | #W | W  | A  |
| Gd | #W | W  | A  |
| Tb | #W | W  | A  |
| Dy | #W | W  | A  |
| Ho | W  | #W | A  |
| Er | W  | #W | A  |
| Tm | W  | W  | A  |
| Yb | W  | #W | A  |
| Lu | W  | #W | A  |

**Таблица 6.** Прогноз типа кристаллической структуры соединений состава  $ABTa_2O_7$ 

| B  | A  |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Li | Na | K  | Rb | Ag | Cs | Tl |
| Al | #— | A  | A  | A  | A  | A  | P  |
| La | #A | #A | #A | #A | #A | #A | A  |
| Ce | A  | A  | A  | A  | A  | A  | ?  |
| Pr | A  | A  | A  | #A | A  | A  | A  |
| Nd | #A | #A | #A | #A | A  | #A | ?  |
| Pm | A  | P  | W  | A  | A  | A  | A  |
| Sm | A  | A  | #W | #A | A  | A  | A  |
| Eu | P  | ?  | W  | ?  | A  | A  | A  |
| Gd | P  | #P | #W | ?  | A  | A  | A  |
| Tb | P  | P  | W  | W  | A  | A  | A  |
| Dy | P  | P  | #W | W  | A  | ?  | A  |
| Ho | P  | P  | W  | W  | A  | W  | A  |
| Er | P  | P  | W  | W  | A  | ?  | A  |
| Tm | P  | P  | W  | W  | A  | W  | A  |
| Yb | P  | P  | W  | ?  | A  | ?  | A  |
| Lu | P  | P  | #P | ?  | A  | ?  | A  |
| Bi | ?  | A  | A  | A  | ?  | A  | #P |

**Таблица 7.** Статистические данные о прогнозируемых типах кристаллических структур соединений состава  $A^{+}B^{+3}X_2^{+5}O_7$ 

| Тип структуры | X  |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|----|
|               | P  | V  | As | Nb | Sb | Ta |
| $KAlP_2O_7$   | 29 | 0  | 4  | 0  | 0  | 0  |
| Веберит       | 0  | 33 | 0  | 18 | 17 | 14 |
| $NaAlP_2O_7$  | 3  | 0  | 2  | 0  | 1  | 0  |
| $LiFeP_2O_7$  | 3  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| Пирохлор      | 0  | 11 | 0  | 20 | 0  | 18 |

прогнозов, полученных при решении всех классификационных задач.

Анализ полученных данных показывает (табл. 7), что наибольшее количество новых соединений состава  $ABX_2O_7$  прогнозируется в системах с фосфором. Вебериты предсказаны в системах  $A_2O-B_2O_3-X_2O_5$ , в которых  $X = V, Nb, Sb$  или  $Ta$ . Небольшое количество новых соединений со структурами  $NaAlP_2O_7$  прогнозируется в системах с  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  и  $Sb_2O_5$ . Три еще не полученных соединения  $ABP_2O_7$  имеют по прогнозу структуру  $LiFeP_2O_7$ . Пирохлоры прогнозируются в системах с ванадием, ниобием и танталом. Следует отметить, что точность прогнозирования для

еще не синтезированных соединений во всех рассмотренных выше системах, за исключением систем с  $P_2O_5$ , не может быть высокой, так как количество известных примеров таких соединений невелико. Однако предлагаемые в этой работе методы распознавания образов по прецедентам для поиска многомерных критериев, позволяющих разделить разные классы неорганических соединений, позволяют быстро переформировать искомые критерии с появлением новых экспериментальных данных, которые противоречат ранее полученным прогнозам, и тем самым улучшить точность прогнозирования.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-07-00080, 16-07-01028 и 17-07-01362). Работа выполнялась по государственным заданиям № 007-00129-18-00 и 0063-2020-0003.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li B.-W., Osada M., Tadashi C. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 16. P. 3111. doi 10.1021/cm3013039
2. *Whangbo M.-H., Dai D., Koo H.-J.* // Dalton Trans. 2004. № 19. P. 3019. doi 10.1039/B401312N
3. *Yuan J.-L., Wang J., Xiong D.B. et al.* // J. Lumin. 2007. V. 126. № 2. P. 717. doi 10.1016/j.jlumin.2006.11.001
4. *Yuan J.-L., Wang J., Zhang Z.-J. et al.* // Opt. Mater. 2008. V. 30. № 8. P. 1327. doi 10.1016/j.optmat.2007.06.017
5. *Millet M.M., Vadrine J.C.* // Appl. Catal. 1991. V. 76. № 2. P. 209. doi 10.1016/0166-9834(91)80048-2
6. *Machida M., Yabunaka J., Kijima T.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 3. P. 812. doi 10.1021/cm990577j
7. *Barpanda P., Nishimura S.-I., Yamada A.* // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 7. P. 841. doi 10.1002/aenm.201100772
8. *Uebou Y., Okada S., Egashira M., Yamaki J.-I.* // Solid State Ionics. 2002. V. 148. № 3–4. P. 323. doi 10.1016/S0167-2738(02)00069-3
9. *Киселева Н., Мурат Д., Столяренко А. и др.* // Информационные ресурсы России. 2006. № 4. С. 21.
10. *Ng H.N., Calvo C.* // Can. J. Chem. 1973. V. 51. № 16. P. 2613. doi 10.1139/v73-395
11. *Alkemper J., Paulus H.F., Fuess H.* // Z. Kristallogr. 1994. V. 209. № 7. P. 616. doi 10.1524/zkri.1994.209.7.616
12. *Riou D., Nguyen N., Benloucif R., Raveau B.* // Mater. Res. Bull. 1990. V. 25. № 11. P. 1363. doi 10.1016/0025-5408(90)90218-Q
13. *Roelofsen-Ahl J.N., Peterson R.C.* // Can. Mineral. 1989. V. 27. № 4. P. 703.
14. *Giuseppetti G., Tadini C.* // Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 1978. V. 25. № 1. P. 57. doi 10.1007/BF01082204
15. *Лопатин С.С., Аверьянова Л.Н., Беляев И.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 11. С. 2751.
16. *Сыч А.М., Кабанова М.И., Гарбуз В.В., Коваленко Е.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 9. С. 1538.
17. *Cai L., Nino J.C.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. V. 65. № 3. P. 269. doi 10.1107/S0108768109011355
18. *Киселева Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 665. doi 10.7868/S0044457X14050110
19. *Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1709. doi 10.7868/S0044457X14120101
20. *Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 633. doi 10.7868/S0044457X16050093
21. *Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V. et al.* // Pattern Recognition Image Analysis. 2011. V. 21. № 1. P. 88. doi 10.1134/S1054661811010081
22. *Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1068. doi 10.7868/S0044457X17080086
23. *Senko O.V.* // Pattern Recognition and Image Analysis. 2009. V. 19. № 3. P. 465. doi 10.1134/S1054661809030110
24. *Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В.* Распознавание. Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.