

Введение Необходимость в материалах со специальными свойствами непрерывно растет, но ее нельзя удовлетворять, ограничиваясь только прогнозированием и синтезом новых химических индивидов или их комбинацией. Для широкого круга химиков, занимающихся разработкой и усовершенствованием материалов, конечной целью является создание материалов с определенными комплексами физико-химических свойств и технологических характеристик. Стратегия решения таких задач в случае поиска твердофазных материалов, должна базироваться на следующих фундаментальных принципах химии твердого тела [1,3]: - периодичности (свойства соединений элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера, изменяются периодически); - физико-химического анализа (принципы непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы); - ограниченные числа независимых параметров состояний (из множества параметров состояния, характеризующих равновесную систему с участием материалообразующих твердых фаз, лишь немногие независимы в соответствии с правилом фаз Гиббса); - разупорядочения и непостоянства состава (при любой температуре, отличной абсолютного нуля, в кристаллической решетке твердых тел образуются разнообразные дефекты, а любые твердофазные соединения с молекулярным типом связи имеют переменный состав); - усложнения состава (химическое, структурное и фазовое усложнения системы изменяют ее свойства); - однородности (свойства материалов чувствительны к степени их однородности на микро- и макроуровне); - эквивалентности источников беспорядка (в зависимости от конкретной ситуации материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии); - одинакового эффекта различных физико-химических воздействий (необходимый эффект изменения свойств материала может быть достигнут в результате различных физико-химических воздействий); - неравноценности объема и поверхности; - метастабильного многообразия (число неравновесных состояний материала неопределенно велико и в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически весьма устойчивы). При разработке многокомпонентных солевых и оксидно-солевых композиций, применяемых в расплавленном состоянии или с использованием фазовых переходов «жидкость – твердое тело» важны еще следующие два принципа [4-6]: - нивелирования (выравнивания) свойств эвтектических составов с увеличением числа компонентов, что важно для прогнозирования и моделирования свойств материалов [4]; - стабильного многообразия [6] многофункциональность одного состояния (одной структуры) состава и многовариантность получения материала с конкретными свойствами на основе разных совокупностей компонентов [5]. Под полифункциональностью (многофункциональностью) авторы работы [6] понимают многоцелевое

использование конкретного состава с определенной структурой. Для реализации принципа нивелирования необходимо выполнение следующих условий: 1. рассматривать поликомпонентную систему как совокупность всех подсистем и свойства эвтектических составов располагать в «иерархической последовательности» для 1, 2, ... поликомпонентов; 2. численные значения большинства свойств принимаются при температуре фазового перехода (плавления) или вблизи нее. Сущность принципа стабильного многообразия [6] выражается следующими положениями: 1. получение композиции с эквивалентными одним, двумя, ..., f свойствами на основе одного, двух, ..., n компонентов; 2. получение на основе одной системы (число компонентов постоянно) состава многоцелевого назначения или получение из разного сочетания компонентов, составляющих систему, составов разнообразного назначения. Совокупность перечисленных принципов составляет систему, определяющую позиции химика, возможные пути решения любой материаловедческой задачи. Изначально принципы равноправны и составляют своеобразный набор альтернатив, но при сопряжении с конкретной задачей в результате анализа физико-химической обстановки из системы принципов выделяется тот, который является определяющим на этой стадии и решаются вопросы, связанные с практической реализацией этого принципа [1]. Каждый последующий шаг предпринимается в результате возвращения к системе принципов в целом, выделения и реализации следующей альтернативы, что позволяет оптимизировать задачу поиска материалов с заданными свойствами и уменьшить экономические издержки. Комплекс принципов неорганической химии твердого тела и расплавов, приведенных выше, открывает путь к последовательному использованию системного подхода при изучении многокомпонентных систем (МКС) с одновременным решением материаловедческих задач и способствует реализации идеи химического и технологического дизайна новых материалов. Поиск новых материалов на основе МКС с использованием системы физико-химических принципов может быть реализован, прежде всего, при знании законов образования химических соединений. В литературе известны попытки прогнозирования состава химических соединений [7-10]. Количество методов, применяемых для классификационного прогноза химического взаимодействия, весьма обширно. Здесь и эмпирический прогноз в двух- (реже – трех-) мерном пространстве признаков [8], и метод потенциальных функций [9], и применение системы формирования понятий «Анализатор» и дискриминантные функции. Велико также разнообразие признаков, использованных при прогнозе, набор которых определяется типом химического взаимодействия и классом неорганических соединений. Ключевым моментом в выявлении законов образования, многокомпонентных химических соединений является определение факторов, от которых зависит состав новой фазы. Известны два вида анализа, используемых

при этом: кластерный и факторный. Кластерный анализ является основой вышеперечисленных методов и заключается в следующем: объекты, относящиеся к одному классу, располагаются (при условии правильного выбора признаков) в ϵ -окрестности друг от друга. Факторный анализ – это набор моделей и методов, предназначенных для сжатия информации, содержащиеся в корреляционной матрице, использование которой оправдано большим количеством, разнотипностью и структурой признаков прогноза. В основе различных моделей при этом лежит следующее: наблюдаемые или измеряемые параметры являются лишь косвенными характеристиками изучаемого явления или объекта, на самом же деле существуют внутренние параметры и свойства, называемые факторами. Задача данного анализа – представить эти параметры в виде линейных комбинаций факторов. В работе проведен прогноз химического взаимодействия методом факторного анализа с использованием простых моделей, охватывающих три ситуации: 1) прогноз-классификация образования шпинелей; 2) структурные поля соединений AB_2O_4 ; 3) прогноз-классификация двойных металлических систем по типу взаимодействия. Применение факторного анализа позволяет использовать все имеющиеся под рукой свойства, т.е. исследователь уже не ставит перед собой задачу правильного выбора двух признаков, а занимается интерпретацией полученного результата. В качестве факторов используется: отношение трех первых потенциалов ионизации IA/IB, отношение эффективных зарядов A и B, отношение поляризующего действия катионов и потенциалов Гиббса; количество валентных электронов, его возбужденных атомов; ионный радиус и электроотрицательность и др. Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о перспективности использования факторного анализа для прогноза химического взаимодействия в МКС. К достоинствам её, по мнению авторов работы, относятся следующие: общность признаков, т.е. отсутствие необходимости подбора разделяющих признаков; сохраняется наглядность графиков эмпирического прогноза, но достигается большая глубина понимания путем использования факторов, объединяющих значительно большее число признаков; полученные корреляционные зависимости факторов от признаков сохраняют возможность физико-химической их интерпретации; используемые комбинированные признаки наглядны и позволяют судить о химизме взаимодействия; сохраняется возможность прогноза без обучающей выборки с применением кластерного анализа (при условии четкого распада на классы).