

УДК 615.47: 616–072.7

О.В. БІСІКАЛО¹, О.В. КУДРИК¹, Є.І. ГЕТЬМАН², Ю.А ОЛЕКСІЙ²

ІНТЕЛЕКТУАЛЬНА ІНФОРМАЦІЙНА СИСТЕМА ПРОГНОЗУВАННЯ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

¹ *Вінницький національний технічний університет*

21021, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, Україна, E-mail: obisikalo@vntu.edu.ua

² *Донецький національний університет імені Василя Стуса*

21000, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, Україна, E-mail: oleksii.i@donnu.ua

Анотація. Дана дослідницька робота присвячена розв'язанню актуальної задачі прогнозування фазової стабільності твердих розчинів на основі визначення границь заміщень кристало-хімічним методом у системах твердих розчинів з ізоструктурними компонентами в наближенні регулярних твердих розчинів.

Аннотация. Данная исследовательская работа посвящена решению актуальной задачи прогнозирования фазовой стабильности твердых растворов на основе определения границ замещения кристалло-химическим методом в системах твердых растворов с изоструктурными компонентами в приближении регулярных твердых растворов.

Abstract. This research work is devoted to solving the actual problem of predicting the phase stability of solid solutions based on determining the limits of substitutions by the crystal-chemical method in systems of solid solutions with isostructural components in the approximation of regular solid solutions.

Ключові слова:

Інтелектуальна інформаційна система, фазова стабільність, тверді розчини, математичне моделювання, база знань.

Keywords:

Intelligent information system, phase stability, solid solutions, mathematical modeling, knowledge base.

DOI: 10.31649/1681-7893-2020-40-2-41-55

ВСТУП

Проблема ізоморфних заміщень атомів в кристалах привертає інтерес дослідників у зв'язку з тим, що більшість нових неорганічних матеріалів для люмінофорів, лазерів [1], скінтіляторів, фотокаталізаторів [2], світлодіодів [3] тощо створюється на основі твердих розчинів, що дозволяє цілеспрямовано впливати на їх властивості. Досліджуються і «змішані» тверді розчини, які містять, крім активатора, кілька інших катіонів [4-5]. Однак не завжди враховується, що тверді розчини, синтезовані при високих температурах, схильні до розпаду при охолодженні і можуть неконтрольовано змінювати фазовий склад і властивості. Тому перед синтезом і вивченням їх властивостей бажано оцінювати границі зміщення і термодинамічну стабільність твердих розчинів.

Відомо, що окремі тверді розчини рідкоземельних елементів (РЗЕ) зі структурою циркону можуть знайти застосування в якості люмінесцентних матеріалів для оптоелектроніки (виробництво дисплеїв, світлодіодів та ін.), біомедицини та інших галузей [6]. Вони можуть включати в себе декілька РЗЕ, що входять до складу як матриці, так і активатора [7]. Однак діаграми стану, а також границі заміщень компонентів, у твердих розчинах РЗЕ вивчені недостатньо, що обмежує можливість вибору складів твердих розчинів відповідних систем для вивчення їх люмінесцентних властивостей і подальшого практичного застосування. Мабуть, останнє обумовлено високою вартістю сполук РЗЕ [8]. Це змушує дослідників, які вивчають люмінесцентні властивості, обирати склад матриць і активаторів або по аналогії зі спорідненими системами, або методом «проб і помилок».

Поповнити інформацію щодо границь заміщень можна двома шляхами:

1. Шляхом експериментальних досліджень залежності границь заміщень від складу. Це вимагає витрат на дорогі реактиви, обладнання та суттєво збільшує тривалість досліджень. Оскільки кількість

вищевказаних систем твердих розчинів переважає сотню, експериментальні дослідження можуть тривати багато років. Крім того, їх можна здійснити тільки в обмеженому інтервалі температур внаслідок труднощів з досягненням рівноваги як при низьких, так і при високих температурах.

2. Прогнозуванням границь заміщень розрахунковими методами, що не вимагають великих витрат коштів і часу.

Для проведення досліджень за другим напрямом потребують створення моделі, методи та технологічні засоби прогнозування границь заміщень кристало-хімічним методом в системах з ізоструктурними компонентами в наближенні регулярних розчинів. Пропонується поєднати комплекс відповідних моделей, методів та технологічних засобів у вигляді інтелектуальної інформаційної системи (ІС) прогнозування фазової стабільності твердих розчинів. При цьому в основу методів обміну інформацією в ІС покладено принципи та моделі образного мислення людини, що у свій час були створені та експериментально апробовані для задач комп'ютерної лінгвістики [9-10], а також знайшли застосування в системах підтримки електронного навчання [11-12].

Основним завданням бази знань ІС є автоматизоване визначення енергії змішування компонентів Q , відоме значення якої дозволяє за рівнянням Беккера, задаючи температуру розпаду (стабільності) T_p розраховувати рівноважний для неї склад твердого розчину «х», або по заданому «х» розраховувати T_p . Потрібно також врахувати, що у фахівців-матеріалознавців, які мають бути основними користувачами ІС, при розрахунку енергії змішування за методом В. Урусова можуть виникнути труднощі у виборі вихідних параметрів. Йде мова, наприклад, про вибір ступеня іонності, координаційного числа, міжатомних відстаней тощо. Тому усі вихідні параметри для кожного компонента мають бути занесені до бази знань ІС.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою дослідження є підвищення точності та швидкодії прогнозування фазової стабільності твердих розчинів на основі розробки моделі, бази знань та технологічної оболонки зручної для експлуатації ІС.

Для досягнення вищезазначеної мети необхідно забезпечити такі характеристики ІС, що проєктується:

- Висока точність результатів прогнозування;
- зручність і простота використання ІС;
- можливість одночасно працювати з необмеженою кількістю користувачів;
- відсутність жорсткої прив'язки до конкретного апаратного та програмного забезпечення;
- легка масштабованість системи;
- високий рівень безпеки.

Об'єктом дослідження є процеси прогнозування фазової стабільності твердих розчинів та побудови інтелектуальної інформаційної системи для автоматизації такого прогнозування.

Предметом дослідження є моделі та бази знань ІС, а також технологічні засоби для побудови ІС: Oracle Application Express (мова програмування javascript, html, pl/sql [13, 14]) та pl/sql developer (мова програмування pl/sql).

1 МОДЕЛЬ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Основним завданням під час розрахунку границь заміщень і термодинамічної стабільності твердих розчинів при використанні кристалоенергетичного методу В.С. Урусова [15] є визначення енергії змішування Q (параметра взаємодії). У загальному випадку, енергія змішування за В.С. Урусовим складається з трьох вкладів, обумовлених відмінністю розміру структурних одиниць, що заміщують або міжатомних відстаней в компонентах (Q_R), розходженням ступеня іонності хімічного зв'язку (Q_e) і відмінністю їх кристалічних структур структур ($\Delta H_{II-I}/x_1$), де ΔH_{II-I} ентальпія поліморфного переходу з структури компонента, що заміщує в структуру того, якого він заміщує:

$$Q = Q_R + Q_e + \Delta H_{II-I}/x_1.$$

У даній роботі вивчається взаємозаміщення РЗЕ в ізоструктурних групах систем. Отже, третій член у вищенаведеному рівнянні дорівнює нулю. Другий член рівняння згідно [16] необхідно враховувати у випадках, якщо розмірний фактор досить великий, а різниця електронегативності іонів, що заміщують один одного, більше 0.4; або різниця ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах систем більше 0.05. З урахуванням різниці розмірів структурних одиниць, що заміщуються, і відмінності ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах енергія змішування складе [15]:

$$Q = Q_R + Q_e = C m n z_m z_x (\Delta R / R_1)^2 + 1390 m z_m z_x \alpha (\Delta \epsilon)^2 / (2 R_1), \text{ кДж/моль},$$

де:

C – емпіричний параметр, розрахований з виразу $C = 20(2\Delta\chi + 1)$ [11] за величиною різниці електронегативності $\Delta\chi$ (ЕН) катіонів і аніона;

m – число структурних одиниць в сполуках в псевдобінарному наближенні компонентів;

n – координаційне число структурної одиниці, що заміщує, в псевдобінарному наближенні;

z_m, z_x – модулі зарядів структурних одиниць (Ln^{3+} і YO_4^{3-});

R – міжатомна відстань катіон - центральний атом оксоаніону;

R_1 – менша міжатомна відстань;

α – наведена константа Маделунга розрахована за формулою Темплтона;

$\Delta\epsilon$ – різниці ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах, обчислені за різницею електронегативності (ЕН) катіонів РЗЕ і аніона, взятих з [15]. Вибір шкали, на відміну від шкал інших авторів, був обумовлений тим, що величини ЕН змінюються в ній з закономірною періодичністю, зростаючи в рядах $\text{Ce}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ від 1,348 до 1,433 і $\text{Gd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ від 1,386 до 1,479 з різким падінням при переходах $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ от 1,433 до 1,386 и $\text{Yb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ от 1,479 до 1,431, що обумовлено будовою їх електронних оболонок РЗЕ;

$\Delta R / R_1$ – відносна різниця розмірів структурних одиниць, що заміщуються (розмірний параметр).

Кристалохімічний метод кількісної теорії ізоморфних заміщень спочатку був розроблений і апробований на прикладі систем, утворених бінарними сполуками - галогенідами лужних металів. Це було обумовлено, як наявними на той час теоретичними напрацюваннями попередніх поколінь вчених, так і досить великою кількістю результатів експериментальних досліджень з діаграм станів, границь заміщень, структур, термодинаміки та інших характеристик цих сполук. Сформульоване В.С. Урусовим правило асистування дозволило перейти до характеристики розмірного фактора – від відносної різниці в розмірах структурних одиниць (табличних радіусів іонів), що заміщуються до різниці міжатомних відстаней катіон-аніон. Останні визначалися експериментально з більшою точністю і включали в себе розмір не тільки структурних одиниць, що заміщуються, а й загальних структурних одиниць. Пізніше метод був поширений і для систем, утворених тернарними сполуками, що містять в структурі ізолювані один від одного комплексні аніони, які можуть вважатися окремими структурними одиницями, а самі сполуки називаються псевдобінарними. На відміну від галогенідів лужних металів, псевдобінарні сполуки вивчені в набагато меншому ступені, що в багатьох випадках ускладнює визначення розмірного параметра внаслідок обмеженої кількості структурних даних.

Згідно [15], в разі використання кристалохімічного методу, для систем твердих розчинів сполук з тетраєдричним аніоном, можуть бути обрані наступні варіанти розрахунку розмірного параметра $\Delta R / R$, як відносної різниці:

1) Експериментально знайдених міжатомних відстаней катіон-центральний атом комплексного аніону компонентів систем

$(RL_{n1} \bullet \bullet V - RL_{n2} \bullet \bullet V) / (RL_{n2} \bullet \bullet V)$. Тут і далі міжатомні відстані позначені літерою R, іонні радіуси будуть позначені r.

2) Сум експериментально знайдених міжатомних відстаней катіон-кисень і центральний атом-кисень компонентів систем

$$[(RL_{n1}-O + RV-O) - (RL_{n2}-O + RV-O)] / (RL_{n2}-O + RV-O).$$

3) Сум міжатомних відстаней катіон-кисень і центральний атом-кисень, розрахованих за величинами іонних радіусів

$$[(RL_{n1} + rO) + (rV + rO) - (rLn_2 + rO) - (rV + rO)] / [(rLn_2 + rO) + (rV + rO)].$$

4) Кореней кубічних з об'ємів елементарних комірок (V):

$$(V_1^{1/3} - V_2^{1/3}) / V_2^{1/3}.$$

З представлених варіантів перший використовувався як базовий при виведенні основного рівняння кристалохімічного методу розрахунку границь заміщення в бінарних системах галогенідів лужних металів. Тому він і повинен використовуватися в першу чергу – при апробації методу на псевдобінарних з'єднаннях. Недоліком цього варіанту є незначна кількість в довідковій і періодичній літературі відстаней катіон-центральний атом навіть для псевдобінарних з'єднань, структура яких відома. У той час як вихідні дані для розрахунку за іншим трьома варіантами для більшості випадків є в літературі.

Таким чином, критичні температури розпаду в системах твердих розчинів з тетраєдричним аніоном, як і слід було очікувати, найбільш точно визначаються при розрахунках за першим варіантом вибору розмірного параметра (неточність становить приблизно 1%). У разі відсутності даних по відстаням $L_n \bullet \bullet V$ точність розрахунків повинна бути вище при розрахунку за другим варіантом (неточність 2%). Досить висока точність досягається при розрахунку по четвертому варіанту (неточність 1,9%). Застосування третього варіанту може бути рекомендовано тільки при відсутності можливості розрахунку за іншими варіантами для приблизної оцінки критичної температури розпаду.

Отримані результати можуть бути корисними при прогнозуванні границь ізоморфних заміщень, термодинамічної і фазової стабільності твердих розчинів, зокрема в тих випадках, коли експериментальні дослідження утруднені внаслідок радіоактивних або токсичних властивостей сполук.

Якщо величини розмірних параметрів менше 0,1, відповідно до рекомендації [15], величини критичних температур розпаду твердих розчинів розраховуються в наближенні регулярних розчинів за виразом:

$$T_{кр} = Q/2kN,$$

де k – постійна Больцмана,

N – число Авогадро.

Температуру розпаду T_p встановлювали за заданою границею заміщення x або границю заміщення x за температурою розпаду, використовуючи рівняння Беккера [18]:

$$-(1 - 2x) / \ln[x/(1 - x)] = kN \times T_p/Q.$$

За графічними залежностями, як і в [19], можна оцінити температуру розпаду обмежених рядів твердих розчинів, задавши границю заміщення, або оцінити границю заміщення одного РЗЕ на інший, задавши температуру розпаду. У другому випадку точка перетину ізотерми, проведеної від заданої температури розпаду з вертикаллю, проведеною від номера РЗЕ, дозволяє визначити інтервал складу, в якому знаходиться границя заміщення, а інтерполяція між двома найближчими кривими і дає саму границю заміщення [20]. Уточнити границю заміщення можна, побудувавши для конкретної системи залежність обчислених за рівнянням Беккера температур розпаду від складу, яка в наближенні регулярних розчинів буде практично симетричною.

Новизна запропонованої математичної моделі, в порівнянні з базовою моделлю Урусова в наближенні регулярних розчинів, полягає в тому, що при обчисленні емпіричного параметра С враховується внесок електронегативності кожного лантаніду. Цей внесок враховується добутком границі заміщення та електронегативністю відповідного лантаніду.

Отже, більш точне вираження розрахунку емпіричного параметра С:

$$C = 20 (2[\chi(Ln_1) \cdot (1-x)] - [\chi(Ln_2) \cdot x] + 1), \quad (1)$$

оскільки границя заміщення заміщуючого лантаніду дорівнює x , а кількість заміщеного лантаніду дорівнює $1-x$ відповідно.

Отже, розрахунок емпіричного параметра С є більш точним, оскільки він відразу враховує конкретну границю заміщень і, відповідно, підвищує точність розрахунку енергії змішування. Як результат, для кожної окремої системи твердого розчину із зазначеною границею заміщення можна розрахувати точну, а не загальну критичну температуру розкладання. Тому пропонується закласти отриману модель (1) в основу бази знань ІС, що проектується.

2. ВИБІР ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ІС

В цій роботі була використана мова програмування PL / SQL, оскільки вона дозволяє забезпечити виконання технічних вимог до ІС. Мова PL / SQL є більш досконалою та має більше можливостей, ніж інші, а також поєднує можливості мови структурованих запитів та процедурної мови.

PL / SQL включає компоненти процедурно-орієнтованої мови, зокрема умову та цикл. Це дозволяє оголошувати константи та змінні, процедури та функції, типи даних та змінні типу даних, тригери. Мова може обробляти винятки (помилки часу запуску). Масиви також підтримується для використання колекцій у PL / SQL. Починаючи з версії 8, мова включає об'єктно-орієнтовані функції [13]. Може створювати модулі PL / SQL, такі як процедури, функції, пакети, типи даних, тригери, які зберігаються в базі даних для повторного використання додатком для взаємодії з додатками Oracle [16].

Основні особливості PL / SQL:

1. Тісна інтеграція з SQL
2. Висока продуктивність

3. Економія часу та простота програмування
4. Повна портативність
5. Високий ступінь безпеки
6. Доступ до попередньо встановлених пакетів
7. Підтримка ООП
8. Підтримка розробки веб-додатків та сторінок

Для реалізації ІС було запропоновано застосувати Oracle APEX 11g, оскільки цей продукт є безкоштовним та реалізує широкий спектр нових функцій та вдосконалень. Продукт розширює унікальні переваги сіткової обчислювальної технології Oracle та дозволяє збільшити обслуговування клієнтів, скоротити час простою та ефективніше використовувати інформаційні ресурси, підвищуючи продуктивність, масштабованість та безпеку отриманих програмних додатків.

Особливості бази даних Oracle [16]:

- швидкість, безпека, надійність і масштабованість;
- підтримка будь-якого середовища розвитку;
- простота розгортання, оптимізації та конфігурації;
- робота з даними та додатками.

Програми можна розгорнути на екземплярі Oracle Database без додаткового програмного забезпечення (за допомогою вбудованого веб-сервера СУБД), або веб-сервер можна експортувати на зовнішній сервер на базі Apache httpd з модулем mod_plsql. Існує також програма Java Oracle APEX Listener, яку можна розгорнути на серверах додатків J2EE, щоб забезпечити функції веб-сервера для додатків APEX з кешуванням на веб-сервері, конфігурацією веб-інтерфейсу, додатковим моніторингом та функціями безпеки [14].

Для створення сторінок ІС у браузері використовувалась мова гіпертекстової розмітки – HTML та мова стилю сторінок CSS з огляду на такі її переваги:

- керування відображенням декількох документів за допомогою єдиної таблиці стилів;
- контроль за зовнішнім виглядом сторінок;
- простота та зручність використання;
- структурованість сторінки;
- прискорене завантаження сторінки.

У даній роботі було запропоновано застосувати мову програмування Javascript, адже додатки, створені за допомогою JavaScript, вбудовуються безпосередньо у вихідний код документа HTML та інтерпретуються браузером під час завантаження щодо цього документа. Також дана мова програмування має такі переваги:

- підтримка всіх браузерів;
- перевірка форм на наявність помилок перед відправкою на сервер;
- створення яскравих та інтерактивних сторінок сайту;

- дозволяє виконувати різні типи розрахунків.

3 ПРОГРАМНА ІМПЛЕМЕНТАЦІЯ І АПРОБАЦІЯ ПС

Будемо проєктувати інтелектуальну інформаційну систему, що складається з наступних модулів:

- програмний модуль для роботи з інтерфейсом;
- програмний модуль основної логіки;
- програмний модуль для роботи з базою даних.

Програмний модуль для роботи з інтерфейсом забезпечує коректне відображення інформації на сторінках системи.

Для інтерфейсу використовуються наступні модулі:

- аутентифікація користувача;
- робота з хімічними елементами;
- робота з групами хімічних елементів;
- робота з міжатомними довжинами;
- робота з сумою міжатомних довжин;
- робота з об'ємом комірок;
- робота зі структурою твердих розчинів;
- робота з термодинамічними системами.

Основний логічний програмний модуль необхідний для обробки запитів клієнта.

Програмний модуль, що працює з базою даних, необхідний для отримання даних для подальшого розміщення на сторінках системи. Для програмного модуля, що працює з базою даних, потрібні наступні модулі:

- реалізація та аутентифікація;
- перевірка адміністратора;
- отримання даних про хімічні елементи;
- отримання даних про групи хімічних елементів;
- отримання даних про міжатомні довжини;
- отримання даних про суму міжатомних довжин;
- отримання даних про обсяги клітин;
- отримання даних про структуру твердих розчинів;
- отримання даних про термодинамічні системи.

Для забезпечення прогнозу фазової стабільності твердих розчинів необхідно зберігати дані про: користувачів, елементи, групи елементів, міжатомні довжини елементів, суми міжатомних довжин елементів, обсяги комірок, структури твердих розчинів, термодинамічні системи. Запропоновано таку структуру таблиць, що використовуються в розробленій реляційній моделі:

1. Element_grp - таблиця, в якій зберігаються групи елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Elmg_id - ідентифікатор;
- Elmg_name - ім'я.

2. Sub_element_grp - таблиця, в якій зберігаються підгрупи елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Selmg_id - ідентифікатор;
- Selmg_elmg - ідентифікатор групи;
- Selmg_name - ім'я.

3. Element - таблиця, в якій зберігаються елементи.

Ця таблиця має такі поля:

- Elm_id - id;
- Elm_selmg - ідентифікатор підгрупи;
- Elm_name - ім'я;
- Elm_code - хімічний код. ;
- Elm_count - кількість атомів елемента.

4. Elm2elm - таблиця, яка потрібна для створення складного елемента.

Ця таблиця має такі поля:

- E2e_id - ідентифікатор;
- E2e_che_par - ідентифікатор заряду предка;
- E2e_che_ch - ідентифікатор дочірньої плати;
- E2e_sort - сортування.

5. Charge_element - таблиця, в якій зберігаються заряди елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Che_id - ідентифікатор;
- Che_elm - ідентифікатор елемента;
- Che_value - значення заряду.

6. Cordination_element - таблиця, в якій зберігаються координаційні номери зарядів.

Ця таблиця має такі поля:

- Crde_id - ідентифікатор;
- Crde_che - ідентифікатор заряду елемента;
- Crde_value - значення координаційного числа.

7. Atom_length - таблиця, в якій зберігаються атомні довжини між зарядами елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Atml_id - ідентифікатор;
- Atml_che_from - ідентифікатор заряду елемента 1;
- Atml_che_to - ідентифікатор заряду елемента 2;
- Atml_value - значення атомних довжин;
- Atml_strs - ідентифікатор структури твердого розчину.

8. Sum_atom_length - таблиця, в якій зберігаються суми атомної довжини між зарядами елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Satml_id - ідентифікатор;
- Satml_che_from - ідентифікатор заряду елемента 1;
- Satml_che_to - ідентифікатор елемента заряду 2;
- Satml_value - значення суми атомних довжин;
- Satml_strs - ідентифікатор структури твердого розчину.

9. Volume_Cell - таблиця, в якій зберігаються обсяги комірок між зарядами елементів.

Ця таблиця має такі поля:

- Volc_id - id;
- Volc_che_from - ідентифікатор заряду елемента 1;
- Volc_che_to - ідентифікатор елемента заряду 2;
- Volc_value - значення обсягу;
- Volc_strs - ідентифікатор структури твердого розчину.

10. Structure_solid - таблиця, в якій зберігаються структури твердого розчину.

Ця таблиця має такі поля:

- Strs_id - ідентифікатор;
- Strs_name - ім'я.

11. Term_System - таблиця, в якій зберігаються термодинамічні системи.

Ця таблиця має такі поля:

- Tsys_id - ідентифікатор;
- Tsys_crde - ідентифікаційний номер координації елемента;
- Tsys_elm - ідентифікатор елемента.

12. Tsys_Crde - таблиця, в якій зберігаються елементи, пов'язані з певною термодинамічною системою.

Ця таблиця має такі поля:

- Tsysc_id - ідентифікатор;
- Tsysc_tsys - ідентифікатор термодинамічної системи;
- Tsysc_crde - ідентифікатор номера координат елемента.

Для порівняння та встановлення збіжності отриманих результатів з вже відомими даними, була обрана система $\text{La}_{1-x}\text{PO}_4$ зі структурою монациту, оскільки саме для неї в літературі існує достатня кількість експериментальних значень та розрахунків енергії змішування.

Щоб отримати прогнозні дані у запропонованій ІІС, користувач має:

1. Увійти до інтерфейсу «Існуючі системи».
2. Обрати структуру монациту.
3. Обрати систему $\text{La}_{1-x}\text{PO}_4$.
4. Обрати змінні лантаноїди Гадоліній (Gd) та Європій (Eu).
5. Обрати крок обчислення (за замовчуванням 0,01).
6. Натиснути на кнопку «Обчислити».

Після цих дій ПС розраховує на основі моделі (1) та візуалізує графіки систем $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$, які показані на рисунку 1.

Разом з графіком користувач отримує таблицю з розрахунками систем $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$, які показані на рисунку 2.

У верхній частині таблиці за допомогою групування можна побачити, який метод був використаний для обчислення системи та який саме змінний лантанід використаний. У шапці таблиці зазначені x , x_1 , x_2 , t – температура розпаду, T_{critical} – критична температура розпаду, Q – енергія змішування.

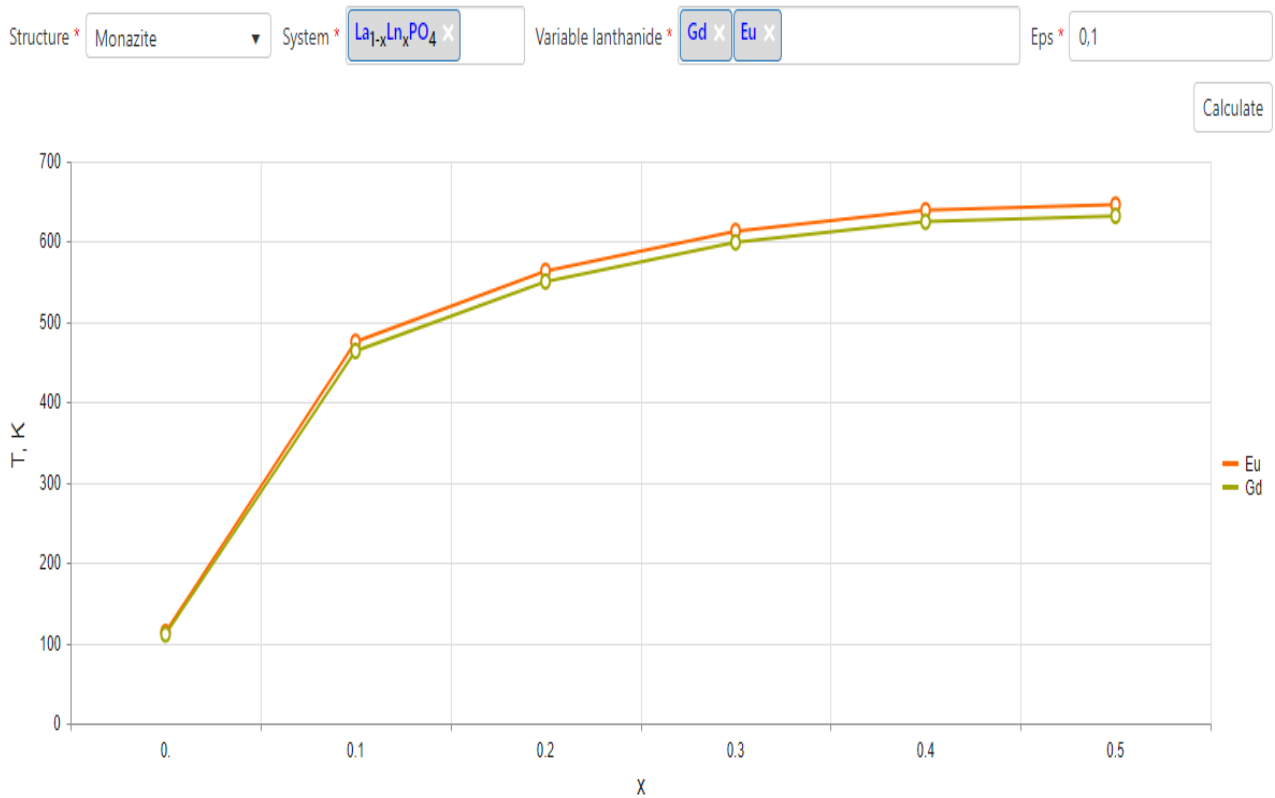


Рисунок 1 - Графіки систем $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$

↑ Method X		↑ Variable lanthanide X					
x	x1	x2	t	T critical	Q		
Method: atom_length							
Variable lanthanide: Eu							
0	0,99999	0,00001		113.69805	655,05177	10883,8162	
0,1	0,9	0,1		475,39922	653,38858	10856,18194	
0,2	0,8	0,2		563,67881	651,72522	10828,54491	
0,3	0,7	0,3		613,26751	650,06186	10800,90788	
0,4	0,6	0,4		639,13103	648,39851	10773,27085	
0,5	0,50001	0,49999		646,20151	646,73531	10745,63659	
Variable lanthanide: Gd							
0	0,99999	0,00001		110,88414	638,83994	10614,45336	
0,1	0,9	0,1		463,93073	637,62629	10594,28831	
0,2	0,8	0,2		550,43481	636,41252	10574,12124	
0,3	0,7	0,3		599,24566	635,19874	10553,95417	
0,4	0,6	0,4		624,9235	633,98497	10533,7871	
0,5	0,50001	0,49999		632,24904	632,77132	10513,62204	

Рисунок 2 - Таблиця з розрахунками систем $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$

Для порівняння адекватності моделі з урахуванням енергії змішування на кожному кроці та без урахування енергії змішування на кожному кроці було проведено розрахунок, який показаний на рисунку 3. На ньому можна побачити та порівняти результати, які отримано на кожному кроці.

Для демонстрації того, наскільки точнішими є розрахунки енергії змішування та критичної температури на основі наукового результату (при обчисленні емпіричного параметра C внесок електронегативності кожного лантаніду враховується добутком границі заміщення та електронегативністю відповідного лантаніду), було проведено розрахунок, який не враховує внесок електронегативності (рис. 3).

↑ Method X		↑ Variable lanthanide X					
x	x1	x2	t	T critical	Q		
Method: atom_length							
Variable lanthanide: Eu							
0	0,99999	0,00001		74,66763	430,18474	7147,60549	
0,1	0,9	0,1		312,99826	430,18474	7147,60549	
0,2	0,8	0,2		372,06788	430,18474	7147,60549	
0,3	0,7	0,3		405,83572	430,18474	7147,60549	
0,4	0,6	0,4		424,03616	430,18474	7147,60549	
0,5	0,50001	0,49999		429,82967	430,18474	7147,60549	
Variable lanthanide: Gd							
0	0,99999	0,00001		61,39321	353,70641	5876,90282	
0,1	0,9	0,1		257,35337	353,70641	5876,90282	
0,2	0,8	0,2		305,92158	353,70641	5876,90282	
0,3	0,7	0,3		333,68617	353,70641	5876,90282	
0,4	0,6	0,4		348,65093	353,70641	5876,90282	
0,5	0,50001	0,49999		353,41447	353,70641	5876,90282	

Рисунок 3 - Таблиця з розрахунками систем $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$ без урахування внеску електронегативності на кожному кроці

З рисунку 3 видно, що без урахування внеску електронегативності для кожної границі заміщень, розраховується лише загальна критична температура розкладання (430,18474 К) та загальна енергія змішування (7147,60549 кДж / моль), внаслідок чого точність розрахунків значно зменшується.

Для розрахунку границь заміщень, температур розкладання та оцінки стійкості твердих розчинів необхідно знати параметри взаємодії (енергії змішування) твердих розчинів. Існує кілька теоретичних та експериментальних методів їх визначення. Протягом періоду 2007-2017 рр. вони неодноразово використовувались для обчислення параметрів взаємодії у фосфатних системах $La_{1-x}PO_4$ ($L_n = Eu, Gd$).

Це було пов'язано з тим, що тверді розчини цих систем є перспективними матрицями для захоронення радіоактивних відходів, перевершуючи за багатьма параметрами алюмофосфатне або боросилікатне скло, що використовуються в даний час.

У таблиці 1 наведено значення параметрів взаємодії енергії змішування Q , кДж / моль для систем $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$ зі структурою монациту, отримані різними авторами та методами за період 2007-2017 рр., а також результати отримані за допомогою розробленої ІС.

Таблиця 1. Параметри взаємодії (Q , кДж / моль) для систем $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$

Q, кДж / моль		Метод
Eu	Gd	
13,4	16,5	Ab initio
5,2	6,77	Strain energy
14±8	24±9	Drop calorimetry
6,2	8,6	Ab initio / strain energy
2,5±2,6	11,4±3,1	Drop solution
10,872±0,0086	10,564±0,0050	V. S. Urusov' crystal energy method (розроблена ІС)

Як видно з цієї таблиці, наявний значний розкид у параметрах взаємодії. Очевидно, що найадекватніші результати дають середні значення. Вони дорівнюють 8,3 кДж / моль та 13,5 кДж / моль, відповідно $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$.

Для системи $La_{1-x}Eu_xPO_4$ найближче значення $Q = 6,2$ кДж / моль до середнього ($Q = 8,3$ кДж / моль) було отримано методом Ab initio / strain energy. Однак цей метод для системи $La_{1-x}Gd_xPO_4$ дає значення $Q = 8,6$ кДж / моль, яке суттєво відрізняється від середнього ($Q = 13,5$ кДж / моль).

Аналогічним чином, метод Drop solution для системи $La_{1-x}Gd_xPO_4$ отримав найближче до середнього ($Q = 13,5$ кДж / моль) значення $Q = 11,4$ кДж / моль. У той же час для системи $La_{1-x}Eu_xPO_4$ тим самим методом отримано $Q = 2,5$ кДж / моль, тобто значно менше середнього ($Q = 8,3$ кДж / моль). Таким чином, жодному із зазначених вище методів не можна надати остаточної переваги при визначенні енергії змішування.

Порівняльний аналіз даних таблиці 1 показує, що отримані запропонованою ПС результати знаходяться між результатами, отриманими методом *Ab initio* квантово-хімічних розрахунків, і даними, отриманими в результаті розрахунку за моделлю регулярних твердих розчинів. Отже, можна припустити, що результати, отримані кристало-енергетичним та квантово-хімічними методами, узгоджуються, а результати ПС більш адекватні за опубліковані результати для системи $La_{1-x}PO_4$ зі структурою монациту. Зокрема, отримані ПС значення енергій змішування для систем $La_{1-x}Eu_xPO_4$ та $La_{1-x}Gd_xPO_4$ (10,872 кДж / моль та 10,564 кДж / моль відповідно) найближчі до усереднених значень вищезгаданих методів (8,7 кДж / моль та 12,97 кДж / моль), тобто адекватність для системи $La_{1-x}Eu_xPO_4$ покращено у межах 3,77% – 46,24%, а для системи $La_{1-x}Gd_xPO_4$ – у межах 8,66% – 66,45% .

Швидкість прогнозування зростає кардинально (на кілька порядків), оскільки власне процес прогнозування проводиться не експериментально (місяці на проведення та обробку високовартісного експерименту), а розрахунковим методом на основі створеної ПС (години на введення даних).

ВИСНОВКИ

Проведене дослідження присвячено розв'язанню актуальної задачі прогнозування фазової стабільності твердих розчинів на основі визначення границь заміщень кристало-хімічним методом у системах твердих розчинів з ізоструктурними компонентами в наближенні регулярних твердих розчинів.

З метою розв'язання цієї задачі проаналізовано існуючі бази знань і структури ПС та визначено вимоги до системи, що проектується для розв'язання задачі дослідження.

Для побудови бази знань ПС було розроблено математичну модель, яка, на відміну від базової моделі В.С. Урусова (в наближенні регулярних твердих розчинів) полягає в тому, що при обчисленні емпіричного параметра C внесок електронегативності кожного лантаніду враховується добутком границі заміщення та електронегативністю відповідного лантаніду, що дозволяє обчислити точну, а не загальну критичну температуру розкладання. Адекватність моделі доведено шляхом порівняння отриманих результатів прогнозування з опублікованими результатами розв'язання цієї задачі відомими методами.

Обґрунтовано технологічну реалізацію ПС – мовою програмування для серверної частини було обрано `PL / sql` та середовище програмування Oracle APEX (Oracle Application Express); для клієнтської частини були обрані мова розмітка гіпертексту HTML, мова стилю CSS та мова Javascript.

Запропоновано та програмно імплементовано архітектуру системи, з урахуванням її функціоналу створено фізичну модель ER бази даних, розроблено інтерфейс ПС з урахуванням потреб кінцевих користувачів.

Отже, на основі дослідження та побудови зручної для експлуатації ПС, підвищено точність (у порівнянні з відомими опублікованими результатами у межах 3,77% – 66,45%) прогнозування фазової стабільності твердих розчинів. Разом з цим створена ПС дозволила відмовитися від високовартісних експериментів, чим кардинально, на кілька порядків підвищити швидкість прогнозування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. – 272 с.

2. Чумилина Л. Г. Термохимические свойства оксидных соединений на основе элементов III группы периодической системы Д.И. Менделеева. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. 25 ноября 2016. Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Красноярск. 148 с.
3. Red-shift of vanadate band-gap by cation substitution for application in phosphor-converted white light-emitting diodes / Wei X., Wen J., Li S., et al. *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, No. 18. – 181904-4. DOI: 10.1063 / 1.4875926.
4. Xinyu Y., Di W., Ming Y., Qin L., Xin H., Youming Y., Huaping N. Luminescence Properties of Fine-Grained $\text{ScVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sc}_{0.93-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.07}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Gd, Lu}$) Phosphors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Vol. 3, № 6. – P. R95-R99.
5. Spectroscopy and lasing of new mixed Nd-doped (Sc,Y) VO_4 crystals / Zagumennyi A. I., Kutovoi S. A., Sirotkin A. A. et al. *Appl. Phys. B*. 2010. Vol. 99, N 1–2. – P. 159–162. – DOI: 10.1007/s00340-009-3841-0.
6. Vanetsev AS, Samsonova EV, Gaitko OM, Keepend K., Popov AV, Maeorg U., Mandar H., Sildos I., Orlovskii Yu. V. Phase Composition and Morphology of Nanoparticles of Yttrium Orthophosphates Synthesized by Microwave-Hydrothermal Treatment: the Influence of Synthetic Conditions // *J. Alloys Compd.* 2015, V. 639. – P. 415–421.
7. Mi R., Chen J., Liu Y.-G., Fang M., Mei L., Huang Zh., Wang B., Zhaob C. Luminescence and Energy Transfer of a Color Tunable Phosphor: Tb^{3+} and Eu^{3+} Codoped ScPO_4 // *RSC Adv.* 2016. – V. 6. P. 28887–28894.
8. Cong H., Zhang H., Yao B., Yu W., Zhao X., Wang J., Zhang G. ScVO_4 Explorations of Novel Crystalline Inorganic Optical Materials in Rare-Earth Orthovanadate Systems // *Cryst. Growth Design*. 2010. – V. 10. P. 4389–4400.
9. Бисикало О.В. Принципы построения лингвистической системы на основе модели образного мышления / О.В. Бисикало // Труды восьмой международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии» (Одесса, 21-24 мая 2007 г.). – Одесса: СИЭТ–2007, 2007. – С.63.
10. Бісікало О.В. Класифікація образного пошуку та моделювання інсайту / О.В. Бісікало // Вісник СумДУ (Серія “Технічні науки”). – 2008. – № 2. – С. 53–59.
11. Ільїн В.В. Дидактичні та технологічні вимоги до програми-оболонки для підготовки та використання електронних навчальних посібників / Ільїн В.В., Теплюк В.М., Бісікало О.В. – Київ: Аграрна освіта, 2004. – 20 с.
12. Грабко В. В. Комп'ютерна програма “Система інтеграції електронних ресурсів вищого навчального закладу “Інтегровані електронні ресурси ВНТУ JetIQ” (“ІЕР ВНТУ JetIQ”) / В. В. Грабко, О. Н. Романюк, О. В. Бісікало, М. П. Боцула, С. А. Паламарчук, О. О. Коваленко // Свідцтво про реєстрацію авторського права на твір № 72970. – К. : Департамент інтелектуальної власності міністерства економічного розвитку і торгівлі України. – Дата реєстрації : 20.07.2017 р.
13. Khrantsov PB Fundamentals of Web-Technologies: textbook. way. / S. A. Brick, A. M. Rusak. – СПб: Питер, 2007. – 485с. – ISBN 978-966-184-123-8.

14. Boykov VA. Design of data information systems: monograph / VA Boykov, VM Savinkov – М .: Mir, 1997. – 352 p. – ISBN 9-6685-6800-1.
15. V.S. Urusov. Theory of isomorphic miscibility. Nauka Publishing House, Moscow, 1977. – 250 с.
16. Programming language: methodical materials on informatics [Electronic resource]. – <http://www.ua5.org/osnprog/220-mova-programuvannja.html>. – Name from the screen.
18. Grechanovsky A. E., Eremin N. N., Urusov V. S. Radiation resistance of LaPO₄ (monazite structure) and YbPO₄ (zircon structure) from computer simulation data. Physics of the Solid State. 2013. Vol. 55, N 9. – P. 1929–1935. – DOI: 10.1134 / S1063783413090138.
19. Boatner L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. Rev. Mineral. Geochem. 2002. Vol. 48, No. 1. – P. 87–121. – DOI: 10.2138 / rmg.2002.48.4.
20. Monazite as a suitable actinide waste form / Schlenz H., Heuser J., Neumann A., et al. Z. Kristallogr. 2013. Vol. 228, N 3. – P. 113–123. – DOI: 10.1524 / zkri.2013.1597.

О.В. Бісікало – д.т.н., професор, декан факультету комп'ютерних систем та автоматки , Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна, E-mail: obisikalo@gmail.com

О.В. Кудрик – аспірант, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна

Є.І. Гетьман – д.х.н., проф, Донецький Національний Університет Імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

Ю.А Олексій – студентка, Донецький Національний Університет Імені Василя Стуса, Вінниця, Україна