

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, В. Б. ГРИБУЛЯ

ПРОГНОЗ ФАЗ ЛАВЕСА ПРИ ПОМОЩИ ЭВМ

В работах ⁽¹⁻³⁾ нами было показано, что обучение ЭВМ может с успехом применяться для прогноза химических соединений и их характеристик, определяющих вид диаграммы состояния — область гомогенности по концентрации и тип кристаллохимической реакции образования соединений. В этих работах было показано, что прогноз свойств оказывается возможным на основе описания химических элементов электронным строением изолированных атомов. Отсюда для каждой физико-химической системы, в качестве компонентов которой указаны химические элементы, также имеется однозначное описание.

В данной работе рассматривается прогноз металлических соединений со структурой фаз Лавеса. Эти фазы являются носителями особых физических свойств (магнитных, электрических и др.), сохраняющих специфику металлических веществ.

Известно три типа плотноупакованных структур, относящихся к фазам Лавеса — $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$. Характерным признаком этих фаз является плотная упаковка атомов в кристаллической решетке. В связи с этим внешним критерием возможности образования фаз Лавеса в той или иной двойной системе является соотношение атомных радиусов компонентов, которое чаще всего близко к 1,225. Однако существует множество отклонений от этого критерия. Фактически отношение атомных радиусов колеблется в значительных пределах, например, от 1,04 ($NbZn_2$) до 1,65 ($BaRh_2$). Известны также примеры идеального соотношения атомных радиусов при отсутствии в системе фаз Лавеса. Поэтому указанный эмпирический критерий не вводился нами в качестве условия для обучения ЭВМ.

Кристаллическое строение некоторых соединений состава A_3B сходно со структурами фаз Лавеса, и они могут рассматриваться как производные этих структур ⁽⁴⁾. Однако их прогноз составляет задачу отдельного изучения. Здесь рассматриваются только фазы состава A_2B , характерного для фаз Лавеса.

Прогноз осуществляется на ЭВМ «Минск-22». Алгоритм описан ранее ⁽³⁾. Его существо состоит в отборе признаков каждого из взаимоисключающих классов, в которые сгруппированы примеры наличия и отсутствия фаз Лавеса. За признаки принимаются сочетания одноименных параметров компонентов каждой системы, встречающиеся только в одном классе обучающих примеров.

По имеющимся данным, опубликованным в печати, в настоящее время известно не менее 293 двойных фаз Лавеса. По данным полученного прогноза, ожидается около 2000 возможных фаз этого типа. В обучении было представлено по 100 примеров каждого класса (наличия и отсутствия прогнозируемых фаз). Остальные примеры могли служить контрольным материалом для оценки результатов прогноза. Из проверенных с помощью ЭВМ при указанном алгоритме 193 известных фаз Лавеса, не входивших в обучение, 190 полностью совпадают с данными прогноза и 3 прогноза не совпадают с данными эксперимента, составляя при этом ошибку 1,55%. В 420 контрольных примерах, где, по существующим литературным данным, фазы Лавеса не найдены, 322 прогноза совпадают с данными эксперимента, 54 случая не опознаются и 44 не совпадают с экспериментом.

Последние составляют 12% от числа опознаваемых композиций. Несовпадения являются следствием как неполноты информации, так и, прежде всего, особенности обучающего материала. Примеры отсутствия рассматриваемых фаз в определенных экспериментальных условиях не являются категорическим отрицанием их отсутствия в соответствующих системах при каких-либо других возможных условиях. Критический анализ несовпадений прогноза с экспериментом позволяет выделить среди них экспериментальные данные, заслуживающие более глубокого изучения.

Прогноз показывает, что наибольшее количество фаз Лавеса должны образовывать *s*- и *d*-металлы различных периодов с элементами III группы Sc, Y, La, Ac, включая все редкоземельные металлы и актиниды. При этом последние выступают только в роли компонентов В в формуле A_2B . Количество прогнозируемых фаз, образуемых элементами в роли компонентов В, нарастает от щелочных (наименьшее количество) и щелочноземельных металлов к указанным элементам III группы и затем быстро падает к началу *p*-элементов, еще проявляющих металлические свойства. Количество фаз Лавеса с элементами в роли компонентов А по прогнозу также нарастает от щелочных и щелочноземельных металлов, минуя упомянутые элементы III группы к первым элементам триад VIII группы — Fe, Ru, Os, незначительно падая с Co, Rh, Ir. Далее, от Ni, Pd и Pt количество фаз Лавеса уменьшается, достигая с Zn, Cd и Hg (рис. 1). Металлы II и III периодов в подавляющем большинстве случаев являются компонентами А. Из них на Na приходится наименьшее количество соединений.

Приведенная картина прогноза в основных чертах согласуется с имеющимися фактическими данными, исключая щелочные и щелочноземельные металлы, а также Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Все эти элементы, по существующим данным, не образуют химических соединений с редкоземельными элементами. Кроме того, пять названных элементов ни в одной из известных фаз Лавеса не являются компонентами А. Нарастание способности элементов к образованию фаз Лавеса согласуется с экспериментальными данными (рис. 1). Как правило, элементы, образующие максимальное количество фаз Лавеса как компоненты А, образуют минимальное количество этих фаз как компоненты В. Из *p*-элементов фазы Лавеса образуют Al, Pb и Bi, т. е. металлические элементы, что лишний раз подтверждает определяющую роль металлической связи в образовании этих фаз. Прогноз показывает, что известные примеры, использованные в обучении, не исключают возможности образования прогнозируемых фаз с элементами конца периода. В связи с этим в обучение вводились отдельные гипотетические примеры отсутствия фаз Лавеса с инертными газами, среди которых наиболее информативны примеры с гелием.

Фактически наблюдается, что в пределах одного периода неизвестны случаи, где бы *d*-элементы с меньшим атомным номером были бы компонентами А. Всегда бывает наоборот. Однако в VI периоде известны два соединения — Au_2Pb и Au_2Bi , где металлы одного периода в фазах Лавеса занимают иное положение. Прогноз совпадает с этими наблюдениями и показывает, что это не является правилом, хотя и в редких случаях. Например, прогнозируются соединения со структурами фаз Лавеса состава Nb_2Tc , A_2Cd , где $A = Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$, а также Rb_2B где $B = Sn, Y, Zr$. В системах *d*-элементов IV—VIII групп IV—VI периодов по прогнозу можно ожидать образования фаз Лавеса в соответствии с наблюдаемым отношением компонентов по их атомному номеру.

Из опыта известно, что с *p*-элементами, проявляющими полупроводниковые свойства — Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Sb, As, фазы Лавеса не образуются. Согласно полученному прогнозу, Ga, In, Si, Ge, Sn не образуют таких соединений ни в качестве компонентов А, ни в качестве компонентов В. Однако с Tl прогнозируются фазы Лавеса в системах элементов от Hf до Au, где он является компонентом В. Примером возможности обра-

зования фаз Лавеса с неметаллическими элементами является прогноз соединений с бором, тогда как известно, что ни одно из соединений состава A_2B с этим элементом не имеет структуры фаз Лавеса. Как правило, эти соединения на основе бора имеют структуру AlB_2 . Возможно, что при определенных условиях переход бора в металлическое состояние приводит к полиморфному переходу этой структуры в фазу Лавеса. Однако данных о переходе других структур в фазы Лавеса пока не имеется, хотя и имеются структуры, которые могут рассматриваться как производные от фаз Лавеса. Малочисленность подобных фаз с неметаллами, следующая из

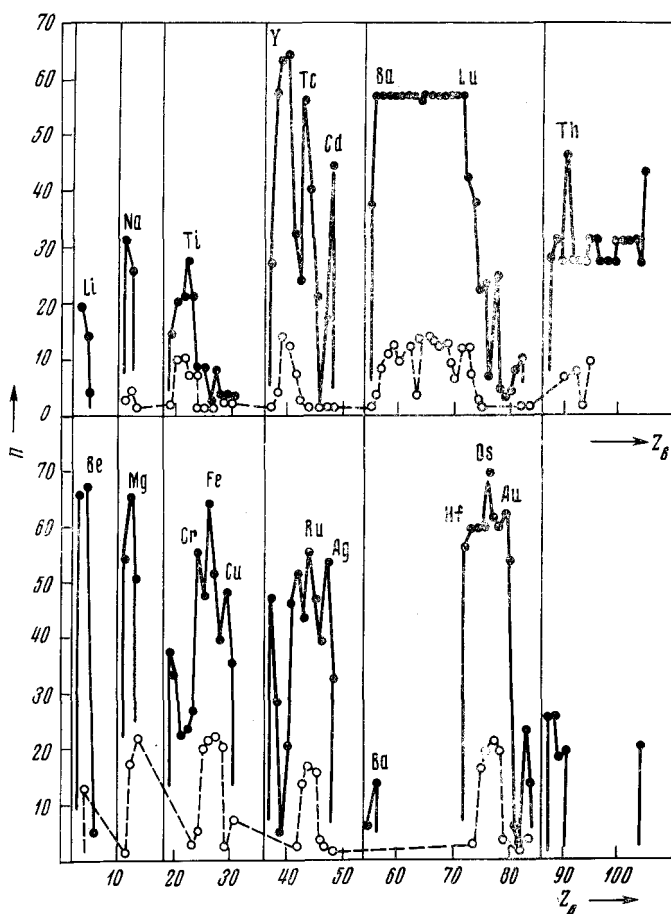


Рис. 1. Количество фаз Лавеса, образуемых химическими элементами в роли компонентов $A(Z_A)$ и в роли компонентов $B(Z_B)$, где Z — атомный номер элемента, n — количество фаз, в которые входит данный элемент. Пунктиром соединены экспериментальные точки, сплошной линией — данные прогноза

данных прогноза, в общем совпадает с тенденцией образования фаз Лавеса только металлическими элементами. При этом пример фазы с висмутом — Au_2Bi — можно рассматривать как указание на возможность металлизации неметаллических или полуметаллических элементов в физико-химической системе.

Полная таблица прогноза двойных фаз Лавеса получена в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР. Детали прогноза могут уточняться с помощью существующей системы программ для ЭВМ «Минск-22», созданной в совместных работах с Пермским государственным университетом, Ю. В. Девингталем, В. А. Каменских и Л. М. Артемьевой-Зайцевой.

Сам по себе прогноз существования данной кристаллической фазы еще не указывает на условия ее реализации и помимо электронного строения опирается на совокупность экспериментальных данных, полученных главным образом при обычных условиях. Поскольку условия синтеза в обучающих примерах не фигурируют, то формируемые признаки фаз ограничиваются набором примеров альтернативного класса. Этим могут объясняться ошибки прогноза отсутствия фаз Лавеса, упомянутые выше. Процент полученных ошибок, найденный из контрольной проверки, позволяет считать с большой вероятностью справедливыми данные прогноза и использовать их в экспериментальном поиске необходимых веществ.

Анализ признаков образования фаз Лавеса, полученных с помощью ЭВМ, не позволяет выделить преимущественных электронных критериев, определяющих эти фазы. В качестве признаков выступают как валентные состояния электронов в атоме, так и внутренние заполненные состояния атома. Поэтому общими определяющими критериями можно назвать заряд ядра взаимодействующих атомов и внешние условия сплавообразования. Использование описания электронного строения атома позволяет получить прогноз, не прибегая к размерным факторам.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. М. Савицкий, Ю. В. Девингталь и др., ДАН, 183, № 5 (1968). ² Е. М. Савицкий, Ю. В. Девингталь и др., ДАН, 185, № 3 (1969). ³ Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, Неорганические материалы, 7, № 7 (1971). ⁴ М. Ю. Теслюк, Металлические соединения со структурой фаз Лавеса, «Наука», 1969.