

若干含稀土和硅的三元化合物的 形成和晶型规律^①

唐 波 陈念貽

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要

用模式识别-化学键参数方法对具有 NaZn_{13} 结构和 BaCd_{11} 结构的 RE-M-Si 系 (RE=La—Lu, M 为任意金属元素) 三元化合物的形成规律进行总结和探讨, 提出较可靠的形成判据。并试用形成判据对新研究的三元系化合物形成的有关情况作计算机预报。

关键词: RE-M-Si 系 三元化合物 晶型规律

近年来, RE-M-X 系 (RE 为稀土元素, M 为任意金属元素, X 为半金属元素) 的三元化合物已成为开发新型功能材料 (如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) 的活跃领域。用模式识别-化学键参数方法^[1, 2] 总结这类三元化合物的晶型和形成规律, 将有利于新化合物和新材料的计算机预报和探索。本文报导我们用上述方法对具有 NaZn_{13} 结构和 BaCd_{11} 结构的 RE-M-Si 系三元化合物的形成规律的研究结果。

1 模式识别-化学键参数方法及其改进

模式识别-化学键参数方法是我们在以前的工作中提出的研究方法^[1, 2], 特别适用于金属间化合物及其晶型的计算机预报^[3]。我们发现: 用价电子数 Z_1 、 Z_2 , 金属半径 R_1 、 R_2 , 电负性 X_1 、 X_2 等化学键参数构成多维空间, 则各种晶型和价型的二元金属间化合物的代表点分

布在该空间的特定区域。根据这一规律, 我们建立了能预报未知二元金属间化合物的专家系统^[4]。在计算机预报的基础上, 我们合成并发现了一批新的稀土化合物^[3]。在本工作中, 我们对原有方法作了若干扩充和改进: (1) 扩大应用于 RE-M-Si 系三元化合物晶型的计算机预报。此处 Si 为固定组分, 故我们可只取 RE 和 M 两种元素的 Z 、 R 和 ΔX (电负性差) 构成键参数空间。因稀土原子的价电子数恒为 3, 只需取 Z_M 、 R_{RE} 、 R_M 、 ΔX 四个化学键参数组成键参数空间便可能用于总结有关规律; (2) 在以前的工作中, 人们常用一个分类最佳的映照图作为分类和预报的依据, 而未涉及由多维向二维映照时的降维失真。在本工作中, 我们取多幅主成份分析投影图 (其主成份轴数等于多维空间的维数) 综合判别: 所有投影图中均处于形成区 (或不形成区) 的三元系, 可判为形成 (或不形成) 某一晶型化合物的三元系。对于仅部分地落入形成区的三元系, 则可用 KNN 法作置信度较低的判别。

① 本课题属国家自然科学基金资助项目; 于 1992 年 11 月 20 日收到初稿

2 计算结果

2.1 NaZn_{13} 晶型含稀土三元硅化物形成规律

图 1(a)~(c) 为若干形成 NaZn_{13} 结构和不形成 NaZn_{13} 结构的 RE-M-Si 三元系分布的主成份分析投影图。可以看出: 各投影图中均有 NaZn_{13} 结构形成区。若将该区域近似为“超长方体”, 并对化学键参数 Z_M 、 ΔX 、 R_M 、 R_{RE} 作下述变换:

$$X_1 = (Z_M - 9.00)/1.50$$

$$X_2 = (\Delta X - 0.70)/0.25$$

$$X_3 = (R_M - 1.29)/0.06$$

$$X_4 = (R_{RE} - 1.79)/0.05$$

则该形成区域可描述为联立不等式(1)

$$\begin{aligned} -1.15 &\leq 0.25X_1 + 0.69X_2 \\ &\quad + 0.55X_3 + 0.39X_4 \leq 0.70 \\ 0.61 &\leq 0.88X_1 + 0.13X_2 \\ &\quad - 0.41X_3 - 0.21X_4 \leq 1.21 \quad (1) \\ 0.25 &\leq -0.11X_2 - 0.48X_3 \\ &\quad + 0.87X_4 \leq 0.99 \\ -0.20 &\leq 0.40X_1 - 0.70X_2 \\ &\quad + 0.55X_3 + 0.21X_4 \leq 0.51 \end{aligned}$$

训练点集包括形成 NaZn_{13} 型化合物的 Ce-Co-Si、Ce-Ni-Si、Dy-Ni-Si、Er-Ni-Si、Eu-Ni-Si、Cd-Ni-Si、La-Co-Si 等系和不形成 NaZn_{13} 型化合物的 Ce-Cu-Si、Ce-Fe-Si、Y-Co-Si、Sc-Ni-Si、Ce-Al-Si 等已知三元系。所有已知数据均根据 1990 年以前文献报道。据此可对当时未知的三元系形成 NaZn_{13} 结构的情况作计算机预报。例如: Ho-Al-Si 系在图 1(a)~(c) 中均处于

NaZn_{13} 结构形成区之外, 其化学键参数不满足约束(1), 故应无 NaZn_{13} 型化合物形成。此结论已被实验证实。

2.2 BaCd_{11} 晶型含稀土三元硅化物形成规律

图 2(a)~(c) 为若干形成 BaCd_{11} 结构和不形成 BaCd_{11} 结构的 RE-M-Si 三元系分布的主成份分析投影图。可以看出: 各投影图中均有 BaCd_{11} 结构形成区。该形成区域可用联立不等式(2)描述:

$$\begin{aligned} -0.89 &\leq 0.19X_1 + 0.68X_2 \\ &\quad + 0.54X_3 + 0.45X_4 \leq 0.17 \\ 0.13 &\leq 0.87X_1 + 0.16X_2 \\ &\quad - 0.45X_3 - 0.07X_4 \leq 0.91 \quad (2) \\ -0.34 &\leq -0.14X_1 - 0.17X_2 \\ &\quad - 0.46X_3 + 0.86X_4 \leq 0.69 \\ -0.24 &\leq -0.42X_1 - 0.69X_2 \\ &\quad - 0.54X_3 - 0.23X_4 \leq 0.20 \end{aligned}$$

式中

$$X_1 = (Z_M - 8.91)/1.41$$

$$X_2 = (\Delta X - 0.68)/0.23$$

$$X_3 = (R_M - 1.28)/0.06$$

$$X_4 = (R_{RE} - 1.79)/0.05$$

训练点集包括形成 BaCd_{11} 型化合物的 Ce-Ni-Si、Eu-Co-Si、Pr-Ni-Si 等系和不形成 BaCd_{11} 型化合物的 Sc-Mn-Si、Lu-Co-Si、Ho-Fe-Si 等系。

2.3 影响 NaZn_{13} 型化合物形成的几何因素

图 3(a)~(b) 为将 2.1 节文中形成和不形成 NaZn_{13} 结构的 RE-M-Si 三元系化学键参数 R_{RE} 和 R_M 用 R_{RE}/R_M 取代后形成的三维空间的主成份分析投影图。可以看出: 沿主成份 2 正方向有利于形成 NaZn_{13} 型化合物。该主成份基矢

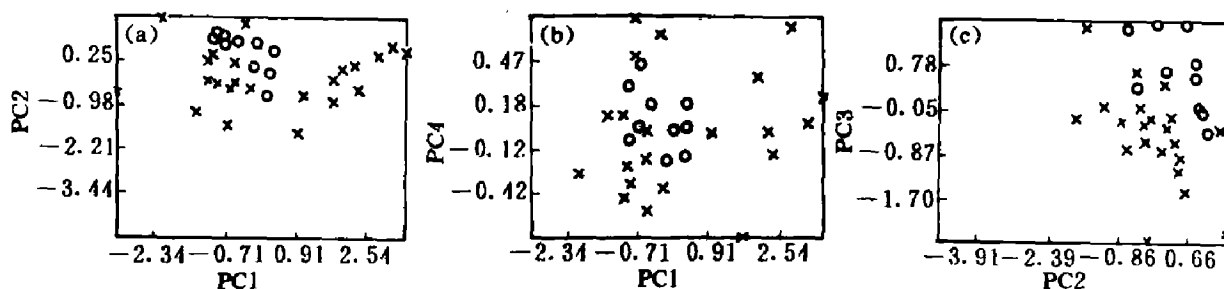
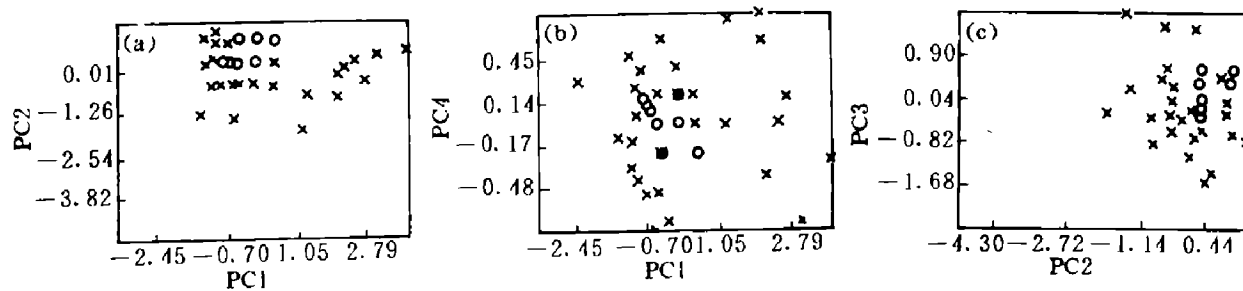
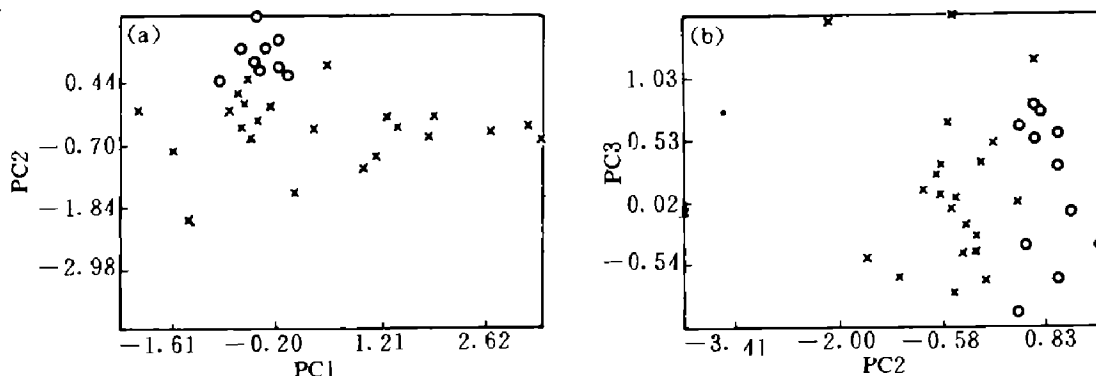


图 1 NaZn_{13} 型含稀土三元硅化物的分布(主成份分析)

O—形成 NaZn_{13} 结构的三元系; X—不形成 NaZn_{13} 结构的三元系

图2 BaCd₁₁型含稀土三元硅化物的分布(主成份分析)o—形成 BaCd₁₁结构的三元系; x—不形成 BaCd₁₁结构的三元系图3 几何因素对 NaZn₁₃型含稀土三元硅化合物分布影响o—形成 NaZn₁₃结构的三元系; x—不形成 NaZn₁₃结构的三元系

为:

$$[0.68 \quad -0.01 \quad 0.73]^T$$

由此可见:第三个参数 R_{RE}/R_M 的大小对是否形成 NaZn₁₃晶型影响最为显著。

3 讨论

NaZn₁₃晶型和 BaCd₁₁晶型都是二元金属间化合物常见的晶型。有趣的是, RE-M-Si 三元系中的 NaZn₁₃晶型(或 BaCd₁₁晶型)三元化合物并无对应的二元化合物 REM₁₃(或 REM₁₁)形成。显然, Si 的存在使 NaZn₁₃或 BaCd₁₁这些具有大配位数的结构稳定化。从几何因素看, RE-M-Si 三元系中的 NaZn₁₃型和 BaCd₁₁型三元

化合物的金属半径比 R_{RE}/R_M 和同晶型的二元化合物相应数据比都偏低。因此用几何因素难以解释三元化合物的成因。较可能的原因是电子结构因素。这有待进一步做量子化学研究。

参考文献

- 1 陈念贻, 许志宏, 徐桦, 刘洪霖, 王乐珊. 计算化学及其应用. 上海: 上海科技出版社, 1987.
- 2 Chen N Y. Analytical Chimica Acta, 1988. 210: 175.
- 3 Ning YT, Zhou X M, Zhen Y, Chen N Y, Xu H, Zhu J Z. Journal of Less-Common Metal, 1988. 147: 167.
- 4 Chen N Y, Liu H L, Li Z, An L C, Liao M Z, In: C-MRS International 1990 Symposia Proceedings. Edited by Boqun W. Amsterdam; North-Holland, 1991. 777-782.