

# Me-Me'-X系三元化合物形成规律 的人工神经网络

李重河 荔建锋 王世华\* 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

\* (北京师范大学, 北京 100081)

**摘要** 用  $r_{Me}$ ,  $r_{Me'}$ ,  $r_X$ ,  $x_{Me}$  和  $x_{Me'}$  等原子参数作为人工神经网络的输入, 203个可信的 Me-Me'-X体系的三元化合物的形成情况作为输出, 研究了 Me-Me'-X系三元化合物的形成规律, 这里  $r$  是离子半径,  $x$  是电负性, Me 代表一价金属, Me' 代表二价金属, X 代表卤族元素。利用所得规律预报了 M-Eu-I (M=Li, Na, K, Rb 和 Cs) 系三元碘化物的形成情况, 应用差热分析和粉末 X 射线法测定了它们的相图, 预报结果和实验测定结果的对比是令人满意的。

**关键词** 三元化合物 相图 计算机预报 人工神经网络

**中图法分类号** TF 01

相图是材料科学和冶金科学的重要理论基础, 因此相图的实验测定或计算机预报具有十分重要的意义。在相图的计算机预报或推测中, CALPHAD 技术已取得了极大成功<sup>[1]</sup>, 但是该方法也有很大的局限性, 首先, 热力学函数, 特别是过剩自由能函数的缺乏, 大大地限制了其应用范围; 其次, 该方法不能从理论上预测三元(或三元以上)体系是否会形成新的化合物, 这给后续的相图计算带来困难。近年来, 我们曾用原子或离子半径、电负性等原子参数作为人工神经网络(ANN)的输入, 对于二元合金系和氧化物系相图的某些特征的计算机预报作了一些探索性研究<sup>[2-5]</sup>。这里我们利用原子参数—人工神经网络方法来研究 Me-Me'-X系三元化合物的形成规律, 此处, X 是卤族元素(F, Cl, Br, I), Me 为一价金属, Me' 为二价金属。并利用所得规律, 预报一些未知体系的新相形成情况, 据此加以实验测定, 来检验所得规律。

## 1 原理和方法

Me-Me'-X 卤化物系, 是一个比较典型的离子化合物系。据 Kapustinskii<sup>[6]</sup>理论, 离子体系的自由能主要由静电能所决定, 即

$$U = \frac{\text{Constant}}{r_{\text{cation}} + r_{\text{anion}}} \quad (1)$$

因此离子半径应是决定其自由能的主要部分, 考虑到它们的部分共价性, 元素的电负性也应影响其自由能。Me-Me'-X 系能否形成新的三元化合物, 取决于新相和旧相之间的自由能竞争。据此我们可以导出, 该体系能否形成三元化合物, 应是阴、阳离子的半径和电负性的函数, 这是一个多变量非线性问题, 因此, 我们利用  $r_{Me}$ ,  $r_{Me'}$ ,  $r_X$ ,  $x_{Me}$  和  $x_{Me'}$  (对于卤族元素, 其电负性和离子半径线性相关, 故不用其电负性) 为输入, 203个可信的 Me-Me'-X 体系三元化合物形成情况为输出, 来研究 Me-Me'-X 系三元卤化物的形成规律<sup>[7]</sup>。

① 国家“八六三”高技术计划资助项目 715-010-0010 和中国-福特研究与发展基金资助项目 9716214

收稿日期: 1997-09-24; 修回日期: 1997-12-23 李重河, 男, 36岁, 博士

ANN 一般由多层神经元组成, 神经元的结构如图 1 所示。

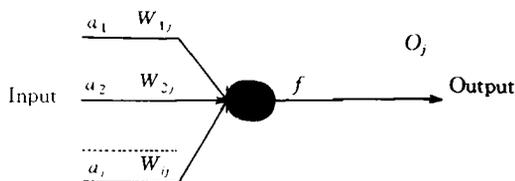


图 1 神经元结构

Fig. 1 Structure of a neuron

神经元左侧  $a_1, a_2, \dots, a_i$  分别代表前一层节点的输出(在第一层则是输入层的输入参数),  $W_{ij}$  是节点  $i$  和  $j$  间的联系权重,  $\theta$  是神经元的域值,  $b_j$  称为节点的偏置项,  $f$  是节点  $j$  的输入转换函数, 常常是非线性的, 如本文中使用的 TanH 函数:

$$f(x) = (e^{x/\theta} - e^{-x/\theta}) / (e^{x/\theta} + e^{-x/\theta}) \quad (2)$$

$O_j$  为神经元的输出项:

$$O_j = f(\sum a_i W_{ij} + b_j) \quad (3)$$

通过调整  $W_{ij}$  和  $\theta$  神经元的输出可控制到期望值。各个神经元能以不同的方式连接, 由此产生了不同形式的 ANN。在本研究中, 学习样本集的训练需要教师指导, 所以前馈置(Feedforward)网络是适用的。

图 2 是本文中所用的人工神经网络, 它是一个三层的网络, 输入层, 即上面所提的原子参数  $r_{Me}, r_{Me'}, r_X, x_{Me}$  和  $x_{Me'}$ ; 隐蔽层和输出层, 即三元卤化物的形成规律, 如, 形成三元卤化物的体系赋值为 1, 不形成的为 2。

## 2 结果和讨论

从文献[8]查到了 203 个可信的 Me-Me'-X 体系相图。其中 K-Mg-Cl 等 53 个体系不形成三元卤化物, Ag-Ca-Cl 等 150 个体系形成三元

卤化物。把  $r_{Me}, r_{Me'}, r_X, x_{Me}$  和  $x_{Me'}$  作为输入, 用 203 个体系三元卤化物的形成情况, 例如, 是否形成三元卤化物, 是否形成 MeMe'X<sub>3</sub> 型卤化物和该型化合物的熔化类型(Congruent melting or incongruent melting)作为输出, 训练人工神经网络, 所用的 ANN 算法为误差反向传递的 BP 算法, 计算在 Petium586-100 微机运行。训练好的人工神经网络对所有 203 个系三元卤化物形成情况能够正确分类, 无一例外。这说明, 训练好的人工神经网络确实找到了  $r_{Me}, r_{Me'}, r_X, x_{Me}$  和  $x_{Me'}$  等原子参数和 Me-Me'-X 卤化物系三元卤化物的形成情况之间的规律, 并可利用这个规律来预测未知 Me-Me'-X 卤化物系三元卤化物的形成情况。

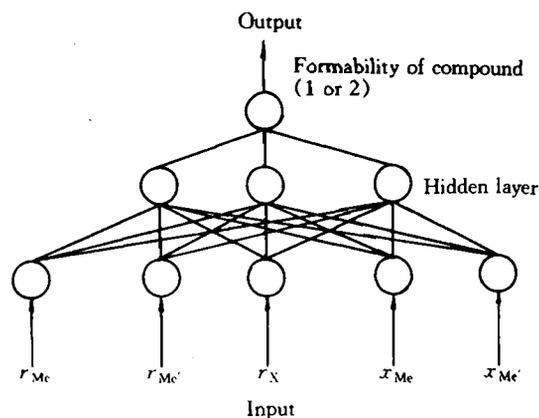


图 2 三层人工神经网络

Fig. 2 A typical ANN used in this work

用训练好的人工神经网络, 预报了 M-Eu-I (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 系三元碘化物形成情况, 结果见表 1。用差热分析和粉末 X 射线法测定了这些体系的相图。预报结果和实验结果的对比见表 1, 从表中可以看出, 预报结果和实验结果符合得相当好。所以, 选择合适的原子参数作为输入, 利用训练好的人工神经网络能较好地预报或推测未知体系新化合物的形成情况。

表1 M-Eu-I系三元碘化物形成情况的预报结果和实验结果对比  
 Table 1 Comparison between predicted results and experimental facts of formability of ternary halide compounds

Li-Eu-I system		Na-Eu-I system		K-Eu-I system		Rb-Eu-I system		Cs-Eu-I system	
Prediction	Experiment	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment
No compound	No compound	No compound	No compound	KEuI <sub>3</sub> compound	KEuI <sub>3</sub> compound	RbEuI <sub>3</sub> compound, congruent melting	RbEuI <sub>3</sub> compound, congruent melting	CsEuI <sub>3</sub> compound, congruent melting	CsEuI <sub>3</sub> compound, congruent melting

## REFERENCES

- Duan Shuzhen(段淑贞) and Qiao Zhiyu(乔芝郁). Molten Salt Chemistry-Principle and Application(熔盐化学-原理和应用). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 112-158.
- Li Chonghe, Kang Deshan, Qin Pei *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(3): 34.
- Chen Nianyi, Li Chonghe, Yao Shuwei *et al.* J Alloys and Comp, 1996, 234: 125; 1996, 234: 130.
- Wu Zhu, Li Chonghe, Deng Hongmei *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(2): 310.
- Wang Xueye(王学业), Qiu Guanzhou(邱冠周), Wang Dianzuo(王淀佐) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 295.
- Pauling I. The Nature of the Chemical Bond, 3rd edition. New York: Cornell University Press, 1960: 505.
- Qiu Guanzhou, Wang Xueye, Wang Dianzuo *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(2): 313.
- Ernest M L *et al.* The Phase Diagram for Ceramists, I-X. Westerville, Ohio 43081: American Ceramic Society.

# ARTIFICIAL NEURAL NETWORK APPLIED TO REGULARITY OF FORMATION OF TERNARY COMPOUNDS IN Me-Me'-X SYSTEMS

Li Chonghe, Li Jianfeng, Wang Shihua\* and Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China

\* Beijing Normal University, Beijing 100081, P. R. China

**ABSTRACT** Using the atomic parameters of  $r_{Me}$ ,  $r_{Me'}$ ,  $r_X$ ,  $x_{Me}$  and  $x_{Me'}$  as the inputs, the regularity of formation of ternary complex halides of Me-Me'-X halides systems has been investigated by artificial neural networks(ANNs). Where,  $r$  is the radius of the ion,  $x$  is the electronegativity of element, Me is the mono-valent metal, Me' is di-valent metal, X represents the F, Cl, Br or I. The regularity was found by training the ANNs with 203 known samples (such as Ag-Ca-Cl system and K-Mg-Cl system etc.). The formation of ternary complex iodides in M-Eu-I systems (where M represents Li, Na, K, Rb or Cs) was predicted by this trained ANNs. The predicted results are completely in agreement with the experimental facts.

**Key words** ternary compound phase diagram computer prediction artificial neural network

(编辑 吴家泉)