

白钨矿结构物相含稀土异价固溶体的形成规律*

罗芸芸¹, 包新华^{1, 2}, 陆文聪¹, 陈念贻^{1*}, 夏义本²

(1. 上海大学化学系计算机化学研究室, 上海 200444; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 运用原子参数-支持向量机算法(Support Vector Machine, SVM)和熔盐相图智能数据库技术, 研究了白钨矿型钼酸盐、钨酸盐和含稀土钼酸盐、钨酸盐形成异价固溶体的条件, 建立了碱金属-稀土钼酸盐和钨酸盐的晶型以及这些化合物与稀土钼酸盐或钨酸盐形成连续固溶体的判据, 并求得这类化合物的晶胞参数的计算式。计算表明: 各组分元素的离子半径和电负性是影响固溶体形成、晶型和晶胞参数的主要因素。根据本文所得经验式估计 $TiP(\text{MoO}_4)_2\text{-Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 系固溶体情况与实测结果一致。

关键词: 白钨矿结构; 固溶体; 原子参数-支持向量机算法; 相图智能数据库; 稀土材料设计

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2005)04-0501-04

白钨矿(Scheelite)是成分为钨酸钙的矿物。许多钨酸盐和钼酸盐都具有白钨矿型或类似白钨矿型的晶体结构。这类晶体结构的一个特点是对异价离子有特别好的相容性, 故能与许多稀土元素或过渡元素的钨酸盐或钼酸盐形成广泛固溶体。若干固溶体(如掺钷的钨酸钙)已用作激光材料, 还有些固溶体具有催化或荧光性能。因此探讨此类固溶体的形成规律, 在稀土材料设计方面是一个有意义的研究领域^[1]。

在过去的工作中, 研究了原子参数-支持向量机算法(SVM), 并在此基础上建立了熔盐相图智能数据库^[2-4], 可用以总结或预报熔盐相图中间相的形成和晶体结构的规律, 并能应用于稀土材料设计研究。本文用这些方法总结白钨矿型含稀土元素的异价固溶体的形成条件和晶格常数变化规律。

1 数据和计算方法

本研究引用白钨矿结构物相及其异价固溶体和相关的熔盐系相图资料, 来自于有关文献^[5-7]和我们研制的熔盐相图智能数据库^[3, 4]; 阳离子半径数据采用 Shannon 的离子半径数据^[8]; 钼酸离子和钨酸离子的半径则采用热化学半径作计

算^[9]。采用的支持向量机算法(SVM)程序为自编的 ChemSVM 程序^[10]。偏最小二乘法(PLS)和判别矢量法(Fisher 法)计算采用自编的 Materials designer 程序^[11]。计算在 Pentium IV 型微机上实现。

2 结果与讨论

2.1 白钨矿型物相及其异价固溶体的形成规律

Ba, Sr, Ca, Pb 的钨酸盐和钼酸盐均形成白钨矿结构的晶体。其中有些能与稀土元素或其他三价元素的钨酸盐或钼酸盐形成连续固溶体, 其他一些则生成有限固溶体或不形成显著的固溶体。运用原子参数-支持向量机算法研究这类固溶体的形成规律。取现有 15 个白钨矿结构化合物系作训练样本集, 它们是 $\text{PbMoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{CaWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{CaWO}_4\text{-Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{SrWO}_4\text{-Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{PbWO}_4\text{-Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ (以上各体系形成连续固溶体), $\text{PbMoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbWO}_4\text{-Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{BaMoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{BaMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{BaMoO}_4\text{-Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{BaMoO}_4\text{-Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 系(以上各系不形成连续固溶体)。定义其中形成连续固溶体的化合物系为“1”类样本, 不形成连续固溶体的化合物系为“2”类样本。

* 收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(20373040)和上海市教委项目(214347)资助

作者简介: 罗芸芸(1979-), 女, 江苏镇江人, 硕士研究生

* 通讯联系人(E-mail: chennianyi@tsinghua.org.cn)

以样本的有关离子半径(R)、电负性(X)构成数据文件,并作为特征变量构成多维模式空间。Fisher法投影图(图1)分类良好。用线性核函数,取可调参数 $C=100$ 建立支持向量分类(SVC)模型。在计算过程中线性核函数为:

$$f(x) = \text{sgn}(\sum y_i \times a_i \times k(X_i, X) + b)$$

下文中计算所用的线性核函数形式均同上式。SVC求得形成连续固溶体的判据为:

$$2.86 - 10.16 |R_{2+} - R_{3+}| + 1.92R_- + 3.16X_{2+} - 7.02X_{3+} > 0 \quad (1)$$

此处 R_{2+} , X_{2+} 分别代表钨酸盐或钼酸盐中二价元素的阳离子半径和电负性; R_{3+} , X_{3+} 分别代表稀土元素的离子半径和电负性(因二价和三价阳离子在白钨矿晶格中配位数为8,上述阳离子半径均取配位数为8的值)。支持向量机分类判据留一法检验预报正确率为100%,即所建立的数学模型总结了白钨矿结构化合物形成连续固溶体的规律。

经验式(1)的物理意义可作如下理解: $|R_{2+} - R_{3+}|$ 小是形成广泛固溶体的重要条件;电负性也对实际离子间距有影响:阳离子元素电负性增大则其原子与氧原子间的键长缩短,二价离子电负性大,三价离子电负性小,则由于共价性对键长的收缩效应,半径小的三价离子与半径大的二价离子的尺寸差减小,这也有利于固溶体形成。

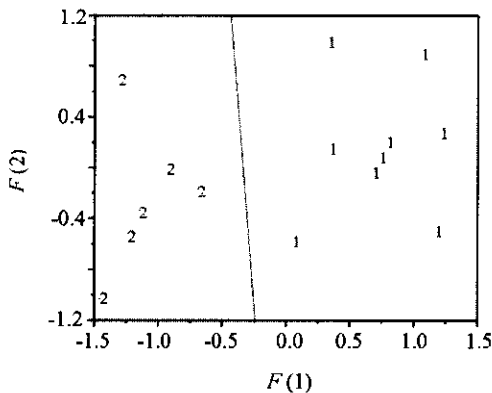


图1 白钨矿结构化合物与稀土元素钨酸盐或钼酸盐形成固溶体的规律性(Fisher法)

(1)形成连续固溶体;(2)不形成连续固溶体

$$F(1): -3.18[R_{2+} - R_{3+}] + 12.72[R_-] + 1.36[X_{2+}] - 3.64[X_{3+}] - 28.839; F(2): -7.17[R_{2+} - R_{3+}] - 23.403 [R_-] - 1.12[X_{2+}] + 0.49[X_{3+}] + 61.906$$

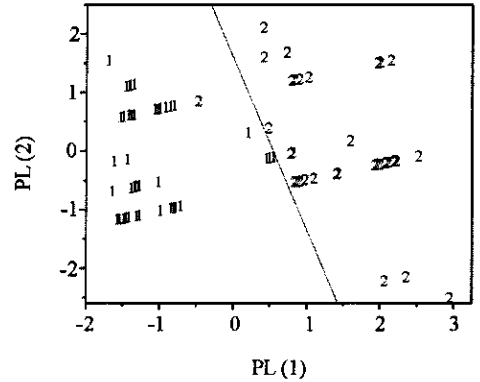


图2 白钨矿结构的形成条件(PLS法)

(1)白钨矿结构;(2)非白钨矿结构

$$PL(1): +2.845[R_+ - R_{3+}] - 2.425[R_-] - 8.898[X_+] + 1.97[X_{3+}] + 10.320; PL(2): +0.703[R_+ - R_{3+}] + 57.151 [R_-] - 2.514[X_+] - 4.50[X_{3+}] - 138.122$$

2.2 白钨矿型 $M^I M^{III}(XO_4)_2$ ($X = Mo, W$)物相及其异价固溶体的形成规律

将白钨矿晶格中的二价钙离子用1:1的一价金属(M^I)离子和稀土元素或其他三价元素(M^{III})离子取代,则形成通式为 $M^I M^{III}(XO_4)_2$ 的白钨矿结构的化合物系列。许多这类含稀土元素的化合物与三价元素通式为 $M_2^{III}(XO_4)_3$ 的钨酸盐或钼酸盐(这些化合物具有带缺陷的类白钨矿结构)能形成广泛固溶体,另外一些则无显著固溶度。运用原子参数-支持向量机算法总结这类化合物晶型规律和形成广泛固溶体的规律。取白钨矿结构的化合物 $LiY(MoO_4)_2$, $LiLa(MoO_4)_2$, $LiCe(MoO_4)_2$, $LiPr(MoO_4)_2$, $LiNd(MoO_4)_2$, $LiSm(MoO_4)_2$, $LiEu(MoO_4)_2$, $LiGd(MoO_4)_2$, $LiTb(MoO_4)_2$, $LiDy(MoO_4)_2$, $LiHo(MoO_4)_2$, $LiEr(MoO_4)_2$, $LiYb(MoO_4)_2$, $LiLu(MoO_4)_2$, $LiPr(WO_4)_2$, $LiNd(WO_4)_2$, $LiSm(WO_4)_2$, $LiEu(WO_4)_2$, $LiGd(WO_4)_2$, $LiTb(WO_4)_2$, $LiDy(WO_4)_2$, $LiHo(WO_4)_2$, $NaLa(MoO_4)_2$, $NaPr(MoO_4)_2$, $NaNd(MoO_4)_2$, $NaSm(MoO_4)_2$, $NaEu(MoO_4)_2$, $NaGd(MoO_4)_2$, $NaDy(MoO_4)_2$, $NaEr(MoO_4)_2$, $NaYb(MoO_4)_2$, $NaLu(MoO_4)_2$, $KLa(MoO_4)_2$, $KCe(MoO_4)_2$, $KPr(MoO_4)_2$, $KNd(MoO_4)_2$, $NaY(WO_4)_2$, $NaNd(WO_4)_2$, $NaSm(WO_4)_2$, $NaEu(WO_4)_2$, $NaGd(WO_4)_2$, $NaDy(WO_4)_2$, $NaEr(WO_4)_2$, $NaYb(WO_4)_2$ 和具有其他晶型的化合物 KSc

(MoO_4)₂, $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KSc}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KCe}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbLu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsSc}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsSm}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsHo}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsLu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsEr}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsLu}(\text{WO}_4)_2$ 的组分的离子半径、电负性为特征量, 作模式识别 PLS 法投影。如图 2, 可以看出两类化合物的代表点分布在不同区域。用支持向量机算法, 线性核函数, 取 $C = 1000$, 可得白钨矿结构的判别方程式:

$$126.00 - 27.21[R_+ - R_{3+}] - 37.20[R_-] - 21.77X_+ - 2.58X_{3+} > 0 \quad (2)$$

用留一法检验, 预报正确率达 96.2%。(2) 式可以看出: 一价与三价离子半径差是形成白钨矿结构的决定因素。因一价离子和三价离子都占有同类晶格点, 二者半径相差过大显然不利于晶格稳定, 这是可以理解的。

统计表明: 非白钨矿结构的 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 型化合物都不能与稀土元素的钼酸盐或钨酸盐形成显著固溶体, 而白钨矿结构的 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 型化合物也有一部分与稀土元素的钼酸盐或钨酸盐形成连续固溶体。为总结规律, 取能形成相应的连续固溶体的化合物 $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 和不形成连续固溶体的化合物 $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiHo}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaHo}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaSc}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KSc}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbSc}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbEr}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsSc}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsEr}(\text{WO}_4)_2$ 的原子参数为特征量作模式识别分类。根据支持向量机分类计算, 可以得到能形成连续固溶体的化合物的如下判据:

$$20.27[R_{3+}] - 4.93[R_+] - 1.18[X_+] - 3.38[X_{3+}] + 29.30R_- - 85.37 > 0 \quad (3)$$

留一法检验预报正确率为 96.7%。图 3 为样本分类的二维投影图。

2.3 白钨矿型 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 物相的晶胞参数计算式

白钨矿型 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 物相为四方晶型。其晶胞参数 a_0 , c_0 与所含离子半径和元素电负性的关系可用线性核函数作支持向量机回归($C = 100$)求得:

$$a_0 = 3.33 + 0.13[R_+] + 0.35[R_{3+}] + 0.84[R_-] - 0.43[X_+] - 0.28[X_{3+}] \quad (4)$$

$$c_0 = 12.87 + 0.58[R_+] + 0.67[R_{3+}] - 1.92[X_+] - 0.89[X_{3+}] \quad (5)$$

计算值与实测值对比如图 4 所示。留一法预报平均相对误差分别为: 0.543%, 0.747%。

$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 型化合物的晶胞参数计算式可作如下理解: 3 种离子半径增大则元胞增大。金属元素电负性增大则其原子与氧原子间化学键的共价性增强, 导致键长缩短, 因此电负性系数为负值。

2.4 预报及验证

可以应用本文求得的经验判据预测未列入本文所用训练集的含稀土元素的钼酸盐或钨酸盐系形成固溶体的情况。例如: 根据(3)式估计 $\text{TlPr}(\text{MoO}_4)_2$ - $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 系固溶体形成情况, 所得计算结果为负值, 故判为不形成连续固溶体。此估计已为近年文献中发表的结果证实^[12]。

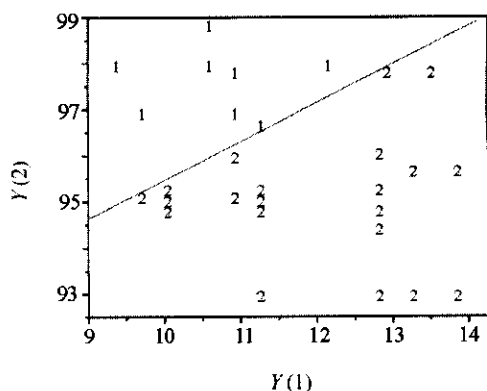


图 3 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ 和 $\text{M}^{\text{II}}(\text{XO}_4)_3$ 形成固溶体的规律性
1 - 形成连续固溶体; 2 - 不形成连续固溶体

$$Y(1) = 4.93[R_+] + 1.18[X_+] + 3.38[X_{3+}];$$

$$Y(2) = 20.27[R_{3+}] + 29.30R_-$$

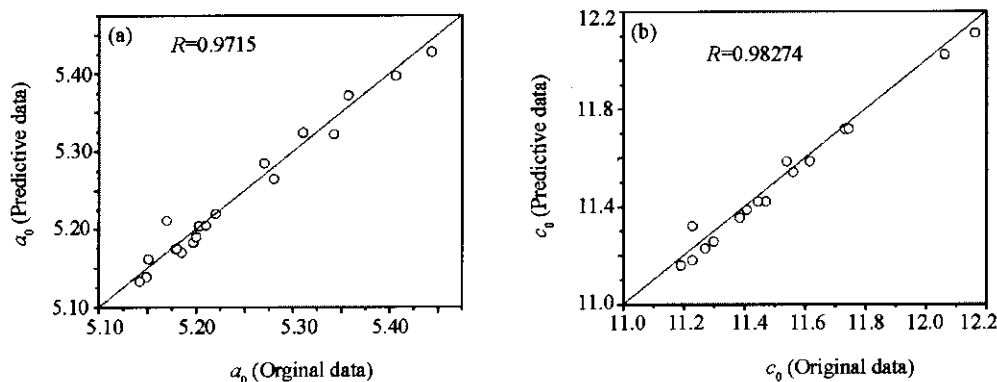


图4 晶格常数 a_0 (a), c_0 (b) 的计算值与实测值的比较

3 结 论

通过对白钨矿结构物相含稀土异价固溶体形成规律的研究,可以看出:新发展的支持向量机算法与原子参数方法结合,能够总结一些含氧酸盐之间形成固溶体的半经验规律,用于熔盐相图智能数据库,其计算结果对稀土材料设计方面有一定参考价值。

参考文献:

- [1] Muller O, Roy R. The Major Ternary Families [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1974.
- [2] 陈念贻,陆文聪,刘旭,等. 支持向量机算法在冶金和材料科学中的应用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22: 255.
- [3] Chen Nianyi, Lu Wencong, Yang Jie, et al. Support Vector Machine in Chemistry [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2004.
- [4] 陈念贻,陆文聪,包新华,等. 熔盐相图的计算机预报和熔盐相图智能数据库研究[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 170.

- [5] Pacipaiko V E, Aleksena E A, Basina N A. Fusibility Diagrams of Salt Systems (in Russian) [M]. Moscow: Metallurgical Publishers, 1979.
- [6] Bakylouk V V, Evdokinov A A, Homqinko G P. $BaMoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ (Ln = Nd, Sm, Tb) systems (in Russian) [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1982, 27: 1802.
- [7] Moxosov M V, Alekseev F P, Lychik V K. Phase Diagrams of Molybdate and Tungstate Systems (in Russian) [M]. Publisher "Nauka": Novosibirsk, 1978.
- [8] Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides [J]. Acta Crystagrapica, 1969, B25: 925.
- [9] 亚齐米尔斯基著. 刘为涛, 鄢国森, 严懿诗译. 络合物热化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1959.
- [10] 陆文聪, 陈念贻, 叶晨洲, 等. 支持向量机算法和软件 ChemSVM 介绍 [J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(6): 697.
- [11] Chen Nianyi, Lu Wencong, Chen Ruiliang, et al. Software package "materials designer" and its application in materials research [A]. Meech J A, LeClair S R. The Second International Conferences on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials [C]. Honolulu, U.S.A.: West Coast Reproduction Centres, 1999. 1417.
- [12] Basovich O M, Haikina E G. Phase equilibria of $Li_2MoO_4-Tl_2MoO_4-Pr_2(MoO_4)_3$ system (in Russian) [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 45: 1542.

Formability of Rare Earth-Containing Solid Solution Based on Compounds with Scheelite-Type Structure

Luo Yunyun¹, Bao Xinhua^{1,2}, Lu Wencong¹, Chen Nianyi^{1*}, Xia Yiben² (1. Laboratory of Chemical Data Mining, Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The regularities of the solid solutions between the scheelite-type compounds and rare earth molybdates or tungstates were investigated by the atomic parameter-support vector machine method and the intelligent database of phase diagrams of molten salt systems. The crystal structure of scheelite-type compounds having $M^I M^{III}(XO_4)_2$ (X = Mo, W) as common formula and the formability of the continuous solid solution between these

Key words: scheelite-type structure; solid solution; support vector machine (SVM); intelligent data base of phase diagrams; rare earth materials design

compounds and rare earth molybdates or tungstates were also investigated. Besides, the cell constants of these compounds can be calculated by some semi-empirical equations. Based on the obtained relationships, the results of computerized prediction of the solid solubility of $TlPr(MoO_4)_2-Pr_2(MoO_4)_3$ system have good agreement with experimental results.