机器学习模型预测稀土化合物的热力学稳定性*

秦成龙 赵亮† 蒋刚‡

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2025 年 3 月 20 日收到; 2025 年 4 月 19 日收到修改稿)

热力学稳定性在先进材料设计中占据核心地位, 其决定了材料在服役条件下的结构完整性与性能持续性. 本研究利用由 280569 个密度泛函理论 (DFT) 计算得到的能量数据集, 采用随机森林 (RF) 和神经网络 (NN) 两种机器学习 (ML) 模型来预测稀土化合物的热力学相稳定性. 研究使用一系列不包含结构信息的综合特征描述符, 使其适用于由任意数量元素构成的材料. 经 5 折交叉验证测试, 两种模型在分类和回归任务中均展现出卓越性能. 它们不仅能够精准地将化合物划分为稳定或不稳定类别, 还能精确预测化合物的形成能. 此外, 利用训练完成的模型, 对稀土化合物 La-Al 和 Ce-H 的二元相图进行预测. 考虑到单一模型在预测某些化合物时可能存在局限性, 为提升模型的鲁棒性, 采用了一种集成学习策略. 通过协同组合 RF 和 NN 模型的预测结果, 集成学习方法在准确预测稀土化合物相图方面表现出色, 成功捕捉到了多个数据库中没有的亚稳相.

关键词: 热力学稳定性, 稀土化合物, 机器学习, 集成学习

PACS: 02.60.Cb, 81.05.Zx, 75.20.–g, 71.15.Mb **DOI:** 10.7498/aps.74.20250362

CSTR: 32037.14.aps.74.20250362

1 引 言

稀土元素由 17 种元素组成, 包括 15 种镧系元素以及钪 (Sc) 和钇 (Y) 两种元素. 稀土元素对于制造一系列广泛应用于医疗、国防、航空航天和汽车工业的高科技产品、设备和技术至关重要[1,2]. 独特的物理化学性质为其在生物医学领域的发展提供了广阔的前景, 尤其在肿瘤领域被广泛研究[3]. 稀土金属有机框架 (MOFs) 具有比过渡金属离子更高的配位数和更丰富的配位几何形状. 由于 4f 电子层赋予稀土 MOFs 特殊的光学和电学性质, 它们在光催化和电催化方面具有潜在的应用前景[4]. 此外, 杂质掺杂是一种很有前途的赋予各种材料新性能的方法. 自 18 世纪以来, 由于其独特的光学、磁性和电学性质, 稀土离子作为无机晶格中的活性掺杂剂得到了广泛的探索[5]. 例如, 在合金材料中添加稀土元素能够有效细化晶粒, 提高镁基体的晶界扩散和渗透性, 具有强化晶界的作用, 已经广泛应用于航空航天工业中[6–8].

随着计算机和实验技术的不断发展, 收集大量数据的能力已经超过了有效分析数据的能力, 这导致新一代研究范式-数据驱动方法的出现[9]. Pham 等[10] 开发了一个描述符轨道场矩来表示多元素材料数据集中的材料结构, 并且使用简单的近邻回归准确地再现了过渡金属/稀土金属合金的局部磁矩和形成能. Pilania 等[11] 探讨了利用机器学习 (ML) 模型开发用于高能辐射探测的稀土掺杂无机闪烁体的两个基本性质, 即光产率和衰变时间常数的验证结构-性质关系. Singh 等[12] 开发了一个 REX_2 (RE 表示稀土元素; X 表示过渡金属元素) 型稀土金属间化合物的数据库, 其中包含 600 多种化合物, 每

* 国家自然科学基金 (批准号: 12304274) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2024SCU12104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaol@scu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

个条目都使用高通量密度泛函理论计算了相应的形成能和相关原子特征. 同时使用基于确定独立筛选和稀疏算子 (SISSO) 的机器学习方法以及原子的物理描述符建立了一个稀土化合物的形成能预测模型.

对热力学稳定相的计算搜索一直是减少发现新化合物所需合成尝试次数的长期目标. 开发新型材料的关键在于确定其实验可合成性, 然而这与形成能密切相关. 准确且快速地预测材料的形成能对其实际应用具有重大的科学意义. 近年来, 在利用 ML 算法预测各种系材料的热力学稳定性方面取得了显著进展. 张桥等 [13] 以元素组分信息为特征描述符, 构建了随机森林等 4 种机器学习模型对尚未发现的 82018 种二维 Janus 材料进行了预测, 筛选得到了 4024 种具有热稳定性的高磁矩结构. Lotfi 等 [14] 通过 313965 次高通量密度泛函理论计算, 构建了基于化学成分的支持向量回归算法来确定化合物的形成能. 然后使用预测的形成能来构建凸包图, 并确定凸包上和凸包上方+50 meV 的成分. 利用构建的模型探索了 Y-Ag-Tr (Tr = B, Al, Ga 和 In) 的三元图, 并为预测提供了实验验证. 除此之外, 大量基于热力学稳定性的机器学习模型已经广泛运用于钙钛矿 [15–18]、MOFs [19] 以及锕系化合物 [20] 等材料.

尽管机器学习算法在预测复杂体系热力学稳定性方面取得突破性进展, 但稀土化合物这一重要材料体系的相关研究仍存在显著空白. 本文使用两个 ML 模型和一个包含 280569 个形成能数据的数据集来预测稀土化合物的热力学相稳定性. 与早期的研究相比, 本研究不再局限于 REX_2 型稀土金属间化合物, 包含了更多的化合物类型, 同时使用了更多的数据. 研究聚焦于两大核心任务: 基于二分类任务实现稳定/非稳定化合物的快速识别, 以及通过形成能回归预测揭示组分热力学特性. 此外, 利用训练后的模型对稀土化合物 La-Al 和 Ce-H 的二元相图进行预测. 通过构建多模型集成框架, 有效解决了单一模型可能存在的预测偏差问题. 该集成系统成功实现了 La-Al 和 Ce-H 二元体系相图的精准预测, 其预测结果与数据库中的高度吻合. 值得关注的是, 本模型无需依赖晶体结构先验知识即可完成材料筛选, 这一特性突破了传统材料发现的限制, 显著扩展了新型稀土化合物的探索空间.

2 方 法

2.1 数据集

稀土化合物 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc 和 Y) 的形成能数据来源于开放量子材料数据库 (OQMD)[21]. OQMD 是一个使用广泛的高通量数据库, 它利用密度泛函理论计算, 为从无机晶体结构数据库 (ICSD)[22] 中获得的实验观测化合物提供晶体学参数和形成能. 此外, OQMD 还包含通过修改 ICSD 中的原型结构并采用不同组分而获得的假设结构. 由于收集到的数据中同一个组分可能包含了多个结构, 因此模型使用每个组分的最低形成能进行训练. 这样做可以有效地捕捉到最稳定的化合物, 并根据给定的组分预测基态结构的能量. 为了确保模型的可靠性, 排除了少数形成能明显高于数据集其余部分的异常值, 即数据的形成能被限制在–5—5 eV/atom 的范围内. 稀土化合物包含了 280569 个形成能数据, 其中形成能小于 0 eV/atom 的数据有 197579 个. 数据集中带 ICSD 标签的数据, 也就是实验观测到的组分, 总共包含了 10692 个条目, 仅占整个数据集的 3.8%. 其中形成能小于 0 eV/atom 的数据点有 10496 个, 占 ICSD 标签数据集中的 98.2%.

2.2 描述符

为了准确预测稀土化合物的形成能, 选择合适的描述符至关重要. 在本研究中, 采用了一组适用于不同组分元素数量的材料的综合描述符. 这组广泛的描述符涵盖了各种物理和化学属性, 能够为大量与材料相关的研究创建准确的模型. 描述符总共包含 145 个属性集, 系统地分为 4 个不同的组: 化学计量性质、元素性质统计、电子结构性质和离子化合物性质, 它们的统计个数分别为 6, 132, 4 和 3, 详细信息可参考文献 [23], 所有信息均使用 Python 库 matminer[24] 收集. 这些描述符能够在不需要任何结构输入的情况下预测形成能. 通过将其用于发现光伏应用的潜在晶体化合物和识别候选金属玻璃合金这两种不同的材料问题, 证明了其广泛的适用性和准确性. 该描述符还成功运用于锕系化合物 [20]、二维材料 [13] 以及高熵合金 [25] 等领域. 在建模之前有必要使用归一化方法对数据进行预处理, 以提高 ML 的效率. 在本研究中, 采用最小-最大缩

放技术将每个特征的值缩放到 0—1 的范围. 为了解决样本不平衡可能导致的误差, 我们进行了 5 折交叉验证, 即将数据分成 5 个子集, 每次在 4 个子集上进行训练, 在剩余的一个子集上进行测试.

2.3 模型架构

为了利用稀土化合物的形成能数据库建立预测模型, 我们选择了两种常用的 ML 方法: 随机森林 (RF) 和神经网络 (NN). RF 是一种集成学习算法, 将决策树与随机特征选择相结合, 以其简单性、易于实现、低计算开销以及在实际任务中令人惊讶的强大性能而闻名. NN 利用多个处理层组成的网络架构来学习具有多个抽象层次的数据表示. 本工作中, 所有 ML 算法均使用开源软件包 Scikit-learn 1.6.1[26] 实现, 该软件包提供了一系列用于常见机器学习任务 (如分类、回归、聚类、降维等) 的算法和工具. 对于 RF 算法, 使用 Scikit-learn 提供的默认参数值, 但将估计器数量设置为 40. NN 模型中设计了一个具有 4 个隐藏层的网络架构. 第一层和最后一层各有 100 个神经元, 而中间两层各有 150 个神经元. NN 模型使用了 relu 激活函数, 使用了 adam 优化器, 同时将学习率设置为 0.001. 损失函数使用的是平均绝对误差 (MAE), 最大训练次数为 200 次.

3 结果与讨论

3.1 数据分析

图 1(a) 为数据集的元素覆盖范围, 包含原子序数 $Z \leqslant 95$ 的非惰性气体元素 (排除周期表中第 18 族元素). 图 1(b) 揭示了稀土元素的化合物数量分布特征, Sc 和 Lu 的化合物数量最少 (均大于 5000), Y 和 Pm 次之 (均大于 10000), 其余稀土元素的化合物数量均超过 20000 且分布较为均衡. 图 1(c), (d) 为带 ICSD 标签数据集的元素分布情况以及稀土元素的数量统计图. 该子集中稀土元素与 Ac, Pa

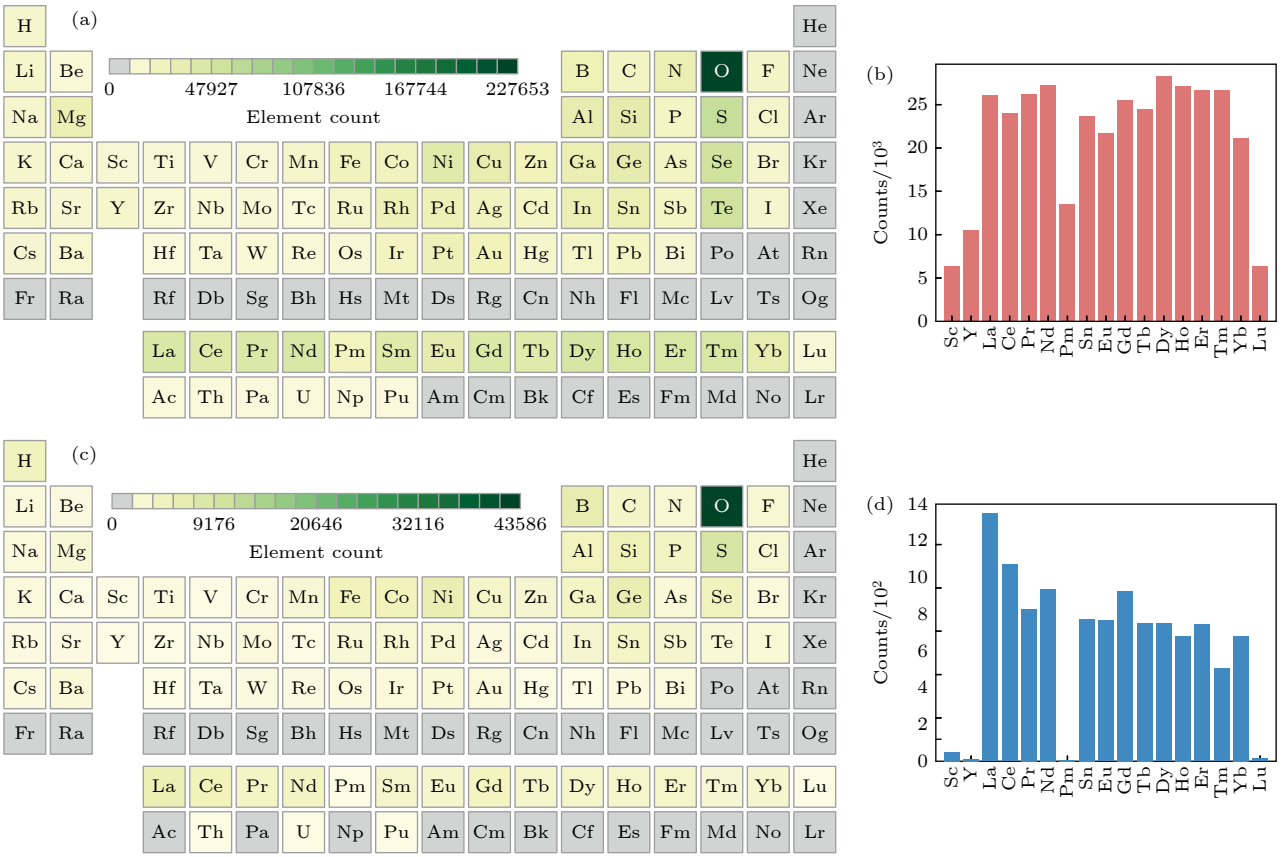


图 1 (a) 数据集元素流行分布; (b) 数据集稀土元素统计分布柱状图; (c) 带有 ICSD 标签的数据集稀土元素流行分布; (d) 带有 ICSD 标签的数据集稀土元素统计分布柱状图

Fig. 1. (a) Popular distribution of elements in the dataset; (b) statistical distribution histograms of rare earth elements in the dataset; (c) a histogram of the statistical distribution of rare earth elements in a dataset labeled with ICSD; (d) statistical distribution histograms of rare earth elements in datasets with ICSD labels.

和 Np 等锕系元素未形成任何化合物; 相比于整个数据集, 除了 Sc 和 Lu 元素的数量较少以外, Pm 的数量也很少, 均不超过 100 个; La 的数量是最多的, 超过了 1300 个; 其他元素的数量分布相对比较均匀, 均在 700 个左右. 根据图 1(a), (c) 中的元素信息, 稀土元素表现出较高的反应性, 容易与大多数元素形成稳定化合物. 此外, 稀土氧化物在稀土元素形成的稳定化合物中所占比例最大, 这意味着稀土元素对氧化具有明显的敏感性.

图 2(a) 为整个数据集的形成能分布统计图. 数据集中几乎所有数据的形成能都在–4—2 eV/atom 的范围内. 值得注意的是, 相当一部分组分呈现正的形成能, 这表明相应的化合物容易分解为单质, 是热力学不稳定的. 图 2(b) 给出了材料到凸包的能量距离统计图. 数据点主要聚集在凸包上方 0—1 eV/atom 之间, 一些数据延伸到了 1—1.75 eV/atom 之间. 对于图 2(c) 中的 ICSD 标记组分, 大多数组分的形成能低于 0 eV/atom, 少数数据出现正的值. 此外, 图 2(d) 表明大多数 ICSD 标记的数据点位于凸包上, 代表了各自组分中最稳定的结构. 然而, 需要注意的是, 一些 ICSD 标记的数据可能会出现在凸包上方 0—0.2 eV/atom 的范围.

3.2 形成能预测模型

组分稳定性预测需要训练一个基于组分的形成能预测模型, 图 3 为 RF 和 NN 两个 ML 模型在测试集上的预测形成能. 决定系数 (R^2) 和平均绝对误差 (MAE) 是评估回归模型预测精度的核心指标; R^2 越接近 1 表明模型对数据的拟合度越高, MAE 越小则说明预测值与真实值的偏差越小. RF 和 NN 模型的 5 折叠交叉验证的 MAE 分别为 0.067 eV/atom 和 0.091 eV/atom, 表明模型具有优异的预测性能. 需要注意的是, RF 模型的 MAE 略微低于 NN 模型, 表明 RF 模型拥有更好的预测准确度. 其原因可能是由于 RF 是一种集成学习模型, 它由多个决策树组成, 训练简单不易陷入局部最优; 而 NN 模型

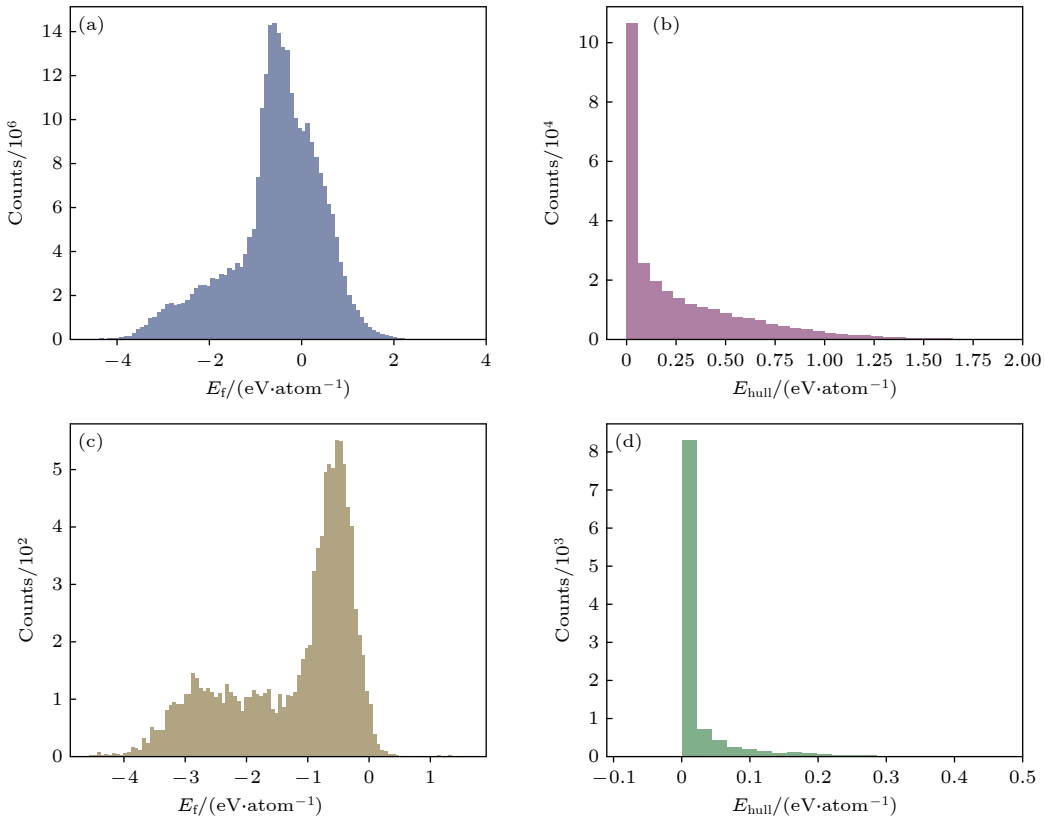


图 2 (a) 数据集的形成能分布; (b) 数据集材料到凸包的距离统计图; (c) 带有 ICSD 标签的数据集的形成能分布; (d) 带有 ICSD 标签的数据集材料到凸包的距离统计图

Fig. 2. (a) Statistical chart of the formation energy distribution of the dataset; (b) statistical graph of the distance from the dataset material to the convex hull; (c) statistical graph of formation energy distribution for datasets with ICSD labels; (d) statistical graph of distance from material to convex hull in dataset with ICSD label.

拟合能力强但对数据预处理和超参数调整要求较高. RF 和 NN 模型的 5 折叠交叉验证的 R^2分别为 0.981 和 0.978, 表明模型在数据拟合度方面性能相当, 对数据的拟合度较高. 尽管形成能分布广泛, 但开发的模型能够捕捉到这种分布并准确预测能量.

然而, 与形成能小于 0 eV/atom 的数据点相比, 形成能大于 0 eV/atom 的数据点的预测值与实际值有较大的偏差 (偏离虚线程度更高), 从而降低了整体的预测性能. 这种差异是由于结构稳定的化合物具有相似的性质, 而不稳定化合物表现出显著的差异, 当前的回归模型无法识别. 这里的稳定性是根据热力学进行定义的, 而形成能是判断热力学稳定性的一个重要因素. 因此我们将形成能大于 0 eV/atom 的定义为不稳定化合物, 而小于 0 eV/atom 的定义为稳定化合物. 但需要注意的是这里的稳定化合物并不一定真的稳定, 需要进一步根据分解能 (凸包能量距离) 来判定[27].

进一步使用形成能小于 0 eV/atom 的子集进行训练, 图 4 为 ML 模型对测试数据的预测性能. RF 和 NN 模型的 5 折叠交叉验证的 MAE 分别为 0.055 eV/atom 和 0.071 eV/atom, 表明模型在预测化合物形成能方面具有较高的一致性和准确性. 与整体数据集的训练一样, RF 模型的 MAE 略微低于 NN 模型, 表明 RF 模型拥有更好的预测准确度. 然而, 相比于整体数据集, 在子集上预测的 RF 和 NN 模型的 MAE 分别降低了 18% 和 22% (0.012 和 0.02 eV/atom). 尽管在包含了不稳定化合物的数据集上得到的 R^2已经很高, 但去除不稳定化合物使得 RF 和 NN 模型的 R^2 (0.985 和 0.982) 还是有了一定的提升. 通过关注稳定化合物, ML 模型能够更有效地捕捉和预测能量的映射模式, 从而提高形成能的预测准确性.

此外, 为全面评估模型的外推泛化能力, 本研究进一步开展了测试集外体系的预测分析. 从 Materials Project 数据库[28] 中随机选取 6 个具有代表性的组分, 涵盖二元、三元及四元体系. 表 1 给出了使用 ML 模型预测和密度泛函理论 (DFT) 计算得到的形成能. 结果显示, 所有组分的预测误差均控制在 0.5 eV/atom 以内, 误差百分比低于 25%. 具体而言, CeSi 体系虽误差百分比为 22.6%,

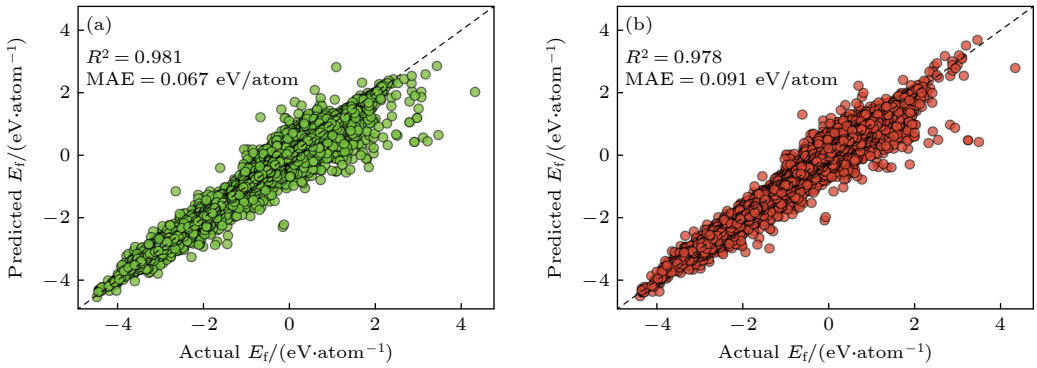


图 3 (a) RF 和 (b) NN 模型预测的形成能散点图

Fig. 3. (a) RF and (b) NN model predicted formation energy scatter plots.

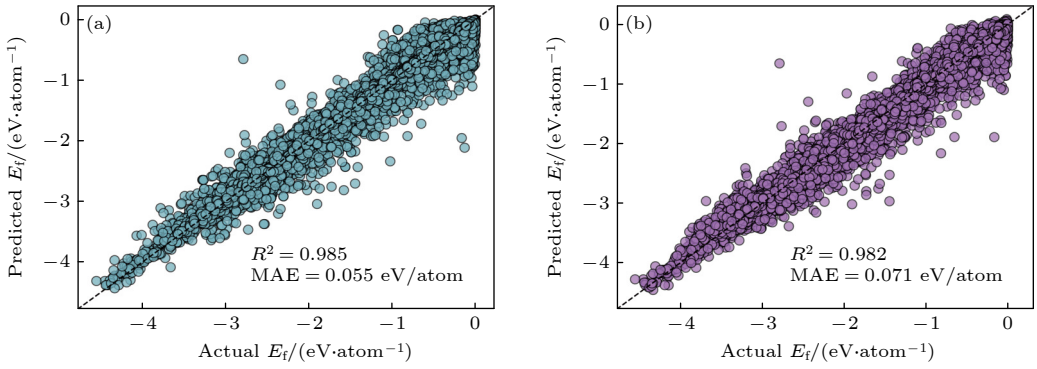


图 4 形成能小于 0 eV/atom 的子集 (a) RF 和 (b) NN 模型预测的形成能散点图

Fig. 4. Subset with formation energy less than 0 eV/atom: (a) RF and (b) NN model predicted formation energy scatter plots.

但绝对误差仅 0.169 eV/atom; Tb_2O_3 体系绝对误差 0.482 eV/atom, 相对误差仅 11.6%. 值得关注的是, 对于四元复杂体系 $LaP_3H_3O_{10}$, 模型仍实现了 0.278 eV/atom 的预测误差与 14.3% 的相对误差. 以上结果表明模型具有较强的外推预测能力.

表 1 使用 ML 模型预测以及 DFT 计算得到的组分形成能

Table 1. Formation energies of the compositions calculated using ML model and DFT.

组分	ML/ (eV·atom^{-1})	DFT/ (eV·atom^{-1})	误差百分比/%
EuH_2	–0.58	–0.687	15.6
Tb_2O_3	–3.52	–3.982	11.6
CeSi	–0.58	–0.749	22.6
$NdVO_3$	–3.14	–3.221	2.5
PrH_3O_3	–1.97	–2.199	10.4
$LaP_3H_3O_{10}$	–2.22	–1.942	14.3

3.3 稳定性分类模型

本节将解释如何减轻不稳定化合物对 ML 模型预测稳定化合物准确性的影响. 首先, 通过分类任务筛选出稳定化合物, 然后进行回归任务以预测它们相应的形成能. 这样做使模型在预测形成能方面的准确性得到了提高, 因为注意力完全集中在物理上重要的化合物子集上, 也就是形成能小于 0 eV/atom 的数据. 这种两步方法优先考虑稳定化合物预测的准确性, 而忽略对不稳定化合物不太重要的预测.

混淆矩阵是一个二维矩阵, 其列表示实际类别, 行表示预测类别. 矩阵中的每个元素代表了实际类别和预测类别之间的一种组合情况, 通过对这些元素的分析, 可以全面了解模型的分类性能. 图 5(a), (d) 为从 RF 和 NN 算法获得的混淆矩阵. 在 Y 轴上, 0 和 1 分别代表假 (F) 和真 (T), 在 X 轴上, 0 和 1 分别代表阴 (N) 和阳 (P). 通过考虑不同的排列, 可以识别出 4 种类型: 假阳性 (FP)、假阴性 (FN)、真阳性 (TP) 和真阴性 (TN). 真阳性: 实际为正类, 模型预测也为正类的样本数量; 真阴性: 实际为负类, 模型预测也为负类的样本数量; 假阳性: 实际为负类, 但模型预测为正类的样本数量; 假阴性: 实际为正类, 但模型预测为负类的样本数量. 准确率、精确率和召回率是从混淆矩阵中得出的指标. 准确率是被正确预测为稳定或不稳定的材料的比例. RF 和 NN 模型通过 5 折叠交叉验证获得的平均准确率分别为 97.5% 和 97.1%, 表明对不稳定相的识别具有高度可靠性.

受试者工作特征曲线 (ROC) 是一种广泛用于评估二元分类模型性能的方法. 图 5(b), (e) 为热力学稳定性分类模型的 ROC 曲线. 根据不同的阈值 (即模型预测给定化合物为稳定的概率), 曲线所示为真阳性率 [TPR = TP/(TP+FN)], 代表模型正确识别的稳定化合物的比例, 与假阳性率 [FPR = (FP/(FP+TN)], 代表模型将不稳定化合物错误地识别为稳定化合物的比例. 曲线下面积 (AUC) 是模型整体性能的衡量指标. AUC 值越高, 越接近 1, 表明整体预测性能越好. RF 和 NN 模型的 ROC 曲线获得的 AUC 分数分别为 1 和 0.996, 这表明它们具有性能相当的分类能力, 在热力学稳定性分类方面具有较高的预测准确性.

精确率-召回率 (P-R) 图是另一种用于评估二元分类模型性能的方法. 图 5(c), (f) 为热力学稳定性分类模型的 P-R 曲线. 虽然 ROC 曲线关注 TPR 和 FPR 之间的关系, 但 P-R 图强调精确率和召回率之间的平衡. 精确率是预测为稳定的化合物中实际稳定的比例, 召回率对应 ROC 曲线中的 TPR. 与 ROC 曲线类似, P-R 曲线也有 AUC 指标. RF 和 NN 模型得到的 AUC 分数均为 0.996, 表明它们具有很强的分类能力. F1 分数是另一个结合精确率和召回率的指标, 计算为两者的调和平均数: F1 = 2×(精确率×召回率)/(精确率+召回率). 与 AUC 一样, F1 越接近 1, 表明整体预测性能越好. 对于 RF 和 NN 模型, 获得的 F1 分数分别为 0.983 和 0.972, 表明它们具有较高的分类能力. 总体而言, RF 和 NN 模型的 AUC 分数和 F1 分数表明它们在分类任务中具有很强的能力, 证实了它们在识别稳定化合物方面的有效性.

3.4 集成学习构建热力学相图

虽然众多评估指标表明模型在预测稀土化合物稳定性方面具有较高准确性, 但在实际应用中还需要进一步评估. 对数据库中不存在的大量候选组分进行预测, 以搜索稳定化合物来评估模型的发现潜力. 具体的流程如下: 首先, 使用稀土金属元素替换数据库中已有的一些二元化合物组分. 根据获得的化学成分, 使用分类模型筛选出稳定化合物, 然后使用回归模型预测出稳定化合物的形成能并构建凸包相图.

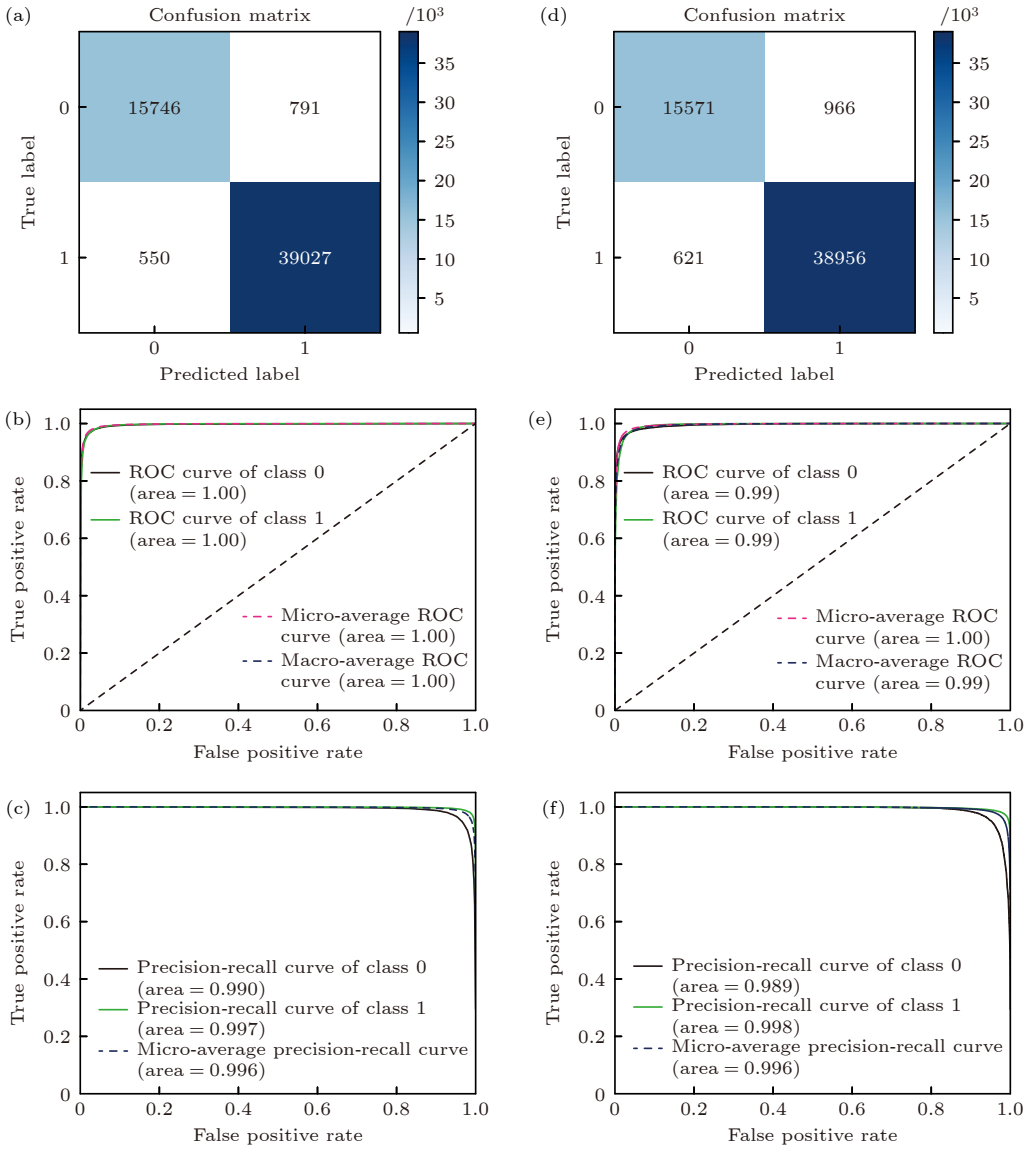


图 5 化合物稳定性的分类结果 (a) RF 和 (d) NN 模型的混淆矩阵; (b) RF 和 (e) NN 模型的受试者工作特征 (ROC) 曲线; (c) RF 和 (f) NN 模型的精确率-召回率 (*P*-*R*) 曲线

Fig. 5. Classification results of compound stability: (a) RF and (d) NN model confusion matrices; (b) RF and (e) NN model receiver operating characteristic (ROC) curves; (c) RF and (f) NN model precision-recall (*P*-*R*) curves.

需要注意的是, 对于数据库中数据有限的系统, 一些研究[29,20]结果表明单一模型可能在可靠预测其相图方面面临挑战. 另一方面, 由于回归模型是在稳定化合物上训练的, 所以在预测不稳定化合物的稳定性时会产生严重的错误. 如果分类模型将不稳定的组分错误地划分为稳定的组分, 此时模型预测得到的相图是没有意义的. 为了提高模型的稳定性和准确性, 采用多个模型协同的方式来替代单个模型进行分类和回归预测, 即构建一个集成学习架构. 首先, 使用 RF 和 NN 模型进行分类任务. 只有当两个模型都预测化合物为稳定时, 才将其传递给回归模型进行进一步预测. 最终的凸包相图是基于不同模型 (NN 和 RF 模型权重均为 0.5) 预测的形成能的加权平均构建的.

图 6 为集成学习框架预测的 La-Al 和 Ce-H 二元体系凸包相图, 与 OQMD 数据库构建的凸包图高度吻合. 模型精准复现了 La-Al 体系中的最为稳定的组分, 分别为 LaAl, $LaAl_2$, $LaAl_3$ 和 La_3Al_{11}, 并在 Ce-H 体系中成功捕捉到 CeH_2, Ce_2H_5, Ce_4H_9 和 CeH_3 等关键稳定相. 值得注意的是, 尽管模型没有预测新的稳定相, 但其成功捕捉到了多个数据库中没有的亚稳相. 从 3.1 节的分析已经知道实验合成的化合物允许的凸包能量距离偏差达 0.2 eV/atom. 表 2 给出了回归模型预测的各成分

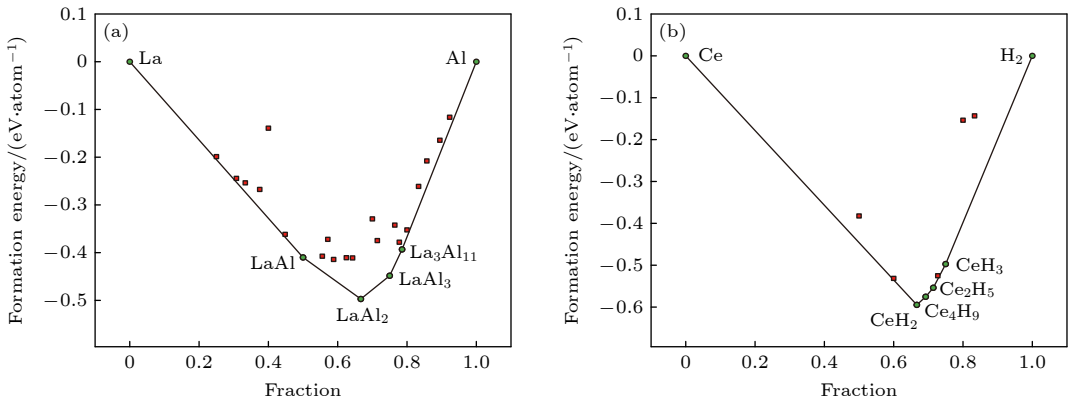


图 6 集成学习架构预测出的 (a) La-Al 和 (b) Ce-H 二元体系的凸包相图; 黑色实线代表凸包边界, 绿色点代表稳定的组分 (凸包能量距离等于 0 eV/atom), 红色点代表亚稳定的组分 (凸包能量距离小于 0.2 eV/atom)

Fig. 6. Ensemble learning architecture-predicted convex hull phase diagrams of (a) La-Al and (b) Ce-H binary systems; the black solid line represents the boundaries of the convex hull, the green dots represent the stabilized components (the distance to the convex hull equal to 0 eV/atom), and the red dots represent the sub-stabilized components (the distance to the convex hull less than 0.2 eV/atom).

形成能及对应的凸包能量距离, 所有预测相的凸包距离均小于 0.2 eV/atom. 除了 CeH_5 的凸包距离为 0.1882 eV/atom, 其余组分的凸包距离均小于 0.1 eV/atom, 并且 Ce_2H_3, Ce_3H_8 和 La_9Al_4 的凸包距离几乎可忽略. 本研究揭示了该集成框架在发现热力学稳定相及亚稳相方面的潜力, 为新型材料的高通量筛选提供了可靠的理论支撑.

表 2 预测组分的形成能 (E_f) 和和凸包能量距离 (E_{hull})

Table 2. Formation enthalpy (E_f) and distance to the convex hull (E_{hull}) of predicted compositions.

组分	E_f /(eV·atom^{-1})	E_{hull}/(eV·atom^{-1})
Ce_2H_3	–0.531	0.0038
Ce_3H_8	–0.525	0.0082
CeH_5	–0.143	0.1882
La_5Al_9	–0.411	0.0736
La_7Al_{10}	–0.414	0.0419
La_4Al_5	–0.407	0.0316
La_2Al_5	–0.375	0.0945
La_9Al_4	–0.244	0.008

4 结 论

本研究利用机器学习 (ML) 算法预测了稀土化合物的热力学稳定性. 模型基于一个由 280569 种化合物组成的数据集进行训练, 其形成能是通过密度泛函理论 (DFT) 计算得到的. 通过考虑稀土化合物中元素性质的各种组合, 构建了一组包含化学计量性质、元素性质统计、电子结构性质和离子化合物性质的 145 个特征描述符. 选择了随机森林 (RF) 和神经网络 (NN) 模型用于分类和回归任务. 在分类任务中, 通过 5 折交叉验证测试, RF 和 NN 算法实现了约 0.97 的准确率以及 0.98 左右的 F1 分数, 表明它们有很强的能力将化合物分类为稳定或不稳定. 在回归任务中, RF 和 NN 模型获得了平均绝对误差 (MAE) 分别为 0.055 与 0.071 eV/atom, 表明模型预测足够准确, 可以替代完整的 DFT 计算. 为了解决单一模型可能出现的偏差并增强模型的鲁棒, 采用多个模型协同的方式替代单个模型进行分类和回归预测. 通过结合 RF 和 NN 模型的预测结果, 集成学习架构在预测稀土化合物相图方面表现出色, 成功捕捉到了多个数据库中没有的亚稳相. 总体而言, 本研究表明机器学习模型在预测稀土化合物稳定性方面展现出的潜力, 为稀土科学领域的材料发现提供了一个有前景的工具.

参考文献

[1] Dutta T, Kim K H, Uchimiya M, Kwon E E, Jeon B H, Deep A, Yun S T 2016 *Environ. Res.* **150** 182

[2] Ramos S J, Dinali G S, Oliveira C, Martins G C, Moreira C G, Siqueira J O, Guilherme L R G 2016 *Curr. Pollut. Rep.* **2** 28

[3] Du Z Y, Shen L P, Wang Q 2025 *J. Mod. Oncol.* **33** 1 (in Chinese) [杜志勇, 沈丽萍, 王清 2025 现代肿瘤医学 **33** 1]

[4] Meng S Y, Li G, Wang P, He M, Sun X H, Li Z X 2023 *Mater. Chem. Front.* **7** 806

[5] Zheng B Z, Fan J Y, Chen B, Qin X, Wang J, Wang F, Deng R R, Liu X G 2022 *Chem. Rev.* **122** 5519

[6] Chen J, Zhao C Y, Liu D 2024 *Hot Work. Technol.* **53** 11 (in Chinese) [陈娇, 赵超宇, 刘冬 2024 热加工工艺 **53** 11]

[7] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6570 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 6570]
[8] Zhang G Y, Zhang H, Wei D, Luo Z C, Li Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 444 (in Chinese) [张国英, 张辉, 魏丹, 罗志成, 李昱材 2009 物理学报 **58** 444]
[9] Agrawal A, Choudhary A 2016 *APL Mater.* **4** 053208
[10] Pham T L, Nguyen N D, Nguyen V D, Kino H, Miyake T, Dam H C 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 204106
[11] Pilania G, Liu X Y, Wang Z 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 8361
[12] Singh P, Del Rose T, Vazquez G, Arroyave R, Mudryk Y 2022 *Acta Mater.* **229** 117759
[13] Zhang Q, Tan W, Ning Y Q, Nie G Z, Cai M Q, Wang J N, Zhu H P, Zhao Y Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 230201 (in Chinese) [张桥, 谭薇, 宁勇祺, 聂国政, 蔡孟秋, 王俊年, 朱慧平, 赵宇清 2024 物理学报 **73** 230201]
[14] Lotfi S, Zhang Z, Viswanathan G, Fortenberry K, Mansouri Tehrani A, Brgoch J 2020 *Matter* **3** 261
[15] Schmidt J, Shi J, Borlido P, Chen L, Botti S, Marques M A L 2017 *Chem. Mater.* **29** 5090
[16] Talapatra A, Uberuaga B P, Stanek C R, Pilania G 2021 *Chem. Mater.* **33** 845
[17] Li W, Jacobs R, Morgan D 2018 *Comput. Mater. Sci.* **150** 454
[18] Odabaşı Ç, Yıldırım R 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **205** 110284
[19] Batra R, Chen C, Evans T G, Walton K S, Ramprasad R 2020 *Nat. Mach. Intell.* **2** 704
[20] Qin C L, Liu J D, Yu Y S, Xu Z H, Du J G, Jiang G, Zhao L 2024 *Ceram. Int.* **50** 1220
[21] Kirklin S, Saal J E, Meredig B, Thompson A, Doak J W, Aykol M, Rühl S, Wolverton C 2015 *npj Comput. Mater.* **1** 15010
[22] Zagorac D, Muller H, Ruehl S, Zagorac J, Rehme S 2019 *J. Appl. Crystallogr.* **52** 918
[23] Ward L, Agrawal A, Choudhary A, Wolverton C 2016 *npj Comput Mater* **2** 16028
[24] Ward L, Dunn A, Faghaninia A, Zimmermann N E R, Bajaj S, Wang Q, Montoya J, Chen J, Bystrom K, Dylla M, Chard K, Asta M, Persson K A, Snyder G J, Foster I, Jain A 2018 *Comput. Mater. Sci.* **152** 60
[25] Yang C, Ren C, Jia Y F, Wang G, Li M J, Lu W C 2022 *Acta Mater.* **222** 117431
[26] Pedregosa F, Varoquaux G, Gramfort A, Michel V, Thirion B, Grisel O, Blondel M, Prettenhofer P, Weiss R, Dubourg V, Vanderplas J, Passos A, Cournapeau D, Brucher M, Perrot M, Duchesnay E 2011 *J. Mach. Learn. Res.* **12** 2825
[27] Bartel C J, Trewartha A, Wang Q, Dunn A, Jain A, Ceder G 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 97
[28] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
[29] Jha D, Ward L, Paul A, Liao W K, Choudhary A, Wolverton C, Agrawal A 2018 *Sci. Rep.* **8** 17593

Machine learning model predicted thermodynamic stability of rare earth compounds*

QIN Chenglong ZHAO Liang† JIANG Gang‡

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

(Received 20 March 2025; revised manuscript received 19 April 2025)

Abstract

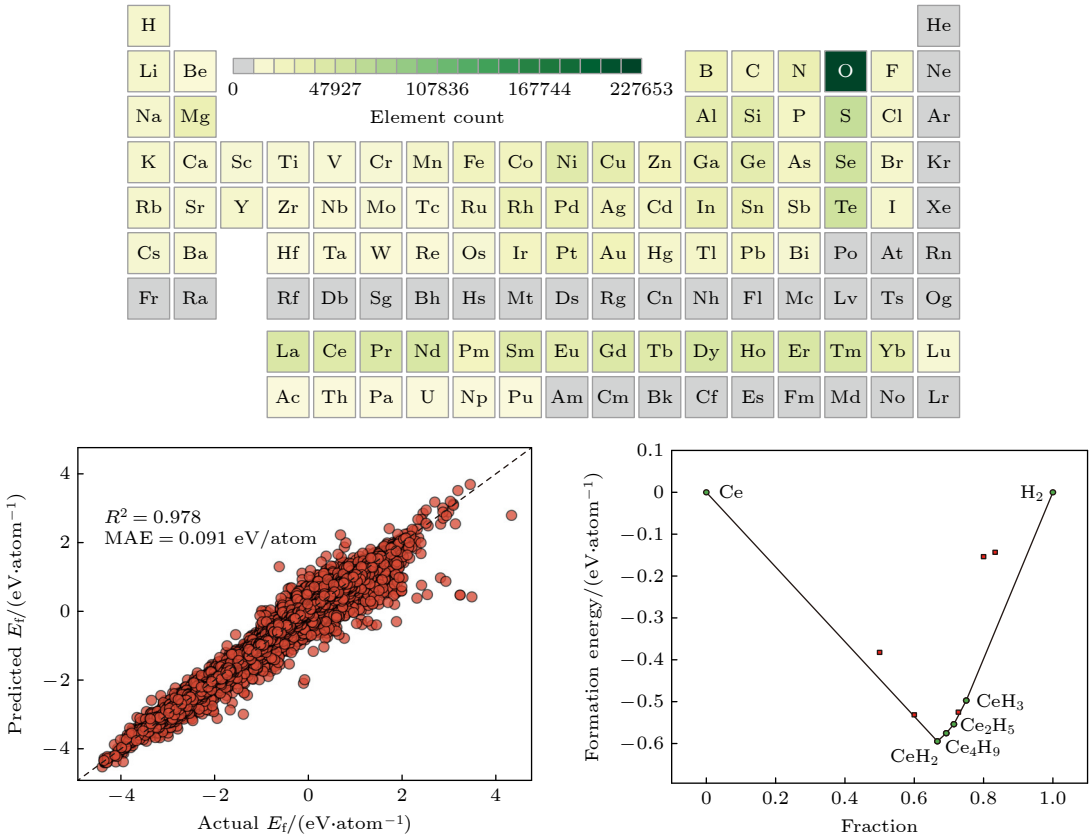
This study aims to predict the thermodynamic stability of rare-earth compounds by using machine learning (ML) models, providing crucial data support for designing advanced materials and facilitating the discovery of new rare-earth compounds.

In terms of methods, this study is based on a dataset consisting of 280569 compounds. The formation energies of these compounds are calculated by density functional theory (DFT). A system consisting of 145 feature descriptors is constructed, covering stoichiometric properties, statistical properties of elements, electronic structure properties, and properties of ionic compounds, comprehensively describing the characteristics of rare-earth compounds. Two ML models, i.e. random forest (RF) and neural network (NN), are selected to perform classification and regression tasks respectively. The 5-fold cross-validation is used to improve the reliability of the models. The min-max scaling technique is used for preprocessing data, and an ensemble learning architecture is constructed to address the limitations of single model.

In the classification task, the RF and NN algorithms perform remarkably well. With 5-fold cross-validation, the accuracy reaches approximately 0.97, and the F1 score is around 0.98, enabling the precise classification of compounds into stable or unstable categories. In the regression task, the mean absolute errors (MAEs) of the formation energy predictions by the RF and NN models are 0.055 eV/atom and 0.071 eV/atom, respectively. This indicates that the model predictions are highly accurate and can replace complete DFT calculations to a

certain extent. In the predictive analysis of system outside the test set, six representative components are selected from the material project database, covering binary, ternary, and quaternary systems. The prediction errors of all compositions are controlled within 0.5 eV/atom, with an error percentage of lower than 25%, indicating that the model has strong ability of extrapolation and prediction. When predicting the binary phase diagrams of rare-earth compounds La-Al and Ce-H by using the trained models, the convex hull phase diagrams constructed through the ensemble learning architecture, which combines the prediction results of the RF and NN models, are highly consistent with those constructed from the open quantum materials database. The models successfully capture several metastable phases that are not present in multiple databases. Moreover, the convex hull distances of the predicted phases are mostly less than 0.1 eV/atom, with the maximum not exceeding 0.2 eV/atom.

In conclusion, this study successfully uses ML models to predict the thermodynamic stability of rare-earth compounds. The constructed models demonstrate strong capabilities in classification and regression tasks. The ensemble learning architecture effectively improves the model performance, providing a promising tool for discovering materials in the field of rare-earth science, contributing to the research and development of new rare-earth compounds, and designing advanced materials.



Keywords: thermodynamic stability, rare earth compounds, machine learning, ensemble learning

PACS: 02.60.Cb, 81.05.Zx, 75.20.–g, 71.15.Mb **DOI:** 10.7498/aps.74.20250362

CSTR: 32037.14.aps.74.20250362

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304274) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2024SCU12104).

† Corresponding author. E-mail: zhaol@scu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

机器学习模型预测稀土化合物的热力学稳定性

秦成龙 赵亮 蒋刚

Machine learning model predicted thermodynamic stability of rare earth compounds

QIN Chenglong ZHAO Liang JIANG Gang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 74, 130201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250362
CSTR: 32037.14.aps.74.20250362
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.74.20250362
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn
