

УДК 519.876, 538.9

О.П. Стельмах¹, к.т.н., ст. викл., ст. викл., к.т.н. Велигоцький Д.В.^{1,2}

¹КПІ ім. Ігоря Сікорського, ²Інститут магнетизму імені В.Г. Бар'яхтара НАН України

МОДЕЛЬ ПРОГНОЗУВАННЯ МКЕ В СПЛАВАХ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ

Анотація. Робота пропонує нову SR/ML-модель для реконструкції ентропії $S(T, H)$ у магнітокалоричних сплавах (МКЕ) без припущення аналітичної форми. Метод долає обмеження класичних моделей, коректно відтворює зміну ентропії ΔS та зміну температури ΔT_{ad} і дає можливість прогнозувати нові матеріали з оптимальним МКЕ.

Ключові слова: магнітокалоричний ефект, сплави з пам'яттю форми, символічна регресія, машинне навчання.

ВСТУП

Магнітокалоричний ефект (МКЕ) проявляється як зміна адіабатичної температури (ΔT_{ad}) або ізотермічної ентропії (ΔS) матеріалу під дією магнітного поля і лежить в основі твердотільних технологій охолодження з потенційно вищою енергоефективністю порівняно з парокомпресійними системами [1]. Найбільший інтерес привертають сплави Гейслера та інші магніто-структурні матеріали [2], де сильний зв'язок між магнітним порядком і кристалічною структурою суттєво посилює МКЕ поблизу температури Кюрі (T_C) чи під час переходів першого порядку. Хоча дослідження таких систем активно розвивається, пошук нових сплавів із великим МКЕ залишається складним. Методи теорії функціоналу густини (DFT) добре описують структуру й магнітні моменти [3], але не відтворюють нерівноважні магніто-еластичні переходи. Феноменологічні моделі враховують лише окремі внески, що не дає повної картини еволюції ентропії. Велика розмірність композиційного простору додатково ускладнює прогнозування ΔS та ΔT_{ad} традиційними підходами.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

Ключовою перешкодою для побудови нових моделей для прогнозування МКЕ є відсутність повного і фізично узгодженого опису ентропії матеріалу $S(T, H)$, як функції від початкової температури T та зовнішнього магнітного поля H , у реальних багатокомпонентних сплавах. Ентропія таких систем має складну природу та включає магнітний, фононний, електронний, структурний та доменний внески, які не є незалежними й проявляють сильну нелінійну взаємодію у присутності магнітного поля. Особливо складними є матеріали з магніто-еластичними фазовими переходами першого порядку, де гістерезис, латентна теплота та нерівноважні процеси порушують умови оборотності, необхідні для застосування класичних термодинамічних співвідношень Максвелла. Унаслідок цього стандартні підходи до визначення ΔS та ΔT_{ad} засновані на вимірюваннях намагніченості $M(T, H)$ або питоми теплоємності $C_p(T, H)$, часто дають істотні похибки та не відображають реальної еволюції термодинамічного стану матеріалу. Таким чином, відсутність коректного, замкненого аналітичного опису $S(T, H)$ є фундаментальним обмеженням сучасних фізичних моделей і однією з ключових причин низької здатності прогнозування МКЕ під час проєктування нових магнітокалоричних сплавів. У більшості теоретичних і експериментальних робіт оцінювання МКЕ базується на використанні квазіоборотних термодинамічних співвідношень Максвелла [1]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \approx \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \approx \frac{C_p}{T} \quad (1)$$

Які справедливі лише за умови термодинамічної оборотності та відсутності дисипативних процесів. Однак у магніто-структурних сплавах із переходами першого порядку ці умови не виконуються: магнітне поле індукує гістерезис, латентну теплоту, фазову сегрегацію та нерівноважне доменне переупорядкування, що порушує рівність між змінами магнітного та ентропійного внесків. Унаслідок цього чисельні інтеграли, отримані з $M(T,H)$ або $C_p(T,H)$, не відображають реального термодинамічного шляху системи, а оцінки ΔS та ΔT_{ad} можуть значно відрізнятися від істинних величин. Таким чином, головним обмеженням традиційних методів опису МКЕ є те, що для реальних магніто-структурних систем не існує замкненого та універсального аналітичного виразу для $S(T,H)$, який одночасно враховував би магнітний порядок, еластичні деформації, доменну структуру та їхню взаємодію. У матеріалах із переходами першого порядку ці внески змінюються узгоджено, але нелінійно, що робить неможливим коректне розділення ентропії на незалежні компоненти. Як наслідок, стандартні підходи – як експериментальні (інтегрування $M(T,H)$ та $C_p(T,H)$), так і теоретичні (феноменологічні моделі, моделі Ландау, DFT) – не забезпечують достовірної реконструкції повної термодинамічної поведінки досліджуваного сплаву в магнітному полі. Усе це призводить до суттєвих похибок при визначенні ΔS та ΔT_{ad} , особливо в системах із сильною магніто-еластичною взаємодією. Тому класичні моделі залишаються обмеженими в передбаченні матеріалів з оптимальним МКЕ, що підкреслює необхідність альтернативних підходів, здатних відновлювати реальні залежності без припущення про існування спрощеної аналітичної форми $S(T,H)$.

Запропоноване рішення. Запропоновано принципово інший підхід до моделювання магнітокалоричних матеріалів, заснований на відновленні структури фізичних залежностей напряму з експериментальних та обчислювальних даних без припущення про існування наперед заданої аналітичної форми $S(T,H)$. Методологія поєднує елементи символічної регресії, малозразкових навчальних алгоритмів та термодинамічних обмежень, що дозволяє автоматично знаходити еквівалентні аналітичні вирази для ключових співвідношень, включно з $\Delta S(T,H)$, $\Delta T_{ad}(T,H)$ та ефективними параметрами магніто-еластичної взаємодії. На відміну від класичних моделей, які вимагають повної оборотності або використання спрощених припущень щодо структурного та магнітного внесків, запропонований підхід здатний відтворювати реальні, потенційно необоротні та нелінійні термодинамічні траєкторії матеріалу, інтегруючи інформацію з $M(T,H)$, $C_p(T,H)$, структурних даних та глибинних обчислень. У такий спосіб методологія не лише усуває фундаментальну проблему відсутності замкненої форми $S(T,H)$, але й відкриває можливість систематичного прогнозування нових сплавів з оптимальними МКЕ, навіть у тих областях композиційного простору, які раніше були недоступними для класичних підходів. Ключове припущення полягає в тому, що повний та внутрішньо узгоджений набір функціональних залежностей між складом,

структурними параметрами, мікроскопічним магнітним станом і макроскопічними термодинамічними властивостями матеріалу об'єктивно існує, але залишається недоступним у явному аналітичному вигляді через складність багаточастинкової взаємодії елементів сплаву, нелінійні зв'язки між ентропійними внесками та наявність необоротних магніто-структурних переходів. Тому замість спроб вручну вивести спрощену модель, у роботі пропонується автоматичне відновлення цих залежностей на основі експериментальних і обчислювальних даних, використовуючи символну регресію (SR) та нейронні моделі з вбудованими фізичними обмеженнями. У цьому підході дані не розглядаються як емпіричні криві, що потребують підгонки, а як інформативне вікно до прихованої математичної структури матеріалу. Завдання системи полягає у знаходженні такої формальної функції, що узгоджується з фізичними законами і водночас відтворює реальну поведінку сплаву в широкому діапазоні температур та зовнішніх полів. Символьні моделі забезпечують інтерпретованість отриманих залежностей, тоді як нейронні представлення – високу ефективність реконструкції складних багатовимірних зв'язків. Відновлення $S(T, H)$ здійснюється не у довільній формі, а в межах орієнтованого графа фізичних залежностей, який задає причинно-наслідкові зв'язки між складом, мікроструктурою, магнітним станом та макроскопічними термодинамічними величинами. Такий граф визначає: а) які величини можуть впливати одна на одну; б) які співвідношення є строгими (закон збереження ентропії в адіабатичному процесі, термодинамічні похідні, рівняння стану); в) які компоненти моделі допускають реконструкцію (невідомі мікроскопічні внески до ентропії); г) які експериментальні дані можуть бути передані моделі на кожному етапі. У такому формулюванні SR/ML-модель не оцінює безпосередньо, а відновлює узгоджену з графом ефективну ентропійну поверхню $\hat{S}(T, H)$. Після відновлення функції $\hat{S}(T, H)$ адіабатична зміна температури визначається строго з фундаментального термодинамічного співвідношення:

$$S(T_1, H_1) = S(T_1, \Delta T_{ad}, H_2). \quad (2)$$

де T_1 – початкова температура перед зміною магнітного поля, H_1, H_2 – початкове та кінцеве значення зовнішнього магнітного поля. Запропонований орієнтований граф фізичних залежностей має універсальну структуру, спільну для будь яких сплавів. Його топологія не змінюється від матеріалу до матеріалу; змінюються лише числові значення у вузлах. Побудова графа здійснюється у два етапи: **1. Фіксація макроскопічного рівня.** На верхньому рівні розміщуються макроскопічні величини, безпосередньо пов'язані з МКЕ: $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$, $S(T, H)$, $C_p(T, H)$, $M(T, H)$, їхні похідні та характеристичні температури (T_C , T_t тощо). Цей рівень визначає кінцеві термодинамічні функції, які SR/ML-модель має відтворити. **2. Поступове розгортання причинних зв'язків до мікроскопічних параметрів.** Вузли верхнього рівня послідовно пов'язуються з мікроскопічними величинами, що формують відповідні ентропійні внески: магнітний, фононний, електронний, структурний та доменний внески до ентропії; статистичні величини (енергетичний спектр E_i , магнітні моменти μ_i , ймовірності p_i , статистична сума Z); гамільтоніан системи та параметри міжатомної взаємодії; атомні властивості та стехіометрія сплаву.

Після побудови такого ланцюга кожен вузол графа належить до однієї з категорій: 1) строго фіксований фізичним законом (термодинамічні тотожності, рівняння стану, статистичні співвідношення); 2) вузол, що допускає реконструкцію (невідомі ентропійні внески, мікроскопічні параметри моделі); 3) вузол, що може бути безпосередньо заповнений доступними даними. Щоб модель могла працювати не лише для відомих, але й для гіпотетичних композицій, на нижніх рівнях графа використовуються величини, які можна визначити з таблиці Менделєєва, кристалохімічних правил або розрахунків перших принципів. До такого універсального набору належать: молярні частки елементів, середні та дисперсії атомних номерів, мас, радіусів, електронегативностей, концентрація валентних та d-електронів, довідкові атомні магнітні моменти, типові ступені окиснення, електронна конфігурація, тип ґратки ($L2_1$, $B2$, кубічна/тетрагональна модифікація тощо), просторова група, орієнтовні параметри комірки (експеримент або перші принципи), прогнозована T_C , очікуваний тип магнітного порядку. Усі ці величини можна обчислити або отримати до експериментального синтезу сплаву, тому для будь-якої потенційної композиції граф може бути частково заповнений довідковими величинами. Далі SR/ML-модель реконструює ті компоненти $S(T,H)$, які не можна отримати аналітично, забезпечуючи узгодженість із фізичним графом та доступними експериментальними або розрахунковими даними. У такому формулюванні система здатна працювати з реальними матеріалами, для яких відомі $M(T,H)$, $C_p(T,H)$ чи $\Delta T_{ad}(T)$ та поширюватися на ще не синтезовані сплави, використовуючи лише стехіометричну та кристалічну інформацію, як вхід до графа фізичних залежностей.

ВИСНОВКИ

Запропонована SR/ML-модель усуває фундаментальні обмеження класичних підходів, відновлюючи повну термодинамічну поведінку $S(T,H)$ без потреби у спрощених припущеннях. Це забезпечує коректне визначення ΔS та ΔT_{ad} і відкриває шлях до прогнозування нових високоефективних МКЕ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Mo, W., Wang, J., Yuan, G., Cao, D., & Bai, G. (2025). Application of machine learning in magnetocaloric materials: A review. *Materials Today Communications*, 111933.
- [2] Court, C. J., Jain, A., & Cole, J. M. (2021). Inverse design of materials that exhibit the magnetocaloric effect by text-mining of the scientific literature and generative deep learning. *Chemistry of Materials*, 33(18), 7217-7231.
- [3] Schleder, G. R., Padilha, A. C., Acosta, C. M., Costa, M., & Fazzio, A. (2019). From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. *Journal of Physics: Materials*, 2(3), 032001.