


На правах рукописи

Ха Тхань Лам

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ  
ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ И КУБИЧЕСКИХ АПЕРИОДИЧЕСКИХ ФАЗ  
(КВАЗИКРИСТАЛЛОВ)

Специальность 01.04.07 –  
физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



*Ха Тхань Лам*

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре материаловедения Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Крапошин Валентин Сидорович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Хмелевская Вита Сергеевна  
кандидат физико-математических наук  
Лясоцкий Игорь Всеволодович

Ведущая организация Государственный технологический  
университет «Московский государственный  
институт стали и сплавов»

Защита диссертации состоится « 11 » июня 2008 г. в «16.30 » часов на заседании диссертационного совета Д212.141.17 при Московском Государственном Техническом Университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, д.2. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
Калужский филиал  
(г. Калуга, ул. Баженова, 2)

Автореферат разослан «\_07\_» мая \_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к. т. н., доцент



Лоскутов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Икосаэдрические квазикристаллы, т.е. объекты с некристаллографической икосаэдрической симметрией картин точечной дифракции электронов были открыты в 1984 в сплавах системы алюминий-марганец после закалки из жидкого состояния. С тех пор диапазон систем сплавов, образующих квазикристаллические фазы значительно расширился, он включает в себя сплавы на основе титана, циркония, магния, палладия и др. Во всех случаях дифракционные картины свидетельствуют об отсутствии трансляционного дальнего порядка в этих фазах, поэтому их можно отнести к классу аперидических структур. Однако до сих пор проблема атомного строения квазикристаллических фаз остается нерешенной проблемой физики конденсированного состояния. Наиболее распространенным методом описания структур квазикристаллических фаз остается т.н. метод срезов и проекций (МСП) 6-мерных кубических решеток. Этот чисто формальный математический прием позволяет объяснить происхождение икосаэдрической симметрии точечных картин дифракции электронов, но не дает реальных атомных позиций в структуре. Кроме того, давно открытые в системах V-Ni-Si, Fe-Nb-Si-B, Mg-Al, Ti-Mn аперидические фазы с кубической симметрией картин точечной дифракции (названные "квазикристаллами без запрещенных осей симметрии") до сих пор остаются вообще без теоретического объяснения. Между тем в рамках алгебраической геометрии возможен общий подход к описанию кристаллических и некристаллических структур, основанный на использовании конструкций, определяемых 8-мерной решеткой  $E_8$ , при этом широко используемые в теориях квазикристаллов 6-мерные кубические решетки являются лишь подструктурами этой решетки.

Практическое значение квазикристаллов к настоящему времени сводится к двум аспектам: (1) открытие объектов с некристаллографической картиной точечной дифракции указывает на ограниченность обычных методов описания структуры конденсированных фаз с помощью трехмерных периодических решеток и дефектов в решетках, а значит и на возможность получения материалов с иным, ранее неизвестным способом организации структуры; (2) в настоящее время обнаружено, что выделение наночастиц икосаэдрических квазикристаллов при распаде твердого раствора в промышленно важных сплавах - существенно улучшает их механические свойства. Этими двумя обстоятельствами определяется актуальность настоящей работы, посвященной разработке структурных моделей аперидических фаз с икосаэдрической и кубической симметриями картин точечной дифракции с единых позиций на основе концепций алгебраической геометрии.

**Целью диссертационной работы** является разработка в рамках концепций алгебраической геометрии структурных моделей икосаэдрических квазикристаллических фаз и кубических аперидических фаз на основе единого представления об их иерархической структуре (сборки кластеров из

кластеров), а также сопоставление параметров модели с экспериментальными данными. Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- используя экспериментально наблюдаемые атомные кластеры построить атомарные модели строения аperiodических фаз с икосаэдрической (сплавы Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe) и кубической (сплавы Mg-Al, Fe-Nb-Si-B, V-Ni-Si) симметриями как иерархические объединения 3-мерных сечений 4-мерных политопов, определяемых 8-мерной решеткой  $E_8$ ;
- установить возможность получения строительной единицы икосаэдрического квазикристалла декорированием четырехмерного политопа, определяемого решеткой  $E_8$ ;
- найти возможные варианты заполнения пространства икосаэдрического квазикристалла полученной строительной единицей и сопоставить полученную модель квазикристалла с моделью трехмерного разбиения Пенроуза, определяемого в общепринятом методе срезов и проекций;
- на основе экспериментально наблюдаемых кластеров построить иерархическую структурную модель кубической аperiodической фазы, образующейся после закалки из жидкого состояния в сплавах V-Ni-Si, Fe-Nb-Si-B, Mg-Al;
- провести сопоставление параметров полученных моделей с экспериментальными данными.

**Научная новизна полученных в работе результатов** заключена в следующем:

- впервые в рамках алгебраического подхода построены 3-мерные модели икосаэдрической и кубической аperiodических фаз, использующие для декорирования четырехмерных политопов экспериментально наблюдаемые атомные кластеры;
- явление икосаэдрических и кубических аperiodических фаз впервые объяснено с единых позиций образованием иерархических атомных кластеров (кластеров из кластеров) диаметром в несколько десятков нанометров;
- впервые построена геометрическая модель превращения икосаэдрической фазы Al-Cu-Fe в кристалл с неупорядоченной ОЦК-структурой и объясняющая наблюдаемые ориентационные соотношения между икосаэдрической и кубической фазами.

**Практическая ценность работы** определяется разработкой в ней структурных моделей образующихся в технически важных сплавах аperiodических фаз с икосаэдрической и кубической симметрией, модели превращения икосаэдрической фазы в кубическую. Полученные модели указывают на возможность получения новых материалов с иерархическим

типом организации структуры и являются составной частью научных основ строения наноматериалов.

**Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Иерархическая структурная модель икосаэдрической фазы в сплавах Al-Mn и Al-Cu-Fe, основанная на декорации четырехмерных политопов, определяемых 8-мерной решеткой  $E_8$ .
2. Иерархическая структурная модель кубической аперидической фазы (кубического квазикристалла) в сплавах Mg-Al, Fe-Nb-Si-B, V-Ni-Si.
3. Структурная модель превращения икосаэдрической фазы Al-Cu-Fe в кубическую.

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались на 13 Международной конференции по жидким и аморфным металлам (LAM13) (Россия, Екатеринбург, 8-14 июля 2007 г.).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 3 печатные работы, список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов по работе, списка использованных литературных источников.

Представленная работа содержит 149 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка, 7 таблиц и 172 наименований использованных литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проведен анализ литературы, объяснено понятие квазикристаллов, кратко рассмотрены условия их образования в сплавах различных систем, особенности их физических свойств, перечислены виды симметрии квазикристаллов с запрещенной осью симметрии. Описаны современные теоретические подходы к объяснению явления квазикристаллов. Наиболее распространенным способом описания структуры икосаэдрических квазикристаллов является, как было указано выше в разделе "актуальность работы", метод срезов и проекций. В этом методе используется математическая конструкция 6-мерной кубической решетки, из которой вырезается часть, называемая областью заселения (occupation domain). Затем эту область проектируют в 3-мерное пространство, и попавшие в проекцию этого среза узлы принимают за позиции атомов в квазикристалле. Полученная проекция совпадает с другой математической конструкцией - разбиением ("паркетом") Пенроуза, в трехмерном варианте разбиение Пенроуза представляет собой объединение т.н. острого и тупого ромбоэдров, в первом случае это ромбоэдр с тремя острыми углами при вершине, во втором случае - ромбоэдр с тремя тупыми углами при вершине. Укладка таких ромбоэдров по определенным математическим правилам стыковки (matching rules) приводит к аперидическому разбиению пространства. В некоторых местах этого разбиения существуют объединения 20 острых ромбоэдров с одной общей вершиной. Такое объединение

обладают полной икосаэдрической симметрией и называется додекаэдрической звездой. Распределение в пространстве этих звезд аperiодическое, и, как показали теоретические расчеты, обеспечивает получение точечных дифракционных картин с икосаэдрической симметрией. Однако, такой подход объясняет лишь икосаэдрическую симметрию дифракционных картин, но не объясняет других видов запрещенной симметрии, наблюдаемых в эксперименте (обнаружены квазикристаллы с осями 8, 10 и 12 порядков). В конце 90-х годов были обнаружены аperiодические фазы с кубической симметрией ("квазикристаллы без запрещенных осей симметрии"), для объяснения которых до сих не предложено никакой модели. Вне объяснения остается также наблюдаемая макроскопическая огранка икосаэдрических квазикристаллов - в форме додекаэдров с пентагональными гранями, в форме ромбических триаконтаэдров, или додекаэдрических звезд, но никогда в форме икосаэдров. Отмечается, что толстые и тонкие ромбоэдры в структуре интерметаллидов по отдельности не встречаются, существуют лишь их объединения в триаконтаэдры (в некоторых сплавах), додекаэдры в качестве координационных полиэдров в металлических сплавах также не встречаются, поскольку имеют слишком большой объем внутренней полости. Общепринятая модель срезов 6-мерного куба позволяет приписать 6-кратные индексы дифракционным пикам на рентгенограммах икосаэдрических фаз и вычислить величину т.н. периода квазирешетки, однако эта величина ни в одной работе не связана каким-либо образом с параметрами реальной трехмерной структуры икосаэдрических фаз.

Новый подход к описанию структуры икосаэдрических квазикристаллов может быть связан с использованием особой конструкции алгебраической геометрии, именно решетки корней  $E_8$  (максимально простая алгебра Ли). Первая координационная сфера решетки  $E_8$  содержит 240 вершин, принадлежащих двум вставленным друг в друга 4-мерным аналогам икосаэдра (политопам  $\{3,3,5\}$ ). Согласно политопной концепции экспериментально реализуемые структуры разных фаз могут трактоваться как подструктуры (фрагменты) четырехмерных полиэдров (политопов), спроектированные в трехмерное пространство. Икосаэдрические фазы в некоторых теоретических работах рассматриваются как иерархическая совокупность сферических оболочек решетки  $E_8$ .

В заключительной части литературного обзора кратко отмечено практическое значение изучения структуры квазикристаллических фаз. Хотя сами квазикристаллы сами по себе пока не нашли практического применения, наноразмерные квазикристаллические частицы, выделяющиеся при распаде твердых растворов в мартенситно-стареющих сталях или в массивных металлических стеклах на основе алюминия и циркония, приводят к повышению механических свойств, особенно пластичности и прочности при повышенных температурах.

На основании анализа литературы была сформулирована основная цель работы: на основе предположения о структуре квазикристаллов как

трехмерной проекции подструктур решетки  $E_8$  разработать трехмерные модели апериодических фаз с икосаэдрической и кубической симметриями и сопоставить параметры полученных моделей с экспериментом.

**Вторая глава** посвящена описанию методики проведения экспериментов, методики создания пространственных физических моделей сложных кристаллических структур и методике расчета теоретических интенсивностей рентгенограмм. В частности, в этой главе показаны 3-мерные компьютерные модели некоторых известных кристаллических структур:  $BaHg_{11}$ ,  $Al_{10}Mn_3$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Al_{13}Cr_4Si_4$ . Особенностью методики является использование некристаллографической программы AutoCad для построения моделей кристаллических структур. Кристаллографические программы типа Diamond и Atoms позволяют визуализировать известные кристаллические структуры, но не позволяют собирать новые структуры из кластеров.

**Третья глава** посвящена разработке атомарной модели икосаэдрической фазы (i-фазы) в рамках концепции 8-мерной решетки  $E_8$ .

Ранее была предложена модель 3-мерной структуры икосаэдрического квазикристалла. В этой модели в качестве строительной единицы структуры квазикристалла используется иерархический додекаэдр, собранный из атомных кластеров двух типов, показанных на рис.1. Показанные кластеры взяты из эксперимента, поскольку являются фрагментами кристаллических структур некоторых интерметаллидов. Эта модель удовлетворительно описывает происхождение запрещенной симметрии дифракционных картин, положение дифракционных максимумов и химический состав квазикристаллов без привлечения представления о шестимерной кубической решетке и проектирования ее срезов в 3-мерное пространство. Однако в этой модели не была показана возможность вывода всей модели из подструктур решетки  $E_8$ , а также соответствия модели традиционным моделям срезов и проекций 6-мерной кубической решетки  $D_6$ . Такого соответствия следует ожидать, поскольку 6-мерная кубическая решетка  $D_6$  является подструктурой решетки  $E_8$ .

Оказалось, что показанные на рис.1 кластеры определяются сферическими оболочками, определяемыми различными проекциями политопа  $\{3,3,5\}$  в 3-мерное Евклидово пространство. Единичный икосаэдр (рис.1а) представляет собой часть проекции, начатой от вершины политопа. Кластер с симметрией  $D_{3h}$  совпадает с проекцией, начатой от грани политопа (рис.1б), кластер с симметрией  $T_d$  совпадает с проекцией, начатой от тетраэдрической ячейки (рис.1с). Для такого выпрямления субструктур политопа необходимы деформации ребер тетраэдра. Необходимые деформации реализуются заселением различных вершин кластера атомами разного диаметра. Объединение кластеров  $D_{3h}$  и  $T_d$  по общим гексациклам порождает иерархический додекаэдр с длиной ребра 0.7-0.75 нм (рис.2). Оказалось, что не только кластеры  $D_{3h}$  и  $T_d$ , но и составленный из них додекаэдр сам может быть определен как 3-мерная проекция политопа. Более

строго, этот додекаэдр может быть рассматриваться как объединение икосаэдрических оболочек, определяемых решеткой корней  $E_8$ .

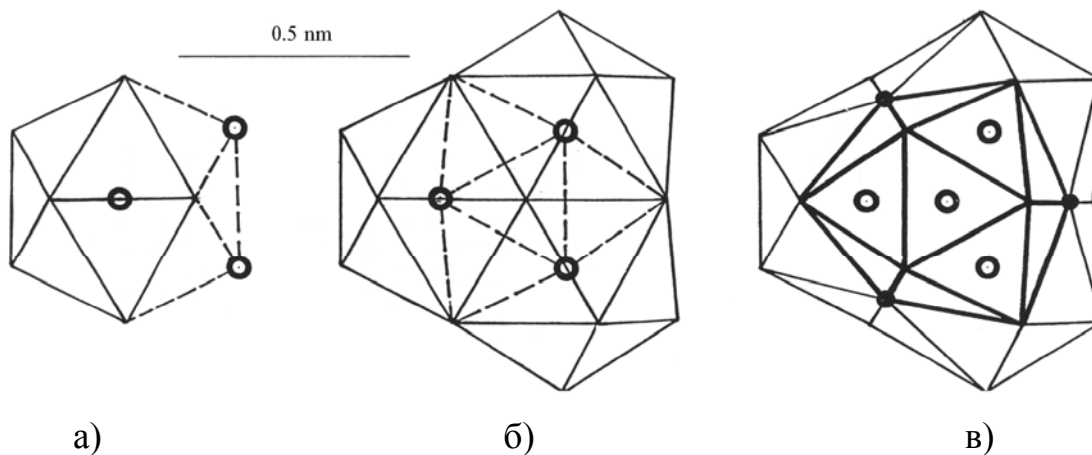


Рис.1. Единичный икосаэдр (а), пересечение трех (б) и четырех (в) икосаэдров являются фрагментами кристаллических структур многих интерметаллидов, например:  $Al_{12}W$  (а),  $Al_{10}Mn_3$  (б),  $Al_{13}Cr_4Si_4$  (в). Триплет икосаэдров имеет тригональную симметрию  $D_{3h}$ , квартет икосаэдров имеет тетраэдрическую симметрию  $T_d$

Поскольку показанные на рис.1 кластеры являются объединением сечений политопа  $\{3,3,5\}$ , то в пределах этого политопа они должны быть объединены без пересечения вдоль их общей тройной оси (в политопе это ось  $b_1$ ). Другими словами, в политопе  $\{3,3,5\}$  выделяется линейная подструктура, которая может быть представлена как последовательность 3 кластеров  $T_d-D_{3h}-T_d$ .

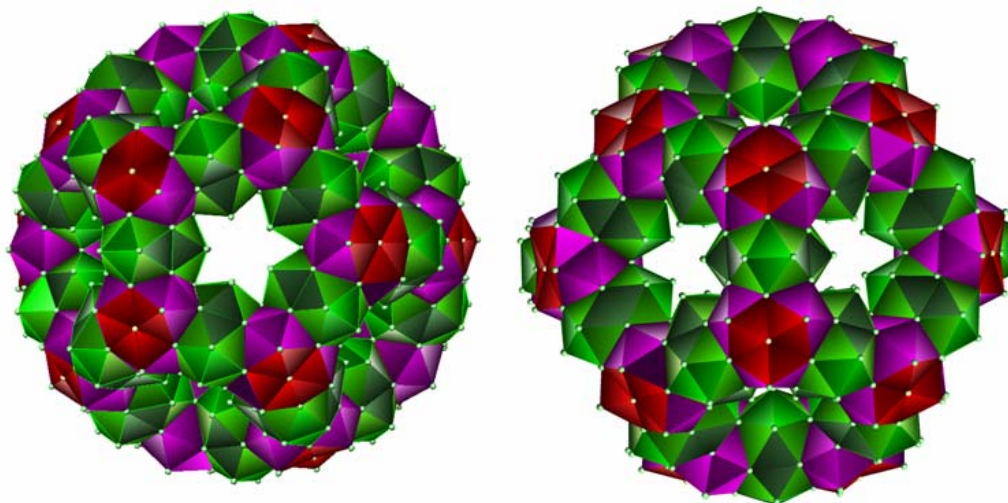


Рис.2. Иерархический додекаэдр, полученный объединением кластеров с рис.1 в последовательности  $T_d-D_{3h}-T_d$ , совпадает с ячейкой декорированного политопа  $\{5,3,3\}_{dec}$ . Показаны проекции вдоль осей пятого и второго порядков



Политоп  $\{3,3,5\}$  определяется решеткой  $E_8$ , но она определяет также и дуальный к нему политоп  $\{5,3,3\}$ , и их объединение - политоп  $\{720\}$ . В этом последнем ребро додекаэдрической ячейки политопов  $\{5,3,3\}$  перпендикулярно треугольной грани политопов  $\{3,3,5\}$  и проходит через центр этой грани. Каждая из 600 тетраэдрических ячеек политопов  $\{3,3,5\}$  центрирована вершиной дуального к нему политопов  $\{5,3,3\}$ , соответственно объединение  $\{3,3,5\}$  и  $\{5,3,3\}$  имеет 720 вершин и рассматривается в как 4-мерный аналог триаконтаэдра. Таким образом, ось выделенной линейной подструктуры (последовательности 3 кластеров  $T_d-D_{3h}-T_d$ ) совпадает с ребром додекаэдра из  $\{5,3,3\}$ , также являющегося частью политопов  $\{720\}$ . Учитывая, что все вершины выделенной линейной подструктуры  $\{3,3,5\}$  соответствуют симметрии  $D_{3h}$ , можно утверждать, что она вкладывается в декорированный политоп  $\{5,3,3\}_{dec}$ . Поэтому и показанный на рис.2 кластер вкладывается в декорированный политоп  $\{5,3,3\}_{dec}$ , соответствующий набору икосаэдрических оболочек, определяемых решеткой корней  $E_8$  и его следует рассматривать как декорированную ячейку политопов  $\{5,3,3\}$ . Длина ребра и диаметр декорированного политопов определяются из эксперимента, поскольку ячейка политопов составлена только из кластеров, наблюдавшихся экспериментально. Следующим шагом построения модели квазикристалла является заполнение 3-мерного пространства иерархическими додекаэдрами. Разбиение 3-мерного Евклидова пространства на правильные додекаэдры невозможно, поэтому здесь применяется схема выпрямления политопов, включающая введение в него дефектов (дисклинаций) и качения политопов  $\{5,3,3\}$  вдоль оси симметрии  $10_1$  по трехмерному пространству. При качении вдоль одного направления порождается стержень из додекаэдров, объединенных по общим пентагональным граням. При качении додекаэдрической ячейки вдоль четырех ребер ромба в центре ромбической грани возникает дефект, а именно  $-2\pi/5$ -дисклинация, пронизывающая 6-членное кольцо в центре ромбической грани. Шесть граней ромба, образованных качением додекаэдрических ячеек, объединяются в 3-мерный острый ромбоэдр, при этом дисклинации, пронизывающие центры ромбических граней, пересекаются под тетраэдрическими углами в двух точках на пространственной диагонали ромба. В результате полость этого ромбоэдра имеет форму двух гексакадекаэдров, объединенных по общей гексагональной грани центром инверсии. При сборке ромбоэдра из декорированных иерархических додекаэдров зазоры легко устраняются деформацией ребер, поскольку ребро образовано не единичной межатомной связью, а несколькими десятками связей.

При объединении 20 иерархических ромбоэдров порождается 20-лучевая иерархическая звезда, показанная на рис.3. Она представляет собой объединение сечений политопов, определяемых решеткой  $E_8$ . Подробности атомной структуры иерархических додекаэдров на этом рисунке не показаны, для ясности они изображены как обычные полиэдры с прямолинейными ребрами.

Этот иерархический кластер является предельно возможным, т.к. при добавлении следующей оболочки из полиэдров (додекаэдров и гексакадекаэдров) вокруг выходов 5-осей симметрии формируются 12 кластеров с тем же строением. Эти новые кластеры и центральный кластер взаимно проникают друг в друга вдоль осей симметрии 5-го порядка и находятся таким образом в параллельном положении.

Конечный иерархический кластер имеет диаметр около 16 нм. Он может служить коллективным атомом для сборки модели и аperiodического квазикристалла (3-мерного узора Пенроуза), и периодического кристалла.

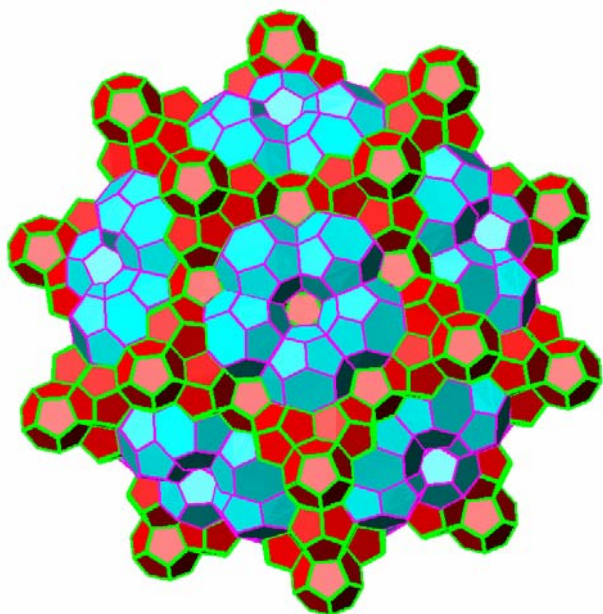


Рис.3 Предельный икосаэдрический кластер, полученный объединением 20 ромбоэдров, декорированных иерархическими додекаэдрами с рис.2. Впадины между лучами звезды начали заполняться полиэдрами, принадлежащими одновременно соседним кластерам

Но поскольку он содержит около 150 тысяч обычных ("химических") атомов и имеет икосаэдрическую симметрию, в обычном дифракционном эксперименте мы не сможем отличить периодическую сборку этих квазиатомов от аperiodической: дифракция электронов на гигантских икосаэдрических кластерах, находящихся в параллельных положениях, даст точечную дифракционную картину, соответствующую икосаэдрической симметрии, а период иерархического кристалла, собранного из таких атомов, оказался равным около 32 нм. Поэтому собранный нами гигантский иерархический кластер просто указывает на еще одну возможность объяснения точечных дифракционных картин с некристаллографической симметрией. Для такого объяснения не требуется привлекать понятия трехмерного Пенроуза или кристаллического аппроксиманта.

Нужно указать, что существует также и метрическое соответствие между нашей моделью и 6-мерным описанием квазикристаллической структуры. Длина диагонали икосаэдра в кластерах  $T_d$  и  $D_{3h}$  (рис.1) равна  $\tau d_{Al}=0,46$  нм, поскольку длина ребра икосаэдра равна диаметру атома алюминия  $d_{Al}=0,286$  нм, а золотое число  $\tau=1,618$ . Но величина 0,46 нм точно равна так называемому периоду квазирешетки  $a_R$  в 6-мерном описании. Кроме того, период кристаллографической упаковки иерархических

гигантских кластеров  $a_{qc} = 50\tau^3(\tau+2)^{-1/2} \cdot d_{Al} = 50d_5$ , где  $d_5$  диаметр сферы, вписанной в додекаэдр с атомами алюминия в вершинах. Величина  $d_5 = 0,637$  нм, что очень близко к длине ребра 6-мерного куба, полученной из дифракционных данных.

**Четвертая глава** посвящена сопоставлению параметров полученной модели икосаэдрического квазикристалла с экспериментальными данными, взятыми из литературы.

В большинстве случаев квазикристаллы превращаются в так называемые кристаллические фазы-аппроксиманты с большим периодом решетки. Фазы-аппроксиманты дают картины дифракции электронов, подобные дифракционным картинам от квазикристаллов. Однако было обнаружено превращение *i*-фазы  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  в кристаллическую ОЦК-фазу. При этом были определены ориентационные соотношения между кубической фазой и *i*-фазой сплава Al-Cu-Fe:  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 113 \rangle \parallel A5$  и  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle \parallel A2$  (символы A5 и A2 обозначают соответственно оси симметрии 5-го и 2-го порядков икосаэдра. Ранее была предложена модель мартенситного превращения ОЦК-фазы в титане и цирконии, в настоящей работе на основе этой модели предложен механизм превращения икосаэдрического квазикристалла именно в ОЦК-фазу.

Ребра иерархического додекаэдра (рис.2) образованы кластерами с симметрией  $D_{3h}$ , представляющих собой, как сказано выше, объединение трех икосаэдров. Общая часть трех икосаэдров (выделена пунктирной линией на рис.1б) состоит из 11 вершин, принадлежащих 11 тетраэдрам. Этот 11-вершинный кластер служит промежуточной конфигурацией при мартенситном превращении из ОЦК в ГП-фазу. На рис.4 показаны два 11-вершинных кластера, первый кластер является объединением трех искаженных октаэдров вокруг общего ребра C-C и является фрагментом гексагональной кристаллической решетки  $\omega$ -фазы (фаза высокого давления титана и циркония). Общее ребро трех октаэдров параллельно направлению  $[0001]$   $\omega$ -фазы, соответственно направлению  $\langle 111 \rangle$  ОЦК-фазы, в которую превращается  $\omega$ -фаза.

Удаление общего ребра C-C в 11-атомном октаэдрическом кластере  $\omega$ -фазы и введение трех новых связей между вершинами A, лежащими в горизонтальной плоскости зеркального отражения кластера порождает новый 11-атомный кластер, представляющий собой объединение 11 тетраэдров по граням, т.е. сечение политопа  $\{3, 3, 5\}$ , начатое от грани (рис.1б).

Каждая вершина центрального треугольника в плоскости симметрии этого кластера служит центром икосаэдра, а икосаэдр реконструируется в кубооктаэдр ГЦК-структуры или антикубооктаэдр ГП-структуры.

Таким образом, в результате деформации 11-атомного октаэдрического кластера  $\omega$ -фазы образуется 11-атомный тетраэдрический кластер, и наоборот. Указанный переход от одного к другому кластеру достигается только деформацией, число вершин при превращении остается неизменным. Другими словами, можно получить ОЦК-структуру из кластера  $D_{3h}$ , поскольку 11-атомный тетраэдрический кластер является его частью.

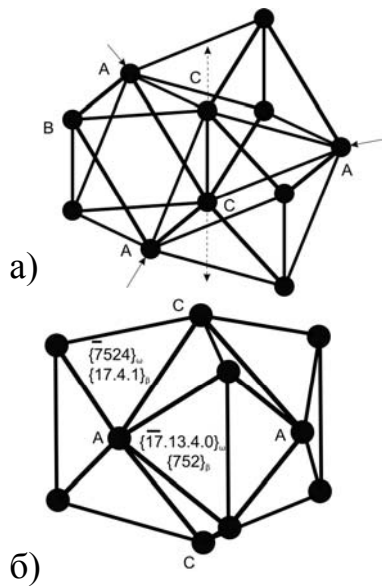


Рис.4. Реконструкция 11-атомного октаэдрического кластера (а) в 11-атомный тетраэдрический кластер (б) растяжением ребра СС и сжатием кластера в плоскости ААА (показано стрелками). На различных гранях показаны их индексы Миллера в гексагональной и кубической установках.

Исходя из такой схемы наблюдавшееся превращение *i*-фазы в ОЦК-фазу, можно рассматривать как свидетельство в пользу существования в структуре *i*-фазы иерархического додекаэдра, показанного на рис.2. Если это так, тройная ось симметрии  $D_{3h}$ -кластера, т.е. направление вдоль ребра иерархического додекаэдра, или, в свою очередь, направление вдоль оси второго порядка додекаэдра (ось А2), должна быть параллельна оси третьего порядка ОЦК-фазы, т.е. направлению  $\langle 111 \rangle$  ОЦК-фазы, что и описано в литературе. На рис.5 показана стереопроекция икосаэдра, ориентированного своей осью второго порядка вдоль тройной оси кубической фазы. Легко видеть, что все ориентационные соотношения между икосаэдрическим квазикристаллом и ОЦК-фазой, наблюдавшиеся эксперименте, строго выполняются.

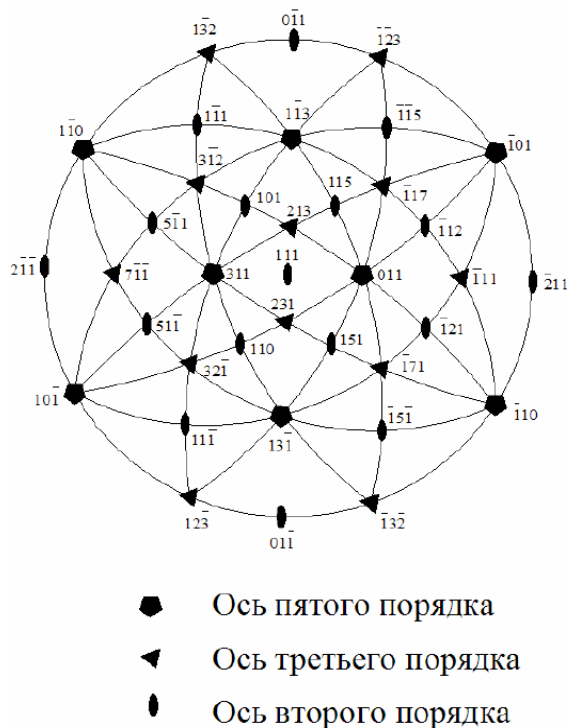


Рис.5 Стереопроекция икосаэдра, ориентированного своей осью второго порядка вдоль тройной оси кубической фазы. Цифры у символов порядка оси икосаэдра соответствуют индексам Миллера осей кубической фазы

Химический состав иерархического додекаэдра на рис.2 близок к экспериментально наблюдаемому составу икосаэдрических квазикристаллов. Если центральный треугольник кластера  $D_{3h}$  (пустые кружки на рис.1б) и центры его гексациклов, центральный тетраэдр и центры гексациклов  $T_d$ -кластера на рис.1в заселены атомами марганца, а остальные вершины атомами алюминия, тогда химический состав икосаэдрического квазикристалла соответствует формуле  $Al_{17}Mn_5$  ( $Al_{77.3}Mn_{22.7}$ ). Если центральный треугольник  $D_{3h}$ -кластера и центральный тетраэдр  $T_d$ -кластера заселены атомами меди, вершины типа А на рис.1в заселены атомами железа, а остальные вершины заселены атомами алюминия, тогда состав икосаэдрического квазикристалла будет соответствовать формуле  $Al_{14}Cu_5Fe_3$  ( $Al_{63.6}Cu_{22.7}Fe_{13.6}$ ). Оба состава соответствуют составу i-фаз, полученных экспериментально. В группе профессора А.И. Зайцева (ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина) были проведены измерения давления паров расплавов Al-Mn (в эффузионной ячейке Кнудсена) и масс-спектрометрически определен их химический состав. Оказалось, что эти расплавы химически неоднородны, в них присутствуют кластеры разного химического состава, и при составе жидкого сплава, соответствующем при затвердевании образованию i-фазы, в расплаве по количеству доминируют объединения, соответствующие стехиометрии  $Al_5Mn$ . Как видно из рисунка 1в, такому соотношению соответствует  $T_d$ -кластер, содержащий 22 атома алюминия и 4 атома марганца.

**В пятой главе** построена структурная модель, объясняющая явление т.н. кубических апериодических фаз в сплавах V-Ni-Si, Fe-Nb-Si-B, Mg-Al, Ti-Mn ("кубических квазикристаллов"). С точки зрения подхода к трактовке явления апериодической фаз с икосаэдрической симметрией точечных дифракционных картин, структура апериодической фазы с кубической симметрией должна отличаться лишь тем, что вместо иерархического кластера с икосаэдрической симметрией  $m\bar{5}3$  в ней должен присутствовать иерархический кластер с симметрией  $4\bar{3}2$ . В настоящей работе такой кластер был построен на основе найденного нами равнореберного разбиения пространства, вершинами которого являются две правильные системы точек группы  $Fm\bar{3}m$ . В стартовой точке первой правильной системы  $24(e)$   $x, x, x$  сходятся тетраэдр, ромбододекаэдр, три тригональные призмы и три параллелепипеда. В стартовой точке второй правильной системы  $32(f)$   $2x, 0, 0$  сходятся октаэдр, ромбододекаэдр, четыре призмы и четыре параллелепипеда. Разбиение определяется особым значением  $x=(4-\sqrt{6})/10$ . Центр ромбического додекаэдра имеет координаты  $(0,0,0)$ , поэтому центры всех додекаэдров разбиения образуют ГЦК-решетку, сами ромбододекаэдры изолированы друг от друга и окружены октаэдрами тетраэдрами, тригональными призмами и параллелепипедами, образующими первую корону додекаэдра и показанную на рис.6 (первой короной данного полиэдра

называется объединение всех полиэдров, имеющих, по крайней мере, одну вершину с данным).

Апериодический характер рассматриваемой фазы в рамках нашего подхода объясняется, как и в случае икосаэдрической фазы, гигантской величиной периода решетки, выложенной иерархическим кластерами, т.е. имеется в виду, что гигантская периодичность не может быть обнаружена в обычном дифракционном эксперименте. Гигантский период получается

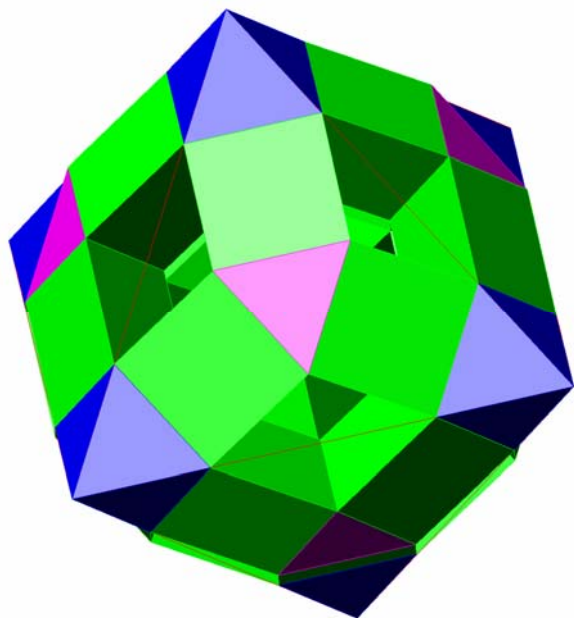


Рис.6. Объединение по граням октаэдров, тетраэдров, тригональных призм и параллелепипедов с одинаковыми ребрами образует первую корону ромбического додекаэдра. Эту первую корону можно рассматривать в качестве иерархического октаэдра с ромбододекаэдром в центре

при декорировании вершин найденного разбиения. Естественно использовать для декорирования кластеры, существующие в структуре фаз данной системы. В системе Mg-Al практически все промежуточные фазы образованы сложением полиэдров Фриауфа-Лавеса (усеченными тетраэдрами). Для декорирования использовали тетраэдрический и октаэдрический комплексы из усеченных тетраэдров (рис.7). Для соединения показанных комплексов между собой использовали стержни из 14-вершинных полиэдров Франка-Каспера, являющиеся фрагментом кристаллической структуры гексагональной фазы  $Zr_4Al_3$ . Объединение трех параллельных стержней декорировало тригональные призмы иерархического октаэдра. Полученный гигантский кластер с симметрией  $432$  показан на рис.8. Гигантские октаэдры объединяются в иерархическую ГЦК упаковку с периодом кубической решетки от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров (в зависимости от числа полиэдров Лавеса в тетраэдрическом и октаэдрическом комплексах). Расчет интенсивностей дифракционных отражений для сплавов Mg-Al и Fe-Nb-Si-B дал хорошее совпадение с экспериментом. Таким образом, и икосаэдрические фазы, и аperiодические кубические фазы могут быть объяснены с единых позиций, как реализация нового принципа организации структуры конденсированных фаз-иерархического объединения атомных кластеров. При этом возможна реализация нескольких уровней иерархии.

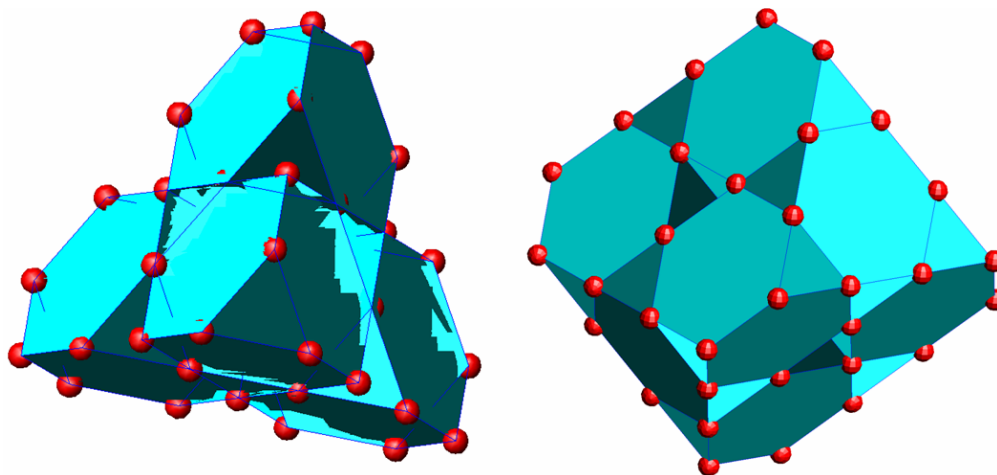


Рис.7. Тетраэдрический (слева) и октаэдрический комплексы, сложенные из полиэдров Фриауфа-Лавеса

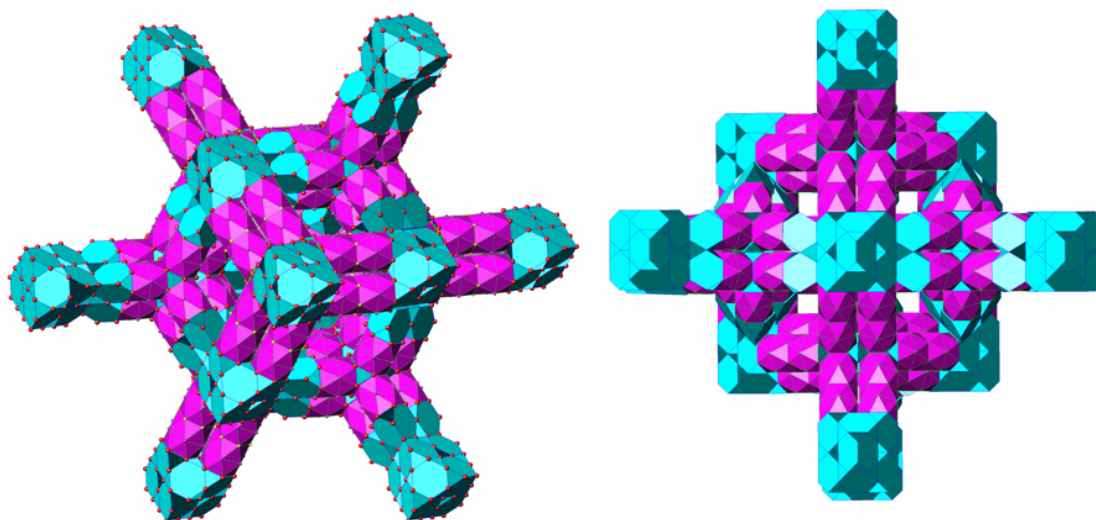


Рис.8. Иерархический кластер, полученный декорированием иерархического октаэдра (рис.6) октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами (рис.7). Слева проекция вдоль тройной оси, справа вдоль четверной оси

### Основные выводы

1. Атомарные модели строения аperiodических фаз с икосаэдрической (сплавы Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe) и кубической (сплавы Mg-Al, Fe-Nb-Si-V, V-Ni-Si) симметриями точечных дифракционных картин впервые получены как иерархическое объединение 3-мерных сечений 4-мерных политопов, определяемых 8-мерной решеткой  $E_8$ . Длина ребра и диаметр политопов, использованных для построения моделей, определяются экспериментом.
2. Модель икосаэдрического квазикристалла может быть построена декорированием политопа  $\{720\}$ , определяемого решеткой  $E_8$  и представляющего собой объединение политопов  $\{3,3,5\}$  и  $\{5,3,3\}$ , т.е. четырехмерный аналог ромбического триаконтаэдра. Ячейка политопа

$\{5,3,3\}$  декорируется комбинацией вершин двух различных трехмерных сечений политопа  $\{3,3,5\}$ . Сечение от треугольной грани имеет симметрию  $D_{3h}$  и представляет собой взаимное пересечение трех икосаэдров, совпадающее с фрагментом гексагональной решетки фазы  $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}_1$  ( $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ ). Сечение от тетраэдрической ячейки имеет симметрию  $T_d$  и представляет собой взаимное пересечение четырех икосаэдров, совпадающее с фрагментом кубической решетки фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ ). Сложение кластеров в последовательности  $D_{3h} - T_d - D_{3h} - T_d - \dots$  порождает ребра декорированного политопа  $\{5,3,3\}_{\text{dec}}$ . Додекаэдрическая ячейка этого политопа служит строительной единицей икосаэдрического квазикристалла и его аппроксимантов.

3. Выпрямление декорированного политопа  $\{5,3,3\}_{\text{dec}}$  в трехмерное пространство качением додекаэдрических ячеек вдоль осей симметрии  $10_1$  политопа порождает иерархический ромбоэдр, на пространственной диагонали которого располагаются два тетраэдрических узла сетки дисклинаций. Двадцать иерархических ромбоэдров складываются в додекаэдрическую звезду, которая может служить элементом аperiодического трехмерного разбиения Пенроуза на острые и сплюснутые ромбоэдры, либо элементом трехмерного периодического (кристаллографического) разбиения. Сегменты дисклинаций в пределах додекаэдрической звезды образуют двухоболочечную сетку, в которой внутренняя оболочка представляет собой додекаэдр, а внешняя - ромбиикосидодекаэдр. Оболочки связаны между радиальными сегментами дисклинаций, ориентированных вдоль тройных осей симметрии кластера.

4. Додекаэдрическую звезду можно рассматривать как гигантский коллективный (кооперативный) атом диаметром около 10 нм, содержащий несколько тысяч обычных "химических" атомов и имеющий икосаэдрическую симметрию. Гигантские атомы объединяются при сборке вдоль осей симметрии 5-го порядка. Параллельная укладка гигантских икосаэдрических атомов обеспечивает получение точечной дифракционной картины с икосаэдрической симметрией. Период кристаллографической укладки таких атомов составляет около 32 нм, поэтому в обычном дифракционном эксперименте отличить аperiодическую укладку этих гигантских кластеров от периодической не представляется возможным.

5. Сборка модели икосаэдрического квазикристалла из иерархических кластеров позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты: превращение стабильного квазикристалла Al-Cu-Fe не в аппроксимант с гигантским периодом решетки, а в обычную кристаллическую фазу с ОЦК-структурой, а также наблюдаемые при этом превращении ориентационные соотношения между исходным икосаэдрическим квазикристаллом и образующейся ОЦК-фазой. Указанные факты объясняются на локальном уровне переходом от трехмерного сечения политопа  $\{3, 3, 5\}$  (кластера с симметрией  $D_{3h}$  в структуре квазикристалла) к трехмерному сечению политопа  $\{3,4,3\}$  (кластеру  $\omega$ -фазы, образованному объединением трех искаженных октаэдров вокруг общего ребра). Общее ребро трех октаэдров



параллельно оси [0001]  $\omega$ -фазы, оси  $\langle 111 \rangle$  "будущей" ОЦК-фазы и ребру иерархического додекаэдра, т.е. оси второго порядка исходного квазикристалла. На локальном уровне эта модель полностью совпадает с недавно предложенной моделью мартенситного превращения в титане.

6. Предложенная модель декорации додекаэдрической ячейки согласуется с результатами анализа термодинамических свойств расплавов Al-Mn, Al-Cu, Al-Fe-Cu методами интегральной эффузии и Кнудсеновской масс-спектрометрии. Согласно этому анализу выделение икосаэдрических квазикристаллов из жидких сплавов Al-Mn и Al-Cu-Fe является следствием химического ближнего порядка в расплавах, стехиометрия атомных комплексов соответствует формулам  $Al_5Mn$  в расплавах Al-Mn и  $Al_5Fe$  и  $AlCu_2$  в расплавах Al-Fe-Cu. Согласно предлагаемой структурной модели выделение икосаэдрической фазы из расплава может быть описано как объединение кластеров с различной структурой. При этом химический состав кластера с симметрией  $T_d$  описывается формулой  $Al_{5,5}Mn$ , что практически совпадает с составом областей ближнего порядка, полученным на основании термодинамического анализа. Согласно структурной модели химический состав икосаэдрических квазикристаллов в двойной и тройной системах должен описываться формулами  $Al_{17}Mn_5$  и  $Al_{14}Cu_5Fe_3$ , т.е. совпадает с составами получаемых экспериментально квазикристаллических фаз.

7. Модель иерархического строения икосаэдрического квазикристалла применена для объяснения т.н. кубических аперриодических фаз ("квазикристаллов без запрещенных осей симметрии"), наблюдавшихся в сплавах систем V-Ni-Si, Fe-Nb-Si-B, Mg-Al. В качестве структурной модели для этих фаз предлагается периодическая упаковка иерархических кластеров с симметрией  $432$  (иерархических октаэдров). Иерархический октаэдр образован объединением усеченных тетраэдров (полиэдров Фриауфа-Лавеса) с 16 вершинами и полиэдрами Франка-Каспера с 14 вершинами. Сами полиэдры и их объединения определяются введением в политоп  $\{3,3,5\}$  сетки дисклинаций, а сам политоп  $\{3,3,5\}$  определяется решеткой корней  $E_8$ . Гранецентрированная кубическая решетка, вершины которой заселяются иерархическими октаэдрами, также является 3-мерной подструктурой решетки  $E_8$ . Расчетные картины рентгеновской дифракции предложенной иерархической модели находятся в хорошем согласии с распределением интенсивности на экспериментальных рентгенограммах аперриодических фаз в закаленных из жидкости сплавах Mg-Al и Fe-Nb-B-Si.

8. Общность предложенных моделей икосаэдрического квазикристалла и кубической аперриодической фазы заключается в их иерархическом строении - в первом случае периодическая структура является объединением кооперативных атомов с икосаэдрической симметрией, во втором случае объединением кооперативных атомов с симметрией октаэдра. Можно высказать гипотезу, что в случае аперриодических фаз мы можем говорить о новом принципе организации структуры вещества - заполнении пространства иерархическим кластерами (кластерами кластеров).

**Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:**

1. Kraposhin V.S., Talis A.L., Ha Thanh Lam. The structure model of a cubic aperiodic phase ('quasicrystal without forbidden symmetry axes')// J. Phys.: Condens. Matter -2008- V.20- P.114115 (6pp).

2. Thermodynamic properties of Al–Mn, Al–Cu, and Al–Fe–Cu melts and their relations to liquid and quasicrystal structure/ A.I. Zaitsev, V.S. Kraposhin , Ha Thanh Lam et all // J. Phys.: Condens. Matter -2008- V. 20- P.114121 (4pp).

3. Model for the transformation of an icosahedral phase into a B2-crystalline phase/ V.S. Kraposhin, A.L. Talis, Ha Thanh Lam, J.-M. Dubois // J.Phys.: Condensed Matter.-2008.-V.20-P.235215(8pp).

Ха Тхань Лам

Иерархические модели атомного строения икосаэдрических и кубических  
аперiodических фаз (квазикристаллов)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 05 мая 2008 г. Формат бумаги 60x84 1/16.  
Бумага типографская № 2. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1.0.  
Уч.-изд. л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ № .

Московский государственный  
технический университет имени Н.Э. Баумана  
105005, г. Москва, ул. 2-ая Бауманская, дом 5.

