Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21. № 1. С. 68–74
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2024; 1(21): 68–74

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 548.12
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008

КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР В НАНОЧАСТИЦАХ СПЛАВОВ СОСТАВА АВ ФОРМИРУЮЩИХ СВЕРХСТРУКТУРУ В32

Михаил Дмитриевич Старостенков[1†], Чжоюнь Ян[2], Гоцзян Донг[3], Сухаиб Латиф Садаа[4], Наталья Михайловна Гурова[5]

[1, 4, 5] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия
[2, 3] Яньшанский университет, Западный проспект Хэбэй № 438, 066004, Циньхуандао, Китай
[1] genphys@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-6326-7613
[2] yzy@ysu.edu.cn
[3] dgj@ysu.edu.cn, https://orcid.org/0000-0001-9123-8599
[4] suhayb.baghdad@gmail.com
[5] gurova.nmg@yandex.ru

Аннотация. В задачах связанных с исследованиями многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов обнаруживается большое многообразие наночастиц различных типов кристаллических структур и сверхструктур. В таких случаях представляется интересным иметь кристаллогеометрические характеристики зародышей систем. Число зародышей стандартных кристаллогеометрических структур подчиняется стандартным правилам кристаллографии. В процессах формирования высокоэнтропийных материалов в структурах формирующихся образований могут возникать зародыши, соответствующие определенным типам сверхструктур, межфазные границы. В случае бинарных сплавов таких сверхструктур может формироваться более сотни, и во много раз больше для многокомпонентных материалов [1-3]. В работах [4, 5] был предложен простой метод практической кристаллографии, согласно которому заполнение координационных сфер для кристаллов кубической симметрии представляется последовательностью и сочетанием семи правильных и полуправильных многогранников Платона и Архимеда – куба, октаэдра, кубооктаэдра, ромбокубооктаэдра, усеченного куба, усеченного октаэдра, усеченного кубооктаэдра с числом узлов – 8, 6, 12, 24, 24, 24, 48. В настоящей работе излагается методика применения подобного алгоритма в задачах конструирования наночастиц для сплава сверхструктуры В32.

Ключевые слова: кристаллическая структура, сверхструктура, наночастица, координационная сфера, упаковка.

Для цитирования: Старостенков М.Д., Ян Ч., Донг Г., Сухаиб Латиф Садаа, Гурова Н.М. Кристаллогеометрия заполнения координационных сфер в наночастицах сплавов состава АВ формирующих сверхструктуру В32 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 68–74. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008.

Original article

CRYSTALLOGEOMETRY OF FILLING OF COORDINATION SPHERES IN NANOPARTICLES OF AB ALLOYS FORMING THE B32 SUPERSTRUCTURE

Mikhail D. Starostenkov[1†], Zhuoyun Yang[2], Guojiang Dong[3], Suhayb Lateef Sadaa[4], Natalia M. Gurova[5]

[1, 4, 5] I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
[2, 3] Yanshan University, West Hebei Avenue No. 438, Qinhuangdao, 066004, China
[1] genphys@mail.ru[†], https://orcid.org/0000-0002-6326-7613
[2] yzy@ysu.edu.cn
[3] dgj@ysu.edu.cn, https://orcid.org/0000-0001-9123-8599
[4] suhayb.baghdad@gmail.com
[5] gurova.nmg@yandex.ru

Abstract. In problems related to the study of multicomponent high-entropy alloys, a large variety of nanoparticles of various types of crystalline structures and superstructures is discovered. In such cases, it seems interesting to have crystallogeometric characteristics of the system seeds. The number of nuclei of crystallogeometric structures obeys the standard rules of crystallography. In the processes of formation of high-entropy materials, nuclei corresponding to certain types of superstructures and interphase boundaries may appear in the structures of the formations being formed. In the case of binary alloys, more than a hundred such superstructures can be formed, and many times more for multicomponent materials [1-3]. In the works [4, 5], a simple method of practical crystallography was proposed, according to which the filling of coordination spheres for crystals of cubic symmetry is represented by a sequence and combination of seven regular and semiregular polyhedra of Plato and Archimedes – cube, octahedron, cuboctahedron, rhombicuboctahedron, truncated cube, truncated octahedron, truncated cuboctahedron with number of nodes – 8, 6, 12, 24, 24, 24, 48. This paper outlines the methodology for using such an algorithm in problems of designing nanoparticles for the B32 superstructure alloy.

Keywords: crystal structure, superstructure, nanoparticle, coordination sphere, packaging.

For citation: Starostenkov, M. D., Yang, Z., Dond, G., Suhayb Lateef Sadaa & Gurova, N. M. (2024). Crystallogeometry of filling of coordination spheres in nanoparticles of AB alloys forming the B32 superstructure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 68–74. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.008.

Введение

Структура кристаллической решетки связана с характером межатомных взаимодействий и соответствует наиболее плотному заполнению пространства атомами [1-3].

Важной характеристикой кристаллических решеток является закон распределения атомных узлов по координационным сферам. Нет простого ответа относительно геометрии заполнения узлами произвольной координационной сферы. Даже в случае простой кубической решетки (ПК) только для первых шести сфер можно заметить связь порядкового номера сферы с индексами координат $n_i = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$. Набор $\{x_i, y_i, z_i\}$ определяет базисный многогранник (многогранники) и число узлов.

Радиус координационной сферы связан с ее номером соотношением

$$r_i = a_{nk}\sqrt{n_i}\,, \qquad (1)$$

здесь a_{nk} – параметр решетки.

Введем обозначение $R_i = r_i / a_{nk}$. Все значения R^2 являются натуральными числами, образующими множество координационных индексов. При этом некоторые натуральные числа непредставимы в виде суммы квадратов трех координационных чисел. Такие числа формируют согласно [4, 5] «нулевые» координационные сферы. Правило для нахождения таких номеров удовлетворяют формуле

$$N = (8\mu\text{-}1), \qquad (2)$$

где μ, ν –множество натуральных чисел, цифра 8 – это число узлов в кубе.

Общее правило заполнения координационных сфер выражается в виде

$$< f(8\mu\text{-}7,\, 6,\, 5,\, 4,\, 3,\, 2,\, 0)_{\mu=1,2,3} >. \qquad (3)$$

Однако при переходе от решетки ПК к ОЦК-решетки, необходимо учесть, что часть узлов оказывается незаполненными – в ряду выражения (3) необходимо дополнительно убрать номера 7, 6, 3, 2, 0.

В [6-8, 11, 12] был расширен спектр применения предложенного алгоритма на кристаллическую решетку типа алмаза, сплавов типа вюрцита, Ca, NaCl и другие.

В настоящей работе предложенный алгоритм представления кристаллогеометрии заполнения координационных сфер применен для сверхструктуры В32 на основе ОЦК-решетки.

Описание предложенного алгоритма для сверхструктуры В32

Сверхструктура В32 впервые была представлена Цинтлем с сотрудниками [12] в интерметаллиде NaTl. По отношению к ОЦК-решетке объем ячейки увеличен в восемь раз, параметр решетки возрастает в два раза. Атомы компонентов располагаются в такой ячейке так, что формируют по две гранецентрированные подрешетки. Условное начало подрешеток находится в узлах с координатами (000) и $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$, замещаемых атомами сорта А и с координатами $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ и $\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)$, заполняемые атомами сорта В. Пространственная группа Fd3m-Oh. Чередование плоскостей плотной упаковки {220} (соответствует {110} в ОЦК-решетке). Состав АВАВ в последовательности АВАВ, сплав – эквиатомный.

Последовательность межатомных расстояний относительно узлов в кристаллической ОЦК решетки связана с коэффициентами относительно центра выражением:

$$r_i = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ . \quad (4)$$

где h, k, l – индексы Миллера координат узлов относительно центрального, a – параметр решетки. Удобно представить $R^2 = r_i^2 / a$.

Связь номера координационной сферы с параметром R^2 выражается индексами координат, типом связи, числом узлов и типом многогранников (табл.1).

Таблица 1. Связь номера координационной сферы с параметром R^2, индексами координат, типом связи, числом узлов, типом многогранников

Table 1. Relation between the number of the coordination sphere and the parameter R^2, coordinate indices, type of connection, number of nodes, type of polyhedra

№	Индексы узлов	R^2	Тип связей	Число узлов	Тип многогранников
1	$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{3}{4}$	А–В	8	К
2	(1,0,0)	1	А–В	6	О
3	(1,1,0)	2	А–А	12	КО
4	$\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{11}{4}$	А–В	24	РКО
5	(1,1.1)	3	А–В	8	К
6	(2,0,0)	4	А–А	6	О
7	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{19}{4}$	А–В	24	УК
8	(2,1,0)	5	А–В	24	УО
9	(2,1,1)	6	А–А	24	РКО
10	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)$ $\left(\frac{5}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{27}{4}$	А–В А–В	8 24	К РКО
11	(2,2,0)	8	А–А	12	КО
12	$\left(\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{35}{4}$	А–В	48	УКО
13	(2,2,1) (3,0,0)	9	А–В А–В	24 6	УК О
14	(3,1,0)	10	А–А	24	УО
15	$\left(\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\frac{43}{4}$	А–В	24	РКО
16	(3,1,1)	11	А–В	24	РКО
17	(2,2,2)	12	А–А	8	К
18	$\left(\frac{5}{2},\frac{5}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{7}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{51}{4}$	А–В А–В	24 24	УК РКО
19	(3,2,0)	13	А–В	24	УО
20	(3,2,1)	14	А–А	48	УКО
21	$\left(\frac{5}{2},\frac{5}{2},\frac{3}{2}\right)$ $\left(\frac{7}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\frac{59}{4}$	А–В А–В	24 48	УК УКО

Как следует из табл.1, наблюдается строгая последовательность в изменении параметра R^2 с ростом межатомных расстояний: дробные значения, начиная с $\frac{3}{4}$ на первой координационной сфере через каждые четыре сферы возрастают на 2 значения – $\frac{3}{4}\rightarrow\frac{11}{4}\rightarrow\frac{19}{4}$; целочисленные значения коэффициентов меняются со второй, третьей (1,2) координационной сферы, затем на пятой и шестой следует 3,4; далее 5,6. Однако цифра 7 отсутствует, так как согласно [10], она не представляется суммой квадратов трех индексов Миллера по симметричным координатам. Только с 11 сферы возобновляется последовательность, начиная с R^2=8.

Затем следует вновь пропуск в последовательности, так как 15 не представляется суммой трех индексов Миллера. Очевидно, что двадцать вторая координационная сфера должна характеризоваться значением R^2=8 [4, 7, 8].

Отметим, что в последовательности заполнения узлами координационных сфер, возникают два и более многогранников (10-я, 18-я и 21-я в нашем примере).

Результаты и обсуждение

Представлены характеристики последовательности упаковки наночастиц сверхструктуры B32 в зависимости от их размеров. Кристаллогеометрическая структура элементарной ячейки B32 приведена на рис.1.

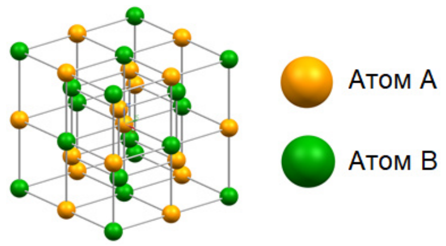
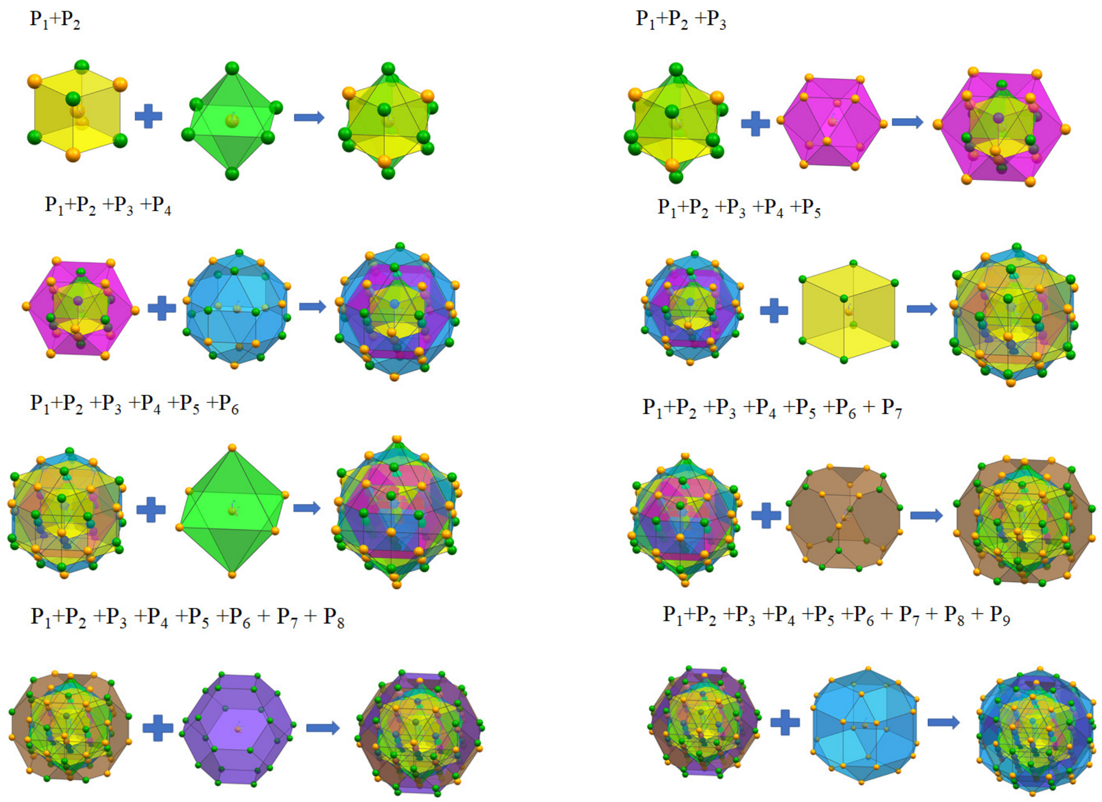


Рис.1. Упаковка узлов с компонентами сплава A и B в сверхструктуре B32

Fig.1. Packing of units with alloy components A and B in the B32 superstructure

Последовательности упаковок координационных сфер и структуры наночастиц сверхструктуры B32 представлены на рис.2 в каждом случае. Здесь P_1, P_2, P_3 и т.д. – упаковка соответствующей сферы.

Полный набор структур зародышей фазы B32 в первых двадцати одной координационных сферах представлен на рисунке 3.



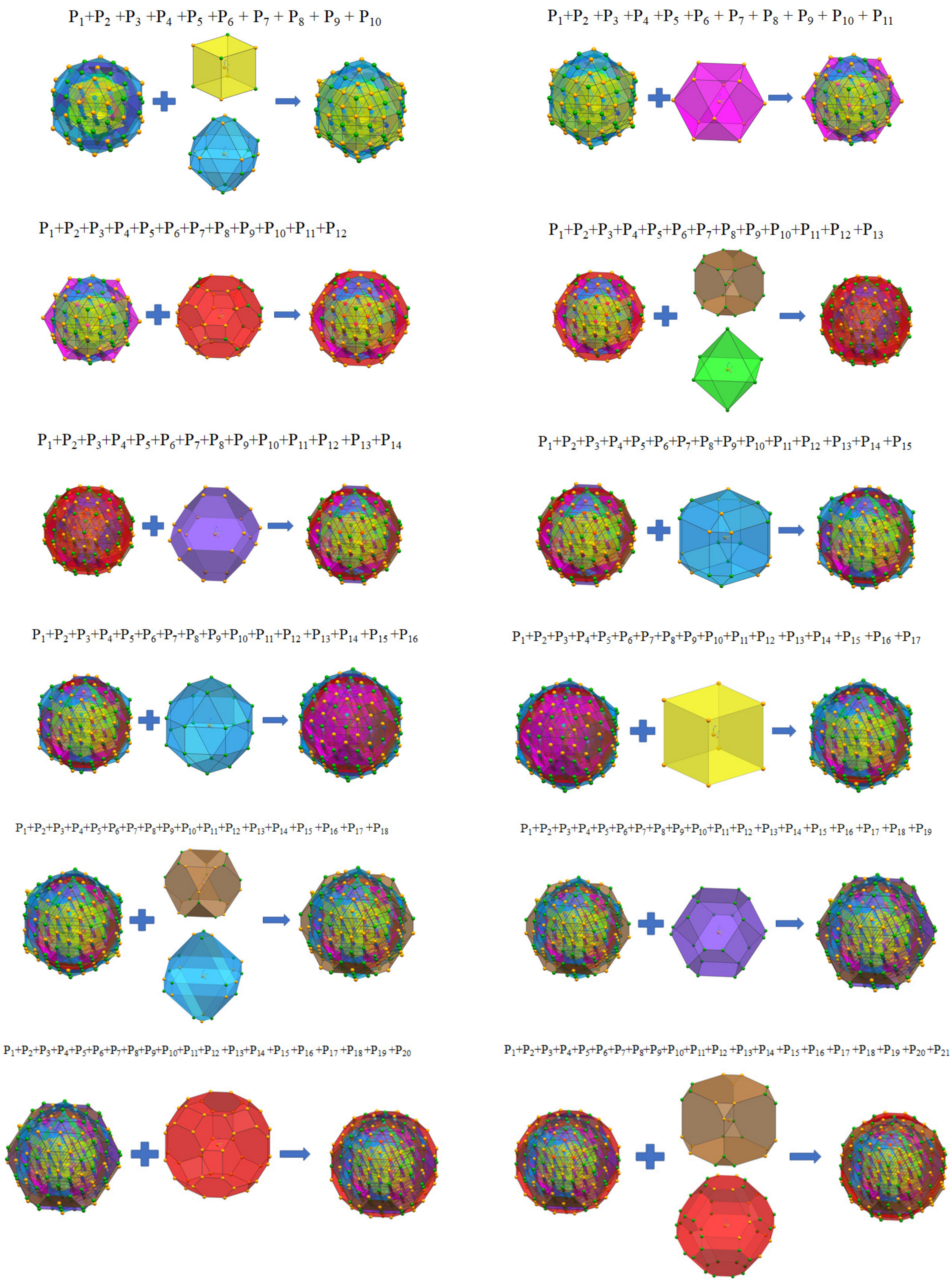


Рис.2. Последовательности упаковки координационных сфер и структур наночастиц сверхструктуры B32

Fig.2. Sequences of packing of coordination spheres and structures of nanoparticles of the B32 superstructure

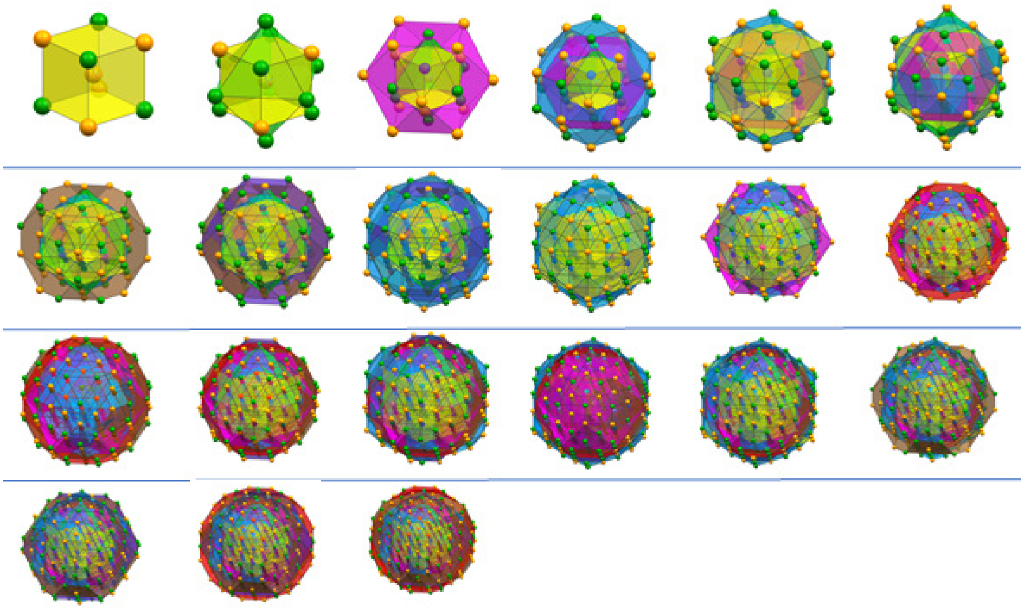


Рис.3. Набор структур зародышей фазы В32 в первых двадцати одной координационных сферах

Fig.3. The set of structures of B32 phase nuclei in the first twenty-one coordination spheres

Заключение

С применением простого алгоритма построения упаковки координационных многогранников в зависимости от межатомных расстояний продемонстрирована последовательность конструирования зародышей сверхструктуры В32 состава АВ. Представлено заполнение зародышей в первых 21 зародышах. Показано, что упаковка узлов атомами стремится к сферической с ростом межатомных расстояний от центра. Очевидно, что идеальность представленной упаковки будет нарушена при подключении процедуры релаксации с использованием метода молекулярной динамики, особенно для малых размеров частиц, характеристик атомов А и В сплава, температуры.

Уникальные особенности высокоэнтропийных материалов во многом связаны со свойствами и характеристиками сверхструктур образующихся при структурно-фазовых превращениях, имеющих место при различных типах термоактивационных процессов, формирующих практические свойства таких материалов. Поэтому исследование фундаментальных особенностей наночастиц различных типов сверхструктур представляется важной задачей при решении проблем практического применения современных высокоэнтропийных материалов.

Список литературы

1. Бокий Г.В. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 490 с.

2. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. Vol.1, London; N.Y.: Pergamon Press, 1958. 939 p.

3. Pearson W.B. Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V. 2, London; N.Y.: Pergamon Press, 1967. 1446 p.

4. Старостенков М.Д. Пространственное распределение атомов по координационным сферам в кристаллах кубической симметрии // Кристаллография. 1992. Т. 37, Вып. 3. С. 717–723.

5. Старостенков М.Д. Метод расчета заполнения координационных сфер в кристаллах с ГЦК решеткой. Томск, 1986. 27 с. / Деп. в ВИНИТИ, 31.03.86, № 2968-2-В86.

6. Starostenkov M., Tabakov P., Romanenko V., Chernykh E. Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry // Procedia IUTAM. 2017. V. 23. P. 167–176.

7. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides // Solid State Ionics. 1998. V. 108. P.137–140.

8. Starostenkov M.D., Zhdanov A.N., Starostenkova O.H. Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals // Crystallography Reports. 1999. V. 44, N 3. P. 366–72.

9. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice // J. Structural Chemistry. 1993. V. 34, N 4. P. 107–111.

10. Старостенков М.Д., Лощина И.В. Простое правило заполнения координационных сфер кристаллической решетки типа алмаза // В сб. материалов научной конференции «XVII Петербургские чтения по проблемам прочности», 10-12 апреля 2007, Санкт-Петербург, 2007. С. 92–95.

11. Лощина И.В., Старостенков М.Д., Правило заполнения координационных сфер в кристаллической решетке алмаза // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3, № 3. С.94–100.

12. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994. 248 с.

Информация об авторах

М. Д. Старостенков – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Ч. Ян – преподаватель Яньшанского университета.

Г. Донг – профессор Яньшанского университета.

Сухаиб Латиф Садаа – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Н. М. Гурова – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Bokiy, G. V. (1954). Vvedeniye v kristallokhimiyu. M.: Izd-vo MGU. P. 490. (In Russ).

2. Pearson, W. B. (1958). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. Vol.1, London; N.Y.: Pergamon Press. P. 939.

3. Pearson, W. B. (1967). Handbook of Spacing Lattice and Structures of Metals and Allous. V. 2, London; N.Y.: Pergamon Press. P. 1446.

4. Starostenkov, M. D. (1992). Prostranstvennoye raspredeleniye atomov po koordinatsionnym sferam v kristallakh kubicheskoy simmetrii. *Kristallografiya*, *37*(3), 717–723. (In Russ).

5. Starostenkov, M. D. (1986). Metod rascheta zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallakh s GTSK reshetkoy. Tomsk. P. 27. / Dep. v VINITI, 31.03.86, No. 2968-2-V86. (In Russ).

6. Starostenkov, M., Tabakov, P., Romanenko, V. & Chernykh, E. (2017). Regularities of coordination spheres in the crystal lattice of the cubic symmetry. *Procedia IUTAM*, *23*, 167–176.

7. Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1998). Order in atomic distribution of coordination spheres in perovskite-related oxides. *Solid State Ionics*, *108*, 137–140.

8. Starostenkov, M. D., Zhdanov, A. N. & Starostenkova, O. H. (1999). Spatial distribution of atoms and interstitial sites over coordination spheres in cubic crystals. *Crystallography Reports*, *44*(3), 366–72.

9. Starostenkov, M. D. & Dmitriev, S. V. (1993). Spatial distribution of polyhedral over the coordination spheres in the BCC lattice. *J. Structural Chemistry*, *34*(4), 107–111.

10. Starostenkov, M. D. & Loshchina, I. V. (2007). Prostoye pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer kristallicheskoy reshetki tipa almaza. *V sb. materialov nauchnoy konferentsii «XVII Peterburgskiye chteniya po problemam prochno-sti», 10-12 aprelya 2007, Sankt-Peterburg*, 92–95. (In Russ).

11. Loshchina, I. V. & Starostenkov, M. D., (2006). Pravilo zapolneniya koordinatsionnykh sfer v kristallicheskoy reshetke almaza. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, *3*(3), 94–100. (In Russ).

12. Kozlov, E. V., Dement'yev, V. M., Kormin, N. M. & Shtern, D. M. (1994). Struktury i stabil'nost' uporyadochennykh faz. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta. P. 248. (In Russ).

Information about the authors

M. D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Z. Yang – Lecturer, Yanshan University.

G. Dong –Professor, Yanshan University.

Suhayb Lateef Sadaa – Graduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

N. M. Gurova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 09.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 09.01.2024.

The article was received by the editorial board on 09 Nov. 23; approved after reviewing 05 Dec. 23; accepted for publication 09 Jan. 24.