

ДИАГРАММЫ ВУЛЬФА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА И ЭНЕРГИЙ МЕЖЗЁРЕННЫХ ГРАНИЦ: ФРАКТАЛЬНЫ ЛИ ОНИ?

Я.В. Кучериненко*, Б.Б.Страумал**

*Геологический факультет МГУ, **Институт физики твёрдого тела РАН
kuch@geol.msu.ru, straumal@issp.ac.ru

Определение. В направлениях, перпендикулярных ко всем возможным граням кристалла отложим величины их поверхностных энергий γ . Получившаяся фигура называется диаграммой Вульфа (рис.1). Диаграммой Вульфа можно также охарактеризовать энергии межзёренных границ кристалл-кристалл при заданной разориентировке кристаллических зёрен (Страумал, 2003, с. 119).

Обращает на себя внимание внешнее сходство диаграммы Вульфа из книги О.Г. Козловой (Козлова, 1980, с.31) с фрактальным множеством Жюлиа, порождённым итерациями на комплексной плоскости (Мандельброт, 2002, с. 264; Пайтген, Рихтер, 1993, с.116). Это сходство наталкивает на мысль, нельзя ли фрактальными методами описать форму диаграммы Вульфа? К этому же подталкивает даже поверхностный взгляд на работы Вульфа и Херринга (Вульф, 1916; Вульф, 1952, с.121-132; Herring, 1951), рисунки в которых (рис. 3 и 4) говорят сами за себя: Херринг учитывает больше возможных граней (авторам неоднократно приходилось сталкиваться с такой точкой зрения на развитие Херрингом идеи Вульфа), в результате чего диаграмма становится более «облакообразной». Поэтому вполне справедлив вопрос, приобретёт ли в пределе диаграмма Вульфа фрактальную форму? Справедливости ради отметим, что в упомянутых работах Вульфа и Херринга не содержится никаких словесных намёков на поставленный вопрос (Херринг перечислил все принципиально различные равновесные формы кристаллов в зависимости от формы диаграммы Вульфа; о работе Вульфа см. далее). Однако его правомерность не вызывает сомнений. Поэтому, целью нашей работы являлось проанализировать теоретические и экспериментальные доводы «за» и «против» фрактальности диаграмм Вульфа, как для поверхностной энергии кристалла, так и для энергий межзёренных границ кристаллических сростков.

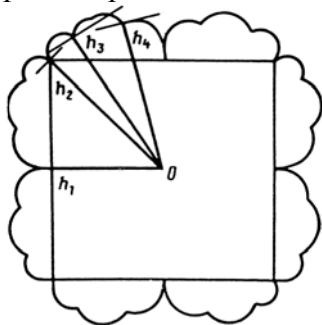


Рис. 1. Диаграмма Вульфа для кристалла Косселя (Козлова, 1980, с.31)

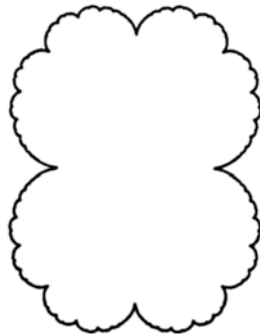


Рис. 2. Множество Жюлиа, порождённое итерациями $z_n = z_{n-1}^2 + c$, $c = 1/4$

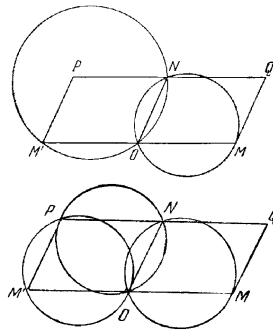


Рис. 3. Диаграммы из работ Вульфа (Вульф, 1916; Вульф, 1952, с.121-132)

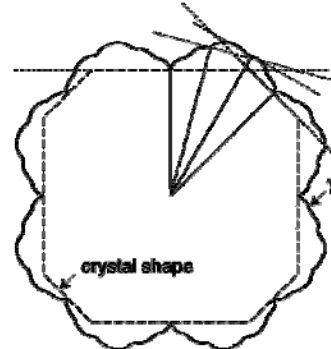


Рис. 4. Диаграмма Вульфа из работы Херринга (Herring, 1951)

Доводы в пользу возможных фрактальных свойств диаграмм Вульфа опираются главным образом на работу Л.Д. Ландау (Ландау, 1950), согласно которой существование сингулярного энергетического минимума можно ожидать на каждой ориентации, где возможно равномерно распределить дефекты, образующие грань. Поскольку это возможно практически при всех ориентациях, то получается функция поверхностной энергии, которая всюду непрерывна, но нигде не дифференцируема.

Попытка экспериментального подтверждения возможной фрактальной формы диаграмм Вульфа (или, хотя бы стремления к ней) основана на предположении, что в равновесной огранке специальных межзёренных границ число равновесных граней будет возрастать по мере

понижения температуры. Поскольку при её повышении, наоборот, минимумы становятся мельче, а самые мелкие из них исчезают (Страумал, 2003, с.121). На рис. 5 и 6 Показаны результаты эксперимента с двойниками меди (двойникование по шпинелевому закону, или $\Sigma 3$), подтверждающего, что с уменьшением температуры число чётко выраженных фасеток а, следовательно, сингулярных минимумов на диаграмме Вульфа, возрастает.

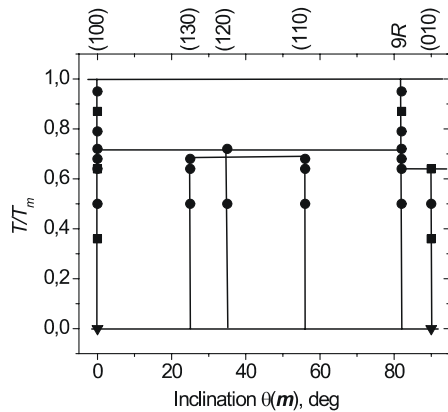


Рис. 5. Фасетки двойника по шпинелевому закону Cu $\Sigma 3$. С понижением температуры возрастает число фасеток, отвечающих сингулярным минимумам энергии.

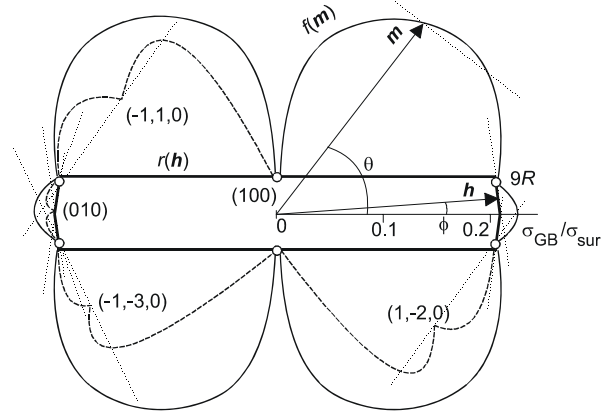


Рис. 6. Соответствующие схемы сечений Диаграмм Вульфа двойника Cu $\Sigma 3$ для разных температур. При понижении температуры число сингулярных минимумов возрастает.

Вероятно, при приближении к абсолютному нулю количество минимумов устремится к бесконечности и в пределе форма диаграммы Вульфа станет фрактальной. Однако, чтобы считать диаграмму Вульфа «физически фрактальной», достижение этого предела вовсе не обязательно. Достаточно, чтобы её фрактальная размерность превышала 2 (либо размерность двумерного сечения превышала 1) на интервале масштабов от погрешности измерения (вычисления) до максимальной величины поверхностной энергии (Дж/м²), причём не на всём указанном интервале, а на существенной её части, достаточно 50%. Интервал следует рассматривать в логарифмической шкале.

Доводы против фрактальных свойств диаграмм Вульфа восходят к работе самого Вульфа, показавшего вслед за Эренфестом (Вульф, 1916; Вульф, 1952, с.121-132), что диаграммы поверхностной энергии кристаллов состоят конечного числа фрагментов окружностей, проходящих через начало координат (рис. 3). Эренфест показал это на примере плоской модели тетрагонального кристалла, а Вульф обобщил вывод Эренфеста на все сингонии на плоскости, а также в трёхмерном пространстве (в этом случае диаграмма Вульфа состоит из фрагментов сфер, проходящих через начало координат). Вывод основывается на предположении, что в

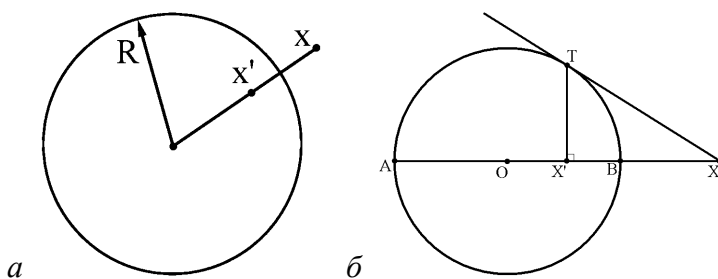


Рис. 7. Два определения операции инверсии. Аполлоний Пергский во II в до н.э. впервые рассмотрел это преобразование и доказал эквивалентность обоих определений. (Apollōniou Kōnika, 1975, т.1, с.296-298; Розенфельд, 2004, с.114): а) точка на расстоянии X переходит в точку на расстоянии $X'=R^2/X$ от центра окружности; б) геометрическое определение инверсии: точке X сопоставляется точка X' - проекция точки касания T касательной XT на прямую OX.

кристалле имеется только несколько граней, действительно имеющих низкую поверхностную энергию, а все остальные грани могут проявиться только в виде ступенек, сложенных низкоэнергетичными гранями. Энергия таких ступенчатых граней вычисляется как сумма энергий отдельных «ступенек».

Нами предложен метод построения диаграмм поверхностной энергии кристаллов, устроенных по Вульфу. Метод использует геометрическое преобразование инверсии (рис.7) и его свойство сохранять окружности, в предельном случае переходящих в

прямые (окружности с бесконечно большим радиусом и бесконечно удалённым центром), см. рис.8. Благодаря свойству, показанному на рис. 8в, инверсионным образом полярной диаграммы поверхностной энергии, построенной по Вульфу, является выпуклый многоугольник (для трёхмерной диаграммы - выпуклый многогранник), см. рис.9.

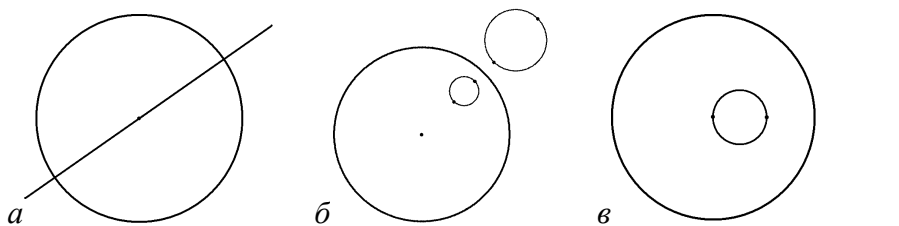


Рис. 8. Свойство инверсии переводить прямые и окружности снова в прямые, или окружности: а) прямая, проходящая через центр окружности, сохраняется; б) окружность переходит в окружность; в) окружность, проходящая через центр, переходит в прямую. Свойства доказаны Аполлоном Пергским в I книге сочинения «Плоские геометрические места», дошедшего до нас в изложении Паппа Александрийского (Pappus d'Alexandrie, 1933, с.498; Pappus of Alexandria, 1986, с.106-107; Розенфельд, 2004, с.114).

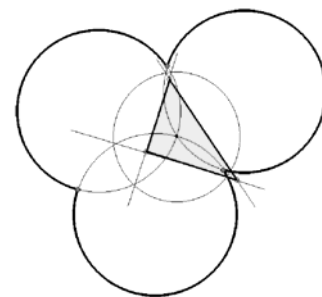


Рис. 9 Диаграмма поверхностной энергии кристалла, построенная по Вульфу, связана с выпуклым многоугольником (многогранником) операцией инверсии в окружности (сфере).

На основании этого нами был предложен метод построения трёхмерных диаграмм Вульфа (Кучериненко, 2003а 2004б, 2004а), включающий взятие выпуклой оболочки векторов нормалей к граням, длиной, обратной их энергиям и инверсии полученного многогранника относительно сферы единичного радиуса, см. рис.10.

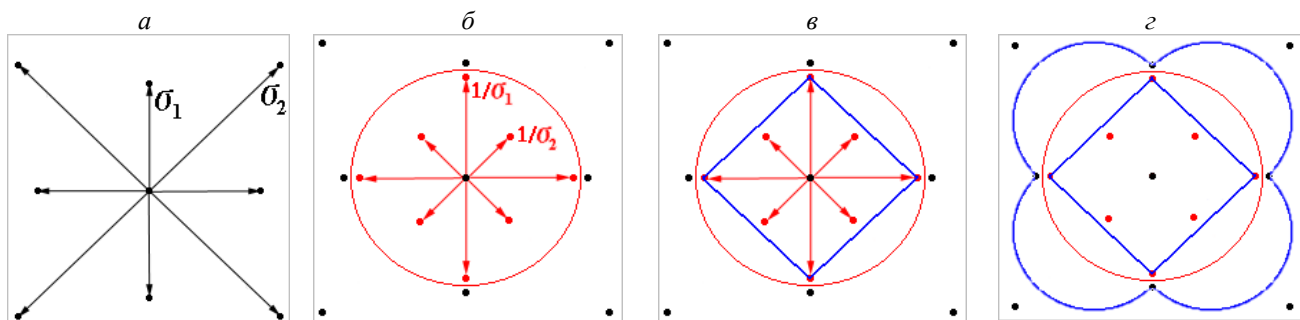


Рис. 10 Последовательные этапы построения диаграммы Вульфа.

Трёхмерная диаграмма Вульфа кристалла кварца, основанная на предположении, что исходная форма является равновесной (следовательно расстояния от начала координат до граней пропорциональны их энергиям), показана на рис. 11. Далее нами было показано (Кучериненко, 2004б; Kucherinenko, 2004а, 2004б; Straumal, 2004, 2005; Kucherinenko, 2005), что метод, при незначительной его модификации может быть применён для построения диаграмм Вульфа межзёренных границ меди, несколько отклоняющихся от условий равновесия (Рис.12).

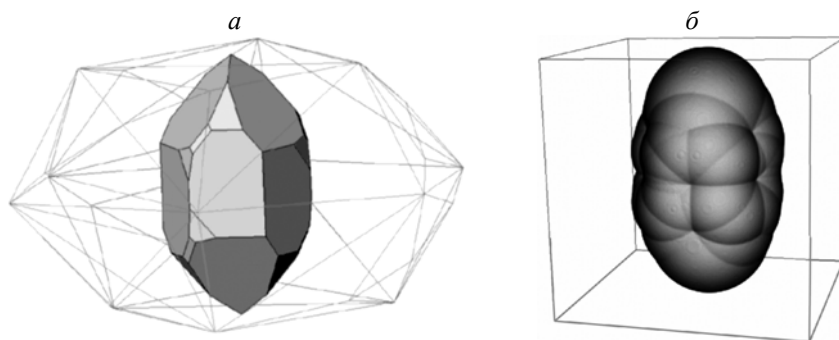


Рис. 11 Построение диаграммы Вульфа кварца: а) грани равновесного кристалла и выпуклая оболочка концов векторов, обратно пропорциональных их энергиям; б) диаграмма Вульфа кварца – инверсионный образ многогранника

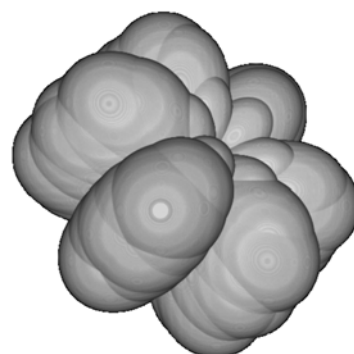


Рис. 12 Диаграмма Вульфа для шпинелевого двойника меди ($\Sigma 3$) при 1173 К

Облик диаграммы хорошо согласуется с экспериментально измеренными значениями межзёренных энергий. Главный принцип устройства диаграммы Вульфа сохраняется: она является образом выпуклого многогранника, а значит, заведомо не может быть фракталом.

Таким образом, констатируем наличие серьёзных доводов как в пользу, так и против возможной фрактальности диаграмм Вульфа, форма которых таит ещё немало загадок, несмотря на возможность их построения.

Авторы благодарят Фёдора Куликова-Костюшко за техническую помощь в подготовке текста представленных тезисов.

Список литературы

- Вульф Г.В. О капиллярной теории формы кристаллов // Журнал русского физико-химического общества, физический отдел, т. 48, вып. 9, 1916.
- Вульф Ю.В. Избранные работы по кристаллографии и кристаллофизике, М.-Л., 1952
- Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов, Москва, 1980
- Кучериненко Я.В. (2003а). Выпуклая оболочка и кристаллографические приложения // Материалы юбилейной фёдоровской сессии 9-10 декабря 2003г, Санкт-Петербург
- Кучериненко Я.В. (2003б). Построение трехмерных диаграмм Вульфа // Материалы XXII научных чтений имени академика Н.В.Белова 19-21 декабря 2003г, Нижний Новгород.
- Кучериненко Я.В. (2004а). Инверсия в окружности и её роль в кристаллографии. // Фёдоровская сессия, 18-19 мая 2004г., Санкт-Петербург.
- Кучериненко Я.В., Страумал Б.Б. (2004б). Трёхмерные диаграммы Вульфа: поверхностная энергия кварца, энергия межзёренных границ $\Sigma 3$ для меди // Фёдоровская сессия, 18-19 мая 2004г., Санкт-Петербург.
- Ландау Л.Д. О равновесной форме кристаллов // Сборник посвящённый 70-летию академика Иоффе М., М.: Изд. АН СССР, 1950, с. 44-50.
- Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы, Москва, 2002
- Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х. Красота фракталов, Москва, «Мир», 1993
- Розенфельд Б.А. Аполлоний Пергский. М.: МЦНМО, 2004.
- Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зёрен, Москва, «Наука», 2003
- Apollōniou Kōnika. Archaion keimenon – Metaphrasis / Нуро Е. S. Stamatē. – Т. 1-4. – Athēnai: Technikon Epimelētēriou tēs Hellados, 1975.
- Herring C. Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces // Phys. Rev., 1951, vol. 82, №1, p.87-93.
- Kucherinenko Ya.V., Protasova S.G., Straumal B.B.. Faceting of $\Sigma 3$ grain boundaries in Cu: three-dimensional Wulff diagrams. Def. Diff. Forum 237-240 (2005) pp.584-592.
- Kucherinenko Ya., Protasova S., Straumal B. (2004a). Faceting of $\Sigma 3$ grain boundaries in Cu: three-dimensional Wulff diagrams. // SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIFFUSION IN MATERIALS 18 - 23 July 2004, Krakow, Poland.
- Kucherinenko Ya., Protasova S., Straumal B. (2004б). Faceting of $\Sigma 3$ grain boundaries in Cu: three-dimensional Wulff diagrams. // Материалы III Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» 20-24 сентября 2004г., Черноголовка.
- Pappus d'Alexandrie. La Collection mathématique / Trad. par P. Ver Eecke. Vol. 1-2. Paris – Bruges, 1933.
- Pappus of Alexandria. Book VII of the Collection / Ed. By A.Jones. Vol. 1-2. New York: Springer, 1986.
- Straumal B., Kucherinenko Ya., Baretzky B. 3-dimensional Wulff diagrams for $\Sigma 3$ grain boundaries in Cu, REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, 6 (2004), pp. 23-31.
- Straumal B., Kucherinenko Ya., Protasova S. Tree-dimensional Wulff diagrams for the description of grain boundary faceting and roughening // Transactions of the Indian Institute of metals, vol.58, No. 6, December 2005, pp.1095-1105.