

Использование фрактальной геометрии при термодинамическом описании трёхмерных элементов кристаллической структуры

Федосеев В.Б.

vbfedoseev@phys.unn.ru

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
пр-т. Гагарина 23, 603950 г. Нижний Новгород, Россия

The use of fractal geometry for the thermodynamic description of the three-dimensional crystal structure elements

V.B. Fedoseev

Nizhny Novgorod State University, 23 Prospekt Gagarina, 603950, Nizhny Novgorod, Russia

Описаны термодинамические закономерности распределения частиц дисперсной системы по размерам с учетом геометрической формы. В качестве дисперсной системы рассматривается ансамбль зёрен поликристалла. Описано равновесное распределение зерен по размерам и форме. Утверждается, что фрактальная размерность и мультифрактальность для полидисперсных систем определена термодинамическими условиями и свойствами материала и может рассматриваться как термодинамическая характеристика дисперсной системы. Показано, что с ростом температуры кристаллического материала средняя фрактальная размерность трёхмерных элементов структуры уменьшается.

Ключевые слова: термодинамический анализ; структура поликристалла; фрактал; мультифрактальность.

The thermodynamic laws of the particle size distribution taking into account geometric shape of particles are described. An ensemble of grains of a polycrystal is considered as a disperse system. The equilibrium distributions of grain size and grain shape is described. It is argued that the fractal dimension and multifractality of the polydisperse system are determined by thermodynamic conditions and material properties and can be regarded as the thermodynamic characteristics of the dispersed system. It is shown that with the increasing temperature of the polycrystalline material, the average fractal dimension of the three-dimensional elements of the structure is reduced.

Keywords: thermodynamic analysis; polycrystalline structure; fractal; multifractality.

1. Введение

Понятия фрактальная размерность и мультифрактальность стали одним из инструментов описания структуры в материаловедении [1-3]. Фрактальная размерность - это интегральная характеристика структуры материала. Подобно термодинамическим параметрам фрактальная размерность содержит сжатую количественную информацию о непрерывно меняющемся множестве случайных геометрических конфигураций. Универсальные законы организации структуры вещества возникают и проявляются при переходе от микроскопического уровня описания на более высокие уровни макроскопического описания – статистический и термодинамический [4,5]. Использование методов фрактальной геометрии

позволяет расширить термодинамическое описание учетом геометрических характеристик структуры материала, не вдаваясь в особенности геометрической формы отдельных фрагментов [6,7]. Совместно с методами равновесной химической термодинамики фрактальная геометрия позволяет получать количественные оценки равновесного состава и распределения элементов структуры не только по размерам, но и по их геометрической форме.

2. Описание модели

В качестве частного случая дисперсной системы рассмотрен ансамбль зёрен поликристалла. Без существенных

модификаций это описание применимо и для других трёхмерных объектов структуры кристаллического материала, таких как поры или включения. Полагается, что разрешены все квазихимические процессы между членами этого ансамбля, такие как процессы диссоциации и коалесценции $N_1 \leftrightarrow N_2 + N_3$, испарения и конденсации $N_1 \leftrightarrow N_2 + 1$, диспропорционирование $N_1 + N_2 \leftrightarrow N_3 + N_4$, наконец, пластическое и диффузионное формоизменение $N_1' \leftrightarrow N_1''$. Эти процессы непрерывно и одновременно происходят в реальном кристалле, постоянно изменяя количество, набор и геометрическую форму компонентов структуры.

Законы сохранения энергии и вещества для ансамбля взаимодействующих дефектов, сформулированы на основе понятия стехиометрическое число дефекта. Стехиометрическое число дефекта ν – для пор определено как минимальное количество атомов, перемещением которых в идеальной кристаллической решетке можно получить соответствующий дефект, для зёрен и включений оно совпадает с числом атомов в рассматриваемом объекте [8]. Условие сохранения количества вещества выражается через количество дефектов n_ν и их стехиометрическое число ν

$$N = \sum_{\nu} n_{\nu} \nu, \quad (1)$$

где N – суммарное число атомов в системе. Эта формулировка равноценна утверждению, что при любой перестройке дефектной структуры кристалла количество атомов (молекул) не меняется. При рассмотрении зёрен поликристалла N и n можно однозначно связать с массой поликристалла $m = NM$ и отдельного зерна $m_\nu = \nu M$, где M – молекулярная масса вещества образовавшего поликристалл. Для включений N определяется общим количеством примеси образующей включения. Для пор, как и для других дефектов в качестве N можно использовать число атомов (молекул), если плотность вещества соответствует стандартному значению [9], либо величину равную избыточному (по сравнению со стандартным состоянием) объёму системы V , отнесенному к объёму одного узла кристаллической решетки.

Условие сохранения энергии представлено в приближении идеального раствора, при котором не учитывается энергия взаимодействия компонентов системы между собой

$$U = \sum_{\nu} n_{\nu} U_{\nu} = \sum_{\nu} N_{\nu} u_{\nu}, \quad (2)$$

$$u_{\nu} = \frac{U_{\nu}}{\nu}, \quad N_{\nu} = n_{\nu} \nu,$$

здесь u_{ν} – средняя энергия, приходящаяся на один атом, участвующий в образовании соответствующего дефекта. Набор дефектов можно ограничить дефектами одного типа, например в [8,10] набор дефектов ограничен призматическими дислокационными петлями, в [9] описана система, состоящая из зёрен и дислокаций. Объем системы при рассматриваемых превращениях структуры считается постоянным.

Равновесное распределение дефектов по размерам $n(\nu)$, полученное минимизацией функции Гиббса, имеет вид

$$n(\nu) = (\nu A)^{-1} f(N, \nu) \exp\left(-\frac{u_{\nu}}{RT}\right), \quad u_{\nu} = \frac{U_{\nu}}{\nu},$$

$$f(N, \nu) = \frac{N}{N - \nu} \exp\left\{\pi\left(\sqrt{\frac{2}{3}(N - \nu)} - \sqrt{\frac{2}{3}N}\right)\right\}, \quad (3)$$

где N – число атомов в системе, A – нормирующий множитель. Функция $f(N, \nu)$ получена на основе теории разбиений [11,12]. Она может рассматриваться как математический идеал дисперсной системы и учитывает то, что вероятность образования крупных дефектов ограничена условиями сохранения количества вещества.

Для зёрен и включений в качестве топологического идеала при построении моделей выбирают кубическую, сферическую, эллипсоидальную или цилиндрическую форму [13,14]. Для пор, жидких и газовых включения более удобной абстракцией может оказаться сфера. Энергию образования включения, поры или зерна поликристалла U_{ν} кубической формы в первом приближении (без учёта энергии упругих напряжений внутри и вокруг рассматриваемого объекта) можно отождествить с поверхностной энергией σ или энергией границ зерна $\sigma = \gamma_b$, соответственно. Тогда

$$U_{\nu} = \sigma S_{\nu}, \quad S_{\nu} \cong 6(L_{\nu} b)^2, \quad V_{\nu} = \nu b^3, \quad (4)$$

где \mathbf{b} – вектор Бюргерса, который для кубической решетки принят равным межплоскостному расстоянию, V_{ν} , S_{ν} , L_{ν} – объём, площадь поверхности и сторона объекта со стехиометрическим числом ν .

Реальные объекты имеют более сложную, не повторяющуюся в деталях конфигурацию, не совпадающую ни с одной из правильных геометрических фигур. Это и служит обоснованием всех попыток применения фрактальной геометрии к описанию структуры материала [15]. Фрактальная геометрия позволяет описывать множество непохожих друг на друга геометрических фигур, используя в качестве характеристики конфигурации фрактальную размерность. Для трёхмерных фрагментов структуры топологическим инвариантом или мерой можно считать «объём вещества», который однозначно определен количеством вещества (массой или стехиометрическим числом). Площадь поверхности и линейные размеры зависят от геометрической формы, не имея однозначной связи с количеством вещества. Фрактальная размерность устанавливает взаимосвязи между выбранной мерой и этими геометрическими характеристиками объекта [1].

Представляя связь между размером кластера и числом частиц в нем в виде фрактальной зависимости, можно описать энергию образования и площадь поверхности трёхмерных объектов случайной формы в виде

$$U_{\nu} = \sigma S_{\nu}, \quad S_{\nu} = A V_{\nu}^{\frac{2}{D}}, \quad V_{\nu} = \nu b^3, \quad (5)$$

где коэффициент A определяется геометрическими особенностями фигуры. В общем случае объём занимаемый телом V_{geom} тоже не совпадает с объёмом вещества V , из которого это тело создано. При совпадении D с то-

топологической размерностью пространства объем тела равен объему вещества. Если фрактальная размерность меньше топологической $D < 3$, занимаемый телом объем $V_{\text{geom}} \sim V_v^{\frac{3}{D}}$ превышает объем вещества.

При таком определении для объектов, созданных из равного числа атомов, чем выше шероховатость их поверхности, тем меньше величина D , тем больше площадь их поверхности и, соответственно, поверхностная энергия U_v .

Согласно (5) поверхностная энергия объекта с фрактальной размерностью $D = 2.9$, образованного из $v = 10^6$ атомов или молекул (например, частица Al массой $\sim 4.3 \cdot 10^{-14}$ мг) на $\sim 40\%$ больше, чем у того же объекта с кубической формой, при $v = 10^9$ – на $\sim 60\%$, а для более крупных частиц может быть выше поверхностной энергии кубических частиц в несколько раз. Частный случай фигур с фрактальной размерностью близкой к $D = 2.9$ есть на рисунке 1.

Варианты ограненных геометрических фигур случайной формы (простых многогранников) показаны на рис. 1. Форма задана тремя параметрами: радиусом основания R_0 , максимальным размером шероховатостей $\delta R = \Delta R/R_0$ и количеством вершин N , задающим плотность шероховатостей. Простейший алгоритм построения этих фигур основан на построении сетки $N = K^2$ узлов в полярных координатах $\varphi_i = \pi i/K$, $\theta_j = 2\pi j/K$, радиус $r_{i,j}$ каждого узла вычисляется как случайная величина, на полюсах при $i = 0$ либо при $i = K$ значения $r_{i,j}$ совпадают. Алгоритм имеет устраняемые особенности и недостатки, которые, однако, не оказывают принципиального влияния на закономерности, рассматриваемые далее в данной работе.

Для построения фигур, приведенных на рис. 1, использовано равномерное распределение на интервале $R_0 \leq r_{i,j} \leq R_0 + \Delta R$. Аналогичные фигуры можно получить используя иные распределения случайных величин, либо при случайном распределении узлов. Фрактальная размерность приведенных фигур рассчитывалась на основе связи между объемом фигур V и площадью S их поверхности по формуле

$$S = AV^{\frac{2}{D}} \text{ или } D = \frac{\ln V}{0.5(\ln S - \ln A)}, \quad (6)$$

где A – коэффициент, зависящий от геометрических особенностей фигуры, в приведенном примере он зависит от числа узлов. Значение A оценивалась из соотношения $A = SV^{-2/3}$ исходя из того, что при отсутствии шероховатости ($\Delta R = 0$) размерность многогранников равна топологической ($D = 3$). С ростом шероховатости величина A меняется, поэтому использованы значения $R_0 \gg 1$, что позволяет понизить влияние величины A на результаты оценки фрактальной размерности. Полностью исключить влияние величины A на расчет фрактальной размерности можно используя стандартные методы расчета фрактальной размерности трехмерных фигур.

Следует уточнить применимость термина фрактальная размерность для простых многогранников, построенных по описанному выше алгоритму.

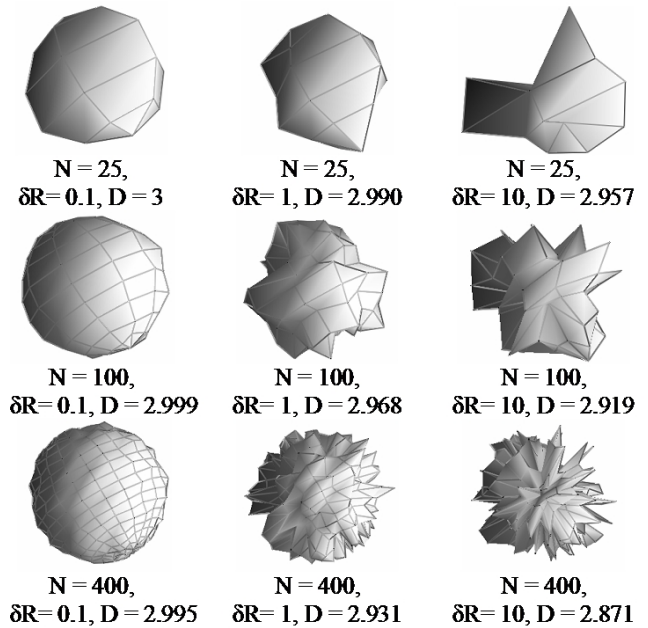


Рис. 1. Ограненные геометрические фигуры и их фрактальная размерность. Форма фигур определена радиусом $R_0 = 107$, относительным размером шероховатости δR , числом узлов N .

1) Каждый из многогранников имеет детерминированную форму, объем и площадь поверхности, поэтому для них классическое определение фрактальной размерности в виде предела отношения логарифмов является избыточным (как и для обычных геометрических фигур с целочисленной топологической размерностью – сферы или куба).

2) Ансамбль многогранников с одинаковым набором R_0 , δR , N состоит из фигур, имеющих разную форму, объем, площадь поверхности. При этом средняя величина $D = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{\ln V_i}{0.5(\ln S_i - \ln A)}$ такова, что вариация фрактальной размерности для разных фигур с одинаковым набором характеристик относительно мала и взаимосвязь $S \cong AV^{\frac{2}{D}}$ воспроизводится с некоторой точностью.

Это даёт основания интерпретировать подобные фигуры как стохастические фракталы, а величину D как их фрактальную размерность, которая задана набором характеристик R_0 , δR и N .

3. Результаты моделирования

Количественные оценки, выполненные для «шероховатых» фигур (рис. 1), демонстрируют некоторые простые закономерности:

- Рост амплитуды шероховатости δR приводит к уменьшению фрактальной размерности.
- Рост плотности шероховатостей N приводит к уменьшению фрактальной размерности.
- Для множества фигур с одинаковыми параметрами «шероховатости» R_0 , δR и N , среднее квадратичное отклонение фрактальной размерности при $R_0 \gg 1$ малых N

достигает 2%. При $N > 100$ величина D воспроизводится с точностью 0.2%.

Эти закономерности не содержат каких-либо неожиданных утверждений. Они, видимо, могут быть воспроизведены не только для объектов, построенных на основе различных математических алгоритмов [16,17], но и для реальных дисперсных систем [2].

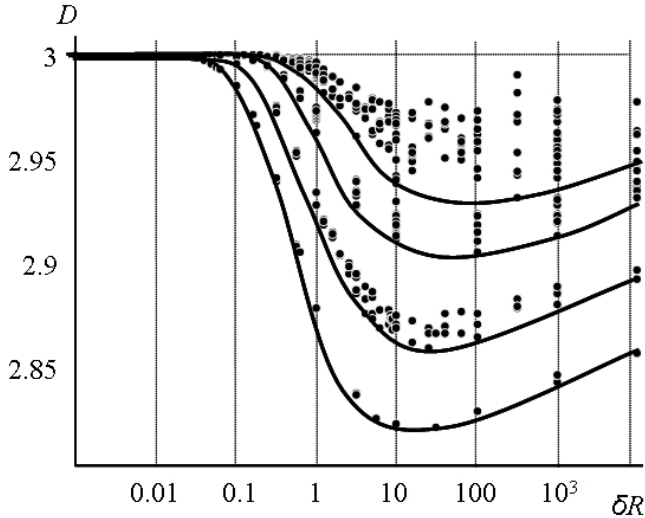


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности от амплитуды шероховатости δR при разных значениях N . Сверху вниз $N = 25, 100, 400, 1600$

Зависимость фрактальной размерности от шероховатости δR показана на рис. 2. Если шероховатость пренебрежимо мала, фигуры имеют форму простых выпуклых многогранников, вписанных в сферу. Фрактальная размерность с исчезновением шероховатости стремится к топологической размерности ($D = 3$).

Когда амплитуда шероховатости на один два порядка превышает размер фигуры, наблюдается минимум, который можно связать с тем, что при оценке фрактальной размерности использовалось постоянное значение коэффициента A исходного простого многогранника, отличающегося от истинного значения при большой шероховатости. При $\delta R \gg 1$ фигуры приобретают вид тонких пирамид или пластин, с исходным простым многогранником их связывает только число вершин.

Например, для правильных пирамид параметр A так же экстремально меняется с высотой пирамиды h , причем положение минимума $A(h)$ зависит от формы многоугольника в основании пирамиды. Величина параметра A для игл и пластин может существенно отклоняться от значений характерных для сферы и правильных многогранников, этим нельзя пренебрегать при анализе фрактальных закономерностей строения реальных материалов.

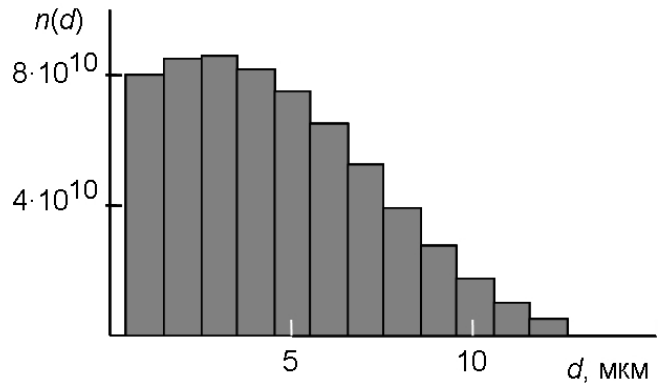


Рис. 3. Гистограмма распределения зерен по размерам поликристалла меди объемом $\sim 10 \text{ см}^3$ при нормальных условиях

Вернёмся к рассмотрению структуры поликристалла. Рассмотрим поликристалл, состоящий из трёхмерных фрагментов-зёрен разной формы и разного размера (с разным стехиометрическим числом). Распределение (3) с учетом (5) описывает термодинамически равновесное распределение $n(D, v)$ зёрен разной формы и величины. Разобьём равновесное множество на подмножества по интервалам с разной фрактальной размерностью $D_i = 3 - 2.9, 2.9 - 2.8, \dots, 2.1 - 2$ и вычислим на его основе среднюю фрактальную размерность в виде функции от v

$$D(v) = \frac{\sum_i D_i n(D_i, v)}{\sum_i n(D_i, v)} \quad (7)$$

Распределение зерен по размерам, включающее зерна разных форм, представлено в виде гистограммы на рис. 3, средний размер зерна 1 мкм. Подобные распределения

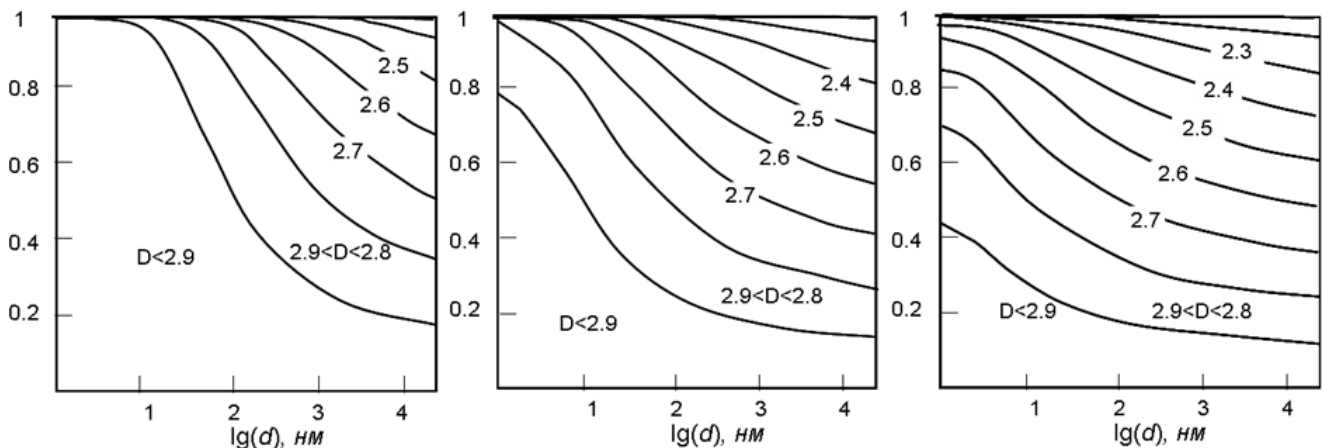


Рис. 4. Доля зёрен разной фрактальной размерности в зависимости от длины ребра эквивалентного по объёму куба $d = \sqrt[3]{v}b$ при разной температуре а) 10 К, б) 298 К, в) 800 К. (поликристалл Cu $\sim 10 \text{ см}^3$).

достаточно часто наблюдаются для различных материалов [18-20].

В общем случае согласно [4] суммарная плотность дефектов и их средний размер могут быть определены термодинамическими условиями (температурой T и давлением P). Следует ожидать, что доля фракталов среди дефектов и средняя фрактальная размерность тоже являются функциями температуры и давления.

Распределение зерен по геометрической форме представлено на рис. 4. Доля зерен разной формы при нормальных условиях показана на рис. 4б. При низких температурах возрастает доля зерен с фрактальной размерностью близкой к топологической $3 > D > 2.9$ (рис. 4а), заметные искажения формы следует ожидать лишь для крупных зерен.

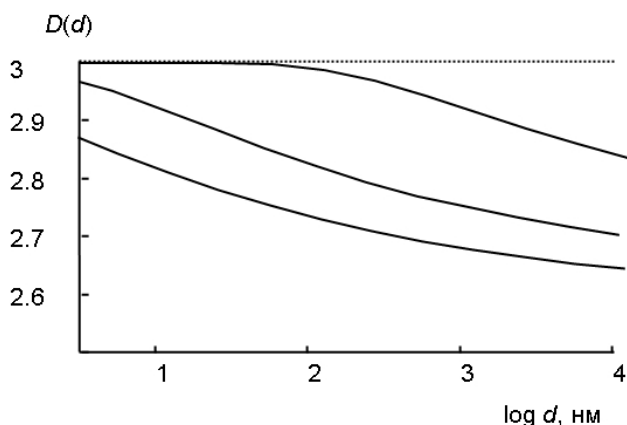


Рис 5. Изменение средней фрактальной размерности частиц в зависимости от их размера $d = \sqrt[3]{V_b}$ при разной температуре: сверху–вниз $T=10, 300, 1000$ К (поликристалл Cu ~ 10 см³).

Повышение температуры способствует уменьшению фрактальной размерности и крупных и мелких зерен (рис. 4в). Крупные зерна имеют меньшую фрактальную размерность, что существенно повышает их вклад в энергию поликристалла. Средняя фрактальная размерность (7) при разных температурах и ее зависимость от размера зерна приведена на рис. 5.

Как показано в [7,8] давление влияет на плотность дефектов кристаллической решетки их средний размер и форму. Чтобы воспроизвести эту зависимость и для зерен поликристалла, необходимо учесть свободный объем границ. При этом можно утверждать, что фрактальная размерность зерен с ростом давления должна возрасти, так как это способствует уменьшению суммарного объема границ и энтальпийного вклада границ в свободную энергию поликристалла. Можно предположить, что в поликристаллах объем границ относительно мал и, как для дислокаций [7], давление не будет оказывать существенного влияния на фрактальную размерность зерен.

4. Заключение

Приведенные оценки позволяют установить ряд простых закономерностей:

- Чем крупнее частицы, тем меньше среди них доля частиц с «идеальной» (фрактальная размерность близка

к топологической) геометрической формой, тем более сложную геометрическую форму они имеют.

- Фрактальная размерность полидисперсной системы не может быть охарактеризована единственным числом. Дефектная структура, содержащая элементы разного размера, должна быть мультифрактальной.

- С повышением температуры средняя фрактальная размерность дисперсных частиц существенно уменьшается, соответственно геометрическая форма частиц усложняется.

Описанные закономерности, видимо, характерны для различных трехмерных объектов (поры, включения) и дисперсных систем разной природы (поликристаллы, эмульсии, туманы, аэрозоли). Термодинамические характеристики дисперсных систем (энтальпия, внутренняя и свободная энергия, энтропия) и физические свойства (плотность, теплоемкость и др.) существенным образом зависят от формы дисперсных частиц. Существование трехмерных объектов «неправильной» формы способствует уменьшению свободной энергии дисперсной системы, как в состоянии термодинамического равновесия, так и на пути к нему. Мультифрактальность [21, 22] полидисперсных систем можно рассматривать как термодинамическую закономерность, связанную с условиями формирования системы и свойствами материала.

Представление геометрической формы трехмерных фрагментов структуры материала как функции термодинамических условий даёт дополнительные возможности для описания структуры, так и для управления структурнозависимыми характеристиками материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-12286-офи_м).

Литература

1. B.M. Smirnov. Fizika Fraktal'nykh Klasterov (The Physics of Fractal Clusters), Moscow: Nauka (1991) 136 p. (in Russian).
2. V.I. Roldughin. Russ. Chem. Rev. **72**(10), 823 (2003).
3. A.I. Olemskoi, A.Ya. Flat. Phys. Usp. **36**(12), 1087 (1993).
4. P. Gaspard. Bulletin de la classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique, 6e série, **XI**, 9 (2000).
5. A. Balankin. Revista Mexicana de Física. **40**(4), 506 (1994).
6. V.B. Fedoseev. Nelineinyi Mir **7**(10), 782 (2009), (in Russian).
7. V.B. Fedoseev. Butlerovskie soobshcheniya **23**(14), 36 (2010), (in Russian).
8. V.B. Fedoseev. Zhurnal Fizicheskoi Khimii **63**(11), 3070 (1989), (in Russian).
9. V.B. Fedoseev. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta **1**, 62 (2010), (in Russian).
10. V.B. Fedoseev. Poverhnost'. Fizika. Himiya. Mehanika. **7**, 114 (1990), (in Russian).
11. G.E. Andrews. The Theory of Partitions (Encyclopedia of Mathematics and Its Applications, Vol.2). London. Addison-Wesley Publ. Company, XIV (1976) 255 p.
12. V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. Prikladnaya mehanika i

- tehnologii mashinostroeniya. N.Novgorod: Intelservis 1(8), 110 (2005), (in Russian).
13. A.A. Smirnov. Teoriya splavov vnedreniya. M.: Nauka (1979) 365 p. (in Russian).
14. W. Kung. Geometry and Phase Transitions in Colloids and Polymers. Singapore: World Scientific (2009) 191 p.
15. R. Kronover. Fraktaly i haos v dinamicheskikh sistemah. M.: Postmarket (2000) 352 p. (in Russian).
16. M. Zou, B. Yu, Y. Feng. Physica A **386**(1), 176 (2007).
17. M.R. Brown, R. Errington, P. Rees. Physica D **239**(12), 1061 (2010).
18. D. McLean. Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London (1957) [Russian translation: D. McLean. Grain Boundaries in Metals. Moscow: Metallurgizdat (1960) 322 p. (in Russian)].
19. T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, M.V. Degtyarev. Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. **71**(2), 275 (2007), (in Russian).
20. V. Cherkasskaya, R. Kujel, I.E. Procenko, Ya. Chijek., Z. Matei. Visnik SumDU. **6**(90), 93 (2006), (in Russian).
21. V.S. Ivanova, A.S. Balankin, I.J. Bunin, A.A. Oksogoev. Sinergetika i fraktaly v materialovedenii. M.: Nauka (1994) 384 p. (in Russian).
22. S.V. Bojokin, D.A. Parshin. Fraktaly mul'tifraktaly. Ijevsk: NIC «Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika» (2001) 128 p. (in Russian).