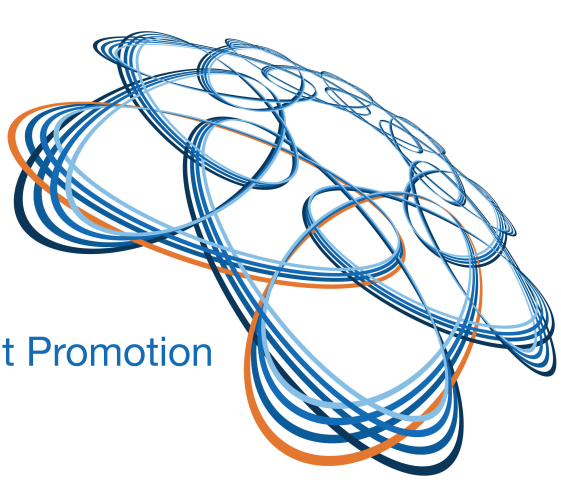




Wulff-Kristalle als asymptotisch optimale atomare Konfigurationen auf dem FCC- und HCP-Gitter

Julia Marie Meßthaler
Technische Universität München & Universität Augsburg

Abstract

In dieser Arbeit werden die asymptotische Energieminimierung diskreter atomarer Systeme auf den Gitterstrukturen des Face-Centered Cubic (FCC)- und des Hexagonal Closed-Packed (HCP)-Gitters untersucht. Ausgehend von der Oberflächenenergiedichte werden die zugehörigen Wulff-Mengen bestimmt und als eindeutige Minimierer identifiziert. Hauptresultat ist die Aussage, dass der FCC-Wulff-Kristall im Grenzfall unter allen Konfigurationen die skalierte Gesamtenergie minimiert und somit energetisch optimal ist. Auch in endlichen FCC-Konfigurationen tritt dieselbe Oktaederstumpf-Struktur auf. Die Analyse stützt sich auf Methoden von Cicalese–Kreutz–Leonardi [1], die in diesem Kontext erweitert und präzisiert werden. Es werden zudem zentrale Struktur- und Nachbarschaftseigenschaften zweidimensionaler Voronoi-Zellen in periodischen Gittern analysiert. Die Ergebnisse leisten einen Beitrag zur mathematischen Theorie der Energieminimierung diskreter atomarer Systeme und vertiefen das Verständnis der geometrischen Struktur von Wulff-Kristallen auf FCC-Gittern ($\mathcal{L}_{\text{FCC}}$) und HCP-Gittern ($\mathcal{L}_{\text{HCP}}$).

Gitterstrukturen

FCC- (*Face-Centered Cubic*) und HCP- (*Hexagonal Closed-Packed*) Gitter realisieren die dichteste Kugelpackung mit maximaler Packungsdichte von ca. 74% und Koordinationszahl 12. $\mathcal{L}_{\text{FCC}}$ besitzt eine ABC-Stapelfolge (kubisch), $\mathcal{L}_{\text{HCP}}$ eine AB-Stapelfolge (hexagonal).

FCC: $\mathcal{L}_{\text{FCC}} = \{n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 : n_i \in \mathbb{Z}\}$, $b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, $b_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$.

HCP: $\mathcal{L}_{\text{HCP}} = \text{span}_{\mathbb{Z}} \{e_1, e_2, e_3\} \cup (\text{span}_{\mathbb{Z}} \{e_1, e_2, e_3\} + v_1)$, wobei $e_1 = (1, 0, 0)^T$, $e_2 = \frac{1}{2}(1, \sqrt{3}, 0)^T$, $e_3 = \frac{2}{3}\sqrt{6}(0, 0, 1)^T$, $v_1 = \frac{1}{3}(e_1 + e_2) + \frac{1}{2}e_3$.

Wulff-Mengen und Energie

Das Gleichgewichtsproblem für Kristalle wird durch Minimierung der Oberflächenenergie bei konstantem Volumen beschrieben. Im isotropen Fall ist die Kugel Minimierer; bei anisotroper Oberflächenenergiedichte (abhängig von Orientierung), ist die Lösung die sog. *Wulff-Menge*.

Lokalisierte Konfigurationsenergie: Für eine endliche Konfiguration $X \subset \mathcal{L}_{\text{FCC}}$ und $A \subset \mathbb{R}^3$ und mit $c(x, y) := \chi_{\mathcal{N}_{\text{FCC}}(x)}(y)$ definieren wir:

$$E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(X, A) = \frac{1}{2} \sum_{x \in \mathcal{L}_{\text{FCC}} \cap A} \sum_{y \in \mathcal{L}_{\text{FCC}}} c(x, y) |\chi_X(y) - \chi_X(x)|.$$

Identifiziert man $X \subset \mathcal{L}_{\text{FCC}}$ mit seinem zugehörigen empirischen Maß, so kann man die Energie auf nicht-negativen Radon-Maßen, abgekürzt $\mathcal{M}_+(\mathbb{R}^3)$, definieren:

$$E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}, \epsilon}(\mu) := \begin{cases} \epsilon^2 \sum_{x \in X} \#(\mathcal{N}_{\text{FCC}, \epsilon}(x) \setminus X), & \mu = \mu_\epsilon := \epsilon^3 \sum_{x \in X} \delta_x, \quad X \subset \mathcal{L}_{\text{FCC}}, \\ +\infty & \text{sonst.} \end{cases}$$

Homogenisierte Oberflächenenergie: $\phi_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(v) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T^2} \inf \{E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(X, Q_T^v)\}$, liefert die anisotrope Oberflächenenergiedichte in Richtung $v \in \mathbb{S}^2$.

Wulff-Menge: Für eine konvexe, positiv homogene Funktion ϕ vom Grad 1:

$$W_\phi = \{\xi \in \mathbb{R}^n : \phi^\circ(\xi) \leq 1\}, \quad \phi^\circ(\xi) = \sup_{\nu \in \mathbb{S}^{n-1}} \frac{\langle \nu, \xi \rangle}{\phi(\nu)}.$$

W_ϕ ist der eindeutige Minimierer der anisotropen isoperimetrischen Ungleichung.

Hauptaussage: Für $\epsilon \rightarrow 0$ gilt die Γ -Konvergenz

$$E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}, \epsilon}(\mu) \xrightarrow{\Gamma} E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(\mu) = \int_{\partial^* V} \phi_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(\nu) d\mathcal{H}^2$$

Die eindeutigen Minimierer des Grenzfunktionsals sind (bis auf Translation und Skalierung) die FCC-Wulff-Kristalle; damit sind sie asymptotisch energetisch optimal.

Wulff-Kristall des FCC- und HCP-Gitters

FCC-Gitter: Die homogenisierte Oberflächenenergiedichte ist

$$\phi_{\text{FCC}}(\nu) = |\nu_1 + \nu_2| + |\nu_1 + \nu_3| + |\nu_2 + \nu_3| + |\nu_1 - \nu_2| + |\nu_1 - \nu_3| + |\nu_2 - \nu_3|$$

mit dualer Norm $\phi_{\text{FCC}}^\circ(\xi) = \max \left\{ \frac{1}{4} \|\xi\|_\infty, \frac{1}{6} \|\xi\|_1 \right\}$.

Die Wulff-Menge W_{FCC} ist ein *Oktaederstumpf*, für den gilt

$$|W_{\text{FCC}}|^{-2/3} \int_{\partial^* W_{\text{FCC}}} \phi_{\text{FCC}}(\nu) d\mathcal{H}^2 = 3 \cdot 2^{2/3} \cdot 64^{1/3}.$$

HCP-Gitter: Die Oberflächenenergiedichte lautet

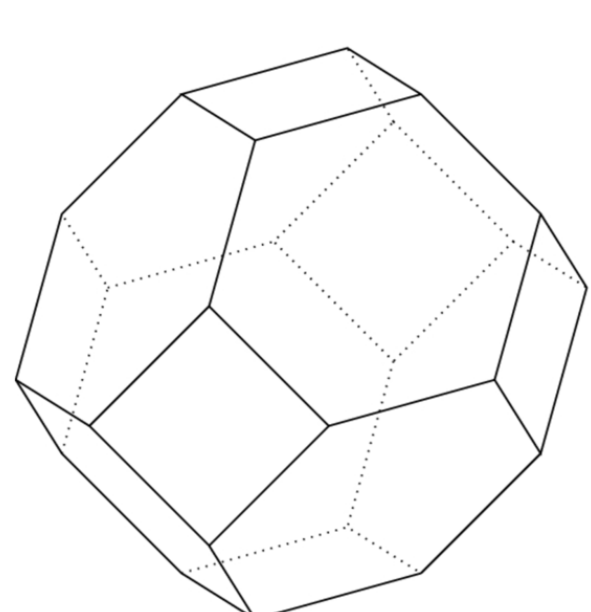
$$\phi_{\text{HCP}}(v) = \sqrt{2}(|\langle e_1, v \rangle| + |\langle e_2, v \rangle| + |\langle e_1 - e_2, v \rangle|) + \frac{1}{\sqrt{2}} |\langle e_3, v \rangle| + \sqrt{2} \max\{|\langle e_1, v \rangle|, |\langle e_2, v \rangle|, |\langle e_3, v \rangle|, |\langle e_1 - e_2, v \rangle|\}$$

mit dualer Norm $\phi_{\text{HCP}}^\circ(\xi) = \max \left\{ \frac{2}{7\sqrt{2}}(|\zeta_1| + \frac{1}{\sqrt{3}}|\zeta_2| + \frac{3}{2\sqrt{6}}|\zeta_3|), \frac{1}{2\sqrt{3}}|\zeta_3|, \frac{2}{3\sqrt{6}}|\zeta_2|, \frac{4}{7\sqrt{6}}|\zeta_2| + \frac{3}{14\sqrt{3}}|\zeta_3|, \frac{1}{3\sqrt{2}}(|\zeta_1| + \frac{1}{\sqrt{3}}|\zeta_2|) \right\}$.

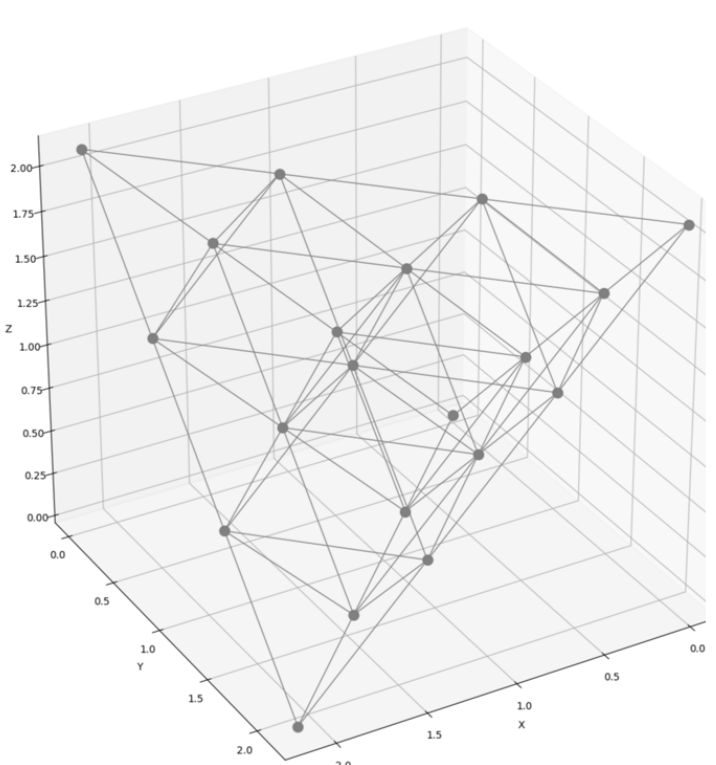
W_{HCP} ist ein *hexagonaler Doppelpyramidenstumpf*, für den gilt

$$|W_{\text{HCP}}|^{-2/3} \int_{\partial^* W_{\text{HCP}}} \phi_{\text{HCP}}(v) d\mathcal{H}^2 = 3 \cdot 2^{2/3} \cdot 65^{1/3}.$$

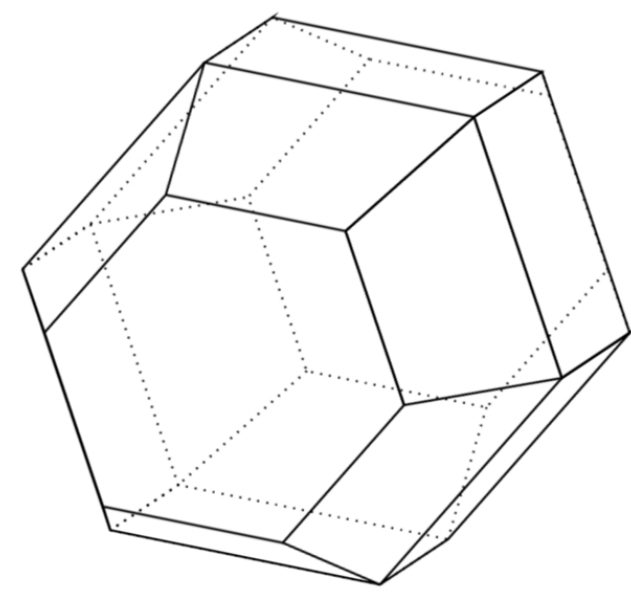
FCC-Wulff-Kristall



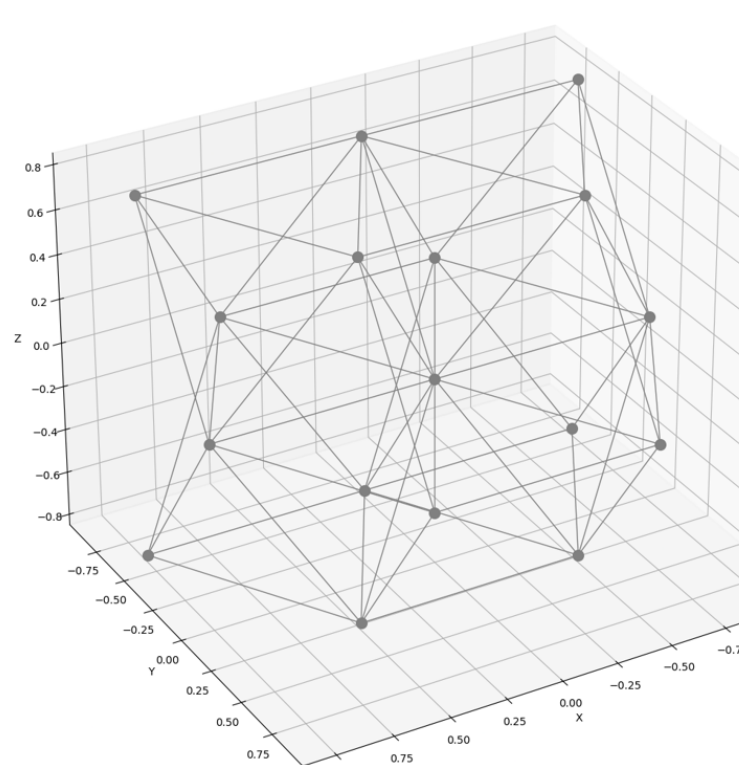
FCC-Gitter



HCP-Wulff-Kristall



HCP-Gitter



Beweis des Haupttheorems

Ziel: Beweis der Γ -Konvergenz des diskreten Energie-Funktionsals und Nachweis, dass der FCC-Wulff-Kristall asymptotisch energetisch optimal ist.

1. Zulässige Punktmenge: Periodische Mengen $\Sigma \subset \mathbb{R}^3$, mit folgenden Bedingungen:

(L1) Mindestabstand: $\|x - y\| \geq r > 0$ für $x \neq y \in \Sigma$.

(L2) Dichtheit: Jede Kugel $B_R(x)$ enthält mindestens einen Punkt aus Σ .

2. Geometrie der Voronoi-Zellen: Die Voronoi-Zellen $\mathcal{V}(x)$ sind konvexe Polyeder, sie definieren die Nachbarschaft über gemeinsame Zellflächen:

$$\mathcal{NN}(\Sigma) := \{(x, y) \in \Sigma \times \Sigma : \mathcal{H}^{n-1}(\mathcal{V}(x) \cap \mathcal{V}(y)) > 0\}.$$

Wir setzen $\mathcal{NN}(x) = \{y \in \Sigma : (x, y) \in \mathcal{NN}(\Sigma)\}$.

Im FCC-Gitter: $\mathcal{NN}(x) = \mathcal{N}_{\text{FCC}}(x)$.

3. Diskretes Energie-Funktional: Für $X \subset \Sigma_\epsilon$, $A \subset \mathbb{R}^3$ offen:

$$F_\epsilon(X, A) = \frac{1}{2} \sum_{x \in \Sigma_\epsilon \cap A} \sum_{y \in \Sigma_\epsilon} c(x, y) |\chi_X(y) - \chi_X(x)|.$$

Dabei modelliert $c(x, y)$ die Wechselwirkung zwischen Nachbarn.

4. Γ -Konvergenz und Limesfunktional:

$$F_\epsilon \xrightarrow{\Gamma} F_{\text{hom}}(\rho \chi_W) = \int_{\partial^* W} \phi(v) d\mathcal{H}^2,$$

wobei ϕ homogenisierte Oberflächenenergiedichte und W zugehörige Wulff-Menge ist.

Das FCC-Gitter erfüllt die Bedingungen (L1) und (L2); der FCC-Wulff-Kristall minimiert F_{hom} und ist somit asymptotisch energetisch optimal.

Diskrete FCC-Wulff-Kristalle

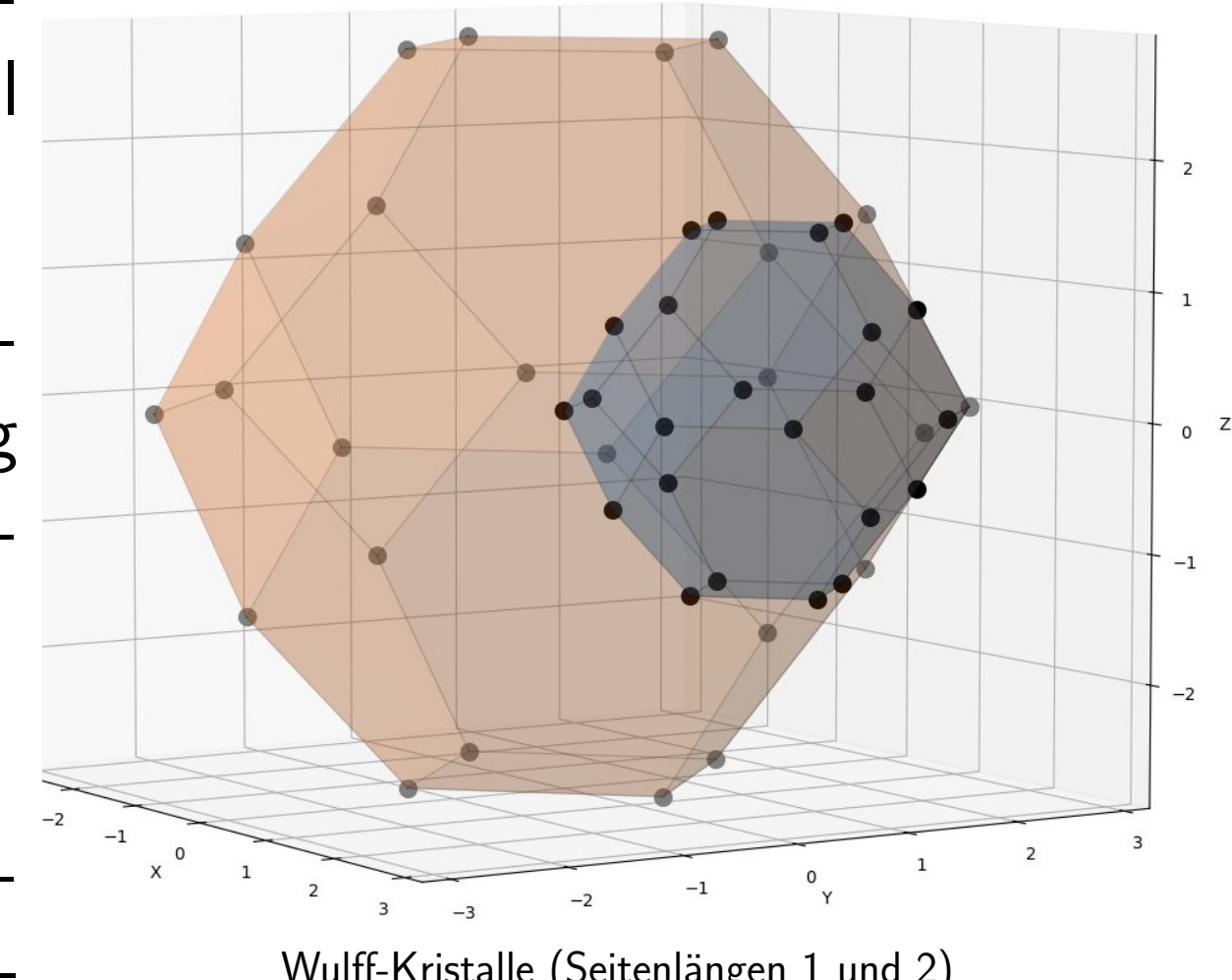
Auch für endliche FCC-Konfigurationen bildet sich dieselbe Oktaederstumpf-Struktur wie im kontinuierlichen Fall. Für Seitenlänge $n \in \mathbb{N}$ umfasst der Kristall

$$a = 16n^3 + 15n^2 + 6n + 1$$

Atome. Diese Zahl ergibt sich durch Schichtanalyse entlang einer Koordinatenachse unter Auswertung der symmetrischen Struktur. Solche diskreten Wulff-Kristalle minimieren das Funktional

$$E_{\mathcal{L}_{\text{FCC}}}(X, \mathbb{R}^3)$$

für gegebene Atomanzahl exakt und liefern die Grundlage für asymptotische Energieschätzungen und Fluktuationsanalysen.



Wulff-Kristalle (Seitenlängen 1 und 2)

Beobachtungen zu Voronoi-Zellen

Für ein periodisches Gitter $\mathcal{L} \subseteq \mathbb{R}^2$ definieren wir die **Voronoi-Zellen** $\mathcal{V}(x)$ für jedes $x \in \mathcal{L}$ als

$$\mathcal{V}(x) := \{y \in \mathbb{R}^2 : |x - y| \leq |z - y| \forall z \in \mathcal{L}\}.$$

Dies ist ein konvexes, abgeschlossenes Polyeder unter (L1) und (L2).

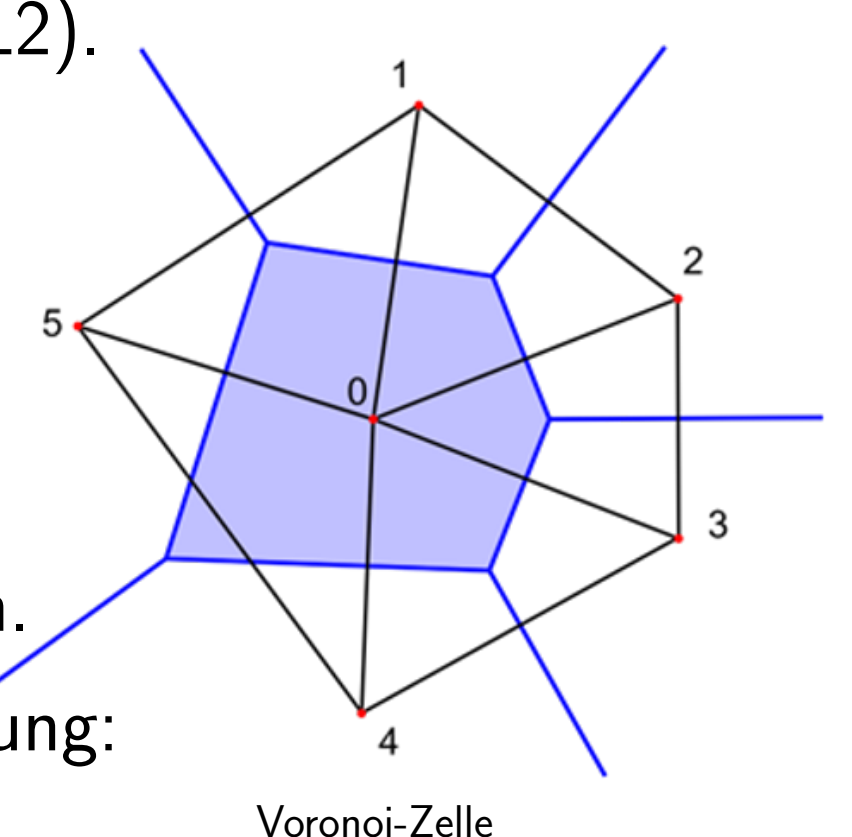
Eigenschaften:

◦ Wenn $\mathcal{L}$ (L1) erfüllt, ist jede Voronoi-Zelle beschränkt.

◦ Wenn $\mathcal{L}$ (L2) erfüllt, ist $\mathcal{V}(x)$ ein Polyeder für alle $x \in \mathcal{L}$.

◦ Wenn $\mathcal{L}$ (L2) erfüllt und wenn $\mathcal{V}(x) \cap \mathcal{V}(y) \neq \emptyset$, dann haben $\mathcal{V}(x)$ und $\mathcal{V}(y)$ entweder eine Ecke oder eine Kante gemeinsam.

◦ Wenn $\mathcal{L}$ (L2) erfüllt, gilt für jedes $x \in \mathcal{L}$ die Äquivalenzbeziehung: $\mathcal{H}^1(\mathcal{V}(x) \cap \partial V) \neq 0 \iff \mathcal{NN}(x) \setminus X \neq \emptyset$.



Voronoi-Zelle

Konsequenzen:

Wenn $\mathcal{L}$ (L1) und (L2) erfüllt, schneidet $\mathcal{V}(x)$ für jedes $x \in \mathcal{L}$ nur endlich viele andere Voronoi-Zellen.

Literatur:

[1] M. Cicalese, L. Kreutz, G. P. Leonardi: *Emergence of Wulff-Crystals from Atomistic Systems on the FCC and HCP Lattices*. Communications in Mathematical Physics, 402 (2023), 2931–2978. DOI: 10.1007/s00220-023-04788-5