

准晶

吴晋渊 18307110155

1 准晶概述

准晶的发现可以追溯到Shechtman等报道的快速冷却的Al-Mn合金的衍射图样中观察到的正二十面体对称性^[13]。正二十面体对称性包含一个 C_5 对称轴，而不可能有一个晶格具有这种类型的对称性——它不在晶体允许的32种点群中^[9]。

2 准晶相变的金斯堡-朗道理论

本节将以文献^[1]为例，介绍准晶相变的金斯堡-朗道理论。我们采用金斯堡-朗道理论的标准处理方法，假定系统的状态可以使用一个空间中的连续、平滑的序参量描述，系统的行为可以使用一个仅仅关于序参量的自由能完整描述，通过对称性写下自由能的形式，并分析自由能中各参数变动时系统是否发生对称性自发破缺，以及发生后系统基态的性质。虽然金斯堡-朗道理论通常是用于处理二级相变的，但是如果序参量在两相交界处变化足够平缓，从而能够保证系统在相变点附近的行为仍然可以使用。使用金斯堡-朗道理论处理固液相变已经成为常见的方法^[7, 15]。事实上，对有明确、不连续的两相交界的一级相变，基于金斯堡-朗道理论的相场方法^[11]也常常在数值模拟中被使用，以避免显式追踪相边界，节约计算资源^[2]。

考虑一个具有平移不变性和（连续）旋转不变性的液体。液体结晶属于结构相变，故序参量大体上是密度。对一个最一般的系统，序参量选取是否正确、系统自由能是否还依赖于序参量以外的（无法直接从系统的哈密顿量出发获得序参量），但对液体，将自由能写成密度的一个泛函已经属于常规操作^[6, 14]。通常的液体的低能状态是均匀的，而无论是晶体还是准晶依照定义密度分布都不是完全均匀的，如果特定条件下能够形成准晶，那么准晶态必定相较其它状态在某种意义上更加稳定，即系统自由能最低的状态将不再是密度处处为常数的状态。因此可以将密度的 $\mathbf{q} \neq 0$ 的傅里叶分量 $\rho(\mathbf{q})$ 视作结晶的序参量。根据涉及的波矢的个数，液体的自由能的展开式子形如下式：

$$F[\rho] = \sum_{\text{all } \mathbf{q}'\text{'s}} r \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} + u (\rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}})^2 + w \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{p}} \rho_{-\mathbf{p}} + v_3 \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3} \delta^3(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \\ + v_4 \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3} \rho_{\mathbf{q}_4} \delta^3(\sum_i \mathbf{q}_i) + v_5 \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3} \rho_{\mathbf{q}_4} \rho_{\mathbf{q}_5} \delta^3(\sum_i \mathbf{q}_i) + \dots, \quad (1)$$

其中的 δ 函数保证了理论的空间平移不变性；空间旋转不变性保证了系数仅仅依赖于 \mathbf{q}_i 的模长。据此自由能可以计算 $\rho(\mathbf{r})$ 的期望值。如果发现出现非零的 $\langle \rho(\mathbf{q}) \rangle$ 意味着出现对称性自发破缺，有某种序形成。不同种类的序会贡献不同形式的项到 $\rho(\mathbf{r})$ 中。例如，一个完美的层列液晶序会贡献一个单独的

$$\rho_{\text{nematic}} = \rho(\mathbf{q})(e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i\theta} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\theta}) + \rho(2\mathbf{q})(e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i\theta'} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\theta'}) + \dots, \quad (2)$$

项，它在一个方向上有连续平移对称性破缺，但是在其它方向上连续平移对称性仍然保持（见图1）。如果我们只考虑系统的长程行为，可以截断高次谐波。使用 $\rho(\mathbf{q})$ 的语言，就是

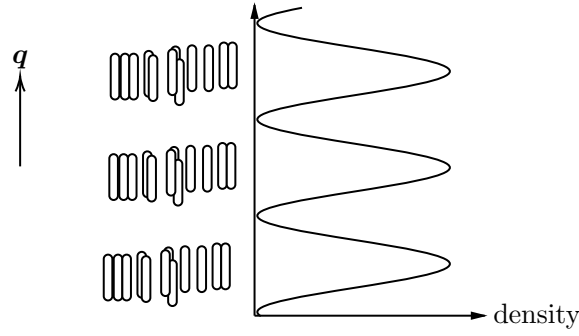


图 1: 层状液晶的密度分布: 一个方向上出现了空间平移对称性破缺, 从而有一个波矢, 但是其它方向上密度仍然是大体上均匀的

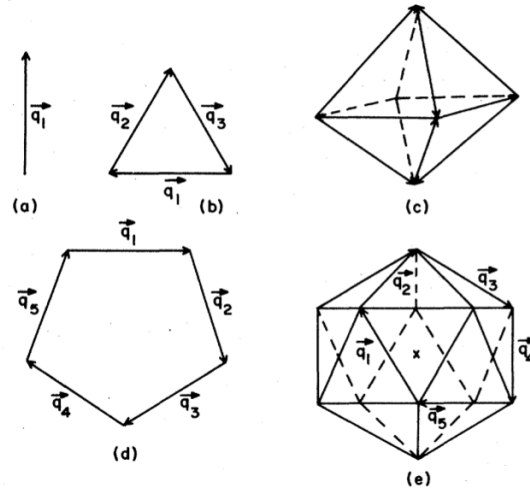


图 2: 文献^[1]中的图1, 不同序的密度的非零傅里叶分量的波矢。(a) 简单的层状液晶, (b) 三棱柱状液晶, (c) 体心立方晶格, 具有正八面体对称性, 图中标出了六个独立的波矢方向, (d) 五棱柱状液晶, 在 z 方向上没有破缺平移对称性, 但是在 xy 平面上构成彭罗斯镶嵌(e) 正二十面体对称性的准晶

由液晶序贡献的那部分密度中有 $\rho(\mathbf{q}) = \text{phase factor} \times \rho(-\mathbf{q})$, 其中 \mathbf{q} 方向取为液晶分子的指向, 长度取为 $2\pi n/L$, 因为液晶仍然保留了 C_2 对称性。这里 θ 因子来自液晶序可以整体平移这一事实。类似的, 一个保留了 C_3 对称性的序中 $\rho(\mathbf{q}_1)$, $\rho(\mathbf{q}_2)$, $\rho(\mathbf{q}_3)$ 这三个量也只应该相差一个相因子, 其中 \mathbf{q}_2 是 \mathbf{q}_1 绕着指定的轴旋转 120° 得到的矢量, \mathbf{q}_3 是 \mathbf{q}_1 绕着同一个轴旋转 240° 得到的; $\rho(\mathbf{q}_1)$, $\rho(\mathbf{q}_2)$, $\rho(\mathbf{q}_3)$ 这三个量的相位因子来自序中原子的平移, 它们相差的相位因子则表明了 C_3 序的晶格常数。因此, 通过观察 $\rho(\mathbf{q})$ 的不同成分可以辨认出体系中的不同序。

容易看出, 由于(1)中各项都有 δ 函数, 只有对称性匹配的序才能对(1)中的特定一项有贡献。以下为简便起见, 我们考虑一个液体, 在其中 v_4 不重要, 只有 v_3 和 v_5 项是重要的。显然, 如果某种序中能够找到三个波矢和为零的傅里叶分量, 那么这个序会对 v_3 项有贡献, 否则就没有贡献。一个体心立方晶格 (bcc) 的点群是 O_h , 从而其对称性和正八面体完全相同; 空间群在波矢上的作用仅有点群操作有非平庸的效果, 因此一个bcc序对密度的贡献

中，所有的波矢都可以放在一个正八面体的棱上，即

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}_i \text{ in octahedron edge}} \frac{\rho}{\sqrt{6}} \cos(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) + \dots, \quad (3)$$

其中 \dots 指的是bcc格点的内部结构导致的高次谐波，此处略去；一个正八面体有12条棱，但是为了保证空间倒转对称性，我们需要让正对的两条棱上的波矢符号相反，因此只要求和6条棱；这里我们已经将 \mathbf{q}_i 和 $-\mathbf{q}_i$ 项的贡献加了起来，并且做了正确的归一化。计算得到最低的自由能为

$$(F_3)_{\min} = -\frac{2\rho^3 v_3}{3\sqrt{6}}. \quad (4)$$

另一种对 v_3 项有贡献的序是截面为三角形的棒状液晶，但是由于一个正八面体中有更多首尾相连构成三角形的波矢，一般来说这种棒状液晶不如bcc稳定。

类似的， v_5 项只能由一个波矢中有五个波矢能够首尾相连成五边形的序“激活”，如具有 C_5 对称性的序。注意这个序不是周期的，因为五个波矢不可公度，但是既然我们是在讨论平滑化的密度，没有周期性毫无影响。一种可能的序是截面为五边形的棱柱状液晶，在 z 轴上是比较连续的，但是在 xy 平面上是非周期性密铺，其波矢结构如图2(d)，密度为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^5 \frac{\rho}{\sqrt{5}} \cos(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i), \quad (5)$$

其自由能的极小值为

$$(F_5)_{\min} = -\frac{v_5}{25\sqrt{5}}\rho^5. \quad (6)$$

还有一个更加结构更加复杂的序能够同时激活 v_3 项和 v_5 项：波矢结构为图2(e)中的正二十面体的准晶。可以看到，图2(e)中的波矢既能够形成首尾相连的三角形，也能够形成首尾相连的五边形，因此对 v_3 项和 v_5 项都有贡献。与前述两个序类似，可以计算出这种准晶序的最低的自由能是

$$(F_3 + F_5)_{\min} = -\frac{2\rho^3 v_3}{75\sqrt{15}} - \frac{2\rho^5 v_5}{3\sqrt{15}}. \quad (7)$$

比较(4)，(6)和(7)，可以发现(7)总是低于(6)，即准晶序总是比五棱柱液晶序稳定，但是(4)和(7)的大小关系在 v_3 和 v_5 值没有给定时是不能确定的。因此，调节 v_3 和 v_5 项，可以让正二十面体对称性的准晶序和正八面体对称性的bcc晶体序互相转化。

综上所述，我们可以看到，在结晶过程的金斯堡-朗道理论描述中，准晶序除了对称性和晶体序不同以外，其它没有任何不同；没有什么对称性上条件要求(1)中不能出现 v_5 之类的项，而有这种项出现，准晶序就能够产生。因此，在特定的参数下，准晶序出现是稳定且非常自然的。事实上，基于常见的刻画电中性粒子间相互作用的兰纳德-琼斯势进行的平衡态蒙特卡洛模拟表明，一个简单的二成分系统的平衡态就是十重旋转对称的准晶（如图3所示），而且甚至不是彭罗斯结构的^[17]。

3 准晶的生长

在说明了理论上确实可以存在稳定的准晶序之后，我们讨论准晶生长的动力学过程。对动力学过程的研究是非常重要的，因为实际的凝聚态系统中充斥着各种亚稳态和寿命较长的瞬态^[5]，一些诸如玻璃化的重要物理现象本质上就是动力学的^[8]。原则上，对结晶的研究完全可以通过分子动力学模拟实现，但由于计算资源的限制，能够模拟的时间和空间

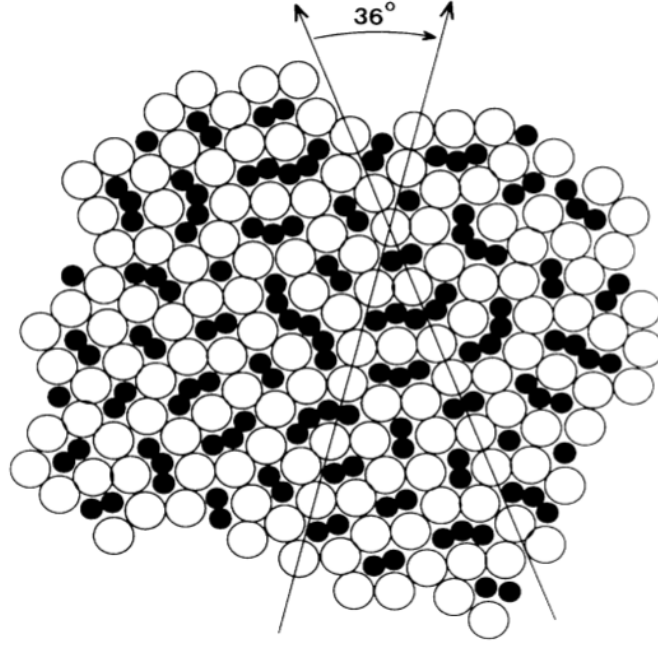


图 3: 文献^[17]中的图1, 二成分体系, 兰纳德-琼斯势, 低能态。注意这里黑色原子和白色原子的位置关系相比彭罗斯镶嵌更加“随意”, 没有明确的镶嵌规则。

尺度都极其受限^[4]。因而, 现实的准晶生长的动力学必定需要一些低能有效模型。动态密度泛函理论是一种常见的理论框架^[5, 16], 其中系统的自由能被写成系统密度的泛函, 形如

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (8)$$

其中

$$F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{ \ln [\rho(\mathbf{r}) \Lambda^d] - 1 \} \quad (9)$$

为理想气体的自由能密度泛函, 而

$$F_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

为外界势场和密度的耦合, 而

$$\begin{aligned} F_{\text{ex}}/k_B T = & \int d\mathbf{x} \{ \rho(\mathbf{r}) \ln [\rho(\mathbf{r})/\rho_l] - \delta\rho(\mathbf{r}) \} \\ & - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n d\mathbf{r}_i \delta\rho(\mathbf{r}_i) C_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \quad (11)$$

为液体内相互作用引入的修正, 其中 $\delta\rho(\mathbf{r})$ 为 $\rho(\mathbf{r})$ 偏离平衡密度的多少, 而 C_n 为 n 点关联函数。这三项中的参数可以第一性原理地获得。在假定系统过阻尼、阻尼相比其它动力学过程明显很多, 以及动态的系统状态仍然可以完全使用密度刻画 (而忽略流量等其它物理量) 后, 可以证明密度的运动方程为^[5, 16]

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}, t) = \gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\rho(\mathbf{r}, t) \nabla \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (12)$$

这是一个非线性的方程, 通常称为动态密度泛函理论 (dynamic density functional theory, DDFT), 解之可获得结晶过程^[10], 但仍然耗费较多计算资源。前一节介绍的金斯堡-朗道

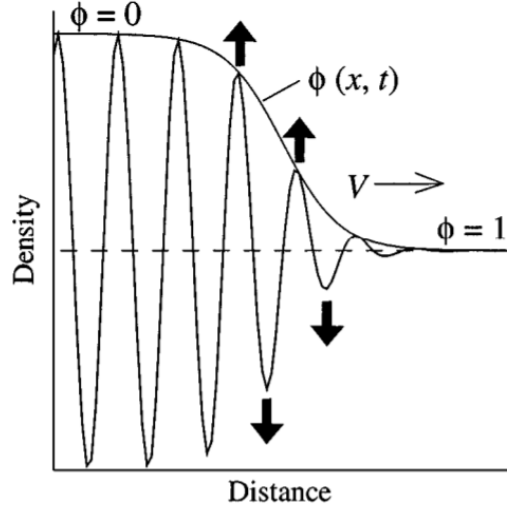


图 4: 相场的物理解释, 来自文献^[2]中的图1, 其中 $\phi(x)$ 为相场

理论在唯象地引入动力学之后可以更加高效地模拟结晶, 称为相场模型, 已经在材料科学中取得了广泛应用, 但一般的相场模型通常直接将周期性的密度场平滑化 (如见图4) 到看不清其晶格结构, 即假定晶相内部完全是均匀各向同性的, 这会遗漏弹性各向异性、晶向等信息。一种兼顾计算简单和物理图像完整的理论是相场晶体 (phase field crystal, PFC) 方法, 它可以从动力学经典密度泛函理论严格推导出, 且已经在结晶研究中取得了很大成果^[5,16]。

我们采用动力学方程^[16] 我们考虑^[12]导出, 用于一个第一性原理的结晶过程的静态密度泛函理论,

引入 ∇^4 项的好处在于, 此时^[3]

4 准晶中的电子态

到目前为止, 我们都只是在讨论准晶的结构, 而将电子视为提供原子间等效相互作用的中间媒介。但正如传统固体物理中, 晶格为库仑相互作用电子气提供了周期性背景一样, 准晶为电子提供了由不可公度的频率成分构成的非周期性背景。准晶中的电子态因此值得特别讨论。

5 结论

参考文献

- [1] Per Bak. Symmetry, stability, and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals. *Phys. Rev. B*, 32:5764–5772, Nov 1985.
- [2] William J Boettinger, James A Warren, Christoph Beckermann, and Alain Karma. Phase-field simulation of solidification. *Annual review of materials research*, 32(1):163–194, 2002.

- [3] K. R. Elder and Martin Grant. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals. *Phys. Rev. E*, 70:051605, Nov 2004.
- [4] K. R. Elder, Mark Katakowski, Mikko Haataja, and Martin Grant. Modeling elasticity in crystal growth. *Phys. Rev. Lett.*, 88:245701, Jun 2002.
- [5] K. R. Elder, Nikolas Provatas, Joel Berry, Peter Stefanovic, and Martin Grant. Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 75:064107, Feb 2007.
- [6] Robert Evans, Martin Oettel, Roland Roth, and Gerhard Kahl. New developments in classical density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(24):240401, apr 2016.
- [7] Mauro Fabrizio. Ice-water and liquid-vapor phase transitions by a ginzburg-landau model. *Journal of Mathematical Physics*, 49:102902–102902, 10 2008.
- [8] Liesbeth M. C. Janssen. Mode-coupling theory of the glass transition: A primer. *Frontiers in Physics*, 6, Oct 2018.
- [9] D F Johnston. Group theory in solid state physics. *Reports on Progress in Physics*, 23(1):66–153, jan 1960.
- [10] T. Neuhaus, A. Härtel, M. Marechal, M. Schmiedeberg, and H. Löwen. Density functional theory of heterogeneous crystallization. *The European Physical Journal Special Topics*, 223(3):373–387, feb 2014.
- [11] Nikolas Provatas and Ken Elder. *Phase-field methods in materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff. First-principles order-parameter theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 19:2775–2794, Mar 1979.
- [13] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951–1953, Nov 1984.
- [14] Michael te Vrugt, Hartmut Löwen, and Raphael Wittkowski. Classical dynamical density functional theory: from fundamentals to applications. *Advances in Physics*, 69(2):121–247, Apr 2020.
- [15] Gyula I. Tóth and Nikolas Provatas. Advanced ginzburg-landau theory of freezing: A density-functional approach. *Phys. Rev. B*, 90:104101, Sep 2014.
- [16] Sven van Teeffelen, Rainer Backofen, Axel Voigt, and Hartmut Löwen. Derivation of the phase-field-crystal model for colloidal solidification. *Physical Review E*, 79(5), May 2009.
- [17] Michael Widom, Katherine J. Strandburg, and Robert H. Swendsen. Quasicrystal equilibrium state. *Phys. Rev. Lett.*, 58:706–709, Feb 1987.