

三模晶体相场模型的数值模拟

——计算物理课程报告

姓名: 肖添宁

学号: SA22234036

摘要

本文首先复现出文章 [Phys.Rev.Lett.111,035501(2013)] 的结果, 即采用傅里叶半隐式算法模拟得到三模晶体相场模型在二维空间当中的所有五种布拉菲格子及其复式格子; 在此基础上, 增加薄膜-衬底耦合项, 尝试研究外场对晶体结构的影响。

目录

1 引言	2
2 模型推导与离散化	2
2.1 模型推导	2
2.2 离散化	4
3 程序设计与结果分析	5
3.1 程序设计	5
3.2 数值结果	8
3.2.1 无外场的情况	8
3.2.2 有外场的情况	18
4 总结	21

1 引言

二维晶体对于设计和研究具有新颖性能的结构和功能材料具有重要意义，一直以来都是实验和理论计算当中关注的重点。在众多的计算模拟方法当中，对于复杂晶体结构的模拟，晶体相场法 [1-3] 具有一定的优势，其通过原子密度场的自由能泛函，发展出了兼具原子尺度和扩散时间尺度的连续场模型。该模型结合傅里叶半隐式算法可以高效地模拟晶体生长的非平衡态到平衡态的动力学，以及微观组织结构的演化过程。

2 模型推导与离散化

本章首先从经典密度泛函出发 [2]，推导出晶体相场自由能的一般形式，展现出晶体相场法的可扩展性；其次根据结构因子确定两点直相关函数的具体形式，得到三模晶体相场的自由能；之后将自由能代入演化方程，并进行离散化得到迭代式，为数值计算做准备。

2.1 模型推导

经典密度泛函的观点在于将局域原子密度 $\rho(\vec{r})$ 作为场分布函数，考察体系的自由能 F 关于局域原子密度的泛函 $F[\rho(\vec{r})]$ 。一般来说，默认原子具有非相对论的色散关系，从而总能量可以写为动能项和势能项之和：

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (1)$$

由此类比到自由能泛函，也可以将之分成功能项和相互作用项两部分：

$$F[\rho(\vec{r})] = F_{id}[\rho(\vec{r})] + F_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

(i) 对于动能项 $F_{id}[\rho(\vec{r})]$ 而言，根据自由粒子的动能可以得到粒子配分函数 Z_1 ：

$$Z_1 = \sum \omega_1 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \approx \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

由于动量是连续变化的，因而将粒子配分函数近似为积分形式。考虑到粒子的全同性，自由能与粒子配分函数的关系如下：

$$F_{id} = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N! \quad (4)$$

其中 N 为总粒子数。利用 Stirling 近似 $\ln N! \approx N \ln N - N$, 得到:

$$F_{id}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} k_B T [\rho(\vec{r}) \ln(\rho(\vec{r}) \lambda_T^3) - \rho(\vec{r})] \quad (5)$$

其中 $\rho(\vec{r})$ 为原子密度, 由于体系原子数守恒, 因而满足关系 $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$; 而 $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ 为德布罗意热波长, 描述原子的波动性质。通常, 定义动能项化学势 μ^{id} 为动能项自由能的泛函导数:

$$\mu^{id} = \frac{\delta F_{id}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = k_B T \ln(\rho(\vec{r}) \lambda_T^3) \quad (6)$$

请注意, 一般来说, 对于积分泛函

$$F[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f(\vec{r}, \rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots, \nabla^n \rho(\vec{r}))$$

其泛函导数计算如下:

$$\frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \sum_{i=0}^n (-1)^i \cdot \nabla^i \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla^i \rho} \right) \quad (7)$$

之后, 可以定义平均密度 $\rho_0(\vec{r}) = \rho_0 = Const.$, 再利用动能项化学势 μ^{id} 对热波长 λ_T 进行替代, 从而在 (5) 式的基础上, 动能项自由能 $F_{id}[\rho(\vec{r})]$ 最终写为:

$$F_{id}[\rho(\vec{r})] = k_B T \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \ln \left(\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0} \right) + K_B T \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left[\frac{\mu_0^{id}}{k_B T} - 1 \right] \quad (8)$$

(ii) 处理相互作用一直以来是多体问题的核心和困难所在, 晶体生长的体系也是如此。对于相互作用项 $F_{ex}[\rho(\vec{r})]$ 而言, 这里采用微扰展开的办法进行。首先, 将 m 点直相关函数定义为相互作用自由能的 m 阶泛函导数 [4]:

$$C^{(m)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_m; [\rho]) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\delta^m F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_m)} \quad (9)$$

通常取两点直相关函数 ($m = 2$), 令 $\Delta \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_0$, 在平均密度 ρ_0 处进行展开得到:

$$\begin{aligned} F_{ex}[\rho(\vec{r})] &\approx F_{ex}[\rho_0] - k_B T \int d\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) C^{(1)}(\vec{r}; \rho) \\ &\quad - \frac{k_B T}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta \rho(\vec{r}) C^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; \rho_0) \Delta \rho(\vec{r}') \end{aligned} \quad (10)$$

与动能项类似，可以定义相互作用项化学式 μ^{ex} :

$$\mu^{ex} = \frac{\delta F_{ex}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = -k_B T C^{(1)}(\vec{r}; \rho) \quad (11)$$

由此，相互作用项自由能可以写为：

$$\begin{aligned} F_{ex}[\rho(\vec{r})] &\approx F_{ex}[\rho_0] + \int d\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) \mu_0^{ex} - \frac{k_B T}{2} \\ &\quad \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta \rho(\vec{r}) C^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; \rho_0) \Delta \rho(\vec{r}') \end{aligned} \quad (12)$$

(iii) 综上，将 (8) 式与 (12) 式相加得到总的自由能，定义 $\Delta F = F[\rho(\vec{r})] - F[\rho_0]$ ，以及平滑化的密度场 $n(\vec{r}) = \frac{\Delta \rho(\vec{r})}{\rho_0}$ ，并令平均化学势 $\mu_0 = \mu_0^{id} + \mu_0^{ex} = 0$ ，最终得到：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{k_B T} &= \rho_0 \int d\vec{r} \{ [1 + n(\vec{r})] \ln(1 + n(\vec{r})) - n(\vec{r}) \} \\ &\quad - \frac{\rho_0^2}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) C^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; \rho_0) n(\vec{r}') \end{aligned} \quad (13)$$

将上式的动能部分进行展开，取到 4 阶；相互作用项在倒空间构造三模多项式 $C^{(2)}(\vec{q}) = \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 - q^2)^2 + b_i]$ ，以拟合结构因子的前三个峰 [1]，并加入外场 V ，密度 $n(\vec{r})$ 场无量纲化为 $\psi(\vec{r})$ ，整理得到 [3]：

$$F[\psi(\vec{r})] = \int d\vec{r} \left\{ \frac{\psi}{2} \left(r + \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 + \nabla^2)^2 + b_i] \right) \psi - \frac{\tau \psi^3}{3} + \frac{\psi^4}{4} + V \psi \right\} \quad (14)$$

通过分析可知，式中 r 的物理意义为过冷度，其正比于 $T_{melt} - T$ ； Q 与晶格最近邻的倒格矢的比例有关； b 与 λ 为调整结构的因子； τ 为各向异性因子，通常设为 0。此外，从以上的一系列推导可知， ψ 的大小表明原子密度与平均原子密度的相对大小，故允许其出现负值，即表明此处的原子密度小于平均原子密度。

2.2 离散化

晶体相场中原子密度是守恒的，故根据连续性方程 $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\nabla \vec{J}$ 以及流方程 $\vec{J} = -M \nabla \frac{\delta F}{\delta \psi}$ ，其中 M 为迁移率，将之通过标度化吸收到时间 t 当中，得到：

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F[\psi]}{\delta \psi} \quad (15)$$

并对标度化之后的 $\psi(\vec{r})$ 场进行时间演化，其目的是使自由能趋于最小的稳定值，由此获得不同的晶体相貌。之后，利用 (7) 式对 (14) 式求泛函导数得到：

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \left\{ \left(r + \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 + \nabla^2)^2 + b_i] \right) \psi - \tau \psi^2 + \psi^3 + V \right\} \quad (16)$$

为了提高计算迭代的效率，考虑在倒空间中进行演化，利用傅里叶变换 $\mathcal{F}[\nabla^n \psi(\vec{r})] = (i\vec{q})^n \hat{\psi}(\vec{q})$ 的性质，同时对两边进行傅里叶变换得到：

$$\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = -q^2 \left\{ \left(r + \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 - q^2)^2 + b_i] \right) \hat{\psi} - \tau \hat{\psi}^2 + \hat{\psi}^3 + \hat{V} \right\} \quad (17)$$

采用傅里叶半隐式算法 [5]，即线性项取显式，非线性项取隐式，离散化为：

$$\frac{\hat{\psi}_{n+1} - \hat{\psi}_n}{\Delta t} = -q^2 \left\{ \left(r + \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 - q^2)^2 + b_i] \right) \hat{\psi}_{n+1} - \tau \hat{\psi}_n^2 + \hat{\psi}_n^3 + \hat{V} \right\} \quad (18)$$

整理得到迭代方程：

$$\hat{\psi}_{n+1} = \frac{\hat{\psi}_n + \Delta t \cdot q^2 (\tau \hat{\psi}_n^2 - \hat{\psi}_n^3 - \hat{V})}{1 + q^2 \Delta t \left(r + \lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 - q^2)^2 + b_i] \right)} \quad (19)$$

3 程序设计与结果分析

本章主要分为两部分，第一部分主要介绍程序模拟的设计原理和参数设定；第二部分主要对程序模拟的结果进行分析和讨论。

3.1 程序设计

如图 1 所示，程序框架图清晰地展示了程序流程和输出结果。其中橙色部分表示输入或输出模块，蓝色部分表示主程序模块，绿色部分表示测量模块，箭头表示数据的流向。下面将详细介绍不同模块。

(i) 输入模块，主要分为系统参数和自由能参数两部分。系统参数主要有空间步长 (dx, dy) 、时间步长 dt 以及空间大小 (N_x, N_y) 、时间步数 T ，其描述了所模拟晶体材料的空间精度、时间精度、尺寸大小以及从非平衡态弛豫到平衡态所给予的时间步数，在不特别说明的情况下，时间和空间精度默认取为 $(\frac{\pi}{8}, \frac{\pi}{8}, \frac{1}{10})$ ；如 (14) 式所示，自由能参数主要描述材料被期望具

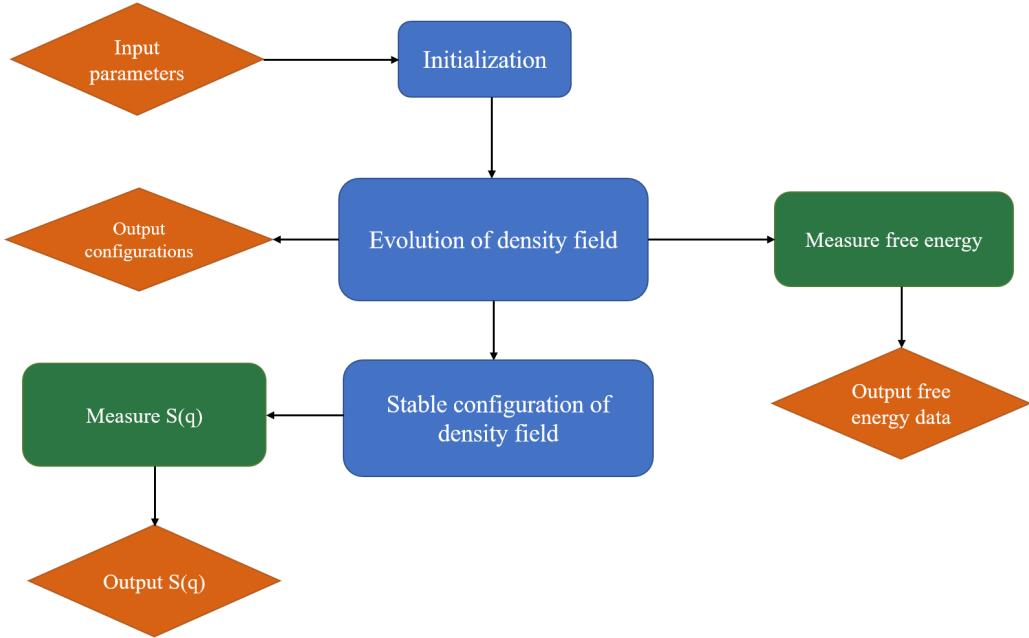


图 1: 程序框架图

备的对称性以及生长所处的环境, 其中描述生长环境的变量有平均密度 ψ_0 、过冷度 r 以及相互作用耦合强度 λ , 为了便于控制其他重要的参量, 我们将之设为 $(\psi_0, r, \lambda) = (-\frac{1}{5}, -\frac{3}{20}, \frac{1}{50})$; 另一方面, 对于对称性参量, 立方项默认取 $\tau = 0$, 而最近邻倒格矢大小 $\{Q_i\}$ 和附加常数 $\{b_i\}$ 与具体模拟的晶格的对称性相关。例如对于三角格子, 其最近邻的三个倒格矢长度之比为 $1 : \sqrt{3} : 2$, 可以令 $(Q_1, Q_2, Q_3) = (1, \sqrt{3}, 2)$. 而附加常数 $\{b_i\}$ 是不同模的权重, 可以作为生成各种晶体形貌的控制变量。

(ii) 主程序模块设计的目的是为了能够利用傅里叶半隐式算法对自由能进行演化, 即(19) 式。在传统的有限差分迭代算法中, 需要对 ψ 进行两个空间维度 (i, j) 和一个时间维度 (n) 的标记再进行演化, 记作 $\psi_n^{i,j}$, 不难想见该迭代过程的时间复杂度是很大的; 由于计算机只能模拟有限大的晶格, 在系统的边界处, 还要添加周期性边界条件以保证演化的正常进行。

事实上, 简单分析可知, 迭代之所以依赖于空间维度, 是因为方程中含有的梯度项 $f(\nabla)$ 需要获取邻近值才能算出梯度值进而决定演化的结果, 那么假设系统本身具有周期不变性, 再对演化方程进行离散傅里叶展开, 进而将所有的梯度项 $f(\nabla)$ 转化为倒空间中的矢量 \vec{q} 所表示的函数 $f(i\vec{q})$, 而密度场 $\psi(\vec{r})$ 也转化为倒空间分量 $\hat{\psi}(\vec{q})$, 由于此时不含梯度项, 故不需要对空间进行差分, 进而避免了两个空间维度的演化, 大大提高了演化迭代的效率。事

实上，该算法将邻近格点的信息已经通过傅里叶变换蕴含在倒空间的场分量当中，因而才避免了空间维度的迭代。

综上，可见程序实现的关键是建立实空间与倒空间的变换关系，设实空间大小为 $N_x \times N_y$ ，那么将 ψ 场进行二维离散傅里叶展开

$$\psi(m, n) = \sum_i^{N_x} \sum_j^{N_y} \hat{\psi}(i, j) e^{i(\varepsilon_i x_m + \eta_j y_n)} \quad (20)$$

其中 m 和 n 为整数，是实空间场的离散标记，而这里的 i 和 j 为倒空间场的离散标记。对上式作用 k 阶 Nabla 算子可以得到

$$\nabla^k \psi(m, n) = [i(\varepsilon_i \hat{e}_x + \eta_j \hat{e}_y)]^k \sum_i^{N_x} \sum_j^{N_y} \hat{\psi}(i, j) e^{i(\varepsilon_i x_m + \eta_j y_n)} \quad (21)$$

注意， \hat{e}_x 和 \hat{e}_y 为二维实空间的基矢量。当 k 为偶数时，其内积会变为标量，例如， $k = 2$ 时，有

$$[i(\varepsilon_i \hat{e}_x + \eta_j \hat{e}_y)]^2 = -(\varepsilon_i^2 + \eta_j^2) = -q^2 \quad (22)$$

其中 $\varepsilon_i = \frac{2\pi i}{N_x dx}$, $\eta_j = \frac{2\pi j}{N_y dy}$ 为倒空间的坐标，相当于 q_x 与 q_y ，因而平方和记为 q^2 . 据此，我们就可以利用实空间的参数来构建倒空间的参数，并利用 (19) 式对密度场进行演化了。

(iii) 对于测量模块以及输出，主要测量的有自由能和结构因子 $S(q)$ 两部分。首先，自由能的测量需要在密度场的演化过程中进行，以便记录自由能随时间迭代步数的变化情况。为了获取自由能，需要利用 (14) 式对某一时刻的场构型进行计算，然而当中的梯度项过于消耗计算时间，可以利用“密度场演化”模块相同的方法解决。观察 (14) 式，其中梯度项集中在两点相关函数当中，那么可以将自由能写为：

$$F[\psi(\vec{r})] = \int d\vec{r} \left\{ \mathcal{F}^{-1} \left[\lambda \prod_{i=1}^3 [(Q_i^2 - q^2)^2 + b_i] \hat{\psi}(\vec{q}) \right] + \frac{r\psi^2}{2} - \frac{\tau\psi^3}{3} + \frac{\psi^4}{4} + V\psi \right\} \quad (23)$$

由此，即可快速计算场构型对应的自由能。此外，为了获得自由能密度 f ，可以做如下近似（其中 Ω 为实空间面积）

$$F[\psi(\vec{r})] = \int d\vec{r} f \approx \Omega f = N_x N_y dx dy f \quad (24)$$

其次，结构因子的测量是在演化得到最终的晶体形貌之后再进行的。根据晶体衍射原理，衍射结果可以看作是对实空间晶体形貌的傅里叶变换，因而直接通过求出 $|\hat{\psi}(\vec{q})|^2$ 先得

到衍射图。衍射图是矢量 $\vec{q} = (q_x, q_y)$ 的函数，蕴含着二维的信息，然而结构因子是标量 q 的函数，仅有一维的信息，故需要对衍射图舍弃一部分信息才能得到结构因子。如果场是连续的，那么有

$$S(q) \propto \frac{\int_0^{2\pi} |\hat{\psi}(q, \theta)|^2 d\theta}{2\pi q} \quad (25)$$

即积分掉衍射图的角度变量并做平均。然而，实际的程序当中，场是离散的，因而结构因子应当为

$$S(q) \propto \frac{\sum_i^n |\hat{\psi}(q_i)|^2}{n} \quad (26)$$

其中设与原点距离相同的矩阵元素有 n 个，将之平均计算即可。

3.2 数值结果

首先考虑无外场的情况，即 $V = 0$. 通过调节参数 $\{Q_i\}$ 和 $\{b_i\}$ ，得到二维空间五种布拉菲格子的构型；其次，固定 $\{Q_1, Q_2, Q_3\} = \{1, \sqrt{3}, 2\}$ ，即三角格子的对称性，绘制相图，并分析各个相的特点。之后，进行竞争形核的数值模拟。最后，将之前的计算结果导入到势能 V 当中，模拟三角格子和蜂窝格子作为衬底对表面晶体结构的影响。

3.2.1 无外场的情况

我们取 $N_x = N_y = 128$ 的空间大小，调整参数 $\{Q_i\}$ 和 $\{b_i\}$ ，得到如图 2 的五种布拉菲格子，参数设置整理于表 1。

$\{Q_i\}$	$\{b_i\}$	phase.	FIG
(1, $\sqrt{3}$, 2)	(0, 0.00, -0.05)	简单斜方	(a)
(1, $\sqrt{3}$, 2.2)	(0, 0.01, 0.01)	简单长方	(b)
(1.35, 1.75, 2.2)	(0, 0.01, 0.01)	中心长方	(c)
(1, $\sqrt{3}$, 2)	(0, -0.40, -0.05)	简单三角	(d)
(1, $\sqrt{2}$, 2)	(0, -0.30, 0.00)	简单正方	(e)

表 1: 二维空间五种布拉菲格子的参数设置

下面，我们将固定 $(Q_1, Q_2, Q_3) = (1, \sqrt{3}, 2)$ 研究三角对称性下相图。为了简便起见令 $b_1 = 0$ ，那么剩余的自由参数只有 b_2, b_3 ，由此调节参数 b_2 与 b_3 ，并以 $0.01\psi_0$ 的随机噪声

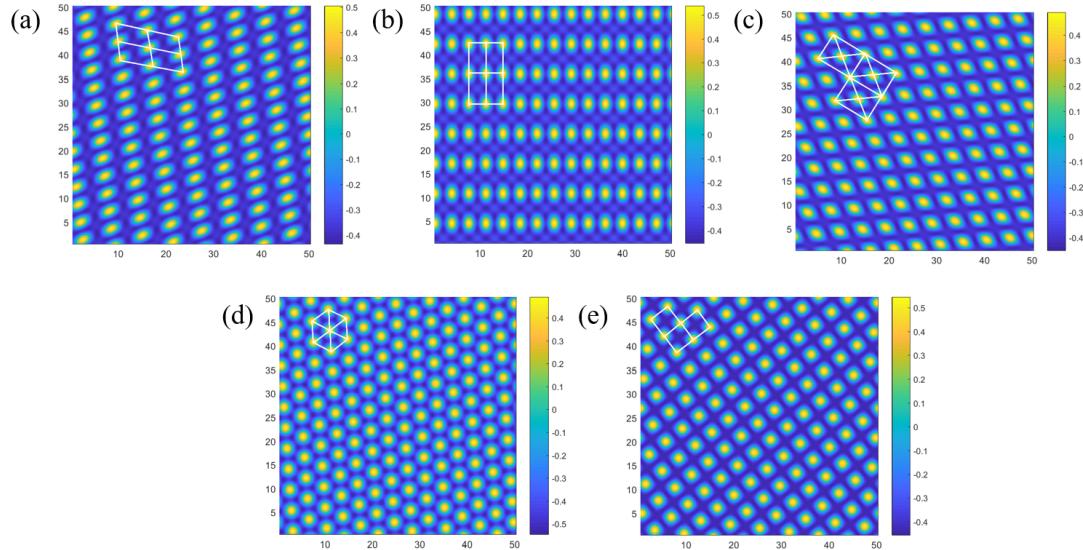


图 2: 二维空间五种布拉菲格子

施加在均匀 ψ_0 密度场上作为初始条件，进行场构型的演化，最终根据 b_2, b_3 绘制相应的相图。我们得到的形貌结构有：蜂窝相 (Hon)、二聚相 (Dim)、矩形相 (Rec)、笼状相 (Kag)、三角相 (Tri)。下面我们将对相图绘制的细节进行介绍，之后对这五种相进行简要的分析。

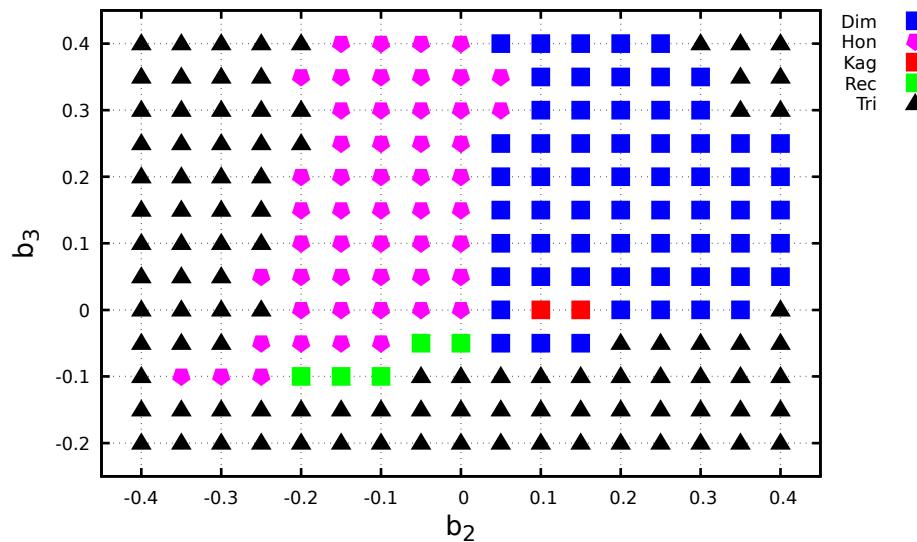


图 3: 三角格子倒格矢下的相图

如图 3 所示，我们取 $N_x = N_y = 128$ 的空间大小，在 $b_2 \in [-0.4, 0.4], b_3 \in [-0.2, 0.4]$ 区域内以 0.05 的精度进行采点绘制相图，并假设演化结果在 20000 步内达到平衡相，然后判断晶体形貌所属的种类。由于初始条件含有随机噪声，因而在两相交界点会出现不同的演化结果，根据最小自由能原理，我们通过比较不同形貌的自由能密度，选取自由能最小的形貌作为相图的计算结果。

之所以采用这种方法绘制相图，是因为原始方式需要预先知道晶体形貌的解析式，接着根据化学势相等来确定相图中不同相的边界，然而由于复式格子等结构难以写出解析式，因而这种方法对于三模晶体相场是十分困难的，故采取了扫点计算的方法。

下面将依次分析该相图当中的五个相，并给予一些理论当中的例子，说明其重要性。

(i) 蜂窝相 (Hon)

我们选取 $(b_2, b_3) = (-0.10, 0.10)$ 作为蜂窝结构的代表点。如图 4 所示，其中黑色曲线表示自由能随方程演化不断下降的过程，不难发现，蜂窝相的自由能演化曲线在起步阶段有一个小平台，到达 500 步左右，迅速下降并到达另一个较为平缓的平台，之后在 8000 步附近，又开始迅速下降并最终稳定在 0.344 附近，形成稳定的蜂窝状结构。

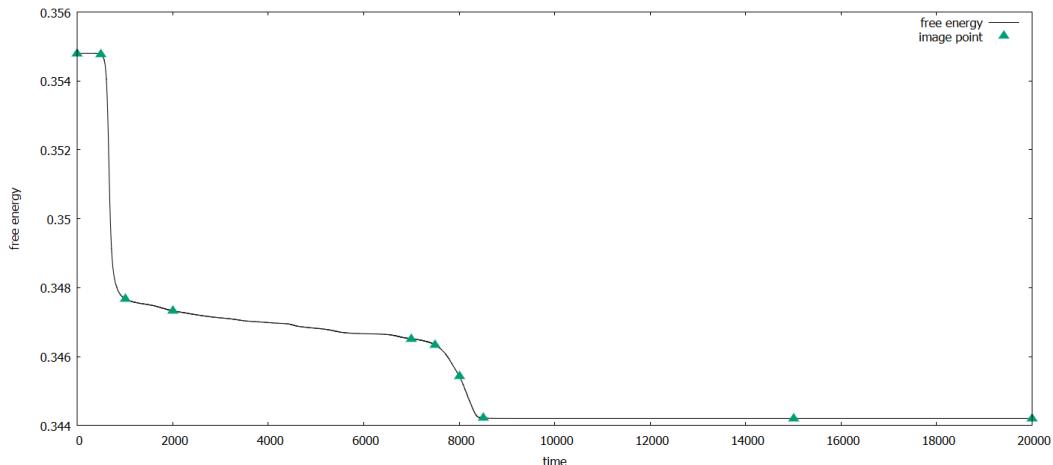


图 4: 蜂窝相自由能演化曲线

自由能的迅速下降，通常是材料结构和形貌突变的体现，因而我们截取了图 4 中绿三角所标记点位的材料形貌，并依次绘制如图 5 所示。可以看到，初始时刻 $T = 1$ 原子密度杂乱无章，这正是初始条件为随机噪声而导致的；到了 $T = 500$ 开始出原子聚集的形貌， $T = 1000$ 之后，逐渐开始形成三角相的晶格结构，而这正对应着图 4 当中自由能的第一次迅速下降；在 $T = 7500$ 之后，三角相当中逐渐出现蜂窝相，并形成完整的蜂窝状结构，

而这正对应图 4 当中自由能的第二次迅速下降；最终在 $T = 8500$ 左右，蜂窝结构基本形成，进入平稳演化阶段，在 $T = 20000$ 的图中，我们用白色实线清晰地勾勒出了 3 个蜂窝状晶格。

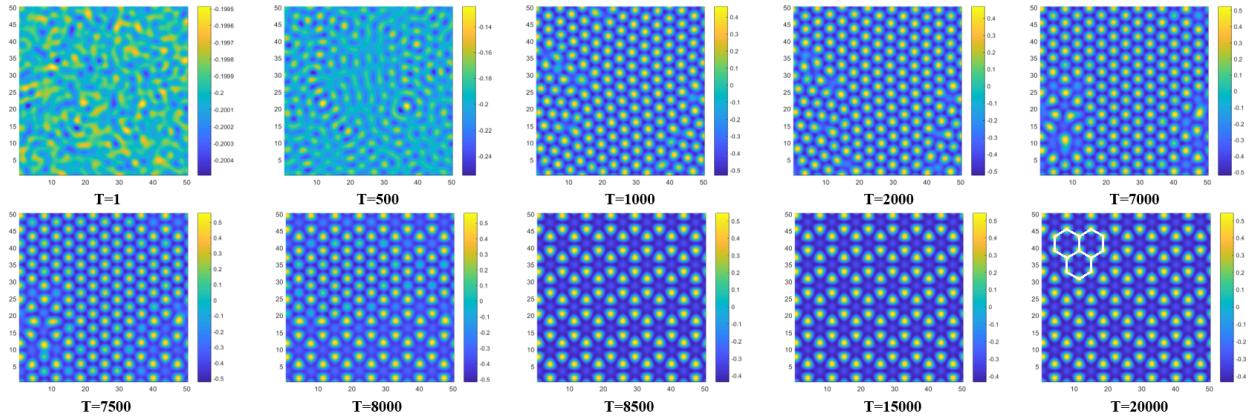


图 5: 蜂窝相形貌演化图

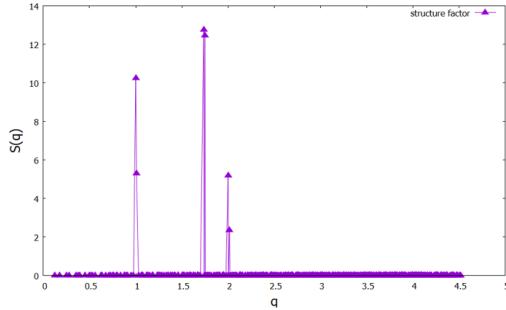


图 6: 蜂窝相结构因子

之后，我们对所演化的形貌进行衍射分析，选取图 5 当中 $T = 20000$ 时的结果，通过做傅里叶变换，得到如图 6 对应的结构因子。图中很明显的观察到三个峰，这便是三模晶体相场中“三模”的体现，也正是具有三个峰，该模型能够模拟相比“单模”和“双模”更加丰富的晶体结构和形貌演化。对于蜂窝相的模拟而言，根据结构因子可知，其需要较强的第二峰和较弱的第三峰，而这是“单模”和“双模”所不具备的。

(ii) 二聚相 (Dim)

我们选取 $(b_2, b_3) = (0.05, 0.10)$ 作为二聚结构的代表点。如图 7 所示，自由能开始先出现一个小平台，到 $T = 500$ 左右迅速下降，之后开始缓慢下降，直到 $T = 12000$ 趋于稳定值 0.351 附近，形成稳定的形貌。

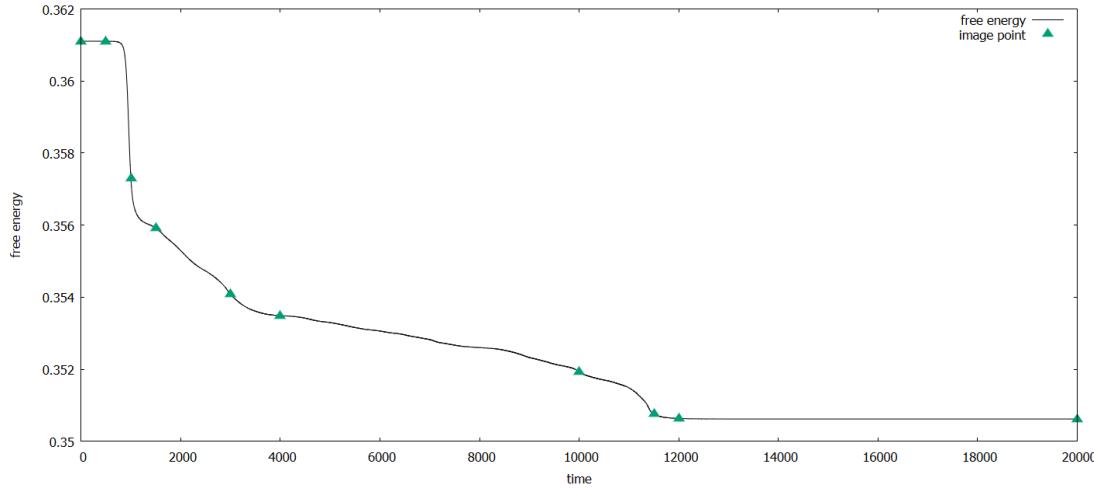


图 7: 二聚相自由能演化曲线

如图 8 所示，我们截取了图 7 当中绿色三角部分的原子密度场以展现自由能演化中晶体形貌的变化。可以看出， $T = 500$ 到 $T = 1500$ 阶段逐渐形成了三角结构，而这对自由能演化曲线的迅速下降；之后从 $T = 3000$ 开始，逐渐形成了蜂窝状的结构，这可能是因为在图 3 中二聚相的代表点与蜂窝相区域接近导致的，不过在随后的演化过程中，二聚相的自由能更低，因而逐渐形成了稳定的二聚相，并在 $T = 12000$ 处达到稳定。

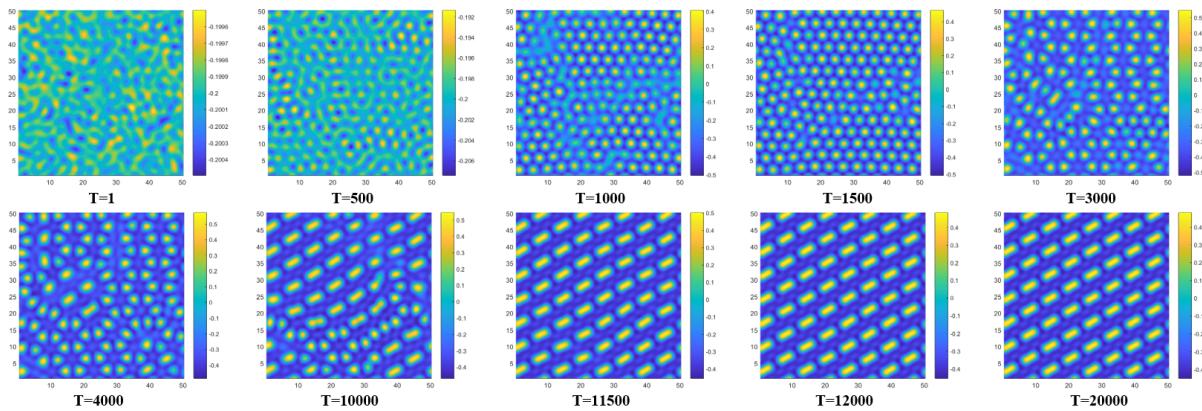


图 8: 二聚相形貌演化图

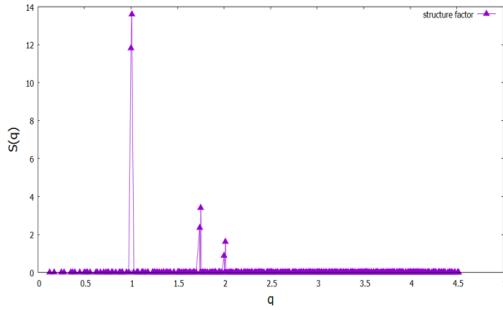


图 9: 二聚相结构因子

随后我们绘制了结构因子，第一峰的强度远大于第二和第三峰，这一点可以通过与三角相对比来理解，如图 9 所示，表示三角相的结构因子基本展现为单峰结构，而当二聚相的后两个峰忽略不计时，也就与三角相一致了，对应到实空间，即二聚相逐渐凝聚为单原子时，就变成了三角相。这从另一个角度说明了二聚相结构因子第二峰和第三峰的重要性，正是因为有第二峰和第三峰的存在，即使它们相比第一峰小很多，但也足以决定二聚相的形成。

(iii) 矩形相 (Rec)

我们选取 $(b_2, b_3) = (0.00, -0.05)$ 作为矩形结构的代表点。如图 10 所示，与之前类似，开始时自由能出现小平台，之后迅速下降，再缓慢下降，最后达到稳定值，即 0.345 左右。在 $T = 11000$ 时，基本形成稳定形貌。

如图 11 所示，我们与之前一样，截取了图 10 中绿色三角的原子密度形貌。可以看到，原子密度出现三角相的晶体结构之后，先是像 $T = 4000$ 那样，形成了许多原子缺陷结构，如图 3-3 所示，这可能与代表点所处位置附近有多个相有关，导致多相竞争形核；随着演化的进行，两边开始整齐排布矩形相，中间则出现二聚相，说明这时竞争形核还在继续；当 $T = 10500$ 时，矩形相结构基本形成，并且自由能也到达最低值逐渐趋于稳定；最终， $T = 20000$ 时形成完美的矩形结构，我们用白色实线清晰地勾勒出了 4 个矩形晶格的框架。

如图 12 所示，展示了矩形相的结构因子。结构因子显示了矩形相主要由第一峰和第二峰组成，这也说明了二模晶体相场具有模拟矩形相的能力。此外，从图 3 可以看出，矩形相的区域很小，这可能是由于当前自由能参数被设为三角格子倒格矢的缘故，体系难以演化出其他对称性的晶格。理论上，如果将参数 Q_i 设为 $(b_1, b_2, b_3) = (1, 2, \sqrt{5})$ ，则更容易模拟出矩形相。

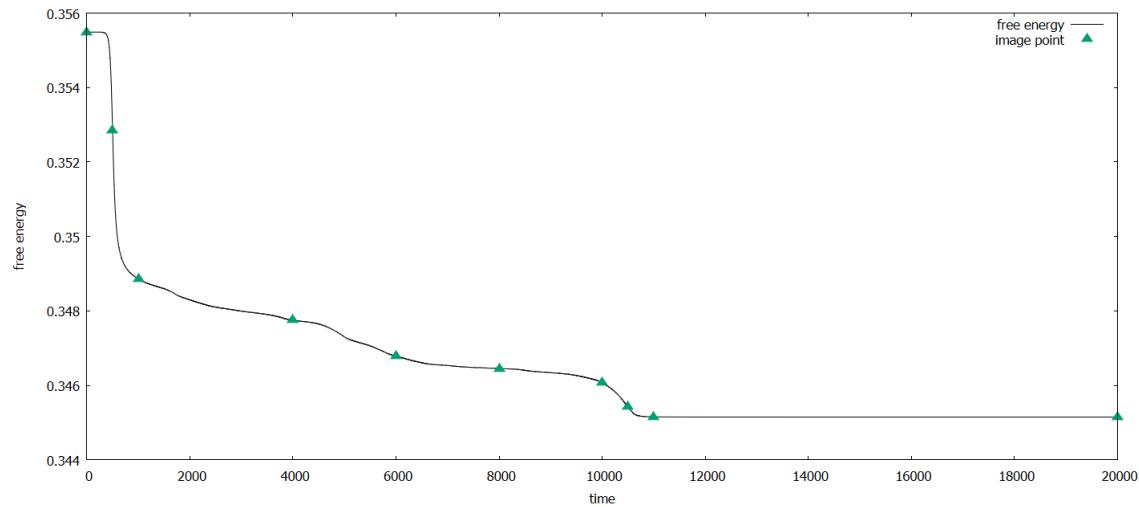


图 10: 矩形相自由能演化曲线

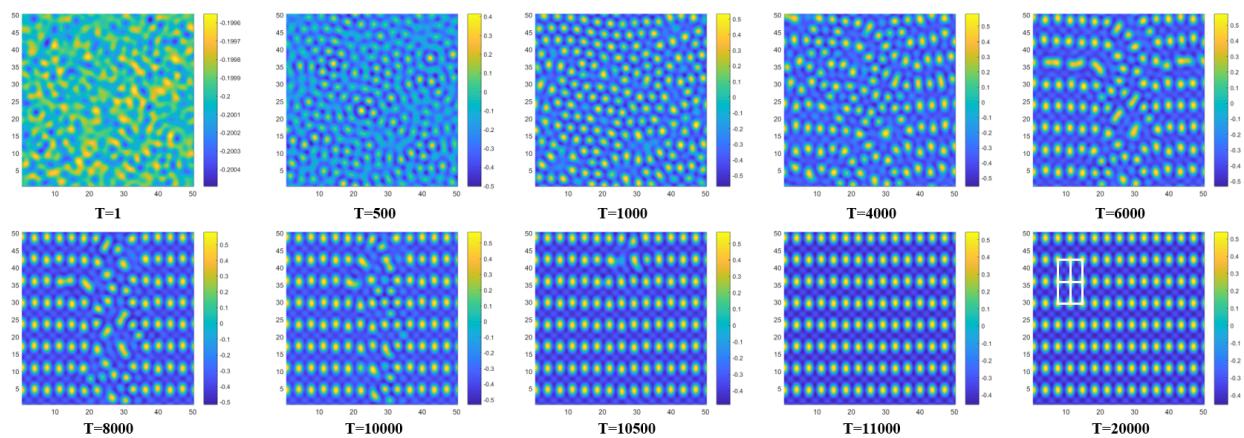


图 11: 矩形相面貌演化图

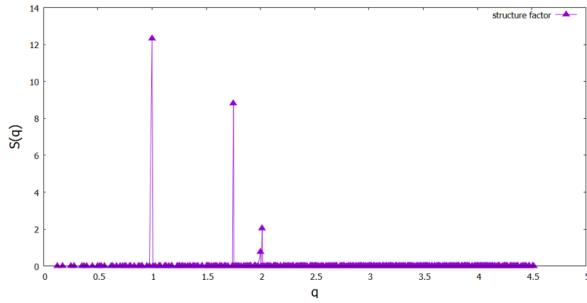


图 12: 矩形相结构因子

(iv) 笼状相 (Kag)

我们选取 $(b_2, b_3) = (0.10, 0.00)$ 作为笼状结构的代表点。如图 13 所示，开始时自由能形成小平台，在 $T = 500$ 之后迅速下降， $T = 1000$ 之后又形成缓慢的小平台，在 $T = 3000$ 之后自由能达到 0.353 左右，并形成稳定的笼状结构。不难发现，在图 3 的相图当中，该结构的区域比矩形相还要小许多，通过分析图 14 的演化面貌不难发现，其与晶体相场当中十分稳定的三角相十分接近，并且三角相的自由能普遍都很低，进而在演化的过程中更容易长出三角相的结构，因而容易被三角形的点位所埋没，进而在相图中的区域十分小。

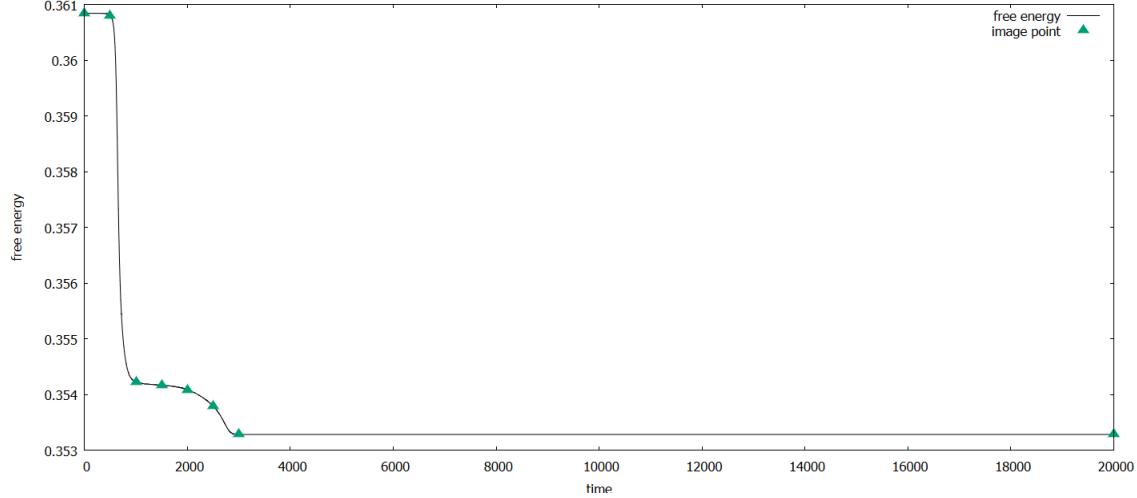


图 13: 笼状相自由能演化曲线

另一方面，可以发现，相比之前三种相结构，笼状结构达到稳定的步数是十分短的，观察图 13 当中 $T = 1000$ 到 $T = 3000$ 的五幅图可以发现，首先形成的三角相通过降低六边

形中心的原子密度，逐渐形成笼状结构，而出来六边形中心的原子，其他位置的原子点位和框架结构都没有发生变化，因而所需的迭代时间很少，这也解释了在晶体相场模型当中，笼状结构和三角结构有着必然的联系，因而也会出现许多有趣的现象。在 $T = 20000$ 的形貌当中，我们用白色实线勾勒出笼状结构的基本框架，其是由三角形和六边形交替组成的复杂结构。

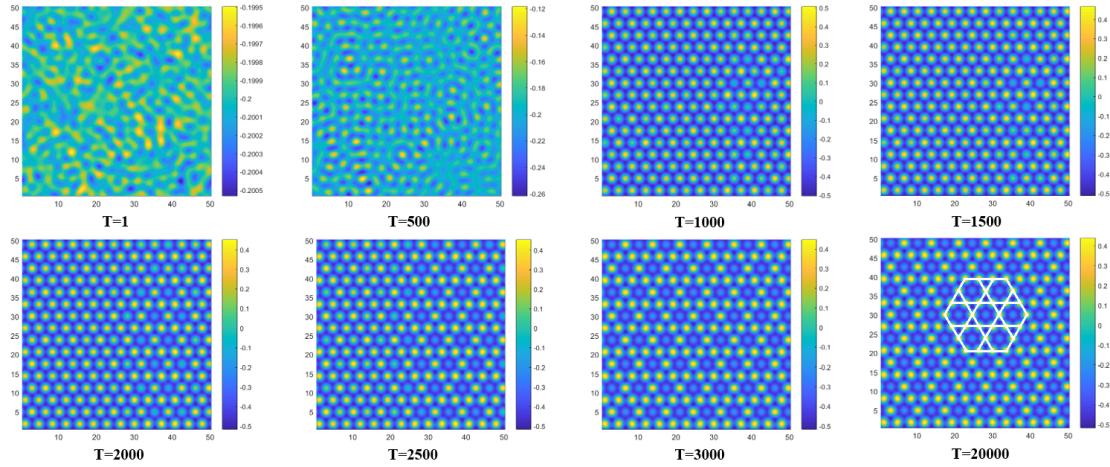


图 14: 笼状相形貌演化图

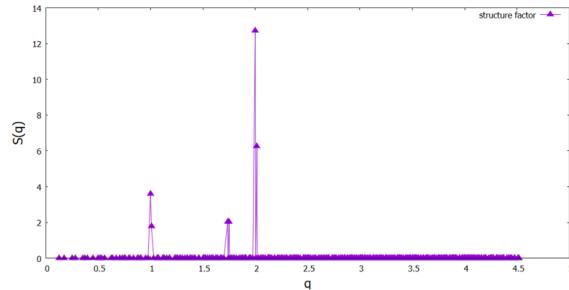


图 15: 笼状相结构因子

通过如图 15 的结构因子，我们确定了这一点，即第三峰要明显高于前两个峰，这说明第三峰在形成笼状结构当中起到了十分重要的作用，也从侧面证明，必须引入多模的晶体相场才有可能模拟多种晶体结构。

最后，我们进行竞争形核的模拟。我们采用 $N_x \times N_y = 514 \times 514$ 的空间大小，自由能参数设置为 $(b_2, b_3) = (-0.10, 0.10)$ ，并在四个角落设置大小为 128×128 的蜂窝相作为晶

核。由于蜂窝状结构的 x 方向和 y 方向的形貌并不等价，因而我们可以将其排布成两种不同阵列，如图 16(a) 和 17(a) 所示。我们取最大迭代步数为 10000，进行演化。

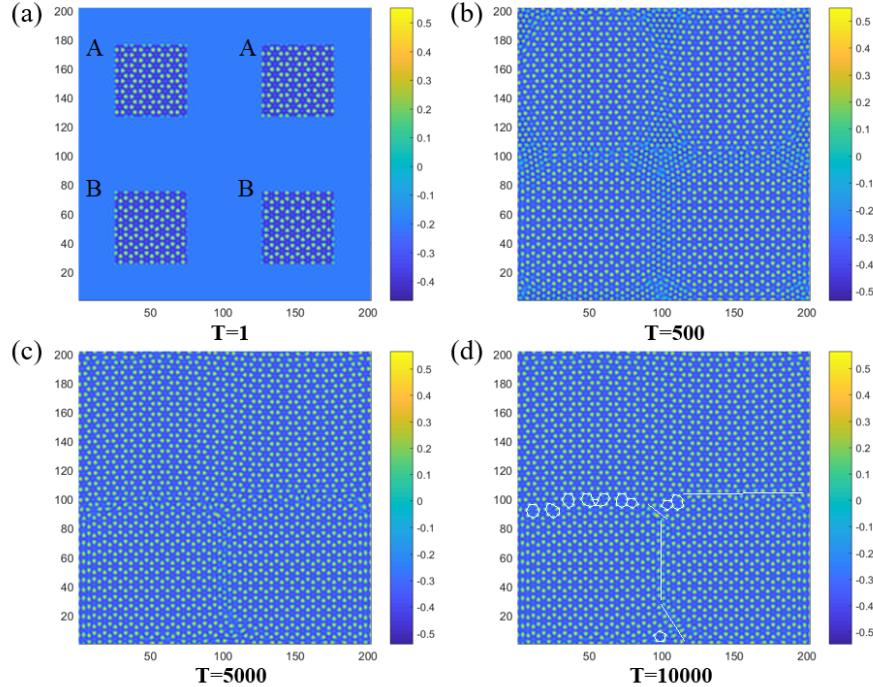


图 16: AABB 型蜂窝状结构竞争形核

如图16所示，我们用 A 和 B 区分两种不等价的蜂窝状结构，并且按照从上到下从左到右的顺序排列为 AABB。在 $T = 500$ 刚开始演化时，四片区域开始向四周生长，仔细观察会发现，上方 AA 的部分有明显的结合效应，即有合并长成更大单晶的趋势，而下方 BB 则呈现对称的结构，并没有相互结合的趋势，而 AA 和 BB 的交界处，由于是两种不等价结构，因而必定会产生晶界缺陷；当 $T = 5000$ 时，上方 AA 已经融合成大的单晶，但在较大尺度上仍然有弯曲的畸变，这可能是受下方不均匀挤压导致的，中间部分的晶界已经形成，而下方的 BB 逐渐产生晶界；最后在 $T = 10000$ 时，由于上方的 AA 已经融合成一体，故呈现“丁”字型缺陷，图中我们用白色实线对缺陷结构做出简单示意和标记。

如图17所示，我们排布了与之前不同的 ABBA 结构的阵列，该阵列使得晶核上下左右都是与之不等价的晶相，因而应当形成晶界。通过演化不难发现，的确，四个晶核最终都形成了晶界，如图 4-6(d) 所示，我们用白色实线标记出了晶界的大致位置和长度。

综上所述，可以看出三模晶体相场模型具备模拟多种晶核生长的非平衡动力学的能力，

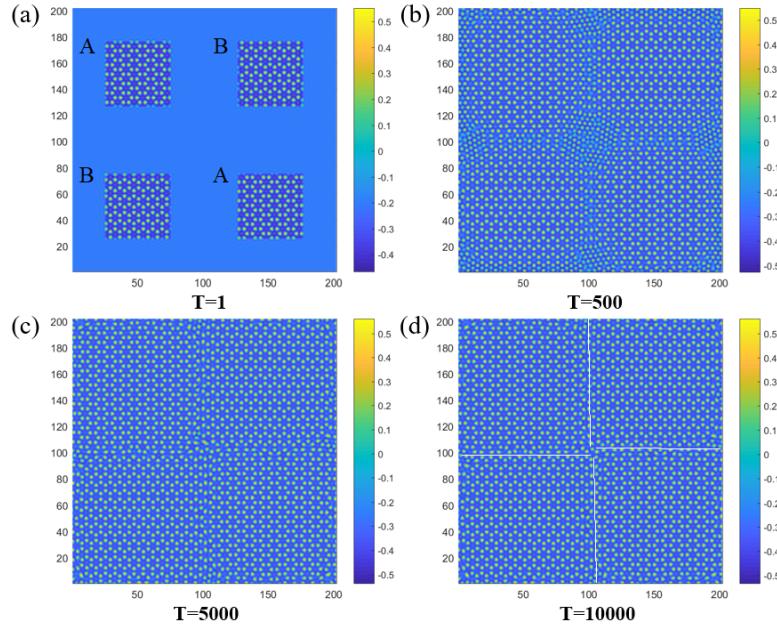


图 17: ABBA 型蜂窝状结构竞争形核

并且所模拟的结果与预期相符合。

3.2.2 有外场的情况

我们选取如图 2(d) 的三角相密度场的演化结果以及图 5 的蜂窝相密度场的演化结果作为衬底。对于自由能参数，我们仍然采取 $(b_2, b_3) = (-0.10, 0.10)$ ，并将大小调整为 $N_x = N_y = 128$ 进行莫尔条纹的模拟和研究。

为了控制衬底和薄膜的耦合强度，我们设 $V = V_0 \psi_{sub}$ 为衬底的势场，其中 ψ_{sub} 为衬底的密度场（本文取三角相或蜂窝相）， V_0 为控制耦合强度的参数。

如图 18(A) 部分所示，在三角晶格的衬底下，我们以 10 为倍数计算了从 $V_0 = 10^{-6}$ 到 $V_0 = 10^{-1}$ 的薄膜-衬底耦合形貌演化，并绘制出薄膜形貌以及薄膜衬底组合起来的莫尔条纹形貌结构。如图，其中 s 为衬底的形貌，f 为薄膜的形貌，m 为叠加形成的莫尔条纹。不难发现，当耦合强度过小时，薄膜仍然长出了相图 3 中应有的蜂窝状结构，并且将其与衬底密度场重合时，形成了明显的莫尔条纹；而当 $V_0 > 10^{-5}$ 时，薄膜则倾向于形成三角相，并且莫尔条纹也呈现出条纹相和反三角相。其中反三角相指本身应该属于三角相原子聚集的地方原子密度低，不属于三角相原子聚集的地方原子密度反而高。

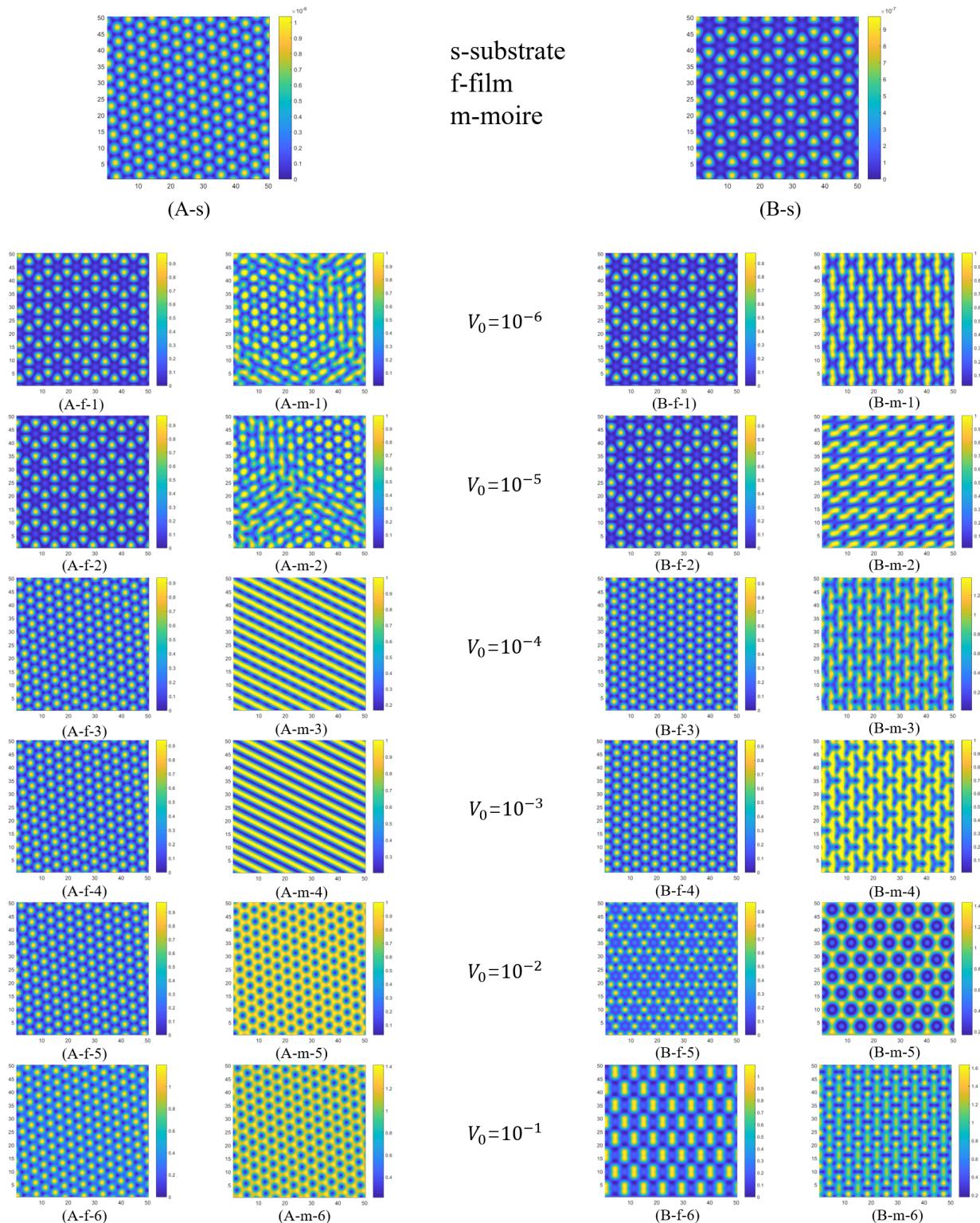


图 18: 三角 (A) 和蜂窝 (B) 衬底上生长的薄膜结构以及莫尔条纹

为了分析其中的机理，我们首先选取图 18(A-m-1) 作为例子进行详细的分析，并将其重新绘制于图 19(a)。另外在 19(b) 当中，我们将三角相衬底的原子标记为黑色实心圆，而将蜂窝状薄膜的原子标记为红色实心圆，由于薄膜在衬底之上，因而我们用红色实心圆去覆盖黑色实心圆。不难发现，除了少量的红圆与黑圆重叠，大部分红圆都与黑圆错开一定的距离，并且红圆与黑圆都在整体上保持着各自的周期性结构，正是这种周期性的保持使得莫尔条纹的形成。

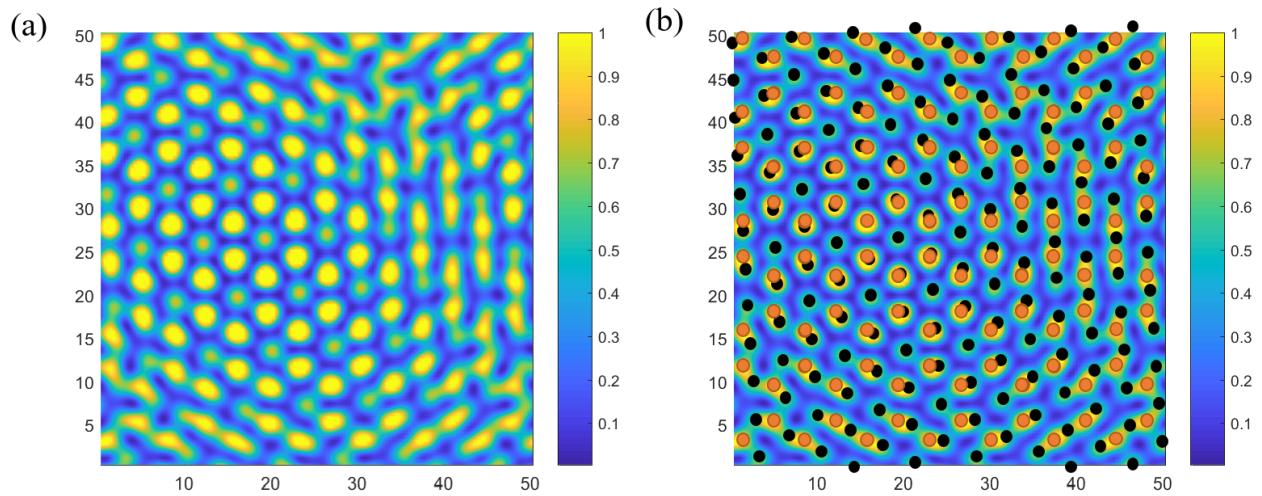


图 19: 莫尔条纹 (A-m-1) 周期单元

半定量上来说，从 (14) 式中的 $V\psi$ 项出发，当红圆与黑圆重合时 V 和 ψ 均处于极大值，因而相乘之后对自由能的贡献也是极大的，因而从自由能最低的角度来考虑，红与黑重合的情况需要尽可能避免；然而另一方面，薄膜需要呈现周期性结构，因而不可避免地会出现重合的情况，但由于 V_0 过小，使得这种重合现象允许发生，因而最终就呈现出如图 19 所示的莫尔条纹的图样。

简单来说，薄膜衬底体系存在两种相互作用，一种是薄膜与衬底的排斥相互作用，使得两者倾向于不重叠；另一种是薄膜保持晶体结构的相互作用，使得在允许少量的重叠下保持薄膜的晶体结构。当 V_0 较小时，薄膜倾向于长成原始相图当中的晶体结构，并在位置上发生扭转或平移使得重叠尽可能少；当 V_0 较大时，少量的重合便会急剧增加自由能，因而重合几乎不允许发生，但薄膜却必须仍然保持晶体结构，因而只有转变成三角相以适应当前的体系。

综上，不难看出在衬底势能和薄膜结构两种相互作用的竞争当中，衬底薄膜体系展现

了丰富多彩的莫尔条纹，并且随着耦合强度的改变，薄膜能够产生不同种类的晶体结构。

4 总结

本文以三模晶体相场模型作为模拟对象，计算了三角对称性下的相图，并分析其形貌特征；之后又计算了其他对称性的形貌，并给出了二维空间五种布拉菲格子的形貌；最后，模拟了薄膜衬底莫尔条纹的形成。将结果简要总结如下：

1. 从经典密度泛函出发，利用实验当中结构因子的测量结果，拟合两点直相关函数，得到了三模晶体相场模型的自由能表达式，并进行离散化，得到迭代式进行程序编写。
2. 通过程序模拟，绘制了不同对称性下的晶体相貌，一方面，得到了二维空间中五种布拉菲格子，说明三模晶体相场具有模拟二维空间所有晶格结构的潜质；另一方面，我们着重研究了三角对称性下的形貌特征，并绘制了相图，通过分析相图中的形貌，可以更好的理解三模晶体相场能够模拟复杂结构的原因。
3. 对于莫尔条纹的模拟，本文采用了三角结构和蜂窝状结构两种衬底，并以三角衬底为主进行研究。通过调节薄膜衬底耦合强度，使得周期性的薄膜生长出不同的形貌，并在较小的耦合强度下，容易形成肉眼可观的莫尔条纹样貌。通过分析可知，这一演化过程的机理，主要是由衬底对薄膜原子的排斥作用与薄膜晶体结构之间的竞争效应决定的。
4. 三模晶体相场模型值得探究的内容还有很多，例如可以研究在四种其他布拉菲格子的对称性下，相图是怎样的；或是将模型拓广到三维，进行三维晶体结构的研究。

参考文献

- [1] K.R. Elder and M. Grant, Phys. Rev. E 70 (2004) p.051605. 111
- [2] K.R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovic, and M. Grant, Phys. Rev. B 75 (2007) p.064107
- [3] S. K. Mkhonta, K. R. Elder, and Z.-F. Huang, Phys. Rev. Lett. 111, 035501 (2013)
- [4] Evans R. Density functionals in the theory of nonuniform fluids Fundamentals of Inhomogeneous Fluids ed D Henderson[J]. 1992,85–175.
- [5] M. Cheng and J. A. Warren, J. Comput. Phys. 227, 6241 (2008)