第二章 晶体相场的相关推导

晶体相场法最初是由流体力学当中的Swift–Hohenberg方程[38]演变而来的，之后由Elder等人[30]发现其可以从经典密度泛函理论近似展开得到，从而赋予了晶体相场法丰富的物理内涵和广阔的应用场景。由于从Swift–Hohenberg出发，阐述晶体相场方程，其物理意义难以与晶体生长的情景相匹配，故本章将从经典密度泛函理论出发，进行晶体相场法的相关推导。

本章的主要思路如下：首先从经典密度泛函出发，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，得到本文所关注的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；最后对振幅晶体相场和衬底势能进行简单的介绍。

2.1晶体相场自由能

经典密度泛函的观点在于将局域原子密度作为场分布函数，考察体系的自由能关于局域原子密度的泛函。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：

由此类比到自由能泛函，也可以将之分成动能项和相互作用项两部分：

下面将分别从动能项和相互作用项两部分讨论晶体相场自由能的形式。

2.1.1动能项自由能

假设体系服从玻尔兹曼分布，根据自由粒子的动能可以得到粒子配分函数：

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：

其中为总粒子数。利用Stirling近似 ，得到：

其中为原子密度，由于体系原子数守恒，因而满足关系；而 为德布罗意热波长，描述原子的波动性质。通常，定义动能项化学势为动能项自由能的泛函导数：

请注意，一般来说，对于式子中的泛函导数，需要利用公式

化为对自由能密度的偏导数形式才能进行计算。但由于(2-6)式过于简单，以至于泛函导数与偏导数是等价的；然而，在后续的推导中将会看到，写出泛函导数的严格数学公式进行计算是必要的。

之后，可以定义平均密度 从而在(2-5)式的基础上，动能项自由能写为：

利用动能项化学势对热波长进行替代，最终得到：

2.1.2相互作用项自由能

处理相互作用一直以来是多体问题的核心和困难所在，晶体生长的体系更是如此。这里采用一种常用办法，即微扰展开。首先，将点直相关函数定义为相互作用自由能的阶泛函导数[36]：

令，并对取到两点直相关函数()，在平均密度处进行展开得到：

与动能项类似，可以定义相互作用项化学式：

由此，相互作用项自由能可以写为：

2.1.3体系总自由能

综上，体系的总自由能可以写作：

为了统一表达化学势和平均密度下的自由能，令：

定义，并令平均化学式，结合(2-10)式，(2-14)式以及(2-15)式和(2-16)式不难得到：

上式即为两点直相关函数的晶体相场法自由能，也是最为常用的形式。此外，由于密度场通常过于尖锐，需要定义无量纲数密度进行平滑处理：

根据上式，将密度场无量纲化，得到自由能的最终形式：

进一步，基于上文类似的推导，我们不难将(2-19)式推广到点直相关函数的多组分系统：

其中表示不同种类的物质，因而 表示不同种类物质之间的相互作用。例如，对于的两点直相关函数的两组分系统，则有3种相互作用，即，而对于的三点直相关函数的两组分系统，则有4种相互作用，即.

2.2晶体相场的直相关函数

直相关函数的确定，需要借助傅里叶变换，故要在倒空间中进行考虑。从实验的角度来说，事实上，直相关函数选取的动机，是出于对实验中结构因子的拟合，这一点在本节将详细说明。

由于我们主要研究单组分的系统，因而直相关函数通常为，虽然涉及个坐标变量，但在各向同性的假设下，可以取的形式，所以事实上独立变量为个，因而对于维空间，其傅里叶展开为：

其中为波矢，带尖帽的为傅里叶分量。将上式代入(2-20)式的相互作用项中，得到：

上式给出了实空间直相关函数与倒空间直相关函数的联系。我们重点关注的是，的二维空间的两点直相关单组分系统：

其中表示逆傅里叶变换。可见，只有确定了的具体形式，才能写出自由能的表达式。而这一点，可以从密度场守恒的演化方程与结构因子的关系阐明[29]。而演化方程的详细讨论，将在下一节进行。由于当前未作标度化，故密度场为，其演化方程为：

其中高斯噪声满足. 设，对(2-24)式进行傅里叶变换得到：

其中，为常数；傅里叶高斯噪声满足. 随时间的演化为：

从而可以计算结果因子：

当体系趋于平衡时，即时有：

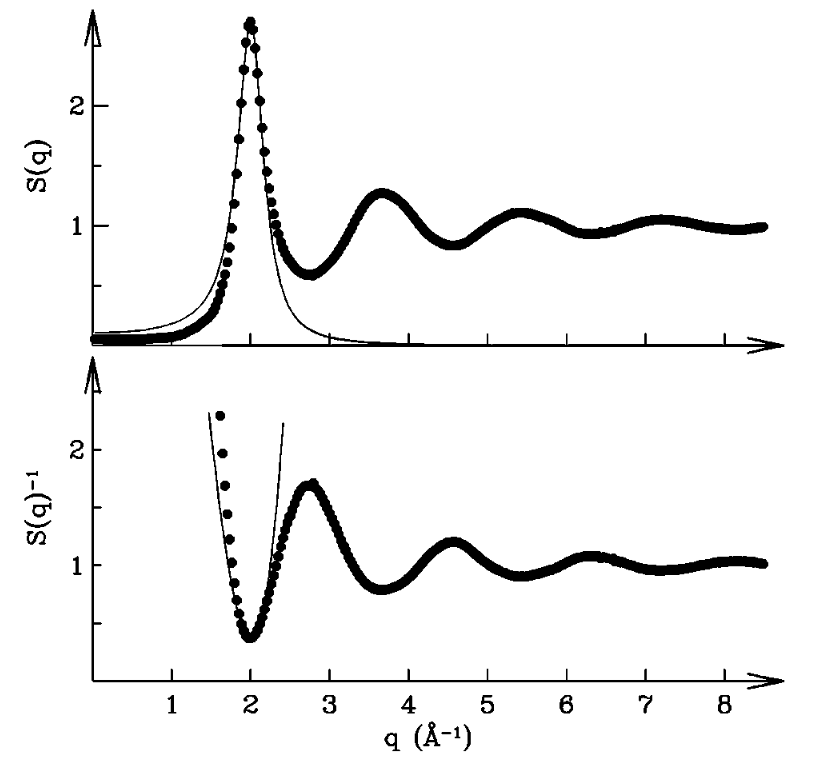


图2-1 结构因子的拟合示意图[29]

由(2-28)式不难看出，倒空间的两点直相关函数与结构因子有着直接的联系，而实验上对液体结构因子的测量如图2-1所示，故最简单的做法就是拟合图中的第一个峰，称为单模的晶体相场。不难构造：

该函数在处取得极值，因而可以作为结构因子第一峰的拟合。拟合与实验结果的对比详见图2-1。

如果按同样的方法，对第二峰，第三峰等个峰进行拟合，则有：

不难验证，这个多项式在处取极值。根据(2-23)式，利用逆傅里叶变换，在实空间下相当于作用在的算符：

如果将(2-19)式自由能中动能项展开到四阶：

综上，可以得到两点直相关函数的模晶体相场的自由能：

并对方程做标度化，消除量纲，将转化为，且转化为，进而得到：

于是，我们便得到了第一章当中的(1-10)式。而通过分析可知[29,30]，式中的物理意义为过冷度，其正比于；与晶格最近邻的倒格矢的比例有关；与为调整结构的因子；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，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。

2.3时间演化与迭代方程

晶体相场中原子密度是守恒的，故根据[37]连续性方程以及流方程，其中为迁移率，将之通过标度化吸收到时间当中，得到：

为了编程方便，相比(2-24)式，在这里我们去掉高斯噪声，并对标度化之后的场进行时间演化，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(2-7)和(2-8)式对(2-34)式求泛函导数得到：

为了提高计算迭代的效率，考虑在倒空间中进行演化，利用傅里叶变换的性质，同时对两边进行傅里叶变换得到：

采用傅里叶半隐式算法[37]，即线性项取显式，非线性项取隐式，离散化为：

整理得到迭代方程：

由于本文主要讨论的是三模的两点直相关函数，即，从而有：

之后的编程设计，主要围绕(2-39)式进行展开。具体内容，将在下一章说明。

2.4 振幅晶体相场

在之前的晶体相场模型中，我们采用原子密度作为序参量，这使得进行迭代计算时，程序的空间步长必须小于原子间距才能有效地分辨原子。因而对于介观尺度的模拟，必须耗费极大的空间计算资源。为了解决这一困难，Goldenfeld等人[39]利用重整化群的思想，积分掉空间上振荡较快的模，保留较慢的模，进而利用振幅代替之前的原子密度作为序参量，构建了兼顾介观尺度和原子分辨率的振幅晶体相场模型。事实上，将晶体相场模型进行粗粒化操作之后，可以等效地看作相场法模型，从而能够更加高效地对枝晶生长等大尺度的行为进行模拟。

为了讨论方便，我们这里采用单模晶体相场进行推导，并且为了与文献的符号保持一致，将单模的自由能书写如下：

其中密度场具有实空间的周期性，故按倒格子振幅展开为：

其中为倒格矢，为某频率下原子密度波振幅，而振幅晶体相场中的振幅，正是将振幅替代原来的密度场而得名。而粗粒化的关键，是认为在一个原胞周期内，振幅的变化非常小，以至于在对一个原胞积分时，可以提出来。

上式是一个非常重要的假设，是晶体相场粗粒化能够进行的关键。

为了使用振幅替代密度场，可以将(2-42)式代入(2-41)式，并在一个原胞内进行积分，再利用三角函数的正交性：

即可得到。其中需要注意的是拉普拉斯算符对密度场的作用：

通常令，而。由此，可以得到动力学方程(2-24)式的振幅展开，即：

代入自由能，最终得到振幅的动力学方程：

其中，，，.

上式对任意晶格都成立，作为一个例子，考虑单模的三角晶格，可以计算，并设，代入得到：

2.5 衬底势能项

若考虑晶体生长时，衬底对体系的影响，则需将衬底对体系自由能的贡献也考虑在内。从而(2-34)式变为[40]：

其中为衬底产生的势能场，通常来说是固定不变的周期性结构，而则会随着时间演化而不断调整，改变原子密度的分布，进而体现衬底对薄膜的相互作用。此外，衬底势能项的加入使得迭代方程变为：

其中需要注意前的负号以及其表示傅里叶变换之后的势能场。对于衬底势能的研究，将在最后一章进行。

2.6本章小结