#### 扩散限制系统生长: 微观模型

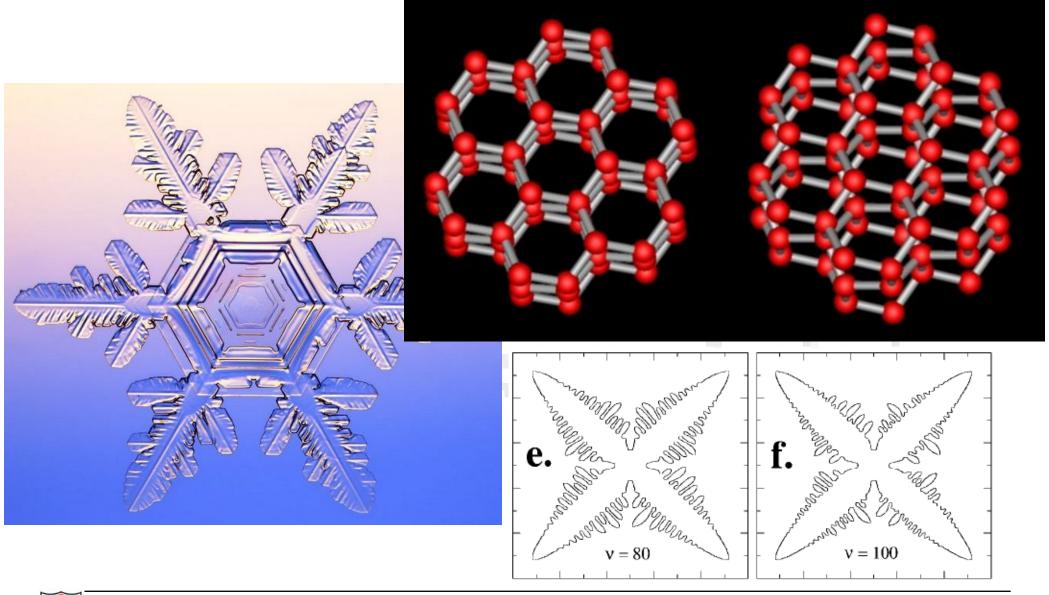
- 模拟生长过程的形态发生,微观上可以利用原子聚集机理,而宏观上采用扩散方程和界面毛细张力的耦合求解。
- 微观模型的主要优点是通过改变微观机制可以很方便地模拟晶体生长的各种过程,包括成核、生长、熔化、扩散等等,缺点是不能给出宏观实验可测的一些物理量,如界面张力,晶体各向异性等。而且微观模型中噪声不可避免。
- 上述一些缺点在宏观连续模型中可以避免,但是宏观模型的严格 求解变得十分困难,甚至不可能。
- 我们从微观分形开始。



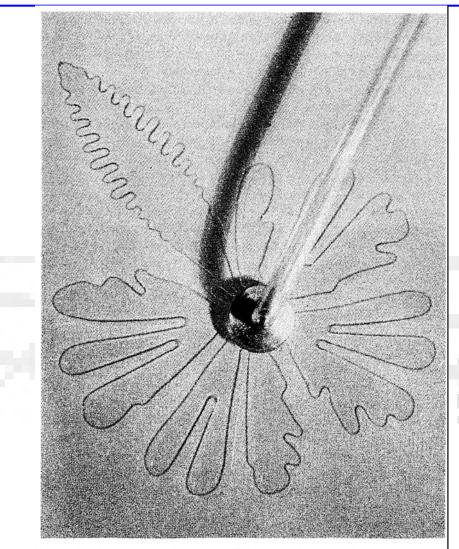
#### DBM模型:噪声与尖端分叉

- 这里DBM称之为dense branching model,基于DLA。
- 这里考虑的DLA是包括界面毛细张力和噪声抑制下的DLA,主要是为了证明DLA机制适合于模拟实际的晶体生长形态和速率选择机制,虽然问题远没有进展。^\_^
- 先看Nittmann和Stanley关于噪声抑制效应的工作。这一工作源 于实际系统中两类不同的生长机理: 枝晶生长和尖端分叉。









**Fig. 3.** Hele-Shaw experiment in which the inviscid fluid enters through a central orifice and forms fingers that move radially outward. One of these fingers has trapped a small bubble at its tip. As a result, it is growing stably at constant speed and is emitting sidebranches. (Photograph courtesy of Y. Couder.)



- 枝晶生长关键的科学问题是由于什么机制使得非常微弱的水分子 排列各向异性能够充分发大到宏观的雪花层次:
- 三岁孩儿都知道什么是雪花,什么是电影中的棉花^\_^
- 对于尖端分叉,以粘性指为例。两种液体界面形态没有什么各向 异性对称性,但尖端分叉不断发生,原因可以理解成两者界面张 力导致一个特征尺度的存在,从而出现尖端分叉。
- 但是如果两液体互溶,那就没有界面张力,但分叉仍然会发生。 问题出现了:是什么因素导致尖端分叉的发生?



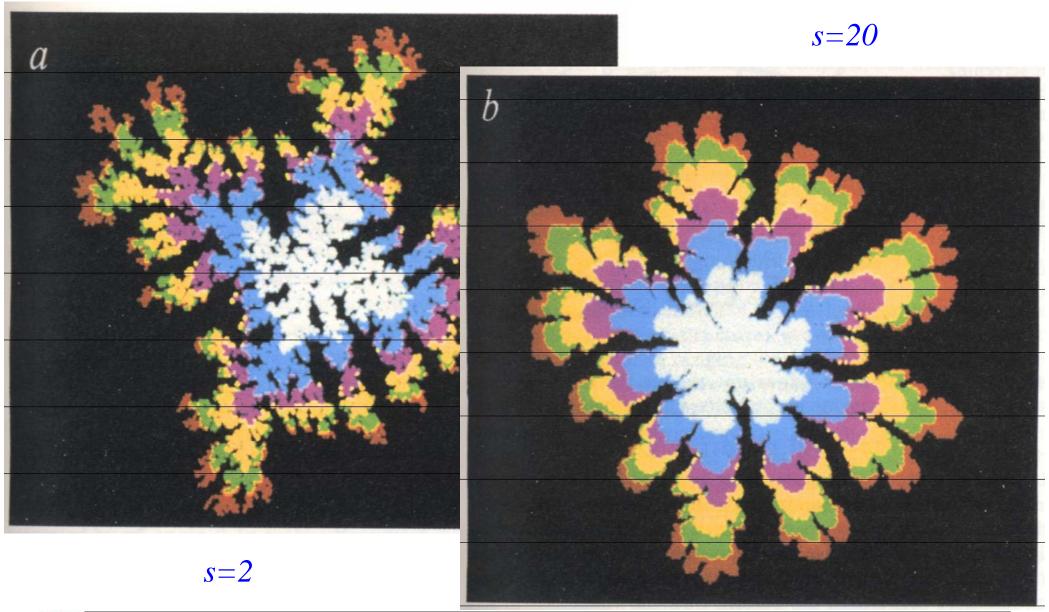
- 上述两种生长形态的差异一直被认为源于不同的物理机制,其实 它们之间可以统一。从微观上描述这种统一模型的初步工作应该 得到关注。^\_^
- 从简化的模拟粘性指的DBM模型开始:根据Laplace方程确定一个集团周边位置下一次被占据的概率,然后进行选择性生长。因为每一次生长只是由一个随机数来决定,因此微观上系统存在很大的噪声。
- 宏观上,DBM界面生长是与界面位置的压力梯度成比例的,这个类似于流体的Darcy定律:

$$v_n = -\vec{n} \cdot \nabla P$$

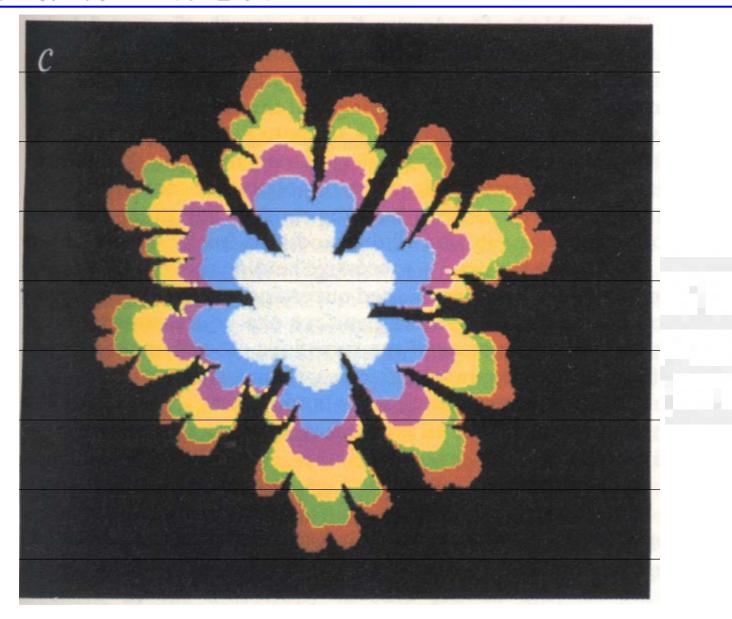


- 为了抑制微观噪声,采取的机制是:一个界面位置除非被选择生长s次,否则不允生长。从而引入了s这个可调控参数。
- 当s为无穷,即所谓零噪声态,界面生长严格满足Darcy定律了。
- 下页三个图分别对应于s=2, s=20和s=200的情况。图b和图c的形态与牛顿流体与非牛顿流体构成的粘性指尖端分叉形态相像。s=2时,所得形态是标准的DBM, $d_f=1.7$ 。当s很大时,所得形态似乎是新的普适类,但在很大尺度上求其分形维,发现 $d_f=1.7$ 仍然成立,即生长形态是相同的,与噪声抑制因子s无关。
- 尖端分叉机制:随着一个尖端生长,曲率半径增大,然后尖端开始粗糙化,出现涨落。









$$s = 200$$



- 沿生长法向的涨落很快消失,而沿生长负方向的涨落出现进一步 发展,原因在于屏蔽效应。
- 每一个枝叉的宽度与噪声抑制因子s的关系大致满足:  $W_f$  ~ 4.5logs+2,与压力梯度无关。
- 上述模型虽然在宏观上被解释为界面张力效应,但是在微观模型上实际上没有引入任何界面张力,这一点我们在前面关于DLA章节中已经讨论过。因此,微观上导致形态发生变化的只是噪声被抑制。这是强调噪声对形态发生有巨大影响的强有力例子。



#### DBM模型: 各向异性与枝晶生长

- 实际生长系统一定存在各向异性,而形态的细微不同来自于噪声效应。引入各向异性的方法是引入角变量,并假定生长过程对角变量十分敏感。
- 我们的问题在于一个微观的各向异性如何发展成宏观的各向异性 形态。假定点阵中各个格点的占位规则是不一样的。例如, Darcy方程变成:

$$v_n = -\vec{n} \cdot \nabla P \Longrightarrow v_n = -\vec{n} \cdot (k \nabla P) \qquad \nabla \cdot v = 0$$

• 为了满足上述质量守恒条件,Laplace方程变成:

$$\nabla \cdot (k \nabla P) = 0$$



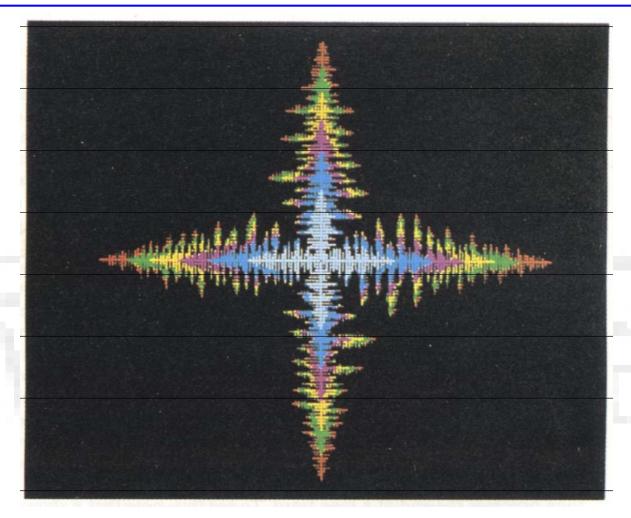
• 其边界条件与各向同性的情形一样,其中各向异性参数k=k(x,y) 可以根据点阵类型进行定义。对于二维正方点阵,可以定义:

$$k(x,y) = 1$$
 if x or y takes even  
 $k(x,y) = k > 1$  otherwise

 上述各向异性因子的物理意义是集团表面吸附亲和力与具体坐标 有关。这个假定完全是微观的,没有牵涉任何宏观量:扩散粒子 感受到的集团表面位置有差别。

• 下页图所示为正方点阵下 k = 11 的模拟结果,其中s = 50 是为了充分抑制噪声便于分析结构。





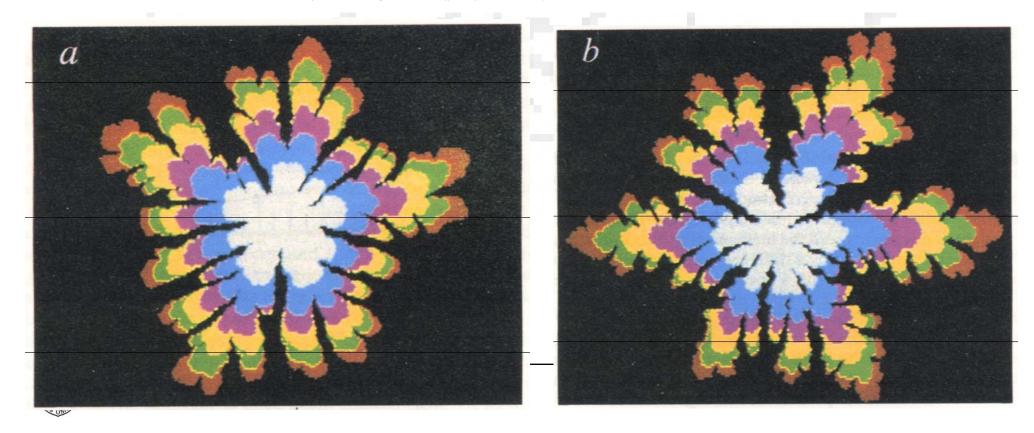
• 图所示为正方点阵下 k = 11 的模拟结果,其中 s = 50 是为了充分 抑制噪声便于分析结构。



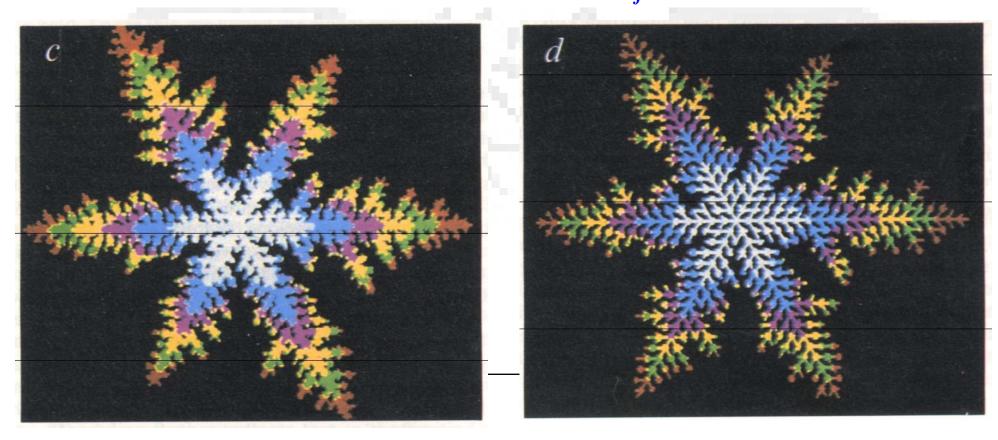
- 一个重要特征是尖端分叉有效抑制,生长各向异性充分表现。
- 虽然枝晶结构的外形看起来具有有序形态,但是可以看到侧向分 支本身不具有有序形态,而是具有很强的随机性。
- 正是因为这种侧向分支的随机性,所以得出的分形维仍然是一个分数而不是*d*=2.0。所以这里的枝晶生长仍然是有序(各向异性)与随机涨落(噪声,多种特征尺度叠加)的相互竞争所得到的结果。
- 这样的一种形态具有形态发生系统所具有的基本特征,值得深入研究。^\_^
- 前面的粘性指尖端气泡就说明了各项异性抑制尖端分叉。



- 三角点阵模拟结果: s=50, k=1.1(a), 1.31622(b), 2.0(c), 11(d)。
- 对于三角点阵,相应的各向异性模拟代数不同于上面的正方点阵。例如,可以采取如下规则:三个主轴方向上每第5(可以不同)行设置k>1,而其它位置仍然保存k=1。

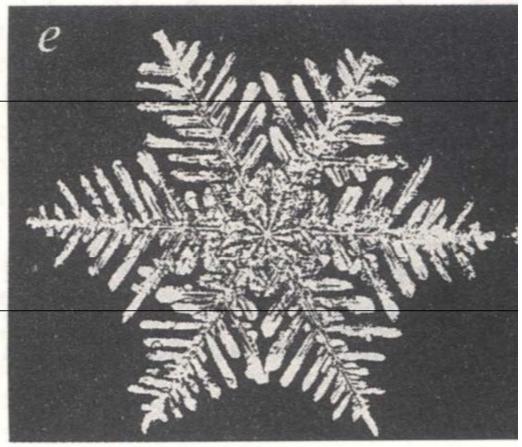


- 对三角点阵的分析结果表明d=1.5,而不是2.0,道理同上。
- 如何解释每一个主枝的侧向分支外形包罗形状? $^-$  竞争作用。如果我们大量模拟统计,将侧枝包罗形态宽度以及回转半径对面积作图,发现幂指数关系且指数都为 $1/d_f$ 。



• 当然,模拟结果与实际雪晶之间还是有很多区别,而这种区别的原因现在还没有得到解决。







#### 讨论:

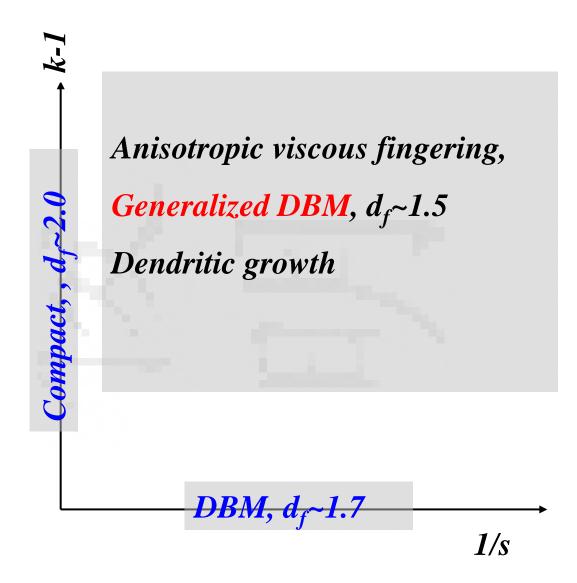
- 已经看到枝晶生长和尖端分叉两类基本不同的物理现象可以通过推广DBM模型得到统一,虽然调制的参数很不相同。我们强调涨落噪声和各向异性对调控生长形态的巨大作用。
- 应用推广的Darcy定律和Laplace方程可以模拟这些现象。后者导致生长不稳定,前者引起生长动力学对局域微观结构的响应。
- 因此,一般的物理图像可以这样描述:没有界面张力情况下的尖端分叉现象是因为微观随机涨落引发。当然,界面处正负号涨落是对等的,但是正的涨落与负的涨落稳定性明显不同,前者不能稳定,而后者因为扩散屏蔽效应会继续发展,形成结构。



- 噪声的影响会被有效抑制。零噪声导致密实结构形成,没有形态结构特征;而低的噪声水平在集团很小时几乎没有什么效应,但是随着集团生长噪声水平对集团形态的影响会变得越来越显著。
- 大规模模拟证实无穷小(虽然非零)的噪声水平也足以导致形成分 形类结构,其分形维与DBM和DLA一样。
- 界面各向异性对生长结构的影响也极为明显。很小的各向异性效应足以导致尖端分叉消失,分形维下降。
- 现在可建立生长形态的相图:横轴上出现典型的DBM、DLA形态,分形维为1.7,无论噪声如何抑制。纵轴上因为噪声被完全抑制,无论有没有各向异性都会出现密实形态,分形维是2.0。



- 在其它区域,只要有一点 噪声存在,同时有一点点 各向异性,这里只要生长 的集团足够大,我们可以 看到类枝晶形态出现。
- 关于各向异性的作用,还有一个非常有名的研究结果我们以前曾经提及:当集团尺度足够大时,点阵本身的各向异性可以充分崭露出来,从而出现统计的各向异性效应。





#### 生长机理:完全微观模型

- 现在介绍一个典型的生长模型,它具有划时代的特征,将生长过程中许多因素都考虑进来,得到了与实际更接近的结果。^\_^
- 被考虑的因素:生长界面动力学、生长界面扩散、母相中的体扩散。而最后一项通常不太受重视。
- 回忆一下DLA模型,这是扩散控制下的完全随机模型。引入与界面位置有关的吸附概率 $P_{i}$ = $t^{5-n}$ ,生长形态发生了变化,虽然表面分叉随时可见。这种概率引入在DLA模型里面被认为是界面Gibbs-Thomson效应,但是这个概率只牵涉到局域界面组态,所以形态表面分叉不可避免。而实际枝晶是没有这些局域分叉的,即使前面的Nitmann模型也不是完全的枝晶。



- Vicsek随后引入了一个半宏观的界面曲率效应,而且规定界面扩散存在,一个表面粒子可以由一个低配位数空位置移到一个高配位数空位置。枝晶形状是得到了,但是表面涨落仍然存在。
- 其次就是我们前面介绍的Nitmann模型,给出了完全微观的噪声抑制机制和各向异性的作用。但是模型本身有一定的随意性,例如k的选取和设置规则(为什么是每5个格点设置k>1?),只关注边界条件满足宏观连续性方程。
- 下面再次显示所谓的噪声抑制机制所得到的形态。



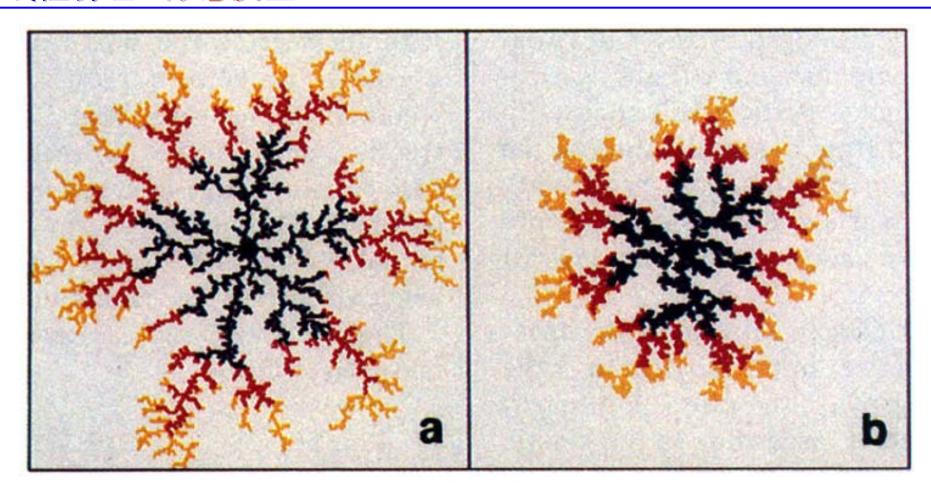


FIG. 1. Results of DLA on a 2D triangular lattice for  $3 \times 10^3$  growth units. The colors represent time sequences of the growth patterns. (a) Sticking coefficient t=1; (b) sticking coefficient t=0.6.



- 如果模型完全基于微观生长动力学来考虑模拟边界条件,并且将 界面扩散考虑在内,这个模型将是一个比较全面的微观模型。
- 模型假定微观生长过程包括两个阶段:
- 一是粒子从远处的源出发,在母相中扩散和对流,达到界面。
- 二是达到界面的粒子不可能马上吸附在某一位置,而是在表面继续行走,达到一个能量更低的位置,这个过程由界面生长动力学控制,明显带有点阵各向异性的痕迹。
- 考虑二维点阵,母相是气相,含两个组元A和B,A是生长组元 ,高度稀释于B组元之中,因此A的扩散属于单粒子的随机行走
- 系统是等温的,即热扩散比组分扩散快得多,从而可忽略潜热。 经历步长k之后母相中位置r处的粒子概率 $U(r,k\tau)$ 为:

$$U(\mathbf{r}, k\tau) = \frac{1}{c} \sum_{\mathbf{a}} U[\mathbf{r} + \mathbf{a}, (k-1), \tau]$$

- 式中c=6针对三角点阵,a表示六个可能扩散方向之一, $\tau$ 为每一步长的时间。这个方程事实上是Laplace方程的离散解。设定在远处生长源处有U=1。
- 到达表面的粒子有三种可能性:原地吸附,表面扩散达到另一个位置,或回到母相之中。背后的物理是自由能极小,微观上是键合能问题,或是热涨落导致解吸附而蒸发。
- 采取全概率解析:一个粒子吸附到一个界面位置的概率由界面此位置被撞击速率和蒸发速率决定;进行界面扩散的概率由界面最近邻和次近邻交互作用能决定。



对气相生长,按气体动力学理论,撞击速率*K*+与生长组元在界面处的蒸气压有关:

$$K^+ = p_A/(2\pi mkT)^{1/2}$$
  $\Delta \overline{G} = RT \ln(\overline{p}_A/p_{A0})$ 

• 这里k,m和T为Boltzmann常数、质量和温度。作平均场近似,用界面平均蒸气压代替局域位置蒸气压,如果恒温条件下过饱和母相与平衡态的自由能差为 $\Delta G$ ,就有上面第二式,其中 $p_{A0}$ 为平均蒸气压 $p_A$ 的平衡值。上述两式给出:

$$K^{+} = K_{\rm eq} \exp(\Delta \mu / kT)$$
  $\Delta \mu = \Delta \overline{G} / N_0$ 

• 式中 $K_{eq}$ 是 $K_{+}$ 的平衡值, $\Delta\mu$ 为母相中每个粒子的平均自由能差(化学式差)。



• 再看看界面处的蒸发速率 $K_i$ ,显然与界面轮廓相关。一个粒子要离开界面,必须打断全部结合键,设脱附激活能为 $E_i$ ,应该有

$$E_{i} = \psi \exp(-E_{i}/kT)$$

$$E_{i} = \phi_{1} \sum_{j=1}^{5} S_{i}S_{j} + \phi_{2} \sum_{r=1}^{11} S_{i}S_{r}$$

$$= \phi_{1}(n_{i} + \xi m_{i}),$$

- 式中v是振动因子, $E_i$ 考虑三角点阵的最近邻和次近邻,对于界面已占据位置 $S_k=1$ ,否则为0, $n_i$ 和 $m_i$ 为被占据的最近邻和次近邻位置数目, $\phi_i$ 和 $\phi_2$ 为粒子与其最近邻和次近邻交互作用能。
- 定义 $\xi=\phi_2/\phi_1$ ,它可以为正、为负或者0,决定于次近邻是吸引、排斥或者可以忽略。对于分子晶体,如满足LJ势的晶体, $\xi=0$ 可以成立,其它材料则不能成立。



• 这样一个母相粒子粘上一个界面位置的概率为:

$$P_{i} = \frac{K^{+}}{K^{+} + K_{i}^{-}} = \frac{K_{\text{eq}} \exp(\Delta \mu / kT)}{K_{\text{eq}} \exp(\Delta \mu / kT) + v \exp(-E_{i} / kT)}$$

• 上式在平衡情况下应该有 $\Delta\mu$ =0和 $P_i$ =0.5,从而得到:

$$K_{\rm eq} = v \exp \left[ -\frac{\phi_1}{kT} (3 + 6\zeta) \right]$$

$$P_{i} = \frac{\gamma \beta^{(3-n_{i})+\xi(6-m_{i})}}{1+\gamma \beta^{(3-n_{i})+\xi(6-m_{i})}}$$

$$\gamma = \exp(\Delta \mu / kT)$$
 and  $\beta = \exp(-\phi_1 / kT)$ 



 晶体各向异性因n<sub>i</sub>和m<sub>i</sub>沿不同方向而不同。下面考虑界面扩散。 一个位置粘贴了一个粒子,这个粒子不稳定,可能扩散到另一个 界面位置或回到母相。粒子由一个位置i扩散到另一位置j的速率 与这两个位置的配位状况有关,界面扩散的速率表示为:

$$K_{i \to j} = v_s \exp(-\Delta E_{ji}/kT)$$
  
$$\Delta E_{ji} \simeq \phi_1 [(n_i - n_j) + \xi(m_i - m_j)]$$

• 式中n和m表示界面最近邻和次近邻配位数。这样界面粒子由i位 跳到旁边j位的概率为(其中c'为i位置未被占据的最近邻数目,假 定界面扩散振动因子v各处相同):

$$P_{i \to j} = \frac{K_{i \to j}}{\sum_{j=1}^{c'} K_{i \to j}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}} = \frac{\beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}{\sum_{j=1}^{c'} \beta^{(n_i - n_j) + \zeta(m_i - m_j)}}$$

- 可以看到,大的 $n_i$ 和 $m_i$ 预示大的界面扩散概率。
- 介绍模拟结果之前,来看看界面扩散对生长形态的贡献。假定所有流向界面的粒子通量为**J**(归一化为**1**):

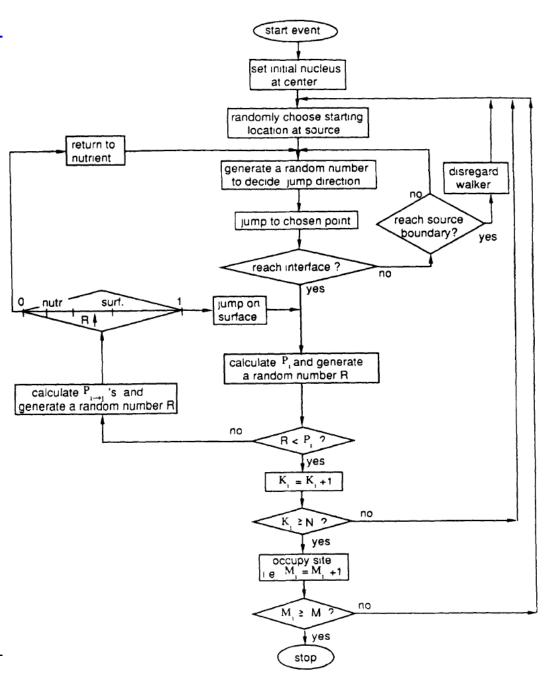
$$\begin{split} J = & J_1 + J_2 + J_3 & |J_1| \sim P_i \\ |J_2| + |J_3| \sim & (1 - P_i) | |J_2| / |J_3| \sim & \sum P_{i \to s} / \sum P_{i \to s} \end{split}$$

• 其中 $J_1$ 是流向界面的粒子流, $J_2$ 和 $J_3$ 是界面扩散流和界面返回母相的粒子流, $P_{i\to n}$ 和 $P_{i\to n}$ 分别表示界面扩散概率和界面返回母相概率。定义 $\eta=|J_2|/|J_1|$ ,然后消去 $J_3$ ,得到:

$$\eta = \frac{\exp(-\Delta \mu / kT)}{W \exp\{-\phi_1[(3-n_i)+\zeta(6-m_i)]\}}$$

$$=\frac{1}{W\gamma\beta^{(3-n_i)+\zeta(6-m_i)}} \qquad W=1+\sum P_{i\to n}/\sum P_{i\to s}$$

- 因子η表示了界面扩散对晶体生长的贡献,化学势差越大(γ越大),界面扩散的贡献就越小,天经地义。
- 右边为蒙特考罗模拟的程序图。
- 基本模拟参数: 粒子个数 3000个, 0<γ<10, 0.001<β<0.8, 实现吸附重 复访问次数N=100, 将枝晶 生长过程分成多个阶段。</li>





• 键能增加导致分叉被抑制,形态更接近于平衡体形态。键能减小与温度增加效应类似。

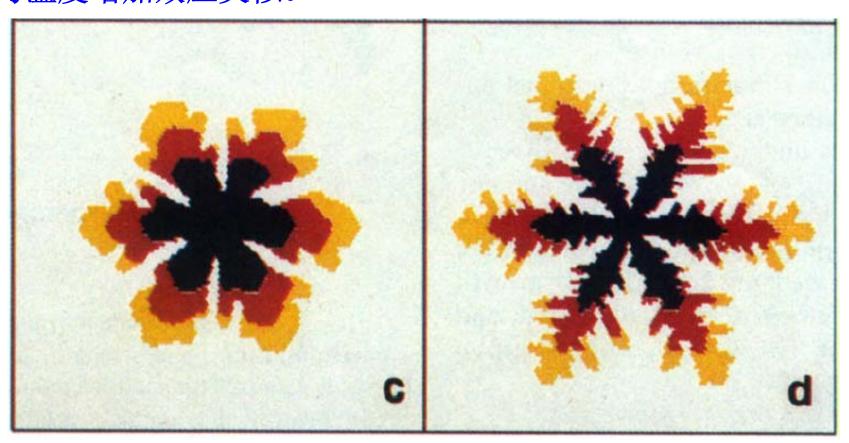


FIG. 4. Effect of bond strength and temperature on growth patterns of a crystal with surface diffusion at  $\gamma = 2$  or  $\Delta \mu / kT = 0.69$  and  $\zeta = 0.0$ . (a)  $\beta = 0.02$  or  $\phi_1 / kT = 3.91$ ; (b)  $\beta = 0.1$  or  $\phi_1 / kT = 2.30$ ; (c)  $\beta = 0.5$  or  $\phi_1 / kT = 0.69$ ; (d)  $\beta = 0.7$  or  $\phi_1 / kT = 0.36$ .



母相过饱和度增加或者温度下降导致枝晶形态形成,平衡多面体 形态失稳

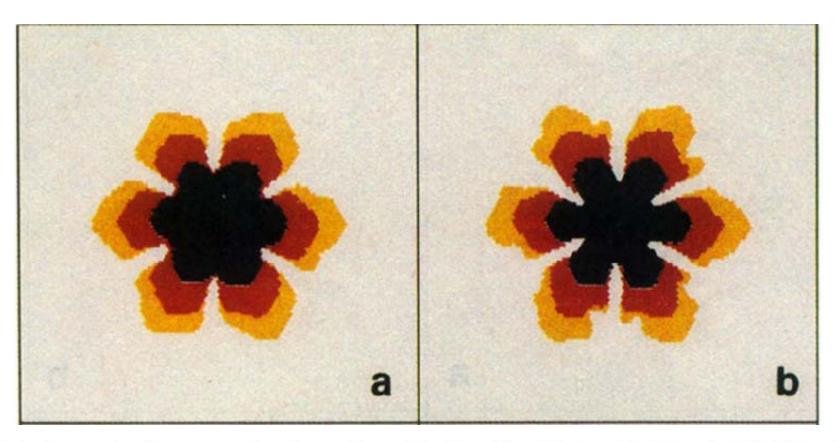


FIG. 5. Effect of supersaturation on growth patterns of a crystal with surface diffusion at  $\beta = 0.4$  or  $\phi_1/kT = 0.92$  and  $\xi = 0.0$ . (a)  $\gamma = 1.2$  or  $\Delta \mu/kT = 0.18$ ; (b)  $\gamma = 2.0$  or  $\Delta \mu/kT = 0.69$ ; (c)  $\gamma = 5.0$  or  $\Delta \mu/kT = 1.61$ ; (d)  $\gamma = 10.0$  or  $\Delta \mu/kT = 2.3$ .



母相过饱和度增加或者温度下降导致枝晶形态形成,平衡多面体 形态失稳。

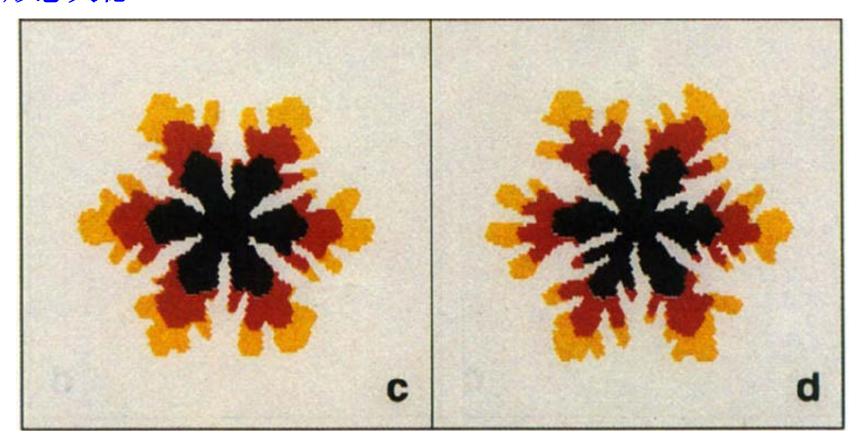
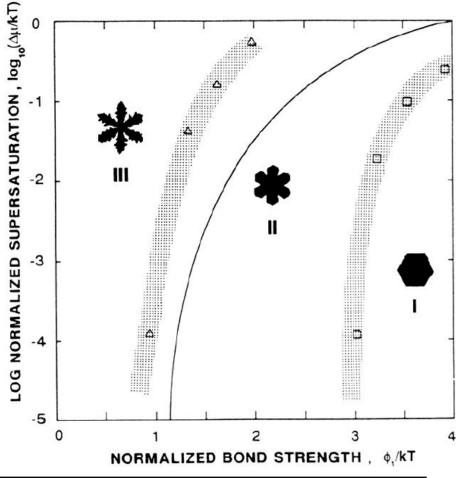


FIG. 5. Effect of supersaturation on growth patterns of a crystal with surface diffusion at  $\beta = 0.4$  or  $\phi_1/kT = 0.92$  and  $\xi = 0.0$ . (a)  $\gamma = 1.2$  or  $\Delta \mu/kT = 0.18$ ; (b)  $\gamma = 2.0$  or  $\Delta \mu/kT = 0.69$ ; (c)  $\gamma = 5.0$  or  $\Delta \mu/kT = 1.61$ ; (d)  $\gamma = 10.0$  or  $\Delta \mu/kT = 2.3$ .



• 键能与过饱和度组成的相图。可以看到则两个参数对生长形态的影响不是独立的,而是耦合在一起的。

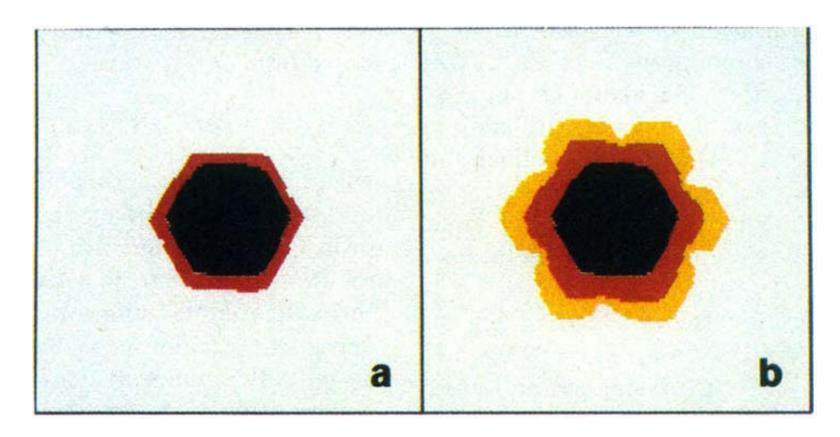
FIG. 6. Crystal-growth morphology as a collective effect of supersaturation, bond strength, and temperature. In region I crystals acquire compact-faceted forms; in region II crystals become protruded branchless needles with sixfold symmetry; in region III crystals become dendrites with multiple sidebranches. Symbols: Monte Carlo results judged as "boundary cases." Solid line: Temkin's (Ref. 36) boundary between faceted and nonfaceted growth for a simple cubic lattice.







 $1.5\times10^3$  particles is still faceted; (b) facets on crystal of  $3\times10^3$  particles lose their shape stability. FIG. 7. Crystal size dependence of morphological stability,  $\gamma = 1.2$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\zeta = 0.1$ , and with surface diffusion. (a) Crystal of



# 分叉。

非线性物理: 形态发生

临界稳定性与晶体尺寸的关系: 小尺寸下的多面体到大尺寸下的

- 主要特征:这个模型是完全微观的。考虑了所有微观过程,因此可以一个个地研究各个因素的作用。
- 可以通过设置一系列过程参量检验各种微观过程在某种条件下的 具体作用。
- 可以用来检验很多宏观理论地预言,包括速度选择和特征尺度选择问题。这方面,现在似乎进展不是很大。





