

Phase-Field-Kristall-Modell für binäre Systeme

Bachelorarbeit aus der Physik

Vorgelegt von

Johannes Schöttner

6. September 2019

Institut für Theoretische Physik I
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Betreuer: Prof. Dr. Michael Schmiedeberg

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textauschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	PFK-Modell für binäre Mischungen	5
2.1	Theorie zum binären PFK-Modell	5
2.2	Numerische Berechnung	6
3	Ergebnis	8
3.1	Reines Modell	8
3.2	Binäres Modell	13
3.2.1	$q_B = \sqrt{2}$	13
3.2.2	$q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$	14
3.3	Erzeugung idealer Quasikristalle	16
3.3.1	Parkettierungen	16
3.3.2	Erzeugung im Ortsraum	17
3.4	Stabilitätsanalyse von idealen Quasikristallen im binären PFK-Modell	18
4	Ausblick	21
5	Anhang	22

1 Einleitung

Das im Jahre 2002 von Elder et al. [1] eingeführte Phasenfeld-Kristall-Modell (PFK-Modell) ist ein Verfahren zur numerischen Berechnung von Strukturen, die bei der Erstarrung (Kondensation bzw. Kristallisation) von Materie entstehen. Wie in der klassischen Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird dabei anstelle der diskreten Position der Teilchen eine zeit- und ortsabhängige Dichte betrachtet. Zunächst aber wurde ein phänomenologischer Zugang über die Swift-Hohenberg-Gleichung verwendet. Sie ist eine musterbildende Differentialgleichung, die ursprünglich für Systeme mit Wärme-Konvektion verwendet wurde. Besonders interessant an ihr ist, dass bei richtiger Wahl der Parameter diskrete hexagonale Strukturen entstehen. 2007 zeigten Elder et al. [2], dass sich das PFK-Modell als Näherung aus der dynamischen Dichtefunktionaltheorie DDFT ergibt. Dadurch ließen sich im Prinzip physikalische Eigenschaften den Parametern des PFK-Modells zuordnen. Außerdem ist der Rechenaufwand im PFK-Modell im Vergleich zur DDFT, der Molekulardynamik oder der Monte-Carlo-Simulation viel geringer.

Für eine Beschreibung von Materialien sind zum einen Eigenschaften auf atomarer Ebene von Bedeutung. Betrachtet man andererseits das Verhalten auf größeren Skalen, wird das Verhalten einzelner Atome zunehmend uninteressant. Das dynamische PFK-Modell beschreibt die zeitliche Entwicklung einer Dichteverteilung unter Verwendung einer dissipativen Dynamik, die einer Minimierung der freien Energie entspricht. Mit dieser Dichteverteilung können sowohl atomare, als auch kolloidale Strukturen beschrieben werden. Verwendet wird eine freie Energie mit der periodische Strukturen möglich sind. Das führt dazu, dass man damit elastische und plastische Verformungen, Richtungsabhängigkeiten und verschiedene Orientierungen in einer Struktur beschreiben kann. Diese Eigenschaften werden bei der Betrachtung von Keimbildungen und dem Kristallwachstum häufig benötigt. Wenn an verschiedenen Stellen ein Kristallwachstum mit unterschiedlicher Orientierung beginnt, entstehen an den Grenzflächen Korngrenzen. Oft interessiert man sich in der Materialphysik für Effekte auf verschiedenen Skalen. Nach [3] ist zum Beispiel bei der Erstarrung eine skalenübergreifende Modellierung sinnvoll, denn auf den verschiedenen Skalen entstehen Eigenschaften, welche größere Strukturen beeinflussen. Angefangen von Atomen zu Atomclustern, einzelnen Kristallen, mehreren Kristallen, Körnern, usw.

Nach Alster et al. [4] liegt das PFK-Modell von der Anwendbarkeit zwischen der Molekulardynamik (MD) und dem PF-Modell. Die MD ist aufgrund eines enormen Rechenaufwandes auf sehr kurze Zeitskalen (im Bereich von Mikrosekunden) beschränkt, während bei der freien Energie des PF-Modells über kurze Zeiten und kurze Längenskalen gemittelt wird. Beim PFK-Modell wird kein Mittelwert über atomare Distanzen gebildet, wohl aber über zeitlich schnelle Fluktuationen und über Ensemble-Realisierungen. Dadurch, dass räumlich nicht gemittelt wird, bilden sich im PFK-Modell im Gleichgewicht Muster, wobei die räumlichen Musterbildungen, wie bereits beschrieben, skalenübergreifend sind.

Die Erweiterung zu einem binären PFK-Modell wurde bereits in Elder et

al. [1] eingeführt, indem die freie Energie für beide einzelnen Komponenten summiert wurde und zusätzlich ein Term für die Abstoßung zwischen den unterschiedlichen Dichtefeldern eingebaut wurde. Anstelle der Abstoßung wird im Folgenden zunächst nur ein Entropie-Mischungsterm verwendet. Dieses binäre PFK-Modell soll hier untersucht werden. Mit zwei verschiedenen Teilchen stehen zwei Längenskalen zur Verfügung. Damit ist es möglich Strukturen zu erzeugen, die zwei Längenskalen bevorzugen, wie zum Beispiel ein Quadratgitter oder quasikristalline Strukturen. Quasikristallin bedeutet: Es gibt langreichweitige wohlgeordnete Muster, aber keine Translationssymmetrie.

2 PFK-Modell für binäre Mischungen

2.1 Theorie zum binären PFK-Modell

Betrachtet wird eine Mischung aus zwei Komponenten $i \in \{A, B\}$. Die Herleitung des verwendeten Helmholtzschens Energiefunktional richtet sich nach [3]. Es wird eine Aufspaltung der gesamten freien Energie wie folgt verwendet: $\mathcal{F}[\rho_A(\mathbf{r}), \rho_B(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_A[\rho_A(\mathbf{r})] + \mathcal{F}_B[\rho_B(\mathbf{r})] + \mathcal{F}_{misch}[\rho_A(\mathbf{r}), \rho_B(\mathbf{r})]$. Externe Potentiale werden dabei in dieser Arbeit vernachlässigt. Für das intrinsische freie Energiefunktional eines reinen Stoffes gilt: $\mathcal{F} = \mathcal{F}_{id} + \mathcal{F}_{ex}$. Die Entropie ist wie folgt definiert: $S = -\int(\rho \ln \rho)$. Um auf die ideale freie Energie zu kommen, wird die Legendretransformation benutzt: $\mathcal{F} = U - TS$. Die Temperatur T wird konstant gehalten. Folgende Gleichung beschreibt die freie Energie eines idealen Gases, wie sie von [5] verwendet wird

$$\beta \mathcal{F}_{i,id} = \int d\mathbf{r} \left\{ \rho_i(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i^0} \right] - \rho_i(\mathbf{r}) + \rho_i^0 \right\}. \quad (1)$$

ρ_i ist dabei die Referenzdichte einer Teilchensorte. Durch Einführung der reduzierten Teilchendichte $n_i := \frac{\rho_i - \rho_i^0}{\rho_A^0 + \rho_B^0} = \frac{\rho_i - \rho_i^0}{\rho_0}$, lässt sich das freie Energiefunktional des idealen Gases genähert wie folgt schreiben

$$\frac{\beta}{\rho_0} \mathcal{F}_{i,id}[n_i] = \int d\mathbf{r} [(n_i + 1) \ln(n_i + 1) - n_i] \approx \int d\mathbf{r} \left[\frac{n_i^2}{2} - \frac{n_i^3}{6} + \frac{n_i^4}{12} \right]. \quad (2)$$

Der Exzess-Teil wird im Folgenden durch das Integral der direkten Korrelationsfunktion $C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) := -\frac{\delta^2 \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho_1 \delta \rho_2}$ genähert. Für eine Flüssigkeit ist die Korrelationsfunktion isotrop, deswegen wird hier analog zu [3] eine Gradientenentwicklung nach geraden Exponenten verwendet: $\rho_0 C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx C_0 - C_2 \nabla^2 + C_4 \nabla^4$. Daraus folgt für das intrinsische freie Energiefunktional $\mathcal{F}_{i,intr}$ eines Reinstoffes die zur Swift-Hohenberg ähnliche Gleichung

$$\frac{\beta}{\rho_0} \mathcal{F}_{i,intr}[n_i] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{n_i}{2} (1 - C_0 + C_2 \nabla^2 - C_4 \nabla^4) n_i - \frac{n_i^3}{6} + \frac{n_i^4}{12} \right]. \quad (3)$$

Da das Dichtefeld unbestimmt ist und die freie Energie nur bis auf eine Konstante bestimmt werden kann, sind folgende Umformungen zulässig: Man skaliert und verschiebt die reduzierte Teilchendichte $n_i \rightarrow \psi_i \sqrt{-3C_{i,4} q_A^4} + 0.5$ und die intrinsische freie Energie $\frac{\beta}{\rho_0} \mathcal{F}_{i,intr}[n_i] \rightarrow \mathcal{F}_{i,intr}[\psi_i] 3C_{i,4}^2 q_A^6 - \mathcal{O}(\psi_i)$.

Außerdem substituiert man $\vec{r} := \frac{1}{q_A} \vec{x}$ und definiert $q_i := \sqrt{-\frac{C_{i,2}}{2C_{i,4}}}$, $\epsilon_i := \frac{1}{q_A^4 C_{i,4}} \left(\frac{3}{4} - C_{i,0} + \frac{C_{i,2}^2}{4C_{i,4}} \right)$. In der dadurch entstandenen Gleichung (4) wurde der Teil, der genauso schnell wächst wie ψ^3 eliminiert. Dafür entsteht ein Summand der linear in ψ wächst und der nicht zur Entwicklung des Feldes beiträgt, da dieser in der verwendeten Differentialgleichung verschwindet. Die Gleichung wird, bis auf den Summanden im Landau-Symbol, in [1] verwendet. Dort ist

bereits der Lösungsraum für ϵ im Bereich 0 bis 0.3 und für $\bar{\psi}$ im Bereich 0 bis 0.32 in einer Grafik dargestellt. Wobei $\bar{\psi}$ der Mittelwert des Dichtefeldes ist.

$$\mathcal{F}_{i,intr}[\psi_i] = \int d\mathbf{x} \left[\frac{\psi_i}{2} \left(-\epsilon_i + \left(\frac{q_i^2}{q_A^2} + \nabla_r^2 \right)^2 \right) \psi_i + \frac{\psi_i^4}{4} + \Theta(\psi_i) \right] \quad (4)$$

Für die Entropie im mikrokanonischen Ensemble gilt $S = k_B \ln D$. Für die Zustandsdichte D einer Mischung, bestehend aus zwei unterscheidbaren Teilchensorten, welche näherungsweise die gleiche Größe haben, mit den Anzahlen N_A und N_B und $N_A + N_B = N$, gilt $D = \frac{N!}{N_A!N_B!}$. Daraus folgt für die Mischungsentropie mit der Stirling-Formel $S_{mix} = -k_B(N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N})$. Die freie Energie der Mischung ergibt sich durch Legendre-Transformation $\mathcal{F} = U_{mix} - TS$. Dabei verschwindet z.B. die innere Energie idealer Gase bei konstanter Temperatur und Teilchenanzahl ($U_{mix} = 0$). Es ergibt sich folgende Gleichung die auch [5] verwendet

$$\frac{\beta}{\rho_0} \mathcal{F}_{mix} = \frac{\beta}{\rho_0} (U_{mix} - TS_{mix}) \approx \int d\mathbf{r} \frac{1}{\rho_0} \left[\rho_A \ln \left(\frac{\rho_0 \rho_A}{\rho \rho_A^0} \right) + \rho_B \ln \left(\frac{\rho_0 \rho_B}{\rho \rho_B^0} \right) \right].$$

Betrachtet man die Entropie mit Hilfe der intensiven Entropiedichte $s_{mix} = \frac{S_{mix}}{V}$ ergibt sich mit den Substitutionen $\rho_A = c(\psi_A + c_2)$ und $\rho_B = c(\psi_B + c_2)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{mix} &= -T \cdot \int d\mathbf{r} s_{mix} = - \int d\mathbf{r} c_1 \left[\frac{\rho_A}{\rho} \ln \left(\frac{\rho_A}{\rho} \right) + \frac{\rho_B}{\rho} \ln \left(\frac{\rho_B}{\rho} \right) \right] = \\ &- \int d\mathbf{r} c_1 \left[\frac{(\psi_A + c_2) \ln(\psi_A + c_2) + (\psi_B + c_2) \ln(\psi_B + c_2)}{\psi_A + \psi_B + 2c_2} - \ln(\psi_A + \psi_B + 2c_2) \right]. \end{aligned}$$

Das insgesamt verwendete Freie-Energie-Funktional ist die Summe der beiden intrinsischen Anteile und der freien Energie der Mischung. Um Abstoßung zwischen den Teilchensorten zu simulieren, kann man wie Elder et al. [1] folgenden repulsiven Term addieren

$$\mathcal{F}_{rep} = c\psi_A\psi_B.$$

Da dieser keine stabilen Ergebnisse lieferte, wurde alternativ auch der energetische Term in Gleichung (5) untersucht

$$\mathcal{F}_{ener} = c\psi_A^2\psi_B^2. \quad (5)$$

2.2 Numerische Berechnung

Zur Beschreibung der Entwicklung des Systems wird hier eine homogene, erhaltende Diffusionsgleichung gewählt. Teilchendichteansammlungen können nach [3] (S.43) nur wegdiffundieren, aber nicht vernichtet oder erzeugt werden. Es gilt: $\int d\mathbf{r} \psi_i = N_i$. Um einen Gleichgewichtszustand zu finden, muss bei der Minimierung der freien Energie die Temperatur T , das Volumen V und die Teilchenanzahl N konstant gehalten werden. Somit lässt sich das chemische Potential

wie folgt schreiben $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = c \left(\frac{\delta F[\psi]}{\delta \psi}\right)_{T,V}$. Für die Teilchenstromdichte gilt $J = -K \frac{\partial \mu}{\partial x}$. Setzt man die Teilchenstromdichte in die Kontinuitätsgleichung ein, erhält man das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi_i}. \quad (6)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung eignet sich nach [6] für ein binäres PFK-Modell besonders eine Operator aufspaltende semi-implizite Spektralmethode (SIS). [6] kommt zu dem Schluss, dass SIS im Vergleich zu der expliziten Finite-Differenzen-Methode um einige Größenordnungen schneller ist. Die Zeitschritte Δt lassen sich somit größer wählen. Außerdem lässt sich die SIS besser parallelisieren. In dieser Arbeit wird ausschließlich ein zweidimensionales Dichtefeld betrachtet. Die SIS dafür wurde in C++ programmiert. Dabei wurde die Fast-Fourier-Transformation mit der FFTW++ Bibliothek [7] verwendet. Das Dichtefeld ist eine reelle Größe. Daher benötigt man Fouriertransformationen von reell zu komplex und von komplex zu reell.

Die Dichtefelder werden mit einer Diskretisierung in 512x512 Pixel initialisiert und, um den Einfluss der Box zu untersuchen, einer variablen Seitenlänge. Zunächst werden für die Einträge zufällige Werte für die Teilchendichte im Bereich 0 und $2\rho_i^0$ gewählt. Beachtet werden muss dabei, dass bei zu großen Sprüngen zwischen benachbarten Pixeln die Gradienten-Terme auf Grund numerischer Fehler Probleme bereiten können.

Für jedes Pixel in den Dichtefeldern werden nun die Differentialgleichungen aus Gleichung (6) für das binäre Problem gelöst. Setzt man die freie Energie zunächst ohne den Term für die zusätzliche Abstoßung in die Differentialgleichung (6) ein, erhält man

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\left(-\epsilon_i + \left(\frac{q_i^2}{q_A^2} + \nabla_x^2 \right)^2 \right) \psi_i + \mathcal{F}'_{i,nl} \right] \quad (7)$$

$$\mathcal{F}'_{A,nl} = \psi_A^3 + c_1 \left(\frac{(\psi_B + c_2)(\ln(\psi_B + c_2) - \ln(\psi_A + c_2))}{(\psi_A + \psi_B + 2c_2)^2} \right)$$

$$\mathcal{F}'_{B,nl} = \psi_B^3 + c_1 \left(\frac{(\psi_A + c_2)(\ln(\psi_A + c_2) - \ln(\psi_B + c_2))}{(\psi_A + \psi_B + 2c_2)^2} \right).$$

Gleichung (7) lässt sich in einen linearen Term, in ψ_i und einen nicht linearen Term $\psi_{i,nl}$ aufspalten. Der nicht lineare Term wird zunächst im Realraum berechnet. Anschließend wird die Differentialgleichung fourier-transformiert. Mit $\mathcal{F} \nabla^2 = -k^2$ ergibt sich

$$\frac{\partial \tilde{\psi}_i}{\partial t} = -M k^2 \left[\left(-\epsilon_i + \left(\frac{q_i^2}{q_A^2} - k^2 \right)^2 \right) \tilde{\psi}_i + \tilde{\mathcal{F}}'_{i,nl} \right]. \quad (8)$$

Die transformierte Teilchendichte wird nun analog zu [3] mit der semi-impliziten Spektralmethode gelöst. Dazu wird $M=1$ verwendet. Der nicht lineare Teil wird wie folgt explizit

$$\tilde{\psi}^* = \tilde{\psi}(t) - \Delta t k^2 \tilde{\psi}_{i,nl}(t) \quad (9)$$

und der lineare Teil folgendermaßen implizit gelöst

$$\tilde{\psi}_i(t + \Delta t) = \tilde{\psi}^* - \Delta t k^2 \left(-\epsilon_i + \left(\frac{q_i^2}{q_A^2} - k^2 \right)^2 \right) \tilde{\psi}_i(t + \Delta t). \quad (10)$$

Setzt man Gleichung (9) in Gleichung (10) ein und löst die Gleichung nach $\tilde{\psi}_i(t + \Delta t)$ auf, erhält man

$$\tilde{\psi}_i(t + \Delta t) = \frac{\tilde{\psi}_i(t) - \Delta t k^2 \tilde{\mathcal{F}}'_{i,nl}(t)}{1 + \Delta t k^2 \left(-\epsilon_i + \left(\frac{q_i^2}{q_A^2} - k^2 \right)^2 \right)}. \quad (11)$$

Durch eine inverse Fourier-Transformation kommt man schließlich auf die Teilchendichte.

3 Ergebnis

Da man den Parameterraum eines binären Systems nicht leicht überblicken kann, wird hier zunächst das schon von Elder et al. [1] beschriebene PFK -Modell eines Reinstoffes untersucht. Anschließend wird versucht eine Erweiterung zu einem binären System herzustellen. Damit soll versucht werden Quasikristalle zu simulieren. In dieser Bachelorarbeit wird die Stabilität verschiedener Phasen numerisch untersucht. In der Regel werden verschiedene zufällige Dichtefelder als Anfangsfelder verwendet. Andernfalls, wenn der Zufallsgenerator jeweils den gleichen Seed verwenden soll, wird explizit darauf hingewiesen. Bei den Achsen der Dichtefelder im Realraum wurde im Folgenden die Skalierung $\frac{2\pi}{q_B}$ verwendet.

3.1 Reines Modell

Im reinen Modell lässt sich ein Streifenbereich, ein Dreiecksbereich und ein konstanter Bereich beobachten. In Abbildung 1 ist jeweils ein Beispiel für einen Streifenbereich und einen Dreiecksbereich gegeben.

Die erhaltenen Strukturen können folgendermaßen interpretiert werden: Die Stabilitätsbereiche können als Phasen gesehen werden. Die konstante Phase lässt sich als eine Flüssigphase interpretieren. Die Peaks der Dreiecksphase entsprechen zum Beispiel den über Ensemble-Realisierungen gemittelten Aufenthaltsorten einzelner Teilchen. Eine Phase mit solchen lokalisierten Peaks entspricht einem Festkörper. Die Streifenphase wird hier nicht weiter betrachtet, da diese physikalisch nicht leicht interpretiert werden kann.

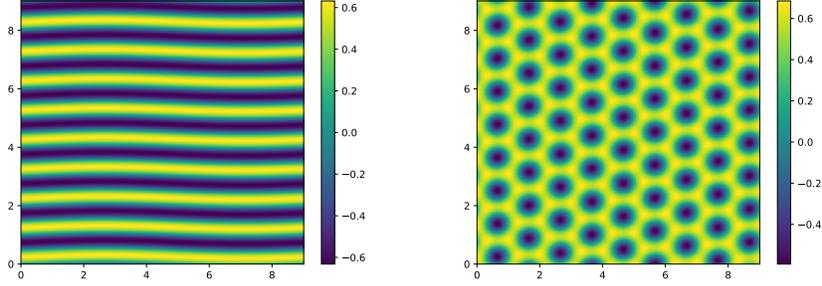


Abbildung 1: Reduzierte Teilchendichte. Parameter: $q = 1$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 1$, $\epsilon = 0.3$. Streifenphase bei $\bar{\psi} = 0$, Dreiecksphase bei $\bar{\psi} = 0.28$.

Verwendet man andere Längenskalen, so erhält man die oben genannten Bereiche bei ungefähr den gleichen Parametern von ϵ und $\bar{\psi}$. In Abbildung 2 ist die erhaltene Struktur bei einer Längenskala $\sqrt{2}$ und das dazugehörige Betragsquadrat des Fourierspektrum zu sehen. Zwischen den Basisvektoren \vec{b}_j des Fourierraums und den Basisvektoren \vec{a}_i des Ortsraums gilt hier die folgende Beziehung $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Es fällt auf, dass die erhaltene Längenskala im Ortsraum von der eingestellten Längenskala abweicht. Dies ist unter anderem auf Effekte durch eine Diskretisierung des Dichtefeldes am Rand der eingestellten Box zurückzuführen. Durch eine Wahl der Pixelgröße lässt sich beispielsweise die Orientierung der Dreiecksphase beeinflussen.

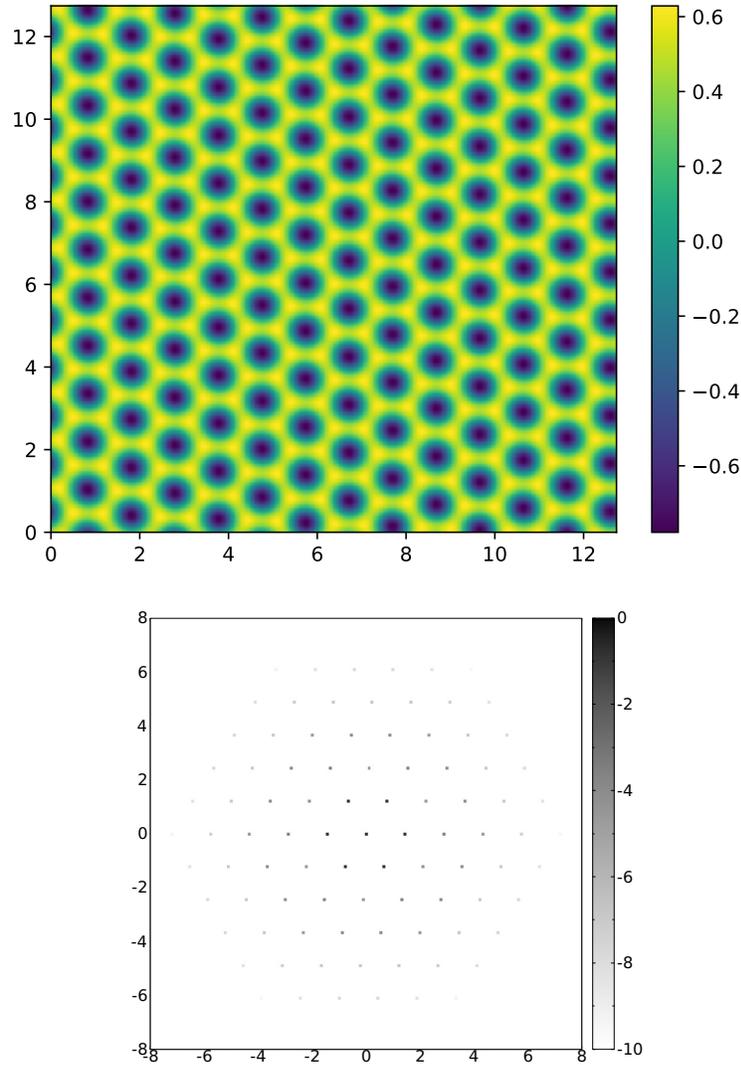


Abbildung 2: Parameter: $q = \sqrt{2}$, Anzahl der Schritte: 10000, $\Delta t = 0.5$, $\epsilon = 0.3$, $\bar{\psi} = 0.12$. Oben: Reduzierte Teilchendichte. Unten: Ausschnitt Fourierraum mit logarithmischer Skalierung der Intensität.

Da das binäre System einen unübersichtlich großen Parameterraum hat, wird nun versucht im reinen Modell ein Gespür für die Parameter zu erhalten. Δt gibt dabei die Größe der Zeitschritte an. Für ein schnelles Ergebnis ist es von Vorteil Δt groß zu wählen. Δt darf jedoch nicht zu groß gewählt werden, da sonst die freie Energie divergiert. Je größer man q_i , $\bar{\psi}$ oder ϵ wählt, desto kleiner muss

Δt gewählt werden.

$-\epsilon$ lässt sich als Temperatur interpretieren. Bei hohen Temperaturen ($\epsilon < 0$) können sich keine Strukturen bilden. Dieser Bereich ist somit der Flüssigphase zuzuordnen. In Abbildung 3 ist zu sehen, bei welchen Parameterbereichen die verschiedenen Phasen auftreten. Da es im System nur eine Längenskala gibt, können sich für die feste Phase nur eine Dreiecksphase oder eine Streifenphase entwickeln.

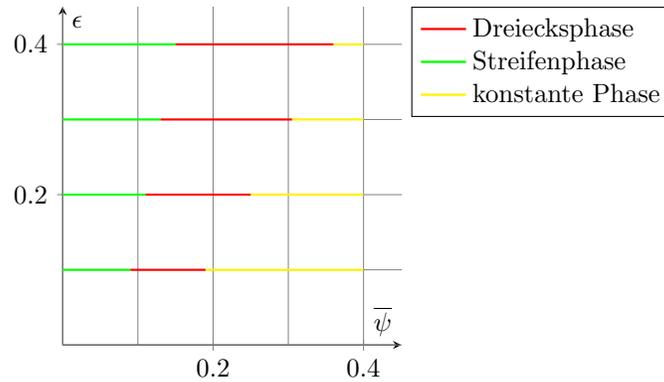


Abbildung 3: Parameter: $q = 1$, Anzahl der Schritte: 50000, $\Delta t = 0.1$. Abgerastert in $\epsilon \cdot 0.3$ er Schritten, unter Verwendung des gleichen Seeds.

Für größere Werte von ϵ erkennt man Disklinationen und Dislokationen im Gitter, welche meist 5- bzw. 7-fache Rotations-Symmetrien aufweisen. In Abbildung 4 lassen sich Dislokationen erkennen. Man kann entlang dieser Fehler eine Korngrenze interpretieren. Solche Dislokationen haben aber nichts mit dem Vorhandensein einer zweiten Längenskala zu tun. Auch für das binäre PFK-Modell erhält man für große ϵ solche Gitterfehler. Deswegen beschränke ich mich hier hauptsächlich auf den Bereich kleiner ϵ .

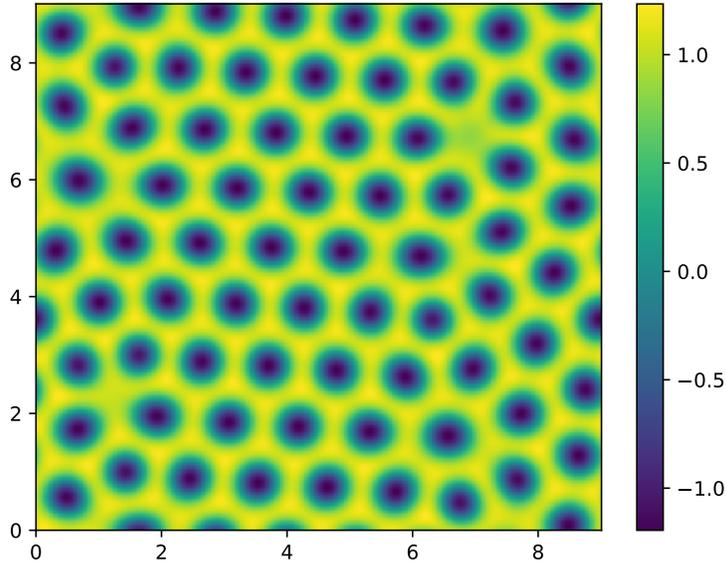


Abbildung 4: Reduzierte Teilchendichte. Parameter: $q = 1$, Anzahl Schritte: 50000, $\Delta t = 0.01$, $\epsilon = 10$, $\bar{\psi} = 1.24$

In Abbildung 5 sieht man links den Übergang von der Streifenphase zur Dreiecksphase und rechts den Übergang zwischen Dreiecksphase und konstanter Phase. Die Streifenphase ist durch das Vorhandensein länglicher Klumpen charakterisiert.

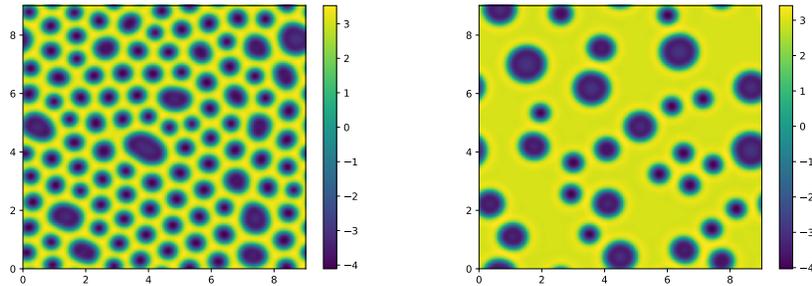


Abbildung 5: Reduzierte Teilchendichte. Parameter: $q = 1$, Anzahl Schritte: 50000, $\Delta t = 0.01$, $\epsilon = 10$, links: $\bar{\psi} = 0.6$, rechts: $\bar{\psi} = 2.4$

3.2 Binäres Modell

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind zu hinterfragen, da die freie Energie für bestimmte Anfangsdichtefelder, wie zum Beispiel für zwei Dreiecksphasen mit einem Längenskalaverhältnis $1 : \frac{\sqrt{5}+1}{2}$ und für beispielsweise große Werte von c_2 , nicht monoton fallend ist. \mathcal{F} muss unter der verwendeten Dynamik monoton fallend sein, denn mit der Kettenregel für Funktionale erhält man

$$\partial_t \mathcal{F} = \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{r} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi} \partial_t \psi = \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{r} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi} \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi} = -k^2 \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{k} \left| \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi} \right|^2 \leq 0.$$

Tatsächlich hatte ich bei der Programmierung das Vorzeichen vor dem Mischungsterm nicht berücksichtigt. Dennoch soll in diesem Kapitel, im Rahmen der Bachelorarbeit, mein Vorgehen mit dem falschem Vorzeichen präsentiert werden.

Die Mischungsparameter c_1 und c_2 wurden jeweils so gewählt, dass die freie Energie nicht divergiert. Auch habe ich versucht das Verhalten des Mischungsterms günstig zu beeinflussen. Durch Ausprobieren hat sich gezeigt, dass das System bei ungefähr $c_1 < 45000$ und bei $c_2 > 10^{11}$ divergiert. Andererseits, wählt man c_1 zu groß und c_2 zu klein, verliert der Mischungsterm an Bedeutung. Nun wird $c_2 = 3.25 \cdot 10^{10}$ und $c_1 = 45000$ gesetzt, da die freie Energie für diese Werte zunächst das richtige Verhalten aufweist.

3.2.1 $q_B = \sqrt{2}$

Die Parameter sollen jetzt so gesetzt werden, dass ein Quadratgitter entstehen wird. Die zweite Längenskala wählt man gleich $\sqrt{2}$, entsprechend der Diagonalen eines Quadrats mit der Seitenlänge 1. In Abbildung 6 wurde dabei der Fall $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon$ und $\bar{\psi}_A = \bar{\psi}_B = \bar{\psi}$ verwendet.

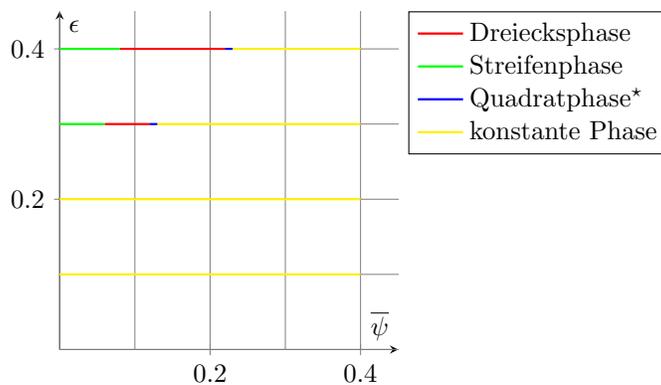


Abbildung 6: Parameter: $q_B = \sqrt{2}$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 0.05$, abgerastert in $\frac{\epsilon-0.015}{0.6}$ -er Schritten. Zwei Durchläufe mit verschiedenen Seeds.

In Abbildung 7 sieht man zwei Dichtefelder im Bereich der Quadratphase aus Abbildung 6. Zum einen bemerkt man, dass es in x- und in y-Richtung abhängig

von den Seeds zu Stauchungen im Quadratmuster kommt. Diese Stauchungen lassen sich durch Anpassung der Größe der verwendeten Box variieren. Zum anderen fällt auf, dass die Quadratphase nicht stabil ist und gegen die konstante Phase konvergiert.

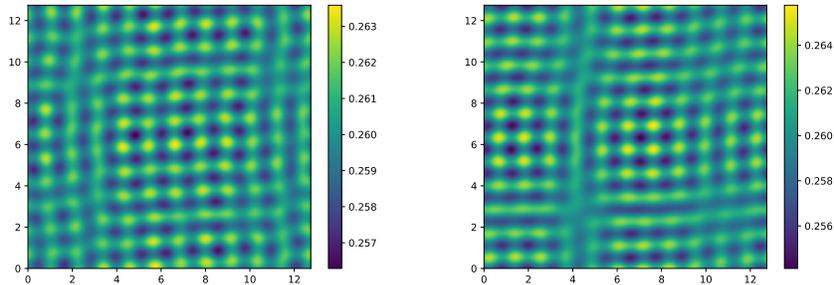


Abbildung 7: Reduzierte Teilchendichte. Parameter: $q_B = \sqrt{2}$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 0.1$, $\epsilon = 0.3$, $\bar{\psi} = 0.13$.

Wegen dieser Instabilität der Quadratphase, wurde von mir der Versuch unternommen, die mittlere Dichte der einzelnen Felder verschieden zu wählen. In einem ähnlichen Parameterbereich wie dem von Abbildung 6, erhalte ich jedoch keine Quadratphase.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass der Term der energetischen Abstoßung aus Gleichung (5) bei verschiedenen Gewichtungen in dem oben verwendeten Parameterbereich zu keinen getrennten Peaks in den einzelnen Feldern geführt hat. Auch konnte keine Quadratphase entdeckt werden.

3.2.2 $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$

Es soll nun die Entstehung von Quasikristallen analysiert werden. Um 5- bzw. 10-zählige Symmetrien zu erhalten, wird $\frac{q_B}{q_A} = \phi$, wie im nächsten Kapitel beschrieben, auf den goldenen Schnitt $\phi = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$ gesetzt. Es fällt auf, dass man für kleine ϵ nur die konstante Phase erhält. Die Ergebnisse für $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon$ und $\bar{\psi}_A = \bar{\psi}_B = \bar{\psi}$ sind in Abbildung 8 und in Abbildung 9 zu sehen. Für die gewählten Zeitschritte ergeben sich neben den bekannten Phasen aus dem reinen Modell zusätzliche metastabile Ergebnisse mit Überstrukturen, wie sie beispielsweise in Abbildung 16 (im Anhang) zu sehen sind.

Untersucht man die Überstruktur in Abbildung 8, so erkennt man, dass die freie Energie zunächst fällt und dann gegen einen konstanten Wert oszilliert. Initialisiert man das Programm mit einem idealen Quasikristall, nähert sich die freie Energie ungefähr demselben Wert an. Auch lässt sich die Bildung einer gleichen Überstruktur erkennen. Initialisiert man das Programm mit perfekten Dreiecksphasen, erhält man, je nach gewählter Längenskala, die besagte Überstruktur oder eine neue Dreiecksphase. Dies deutet darauf hin, dass die

Überstruktur metastabil ist. Die freie Energie steigt hier jedoch, auch für Zeitschritte die um 10 Potenzen kleiner gewählt wurden, an. Dies ist auf den oben genannten Vorzeichenfehler zurückzuführen.

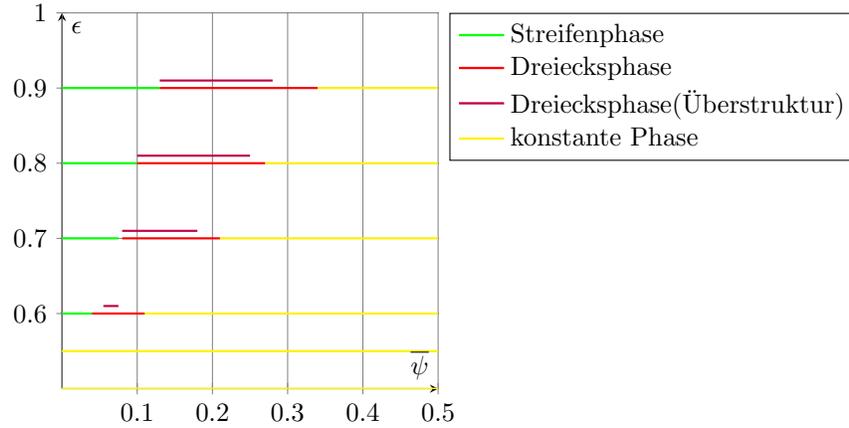


Abbildung 8: Parameter: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 0.05$, abgerastert in $\frac{\epsilon-0.015}{0.6}$ er Schritten.

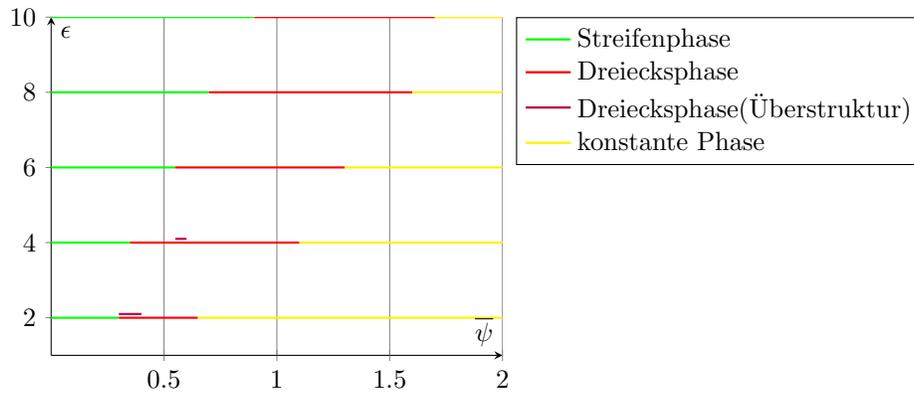


Abbildung 9: Parameter: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 50000, $\Delta t = 0.001$, abgerastert in $\frac{\epsilon-0.1}{2}$ er Schritten.

3.3 Erzeugung idealer Quasikristalle

3.3.1 Parkettierungen

Da die erhaltenen Strukturen beim groben Abrastern des Parameterraums $\overline{\psi}_A$, $\overline{\psi}_B$, $\epsilon_A, \epsilon_B \in \{0 \text{ bis } 1\}$ keine quasikristalline Symmetrie aufwiesen und überhaupt auf Grund des großen Parameterraumes schwer zu klassifizieren waren, wurden an dieser Stelle meiner Arbeit Parkettierungen mit der gewünschten Symmetrie untersucht, um so auf die nötigen Parameter schließen zu können. Die Penrose-Parkettierung schafft es mit einer 5-zähligen Symmetrie quasiperiodisch eine Ebene zu füllen. Diese Parkettierung erhält man zum Beispiel dadurch, dass man die beiden Rautenformen aus Abbildung 10 nach einem gewissen Schema aneinander setzt (vgl. [8]).

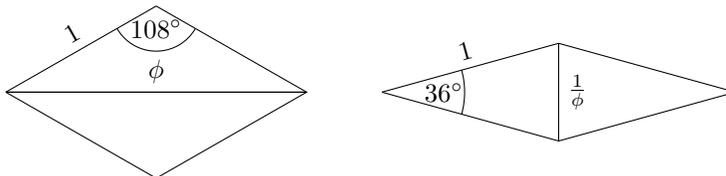


Abbildung 10: Grundbausteine Penrose-Parkettierung. Raute links R_g . Raute rechts R_k .

So eine Penrose-Parkettierung der Ebene lässt sich beispielsweise durch Substitution erzeugen. Die Anzahl der neu entstandenen Rautenformen (A_g , A_k) lässt sich mit der Übergangsmatrix in Gleichung(12) beschreiben

$$\begin{pmatrix} A'_g \\ A'_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_g \\ A_k \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Diese hat die Eigenwerte $\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$ und die Eigenvektoren $\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \\ 1 \end{pmatrix}$. Daraus folgt das Verhältnis $\frac{A_g}{A_k} = \phi$. Jede Raute besitzt zweimal die Längenskala 1, da an jede Raute vier weitere anschließen. Nach der von [8] verwendeten Substitutionsmethode folgt unter Verwendung des Zusammenhangs: $\frac{1}{\phi} + 1 = \phi$, dass jede Raute einmal die Längenskala ϕ besitzt. Somit muss in der Simulation die Längenskala 1 doppelt in die Berechnung einfließen. Um dies zu erreichen, wird demnach die mittlere Dichte zur Längenskala 1 doppelt gewichtet.

Neben der einfachen Penrose-Parkettierung soll hier auch noch eine Square-Triangle-Parkettierung, bestehend aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken mit 12-facher Symmetrie, untersucht werden. Die Grundbausteine sind in Abbildung 11 zu sehen.

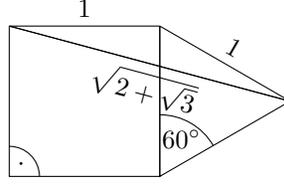


Abbildung 11: Grundbausteine Square-Triangle-Parkettierung. Quadrat R_q . Dreieck R_d . $\sqrt{2 + \sqrt{3}}$ charakteristische Länge für diese Parkettierung.

Betrachtet man die Substitutionsregeln aus [9], kommt man auf die Übergangsmatrix in Gleichung (13)

$$\begin{pmatrix} A'_d \\ A'_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 16 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_d \\ A_q \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Diese hat die Eigenwerte $7 \pm 4\sqrt{3}$ und die Eigenvektoren $\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 1 \end{pmatrix}$.

Daraus folgt für das Anzahlverhältnis Quadrate zu Dreiecke $\frac{A_q}{A_d} = \frac{\sqrt{3}}{4}$.

Das Verhältnis der Zahlen des Auftretens beider Längen bei der Parkettierung lässt sich ähnlich wie bei der Penrose-Rauten-Parkettierung berechnen. Weil die Square-Triangle-Parkettierung jedoch auf 5 verschiedenen Substitutionen (Substitutionsregeln z.B nach [9]) basiert, benötigt man zur Berechnung des Anzahlverhältnisses eine 5 dimensionale Übergangsmatrix. Gewichtet mit den vorkommenden Längen der Substitution, erhält man für das Anzahlverhältnis der Länge 1 zur Länge $\sqrt{2 + \sqrt{3}}$ den Wert

$$\frac{5\sqrt{3} + 9}{24}.$$

3.3.2 Erzeugung im Ortsraum

Eine Möglichkeit einen Quasikristall zu erzeugen ist, eine Penrose-Parkettierung als Grundstruktur zu verwenden. Dazu habe ich die Seitenlängen der Rauten auf ϕ gesetzt. Weiter wurde die Dichte in einem begrenzten Radius um die Eckpunkte der Rauten hoch gewählt und ansonsten auf 0 gesetzt.

In Abbildung 12 oben sieht man ein durch Inflation erzeugtes Penrose-Gitter. Das Bild wurde leicht weichgezeichnet, um Fehler beim Einzeichnen der Scheiben auszugleichen. Das Bild unten ist das Betragsquadrat des Fourierspektrums. In diesem lässt sich eine 5- bzw. 10-fache Symmetrie erkennen. Die Überlagerung mit den isotropen Kreiswellen entsteht auf Grund der Auflösung der Teilchen im realen Raum. Es lässt sich also so ein Dichtefeld in Anlehnung an die Penrose-Parkettierung erzeugen.

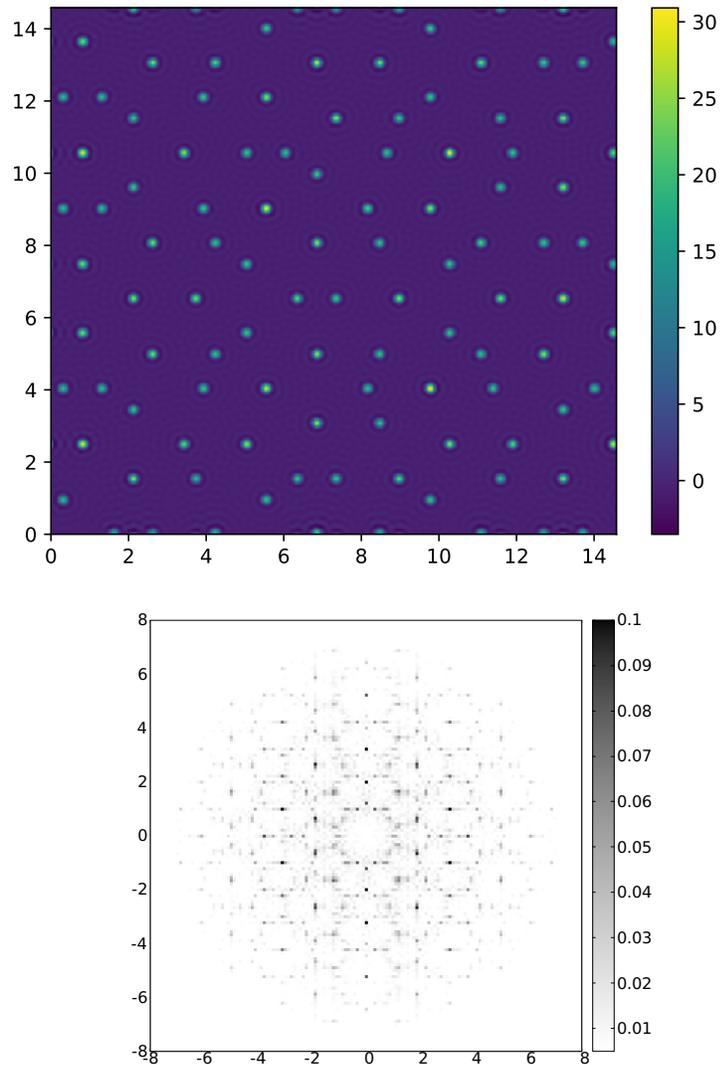


Abbildung 12: Oben: Weichgezeichneter idealer Quasikristall im reduzierten Dichtefeld. Unten: Ausschnitt Fourierraum.

3.4 Stabilitätsanalyse von idealen Quasikristallen im binären PFK-Modell

Für das binäre PFK-Modell benötigt man zwei Dichtefelder, die addiert dem oben beschriebenen Dichtefeld entsprechen sollen. Verwendet man die Parameter aus Abbildung 8 zeigt sich, dass der Quasikristall nicht stabil ist. Wie

im Kapitel „Parkettierungen“ gezeigt wurde, ist theoretisch eine freie Energie erstrebenswert, die im reziproken Raum die Länge $\frac{1}{\phi}$ zur Länge 1 doppelt gewichtet. Um dies zu erreichen, wurden zwei Varianten untersucht.

Dabei fällt auf, dass für ungefähr $c_2 > 3 \cdot 10^{11}$ der Mischungsterm dazu führt, dass die Peaks der einzelnen Dichtefelder nicht mehr übereinander liegen. Das führt dazu, dass im gesamten Dichtefeld nun auch kleinere Längen im realen Raum vorkommen, wie man in Abbildung 13 sieht.

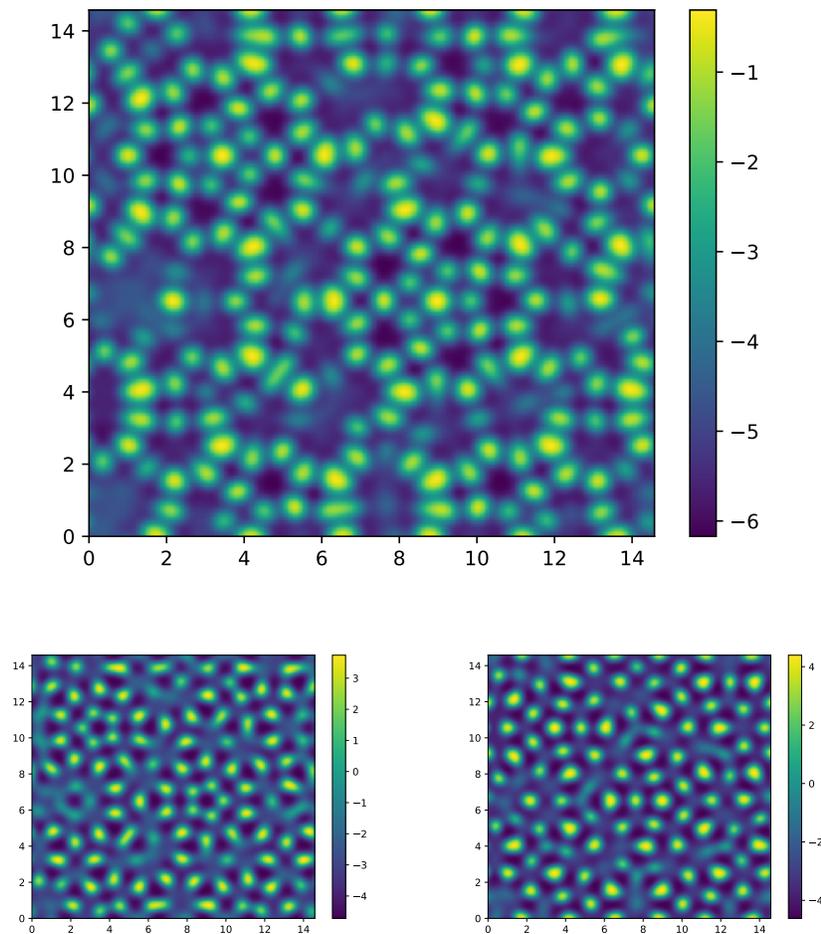


Abbildung 13: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 0.0001$, $\epsilon = 0.9$, $\bar{\psi}_A = -0.5$, $\bar{\psi}_B = -2$, $c_1 = 3 \cdot 10^5$, $c_2 = 3 \cdot 10^{11}$. Oben: addierte Dichte. Links: Dichte zur Länge ϕ . Rechts: Dichte zur Länge 1.

Variante 1: Hier wird $\bar{\psi}_A = \bar{\psi}_B$ gewählt. Die Intensität jedes Punktes der Dichtefelder der einzelnen Komponenten, soll wie in Abbildung 12, je nachdem wie viele benachbarte Punkte dieser im realen Raum im Abstand 1 bzw. ϕ besitzen, gewichtet werden. Ich konnte dabei aber keinen großen Unterschied zum gleich gewichteten Dichtefeld feststellen.

Variante 2: Hier werden die Werte $\bar{\psi}_A$ und $\bar{\psi}_B$ unterschiedlich gewählt, aber das Intensitätsverhältnis der einzelnen Punkte soll für die Dichtefelder beider Komponenten gleich sein. Es lässt sich tatsächlich feststellen, dass bei einer doppelten Gewichtung die erhaltene quasikristalline Struktur eine größere Stabilität aufweist (vgl. Abbildung 13). In Abbildung 14 sieht man für $\bar{\psi}_A = \bar{\psi}_B$ ein Beispiel dafür, dass die Struktur zerstört wird und sich eine Streifenphase bildet.

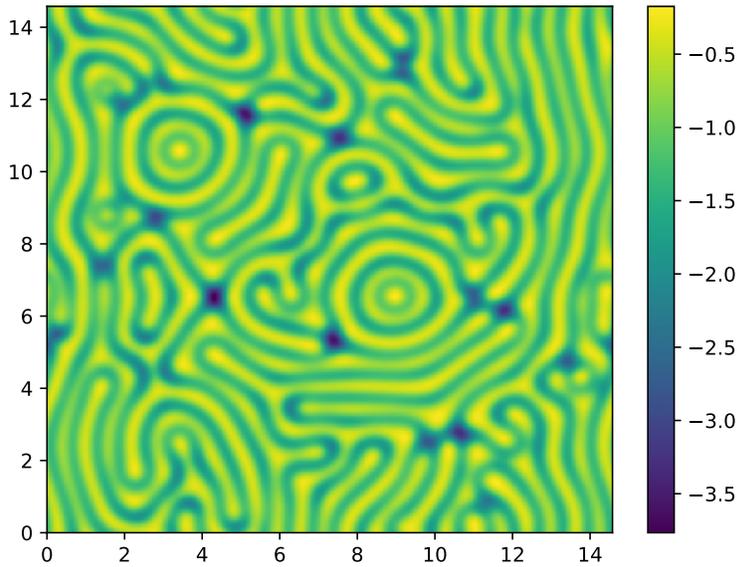


Abbildung 14: Reduzierte Teilchendichte. Parameter: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 10000, $\Delta t = 0.0001$, $\epsilon = 0.9$, $\bar{\psi} = -0.5$, $c_1 = 3 \cdot 10^5$, $c_2 = 3 \cdot 10^{11}$.

4 Ausblick

Verwendet man das richtige Vorzeichen für den Mischungsterm, so erhält man für $\epsilon = 0.3$ bei nur einer Längenskala eine Streifenphase bis ungefähr $\bar{\psi} = 0.5$, eine Quadratphase bis ungefähr $\bar{\psi} = 0.7$ und für größere $\bar{\psi}$ eine konstante Phase. In Abbildung 15 ist die Quadratphase zu sehen. Es fällt auf, dass die einzelnen Dichtepeaks gegeneinander versetzt sind.

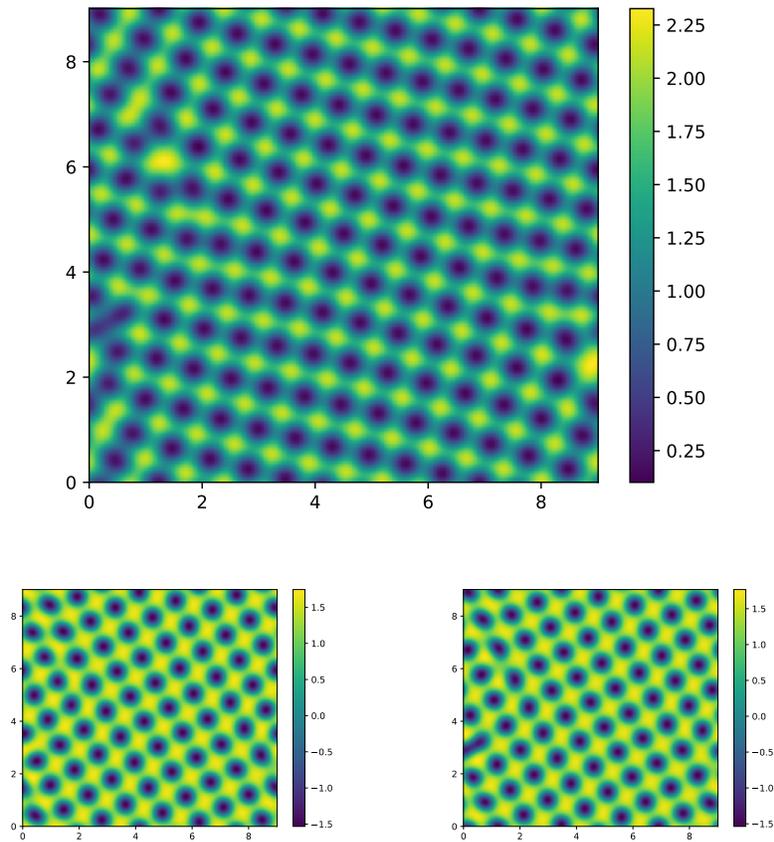


Abbildung 15: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 25000, $\Delta t = 0.05$, $\epsilon = 0.3$, $\bar{\psi} = 0.6$, $c_1 = 3 \cdot 10^5$, $c_2 = 3.25 \cdot 10^{10}$. Oben: addierte Dichte. Links und rechts: Dichte zur Länge 1.

5 Anhang

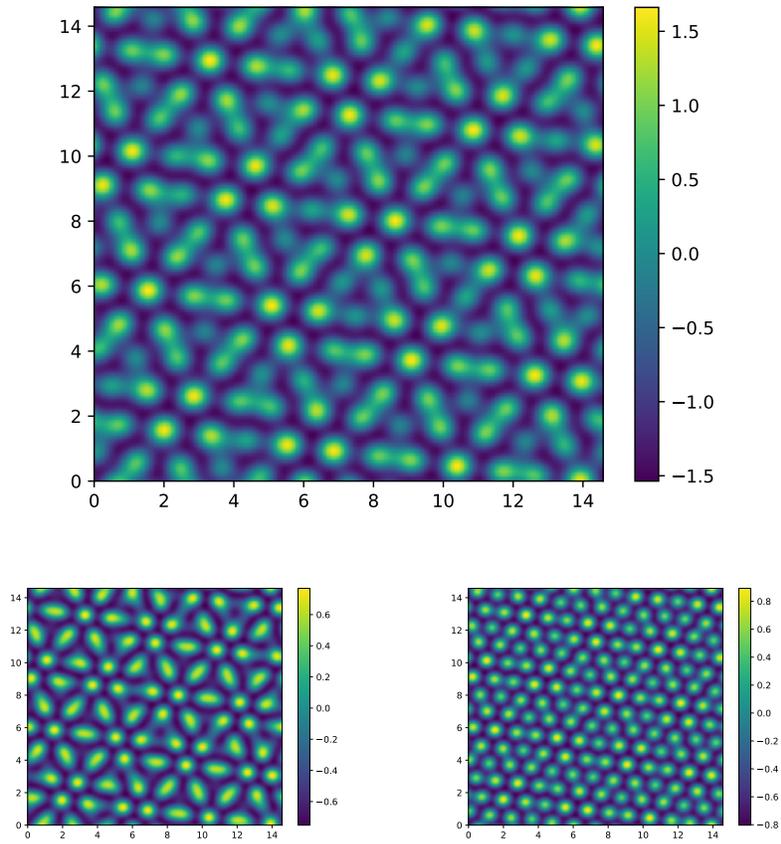


Abbildung 16: $q_B = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$, Anzahl Schritte: 50000, $\Delta t = 0.05$, $\epsilon = 0.9$, $\bar{\psi} = -0.24$. Oben: addierte Dichte. Links: Dichte zur Länge 1. Rechts: Dichte zur Länge ϕ .

Literatur

- [1] K. R. Elder, Mark Katakowski, Mikko Haataja, and Martin Grant. Modeling elasticity in crystal growth. *Phys. Rev. Lett.*, 88:245701, Jun 2002.
- [2] 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.
- [3] Marco Berghoff. *Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode*. 11 2015.
- [4] Eli Alster, KR Elder, Jeffrey J Hoyt, and Peter W Voorhees. Phase-field-crystal model for ordered crystals. *Physical Review E*, 95(2):022105, 2017.
- [5] Samuel Savitz, Mehrtash Babadi, and Ron Lifshitz. Multiple-scale structures: From faraday waves to soft-matter quasicrystals. *IUCrJ*, 5, 10 2017.
- [6] G. Tegze, Gurvinder Bansal, G. Tóth, T. Pusztai, Zhongyun Fan, and László Gránásy. Advanced operator splitting-based semi-implicit spectral method to solve the binary phase-field crystal equations with variable coefficients. *Journal of Computational Physics*, 228(5):1612–1623, 3 2009.
- [7] Fast Fourier Transform C++ Header/MPI Transpose for FFTW3. <http://fftwpp.sourceforge.net>. Abgerufen am: 2019-08-22.
- [8] Tilings Encyclopedia - Uni Bielefeld: Penrose-Parkettierung. <https://tilings.math.uni-bielefeld.de/substitution/penrose-rhomb>. Abgerufen am: 2019-08-24.
- [9] Tilings Encyclopedia - Uni Bielefeld: Square-Triangle-Parkettierung. <https://tilings.math.uni-bielefeld.de/substitution/square-triangle>. Abgerufen am: 2019-08-24.