

**Marco Berghoff**

**SKALENÜBERGREIFENDE MODELLIERUNG  
UND OPTIMIERUNG VOM ATOMISTISCHEN  
KRISTALLINEN PHASENFELDMODELL BIS ZUR  
MESOSKOPISCHEN PHASENFELDMETHODE**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS  
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 49



Scientific  
Publishing



Marco Berghoff

**Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung  
vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis  
zur mesoskopischen Phasenfeldmethode**

**Schriftenreihe  
des Instituts für Angewandte Materialien  
*Band 49***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände  
finden Sie am Ende des Buches.

# **Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode**

von  
Marco Berghoff

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Fakultät für Maschinenbau  
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 2015

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe  
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2015

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-0416-0

DOI 10.5445/KSP/1000048186







**Skalenübergreifende  
Modellierung und Optimierung  
vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell  
bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

Dipl.-Math. Marco Berghoff

Tag der mündlichen Prüfung:  
Hauptreferent:  
Korreferent:

12.06.2015  
Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler  
Prof. Dr. rer. nat. Martin Oettel



# Kurzfassung

Effekte in Materialien treten auf verschiedenen Skalen auf. Zur Beschreibung dieser Effekte werden unterschiedliche Simulationsmethoden verwendet. Die vorliegende Arbeit startet auf der atomistischen Längenskala und führt dort die kristalline Phasenfeldmethode ein. Es wird eine phänomenologische Herleitung aus der Swift-Hohenberg-Gleichung und eine Approximation an die Dichtefunktionaltheorie gezeigt. Stabilitätsanalysen werden angefertigt, um die Bereiche der stabilen Strukturen zu finden. Zur numerischen Implementierung werden Spektralmethoden verwendet, die ohne Mehraufwand ein implizites Lösen ermöglichen. Für Reinstoffe werden Grenzflächenspannungen berechnet und dendritisches Wachstum präsentiert. Die binäre kristalline Phasenfeldmethode wird für die Modellierung und Simulation einer eutektischen Erstarrung benutzt. Sie eröffnet den Weg zur Erweiterung der Methode für mehrkomponentige Mischungen. Analytische Lösungen der freien Energie ermöglichen eine effektive Berechnung, dazu wird eine Moden-Entwicklung als Approximation an die Dichte verwendet. Damit werden Phasendiagramme von ternären Eutektika erstellt. Neben ternärer dendritischer Erstarrung wird auch lamellare eutektische Erstarrung gezeigt.

Die Phasenfeldmethode wird verwendet, um ausgehend von einem kleinen Atomcluster einen Dendriten mit ternären Seitenarmen zu simulieren. Dabei überbrückt die Phasenfeldmethode die atomistische Skala bis zur mesoskopischen Skala. Zunächst werden Parameter und Daten aus atomistischen Simulationen gewonnen und für die Phasenfeldmethode konvertiert. Die Verwendung der Phasenfeldmethode auf der atomistischen Skala wird mit Keimwachstum in Molekulardynamiksimulationen verglichen und validiert.

Für die Simulation von thermischen Dendriten, ausgehend von dem atomistischen Keim, werden einige Simulationstechniken eingeführt. Eine iterative Hochskalierungsmethode ermöglicht es bei gleicher Gebietsgröße und damit gleichem Rechenaufwand wachsende Strukturen zu simulieren. Besonderheiten der Phasenfeldmethode erlauben dieses Hochskalieren nur auf einem begrenzten Bereich

der Längenskala. Zur weiteren Berechnung wird die Symmetrie des Dendriten ausgenutzt. Damit ist auch das Ergebnis symmetrisch, dies stellt aber für viele Untersuchungen keinerlei Einschränkungen dar. Der Fundamentalbereich eines Dendriten passt in ein Hillsches Tetraeder. Durch Spiegelungen lässt sich aus dem Fundamentalbereich der komplette Dendrit erstellen. Hillsche Tetraeder nehmen nur ein Sechstel des Volumens eines Würfels ein und ermöglichen so den Rechenaufwand auf  $1/48$  zu reduzieren. Die Benutzung einer speziellen Randbedingung an den Seiten des Hillschen Tetraeders erlaubt die Simulation identischer Ergebnisse gegenüber des vollen Gebiets. Die spezielle Lage eines Dendritenarms im Hillschen Tetraeder erlaubt es, zusätzlich auf einen Teil des Hillschen Tetraeders zu verzichten. Damit reduziert sich der Rechenaufwand auf  $1/96$ . Diese Techniken erlauben es, ausgehend von einem 5 nm großen Keim, einen Dendriten mit einer Spannweite von 4 000 Zellen mit einer Auflösung von 5 Å je Zelle zu berechnen.

## Abstract

Effects in materials occur on various scales. For the description of these effects, different simulation methods are used. The present thesis begins on the atomistic length scale and there introduces the phase-field crystal method. A phenomenological derivation from the Swift-Hohenberg equation and an approximation to the density functional theory is shown. Stability analyses are made in order to find the regions of the stable structures. Spectral methods are used for the numerical implementation, which enable implicit solving without additional effort. For pure materials, interfacial tensions are calculated and dendritic growth is presented. The binary phase-field crystal method is used for modelling and simulating an eutectic solidification. It opens the way to the extension of the method for multicomponent mixtures. Analytic solutions of the free energy enable an effective calculation, for which a mode development is used as an approximation to the density. With this, phase diagrams of ternary eutectics are produced. Besides ternary dendritic solidification, lamellar eutectic solidification is also shown.

The phase-field method is used to study a dendrite with ternary side arms, starting from a small atomic cluster. There, the phase-field method bridges the atomistic scale up to the mesoscopic scale. First, parameters and data are obtained from atomistic simulations and converted for the phase-field method. The use of the

phase-field method on the atomistic scale is compared and validated with grain growth in molecular dynamics simulations.

Starting from the atomistic grain, some simulation techniques are introduced for the simulation of thermal dendrites. An iterative upscaling method allows the simulation of growing structures, with the same simulation size and the same calculation effort. Particular characteristics of the phase-field method only allow this upscaling in a limited area of the length scale. For further calculation, the symmetry of the dendrite is utilized. With this, the result is symmetrical too, but is no restriction for many investigations. The fundamental domain of a dendrite fits into a Hill tetrahedron. By means of reflections, the whole dendrite can be created from the fundamental domain. Hill tetrahedrons only take up one-sixth of the volume of a cube and thus enable the reduction of the calculation effort to  $1/48$ . The use of a special boundary condition at the sides of the Hill tetrahedron enables the simulation of identical results, as compared to the full region. The special position of a dendrite arm in the Hill tetrahedron allows to additionally cut off a part of the Hill tetrahedron. So the calculation effort reduces to  $1/96$ . These techniques allow the calculation of a dendrite with a span of 4 000 cells, with a resolution of  $5 \text{ \AA}$  per cell, starting from a grain sized 5 nm.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Kristalline Phasenfeldmethode</b>	<b>5</b>
<b>2. Einleitung in die kristalline Phasenfeldmethode</b>	<b>7</b>
<b>3. Einführung in die Spektralmethode</b>	<b>11</b>
3.1. Fourier-Transformation . . . . .	12
3.2. Spektralmethode . . . . .	15
3.3. Abschneidefunktionen . . . . .	19
<b>4. Kristallgitter</b>	<b>23</b>
4.1. Gitterstrukturen in 2D und 3D . . . . .	23
4.2. Modenentwicklung . . . . .	25
4.3. Basisvektoren . . . . .	26
4.4. Dichteapproximation . . . . .	28
<b>5. Kristalline Phasenfeldmethode für Reinstoffe</b>	<b>33</b>
5.1. Swift-Hohenberg-Gleichung . . . . .	33
5.2. Erhaltende Swift-Hohenberg-Gleichung . . . . .	42
5.3. Von Quadraten und Quasikristallen . . . . .	49
5.4. Übergang zu 3D . . . . .	51
5.5. Herleitung aus der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	56
5.6. Numerische Lösung . . . . .	62
<b>6. Anwendungen der kristallinen Phasenfeldmethode</b>	<b>67</b>
6.1. 2D-Simulation . . . . .	67
6.2. Berechnung der Grenzflächenspannung in 3D . . . . .	70
6.3. Dendritisches Wachstum in 3D . . . . .	75

6.4.	Mikrostrukturelle Parameter . . . . .	78
<b>7.</b>	<b>Kristalline Phasenfeldmethode für binäre Mischungen</b>	<b>79</b>
7.1.	Freie Energiefunktional . . . . .	79
7.2.	Dynamik . . . . .	90
7.3.	Numerische Umsetzung mit Operatoraufspaltung . . . . .	92
7.4.	Anwendung der kristallinen Phasenfeldmethode für die eutektische Erstarrung . . . . .	95
<b>8.</b>	<b>Mehrkomponentige kristalline Phasenfeldmethode</b>	<b>99</b>
8.1.	Effektive Korrelationsfunktion . . . . .	107
8.2.	Dynamik der mehrkomponentigen Phasenfeldmethode . . . . .	110
8.2.1.	Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen . . . . .	110
8.2.2.	Operatoraufspaltung . . . . .	113
8.2.3.	Fourier-Transformationen . . . . .	115
8.2.4.	Stabilität . . . . .	116
8.2.5.	Speicher . . . . .	117
8.3.	Analytische Lösung der freien Energie . . . . .	120
8.3.1.	Einkomponentiges PFC-Modell . . . . .	120
8.3.2.	Multikomponentiges PFC-Modell . . . . .	122
8.4.	Berechnung von ternären Phasendiagrammen . . . . .	123
8.4.1.	Minimierung der freien Energie . . . . .	124
8.4.2.	Simulierte Abkühlung (simulated annealing) . . . . .	125
8.4.3.	Analytische Lösung . . . . .	129
8.5.	Gemeinsame Ebenenkonstruktion . . . . .	130
8.6.	Anwendungen . . . . .	136
8.6.1.	Dendritisches Wachstum in 2D . . . . .	136
8.6.2.	Dendritisches Wachstum in 3D . . . . .	136
8.6.3.	Lamellares eutektisches Wachstum . . . . .	139
<b>II.</b>	<b>Phasenfeldmethode</b>	<b>143</b>
<b>9.</b>	<b>Einleitung zur Phasenfeldmethode</b>	<b>145</b>
<b>10.</b>	<b>Phasenfeldmodell für Reinstoffe</b>	<b>151</b>
10.1.	Freie Energie . . . . .	155
10.2.	Phasenfeldevolutionsgleichung . . . . .	156



10.3.	Energiegleichung . . . . .	158
10.4.	Phasenfeldmobilität . . . . .	161
10.4.1.	Willkürliche Relaxationskinetik . . . . .	163
10.4.2.	Implementierung . . . . .	165
<b>11.</b>	<b>Parameterwahl für Nickel</b>	<b>167</b>
11.1.	Anisotrope Parameter . . . . .	168
11.1.1.	Kinetische Anisotropie . . . . .	169
11.1.2.	Grenzflächenanisotropie . . . . .	171
11.1.3.	Grenzflächenanisotropie aus PFC . . . . .	173
<b>12.</b>	<b>Datengewinnung und -konvertierung</b>	<b>175</b>
12.1.	Generierung von Cluster und Schmelze . . . . .	176
12.2.	Lokaler Ordnungsparameter $q_6q_6$ . . . . .	176
12.3.	Konvertierung von Atomdaten . . . . .	177
<b>13.</b>	<b>Isothermes Wachstum</b>	<b>181</b>
13.1.	Validierung im Gleichgewichtszustand . . . . .	181
13.2.	Validierung an der planaren Grenzfläche . . . . .	182
13.3.	Keimwachstum in 3D . . . . .	185
<b>14.</b>	<b>Techniken zur Effizienzsteigerung</b>	<b>191</b>
14.1.	Iteratives Hochskalieren . . . . .	192
14.2.	Ausnutzung der Symmetrie . . . . .	194
14.2.1.	Konstruktion der Hillschen Tetraeder . . . . .	194
14.2.2.	Reduzierte Hillsche Tetraeder . . . . .	199
<b>15.</b>	<b>Anwendung für großskalige Simulationen</b>	<b>201</b>
<b>16.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>207</b>
<b>17.</b>	<b>Abschließende Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>211</b>
<b>III.</b>	<b>Anhang</b>	<b>217</b>
<b>A.</b>	<b>Gewichtung</b>	<b>219</b>
<b>B.</b>	<b>Hybride Parallelisierung der FFT</b>	<b>225</b>



# Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler für die Eröffnung der Möglichkeit und die Betreuung der Promotion, den Kooperationen und der Möglichkeit meine Ergebnisse auf internationalen Tagungen zu präsentieren bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Martin Oettel für die Übernahme des Korreferententums, aber auch für die Zusammenarbeit. Bei beiden möchte ich mich für ihre vielen anerkennenden Worte und für ihr motivierendes Lob bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanziellen Unterstützung über das Schwerpunktprogramm 1296: *Heterogene Keim- und Mikrostrukturbildung: Schritte zu einem system- und skalenübergreifenden Verständnis* sowie bei dem Steinbuch Centre for Computing (SCC) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für die Bereitstellung der Rechenzeit auf dem Hochleistungsrechner hc3.

Zahlreiche fruchtbare und spannende Diskussionen mit meinen Kollegen, die unermüdliche Arbeit der Entwickler der PACE3D Software, die Unterstützung durch die technische Kompetenz und das sehr angenehme Arbeitsklima haben mir während dieser Arbeit geholfen und viel Freude bereitet, dafür ein Dankeschön an A. August, M. Ben Said, A. Choudhury, L. Geisen, J. Hötzer, M. Jainta, M. Kellner, H. Guerdane, C. Mennerich, M. Reichardt, C. Ratz, D. Schneider, S. Schulz, M. Selzer, P. Steinmetz, O. Tschukin, S. Vondrous, Wang Fei, F. Wendler, E. Wesner.

Ich danke vom ganzen Herzen all den Menschen, die mir im Leben außerhalb der Arbeit beistanden und mir Zuneigung, Freude und Glück schenkten: Bei meiner Familie und meinen Freunden: Anastasia, Arno, Christian, Christina, Christine, Daniel, Dirk, Frauke, Frida, Ida, Jens, Johannes, Jürgen, Marcus, Marouen, Mathias, Monika, Regina, Saša, Wolfgang.

Ganz besonders danke ich meiner lieben Freundin Christine für die wunderbare gemeinsame Zeit und das große Verständnis, welches sie mir entgegengebracht hat, damit ich diese Arbeit anfertigen konnte.

Danke



# 1

## Einleitung

Die wissenschaftliche Neugier für den Aufbau von und den Prozessen in Materialien erstreckt sich über mehrere Längenskalen. Sie reicht von der atomistischen Skala, auf der u. a. Struktur und Dynamik von Gitterdefekten untersucht werden, bis zur makroskopischen Skala, auf der ganze Bauteile betrachtet werden. Für die verschiedenen Längenskalen sind unterschiedliche Simulationsmodelle entwickelt worden. Während Methoden der atomistischen Skala grundsätzliche Materialparameter bestimmen können, werden diese Parameter von den Methoden der größeren Skalen verwendet. Auch wenn ganze Bauteile aus Atomen bestehen, ist es meist recht uninteressant, was das einzelne Atom gerade genau macht. Daher werden auf größeren Skalen Gesetzmäßigkeiten benutzt, die das Verhalten einzelner Atome zu einer Gesamtheit zusammenfassen. Als Beispiel sei die Erstarrung genannt. Sie beginnt mit einzelnen Atomen, Atomclustern, einzelnen Kristallen, mehreren Kristallen, Körnern und endet bei großen Bauteilen. Wo irgendwann nur noch fest oder flüssig, da oder nicht da interessiert. Werden Korngrenzen betrachtet, genügt es meist Körner aufzulösen. Kleinere Bestandteile erhöhen den Aufwand enorm, liefern aber nur wenige neue Erkenntnisse. Dafür werden andere Eigenschaften wie Temperatur oder Spannungen eingeführt und den Materialien lokal zugeordnet, obwohl diese Informationen bereits in den Atomen stecken.

Die Phasensfeldmethode, die die physikalischen Gesetzmäßigkeiten in ihrem diffusen Übergangsbereich enthält, eignet sich besonders gut für die Beschreibung auf mehreren Skalen. Ihr diffuser Übergangsbereich kann dabei das Verhalten von Grenzflächen beschreiben, obwohl die Breite des Übergangsbereichs aus numerischen Gründen gewählt ist und nicht zwingend mit der physikalischen Grenzflächenbreite übereinstimmt. Physikalische Eigenschaften zwischen zwei benachbarten Bereichen werden innerhalb dieses Übergangsbereichs interpoliert, sodass ein explizites Verfolgen der Grenzflächenbewegung unnötig ist. Vielmehr kann in den diffusen Übergangsbereich eine scharfe Grenzfläche hineininterpretiert werden. Dies bietet den Vorteil, dass Längenskalierungen keine Anpassung des Modells nach sich ziehen. So kann die natürliche Skala der Phasensfeldmethode, die mesoskopische Skala, verlassen werden und mit ihr bis runter zur atomistischen Skala gerechnet werden. Diese Arbeit veranschaulicht dies, obwohl kontinuierliche Phasen- und Temperaturfelder verwendet werden, deren Auflösung geringer ist als der Abstand der Atome, die aus Molekulardynamiksimulationen stammen, welche für den Vergleich benutzt werden. Dies macht es möglich, das Verhalten eines Keims mit *einer* Simulationsmethode, beginnend von der atomistischen Skala bis zur mesoskopischen Skala zu verfolgen und zu untersuchen. Diese Skalenüberbrückung benötigt einige neue Simulationstechniken, die hier vorgestellt werden.

Mit der Phasensfeldmethode können nur Effekte betrachtet werden, die sich in ihrem diffusen Übergangsbereich ereignen, so kann sie offensichtlich nicht Effekte einzelner Atome beschreiben. Einen ähnlichen Ansatz auf der atomistischen Skala bietet das kristalline Phasensfeld, welches ebenfalls nicht die einzelnen Atome betrachtet, sondern eine diffuse Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte dieser Atome verarbeitet. Diese neue Methode aus dem Jahr 2002 wirkt im Gegensatz zu der Molekulardynamik oder der Dichtefunktionaltheorie auf größeren Zeitskalen. Zunächst wurde sie phänomenologisch aus der Swift-Hohenberg-Gleichung, eine Gleichung der Musterbildung, abgeleitet. Sie lässt sich als Approximation an die Dichtefunktionaltheorie herleiten. Die benutzten Korrelationen zwischen einzelnen Atomen können auch die Korrelationen zwischen Kolloiden beschreiben, sodass das kristalline Phasensfeld nicht auf die atomistische Längenskala beschränkt ist. Die Betrachtung der Atome als eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte erfordert die Einführung von Konzentrationsfeldern, damit auch das Verhalten von Atomen in binären oder ternären Mischungen reproduziert werden kann.

## Gliederung

Die Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche. Im ersten Teil wird das kristalline Phasenfeldmodell auf der atomistischen Skala behandelt. Der zweite Teil zeigt, wie ein Atomcluster auf der atomistischen Skala zu einem Dendriten auf der mesoskopischen Skala heranwächst. Separate Einleitungen in die kristalline Phasenfeld- bzw. Phasenfeldmethode geben zu Beginn jedes Teils einen vorbereitenden Einblick.

Teil I beginnt in Kapitel 3 mit einer Einführung in die Spektralmethoden, eine effektive Möglichkeit, partielle Differenzialgleichungen hoher Ordnung zu lösen. Kristallgitter und deren Modenapproximation werden in Kapitel 4 eingeführt. Über Eigenschaften der Swift-Hohenberg-Gleichung wird in Kapitel 5 das kristalline Phasenfeldmodell zunächst phänomenologisch und anschließend aus der Dichtefunktionaltheorie hergeleitet. In Kapitel 6 werden Anwendungen, wie Wachstumssimulationen und Berechnungen der Grenzflächenspannung gezeigt. Eine ausführliche Herleitung des binären kristallinen Phasenfeldmodells wird in Kapitel 7 vorgestellt. In Kapitel 8 wird ein mehrkomponentiges kristallines Phasenfeldmodell hergeleitet, für das Phasendiagramme berechnet und lamellare eutektische Erstarrungen und dendritisches Wachstum in 2D und 3D dargestellt werden.

Der zweite Teil führt zunächst das Phasenfeldmodell für Reinstoffe in Kapitel 10 ein. Kapitel 11 bestimmt Parameter für Nickel aus der Molekulardynamik für die Phasenfeldmethode. Molekulardynamikdaten werden in Kapitel 12 für die Phasenfeldmethode konvertiert. Isothermes Wachstum einer planaren Grenzfläche sowie eines kugeligen Clusters wird in Kapitel 13 untersucht und zwischen der Molekulardynamik und der Phasenfeldmethode verglichen. Anschließend werden in Kapitel 14 Simulationstechniken für eine effizientere Simulation vorgestellt. Des Weiteren werden Anwendungen für großskalige Simulationen in Kapitel 15 gezeigt.





**Teil I.**

**Kristalline  
Phasenfeldmethode**



# 2

## Einleitung in die kristalline Phasenfeldmethode

Dieser erste Teil beschäftigt sich mit Phänomenen auf der atomistischen Längenskala. Auf dieser Skala agiert eine große Anzahl an Teilchen miteinander. Das Detailverhalten der Teilchen ist weniger interessant als eine Aussage über das Gesamtverhalten des Systems. Die Statistische Physik beschreibt dies mithilfe von Modellsystemen, die Punktmassen oder starre Körper betrachten. In der ersten Approximation können harte Kugeln benutzt werden. Harte Kugeln bezeichnen undurchdringliche Kugeln, die sich nicht überlappen dürfen. Der Übergang zu kontinuierlichen Potentialen führt zu Lennard-Jones-Potentialen, die aus einer anziehenden Kraft und einer abstoßenden Kraft bestehen. Bei der anziehenden Kraft handelt es sich überwiegend um Van-der-Waals-Kräfte, diese fallen mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Die abstoßende Kraft überwiegt, wenn sich die Teilchen zu nah kommen, da Elektronen wegen dem Pauli-Prinzip auf energetisch höhere Orbitale ausweichen müssen.

In der Monte-Carlo-Methode (MC) [2] werden die Teilchen zufällig bewegt und anschließend die Energie des neuen Zustandes bewertet. Dazu werden die Kräfte aller Teilchen, die durch das Potential beschrieben werden, integriert. Ist die

Energie des Systems gesunken, so wird der neue Zustand angenommen. Steigt die Energie an, so wird der neue Zustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, abhängig von der Energie, trotzdem angenommen. Für harte Kugeln werden nur gültige Zustände akzeptiert, so dürfen sich nach der zufälligen Bewegung keine Kugeln überlappen. Die Anwendung von MC auf fcc- und hcp-Phasen wird in der Referenz [3] gezeigt. Eine Übersicht über Monte-Carlo-Methoden findet sich in den Referenzen [4, 5]. MC-Methoden für das Kristallwachstum können in den Referenzen [6, 7] gefunden werden.

Eine weitere Simulationsmethode, bei der neben den diskreten Teilchenpositionen auch deren Geschwindigkeit betrachtet wird, ist die Molekulardynamik (MD). Den Teilchen in einem System werden zufällige Anfangsgeschwindigkeiten zugeordnet. Für harte Kugeln werden elastische Stöße simuliert [8]. Für Lennard-Jones-Potentiale resultiert die Bewegung eines Teilchens aus der Summe aller paarweisen Kräfte, die auf dieses Teilchen wirken. Mit MD werden zahlreiche Materialparameter [9–11] oder Kristallstrukturen [12, 13] sowie Kristalldefekte [14] untersucht. Durch die paarweisen Krafteinwirkungen sind diese Methoden für große Systeme [15] schwer zu rechnen, insbesondere weil die Zeitskala klein ist.

Die klassische Dichtefunktionaltheorie beschreibt das Verhalten von Vielteilchensystemen im Gleichgewichtszustand, ursprünglich von inhomogenen Flüssigkeiten [16]. Anders als MC und MD beschreibt die Dichtefunktionaltheorie nicht die diskreten Teilchenpositionen, sondern berechnet die ortsabhängige Dichte des Systems. Die kristalline Phase wird durch eine periodische Dichte dargestellt. Der Abstand der einzelnen Dichtepicks entspricht dem Abstand der Atome. Die einzelnen Peaks sind dabei sehr steil und haben eine hohe Amplitude, was eine hohe numerische Auflösung [17] impliziert. Die atomaren Eigenschaften der festen oder flüssigen Phase werden durch Korrelationsfunktionen der flüssigen Phase modelliert, die eine freie Energie beschreiben. Die dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) beschreibt die Entwicklung eines Systems für Nichtgleichgewichtszustände [18–20]. Eine Stärke der DDFT sind inhomogene Systeme, bei denen beispielsweise die Teilchendichte ortsabhängig ist. Mit der DDFT für Erstarungen wurde eine Reihe von klassischen Systemen [21–24] sowie die Dynamik in inhomogenen Systemen, wie das Kristallwachstum [25, 26], untersucht.

Das kristalline Phasenfeld, das im Englischen mit phase-field crystal, kurz PFC, bezeichnet wird, ist ein neueres Modell zur Untersuchung von Gleichgewichtsdynamiken. Es wurde 2002 von Elder et al. [1] als Analogie zur Swift-Hohenberg-Gleichung [27, 28] eingeführt. Die Swift-Hohenberg-Gleichung beschreibt den

Prozess der Musterbildung. Sie ist eine theoretische Modellgleichung und beschreibt kein reales physikalisches Experiment. Im Vergleich zu Gleichungen realer Experimente ist sie sehr übersichtlich. Viele Phänomene der physikalischen Musterbildungsprozesse können mit ihr beschrieben werden, wie beispielsweise die Musterbildung von Streifen bei Wolken oder bei Phasenübergängen, analog zum Übergang von der Wärmeleitung zur Konvektion beim Bénard-Experiment [29]. In einer konservativen Variante der SH-Gleichung entstehen neben Streifen auch hexagonale Strukturen, die für die Beschreibung von Kristallen interessant sind.

Durch eine spätere (2007) Herleitung aus der DDFT von Elder et al. [30], werden physikalische Parameter in die PFC-Gleichung eingeführt. Die PFC-Methode agiert auf der atomistischen Längenskala und einer diffusen Zeitskala [31]. Die Peaks im Dichtefeld des PFC sind im Vergleich zu den DDFT-Peaks kleiner und weniger spitz, wodurch der numerische Aufwand geringer ist.

Zahlreiche Kristalleigenschaften und Phänomene wie Elastizität und Plastizität [1, 32–34], polykristalline Korngrenzen und deren Dynamik sowie Versetzungen [32, 35–38] wurden untersucht. Verschiedene Abwandlungen des PFC-Modells wurden entwickelt, um besser an die physikalischen Eigenschaften, wie die Oberflächenspannung, das Kompressionsmodul oder die Korngrenzenergie von bcc-Eisen [17, 34] angepasst werden zu können. Die Eigenschaften von fcc-Strukturen wurden mit einem Zwei-Moden-Modell [39, 40] untersucht. Nukleation [41, 42] und Kristallwachstum [42–44] werden ebenfalls vom PFC-Modell abgebildet. Teeffelen et al. [44] zeigen dendritische Kolloide und verlassen damit die atomistische Längenskala.

Die Erweiterung von Elder et al. [30], auf ein binäres PFC-Modell mit zwei Komponenten, wird zur Untersuchung der Korngrenzendynamik [45] und des eutektischen Wachstums [30, 46] verwendet. Erste Anwendungen vom mehrkomponentigen PFC-Modell werden in den Referenzen [47, 48] gezeigt.

Auszüge aus Teil I dieser Arbeit sind bereits in M. Berghoff und B. Nestler. *Scale-Bridging Phase-Field Simulations of Microstructure Responses on Nucleation in Metals and Colloids*. The European Physical Journal Special Topics 223 (3) (2014), 409 [49] zusammengefasst. Insbesondere Abschnitt 6.2 „Berechnung der Grenzflächenspannung in 3D“ ist teilweise in M. Oettel, S. Dorosz, M. Berghoff, B. Nestler und T. Schilling. *Description of Hard-Sphere Crystals and Crystal-Fluid Interfaces: a Comparison Between Density Functional Approaches and a Phase-Field Crystal Model*. Physical Review E 86 (2) (2012), 021404, Appendix B [50] veröffentlicht.

Ein Artikel zum mehrkomponentigem PFC-Modell aus Kapitel 8 ist zur Veröffentlichung zusammengefasst worden, M. Berghoff und B. Nestler. *Phase Field Crystal Modelling of Ternary Solidification Microstructures*. Computational Condensed Matter 4 (2015), 46 [51].

# 3

## Einführung in die Spektralmethode

Dieses Kapitel führt ein numerisches Verfahren zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen ein. Insbesondere wird eine mögliche Lösungsmethode für das PFC-Modell gezeigt. Die Lösung partieller Differentialgleichungen höherer Ordnung, wie sie im PFC-Modell vorkommen, ist numerisch aufwendig. Verfahren der Finite-Differenzen-Methoden approximieren partielle Differentialgleichungen auf einem Rechteckgitter mit Differenzenquotienten. Die mehrdimensionalen Differenzenquotienten lassen sich zu einem Diskretisierungstern zusammenfassen, der die Gewichtung der einzelnen diskreten Werte je Rechenzelle beschreibt. Zur Diskretisierung werden Nachbarwerte benötigt. Für eine zweidimensionale partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung hat der Diskretisierungstern 5 Einträge, je einen Nachbarwert in jede Richtung, sowohl positiv als auch negativ. Später wird gezeigt, dass das PFC-Modell eine partielle Differentialgleichung sechster oder zehnter Ordnung ist. Die naive Weiterentwicklung für den Diskretisierungstern würde demnach 5 Werte in jede Richtung haben. Dabei wird schnell klar, dass es nicht besonders geschickt ist, Werte für die Diskretisierung zu verwenden, die 5 Werte entfernt sind. Albrecht [52] und Yserentant [53] zeigen einige Diskretisierungsterne, die mit Werten im Abstand von 2 in der Maximumnorm gebildet werden. Für die sechste Ordnung können sogar die 8 Nachbarwerte benutzt werden. Je nach Größe des Diskretisierungstern wird so eine oder zwei

Randschichten benötigt oder bei Verwendung eines größeren Sterns noch mehr. Durch die hohe Ableitungsordnung wird die Zeitschrittweite in rein expliziten Verfahren stark eingeschränkt. Für implizite Verfahren muss eine Bandmatrix gelöst werden, deren Bandanzahl von der Größe des Diskretisierungsterns abhängt.

Eine effiziente Methode zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen mit hoher Ordnung und im Idealfall mit nur linearer Abhängigkeit ist die Spektralmethode. Dabei wird das Problem mit Hilfe von Basisfunktionen in sein Spektrum zerlegt und dann gelöst. In vielen Fällen kann das spektralzerlegte Problem dann ohne Mehraufwand implizit gelöst werden. Als Spektralerlegung eignet sich numerisch besonders die Fourier-Transformation, da es den Algorithmus der schnellen Fourier-Transformation (FFT), vom Engl. fast Fourier transform, gibt. Zunächst wird die Fourier-Transformation mit Rechenregeln und Eigenschaften eingeführt. Diese wird später benutzt, um an einfachen Beispielen die Spektralmethode anwenden zu können. Bei der Betrachtung der Numerik wird auf den Rechenaufwand und die Speicheranforderungen eingegangen.

### 3.1. Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation zerlegt kontinuierliche, aperiodische Funktionen  $f(x)$  in ein kontinuierliches Spektrum der Fourier-Transformierten,  $\hat{f}(\xi)$ .

**Definition 3.1** (Fourier-Transformation). Sei  $f \in L^1(\mathbb{C}^n)$  eine integrierbare Funktion. Der Fourier-Transformations-Operator  $\mathcal{F}$  bildet Werte aus einem allgemein komplexen *Ortsraum* in einen komplexen *Frequenzraum* (auch *Fourier-Raum*) ab  $\mathcal{F} : \mathbb{C}^n \rightarrow \mathbb{C}^n$ ,  $f \mapsto \mathcal{F}(f)$ . Die Fourier-Transformierte  $\hat{f} := \mathcal{F}(f)$  von  $f$  ist definiert durch

$$\hat{f}(\xi) = \mathcal{F}(f)(\xi) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}^n} \int_{\mathbb{C}^n} f(x) e^{-2\pi i \xi \cdot x} dx.$$

Die entsprechende Rücktransformation lautet

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}(\hat{f})(x) := \int_{\mathbb{C}^n} \hat{f}(\xi) e^{2\pi i \xi \cdot x} d\xi.$$

Der Vorfaktor  $1/\sqrt{2\pi}^n$  kann auch der Rücktransformation zugeordnet werden.



**Definition 3.2** (Multiindex).  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n) \in \mathbb{N}^n$  wird *Multiindex* genannt, eine Zusammenfassung von mehreren Indizes. Für  $D$  als Differentialoperator und  $\mathbf{x} \in \mathbb{C}^n$  gelten folgende Konventionen

$$\begin{aligned} |\alpha| &:= \alpha_1 + \dots + \alpha_n, \\ \mathbf{x}^\alpha &:= x_1^{\alpha_1} \dots x_n^{\alpha_n}, \\ D^\alpha &:= D_1^{\alpha_1} \dots D_n^{\alpha_n}. \end{aligned}$$

**Definition 3.3** (Schwartz-Funktionen). Eine *glatte*, d. h. unendlich oft differenzierbare Funktion  $f \in C^\infty(\mathbb{R}^n)$ ,  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  heißt *Schwartz-Funktion* oder *schnell-fallend*, wenn für alle Multiindizes  $\alpha, \beta \in \mathbb{N}^n$  die Funktion  $\mathbf{x}^\alpha D^\beta f(\mathbf{x})$  auf  $\mathbb{R}^n$  beschränkt ist.

Der Vektorraum aller Schwartz-Funktionen heißt *Schwartz-Raum* und wird mit  $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$  bezeichnet

$$\mathcal{S}(\mathbb{R}^n) := \{ f \in C^\infty(\mathbb{R}^n) \mid \forall \alpha, \beta \in \mathbb{N}^n, \exists C \geq 0, \forall x \in \mathbb{R}^n : |\mathbf{x}^\alpha D^\beta f(\mathbf{x})| \leq C \}.$$

**Satz 3.4** (Rechenregeln und Eigenschaften). Seien  $g, f \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n) \subset L^1(\mathbb{R}^n)$  zwei Schwartz-Funktionen,  $a, b \in \mathbb{C}$  und  $\alpha$  ein Multiindex. Dann gelten

Rücktransformationsformel	$\mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}(f)) = f,$	
Linearität	$\mathcal{F}(af + bg) = a\mathcal{F}(f) + b\mathcal{F}(g),$	
Differentiation	$\mathcal{F}(D^\alpha f)(\xi) = i^{ \alpha } \xi^\alpha \mathcal{F}(f)(\xi),$	
Faltungstheorem	$\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f)\mathcal{F}(g),$	(3.1)

wobei  $(f * g)(x) := \int_{\mathbb{R}^n} f(\tau)g(x - \tau) d\tau$  die Faltung von  $f$  mit  $g$  ist.

Die Fourier-Transformierte von reellen Funktionen ist hermitesch

$$f(\mathbf{x}) \in \mathbb{R} \Rightarrow \hat{f}(-\xi) = \overline{\hat{f}(\xi)}.$$

**Definition 3.5** (Diskrete Fourier-Transformation). Die diskrete Fourier-Transformation (DFT) eines Vektors  $\mathbf{f} = (f_0, \dots, f_{N-1}) \in \mathbb{C}^N$  ist  $\hat{\mathbf{f}} = (\hat{f}_0, \dots, \hat{f}_{N-1}) \in \mathbb{C}^N$  mit den Koeffizienten

$$\hat{f}_k = \sum_{j=0}^{N-1} e^{-2\pi i \frac{jk}{N}} f_j \quad \text{für } k = 0, \dots, N-1. \quad (3.2)$$

Die inverse DFT (iDFT)  $f$  von  $\hat{f}$  hat die Koeffizienten

$$f_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{jk}{N}} \hat{f}_k \quad \text{für } j = 0, \dots, N-1. \quad (3.3)$$

**Definition 3.6** (Mehrdimensionale DFT). Für ein mehrdimensionales Feld kann die DFT leicht erweitert werden, indem sie jeweils einmal auf alle Koordinatenrichtungen angewandt wird. Für  $n$  Dimensionen gilt

$$\hat{f}_{k_1, \dots, k_n} = \sum_{j_1=0}^{N_1-1} \dots \sum_{j_n=0}^{N_n-1} e^{-2\pi i \frac{j_1 k_1}{N_1}} \dots e^{-2\pi i \frac{j_n k_n}{N_n}} f_{j_1, \dots, j_n},$$

und für die inverse DFT

$$f_{j_1, \dots, j_n} = \frac{1}{N_1 \dots N_n} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \dots \sum_{k_n=0}^{N_n-1} e^{2\pi i \frac{k_1 j_1}{N_1}} \dots e^{2\pi i \frac{k_n j_n}{N_n}} \hat{f}_{k_1, \dots, k_n}$$

für  $k_d = 0, \dots, N_d - 1$  und  $j_d = 0, \dots, N_d - 1$  mit  $d = 1, \dots, n$ .

## Speicherstruktur

Zur Berechnung der Fourier-Transformationen wird die FFTW3-Bibliothek [54] verwendet. Dabei wird (3.2) bzw. (3.3) ohne Vorfaktor  $1/N$  gerechnet. Entsprechendes gilt für mehrdimensionale Fourier-Transformationen. Gebiete mit einer Zellanzahl  $N = 2^a 3^b 5^c 7^d 11^e 13^f$  mit  $a, b, c, d, e, f \in \mathbb{N}$  und  $e + f \leq 1$  werden in einem Aufwand von  $\mathcal{O}(N \log N)$  berechnet. Die Fourier-Transformation bildet allgemein von dem komplexen Raum in den komplexen Raum ab. Ein rein reeller Ortsraum ist im Frequenzraum hermitesch, sodass es genügt, die Hälfte des komplexen Feldes in den Speicher zu legen. Die andere Hälfte kann über die Beziehung  $\hat{f}(-\xi) = \overline{\hat{f}(\xi)}$  berechnet werden. Hier wird wieder die Funktionsschreibweise für  $f(x)$  verwendet, obwohl es sich durch die Diskretisierung um einen Vektor handelt.

**Definition 3.7.** Sei  $d$  die Dimension und  $N_j$  für  $j = 1, \dots, d$  die Anzahl der Zellen in  $j$ -Richtung. Die verschiedenen Felder werden wie folgt benannt.

(i) Ein *reelles Feld* im Ortsraum wird mit  $\mathbb{X}$  bezeichnet. Es hat  $N_1 \times \dots \times N_d$  Zellen mit reellen Einträgen, so ist jede Zelle ein Element von  $\mathbb{R}$ . Das transformierte Feld von  $\mathbb{X}$  ist hermitesch.

(ii) Durch Ausnutzung der Symmetrie in der letzten Dimension im Frequenzraum genügt ein *reduziertes komplexes Feld*  $\mathbb{F}$  mit  $N_1 \times \dots \times N_{d-1} \times (\lfloor N_d/2 \rfloor + 1)$  Zellen, wobei jede Zelle ein Element von  $\mathbb{C}$  ist. Identifiziert man  $\mathbb{C}$  mit  $\mathbb{R}^2$ , so hat  $\mathbb{F}$   $N_1 \times \dots \times N_{d-1} \times 2(\lfloor N_d/2 \rfloor + 1)$  reelle Zellen, also eine ( $N_d$  ungerade) oder zwei ( $N_d$  gerade) Schichten mit  $N_1 \times \dots \times N_{d-1}$  Zellen mehr als  $\mathbb{X}$ .

(iii) Da  $\mathbb{X} \not\subseteq \mathbb{F}$  ist, kann ein *gemischtes Feld*  $\mathbb{M}$  benutzt werden, wobei entweder das Spektrum im Frequenzraum oder der Ortsraum gespeichert ist. Dies wird mit  $\mathbb{M}_{\mathbb{F}}$  für den Frequenzraum bzw. mit  $\mathbb{M}_{\mathbb{X}}$  für den Ortsraum notiert. Es gilt  $\mathbb{M}_{\mathbb{F}} = \mathbb{F}$  und  $\mathbb{R} \not\subseteq \mathbb{M}_{\mathbb{X}}$ . Die zusätzlichen Schichten werden als *Parität* oder *Padding* bezeichnet.

(iv) Ein *volles komplexes Feld* wird als  $\mathbb{C}_{\mathbb{X}}$  bezeichnet, wenn es den Ortsraum enthält und mit  $\mathbb{C}_{\mathbb{F}}$ , wenn es den Frequenzraum enthält. Es gilt  $\mathbb{C}_{\mathbb{X}} = \mathbb{C}_{\mathbb{F}}$  und hat  $\prod_{j=1}^n N_j$  Zellen, wobei jede Zelle ein Element von  $\mathbb{C}$  ist.

Abbildung 3.1 zeigt die Felder  $\mathbb{X}$ ,  $\mathbb{F}$ ,  $\mathbb{M}_{\mathbb{F}}$  und  $\mathbb{M}_{\mathbb{X}}$  für zwei Dimensionen. Die letzte Dimension ist in diesem Fall also die  $y$ -Richtung. Die Indizes stehen in den Zellen und die Koordinaten am Rand.

## 3.2. Spektralmethode

Zum Lösen von parabolischen partiellen Differentialgleichungen, wie der Diffusionsgleichung, gibt es eine Reihe von verschiedenen Lösungsmethoden. An dieser Stelle wird die Spektralmethode anhand von zwei Beispielen eingeführt, wobei das Problem mit Basisfunktionen in sein Spektrum zerlegt wird, wo dann eine einfachere Lösung gefunden werden kann. Fourier hat in seinem Werk „Théorie analytique de la chaleur“ (Analytische Theorie der Wärme) [55] die Fourier-Reihenentwicklung zur Beschreibung der Wärmeverteilung eingeführt. Für  $u(\mathbf{x}, t)$ , die vom Ort und Zeit abhängige Temperatur, und die Temperaturleitfähigkeit  $a$  lässt sich die Wärmediffusion durch die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot a(\mathbf{x}, t) \nabla u(\mathbf{x}, t) \quad (3.4)$$

beschreiben. Dabei bezeichnet  $\nabla := (\partial_{x_1}, \dots, \partial_{x_n})^T$  den  $n$ -dimensionalen Nabla-Operator, dessen Komponenten die partiellen Ableitungsoperatoren  $\partial/\partial x_i$  sind.

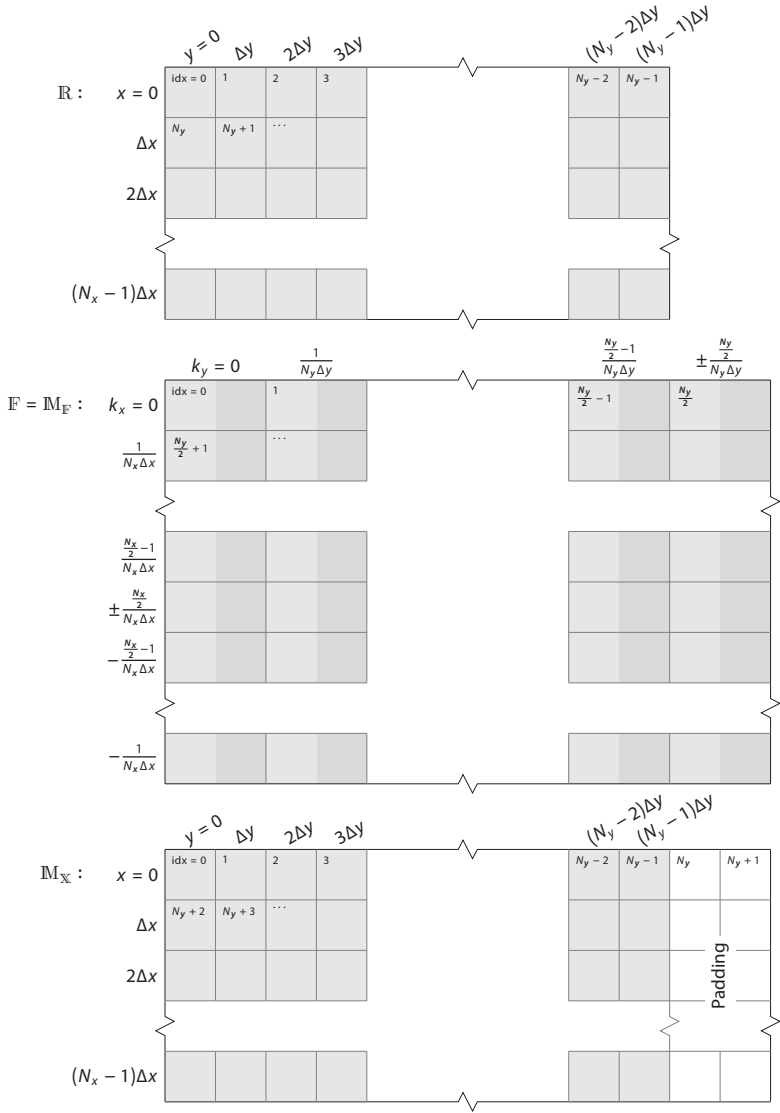


Abbildung 3.1.: Felder auf denen die FFT berechnet wird. Double Werte sind Grau. Hellgrau und Dunkelgrau entspricht einem komplexen Wert.

$\partial_x$  wird als Kurzschreibweise für  $\partial/\partial x$  verwendet. Das Produkt von  $\nabla$  mit einer Funktion  $f$  ist deren Gradient  $\nabla f = \text{grad } f = (\partial_{x_1} f, \dots, \partial_{x_n} f)^\top$ . Das Skalarprodukt mit einem Vektorfeld  $\mathbf{V}$  ist dessen Divergenz

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \text{div } \mathbf{V} = \sum_j \frac{\partial V_j}{\partial x_j}.$$

$\nabla^2$  bezeichnet das Skalarprodukt von  $\nabla$  mit sich selbst und ist gleich dem Laplace-Operator  $\Delta$ ,

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} = \Delta.$$

**Beispiel 3.8.** Sei zunächst  $a$  konstant, so vereinfacht sich (3.4) zu  $\partial_t u = a \Delta u(\mathbf{x}, t)$ . Es sei  $\hat{u} := \mathcal{F}(u)$  die Fourier-Transformierte von  $u$ . Mit den obigen Rechenregeln lässt sich  $\Delta u$  durch Multiplikation von  $\hat{u}$  mit  $i^2 |\mathbf{k}|^2 = -k^2$  berechnen. Dabei bezeichnet  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)^\top$  den (hier zweidimensionalen) Wellenvektor mit den Wellenzahlen  $k_x, k_y$  in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung und  $k := |\mathbf{k}| = \sqrt{\langle \mathbf{k}, \mathbf{k} \rangle}$  die Kreiswellenzahl als Länge des Wellenvektors mit dem Skalarprodukt  $\langle \bullet, \bullet \rangle$ . Ist der Grad  $n$  der Ableitung gerade, so wird das Feld mit der  $n$ -ten Potenz der reellen Kreiswellenzahl  $k$  multipliziert. Bei ungeraden Ableitungsgraden ist dies komplizierter, wie unten gezeigt wird. Durch Rücktransformation in den Ortsraum ergibt sich dann die Gleichheit

$$\Delta u = \mathcal{F}^{-1}(-k^2 \mathcal{F}(u)).$$

Mit den Ableitungsregeln der Fourier-Transformation kann die Bewegungsgleichung im Fourier-Raum angegeben werden

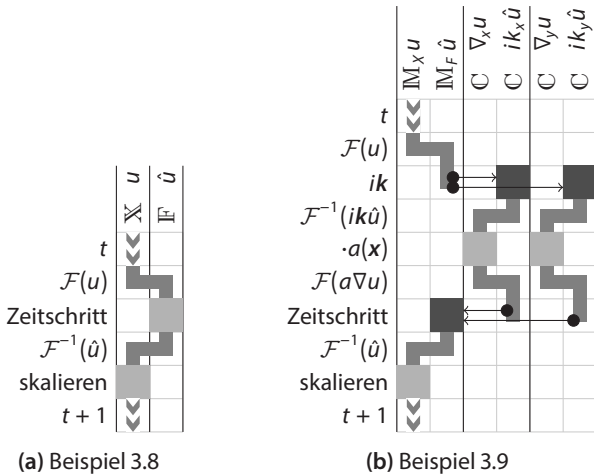
$$\partial_t \hat{u} = -ak^2 \hat{u},$$

diese lässt sich leicht implizit diskretisieren,

$$\frac{\hat{u}_{t+1} - \hat{u}_t}{\Delta t} = -ak^2 \hat{u}_{t+1}$$

oder nach Umstellen

$$\hat{u}_{t+1} = \hat{u}_t (1 + \Delta t a k^2)^{-1}. \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.2.:** Speicher und Rechenschritte für die Wärmeleitungsgleichung mit (a) konstanter Wärmediffusion  $a$  und (b) ortsabhängiger Wärmediffusion  $a(x)$ . Die horizontale Achse zeigt die einzelnen Felder. Die vertikale Achse zeigt die Berechnungsschritte, von Zeitschritt  $t$  nach  $t+1$ .  $\blacksquare$   $\blacksquare$  markiert Werte im jeweiligen Feld, die dunkelgraue Box zeigt Werte die initial in diese Feld geschrieben werden und die hellgraue Box zeigt an, dass die Werte in diesem Feld berechnet werden. Werden zur Berechnung Werte aus anderen Feldern benötigt, so wird das mit einem Pfeil ( $\bullet \rightarrow$ ) gezeigt.

Dabei wird davon profitiert, dass nur lokal mit  $k^2$  multipliziert werden muss und sich somit das übliche Lösen eines Gleichungssystems zu einer Division vereinfacht. Zur numerischen Lösung muss zunächst  $\hat{u}$ , die Fourier-Transformierte von  $u$ , bestimmt werden.  $u$  ist reell und kann in  $\mathbb{X}$  gespeichert werden.  $\hat{u}$  ist hermitesch und kann in  $\mathbb{F}$  gespeichert werden.  $u$  und  $\hat{u}$  können alternativ auch in einem gemischten Feld  $\mathbb{M}$  gespeichert werden, was im nächsten Beispiel deutlich wird. Für das Feld der Fourier-Transformierten  $\hat{u}$  kann dann der eigentliche implizite Zeitschritt (3.5) durchgeführt werden. Nach der anschließenden Rücktransformation muss  $u$  noch skaliert werden, d. h. durch die Anzahl der Zellen dividiert werden. Diese Rechenschritte sind in Abbildung 3.2(a) für den Zeitschritt von  $t$  auf  $t+1$  aufgeführt.

Nach diesem sehr einfachen Beispiel folgt nun eine komplizierte Gleichungen mit aufwendigeren Rechenschritten.

**Beispiel 3.9.** Ist jedoch  $a(\mathbf{x}, t)$  vom Ort abhängig, so ergibt sich nach der Fourier-Transformation eine Faltung  $a * \hat{u}$ . Diese wird numerisch über das Faltungstheorem (3.1), also über Fourier- und inverse Fourier-Transformationen berechnet. Für (3.4) ergibt sich somit

$$\partial_t \hat{u} = i\mathbf{k} \cdot \mathcal{F}(a\mathcal{F}^{-1}(i\mathbf{k}\mathcal{F}(u))) = i \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathcal{F}(a\mathcal{F}^{-1}(ik_x \hat{u})) \\ \mathcal{F}(a\mathcal{F}^{-1}(ik_y \hat{u})) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Da die Ableitung nun eine Multiplikation mit  $i$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ist, ist das Produkt nicht mehr hermitesch und somit werden für die Speicherung des Vektorfelds  $\mathbf{k}\hat{u}$  zwei komplexe Felder benötigt, und zwar für jede Raumrichtung eins. Abbildung 3.2(b) zeigt den Programm- und Speicherablauf zur Lösung von (3.6).  $u$  wird transformiert und mit  $ik_x$  bzw.  $ik_y$  multipliziert. Die Resultate werden in den zwei  $\mathbb{C}$ -Feldern gespeichert. Rücktransformation, Multiplikation mit  $a(\mathbf{x})$  und erneute Fourier-Transformation werden in den Feldern  $\mathbb{C}$  ausgeführt. Bei der Rücktransformation wird eine Skalierung mit der Zellanzahl nötig, die zusammen mit der Multiplikation mit  $a(\mathbf{x})$  durchgeführt wird. Die rechte Seite von (3.6) wird als „ $ik_x \mathbb{C}_x + ik_y \mathbb{C}_y$ “ berechnet, womit dann der Zeitschritt berechnet wird. Eine Rücktransformation mit anschließender Skalierung liefert den neuen Zeitschritt im reellen Raum.

### 3.3. Abschneidefunktionen

Durch die diskrete Fourier-Transformation werden nur bestimmte diskrete Frequenzen berechnet. Für  $d \in \{x, y, z\}$  sind dies

$$k_d := \frac{2\pi j}{N_d \Delta d} \quad \text{für } j = -\frac{N_d}{2} + 1, \dots, \frac{N_d}{2}$$

mit  $N_d$  Zellen und  $\Delta d$  Zellabstand in  $d$ -Richtung. Bei der Rücktransformation kann es zu einigen ungewollten Artefakten kommen, die gemeinsam als *Ringing* bezeichnet werden. Dazu gehört das *Gibbs'sche Phänomen* und das *Überschwingen*. Dabei entstehen insbesondere an Sprungstellen höhere oder niedrigere Werte, die zudem schwingen. Im Fall des Gibbs'schen Phänomens liegt dies an der endlichen Anzahl der Frequenzanteile und ist für Funktionen ohne Sprungstellen vernachlässigbar. Durch Veränderungen der Amplituden der einzelnen Frequenzen kann Überschwingen auftreten, dies kann durch gleichmäßigere Anpassungen von

benachbarten Frequenzen reduziert werden. Außerdem kann es zu Alias-Effekten kommen, wenn Frequenzanteile vorkommen, die höher als die *Nyquist*-Frequenz (halbe Abtastfrequenz) sind, die sich dann periodisch überlagern. Um dies zu verhindern, kann ein Tiefpassfilter eingesetzt werden, der unerwünschte Frequenzanteile herausfiltert. Typischerweise werden hohe Frequenzen abgeschnitten, deren *Wellenlängen*  $\lambda = 2\pi/k$  kürzer sind als physikalisch bedeutende Wellenlängen  $\lambda_{\text{cut}}$ . Werden Atome mit Wellen beschrieben, so sind Frequenzen mit Wellenlängen, die kleiner als der Atomabstand sind, physikalisch nicht relevant. Es können verschiedene Filter  $\theta(k) = \theta(|k|)$  verwendet werden. Der einfachste Fall ist hart abzuschneiden, d. h., dass alle Frequenzen, die höher als  $2\pi/k < \lambda_{\text{cut}}$  sind, Null gesetzt werden. Der harte Tiefpassfilter

$$\theta(k) = \begin{cases} 1 & \text{für } k < 2\pi/\lambda_{\text{cut}}, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (3.7)$$

in der inversen Fourier-Transformation

$$f_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \theta(k) f_k e^{2\pi i \frac{jk}{N}},$$

erfüllt dies. Überschwingen kann durch harte Filter nicht vermieden werden, es kann sich dadurch verstärken, weshalb möglichst glatt abgeschnitten werden muss. Der Filter

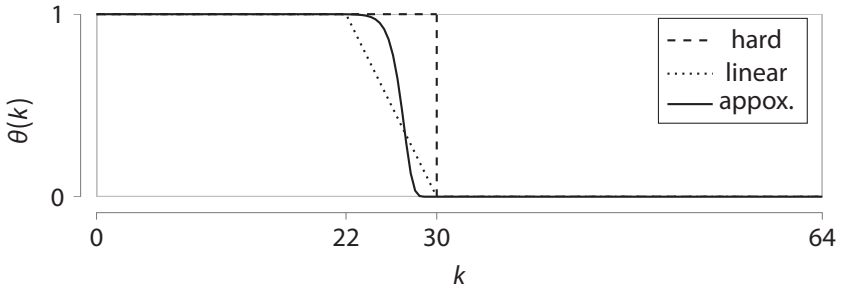
$$\theta(k) = \exp\left(-36\left(\frac{k}{K}\right)^{36}\right)$$

mit  $K = 2\pi/\lambda_{\text{cut}}$  ist eine Approximation an einen Erfc-Log-Filter von Boyd [56], welcher das Überschwingen gut verhindern kann. Oft genügt schon ein einfacher linearer Filter

$$\theta(k) := \begin{cases} 1, & k \leq k_1, \\ 1 - \frac{(k - k_1)^2}{(k_2 - k_1)^2}, & k_1 < k < k_2, \\ 0, & k_2 \leq k, \end{cases} \quad (3.8)$$

der Frequenzen  $< k_1$  unberührt lässt, Frequenzen  $> k_2$  Null setzt und dazwischen linear interpoliert. Die Filter werden in Abbildung 3.3 gezeigt.





**Abbildung 3.3.:** Tiefpassfilter für hartes (gestrichelt) und lineares (gepunktet) Abschneiden sowie die Approximation an den Erfc-Log-Filter (durchgezogen) für ein Gitter mit 128 reellen Stützstellen und  $\Delta x = 2\pi/128$ . Die Filterparameter sind  $k_1 = 22$  und  $K = k_2 = 30 = 2\pi/\lambda_{\text{cut}}$ .

Es sei angemerkt, dass die Informationsdichte nach Abschneiden sehr gering ist. Für ein quadratisches Gebiet mit einer Kantenlänge von 1024 Gitterpunkten und wenn die physikalisch uninteressanten Wellenlängen  $< 10\Delta x$  sind, werden alle Frequenzen Null gesetzt, für die gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{10\Delta x}\right)^2 &< k_x^2 + k_y^2 = \left(\frac{2\pi}{1024\Delta x}\right)^2 (j_x^2 + j_y^2) \\ \Leftrightarrow \frac{1024^2}{10^2} &< j_x^2 + j_y^2 \\ \Rightarrow j_y &> \sqrt{\frac{1024^2}{10^2} - j_x^2}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man noch den hermiteschen Teil, so trägt lediglich ein Viertelkreis mit Radius  $r = 1024/10$  die Information,  $\pi r^2 / (1024 \cdot 512 \cdot 2) = \pi\%$ .



# 4

## Kristallgitter

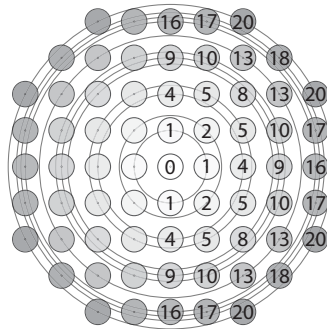
Im festen Zustand ordnen sich Atome regelmäßig an. Die Struktur von Kristallen wird durch ein Gitter und eine Basis beschrieben. Nachfolgend werden einige für Metalle typische Kristallstrukturen eingeführt.

### 4.1. Gitterstrukturen in 2D und 3D

Sei  $n \in \{2, 3\}$  die Dimension. Kristallgitter können durch Basisvektoren  $\mathbf{a}'_i \in \mathbb{R}^n$ ,  $i = 1, \dots, n$  beschrieben werden und besitzen bis zu sechs Gitterkonstanten, welche die Winkel zwischen den Vektoren oder die Abstände benachbarter Gitterebenen angeben. Die reziproken Basisvektoren  $\mathbf{b}'_i \in \mathbb{R}^n$ ,  $i = 1, \dots, n$  werden durch  $\mathbf{a}'_i \cdot \mathbf{b}'_j = 2\pi\delta_{ij}$  beschreiben. Für  $n = 3$  sind dies

$$\mathbf{b}'_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}'_2 \times \mathbf{a}'_3}{\mathbf{a}'_1(\mathbf{a}'_2 \times \mathbf{a}'_3)}, \quad \mathbf{b}'_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}'_3 \times \mathbf{a}'_1}{\mathbf{a}'_2(\mathbf{a}'_2 \times \mathbf{a}'_3)}, \quad \mathbf{b}'_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}'_1 \times \mathbf{a}'_2}{\mathbf{a}'_3(\mathbf{a}'_2 \times \mathbf{a}'_3)}.$$

Für quadratische bzw. kubische Gitter haben die Basisvektoren die gleiche Länge und sind paarweise orthogonal. So lassen sich diese Gitter durch eine einzelne Gitterkonstante  $a$ , die Länge der Elementarzelle im reellen Gitter, beschreiben.



**Abbildung 4.1.:** Die Gitterpunkte der ersten 12 Schalen in einem einfach quadratischen Gitter mit den Basisvektoren  $\mathbf{b}_1 = (1, 0)^T$  und  $\mathbf{b}_2 = (0, 1)^T$ . Die Zahlen der rechten Hälfte geben den quadratischen Abstand zum Ursprung an.

$a$  wird für gewöhnlich auch als Gitterabstand bezeichnet. Dieser Begriff wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch für den Abstand benachbarter Gitterpunkte im Simulationsgebiet verwendet und daher hier vermieden.

Seien  $a\mathbf{a}_i := \mathbf{a}'_i$  die mit  $a$  skalierten Basisvektoren und  $q := 2\pi/a$  die reziproke Gitterkonstante. Dann sind  $q\mathbf{b}_i := \mathbf{b}'_i$  die skalierten reziproken Basisvektoren. Die skalierten Vektoren bilden ebenfalls ein Gitter.

Sei

$$\mathbb{G} := \left\{ \sum_{i=0}^n v_i \mathbf{b}_i \mid v_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

die Menge aller Gittervektoren im reziproken Gitter. Punkte im reziproken Gitter sind durch die Gittervektoren  $\mathbf{k} \in \mathbb{G}$  gegeben. Die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{k} \in \mathbb{G}$  werden ihrer Länge nach in Schalen  $\mathbb{K}_i$  aufgeteilt,

$$\mathbb{G} = \bigcup_{i=0}^{\infty} \mathbb{K}_i,$$

sodass für  $\mathbf{k}_a \in \mathbb{K}_i$ ,  $\mathbf{k}_b \in \mathbb{K}_j$ ,  $|\mathbf{k}_a| < |\mathbf{k}_b|$  genau dann wenn  $i < j$  gilt und  $|\mathbf{k}_a| = |\mathbf{k}_b|$  genau dann wenn  $i = j$  ist.  $\cup$  bezeichnet die disjunkte Vereinigung. Damit besitzt  $\mathbb{G}$  eine Quasiordnung, die zu einer Wohlordnung erweitert werden kann, indem Vektoren gleicher Schale eine beliebige Ordnung bekommen. Abbildung 4.1

zeigt die Aufteilung der Gittervektoren auf die ersten 12 Schalen für ein einfach quadratisches Gitter.

## 4.2. Modenentwicklung

Sei  $\psi(\mathbf{r})$  das Dichtefeld des Kristalls, wobei  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^n$  den Vektor der Raumkoordinaten bezeichnet. Insbesondere gilt, dass  $\psi$  mit Periode  $a$  periodisch ist und sich so als komplexe Fourierreihe

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j P_j \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \quad (4.1)$$

darstellen lässt. Dabei sind

$$P_j = \frac{1}{a^n} \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}) e^{iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

die zugehörigen Fourierkoeffizienten und  $\Omega := [-a/2, a/2]^n$  bezeichnet den Definitionsbereich einer Elementarzelle,  $\mathbf{k}_j$  bezeichnet den  $j$ -ten Vektor in der quadratisch geordneten Menge der Gittervektoren  $\mathbb{G}$ .

Da  $\psi$  eine gerade Funktion ist, sind die zugehörigen Fourierkoeffizienten  $P_j$  reell. Außerdem ist  $\psi(\mathbf{r})$  unter Vertauschung der Richtungen für quadratische bzw. kubische Symmetrien invariant. Zu jedem  $\mathbf{k} \in \mathbb{G}$  liegen die Vektoren, die durch Permutation oder Negierung der Koeffizienten von  $\mathbf{k}$  entstehen, in derselben Schale  $\mathbb{K}_j$ . Für  $n = 2$  bedeutet dies, dass es zu jedem  $\mathbf{k} = (k_1, k_2)^T \in \mathbb{G}$  ein  $j$  gibt, sodass

$$K := \left\{ \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -k_1 \\ k_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} k_1 \\ -k_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -k_1 \\ -k_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} k_2 \\ k_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -k_2 \\ k_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} k_2 \\ -k_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -k_2 \\ -k_1 \end{pmatrix} \right\} \subset \mathbb{K}_j$$

gilt. Oft ist sogar  $K = \mathbb{K}_j$ . Somit sind für alle  $\mathbf{k} \in K$  die  $P_j$  gleich. Da alle  $\mathbf{k} \in \mathbb{K}_j$  die gleiche Länge haben, wird jeder Schale  $\mathbb{K}_j$  eine Amplitude  $A_j$  zugeordnet. (4.1) wird damit zu

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_l \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}). \quad (4.2)$$

**Tabelle 4.1.:** Basisvektoren des realen und reziproken Gitters für sq-, hex-, fcc- und bcc-Gitter.

Gitter	real	reziprok
sq	$\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$	$\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$
hex	$\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \right\}$	$\left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$
bcc	$\left\{ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$	$\left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}$
fcc	$\left\{ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}$	$\left\{ \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$

### 4.3. Basisvektoren

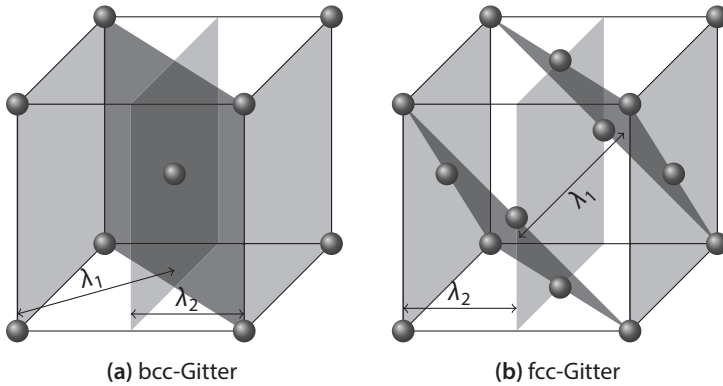
Im Rahmen dieser Arbeit werden das quadratische Gitter (sq), vom Engl. square, und das hexagonale Gitter (hex) in zwei Dimensionen betrachtet. In drei Dimensionen werden das kubisch innen-zentrierte Gitter (bcc), vom Engl. body-centered cubic sowie das kubisch flächen-zentrierte Gitter (fcc) vom Engl. face-centered cubic, betrachtet. Die Basisvektoren hierzu sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Struktur des quadratischen Gitters bleibt im reziproken Raum erhalten. Das hexagonale Gitter entspricht einem um 30° gedrehten Gitter, die Struktur bleibt also auch hier erhalten. Aus dem bcc-Gitter wird eine fcc-Struktur und umgekehrt.

Wegen der Symmetrie ist es sinnvoll, die folgenden Gitterindizes zu verwenden.

**Definition 4.1** (Gitterebene/Millersche Indizes). Seien  $h, k$  und  $l$  ganzzahlige Indizes. Das Zahlentripel  $(hkl)$  bezeichnet im dreidimensionalen Kristall eine spezifische Gitterebene. Im zweidimensionalen Kristall bezeichnet  $(hk)$  eine spezifische Gitterebene.

Negative Indizes werden mit einem Balken über der Zahl geschrieben  $\bar{\phantom{x}}$ .

Die Notation  $\{hkl\}$  wird verwendet, wenn alle symmetrisch äquivalenten Ebenen gemeint sind. Im kubischen Kristallsystem sind  $(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001)$  und  $(00\bar{1})$  die Oberflächen eines Würfels und werden mit  $\{100\}$  bezeichnet.



**Abbildung 4.2.:** Elementarzellen des (a) bcc-Gitters mit der (110)-Ebene (dunkel) und der (200)-Ebene (hell) und des (b) fcc-Gitters mit der (111)-Ebene (dunkel) und der (200)-Ebene (hell).

Dabei bezeichnet  $(hkl)$  den reziproken Gittervektor

$$h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3,$$

der senkrecht auf der  $(hkl)$ -Ebene steht.

**Definition 4.2** (Gittervektor/Richtungsindizes). Seien  $u$ ,  $v$  und  $w$  ganzzahlige Indizes. Das Zahlentripel  $[uvw]$  bezeichnet im dreidimensionalen Kristall einen spezifischen Gittervektor. Im zweidimensionalen Kristall bezeichnet  $[uv]$  einen spezifischen Gittervektor.

Die Notation  $\langle uvw \rangle$  wird verwendet, wenn alle symmetrisch äquivalenten Richtungen gemeint sind.

Im realen Gitter bezeichnet dabei  $[uvw]$  den Vektor

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3.$$

Durch die Periodizität der einzelnen Gittervektoren, ergeben sich auf den Gitterebenen ebenfalls periodische Strukturen, auf denen die Atome unterschiedlich dicht beieinander liegen. Abbildung 4.2 zeigt die beiden Ebenen mit den dichtesten Atompackungen für das bcc- und fcc-Gitter. Mit der Gitterkonstante  $a = 1$

ergeben sich für das bcc-Gitter die Atomdichten der  $\{110\}$ - und  $\{200\}$ -Ebene,

$$\rho_{\{110\}} = \frac{1 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{\sqrt{2}a^2} = \sqrt{2} \approx 1.41, \quad \rho_{\{200\}} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{a^2} = 1.$$

Für das fcc-Gitter sind die Atomdichten,

$$\rho_{\{111\}} = \frac{3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{6}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{4}{\sqrt{3}} \approx 2.31, \quad \rho_{\{200\}} = \frac{1 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{a^2} = 2.$$

Dezimalzahlen werden in dieser Arbeit mit einem Dezimalpunkt geschrieben.

## 4.4. Dichteapproximation

Mit den reziproken Basisvektoren lassen sich unmittelbar Approximationen der Dichte bestimmen. Für die 1-Mode-Approximation ( $j \leq 1$ ) werden Gittervektoren bis zur Schale  $\mathbb{K}_j$  benutzt. Für das sq-Gitter folgt aus (4.2) mit  $\mathbf{k}_1 = (1, 0)^\top = -\mathbf{k}_3$ ,  $\mathbf{k}_2 = (0, 1)^\top = -\mathbf{k}_4$  aus  $\mathbb{K}_1$

$$\begin{aligned} \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\ &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} (\cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) + i \sin(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})) \\ &= A_0 + A_1 (\cos(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad + i(\sin(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \sin(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) - \sin(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) - \sin(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}))) \\ &= A_0 + 2A_1 (\cos(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})) \\ &= A_0 + 2A_1 (\cos(qx) + \cos(qy)). \end{aligned} \tag{4.3}$$

Für die 2-Moden-Approximation kommen die Vektoren aus  $\mathbb{K}_2$ :  $\mathbf{k}_5 = (1, 1)^\top = -\mathbf{k}_7$ ,  $\mathbf{k}_6 = (1, -1)^\top = -\mathbf{k}_8$  hinzu

$$\begin{aligned} \psi_{2\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) + 2A_2 (\cos(q\mathbf{k}_5 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_7 \cdot \mathbf{r})) \\ &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) + 2A_2 (\cos(qx + qy) + \cos(qx - qy)) \\ &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) + 2A_2 (\cos(qx) \cos(qy) - \sin(qx) \sin(qy) \\ &\quad + \cos(qx) \cos(qy) + \sin(qx) \sin(qy)) \\ &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) + 4A_2 (\cos(qx) \cos(qy)). \end{aligned}$$



Die Vektoren aus  $\mathbb{K}_3$  entsprechen den Vektoren aus  $\mathbb{K}_1$  mit Faktor 2. Die 3-Moden-Approximation lautet

$$\psi_{3\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) = \psi_{2\text{-mode}}^{\text{sq}}(\mathbf{r}) + 2A_3(\cos(2qx) + \cos(2qy)).$$

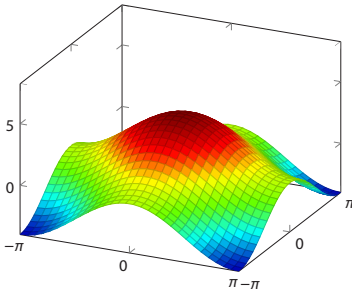
Die ersten drei Modenapproximationen des quadratischen Gitters sind in Abbildung 4.3 berechnet.

Für die nachfolgenden Gitter wird die 1-Moden-Approximation angegeben. Für das hexagonale Gitter folgt aus (4.2) mit  $\mathbf{k}_1 = (1, 0)^\top = -\mathbf{k}_4$ ,  $\mathbf{k}_2 = (1/2, \sqrt{3}/2)^\top = -\mathbf{k}_5$  und  $\mathbf{k}_3 = (1/2, \sqrt{3}/2)^\top = -\mathbf{k}_6$  aus  $\mathbb{K}_1$

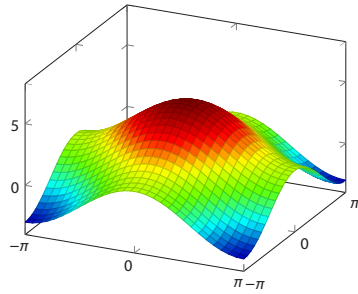
$$\begin{aligned} \psi_{1\text{-mode}}^{\text{hex}}(\mathbf{r}) &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\ &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} (\cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) + i \sin(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})) \\ &= A_0 + 2A_1(\cos(q\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})) \\ &= A_0 + 2A_1 \left( \cos(qx) + \cos\left(q\left(\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right)\right) + \cos\left(q\left(\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right)\right) \right) \\ &= A_0 + 2A_1 \left( \cos(qx) + \cos\left(q\frac{x}{2}\right) \cos\left(q\frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. - \sin\left(q\frac{x}{2}\right) \sin\left(\frac{\sqrt{3}y}{2}\right) + \cos\left(q\frac{x}{2}\right) \cos\left(q\frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \sin\left(q\frac{x}{2}\right) \sin\left(\frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \right) \\ &= A_0 + 2A_1 \left( \cos(qx) + 2 \cos\left(q\frac{x}{2}\right) \cos\left(q\frac{\sqrt{3}y}{2}\right) \right). \end{aligned}$$

Die Vektoren in  $\mathbb{K}_1$  für das bcc-Gitter sind

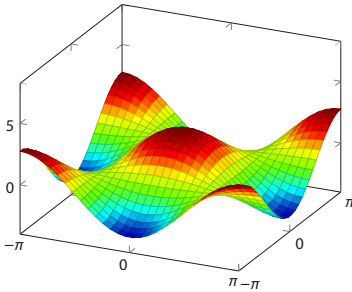
$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= (1, 1, 0)^\top = -\mathbf{k}_7, & \mathbf{k}_4 &= (-1, 1, 0)^\top = -\mathbf{k}_{10}, \\ \mathbf{k}_2 &= (1, 0, 1)^\top = -\mathbf{k}_8, & \mathbf{k}_5 &= (-1, 0, 1)^\top = -\mathbf{k}_{11}, \\ \mathbf{k}_3 &= (0, 1, 1)^\top = -\mathbf{k}_9, & \mathbf{k}_6 &= (0, -1, 1)^\top = -\mathbf{k}_{12}. \end{aligned}$$



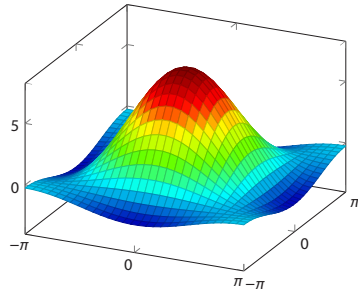
(a)  $M_1 := 2A_1(\cos(qx) + \cos(qy))$



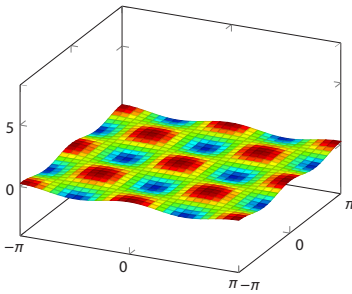
(b)  $\psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}} = A_0 + M_1$



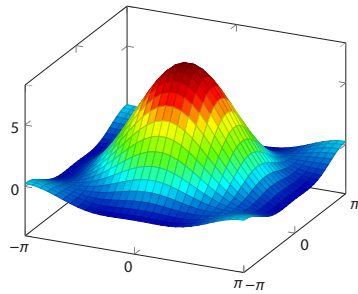
(c)  $M_2 := 4A_2(\cos(qx)\cos(qy))$



(d)  $\psi_{2\text{-mode}}^{\text{sq}} = \psi_{1\text{-mode}}^{\text{sq}} + M_2$



(e)  $M_3 := 2A_3(\cos(2qx) + \cos(2qy))$



(f)  $\psi_{3\text{-mode}}^{\text{sq}} = \psi_{2\text{-mode}}^{\text{sq}} + M_3$

**Abbildung 4.3.:** Dichteapproximation für eine Elementarzelle des quadratischen Gitters. Auf der linken Seite sind die Approximationen für die Schalen (a)  $\mathbb{K}_1$ , (c)  $\mathbb{K}_2$  und (e)  $\mathbb{K}_3$ . Die rechte Seite zeigt die (b) 1-Moden-, (d) 2-Moden- und (f) 3-Moden-Approximation. Die Amplituden  $A_0 = A_1 = 1, A_2 = 0.6875$  und  $A_3 = 0.1261$  resultieren aus der Minimierung (vgl. Abschnitt 8.4.1).

So ergibt sich für (4.2)

$$\begin{aligned}
 \psi_{1\text{-mode}}^{\text{bcc}}(\mathbf{r}) &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\
 &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} (\cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) + i \sin(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})) \\
 &= A_0 + 2A_1 \sum_{j=1}^6 \cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\
 &= A_0 + 2A_1 (\cos(qx + qy) + \cos(qx + qz) + \cos(qy + qz) \\
 &\quad + \cos(-qx + qy) + \cos(-qx + qz) + \cos(-qy + qz)) \\
 &= A_0 + 4A_1 (\cos(qx + qy) + \cos(qx + qz) + \cos(qy + qz)).
 \end{aligned}$$

Dabei wurde erneuter die Symmetrieeigenschaften der trigonometrischen Funktionen  $\cos(-x) = \cos(x)$  und  $\sin(-x) = -\sin(x)$  ebenso wie das Additionstheorem  $\cos(x + y) = \cos(x)\cos(y) - \sin(x)\sin(y)$  benutzt.

Für die 1-Moden-Approximation des fcc-Gitters werden die Vektoren

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k}_1 &= (-1, 1, 1)^\top = -\mathbf{k}_5, \\
 \mathbf{k}_2 &= (1, -1, 1)^\top = -\mathbf{k}_6, \\
 \mathbf{k}_3 &= (1, 1, -1)^\top = -\mathbf{k}_7, \\
 \mathbf{k}_4 &= (-1, -1, -1)^\top = -\mathbf{k}_8
 \end{aligned}$$

aus  $\mathbb{K}_1$  benutzt. Die Dichteapproximation lautet dann

$$\begin{aligned}
 \psi_{1\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r}) &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\
 &= A_0 + A_1 \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_1} (\cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) + i \sin(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})) \\
 &= A_0 + 2A_1 \sum_{j=1}^4 \cos(q\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \\
 &= A_0 + 2A_1 (\cos(-qx + qy + qz) + \cos(qx - qy + qz) \\
 &\quad + \cos(qx + qy - qz) + \cos(-qx - qy - qz)) \\
 &= A_0 + 8A_1 (\cos(qx) \cos(qy) \cos(qz)) \tag{4.4}
 \end{aligned}$$

mit dem erweiterten Additionstheorem

$$\begin{aligned}
 \cos(x + y + z) &= \cos(x) \cos(y + z) - \sin(x) \sin(y + z) \\
 &= \cos(x) (\cos(y) \cos(z) - \sin(y) \sin(z)) \\
 &\quad - \sin(x) (\sin(y) \cos(z) + \cos(y) \sin(z)) \\
 &= \cos(x) \cos(y) \cos(z) - \cos(x) \sin(y) \sin(z) \\
 &\quad - \sin(x) \sin(y) \cos(z) + \sin(x) \cos(y) \sin(z).
 \end{aligned}$$

In der Summe bleibt durch  $\sin(-x) = -\sin(x)$  nur der erste Term übrig, mit  $\cos(-x) = \cos(x)$  wird dieser für alle Summanden gleich.

Für die 2-Moden-Approximation werden zusätzlich die Vektoren

$$\mathbf{k}_9 = (2, 0, 0)^\top = -\mathbf{k}_{12},$$

$$\mathbf{k}_{10} = (0, 2, 0)^\top = -\mathbf{k}_{13},$$

$$\mathbf{k}_{11} = (0, 0, 2)^\top = -\mathbf{k}_{14}$$

aus  $\mathbb{K}_2$  verwendet

$$\begin{aligned}
 \psi_{2\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r}) &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r}) + 2A_2 (\cos(q\mathbf{k}_9 \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_{10} \cdot \mathbf{r}) + \cos(q\mathbf{k}_{11} \cdot \mathbf{r})) \\
 &= \psi_{1\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r}) + 2A_2 (\cos(2qx) + \cos(2qy) + \cos(2qz)).
 \end{aligned}$$

# 5

## Kristalline Phasenfeldmethode für Reinstoffe

Die kristalline Phasenfeldmethode wird entlang des historischen Weges eingeführt. Dazu wird zunächst die Swift-Hohenberg-Gleichung, die ausführlich in Besthorn [57] nachgelesen werden kann, eingeführt und verglichen. Für die Gleichgewichtsthermodynamik wird eine erhaltende Version der Swift-Hohenberg-Gleichung erstellt und untersucht. Ein anderer Zugang über die Approximation der Dichtefunktionaltheorie, liefert eine Version der Gleichung mit mehreren Parametern und somit besseren Anpassungsmöglichkeiten an die Physik.

### 5.1. Swift-Hohenberg-Gleichung

Ausgangspunkt für die Nebeneinanderstellung der Swift-Hohenberg-Gleichung (SH) und der PFC-Methode ist das Potentialfunktional

$$\mathcal{F}[\psi] = \int \psi \left( (q_0^2 + \nabla^2)^2 - \varepsilon \right) \frac{\psi}{2} - \frac{g}{3} \psi^3 + \frac{1}{4} \psi^4 \, d\mathbf{r}. \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet  $q_0$  den *kritischen Punkt*, dessen Bedeutung später bei der Untersuchung der Swift-Hohenberg-Gleichung erläutert wird.  $\mathbf{r} = (x, y)$  oder  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  ist der Vektor der Raumkoordinaten, wobei zunächst der zweidimensionale Fall betrachtet wird.  $-g\psi^3/3 + \psi^4/4$  wird als Potential bezeichnet. Mathematisch gesehen ist  $\mathcal{F}[\psi]$  ein Ljapunow-Potential, dessen physikalische Interpretation der Gleichgewichtsthermodynamik der freien Energie entspricht.

$\psi$  soll einer Gradientendynamik gehorchen, sodass die Bewegungsgleichung als Gradientensystem mit der Funktionalableitung geschrieben werden kann,

$$\partial_t \psi = - \frac{\delta \mathcal{F}[\psi]}{\delta \psi}. \quad (5.2)$$

Es ergibt sich für  $g = 0$  die Swift-Hohenberg-Gleichung, benannt nach den Autoren der ersten Veröffentlichung, Swift und Hohenberg [27]

$$\partial_t \psi = \varepsilon \psi - (q_0^2 + \nabla^2)^2 \psi - \psi^3. \quad (5.3)$$

$\mathcal{F}[\psi]$  ist unter der Bewegungsgleichung (5.3) monoton fallend, denn für die zeitliche Ableitung mit Einsetzen von (5.2) gilt

$$\partial_t \mathcal{F} = \int \frac{\delta \mathcal{F}[\psi]}{\delta \psi} \partial_t \psi \, d\mathbf{r} = - \int \left( \frac{\delta \mathcal{F}[\psi]}{\delta \psi} \right)^2 \, d\mathbf{r} \leq 0.$$

Die zeitliche Entwicklung von  $\psi$  muss also in einem stationären Zustand  $\psi_0(\mathbf{r})$  enden, wobei  $\mathcal{F}[\psi_0]$  ein (lokales) Minimum ist.

Betrachtet man den linearen Teil aus (5.3) im Fourier-Raum, so ergibt sich das Gradientensystem

$$\partial_t \hat{\psi} = \left( \varepsilon - \left( q_0^2 - |\mathbf{k}|^2 \right)^2 \right) \hat{\psi},$$

mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$ . Ist  $\varepsilon < 0$ , so konvergieren die Amplituden von  $\hat{\psi}$  für alle Wellenzahlen gegen 0. Ein Muster kann sich also nur ausbilden, wenn  $\varepsilon > 0$  ist, hier wachsen die Amplituden einiger überkritischer Wellenzahlen, die in einem Band um den kritischen Punkt  $q_0$  liegen. Es gilt

$$\varepsilon - \left( q_0^2 - |\mathbf{k}|^2 \right)^2 > 0 \Leftrightarrow \left| q_0^2 - |\mathbf{k}|^2 \right| < \sqrt{\varepsilon}, \quad (5.4)$$

sodass die Breite des Bandes von der Größenordnung  $\mathcal{O}(\sqrt{\varepsilon})$  ist. Es bilden sich Muster mit der Wellenlänge  $2\pi/q_0$ . Für eine gegebene Lösung  $\psi$  ist offensichtlich auch  $-\psi$  eine Lösung und somit ist die Swift-Hohenberg-Gleichung symmetrisch. In den Beispielsimulationen aus Abbildung 5.1 entstehen streifige Muster aus einer zufälligen gleichverteilten Füllung. Mit der Zeit ordnen sich die Streifen zunehmend, Abbildung 5.1(c) zeigt fast parallele durchgehende Streifen. Das Muster wird mit größer werdenden  $\varepsilon$  chaotischer, die Zeit bis ein stabiler Zustand gefunden wird, wird dafür kürzer. Werden als initiale Füllung Streifen verwendet, deren Wellenlänge nicht  $2\pi/q_0$  entspricht, kann es zu einer *Zickzack-Instabilität* kommen, dabei kippen die initialen Streifen in regelmäßigen Abständen nach links und rechts, sodass ein Zickzack-Muster entsteht, wie in Abbildung 5.2(a)–(c). Alternativ kann eine *Eckhaus-Instabilität* auftreten, bei der einige Amplituden schrumpfen, um dann mit der Wellenlänge von  $2\pi/q_0$  wieder zu wachsen, wie Abbildung 5.2(d)–(f) zeigt.

Die Swift-Hohenberg-Gleichung wird oft als einfaches Modell strukturbildender Systeme verwendet. Demnach ist es nicht allzu verwunderlich, dass auch atomare Ordnungen mit ihr untersucht werden, da Atome, zumindest in Festkörpern regelmäßige Strukturen bilden. Die Streifen aus Abbildung 5.1 sind jedoch zunächst das einzige Muster welches die Swift-Hohenberg-Gleichung bildet. Um weitere Strukturen bilden zu können, muss die Symmetrie gebrochen werden. Eine einfache Möglichkeit die Symmetrie zu brechen, ist das Einfügen eines quadratischen Terms. Für  $g \neq 0$  folgt aus (5.2) die erweiterte Swift-Hohenberg-Gleichung

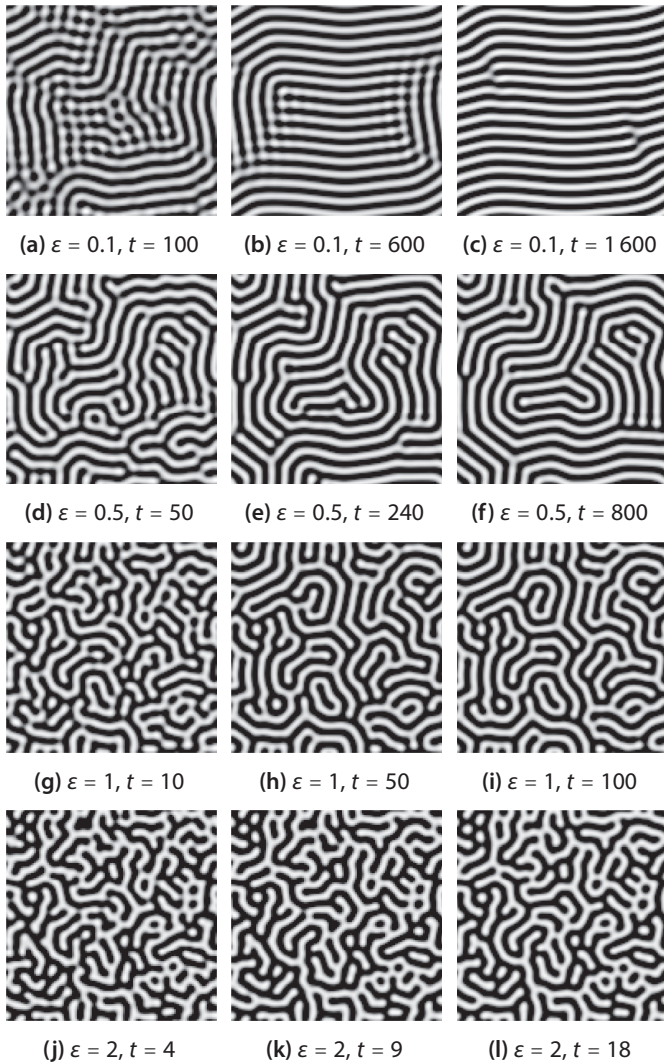
$$\partial_t \psi = \varepsilon \psi - (q_0^2 + \nabla^2)^2 \psi + g \psi^2 - \psi^3. \quad (5.5)$$

Ohne Einschränkung wird  $q_0 = 1$  gesetzt, da dies durch Multiplikation mit  $1/q_0^6$  und Umskalieren von Ort, Zeit,  $\psi$ ,  $\varepsilon$  und  $g$  erreicht werden kann. So bleiben die beiden Parameter  $\varepsilon$  und  $g$  übrig.

Um herauszufinden, welche Strukturen existieren und für welche Parameter diese dann stabil sind, werden zunächst einige Stabilitätsbegriffe und Methoden zur Berechnung eingeführt.

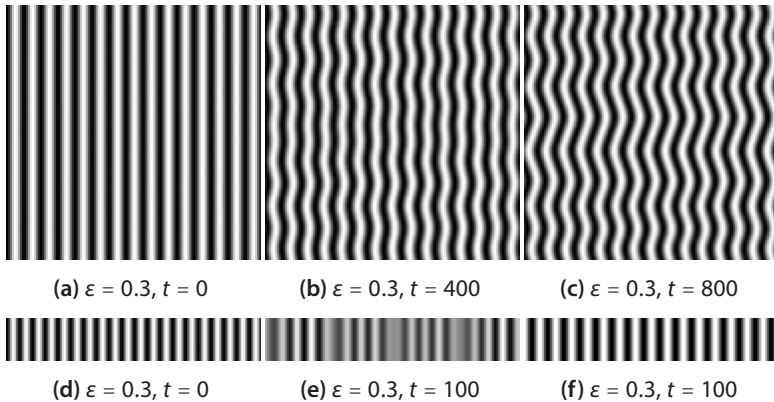
**Definition 5.1.** Sei  $\partial_t \mathbf{x} = f(\mathbf{x})$  ein dynamisches System und  $\mathbf{x}_0$  eine Lösung. Dann heißt  $\mathbf{x}_0$

- *Ljapunow-stabil*, wenn kleine Störungen klein bleiben, genauer  $\forall \varepsilon > 0 \exists \delta > 0 : \forall \mathbf{x}$  mit  $\|\mathbf{x}(0) - \mathbf{x}_0\| < \delta$  gilt  $\|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_0\| < \varepsilon \forall t \geq 0$ .



**Abbildung 5.1.:** Streifenbildung in der SH-Gleichung, für verschiedene Werte von  $\varepsilon$ . Ausgangspunkt ist eine zufällige Füllung mit der Amplitude  $\pm 0.5$  in einem quadratischen Gebiet mit Kantenlänge  $N = 128$  und einem Gitterabstand von  $2\pi 16/N$ .  $t$  ist eine dimensionslose Zeit.





**Abbildung 5.2.:** Auftretende Instabilitäten in der SH-Gleichung (a)–(c) Zickzack-Instabilität für  $q = 15/16$  und (d)–(f) Eckhaus-Instabilität für  $q = 20/16$ . Das Gebiet ist mit  $\cos(2\pi q)/2 + \eta$  initialisiert, wobei  $\eta$  bei der Zickzack-Instabilität ein normalverteiltes Rauschen mit der Amplitude  $\pm 0.01$  ist.

- *attraktiv*, wenn kleine Störungen zurück zu  $\mathbf{x}_0$  gehen, genauer  $\exists \delta > 0 : \forall \mathbf{x}$  mit  $\|\mathbf{x}(0) - \mathbf{x}_0\| < \delta$  gilt  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0$ .
- *asymptotisch stabil*, wenn  $\mathbf{x}_0$  Ljapunow-stabil und attraktiv ist.

Mit der Linearisierungsmethode wird die Stabilität untersucht.

**Satz 5.2.** Sei  $\mathbf{x}_0$  eine Lösung von  $\partial_t \mathbf{x} = f(\mathbf{x})$ . Sei  $\mathbf{u} = \mathbf{x}_0 + \xi$  die mit  $\xi$  gestörte Lösung. Seien  $\lambda_i$  die Eigenwerte des durch Einsetzen und Linearisierung entstandenen Gleichungssystems. Dann gilt für die Realteile der Eigenwerte

- $\text{Re}(\lambda_i) < 0 \forall i \Leftrightarrow \mathbf{x}_0$  asymptotisch stabil,
- $\exists i : \text{Re}(\lambda_i) > 0 \Leftrightarrow \mathbf{x}_0$  instabil.

Ist ein Eigenwert 0, so kann die Stabilität von höheren Termen abhängen und dadurch kann die Linearisierung keine Aussage über die Stabilität machen.

*Beweisskizze.* Die gestörte Lösung wird in das dynamische System eingesetzt und die Taylor-Entwicklung nach  $\xi$  um  $\mathbf{x}_0$  betrachtet,

$$\partial_t \mathbf{x}_0 + \partial_t \xi = \partial_t \mathbf{u} = f(\mathbf{x}_0) + Df(\mathbf{x}_0)\xi + \mathcal{O}(|\xi|^2).$$

Dabei ist  $Df = (\partial f_i / \partial x_j)_{ij}$  die Jacobi-Matrix.  $\partial_t \mathbf{x}_0$  und  $f(\mathbf{x}_0)$  verschwinden, für kleine  $\xi$  dominiert  $Df$ , sodass das lineare Differenzialgleichungssystem

$$\partial_t \xi = Df(\mathbf{x}) \xi \quad (5.6)$$

bleibt. Das Eigenwertproblem  $Df(\mathbf{v}) = \lambda \mathbf{v}$  liefert Eigenwerte  $\lambda_i$  und Eigenvektoren  $\mathbf{v}_i$ , die mit  $\xi_i(t) = \mathbf{v}_i e^{\lambda_i t}$  Lösungen von (5.6) für reelle Eigenwerte sind.  $\xi_i(t) \rightarrow 0$  für  $t \rightarrow \infty$  gilt, wenn  $\lambda_i < 0$ .

Komplexe Eigenwerte tauchen mit ihrem komplex konjugierten Gegenstück auf  $\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\beta$  und haben die Eigenvektoren  $\mathbf{v}_{1,2} = \mathbf{u} \pm i\mathbf{w}$ . Es sind

$$\xi_1(t) = e^{\alpha t} (\mathbf{u} \cos(\beta t) - \mathbf{w} \sin(\beta t))$$

$$\xi_2(t) = e^{\alpha t} (\mathbf{u} \sin(\beta t) + \mathbf{w} \cos(\beta t))$$

zwei linear unabhängige Lösungen, wobei  $e^{\alpha t}$  dominiert, und daher der Realteil  $\alpha = \text{Re}(\lambda)$  ausschlaggebend für die Stabilität ist.  $\square$

## Stabilitätsanalyse der Swift-Hohenberg-Gleichung

Zunächst wird eine Lösung für (5.5) benötigt, welche näherungsweise als Moden-Approximation (vgl. Abschnitt 4.2) angeben werden kann.

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j^3 A_j(t) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \text{c. c.}, \quad (5.7)$$

mit den 6 Vektoren  $\mathbf{k}_j$ , die regelmäßig sternförmig angeordnet sind und jeweils die Länge  $|\mathbf{k}_j| = 1$  besitzen. Es gelte  $\mathbf{k}_j = -\mathbf{k}_{j+3}$ . Damit  $\psi$  reell ist, muss für die Amplituden  $A_j = \bar{A}_{j+3}$  gelten, was durch den komplex konjugierten Teil (c. c.) dargestellt ist. Daraus werden drei gewöhnliche Differenzialgleichungen, indem mit  $e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{x}}$  multipliziert und über ganzzahlige Vielfache der Wellenlängen integriert wird. Die Differenzialgleichungen sind gerade die Gleichungen der einzelnen Fourier-Moden

$$d_t A_1 = \varepsilon A_1 + 2g A_2 \bar{A}_3 - A_1 (3|A_1|^2 + 6|A_2|^2 + 6|A_3|^2), \quad (5.8a)$$

$$d_t A_2 = \varepsilon A_2 + 2g A_1 \bar{A}_3 - A_2 (3|A_2|^2 + 6|A_1|^2 + 6|A_3|^2), \quad (5.8b)$$

$$d_t A_3 = \varepsilon A_3 + 2g \bar{A}_1 A_2 - A_3 (3|A_3|^2 + 6|A_1|^2 + 6|A_2|^2). \quad (5.8c)$$

Nullsetzen ergibt stationäre Lösungen der Amplituden  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$ , welche nach Einsetzen in (5.7) eine Lösung für  $\psi$  liefern. Die triviale Lösung  $A_j = 0 \forall j$  ist für  $\varepsilon < 0$  stabil, da sämtliche Eigenwerte der linearisierten Gleichung  $\lambda_j = \varepsilon$  sind. Auf die ausführliche, langweilige Rechnung wird an dieser Stelle verzichtet. Für  $\varepsilon > 0$  gibt es weitere Lösungen, so ist

$$A_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon}{3}} =: A_s, A_2 = A_3 = 0$$

eine Lösung, die stationären Streifen mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  entspricht. Zur Stabilitätsuntersuchung wird die Lösung mit  $\xi_j$  gestört, dazu wird

$$A_1(t) = A_s + \xi_1, A_2(t) = \xi_2, A_3(t) = \xi_3$$

in die Differenzialgleichungen (5.8) eingesetzt und bezüglich  $\xi_j$  linearisiert. Dies führt auf das Eigenwertproblem  $(M - \lambda I)\xi = 0$  mit der Matrix

$$M = \begin{pmatrix} -2\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon & 2gA_s \\ 0 & 2gA_s & -\varepsilon \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte  $\{-2\varepsilon, -\varepsilon + 2gA_s, -\varepsilon - 2gA_s\}$  sind alle negativ für

$$\varepsilon > \frac{4}{3}g^2. \quad (5.9)$$

Für  $g = 0$  sind somit die Streifen für positive  $\varepsilon$  stabil. Für  $g \neq 0$  kann es demnach noch eine zusätzliche Struktur geben und zwar die stationäre hexagonale Struktur mit

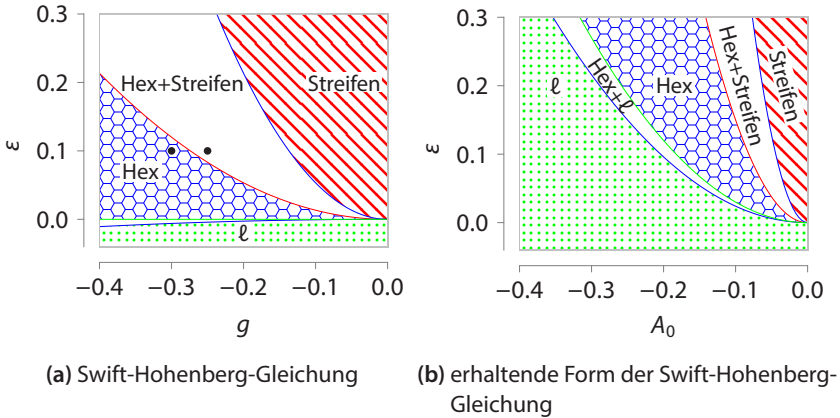
$$A_j = \frac{1}{15} \left( g \pm \sqrt{g^2 + 15\varepsilon} \right) =: A_h, \forall j.$$

Analog zu der Störung der Streifen, ergibt sich aus der Störungstheorie für die hexagonale Struktur die Matrix

$$M = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

mit  $\alpha := \varepsilon - 21A_h^2$  und  $\beta := 2gA_h - 12A_h^2$ . Die zugehörigen Eigenwerte sind negativ für

$$-\frac{1}{15}g^2 < \varepsilon < \frac{16}{3}g^2.$$



**Abbildung 5.3.:** Stabilitätsbereiche (a) in der  $g$ - $\varepsilon$ -Parameterebene für die Swift-Hohenberg-Gleichung (5.5) und der (b)  $A_0$ - $\varepsilon$ -Parameterebene für die erhaltende Swift-Hohenberg-p-Gleichung (5.15). Die schwarzen Punkte zeigen die Parameter für die Beispielsimulationen in Abbildung 5.4.

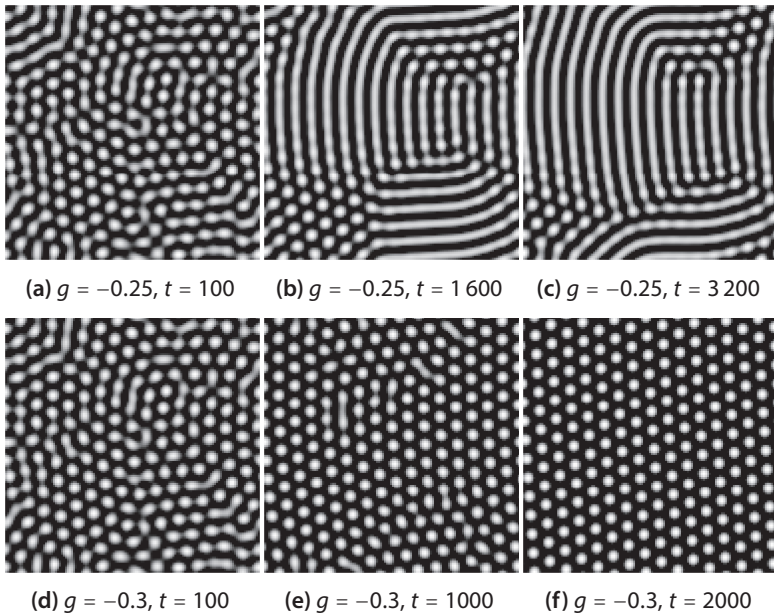
Die erste Bedingung ist erfüllt wenn  $A_j$  reell ist, d. h. in diesem Bereich existiert die hexagonale Struktur. Die Überschneidung mit (5.9) ergibt einen bistabilen Bereich

$$\frac{4}{3}g^2 < \varepsilon < \frac{16}{3}g^2,$$

in welchem sowohl Streifen als auch Hexagone stabil sind. Abbildung 5.3(a) zeigt die Stabilitätsbereiche in der  $g$ - $\varepsilon$ -Parameterebene. Die Eigenschaften von Ljapunow-Potentialen sorgen dafür, dass sich die Struktur mit dem kleinsten Potentialwert durchsetzt, für die SH-Gleichung ist dies jedoch an dieser Stelle nicht von Interesse. Abbildung 5.4 zeigt Beispielsimulationen im bistabilen Bereich und im Bereich der stabilen hexagonalen Struktur. Im bistabilen Bereich existieren Hexagonale und Streifen lange Zeit nebeneinander, bis sich schließlich die Streifen durchsetzen.

Ein zweites regelmäßiges 2D Gitter besteht aus Quadraten, dessen Struktur ebenfalls durch eine Moden-Approximation auf Stabilität untersucht wird. Dazu sei

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j^2 A_j(t) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c. c. \tag{5.10}$$



**Abbildung 5.4.:** (a)–(c) bistabiler Bereich und (d)–(f) Hexagonale in der SH-Gleichung bei  $\varepsilon = 0.1$ . Die Parameter sind durch Punkte in Abbildung 5.3(a) gekennzeichnet.

Dabei sind  $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_3 = (1, 0)^\top$  und  $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_4 = (0, 1)^\top$ . Es folgen die Modengleichungen

$$d_t A_1 = \varepsilon A_1 - A_1 (3|A_1|^2 + 6|A_2|^2), \quad (5.11a)$$

$$d_t A_2 = \varepsilon A_2 - A_2 (3|A_2|^2 + 6|A_1|^2), \quad (5.11b)$$

die unabhängig von  $g$  sind. Deren Lösung ist

$$A_j = \frac{1}{3} \sqrt{\varepsilon} =: A_h q, \quad \forall j.$$

Die Störung und Linearisierung führt auf ein Eigenwertproblem mit der Matrix

$$M = \begin{pmatrix} -\frac{2}{3}\varepsilon & -\frac{4}{3}\varepsilon \\ -\frac{4}{3}\varepsilon & -\frac{2}{3}\varepsilon \end{pmatrix}.$$

Die zugehörigen Eigenwerte  $\{2\varepsilon/3, -2\varepsilon\}$  sind offensichtlich nicht beide negativ. Die Swift-Hohenberg-Gleichung besitzt demnach keine stabile quadratische Struktur, dies kann durch Hinzufügen höherer Terme in (5.5) geändert werden. So zeigt Bestehorn [57], dass die Gleichung

$$\partial_t \psi = \varepsilon \psi - (1 + \nabla^2)^2 \psi - a \psi^3 - c \psi \nabla^4 (\psi^2).$$

stabile Quadrate besitzt. Dies wird an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Es interessiert vielmehr wie die SH-Gleichung abgewandelt werden muss, um sinnvolle atomare Strukturen beschreiben zu können.

## 5.2. Erhaltende Swift-Hohenberg-Gleichung

Die Swift-Hohenberg-Gleichung ist bis hierher eine strukturbildende Modellgleichung, die für die Parameter  $\varepsilon$  und  $g$  verschiedene stabile Strukturen ausbildet. Interpretiert man das Ordnungsfeld  $\psi$  als die Aufenthaltswahrscheinlichkeit einzelner Partikel, z. B. Atome, so entsprechen Peaks den zeitlich gemittelten Positionen der Partikel, wie Tupper und Grant [31] mit der Mittlung von Atompositionen aus Molekulardynamik Simulationen gezeigt haben. Genau genommen ist  $\psi$  eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, kurz Dichte. Peaks gibt es nur in der hexagonalen Struktur. Die triviale Lösung kann als Flüssigphase (liquid) interpretiert werden, da die Atome dort ungeordnet sind und die Wahrscheinlichkeit ein Atom in der Schmelze anzutreffen für alle Orte gleich ist. Die Bereiche, wo Streifen die stabile Struktur bilden, sind für diese Interpretationen nutzlos.

Die Swift-Hohenberg-Gleichung folgt einer Gradientendynamik, die für Gleichgewichtszustände eine gute Approximation sein kann, da es dort nur auf den stabilen Endzustand ankommt. Partikel sollen über den Gleichgewichtszustand hinaus beschreiben werden können, dazu ist es wünschenswert, die Dynamik der Partikelbewegungen abbilden zu können. Die Eckhaus-Instabilität (Abbildung 5.2) hat gezeigt, dass Defekte, die in einen Gleichgewichtszustand eingefügt werden, spontan verschwinden können und an anderer Stelle wieder auftauchen. Dieses Verhalten ist für Partikel nicht erwünscht, hier sollen sich Defekte, wie Versetzungen nur durch Leerstellendiffusion bewegen können. Partikel können nicht einfach verschwinden sondern müssen wegdiffundieren. Eine konservative

Dynamik erfüllt dieses Verhalten, wie Berry et al. [36] untersucht haben. Im Folgenden wird die konservative Variante der Swift-Hohenberg-Gleichung hergeleitet. Dadurch wird die Dynamik, wie gewünscht, beeinflusst.

Wie oben schon angedeutet, kann das Potentialfunktional (5.1) als freie Energie interpretiert werden. Dann ist  $\mathcal{F}[\psi(\mathbf{x}, t)]$  die freie Energie einer bestimmten Konfiguration der Partikel. Dabei bezeichnet der Begriff Konfiguration die Dichteverteilung, die sich für eine Anordnung der Partikel ergibt. Die Variation von  $\mathcal{F}$  in  $\psi$  gibt demnach an, wie sich die freie Energie bei der Ortsänderung der Partikel, also bei der Dichteänderung, ändert. Die Variation definiert also das chemische Potential

$$\mu = \frac{\delta \mathcal{F}[\psi]}{\delta \psi},$$

dabei bezeichnet

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\psi]}{\delta \psi} = \frac{\delta \int \mathcal{F}(\psi, \nabla \psi, \dots) \, d\mathbf{r}}{\delta \psi} = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \nabla^j \frac{\partial \mathcal{F}(\psi, \nabla \psi, \dots)}{\partial (\nabla^j \psi)}$$

die Variationsableitung.

Das erste Fick'sche Gesetz besagt, dass der Fluss  $\mathbf{j}$  in einem System proportional zum Gradienten des chemischen Potentials ist, also

$$\mathbf{j} = -D \nabla \mu.$$

Es können keine Partikel erzeugt oder vernichtet werden, also kann auch keine Dichte erzeugt oder vernichtet werden, sodass der Fluss die Kontinuitätsgleichung befolgt

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

oder nach Einsetzen

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \nabla^2 \mu = D \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi}, \quad (5.12)$$

wobei  $D$  ein effektiver Diffusionskoeffizient ist. Dies ist die erhaltende Version der Swift-Hohenberg-Gleichung (cSH) vom Engl. conserved. Im Kontext der Gleichgewichtsthermodynamik wird (5.12) als kristallines Phasefeldmodell (PFC) vom

Engl. phase-field crystal bezeichnet und wurde von Elder et al. [1, 32] 2002 eingeführt. Die Dynamik der Musterbildung lässt sich also mit einer Cahn-Hilliard-Gleichung beschreiben. So kommt zusätzlich zu  $\varepsilon$  und  $g$  noch die mittlere Dichte  $\psi_0 := \langle \psi \rangle$  als Parameter hinzu. Die Dichte ist nun eine Erhaltungsgröße.

Jaatinen und Ala-Nissila [58] sowie Tóth et al. [42] zeigen, dass der Term  $\mathcal{O}(\psi^3)$  durch Umskalieren entfällt. Durch die Variationsableitung  $\delta \mathcal{F} / \delta \psi$  sind lineare Beiträge in  $\psi$  konstant und haben keinen Einfluss auf die Evolutionsgleichung. Zunächst wird (5.1) um einige Konstanten ( $\lambda$ ,  $b$ ) erweitert, um eine allgemeinere Form der freien Energie für das PFC-Modell zu erreichen. Später tauchen einige abgewandelte Formen des PFC-Potentials auf, die leicht auf die allgemeinere Form gebracht werden können. Durch die Erweiterung an dieser Stelle können diese Ergebnisse damit auch direkt auf die abgewandelten PFC-Potentiale angewandt werden. Um in der vereinfachten Form die gewöhnlichen Symbole benutzen zu können, wird  $a$  statt  $\varepsilon$  und  $\varphi$  statt  $\psi$  verwendet,

$$F[\varphi] = \int \frac{\varphi}{2} \left( a + \lambda(q_0^2 + \nabla^2)^2 \right) \varphi - \frac{g}{3} \varphi^3 + \frac{b}{4} \varphi^4 \, d\mathbf{x}. \quad (5.13)$$

Für Dimension  $d$  werden

$$\begin{aligned} \varphi &:= \psi \sqrt{\frac{\lambda q_0^4}{b} + \frac{g}{3b}}, \\ a &:= -\lambda q_0^4 \varepsilon + \frac{g^2}{3b}, \\ \mathbf{x} &:= \frac{1}{q_0} \mathbf{r}, \\ F &:= \frac{\lambda^2 q_0^{8-d}}{b} \mathcal{F} \end{aligned}$$

definiert. Einsetzen von  $\varphi$  in das Potential (5.13) liefert

$$\begin{aligned} f_{\text{pot}} &:= -\frac{g}{3} \varphi^3 + \frac{b}{4} \varphi^4 = \mathcal{O}(\psi) - \frac{g^2 \lambda q_0^4}{6b^2} \psi^2 + \frac{\lambda^2 q_0^8}{4b} \psi^4 \\ &= \mathcal{O}(\psi) + \frac{\lambda^2 q_0^8}{b} \left( -\frac{g^2}{6\lambda q_0^4 b^2} \psi^2 + \frac{1}{4} \psi^4 \right). \end{aligned}$$

Weiter ist mit  $\psi$  und  $\mathbf{x}$ , es wird  $\tilde{\nabla}$  für  $\nabla$  in  $\mathbf{x}$  geschrieben,

$$f_c := \left( a + \lambda(q_0^2 + \tilde{\nabla}^2)^2 \right) \varphi = \sqrt{\frac{\lambda q_0^4}{b}} \left( a + \lambda q_0^4 (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \mathcal{O}(1).$$



Multiplikation mit  $\varphi/2$  und Einsetzen von  $a$  liefert

$$\begin{aligned} \frac{\varphi}{2} f_c &= \frac{\lambda q_0^4}{b} \frac{\psi}{2} \left( -\lambda q_0^4 \varepsilon + \frac{g^2}{3b} + \lambda q_0^4 (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \mathcal{O}(\psi) \\ &= \frac{\lambda^2 q_0^8}{b} \frac{\psi}{2} \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \frac{\lambda q_0^4}{b} \frac{g^2}{6b} \psi^2 + \mathcal{O}(\psi) \\ &= \frac{\lambda^2 q_0^8}{b} \left( \frac{\psi}{2} \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \frac{g^2}{6\lambda q_0^4 b^2} \psi^2 \right) + \mathcal{O}(\psi) \end{aligned}$$

Zusammensetzen unter Berücksichtigung von  $F$  und  $\mathbf{x}$  liefert das einfache freie Energiepotential

$$\mathcal{F}[\varphi] = \int \frac{\psi}{2} \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \frac{1}{4} \psi^4 + \mathcal{O}(\psi) \, d\mathbf{r}. \quad (5.14)$$

Das Einsetzen in (5.12) ergibt die PFC-Evolutionsgleichung

$$\partial_t \psi = \nabla^2 \left( \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \psi^3 \right), \quad (5.15)$$

hier mit  $D = 1$ . Damit ist eine einfache Variante der PFC-Gleichung gefunden worden. Für Berechnungen der Stabilität analog zu der SH-Gleichung genügt diese Form vollkommen. (5.15) hat nur noch die Durchschnittsdichte  $\psi_0$  und  $\varepsilon$ , dessen physikalische Bedeutung noch bestimmt werden muss. Werden die Stabilitätsbereiche in Abbildung 5.3(b) als Phasendiagramm interpretiert, so entspricht  $\varepsilon$  einer negativen Temperaturskala, kann also einer Unterkühlung zugeordnet werden. Für  $\varepsilon < 0$ , also eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes, existiert nur die Flüssigphase. Zu gegebener Dichte wird mit größer werdenden  $\varepsilon$  zunächst der bistabile Bereich Liquid-Hexagone erreicht und dann die stabile hexagonale Phase. Zur Berechnung der Phasen aus Abbildung 5.3(b) wird wieder eine Stabilitätsanalyse durchgeführt, diesmal von der cSH-Gleichung.

## Stabilität der erhaltenden Swift-Hohenberg-Gleichung

In der erhaltenden Swift-Hohenberg-Gleichung ist somit (5.15) wieder von zwei Parametern abhängig ( $\varepsilon$  und  $\varphi_0$ ). Dabei stellt sich die Frage, inwiefern  $\varphi_0$  die Rolle von  $g$  einnehmen kann. In der SH-Gleichung wurde durch  $g \neq 0$  erreicht, dass eine hexagonale Struktur stabil ist. Da  $g$  nicht weiter relevant ist, muss also

die Durchschnittsdichte  $\psi_0$  dessen Rolle übernehmen und somit effektiv den kubischen Term ersetzen.

Zunächst werden die stabilen Strukturen, die in der SH-Gleichung entstehen, untersucht. Dabei wird der Moden-Approximation (5.7)  $A_h 0$ , der Beitrag der Durchschnittsdichte hinzuaddiert

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_h 0 + \sum_j^3 A_h j(t) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \text{c. c.},$$

$\mathbf{k}_j$  wie oben sternförmig angeordnete Vektoren und für die Amplituden gilt wieder  $A_h j = \bar{A}_{j+3}$ . Daraus werden drei gewöhnliche Differenzialgleichungen, indem mit  $e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{x}}$  multipliziert und über ganzzahlige Vielfache der Wellenlängen integriert wird. Die Differenzialgleichungen der einzelnen Fourier-Moden lauten

$$d_t A_1 = \varepsilon A_1 - 6A_0 A_2 \bar{A}_3 - 3A_0^2 A_1 - A_1(3|A_1|^2 + 6|A_2|^2 + 6|A_3|^2), \quad (5.16a)$$

$$d_t A_2 = \varepsilon A_2 - 6A_0 A_1 A_3 - 3A_0^2 A_2 - A_2(3|A_2|^2 + 6|A_1|^2 + 6|A_3|^2), \quad (5.16b)$$

$$d_t A_3 = \varepsilon A_3 - 6A_0 \bar{A}_1 A_2 - 3A_0^2 A_3 - A_3(3|A_3|^2 + 6|A_1|^2 + 6|A_2|^2). \quad (5.16c)$$

Im Vergleich zu (5.8) kommen im Wesentlichen die Terme mit  $A_0^2$  hinzu. Die restlichen Terme sind in beiden Gleichungen erhalten, sodass sich bestätigt, dass  $\psi_0$  die Rolle von  $g$  einnimmt.

Die triviale Lösung der Modengleichungen ist

$$A_j = 0 \quad \forall j > 0$$

und liefert nach Störung und Linearisierung das Eigenwertproblem mit der Matrix  $M := (\varepsilon - 3A_0^2)I$  und dem dreifachen Eigenwert  $\varepsilon - 3A_0^2$ , dieser ist negativ für

$$\varepsilon < 3A_0^2.$$

Stationäre Streifen lassen sich durch die Lösung

$$A_1 = \pm \frac{1}{3} \sqrt{3\varepsilon - 9A_0^2} =: A_s, \quad A_2 = A_3 = 0$$

darstellen. Dies führt nach Störung und Linearisierung auf die Matrix

$$M = \begin{pmatrix} \varepsilon - 3A_0^2 - 9A_s^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon - 3A_0^2 - 6A_s^2 & -6A_0 A_s \\ 0 & -6A_0 A_s & \varepsilon - 3A_0^2 - 6A_s^2 \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten  $\{\varepsilon - 3A_0^2 - 9A_s^2, \varepsilon - 3A_0^2 - 6A_s^2 \pm 6A_0A_s\}$ , die alle negativ sind, wenn

$$\varepsilon > 15A_0^2.$$

Für die stationäre hexagonale Lösung werden  $A_1 = A_2 = A_3 =: A_h$  als reell angenommen. Aus (5.16) folgt die Gleichung

$$0 = \varepsilon A_h - 3A_0^2 A_h - 6A_0 A_h^2 - 15A_h^3$$

und nach Umstellen

$$A_h = -\frac{1}{5}A_0 \pm \frac{1}{15}\sqrt{-36A_0^2 + 15\varepsilon}.$$

Die Lösungen werden gestört,  $u_j = A_h + \xi_j$ ,  $j = 1, \dots, 3$ , in (5.16) eingesetzt und bezüglich  $\xi_j$  linearisiert. Dies führt auf das Eigenwertproblem

$$M = \begin{pmatrix} \alpha - \lambda & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \lambda & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \lambda \end{pmatrix} \xi = 0,$$

mit  $\alpha = \varepsilon - 3A_0^2 - 21A_h^2$  und  $\beta = 6A_0A_h - 12A_h^2$ . Die zugehörigen Eigenwerte sind

$$\{\varepsilon - 3A_0^2 - 12A_0A_h - 45A_h^2, \varepsilon - 3A_0^2 + 6A_0A_h - 9A_h^2\},$$

welche negativ sind für

$$\frac{12}{5}a^2 < \varepsilon < 51a^2$$

und damit den Bereich der stabilen hexagonalen Struktur angeben. Es sei angemerkt, dass eine der beiden Lösungen  $A_h$  für  $a < 0$  stabil ist und die andere für  $a > 0$  stabil ist.

Nachdem die gleichen stabilen Strukturen wie bei der SH-Gleichung gefunden wurden, wird noch die Stabilität der quadratischen Struktur getestet. Dazu wird analog zu (5.10) die Moden-Approximation

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 + \sum_j^2 A_j(t) e^{ik_j \mathbf{r}} + \text{c. c.}$$

mit  $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_3 = (1, 0)^T$  und  $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_4 = (0, 1)^T$  benutzt. Die Moden-Gleichungen ergeben sich wie folgt

$$d_t A_1 = -\varepsilon A_1 - A_1 \left( A_0^2 + |A_1|^2 + 2|A_2|^2 \right), \quad (5.17a)$$

$$d_t A_2 = -\varepsilon A_2 - A_2 \left( A_0^2 + |A_2|^2 + 2|A_1|^2 \right), \quad (5.17b)$$

Deren Lösung ist

$$A_j = \pm \frac{1}{3} \sqrt{\varepsilon - 3A_0^2} =: A_q, \quad \forall j > 0.$$

Die Störung und Linearisierung führt auf ein Eigenwertproblem mit der Matrix

$$M = \begin{pmatrix} -\varepsilon + 3A_0^2 + 15A_q^2 & 12A_q^2 \\ 12A_q^2 & -\varepsilon + 3A_0^2 + 15A_q^2 \end{pmatrix}.$$

Die zugehörigen Eigenwerte  $\{-\varepsilon + 3A_0^2 + 3A_q^2, -\varepsilon + 3A_0^2 + 27A_q^2\}$  sind nach Einsetzen von  $A_q$  negativ wenn

$$\varepsilon > 3A_0^2 \text{ und } \varepsilon < 3A_0^2$$

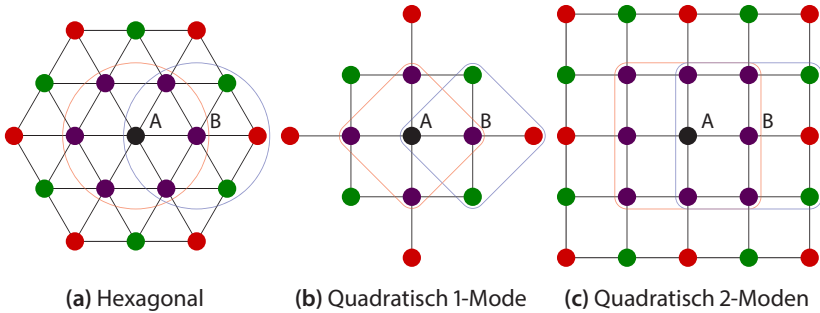
gilt, was offensichtlich bedeutet, dass nie alle Eigenwerte negativ sind und damit die quadratische Struktur auch in der cSH-Gleichung nicht stabil ist. Abbildung 5.3(b) zeigt die Parameterbereiche in denen die einzelnen Strukturen stabil sind, auch hier gibt es wieder bistabile Bereiche, zwischen der hexagonalen und trivialen Struktur, wenn

$$\frac{12}{5} A_0^2 < \varepsilon < 3A_0^2$$

und zwischen Hexagonen und Streifen für

$$15A_0^2 < \varepsilon < 51A_0^2.$$

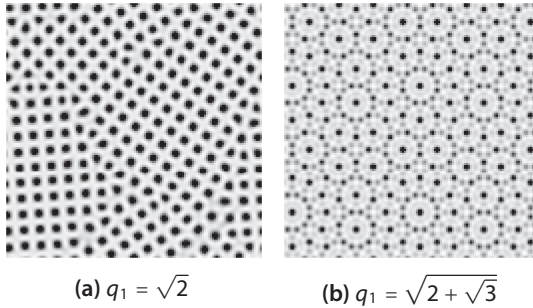
In der cSH-Gleichung existiert die triviale Struktur nun auch für positive  $\varepsilon$ , sodass negative  $\varepsilon$  nicht weiter interessant sind. Sowohl in der Swift-Hohenberg-Gleichung als auch in der erhaltenden Swift-Hohenberg-Gleichung sind die Streifen für  $g = 0$  bzw.  $A_0 = 0$  stabil. Für (betragsmäßig) größer werdende Parameter ist dann die eigentlich interessante Struktur, die hexagonale Struktur, stabil. In beiden Gleichungen gibt es keine stabile quadratische Struktur, dafür wurde in der SH-Gleichung ein zusätzlicher Term hinzugefügt. Im Folgenden wird eine weitere Möglichkeiten aufgezeigt.



**Abbildung 5.5.:** Gitterstruktur mit den ersten Nachbarn (violett), den zweiten Nachbarn (grün) und den dritten Nachbarn (rot) in (a) und (b) bzw. die ersten und zweiten Nachbar (violett), die dritten Nachbarn (grün) und die fünften und sechsten Nachbarn (rot) in (c), wenn die ersten beiden Nachbarabstände als erste Nachbarn bezeichnet werden. Die roten Nachbarn haben gerade den doppelten Abstand wie die ersten. Die roten und blauen Bereiche markieren die Mengen um Punkt  $A$  bzw.  $B$ . Die eingezeichneten Abstände sind gerade  $2\pi$ .

## 5.3. Von Quadraten und Quasikristallen

In (5.4) wurde gezeigt, dass nur Amplituden in einem Band um den kritischen Punkt  $q_0$  wachsen und Muster mit der Wellenlänge  $2\pi/q_0$  bilden können. Später in (5.5) und (5.15) wurde gezeigt, dass ohne Einschränkung  $q_0 = 1$  gesetzt werden kann. Die Muster haben somit einen Abstand von  $2\pi$ . In dem hexagonalen Gitter sind damit die ersten Nachbarn im Abstand von  $2\pi$  und haben jeweils zueinander wieder den Abstand von  $2\pi$ . Das hexagonale Gitter ist sehr dicht gepackt. Werden alle Punkte im Abstand von  $2\pi$  um zwei benachbarte Punkte in die Mengen  $A$  und  $B$  aufgeteilt, so liegen im Schnitt  $A \cap B$  vier Punkte und  $A, B$  haben jeweils sieben Punkte. Wird das Gleiche für ein quadratisches Gitter gemacht, so haben  $A$  und  $B$  jeweils fünf Punkte und im Schnitt  $A \cap B$  liegen gerade die beiden benachbarten Punkte. Der Abstand der zweiten Nachbarn im quadratischen Gitter beträgt  $\sqrt{2}2\pi$ , im Gegensatz zu  $\sqrt{3}2\pi$  im hexagonalem Gitter. Es legt nahe, dass der kürzere Abstand einen höheren Einfluss hat. Daher werden zusätzlich zu den ersten Nachbarn auch die zweiten Nachbarn im quadratischen Gitter in  $A$  und  $B$  aufgenommen, so sind jeweils neun Punkte in der Menge und im Schnitt  $A \cap B$  sind sechs Punkte. Die Dichte der Packung ist in Abbildung 5.5 veranschaulicht. Das



**Abbildung 5.6.:** Quasikristalle mit (a) einer quadratischen Symmetrie und (b) einer 12-Fach Symmetrie.

quadratische Gitter mit zwei Nachbarn sieht ähnlich dicht aus wie das hexagonale Gitter. Es liegt also nahe, dass quadratische Strukturen erst dann stabil sind, wenn nicht nur Amplituden einer Wellenlänge wachsen. Der lineare Teil der Swift-Hohenberg- bzw. erhaltenden Swift-Hohenberg-Gleichung wird um den Faktor  $(q_1^2 + \nabla^2)^2$  erweitert, wobei  $2\pi/q_1$  die zweite Wellenlänge ist, wie es von Lifshitz und Petrich [59] vorgeschlagen wurde. Es folgt

$$\partial_t \psi = \varepsilon \psi - (1 + \nabla^2)^2 (q_1^2 + \nabla^2)^2 \psi + g \psi^2 - \psi^3 \tag{5.18}$$

bzw.

$$\partial_t \psi = \nabla^2 \left( \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 (q_1^2 + \nabla^2)^2 \right) \psi + \psi^3 \right).$$

Es genügt nicht die Moden-Approximation, die oben in der Stabilitätsuntersuchung verwendet wurde, um weitere Moden mit der Wellenzahl  $\sqrt{22}\pi$  zu erweitern. Sowohl SH- als auch cSH-Gleichung bilden auch dann keine stabile quadratische Struktur. Untersuchungen für Quasikristalle mit der SH-Gleichung können in der Referenz [59] gefunden werden. Quasikristalle in der cSH-Gleichung werden in den Referenzen [60, 61] untersucht. Abbildung 5.6 zeigt einige Quasikristalle mit verschiedenen Verhältnisse der Wellenlängen, so bilden sich für  $q_1 = \sqrt{2}$  Quadrate und für  $q_1 = \sqrt{2 + \sqrt{3}}$  eine 12-fach Symmetrie, dabei ist  $g = 1$  und  $\varepsilon = 0$ .

Eine leicht abgewandelte Form der 2-Moden-Gleichung kann bei Wu et al. [39] gefunden werden. Dort wird ein zusätzlicher additiver Term in die zweite Mode eingefügt, mit dem die Dominanz der ersten Mode gesteuert werden kann. Dieses Model wird später noch einmal genauer betrachtet (vgl. (5.33)).

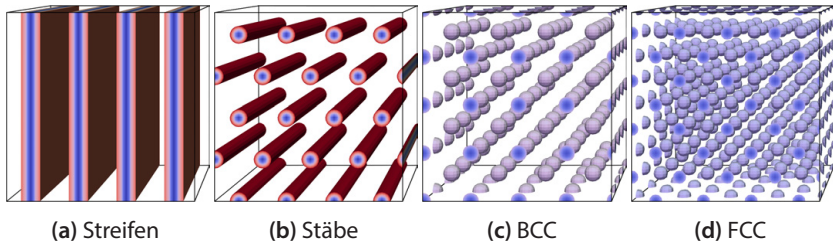


Abbildung 5.7: 3D-Strukturen in einer Box mit  $4 \times 4 \times 4$  Einheitszellen.

## 5.4. Übergang zu 3D

In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, dass in 2D zwei für die Modellierung von Partikeln interessante Strukturen existieren. Mit der Erweiterung auf Quasikristalle kommt eine dritte Struktur, die quadratische Struktur hinzu. Wie sieht das Ganze in 3D aus? Zunächst sei angemerkt, dass nun nur noch die cSH-Gleichung betrachtet wird, da diese für das eigentliche Ziel die richtigen Parameter, die richtige Unterkühlung  $\varepsilon$  und die richtige Durchschnittsdichte  $\psi_0$ , besitzt. Die Amplituden der hinzukommenden Dimension werden Null gesetzt, so bilden sich aus den oben ermittelten 2D Strukturen, Strukturen, die konstant in der dritten Raumrichtung sind. Das bedeutet, dass die triviale konstante Lösung konstant bleibt, die Streifen werden zu ebenen Streifen und die hexagonale Struktur wird zu Stäben. Die Strukturen werden in Abbildung 5.7(a)–(b) dargestellt. Bis auf die konstante Struktur, können diese Strukturen nicht für die Beschreibung von Partikeln benutzt werden. Kubische Anordnungen, wie sie in Metallen auftreten, sind das kubisch raumzentrierte Gitter (bcc) und das kubisch flächenzentrierte Gitter (fcc). Es ist noch die hexagonale Kristallstruktur (hcp) vom Engl. hexagonal closed packed zuerwähnt, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter berücksichtigt werden wird.

Den Anfang macht die bcc-Struktur. Sei  $A_0$  wieder der Beitrag der Durchschnittsdichte. Die Moden-Approximation lautet

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 + \sum_j^6 A_j(t) e^{ik_j \cdot \mathbf{r}} + \text{c. c.} \quad (5.19)$$

mit den Vektoren der ersten Nachbarn aus Schale  $\mathbb{K}_j$  im reziproken Gitter

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= (1, 1, 0)^\top, & \mathbf{k}_4 &= (-1, 1, 0)^\top, \\ \mathbf{k}_2 &= (1, 0, 1)^\top, & \mathbf{k}_5 &= (-1, 0, 1)^\top, \\ \mathbf{k}_3 &= (0, 1, 1)^\top, & \mathbf{k}_6 &= (0, -1, 1)^\top. \end{aligned}$$

Für die Amplituden gilt wieder  $A_j = \overline{A_{j+6}}$ . Es wird (5.19) in (5.15) eingesetzt, mit  $e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{x}}$  multipliziert und über ganzzahlige Vielfache der Wellenlängen integriert. Dies resultiert in den Differenzialgleichungen der einzelnen Fourier-Moden

$$\begin{aligned} d_t A_1 &= \varepsilon A_1 - 3A_0^2 A_1 - 6A_0(A_2 \overline{A_6} + A_3 \overline{A_5}) \\ &\quad - 6(A_2 A_4 \overline{A_5} + A_3 \overline{A_4 A_6}) - 6A_1(\Lambda - 3|A_1|^2), \end{aligned} \quad (5.20a)$$

$$\begin{aligned} d_t A_2 &= \varepsilon A_2 - 3A_0^2 A_2 - 6A_0(A_1 A_6 + A_3 \overline{A_4}) \\ &\quad - 6(A_1 \overline{A_4 A_5} + A_3 A_5 \overline{A_6}) - 6A_2(\Lambda - 3|A_2|^2), \end{aligned} \quad (5.20b)$$

$$\begin{aligned} d_t A_3 &= \varepsilon A_3 - 3A_0^2 A_3 - 6A_0(A_1 A_5 + A_2 A_4) \\ &\quad - 6(A_1 A_4 A_6 + A_2 A_5 \overline{A_6}) - 6A_3(\Lambda - 3|A_3|^2), \end{aligned} \quad (5.20c)$$

$$\begin{aligned} d_t A_4 &= \varepsilon A_4 - 3A_0^2 A_4 - 6A_0(\overline{A_2 A_3} + A_5 \overline{A_6}) \\ &\quad - 6(A_1 \overline{A_2 A_5} + \overline{A_1 A_3 A_6}) - 6A_4(\Lambda - 3|A_4|^2), \end{aligned} \quad (5.20d)$$

$$\begin{aligned} d_t A_5 &= \varepsilon A_5 - 3A_0^2 A_5 - 6A_0(\overline{A_1 A_3} + A_4 A_6) \\ &\quad - 6(\overline{A_1 A_2 A_4} + \overline{A_2 A_3 A_6}) - 6A_5(\Lambda - 3|A_5|^2), \end{aligned} \quad (5.20e)$$

$$\begin{aligned} d_t A_6 &= \varepsilon A_6 - 3A_0^2 A_6 - 6A_0(\overline{A_1 A_2} + \overline{A_4 A_5}) \\ &\quad - 6(\overline{A_1 A_3 A_4} + A_2 \overline{A_3 A_5}) - 6A_6(\Lambda - 3|A_6|^2). \end{aligned} \quad (5.20f)$$

Dabei ist  $\Lambda := \sum_{j=1}^6 |A_j|^2$ . Bei der trivialen Lösung wurden alle Amplituden  $A_j = 0$  gesetzt, dies wurde im 2D-Fall schon untersucht. Die Amplituden der Vektoren mit der  $z$ -Komponente  $\neq 0$  werden Null gesetzt, so bleiben gerade die Vektoren der zweidimensionalen, quadratischen Lösung übrig, welche nicht stabil ist. Werden alle Amplituden gleich gesetzt, so folgt aus (5.20) die Differenzialgleichung

$$d_t A_b = \varepsilon A_b - 3A_0^2 A_b - 12A_0 A_b^2 - 45A_b^3,$$

Nullsetzen liefert die Lösung

$$A_b := -\frac{2}{15} A_0 \pm \frac{1}{15} \sqrt{5\varepsilon - 11A_0^2}.$$



Stören und Linearisieren resultiert im Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} \alpha - \lambda & \beta & \beta & \gamma & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \lambda & \beta & \beta & \gamma & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \lambda & \beta & \beta & \gamma \\ \gamma & \beta & \beta & \alpha - \lambda & \beta & \beta \\ \beta & \gamma & \beta & \beta & \alpha - \lambda & \beta \\ \beta & \beta & \gamma & \beta & \beta & \alpha - \lambda \end{pmatrix} \xi = 0$$

mit  $\alpha = \varepsilon - 3A_0^2 - 39A_b^2$ ,  $\beta = -6A_0A_b - 18A_b^2$  und  $\gamma = -24A_b^2$ . Die Eigenwerte sind

$$\lambda_1 = \varepsilon - 3A_0^2 - 24A_0A_b - 135A_b^2,$$

$$\lambda_2 = \varepsilon - 3A_0^2 + 12A_0A_b - 27A_b^2,$$

$$\lambda_3 = \varepsilon - 3A_0^2 - 15A_b^2.$$

$\lambda_1$  ist negativ, wenn  $\varepsilon > 11A_0^2/5$  gilt, für  $\lambda_2$  negativ muss  $\varepsilon < 27A_0^2/5$  sein und wenn  $\varepsilon < 67A_0^2$  gilt, ist  $\lambda_3 < 0$ . Damit ist die bcc-Struktur stabil im Bereich

$$\frac{11}{5}A_0^2 < \varepsilon < \frac{27}{5}A_0^2.$$

Wie sieht es aber mit dem fcc-Gitter aus? Nach Wu et al. [39] werden Vektoren der ersten beiden dominanten Schalen  $\mathbb{K}_1$  und  $\mathbb{K}_2$  benutzt, dies sind

$$\mathbf{k}_1 = (-1, 1, 1)^\top,$$

$$\mathbf{k}_2 = (1, -1, 1)^\top,$$

$$\mathbf{k}_3 = (1, 1, -1)^\top,$$

$$\mathbf{k}_4 = (-1, -1, -1)^\top,$$

$$\mathbf{k}_5 = (2, 0, 0)^\top,$$

$$\mathbf{k}_6 = (0, 2, 0)^\top,$$

$$\mathbf{k}_7 = (0, 0, 2)^\top$$

in der Moden-Approximation

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 + \sum_j^7 A_j(t) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \text{c. c.} \quad (5.21)$$

wobei für die Amplituden wieder  $A_j = \overline{A}_{j+7}$  gilt. Einsetzen von (5.21) in die Bewegungsgleichung (5.15) und anschließende Multiplikation mit  $e^{ik_j \cdot x}$  sowie integrieren über ein ganzzahliges Vielfache der Wellenlängen, liefert die Differenzialgleichungen der einzelnen Fourier-Moden

$$\begin{aligned} d_t A_1 = & \varepsilon A_1 - 3A_0^2 A_1 - 6A_1(\Lambda - 3|A_1|^2) \\ & - 6A_0(\overline{A_2 A_7} + \overline{A_3 A_6} + \overline{A_4 A_5}) \\ & - 6(\overline{A_2 A_3 A_4} + A_2 \overline{A_5 A_6} + A_3 \overline{A_5 A_7} + A_4 A_6 A_7), \end{aligned} \quad (5.22a)$$

$$\begin{aligned} d_t A_2 = & \varepsilon A_2 - 3A_0^2 A_2 - 6A_2(\Lambda - 3|A_2|^2) \\ & - 6A_0(\overline{A_1 A_7} + \overline{A_3 A_5} + \overline{A_4 A_6}) \\ & - 6(\overline{A_1 A_3 A_4} + A_1 A_5 \overline{A_6} + A_3 \overline{A_6 A_7} + A_4 A_5 A_7), \end{aligned} \quad (5.22b)$$

$$\begin{aligned} d_t A_3 = & \varepsilon A_3 - 3A_0^2 A_3 - 6A_3(\Lambda - 3|A_3|^2) \\ & - 6A_0(\overline{A_1 A_6} + \overline{A_2 A_5} + \overline{A_4 A_7}) \\ & - 6(\overline{A_1 A_2 A_4} + A_1 A_5 \overline{A_7} + A_2 A_6 \overline{A_7} + A_4 A_5 A_6), \end{aligned} \quad (5.22c)$$

$$\begin{aligned} d_t A_4 = & \varepsilon A_4 - 3A_0^2 A_4 - 6A_4(\Lambda - 3|A_4|^2) \\ & - 6A_0(\overline{A_1 A_5} + \overline{A_2 A_6} + \overline{A_3 A_7}) \\ & - 6(\overline{A_1 A_2 A_3} + A_1 \overline{A_6 A_7} + A_2 \overline{A_5 A_7} + A_3 \overline{A_5 A_6}), \end{aligned} \quad (5.22d)$$

$$\begin{aligned} d_t A_5 = & \frac{16}{9} \left( \varepsilon - \frac{1}{9} \right) A_5 - 4A_0^2 A_5 \\ & - 8A_0(\overline{A_1 A_4} + A_2 A_3) - 8A_5(\Lambda - 4|A_5|^2) \\ & - 8(\overline{A_1 A_2 A_6} + \overline{A_1 A_3 A_7} + A_2 \overline{A_4 A_7} + A_3 \overline{A_4 A_6}), \end{aligned} \quad (5.22e)$$

$$\begin{aligned} d_t A_6 = & \frac{16}{9} \left( \varepsilon - \frac{1}{9} \right) A_6 - 4A_0^2 A_6 \\ & - 8A_0(A_1 A_3 + \overline{A_2 A_4}) - 8A_6(\Lambda - 4|A_6|^2) \\ & - 8(\overline{A_1 A_2 A_5} + A_1 \overline{A_4 A_7} + \overline{A_2 A_3 A_7} + A_3 \overline{A_4 A_5}), \end{aligned} \quad (5.22f)$$

$$\begin{aligned} d_t A_7 = & \frac{16}{9} \left( \varepsilon - \frac{1}{9} \right) A_7 - 4A_0^2 A_7 \\ & - 8A_0(A_1 A_2 + \overline{A_3 A_4}) - 8A_7(\Lambda - 4|A_7|^2) \\ & - 8(\overline{A_1 A_3 A_5} + A_1 \overline{A_4 A_6} + A_2 \overline{A_3 A_6} + A_2 \overline{A_4 A_5}), \end{aligned} \quad (5.22g)$$

dabei ist  $\Lambda := \sum_{j=1}^7 |A_j|^2$ .

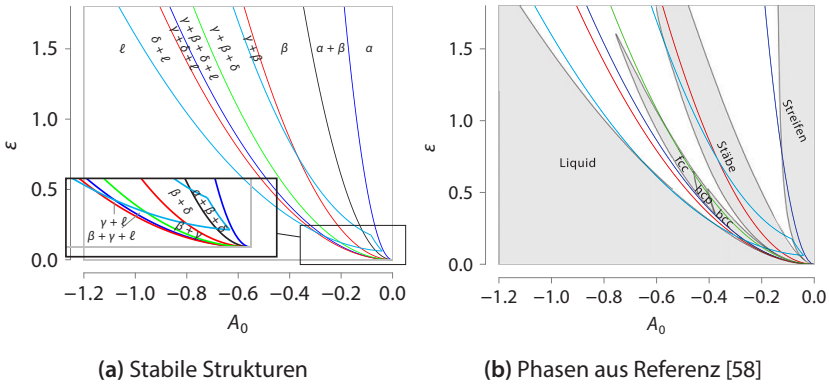
Amplituden, die zu Vektoren gleicher Länge gehören, werden gleichgesetzt, d. h.  $A_f := A_1 = A_2 = A_3 = A_4$  und  $B_f := A_5 = A_6 = A_7$ . Einsetzen in (5.22) liefert die Differenzialgleichungen

$$\begin{aligned} d_t A_f &= \varepsilon A_f - 3A_0^2 A_f - 18A_0 A_f B_f - 36A_f B_f^2 - 27A_f^3, \\ d_t B_f &= \frac{16}{9} \left( \varepsilon - \frac{1}{9} \right) B_f - 4A_0^2 B_f - 16A_0 A_f^2 - 64A_f^2 B_f - 20B_f^3. \end{aligned}$$

Seien  $A_f$  und  $B_f$  die Lösungen, die aus Platzgründen hier nicht aufgeschrieben sind. Durch Stören und Linearisieren folgt das Eigenwertproblem  $(M - \lambda I) = 0$ , dessen Matrix die Form

$$M := \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta & \beta & \nu & \nu & \nu \\ \beta & \alpha & \beta & \beta & \nu & \nu & \nu \\ \beta & \beta & \alpha & \beta & \nu & \nu & \nu \\ \beta & \beta & \beta & \alpha & \nu & \nu & \nu \\ \eta & \eta & \eta & \eta & \gamma & \delta & \delta \\ \eta & \eta & \eta & \eta & \delta & \gamma & \delta \\ \eta & \eta & \eta & \eta & \delta & \delta & \gamma \end{pmatrix}$$

hat, mit  $\alpha = \varepsilon - 3A_0^2 - 27A_f^2 - 18B_f^2$ ,  $\beta = -6B_f^2 - 6A_0 B_f - 18A_f^2$ ,  $\gamma = \frac{16}{9} \left( \varepsilon - \frac{1}{9} \right) - 4A_0^2 - 32A_f^2 - 28B_f^2$ ,  $\delta = -16(A_f^2 + B_f^2)$ ,  $\nu = -6A_f(A_0 + 4B_f)$  und  $\eta = 4\nu/3$ . Es gibt vier Eigenwerte, die ebenfalls aus Platzgründen hier nicht aufgelistet werden. Es gibt einen Bereich, in dem alle Eigenwerte negativ sind, dieser ist in Abbildung 5.8 cyan dargestellt. Alle Eigenwerte liefern keine quadratische Abhängigkeit  $\varepsilon$  von  $A_0$  mehr. Die fcc-Struktur kann erst stabil sein, wenn  $\varepsilon \gtrsim 0.06$  und  $A_0 \lesssim -0.04$ , was in der cyanfarbenen Ecke rechts unten in Abbildung 5.8(a) zu sehen ist, die die  $A_0$ - $\varepsilon$ -Parameterebene mit den stabilen Bereichen der einzelnen Strukturen zeigt. Es kommt zu häufigen Überlagerungen der Bereiche, nur die Streifen ( $\alpha$ ), die Stäbe ( $\beta$ ) und die Konstante ( $\ell$ ) haben stabile Bereiche, in denen nur sie stabil sind. Die hier durchgeführte Stabilitätsanalyse kann nur eine Aussage über die Existenz von stabilen Strukturen machen. Sind keine weiteren Störfaktoren vorhanden, so sind die Strukturen stabil. In einer Koexistenz von mehreren Strukturen wird sich immer die Struktur mit dem geringeren Potentialwert durchsetzen, mit den Begriffen der Gleichgewichtsthermodynamik, ist das die Phase mit der geringeren freien Energie. Die Berechnung der freien Energie wird an dieser Stelle unterlassen und in Abschnitt 8.3 ausführlich für das mehrkomponentige PFC-Modell beschrieben. Jaatinen und Ala-Nissila [58] haben das Phasendiagramm für Werte von  $\varepsilon$  bis 1.8 anhand der freien Energie einer konvergierten PFC-Simulation ausgerechnet.



**Abbildung 5.8.:** (a) zeigt die stabilen Bereiche für  $\ell$  Liquid (grün),  $\delta$  fcc (cyan),  $\gamma$  bcc (rot),  $\beta$  Stäbe (blau) und  $\alpha$  Streifen (weiß). (b) zeigt zusätzlich die stabilen Phasen (graue Bereiche), von Jaatinen und Ala-Nissila [58] berechnet.

Zuvor wurde nur mit kleinen  $\epsilon$  bis etwa 0.1 gerechnet. Abbildung 5.8(b) zeigt die Stabilitätsbereiche überlagert mit dem Phasendiagramm aus Referenz [58]. Dabei liegen die Phasen im stabilen Bereich, häufig liegen die Phasengrenzen sogar an einer Bereichsgrenze.

## 5.5. Herleitung aus der Dichtefunktionaltheorie

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, wie nach Elder et al. [1, 32] die konservative Version der SH-Gleichung als PFC-Modell für das Kristallwachstum interpretiert werden kann. Dabei ist die Wahl der Parameter im Wesentlichen auf die Unterkühlung  $\epsilon$  und die Durchschnittsdichte  $\psi_0$  beschränkt, wie die vereinfachte Form (5.15) zeigt. Um physikalische Prozesse qualitativ wiedergeben zu können, scheint es schwierig alle physikalisch relevanten Größen auf diese zwei Parameter zu beschränken. Ein anderer Zugang zu dem PFC-Modell wurde später ebenfalls von Elder et al. [30] publiziert. Sie zeigen, dass sich das freie Energiefunktional aus der klassischen Dichtefunktionaltheorie herleiten lässt. Die klassische Dichtefunktionaltheorie beschreibt das Verhalten von Vielteilchensystemen, indem die ortsabhängige Dichte des Systems berechnet wird. Sie betrachtet den Gleichgewichtszustand und kann thermodynamische Eigenschaften wie freie

Energien oder Phasenübergänge beschreiben. Für Nichtgleichgewichtszustände gibt es die dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT), die die zeitliche Entwicklung eines Systems berechnen kann. Für einen tieferen Einblick in die DDFT wird auf die Originalveröffentlichung von Ramakrishnan und Yussouff [21] oder einem Review von Singh [22] verwiesen. Über die Herleitung der DDFT kommen die physikalischen Parameter in das PFC-Modell. Hier wird den Argumenten von Provatas und Elder [62] und Jaatinen et al. [17] gefolgt. Die Herleitung beginnt mit einer funktionalen Taylor-Reihenentwicklung der helmholtzschen freien Energie  $\mathcal{F}$  um ein Liquid, welches sich in Koexistenz mit einer kristallinen Phase befindet.  $\mathcal{F}$  ist ein Funktional der lokalen Teilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$  von Atomen oder allgemein von Partikeln in einem System. Es ist

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{F}[\rho]}{k_B T} = & \int \frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho} \Big|_{\ell} \delta\rho \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2!} \int \frac{\delta^2\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho_1\delta\rho_2} \Big|_{\ell} \delta\rho_1\delta\rho_2 \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & + \frac{1}{3!} \int \frac{\delta^3\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho_1\delta\rho_2\delta\rho_3} \Big|_{\ell} \delta\rho_1\delta\rho_2\delta\rho_3 \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots \quad (5.23) \end{aligned}$$

wobei  $\ell$  einen Referenzzustand, meistens als Liquid gewählt, bezeichnet. Weiter ist  $\delta\rho := \rho - \rho_{\ell}$  und  $\Delta\mathcal{F} := \mathcal{F} - \mathcal{F}_{\ell}$ , die Differenz der freien Energie zu der freien Energie des Referenzzustands  $\ell$ . Der erste Term ist nach Ramakrishnan und Yussouff [21] die Entropie eines idealen Gases

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho} \Big|_{\ell} = \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\ell}}\right) - \delta\rho.$$

Die Terme höherer Ordnung lassen sich als direkte Korrelationsfunktionen  $C_n$  schreiben

$$C_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) := -\frac{\delta^n \mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho_1\delta\rho_2, \dots, \delta\rho_n}.$$

Korrelationsfunktionen geben die wechselseitige Abhängigkeit der Teilchendichte von verschiedenen Punkten im Raum an. Die paarweise Korrelationsfunktion  $C_2$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, zu einem Atom am Punkt  $\mathbf{r}_1$  ein Atom am Punkt  $\mathbf{r}_2$  zu finden. Für drei Atome gibt die Korrelationsfunktion  $C_3$  die Wahrscheinlichkeit an, zu einem gegebenen Atom am Punkt  $\mathbf{r}_1$  und einem weiteren Atom am Punkt  $\mathbf{r}_2$ , ein Atom am Punkt  $\mathbf{r}_3$  anzutreffen. Diese Korrelationsfunktion wird ebenso vernachlässigt, wie alle Korrelationsfunktionen höherer Ordnung. In einer Flüssigkeit sind Atome nicht fest geordnet sondern durch ihre Nahordnung gebunden und somit isotrop. Daher ist es sinnvoll, eine Liquid-Referenz zu entwickeln.

Dahingegen spiegelt die Korrelationsfunktion in einem Kristallgitter das Gitter wieder und ist nicht rotationsinvariant. Wenn die Korrelationsfunktion isotrop ist, hängt sie nur vom Abstand  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  ab. Sie wird mit  $C_2(r) := C_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  bezeichnet. So wird das freie Energiefunktional (5.23) zu

$$\frac{\Delta \mathcal{F}[\rho]}{k_B T} = \int \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\ell}\right) - \delta\rho \, d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int C_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \delta\rho_1 \delta\rho_2 \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.24)$$

Mit der DDFDT wurden zahlreiche Übergänge am Schmelzpunkt untersucht ([21, 22]). Numerisch ist sie jedoch für Nichtgleichgewichtsphänomene nur bedingt geeignet, da typischerweise die Lösungen sehr spitze Peaks haben und damit eine hohe räumliche Auflösung nötig ist. Pro Raumrichtung werden für gewöhnlich in etwa 100 Stützstellen pro Atompeak benötigt. Im Folgenden werden einige Vereinfachungen durchgeführt, wobei die wesentlichen Eigenschaften von Kristallen reproduziert werden, aber der hohe numerische Aufwand schrumpft. Die Vereinfachungen sind teilweise recht drastisch, sodass das entstehende Modell nur als eine schlechte Annäherung an die DDFDT verstanden werden darf.

Das dimensionslose Feld der reduzierten Teilchendichte wird definiert als

$$n := \frac{\rho - \rho_\ell}{\rho_\ell}$$

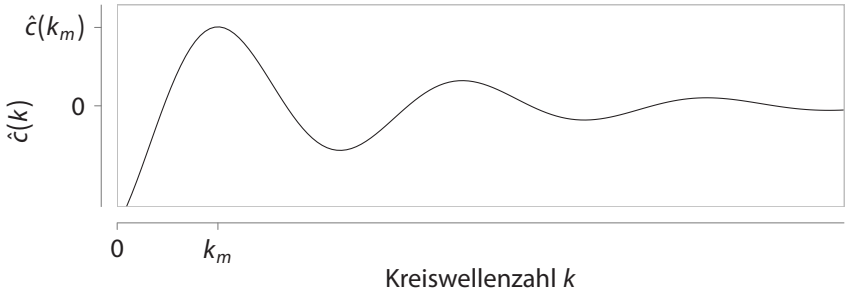
wobei  $\rho_\ell$  eine konstante Referenzdichte, typischerweise Liquid im Gleichgewichtszustand, ist. Teilen von (5.24) durch  $\rho_\ell$  und Einsetzen von  $\rho/\rho_\ell = (n+1)$  liefert

$$\frac{\Delta \mathcal{F}[\rho]}{k_B T \rho_\ell} = \int (n+1) \ln(n+1) - n \, d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int n(\mathbf{r}_1) \rho_\ell C_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) n(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.25)$$

Für kleine  $n$  wird der ideale Teil in einer Taylor-Entwicklung angegeben,

$$\begin{aligned} (n+1) \ln(n+1) - n &= (n+1) \left( n - \frac{n^2}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n^4}{4} + \mathcal{O}(n^5) \right) - n \\ &= \frac{n^2}{2} - \frac{an^3}{6} + \frac{bn^4}{12} + \mathcal{O}(n^5). \end{aligned} \quad (5.26)$$

Hier wurden die Konstanten  $a = b = 1$  eingeführt, um später mehr Freiheitsgrade zu bekommen. Das zweite Integral wird nach Gradienten entwickelt, dazu wird die Fourier-Transformierte nach der Kreiswellenzahl  $k = |\mathbf{k}|$  entwickelt. Da die



**Abbildung 5.9.:** Typischer Verlauf einer paarweisen Korrelationsfunktion  $C_2$  im Fourier-Raum mit erstem Peak bei  $k_m$ .

Korrelationsfunktion vom Liquidzustand benutzt wird, ist diese invariant unter Rotation,

$$\hat{c}(k) \approx C_0 + C_2 k^2 + C_4 k^4,$$

wobei  $\hat{c}(k) = \rho_\ell \hat{C}_2$  mit  $\hat{C}_2 = \mathcal{F}(C_2)$  die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion ist. Dabei werden nur gerade Exponenten bis zur 4-ten Ordnung berücksichtigt.  $C_0$ ,  $C_2$  und  $C_4$  sind Konstanten. Die Rücktransformation

$$(C_0 - C_2 \nabla^2 + C_4 \nabla^4)n(\mathbf{r}) \quad (5.27)$$

hat die gleichen Gradienten wie die SH-Gleichung (5.5) und ist somit die kleinstmögliche Ordnung, welche periodische Strukturen zulässt. Es sei angemerkt, dass die transformierte Korrelationsfunktion mit dem Strukturfaktor über

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho_\ell \hat{C}(k)}$$

zusammenhängt und somit die Konstanten  $C_0$ ,  $C_2$  und  $C_4$  an diesen angefitet werden können. Einen typischen Verlauf für die transformierte Korrelationsfunktion zeigt Abbildung 5.9.

Einsetzen von (5.26) mit  $a = b = 1$  und (5.27) in (5.25) liefert

$$\frac{\Delta \mathcal{F}[n]}{k_B T \rho_\ell} = \int \frac{n}{2} (1 - C_0 + C_2 \nabla^2 - C_4 \nabla^4) n - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} \, d\mathbf{r}. \quad (5.28)$$

Nach Skalierung mit  $n = \sqrt{3}\psi$  ergibt sich das SH-Potential (5.1)

$$\mathcal{F}[\psi] = \int \frac{\psi}{2} \left( -\varepsilon + (q_0^2 + \nabla^2)^2 \right) \psi - \frac{g}{3} \psi^3 + \frac{1}{4} \psi^4 \, \mathrm{d}\mathbf{r}, \quad (5.29)$$

wobei  $C_0 = 1 + \varepsilon - q_0^2$ ,  $C_2 = 2q_0^2$ ,  $C_4 = -1$ ,  $\mathcal{F} = \Delta \mathcal{F} / (3k_B T \rho_\ell)$  und  $g = \sqrt{3}/2$  gesetzt wurden.

Es wurde gezeigt, dass sich das SH-Potential aus der DDFT herleiten lässt. Bei der Herleitung tauchen einige Konstanten auf, die anhand physikalischer Werte bestimmt werden können. Im Wesentlichen zeigt die Herleitung aus der DDFT, dass über die Korrelationsfunktion physikalische Eigenschaften in das PFC-Potential modelliert werden. Das bedeutet dann aber auch, dass das SH-Potential nur eine bestimmte Korrelationsfunktion besitzt. Die Wahl der Parameter im PFC-Potential kann als Modifikationen des SH-Potentials gesehen werden. Im Folgenden werden die Resultate einiger Paper gezeigt, die jeweils das PFC-Potential in einer leicht modifizierten Form mit physikalischen Eigenschaften in Verbindung bringen. Da es oben um die Verbindung zur SH-Gleichung ging, wird hier noch einmal das PFC-Potential nach Elder und Grant [32] aufgeschrieben,

$$\mathcal{F}_{\text{Elder}} = \int \frac{\psi}{2} \left( a + \lambda (q_0^2 + \nabla^2)^2 \psi + g \frac{\psi^4}{4} \right) \mathrm{d}\mathbf{r}. \quad (5.30)$$

Wu und Karma [34] untersuchen bcc-Liquid-Grenzflächen, dazu verwenden sie das freie Energiefunktional (5.30) mit einer hier ausgelassenen Skalierungen und kommen auf die dimensionslose Form

$$\mathcal{F}_{\text{Wu}} = \int \frac{\psi}{2} \left( -\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \psi + \frac{\psi^4}{4} \right) \mathrm{d}\mathbf{r}. \quad (5.31)$$

Die Parameter, mit denen skaliert wird, werden durch Anpassung von Amplitudengleichungen an die Ginzburg-Landau-Theorie ermittelt.

Jaatinen et al. [17] erweitern die Entwicklung der Korrelationsfunktion bis zur achten Ordnung

$$\mathcal{F}_{\text{Jaatinen}} = \int -\frac{1}{2} \int \rho_\ell C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n \, \mathrm{d}\mathbf{r}' + \frac{n^2}{2} - \frac{an^3}{6} + \frac{bn^4}{12} \, \mathrm{d}\mathbf{r} \quad (5.32)$$



mit

$$\begin{aligned}\rho_\ell \hat{c}(k) &\approx C(k_m) + \Gamma \left( \frac{k_m^2 - k^2}{k_m^2} \right)^2 + E_B \left( \frac{k_m^2 - k^2}{k_m^2} \right)^4 \\ &= 1 - C_0 - \left( \frac{2\Gamma}{k_m^2} + \frac{4E_B}{k_m^2} \right) k^2 + \left( \frac{\Gamma}{k_m^4} + \frac{6E_B}{k_m^4} \right) k^4 - \frac{4E_B}{k_m^6} k^6 + \frac{E_B}{k_m^8} k^8\end{aligned}$$

und  $\Gamma = -k_m^2 C''(k_m)/8$ ,  $E_B = C(k_m) - C_0 - \Gamma$  werden an die Korrelationsfunktion  $C(k)$  abhängig von der Kreiswellenzahl  $k = |\mathbf{k}|$  gefittet, dabei ist  $k_m$  die Position des ersten Peaks. Die Parameter  $a$ ,  $b$  werden so gewählt, dass die minimale freie Energie eine Amplitude hat, die der der Molekulardynamik entspricht.

Wu et al. [39] führen, wie bei den Quasikristallen (5.18), einen Gradiententerm mit einer zweiten Mode  $Q_1$  ein. Der zusätzliche Kontrollparameter  $R_1$  gewichtet die Dominanz der ersten oder zweiten Mode. Das PFC-Funktional zur Simulation von fcc, eigentlich zweidimensionale, quadratische Gitter, sieht wie folgt aus

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{\text{Wu}2} &= \int \frac{n}{2} \left( -\epsilon + (\nabla^2 + 1)^2 ((\nabla^2 + Q_1^2)^2 + R_1) \right) n + \frac{n^4}{4} \, \text{dr} \\ &= \frac{n}{2} \left( \underbrace{R_1 + Q_1^4}_{c_0} - \epsilon + \underbrace{(2Q_1^4 + 2Q_1^2 + 2R_1)}_{c_2} \nabla^2 \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{(1 + Q_1^4 + 4Q_1^2 + R_1)}_{c_4} \nabla^4 + \underbrace{(2 + 2Q_1^2)}_{c_6} \nabla^6 + \nabla^8 \right) n + \frac{n^4}{4}. \quad (5.33)\end{aligned}$$

Tegze et al. [63] untersuchen die Dynamik von fcc-, bcc- und hcp-Strukturen mit dem Funktional

$$\mathcal{F}_{\text{Tegze}} = \int \frac{n}{2} (B_L + 2B_S \nabla^2 + B_S \nabla^4) n - \frac{vn^3}{6} + \frac{n^4}{12} \, \text{dr} \quad (5.34)$$

wobei  $B_L = (\kappa_L \rho_\ell k_B T)^{-1}$  und  $B_S = K(\rho_\ell k_B T)^{-1}$  mit  $\kappa_L$  die Kompressibilität der Flüssigphase und  $K$  das Elastizitätsmodul des Kristalls ist.

Angemerkt sei noch, dass Teeffelen et al. [44] dem freien Energiefunktional (5.28) ein externes Potential  $V(\mathbf{r})$  hinzufügen und damit die Erstarrung von Kolloiden untersuchen.

**Tabelle 5.1.:** Konstanten der allgemeinen PFC-Form für die verschiedenen freien Energiefunktionale.

Potential	$m$	$c_0$	$c_2$	$c_4$	$c_6$	$c_8$	$a_2$	$a_3$
$\mathcal{F}_{\text{Elder}}$ (5.30)	4	$\lambda q_0^2 + a$	$2\lambda q_0^2$	$\lambda$			0	$g$
$\mathcal{F}_{\text{Wu}}$ (5.31)	4	$1 - \varepsilon$	2	1			0	1
$\mathcal{F}_{\text{Jaatinen}}$ (5.32)	8	$2 - C_0$	$\frac{2\Gamma + 4E_B}{k_m^2}$	$\frac{\Gamma + 6E_B}{k_m^4}$	$\frac{4E_B}{k_m^6}$	$\frac{E_B}{k_m^8}$	$-\frac{a}{2}$	$\frac{b}{3}$
$\mathcal{F}_{\text{Wu2}}$ (5.33)	8	siehe Klammerung in (5.33)					0	1
$\mathcal{F}_{\text{Tegze}}$ (5.34)	4	$B_L$	$2B_S$	$B_S$			$-\frac{v}{2}$	$\frac{1}{3}$

Die freien Energiefunktionale (5.29)–(5.34) haben eine ähnliche Form, sodass eine allgemeinere Bewegungsgleichung

$$\partial_t n = M \nabla^2 \left( \sum_{j=0}^{m/2} c_{2j} \nabla^{2j} n + V(\mathbf{r}) \right) \quad (5.35)$$

die Evolution all dieser Funktionale beschreiben kann. Es werden weiterhin nur Potentiale der Form  $V(\mathbf{r}) := a_2 n^2 + a_3 n^3$  betrachtet. Die Konstanten  $c_{2j}$  und  $a_2, a_3$  können dann für die o. g. Funktionale gemäß Tabelle 5.1 gesetzt werden. Dabei ist  $M$  eine effektive Mobilität und  $m$  gibt die Ordnung der Approximation an die Korrelationsfunktion an.

## 5.6. Numerische Lösung

Je nach Ordnung der Approximation an die Korrelationsfunktion wird zur Lösung der Bewegungsgleichung (5.35) ein räumlicher Differenzialquotient sechster oder zehnter Ordnung benötigt. Ein einfaches explizites Euler-Verfahren würde drei bzw. fünf Randschichten benötigen und durch die hohe Ordnung der Differenzialquotienten eine kleine Zeitschrittweite verlangen. Um dies zu umgehen, wird die Spektralmethode aus Abschnitt 3.2 zur Lösung der PFC-Bewegungsgleichung (5.35) verwendet. Diese wird auf eine semi-implizite Spektralmethode mit Operatoraufspaltung, wie es Tegze et al. [46] für ein binäres PFC-Modell nennen, erweitert. Im Vergleich zum Euler-Verfahren ist die Zeitschrittweite 180 mal größer, wie es ausführlich in der Referenz [64] beschreiben ist. Der nicht lineare Teil

$V(x)$  wird zunächst im reellen Raum berechnet und anschließend die Fourier-Transformierte

$$\hat{n}_{\text{nl}} := \mathcal{F}(-a_2 n^2 + a_3 n^3) \quad (5.36)$$

berechnet. Nach den Rechenregeln aus Satz 3.4 für die Differentiation unter der Fourier-Transformation wird  $\nabla^2$  zu  $i^2 |\mathbf{k}|^2 = -k^2$  mit  $k$  der Kreiswellenzahl. Die Fourier-Transformierte PFC-Bewegungsgleichung (5.35) wird somit zu

$$\partial_t \hat{n} = -Mk^2 \left( \sum_{j=0}^{m/2} (-1)^j c_{2j} k^{2j} \hat{n} + \hat{n}_{\text{nl}} \right),$$

wobei  $\hat{n} = \mathcal{F}(n)$  die Fourier-Transformierte des Dichtefeldes  $n$  ist. Für die diskrete Form, die implizit gelöst werden soll, wird die rechte Seite von (5.35) als Operator interpretiert, dann ist  $\partial_t \hat{n} = \mathbf{A} \hat{n}$  mit

$$\mathbf{A} \hat{n} := -Mk^2 \left( \sum_{j=0}^{m/2} (-1)^j c_{2j} k^{2j} \hat{n} + \hat{n}_{\text{nl}} \right).$$

Der vorberechnete nicht lineare Teil (5.36) kann nur mit hohem Aufwand implizit berechnet werden, sodass der Operator  $\mathbf{A}$  in  $\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$  aufgesplittet wird und das Teilproblem  $\mathbf{A}_1$  explizit berechnet wird. Es ist

$$\partial_t \hat{n} = \mathbf{A} \hat{n} = (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2) \hat{n} \quad (5.37)$$

mit dem Teiloperator

$$\mathbf{A}_1 \hat{n} := \sum_{j=0}^{m/2} \left( (-1)^{(j+1)} M c_{2j} - s_j \right) k^{2(j+1)} \hat{n} - Mk^2 \hat{n}_{\text{nl}} \quad (5.38)$$

mit den Konstanten  $s_j$ . Dabei werden  $s_j$  so gewählt, dass die Gradienten, also die Multiplikationen mit  $k^2$ , möglichst betragsmäßig kleine Beiträge liefern. Da hier  $M$  und  $c_j$  Konstanten sind, können

$$s_j := (-1)^{(j+1)} M c_{2j}$$

gewählt werden. Es ist dann

$$\mathbf{A}_1 \hat{n} = -Mk^2 \hat{n}_{\text{nl}}.$$

Damit die Operatoraufspaltung (5.37) erfüllt ist, muss für den Operator  $A_2$  Folgendes gelten

$$A_2 \hat{n} := \sum_{j=0}^{m/2} s_j k^{2(j+1)} \hat{n}. \quad (5.39)$$

Die diskrete Berechnung von  $\hat{n}_{t+\Delta t}$  erfolgt mit einem Zwischenschritt. Dabei ist  $\hat{n}^*$  das Ergebnis des ersten Teilproblems

$$\hat{n}^* = \hat{n}_t + \Delta t A_1 \hat{n}_t, \quad (5.40)$$

$$\hat{n}_{t+\Delta t} = \hat{n}^* + \Delta t A_2 \hat{n}_{t+\Delta t}. \quad (5.41)$$

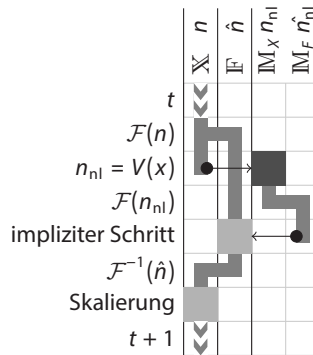
Für  $s_j = 0$  wird somit ein rein expliziter Rechenschritt durchgeführt. Der implizite Rechenschritt lässt sich durch einfaches Umstellen des zweiten Teilproblems (5.41) angeben

$$\hat{n}_{t+\Delta t} = \hat{n}^* (1 - \Delta t A_2)^{-1}.$$

Werden die beiden Teilprobleme zusammengeführt, indem das Erste (5.40) in das Zweite (5.41) eingesetzt wird und wird die explizite Diskretisierung ( $s_j = 0$ ) betrachtet, so wird klar, dass

$$S := \Delta t \sum_{j=0}^{m/2} (\hat{n}_{t+\Delta t} - \hat{n}_t) k^{2(j+1)}$$

zur expliziten Diskretisierung hinzuaddiert wurde. Für  $\Delta t \rightarrow 0$  geht  $S \rightarrow 0$ , sodass die Konsistenz dies Verfahrens gegeben ist. Abbildung 5.10 zeigt die einzelnen Rechenschritte und die Speichernutzung für die hier beschriebene semi-implizite Spektralmethode mit Operatoraufspaltung. Beginnend zum Zeitpunkt  $t$  wird von dem reduzierten Dichtefeld  $n$  die Fourier-Transformierte  $\hat{n}$  berechnet, sodass beide,  $n$  und  $\hat{n}$  im Speicher gehalten werden. Aus  $n$  wird der nicht lineare Teil, also das Potential berechnet und als  $n_{nl}$  im Speicher abgelegt. Von diesem Feld mit der nicht linearen Zwischenrechnung wird dann die Fourier-Transformierte berechnet, es enthält dann  $\hat{n}_{nl}$ . Im impliziten Schritt wird aus den beiden Feldern  $\hat{n}$  und  $\hat{n}_{nl}$  mit (5.40) und (5.41)  $\hat{n}$  im neuen Zeitschritt berechnet, anschließend rücktransformiert und skaliert. Insgesamt wird mit dieser Vorgehensweise der Speicher von drei Feldern,  $n$ ,  $\hat{n}$  und einem Feld für den nicht linearen Teil, benötigt.



**Abbildung 5.10.:** Speicherbenutzung für die Spektralmethode mit Operatoraufspaltung, die Speicherbezeichnungen werden in Definition 3.7 und Abbildung 3.2 erklärt.

Durch verschieben der ersten beiden Schritte kann der Speicher auf zwei benötigte Felder reduziert werden, dann hat allerdings das Feld von  $n$  eine Parität.

Einige Anwendungen der hier eingeführte kristallinen Phasenfeldmethode werden im nächsten Kapitel gezeigt.



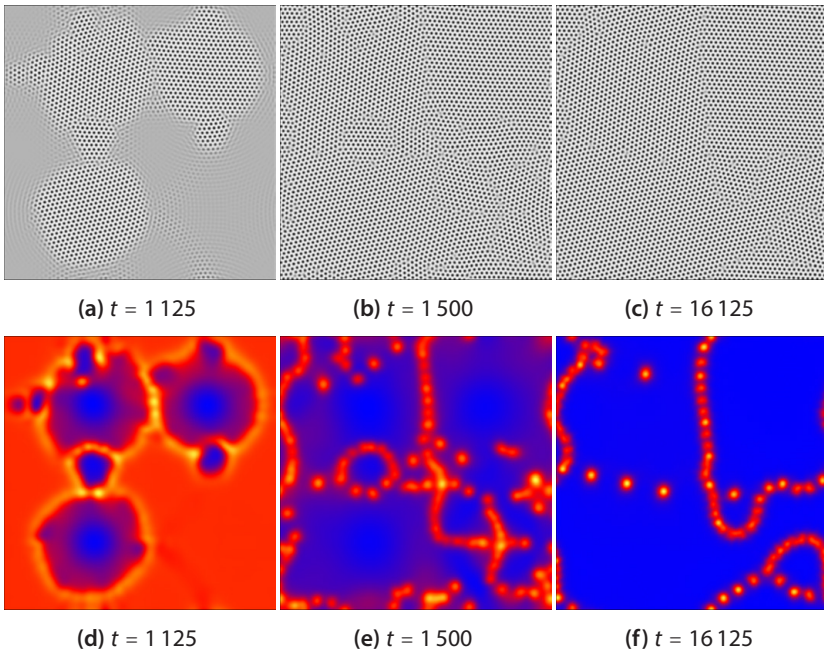
# 6

## Anwendungen der kristallinen Phasefeldmethode

In diesem Kapitel werden einige Ergebnisse mit dem PFC-Modell für Reinstoffe in zwei und drei Dimensionen gezeigt. Die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2 „Berechnung der Grenzflächenspannung in 3D“ sind teilweise in M. Oettel, S. Dorosz, M. Berghoff, B. Nestler und T. Schilling. *Description of Hard-Sphere Crystals and Crystal-Fluid Interfaces: a Comparison Between Density Functional Approaches and a Phase-Field Crystal Model*. Physical Review E 86 (2) (2012), 021404, Appendix B [50] veröffentlicht.

### 6.1. 2D-Simulation

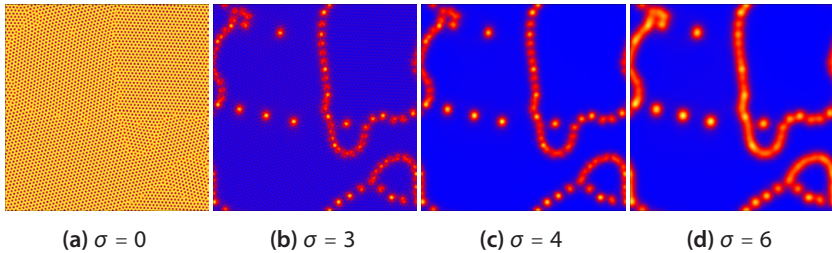
Mit dem einfachen Modell nach Elder und Grant [32] (5.15) lassen sich Kornwachstum und Kornreifung simulieren. Abbildung 6.1 zeigt eine 2D-Simulation von drei Keimen in einem  $512 \times 512$  großen Gebiet mit periodischen Randbedingungen. Als Keime dienen  $10 \times 10$  Quadrate mit normalverteiltem Rauschen mit einer Amplitude von  $\pm 0.1$ . Der Gitterabstand ist  $\Delta x = 0.785$  und die Unterkühlung ist  $\varepsilon = 0.25$ .



**Abbildung 6.1.:** Die obere Reihe (a)–(c) zeigt das Dichtefeld einer Simulation für Kornwachstum und Kornreifung. Der Grauwert repräsentiert den Wert der Dichte  $\psi$ , die Peaks sind als schwarze Punkte dargestellt. Die untere Reihe (d)–(f) zeigt die zugehörige geglättete freie Energiedichte, von blau niedriger über rot bis zur hohen freien Energiedichte in gelb.

Die Durchschnittsdichte des Kristalls und der Schmelze beträgt  $\psi_0 = 0.285$ . In Abbildung 6.1(a) und (d) ist das Kornwachstum gut zu erkennen. Im Dichtefeld ist der Kristall durch Peaks (schwarze Punkte) im regelmäßigen, hexagonalen Gitter dargestellt. Die Bereiche mit gleicher Gitterorientierung werden als Körner bezeichnet. Die großen rundlichen Körner sind aus den initial gesetzten Keimen gewachsen, die in deren Mitte gesetzt wurden. Durch Überlagerung von Wellen können ebenfalls Peaks entstehen, sodass zwischen den ursprünglichen Körnern noch weitere Körner keimen. Die freie Energiedichte ist in der Schmelze (rot) höher als im Kristall (blau), die Grenzfläche der Körner hat die höchste freie Energiedichte (gelb). Die freie Energiedichte ist eine Möglichkeit die Korngrenzen zu visualisieren.



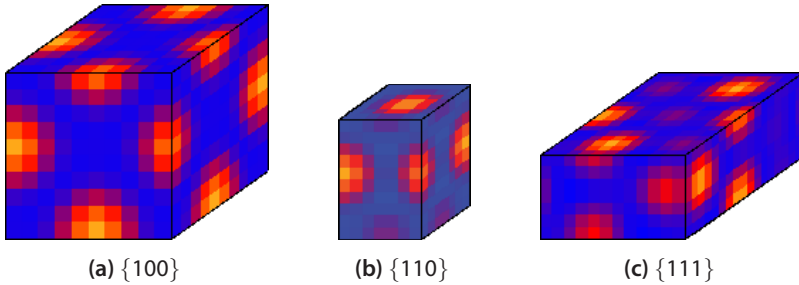


**Abbildung 6.2.:** Freie Energie (a) ungeglättet und (b)–(d) geglättet per Faltung mit Gauß-Kern für das Dichtefeld aus Abbildung 6.1(c).

Abbildung 6.1(b)–(c) und (e)–(f) zeigen die Evolution der Kornreifung des Dichtefeldes bzw. der freien Energiedichte. Dabei bilden sich Grenzflächen deutlich aus und zeigen regelmäßige Versetzungen. Während der Evolution orientieren sich kleine Körner um und verschwinden so. Die Berechnung der freien Energiedichte erfolgt über das freie Energiefunktional (5.14). Abbildung 6.2(a) zeigt die berechnete freie Energiedichte, die eine ähnlich Form wie das Dichtefeld aufweist, auch hier sind die Peaks deutlich zu erkennen, jedoch ist ein Unterschied zwischen Kristall und Grenzfläche nur schwer auszumachen. Um eine gemittelte freie Energiedichte zu berechnen wird diese geglättet. Abbildung 6.2(b)–(d) zeigt die geglättete freie Energiedichte. Dazu wird die freie Energiedichte  $F(\mathbf{x})$  mit einem  $n$ -dimensionalen Glättungskern  $G$  gefaltet.  $G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}_+$  ist eine nichtnegative, unendlich oft stetig differenzierbare Funktion, deren Träger in der abgeschlossenen Einheitskugel liegt und es wird  $\int G \, d\mathbf{x} = 1$  verlangt. Es wird die  $n$ -dimensionale Gaußsche Glockenkurve verwendet,

$$F_\sigma(\mathbf{x}) = (G * F)(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^n} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{\tau}|^2}{2\sigma^2}\right) F(\boldsymbol{\tau} - \mathbf{x}) \, d\boldsymbol{\tau}, \quad (6.1)$$

mit der Varianz  $\sigma^2$ , die die Breite der Glockenkurve und damit die Stärke der Glättung angibt. Numerisch berechnet wird die Glättung mit dem Faltungstheorem (3.1), dabei sei angemerkt, dass die Fourier-Transformierte der Glockenkurve wieder eine Glockenkurve mit anderer Varianz ist und somit direkt berechnet werden kann. Eine Glättung mit  $\sigma = 3$ , wie in Abbildung 6.2(b), hebt die Korngrenzen gut hervor, obwohl die einzelnen Peaks noch zu erkennen sind. Für  $\sigma = 4$  sind die Peaks nicht mehr auszumachen, noch größere  $\sigma$ s glätten in einem breiteren Bereich und sorgen so für breitere, verschmierte Korngrenzen.



**Abbildung 6.3.:** Die minimalen periodischen Simulationsboxen für verschiedene Orientierungen des fcc-Kristalls.

## 6.2. Berechnung der Grenzflächenspannung in 3D

Mit dem 3D-PFC-Modell werden zunächst die Grenzflächenspannungen verschiedener Orientierungen berechnet. Die Simulation wird in einem kartesischen Gitter mit den sich aus der Spektralmethode ergebenden periodischen Randbedingungen durchgeführt. Zur Berechnung der Grenzflächenspannungen wird eine planare Grenzfläche mit unterschiedlichen Orientierungen simuliert. Dabei wird die Grenzfläche normal in  $x$ -Richtung gelegt. Durch Ausnutzung der durch die periodischen Randbedingungen gegebenen Symmetrie genügt es, den periodischen Teil in  $y$ - und  $z$ -Richtung zu simulieren. Für die  $\{100\}$ -Ebenen ist dies gerade eine Einheitszelle. Für die drei Hauptorientierungen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{111\}$ , ergeben sich für die fcc-Gitterstruktur die in Abbildung 6.3 gezeigten minimalen periodischen Boxen, gezeigt mit einer Auflösung von etwa 10 Zellen pro Gitterkonstante  $a$ . Tabelle 6.1 fasst weitere Eigenschaften der Einheitszelle zusammen, so werden unterschiedlich viele Atome für die verschiedenen Orientierungen in der minimalen periodischen Box simuliert. In der kristallinen Phase impliziert die Periodizität eine Spannung in den Kristall, sobald die Länge der Simulationsbox kein ganzzahliges Vielfaches der Länge der Einheitszelle des Kristalls im Gleichgewichtszustand ist. Um diese Spannungen zu vermeiden, muss eine Simulationsbox benutzt werden, die zu der gegebenen reziproken Gitterkonstante  $q_{\min}$  die Gitterweiten  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und  $\Delta z$  so wählt, dass  $a = 2\pi/q_{\min}$ , bzw. bei gedrehtem Gitter die Periodizität aus Tabelle 6.1, genau in die Simulationsboxen passt. Dabei ist  $q_{\min}$  die reziproke Gitterkonstante, die zur gegebenen Durchschnittsdichte  $\bar{\psi}_s$  die freie Energie des Kristalls minimiert und somit spannungsfrei ist.

**Tabelle 6.1.:** Eigenschaften der minimalen periodischen Box für verschiedene Orientierungen  $\Theta$ . Für  $d \in \{x, y, z\}$  ist  $N_d$  die Anzahl der Zellen in  $d$ -Richtung bei einer Auflösung der Gitterkonstanten  $a$  von etwa 10 Zellen.  $N_{xyz}$  gibt die Anzahl aller Zellen und  $A$  die Anzahl der Atome in der Box an.

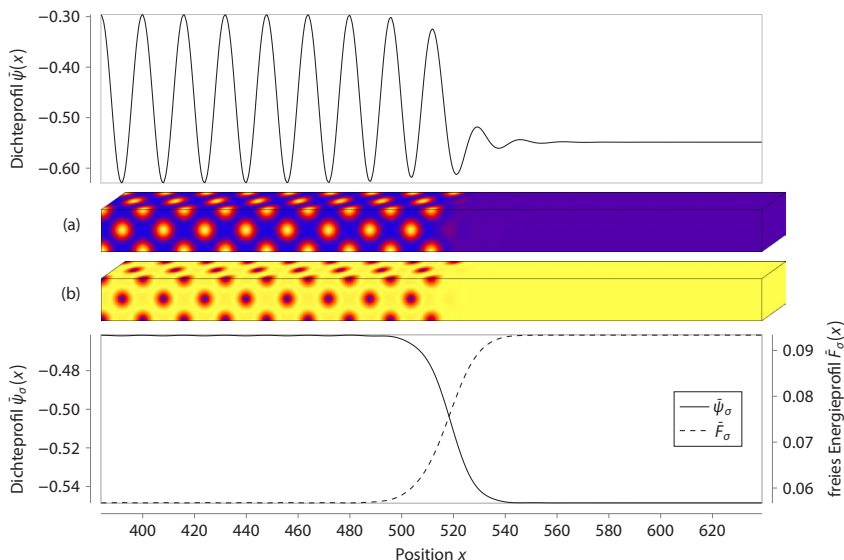
$\Theta$	Drehung	Periodizität	$(N_x, N_y, N_z)$	$A$	$N_{xyz}$	$\frac{N_{xyz}}{A}$
$\{100\}$	$(0, 0, 0)$	$(a, a, a)$	$(10, 10, 10)$	4	1 000	250
$\{110\}$	$(0, 0, \frac{\pi}{4})$	$(\frac{a}{\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{2}}, a)$	$(7, 7, 10)$	2	490	245
$\{111\}$	$(0, \frac{\pi}{4}, -\arcsin(\frac{1}{\sqrt{3}}))$	$(\frac{a}{\sqrt{2}}, \sqrt{\frac{3}{2}}a, \sqrt{3}a)$	$(7, 12, 17)$	6	1 428	238

Zur Bestimmung des minimalen  $q_{\min}$  wird entweder eine Reihe von Simulationen mit verschiedenen  $q$  oder eine  $n$ -Moden-Approximation verwendet. Beide Verfahren werden in Abschnitt 8.4.1 ausführlich beschrieben und verglichen.

Testsimulationen einer einzelnen Einheitszelle für  $\varepsilon = 0.5$  im Gleichgewichtszustand und  $\tilde{\psi}_s = -0.448336$  mit  $N = 8, 16, 32$  und  $64$  Gitterpunkten liefern die Werte  $q^{(8)} = 0.539898$ ,  $q^{(16)} = 0.539469$ ,  $q^{(32)} = 0.539476$  und  $q^{(64)} = 0.539468$  für die reziproke Gitterkonstante  $q$ . Den größten Unterschied zeigt hier  $q^{(8)}$ , sodass 8 Zellen pro Einheitszelle nicht ausreichend viele sind.

Zur Erstellung einer planaren Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze wird das Gebiet halb mit dem Kristall gefüllt. Dazu wird die 1-Mode-Approximation  $\psi_{1\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r})$  (4.4) mit der Durchschnittsdichte  $\tilde{\psi}_s$  initialisiert und die andere Hälfte mithilfe des konstanten Werts vom Gleichgewichtszustand  $\tilde{\psi}_\ell$  als Liquid initialisiert. Abbildung 6.4(a) zeigt einen Ausschnitt des Dichtefelds im Gleichgewichtszustand. Die dort gezeigte Grenzfläche liegt in der Mitte der Box, eine zweite Grenzfläche verläuft wegen der periodischen Randbedingung am Rand. Für die Simulationen wurde ein Gebiet mit  $32 \times 32 \times 32$  Zellen je Einheitszelle für die  $\{100\}$  und  $\{110\}$  Orientierung verwendet. Für die  $\{111\}$ -Orientierung wurden  $32 \times 64 \times 64$  Zellen benutzt. Die Simulationsbox ist in  $x$ -Richtung, also normal zur Grenzfläche,  $32$  Einheitszellen für  $\{100\}$  und  $\{110\}$  sowie  $16$  Einheitszellen für die  $\{111\}$  Orientierung lang, was in allen Fällen  $1\,024$  Zellen ergibt.

Das System wird unter der Dynamik von (5.15) relaxiert, bis die durchschnittliche Abweichung  $\Delta\mu$  des lokalen chemischen Potentials  $\mu(\mathbf{x}) = \delta\mathcal{F}/\delta\psi$  von dem Wert im Gleichgewichtszustand  $\mu_{\text{eq}}$  kleiner ist als  $\Delta\mu < 10^{-4}$ .



**Abbildung 6.4.:** Ausschnitt von 256 Zellen einer Grenzfläche in Koexistenz (a) der Dichte  $\psi$  und (b) der lokalen freien Energiedichte  $F$  aus einer  $32 \times 32 \times 1024$  großen Simulationsbox. Oben wird das ungeglättete Dichteprofil  $\tilde{\psi}$  und unten die geglätteten Profile  $\tilde{\psi}_\sigma$  und  $\tilde{F}_\sigma$  mit  $\sigma = 9$  in  $x$ -Richtung gezeigt.

Die dimensionslose Grenzflächenspannung  $\tilde{\gamma}$  für zwei Grenzflächen, zwei da das Gebiet periodische Randbedingungen besitzt, ist die Differenz des großkanonischen Potentials  $\Omega = f - \mu_{\text{eq}}\psi$  mit dem großkanonischen Potential im Gleichgewichtszustand

$$\begin{aligned}
 2\tilde{\gamma} &= \frac{1}{A} \int_V \Omega - \Omega_{\text{eq}} \, d\mathbf{x} \\
 &= \frac{1}{A} \int_V f - \mu_{\text{eq}}\psi - f_{\text{eq}} + \mu_{\text{eq}}\psi_{\text{eq}} \, d\mathbf{x} \\
 &= \frac{1}{A} \int_V f - \frac{f_s - f_l}{\psi_s - \psi_l} \psi - f_s + \frac{f_s - f_l}{\psi_s - \psi_l} \psi_s \, d\mathbf{x} \\
 &= \frac{1}{A} \int_V f - \frac{f_s - f_l}{\psi_s - \psi_l} \psi + \frac{f_s \psi_l - f_l \psi_s}{\psi_s - \psi_l} \, d\mathbf{x}. \tag{6.2}
 \end{aligned}$$

Oder wie Wu und Karma [34] es schreiben

$$2\tilde{\gamma} = \frac{1}{A} \int_V f - \left( f_s \frac{\psi - \psi_\ell}{\psi_s - \psi_\ell} - f_\ell \frac{\psi - \psi_s}{\psi_s - \psi_\ell} \right) d\mathbf{x}.$$

Dabei ist  $A$  die Fläche der Grenzfläche in dimensionslosen PFC-Einheiten.  $f$  ist die PFC-freie Energiedichte,  $f_s$  bezeichnet die freie Energie für den Kristall bei Koexistenz und  $f_\ell$  die freie Energie für das Liquid bei Koexistenz.  $\psi$  ist der PFC-Ordnungsparameter, dabei bezeichnet  $\psi_s$  die Dichte des Kristalls und  $\psi_\ell$  die Dichte der Schmelze im Gleichgewichtszustand. Im Kristall ist die Dichte eine periodische Funktion mit Peaks im Abstand der Gitterkonstante. Um hier die Durchschnittsdichte zu bestimmen, kann von Peak zu Peak integriert werden, oder das Dichtefeld geglättet werden. Abbildung 6.4 zeigt das mit  $\sigma = 9$  geglättete Profil der Grenzfläche. Eine leichte Restwelligkeit ist noch vorhanden, weswegen die Durchschnittswerte  $\psi_s$  und  $\psi_\ell$  von Peak zu Peak bestimmt werden. Mit  $f_s$  und  $f_\ell$ , der durchschnittlichen freien Energie im Kristall bzw. in der Schmelze, wird genauso verfahren. Die thermodynamischen Zusammenhänge bezüglich des PFC-Modells sind symbolisch in Abbildung 6.5 dargestellt.

Weiter mit (6.2) ergibt sich

$$2\tilde{\gamma} = \frac{1}{A} \left( \int_V f d\mathbf{x} + \frac{f_s \bar{\psi}_\ell - f_\ell \bar{\psi}_s}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} - \frac{f_s - f_\ell}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} \int \psi d\mathbf{x} \right),$$

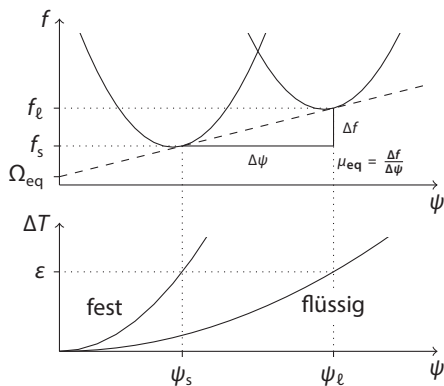
werden  $\bar{f}$ ,  $\bar{\psi}$  als Durchschnitt der freien Energiedichte bzw. des Ordnungsparameters definiert, so folgt

$$\begin{aligned} 2\tilde{\gamma} &= \frac{1}{A} \int_V \bar{f} + \frac{f_s \bar{\psi}_\ell - f_\ell \bar{\psi}_s}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} - \frac{f_s - f_\ell}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} \bar{\psi} d\mathbf{x} \\ &= \frac{V}{A} \left( \bar{f} + \frac{f_s \bar{\psi}_\ell - f_\ell \bar{\psi}_s}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} - \frac{f_s - f_\ell}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} \bar{\psi} \right). \end{aligned}$$

Es ist  $V = \int d\mathbf{x} = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ , so dass  $V/A = L_z$  gilt. Es ergibt sich

$$\tilde{\gamma} = \frac{L_z}{2} \left( \bar{f} + \frac{f_s \bar{\psi}_\ell - f_\ell \bar{\psi}_s - \bar{\psi}(f_s - f_\ell)}{\bar{\psi}_s - \bar{\psi}_\ell} \right). \quad (6.3)$$

Um die Grenzflächenspannung mit (6.3) zu berechnen, werden nur noch die Durchschnittswerte  $\bar{f}$  und  $\bar{\psi}$  im gesamten Gebiet und die Durchschnittswerte  $\psi_\ell$ ,  $\psi_s$ ,  $f_s$  und  $f_\ell$  vom Kristall bzw. der Schmelze benötigt.



**Abbildung 6.5.:** Thermodynamische Grundlagen des PFC-Modells. Der Ordnungsparameter  $\psi$  gibt die Gleichgewichtsdichte  $\psi_s$  des Kristalls und  $\psi_\ell$  die der Schmelze an. Die zugehörigen freien Energien werden mit  $f_s$  bzw.  $f_\ell$  bezeichnet. Oben ist die gemeinsame Tangente, deren Steigung das chemische Potential  $\mu_{eq}$  im Gleichgewichtszustand entspricht, eingezeichnet. Sie schneidet die  $y$ -Achse beim großkanonischen Potential  $\Omega_{eq} = f_{eq} - \mu_{eq}\psi_{eq}$ . Unten wird der Koexistenzbereich für die Unterkühlung bei  $\varepsilon$  gezeigt.

Für  $\varepsilon = 0.53$ , wurde die Grenzflächenspannung von Tang et al. [65] mit  $\gamma_{[100]} = 0.0113$  berechnet. Tabelle 6.2 zeigt für unterschiedliche Auflösungen, Zellen  $N$  pro Einheitszelle, die Grenzflächenspannungen der  $[100]$  Orientierung. Hier ist eine deutliche Abweichung bei einer Diskretisierung von nur 8 Zellen pro Einheitszelle zu erkennen, sodass davon auszugehen ist, dass die in der PFC-Gemeinschaft übliche Diskretisierung von etwa 10 Zellen pro Einheitszelle für quantitative Aussagen ungenügend ist. Für qualitative Aussagen werden in dieser Arbeit in der Regel auch nur etwa 10 Zellen pro Einheitszelle verwendet, um Rechenzeit zu sparen.

**Tabelle 6.2.:** Grenzflächenspannung  $\tilde{\gamma}$  für  $\varepsilon = 0.53$  in  $[100]$ -Richtung.

$N$	$\tilde{\gamma}_{[100]}$
8	0.00913
16	0.01041
32	0.01041
64	0.01052

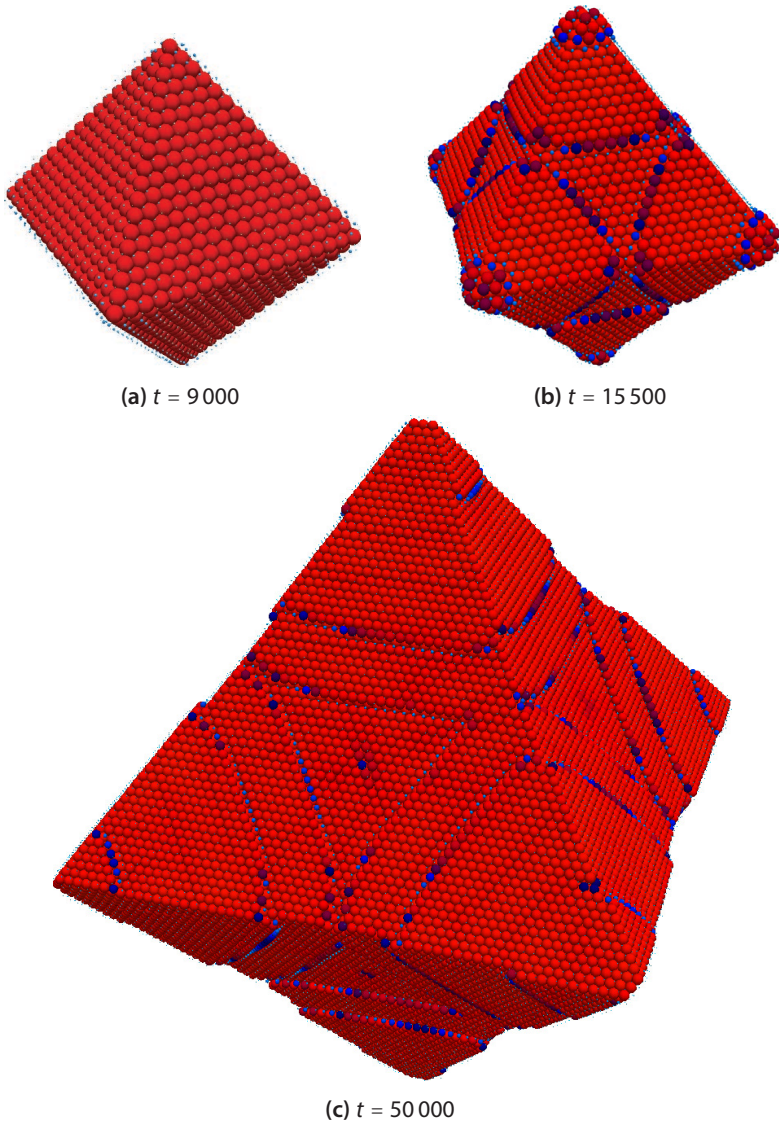
**Tabelle 6.3.:** Grenzflächenspannung  $\tilde{\gamma}$  für verschiedene  $\varepsilon$  und Richtungen für  $N = 32$  Zellen pro Einheitszelle

$\varepsilon$	$\tilde{\gamma}_{[100]}$	$\tilde{\gamma}_{[110]}$	$\tilde{\gamma}_{[111]}$
0.50	0.0097	0.0092	0.0073
0.53	0.0104	0.0100	0.0079
0.65	0.0132	0.0129	0.0102
0.80	0.0165	0.0163	0.0129

Für die  $[111]$ -Richtung liefert Tang et al. [65]  $\gamma_{[111]} = 0.0082$ . Im Vergleich dazu ergibt sich  $\gamma_{[111]} = 0.0079$  für die hier verwendete Berechnung mit  $N = 32$ . Grenzflächenspannungen der Richtungen  $[100]$ ,  $[110]$  und  $[111]$  für  $\varepsilon = 0.5, 0.53, 0.65$  und  $0.8$  sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die Tendenz der Werte  $\gamma_{[100]} > \gamma_{[110]} > \gamma_{[111]}$  wird auch von Davidchack et al. [8] für harte Kugeln angegeben. Jaatinen et al. [17] berechnen die Grenzflächenspannung für bcc-Kristalle mit dem PFC-Modell.

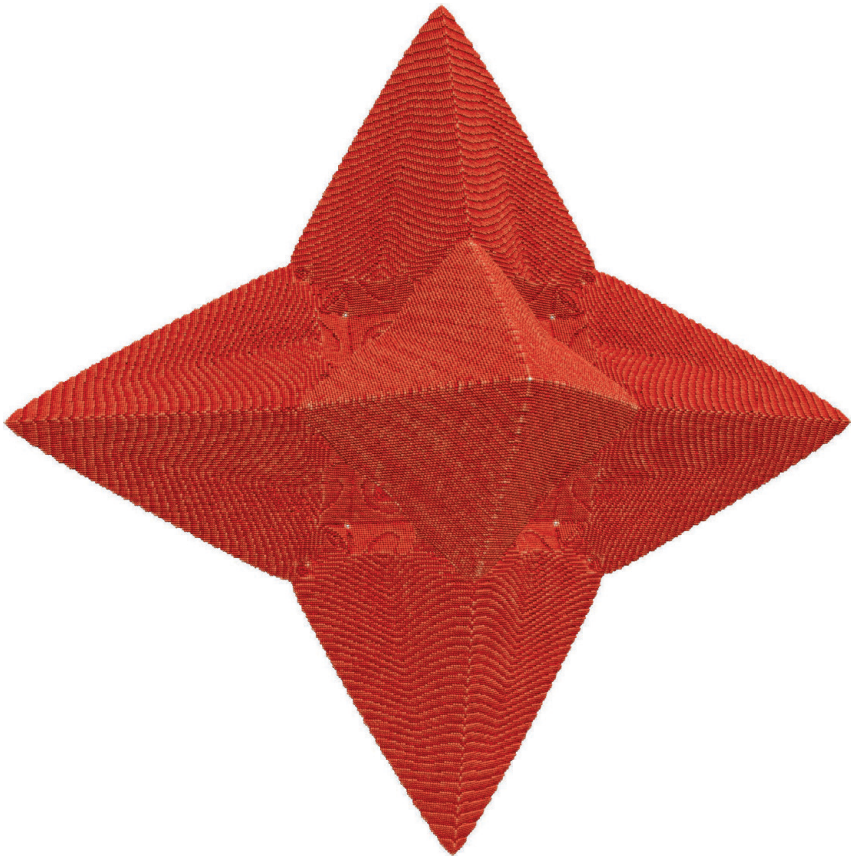
## 6.3. Dendritisches Wachstum in 3D

Dendritisches Wachstum wird durch Setzen eines Keims in eine unterkühlte Schmelze initialisiert. In dem hier beschriebenen Fall wird dazu ein  $32^3$  Würfel mit einem fcc-Gitter  $\psi_{1\text{-mode}}^{\text{fcc}}(\mathbf{r})$  (4.4) approximiert. Mit  $q = 0.577$  und  $\Delta x = 0.72552$  ergeben sich so  $2^3$  Einheitszellen. Es wird das freie Energiefunktional (5.34) mit  $B_s = 1/(2\sqrt{3})$ ,  $B_L = B_s - 5 \cdot 10^{-5}$  und  $\nu = \sqrt[4]{3}/2$  nach Tegze et al. [63] verwendet. Die Durchschnittsdichte  $\psi_0 = -0.04$  befindet sich im Koexistenzbereich von fcc und Liquid, der in der Referenz [63] mit  $[-0.0862, -0.0347]$  angegeben wird. Simuliert wurde in einer  $1024^3$  Box mit 80 CPUs für 12.7 Tage, der Zeitschritt ist  $\Delta t = 0.5$ . Zunächst wächst der Keim in seiner Gleichgewichtsform [42] eines Oktaeders, wie Abbildung 6.6(a) zeigt. Dabei lagern sich zunächst die Atome an der Spitze an und füllen dann die Flächen auf. Wird der Keim größer, lagern sich an der Spitze weitere Atome an, bevor die Fläche komplett aufgefüllt worden ist. Dies führt zu einer stufigen Anlagerung von Atomen, wie Abbildung 6.6(b) zeigt. Da die Spitzen schneller wachsen als die Flächen, entstehen dendritische Arme, wie in Abbildung 6.6(c) zu sehen ist, in Übereinstimmung mit den Referenzen [42, 65]. Hier werden die lokalen Dichtepicks mit Kugeln dargestellt, dabei entsprechen Farbe und Radius der Kugeln der Höhe des Peaks.



**Abbildung 6.6.:** Peaks des Dichtefelds dargestellt als Kugeln, deren Radius und Farbe die Höhe des Peaks wiedergibt. In (c) sind etwa 150 000 Peaks dargestellt.





**Abbildung 6.7:** fcc-Dendrit mit 3.3 Millionen Peaks. Berechnung des Dendriten aus Abbildung 6.6 in einem  $2048^3$  großen Simulationsgebiet.

Abbildung 6.7 zeigt deutlich ausgebildete Primärarme, hier wurde ein  $2048^3$  Gebiet simuliert. Zur Visualisierung können hier nur noch deutliche Peaks dargestellt werden. Peaks kleiner als 0.5 werden nicht angezeigt. Insgesamt besteht dieser Dendrit aus mehr als 3.3 Millionen Atomen. Die Peaks werden als Atome interpretiert, so ergibt sich als reale Größe für Ni etwa 64 nm von Spitze zu Spitze. Die Struktur zeigt große Ähnlichkeiten mit der Struktur von Tang et al. [65]. Tóth

et al. [42] interpretieren die Peaks als Kolloide, so wäre der Dendrit von Spitze zu Spitze  $90\ \mu\text{m}$  groß, unter der Annahme, dass die kolloidalen Partikel einen Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  haben. Um von realen Systemen sprechen zu können, müssen sicherlich noch einige Parameter angepasst werden.

## 6.4. Mikrostrukturelle Parameter

Abschnitt 6.2 hat gezeigt, wie die Grenzflächenspannung mit dem PFC-Modell berechnet werden kann. In der Referenz [42] werden zusätzlich noch die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Orientierungen gemessen. Die Berechnung von elastischen Parametern wird von Elder und Grant [32] angegeben. Jaatinen et al. [17] berechnen thermodynamische Eigenschaften von bcc-Metallen am Beispiel von Eisen. Darunter sind die Grenzflächenspannungen, das Kompressionsmodul für fest und flüssig sowie die Wärmeausdehnung. Die Korngrenzenenergie von Eisen wird wie von Jaatinen et al. [38] berechnet. Für fcc-Metalle berechnen Wu et al. [39] elastische Konstanten und das Kompressionsmodul. Dafür werden Parameter für Nickel von der Molekulardynamik ins PFC-Modell überführt. Die Geschwindigkeit der Verfestigungsfront in kolloidalen Systemen wird von Teeffelen et al. [44] untersucht und mit DDFT verglichen.

Mikrostrukturen wie Körner aus Abbildung 6.1 und dendritische Strukturen aus Abbildung 6.4(a) liegen als Dichtefeld oder Peakpositionen vor. Über die Dichte oder die freie Energie lassen sich mittels Glättung leicht Bereiche verschiedener Körner oder Fest- und Flüssigphasen unterscheiden, wie in Abbildung 6.2 anhand der geglätteten freien Energie zu sehen ist. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird gezeigt, wie die aus den atomistischen Simulationen ermittelten Parameter als Eingangsparameter für makroskopische Simulationen genutzt werden können. Die nächsten Kapitel bleiben zunächst auf der atomistischen Skala und zeigen die Erweiterung des PFC-Modells auf mehr Komponenten.

# 7

## Kristalline Phasenfeldmethode für binäre Mischungen

In den vorherigen Kapiteln wurde das PFC-Modell für Reinstoffe untersucht. Die Möglichkeit Metalle zu mischen, also Legierungen aus mindestens zwei Komponenten zu bilden, eröffnet einen weiteren großen Bereich in der Materialwissenschaft. In diesem Kapitel werden zunächst binäre Legierungen, die aus zwei Atomsorten  $A$  und  $B$  bestehen, betrachtet. Die Herleitung greift direkt auf die DDFT zurück und benutzt Ergebnisse des einkomponentigen PFC-Modells und ist an die Entwicklung von Provatas und Elder [62] angelehnt.

### 7.1. Freie Energiefunktional

Die zwei Atomsorten  $A$  und  $B$  haben jeweils die einkomponentigen freien Energiefunktionale  $\mathcal{F}_A$  und  $\mathcal{F}_B$ . Die freie Energie der Mischung wird durch die Summe von  $\mathcal{F}_A$  und  $\mathcal{F}_B$  plus einen weiteren Kopplungsterm, der die direkten Korrelationsfunktionen zwischen den zwei Atomsorten beschreibt, modelliert.

Wie beim einkomponentigen PFC-Modell werden nur die paarweisen Korrelationsfunktionen  $C_2$  betrachtet. Als freies Energiefunktional ergibt sich

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T} = \frac{\mathcal{F}_A}{k_B T} + \frac{\mathcal{F}_B}{k_B T} - \int \delta\rho_A(\mathbf{r}_1) C_{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta\rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \quad (7.1)$$

mit  $C_{AB}$  die direkte Zweipunkt-Korrelationsfunktion zwischen Atomen der Sorte  $A$  und  $B$ . Die Punkte stehen für  $A - B$ -Korrelationen höherer Ordnung.

Um Ordnungsparameter, ähnlich denen im Phasefeldmodell zu erreichen, wird das totale Dichtefeld und die Konzentration

$$\rho := \rho_A + \rho_B, \quad c := \rho_A / \rho \quad (7.2)$$

eingeführt, sodass  $\rho_A = c\rho$  und  $\rho_B = (1 - c)\rho$  gilt.

Die freie Energie (7.1), in  $\rho$  und  $c$  ausgedrückt, ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{k_B T} &= \int \left( \rho_A \ln \left( \frac{\rho_A}{\rho_{\ell A}} \right) - \delta\rho_A \right) d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int \delta\rho_A(\mathbf{r}_1) C_{AA} \delta\rho_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &+ \int \left( \rho_B \ln \left( \frac{\rho_B}{\rho_{\ell B}} \right) - \delta\rho_B \right) d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int \delta\rho_B(\mathbf{r}_1) C_{BB} \delta\rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &- \int C_{AB} \delta\rho_A(\mathbf{r}_1) \delta\rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (7.3)$$

$\delta\rho_A := \rho_A - \rho_{\ell A}$  und  $\delta\rho_B := \rho_B - \rho_{\ell B}$  bezeichnen die Differenz der Dichten  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  zu ihren Referenzdichten  $\rho_{\ell A}$  und  $\rho_{\ell B}$ , die meistens als die Dichten der Flüssigphase im Gleichgewicht gewählt werden. Weiter ist  $\rho_{\ell} = \rho_{\ell A} + \rho_{\ell B}$  die Summe der Referenzdichten. Zunächst werden die Integranden mit dem Logarithmus betrachtet und in (7.2) eingesetzt

$$\begin{aligned} &\rho_A \ln \left( \frac{\rho_A}{\rho_{\ell A}} \right) + \rho_B \ln \left( \frac{\rho_B}{\rho_{\ell B}} \right) - \delta\rho_A - \delta\rho_B \\ &= \rho_A \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{\ell}} \frac{\rho_A}{\rho} \frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell B}} \right) + \rho_B \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{\ell}} \frac{\rho_B}{\rho} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell B}} \right) - \rho_A + \rho_{\ell A} - \rho_B + \rho_{\ell B} \\ &= (\rho_A + \rho_B) \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{\ell}} \right) + \rho_A \ln \left( \frac{\rho_A}{\rho} \right) + \rho_B \ln \left( \frac{\rho_B}{\rho} \right) + \rho_A \ln \left( \frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}} \right) \\ &\quad + (\rho_A + \rho_B) \ln \left( \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell B}} \right) - (\rho_A + \rho_B) + (\rho_{\ell A} + \rho_{\ell B}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\ell}\right) + \rho_A \ln\left(\frac{\rho_A}{\rho}\right) + \rho_B \ln\left(\frac{\rho_B}{\rho}\right) + \rho_A \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) + \rho \ln\left(\frac{\rho_\ell}{\rho_{\ell B}}\right) - \rho + \rho_\ell \\
&= \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\ell}\right) + \rho c \ln(c) + \rho(1-c) \ln(1-c) + \rho c \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) + \rho \ln\left(\frac{\rho_\ell}{\rho_{\ell B}}\right) - \delta\rho,
\end{aligned} \tag{7.4}$$

mit  $\delta\rho = \rho - \rho_\ell$ , die Summe der Differenzen zu den Referenzdichten.

Die Faltung wird als Integrationsoperator  $C^X \rho := \int C_X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho \, d\mathbf{r}'$  definiert, wobei  $X$  die Korrelation bezeichnet (z. B.  $X = AB$ ), die wie im einkomponentigen Fall isotrop sind und nur vom Abstand  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  abhängen. Dann vertauscht  $C^X$  offensichtlich, d. h.  $\rho_A C^X \rho_B = \rho_B C^X \rho_A$ .  $C^X$ , angewandt auf eine Konstante, ist konstant.

Die restlichen Integranden aus (7.3), beginnend mit der Korrelation  $C^{AA}$ , lauten

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \delta\rho_A C^{AA} \delta\rho_A &= -\frac{1}{2} (\rho_A - \rho_{\ell A}) C^{AA} (\rho_A - \rho_{\ell A}) \\
&= -\frac{1}{2} \rho_A C^{AA} \rho_A + \rho_A C^{AA} \rho_{\ell A} - \frac{1}{2} \rho_{\ell A} C^{AA} \rho_{\ell A} \\
&= -\frac{\rho}{2} c^2 C^{AA} \rho + \rho c C^{AA} \rho_{\ell A} - \frac{1}{2} C^{AA} \rho_{\ell A}^2.
\end{aligned} \tag{7.5}$$

In der letzten Zeile wurde ausgenutzt, dass das Dichtefeld  $\rho$  viel schneller variiert als das Konzentrationsfeld  $c$  und damit  $c$  als lokal konstant approximiert werden darf. Für die Korrelation  $C^{BB}$  ergibt sich mit Addition von 0

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \delta\rho_B C^{BB} \delta\rho_B &= -\frac{1}{2} \rho_B C^{BB} \rho_B + \rho_B C^{BB} \rho_{\ell B} - \frac{1}{2} \rho_{\ell B} C^{BB} \rho_{\ell B} \\
&\quad + \rho_A C^{BB} \rho_{\ell B} - \rho_A C^{BB} \rho_{\ell B} \\
&= -\frac{1}{2} \rho_B C^{BB} \rho_B + \rho C^{BB} \rho_{\ell B} - \frac{1}{2} \rho_{\ell B} C^{BB} \rho_{\ell B} - \rho_A C^{BB} \rho_{\ell B} \\
&= -\frac{\rho}{2} (1-c)^2 C^{BB} \rho - \rho c C^{BB} \rho_{\ell B} + \rho C^{BB} \rho_{\ell B} - \frac{1}{2} C^{BB} \rho_{\ell B}^2.
\end{aligned} \tag{7.6}$$

Die Korrelation  $C_{AB}$  mit Addition von 0 ergibt

$$\begin{aligned}
-\delta\rho_A C^{AB} \delta\rho_B &= -\rho_A C^{AB} \rho_B - \rho_{\ell A} C^{AB} \rho_{\ell B} + \rho_A C^{AB} \rho_{\ell B} + \rho_B C^{AB} \rho_{\ell A} \\
&\quad + \rho_A C^{AB} \rho_{\ell A} - \rho_A C^{AB} \rho_{\ell A} \\
&= -\rho c (1-c) C^{AB} \rho - \rho c C^{AB} \rho_{\ell A} + \rho c C^{AB} \rho_{\ell B} \\
&\quad + \rho C^{AB} \rho_{\ell A} - C^{AB} \rho_{\ell B} \rho_{\ell A}.
\end{aligned} \tag{7.7}$$

Es wird (7.3) mit den Ergebnissen (7.4)–(7.7) zusammengefasst, dabei verschwinden die konstanten Terme in  $\mathcal{F}' := \mathcal{F} - k_B TK$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}'}{k_B T} &= \int \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\ell}\right) - \delta\rho \\ &\quad - \frac{\rho}{2} \left( c^2 C^{AA} + (1-c)^2 C^{BB} + 2c(1-c)C^{AB} \right) \rho \\ &\quad + \rho \left( (1-c) \ln(1-c) + c \ln(c) \right) \\ &\quad + \rho c \left( (C^{AA} - C^{AB}) \rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB}) \rho_{\ell B} + \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) \right) d\mathbf{r}, \quad (7.8) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} K &:= \int \rho \left( \ln\left(\frac{\rho_\ell}{\rho_{\ell B}}\right) + C^{BB} \rho_{\ell B} + C^{AB} \rho_{\ell A} \right) \\ &\quad - C^{AB} \rho_{\ell A} \rho_{\ell B} - \frac{1}{2} \left( C^{AA} \rho_{\ell A}^2 + C^{BB} \rho_{\ell B}^2 \right) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung wird Elder et al. [30] und Tegze et al. [46] gefolgt und der reduzierte anteilige Teilchendichteunterschied  $n_A := (\rho_A - \rho_{\ell A})/\rho_\ell$ ,  $n_B := (\rho_B - \rho_{\ell B})/\rho_\ell$  eingeführt. Damit lassen sich die dimensionslosen Felder, die reduzierte Teilchendichte  $n := n_A + n_B = (\rho - \rho_\ell)/\rho_\ell$  und der reduzierte Konzentrationsunterschied

$$\zeta' := n_B - n_A + \frac{\rho_{\ell B} - \rho_{\ell A}}{\rho_\ell} = \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_\ell} = (1 - 2c) \frac{\rho}{\rho_\ell}$$

eingeführen und skalieren  $\zeta := \zeta' \rho_\ell / \rho$ . Es gilt

$$\begin{aligned} c &= \frac{1 - \zeta}{2} \quad \text{und} \quad 1 - c = \frac{1 + \zeta}{2}, \\ \rho &= \rho_\ell (n + 1). \end{aligned} \quad (7.9)$$

(7.8) wird um  $\zeta = 0$  und  $n = 0$  entwickelt. Da die Dichte eine Erhaltungsgröße ist, entspricht  $n$  im Integral der Durchschnittsdichte, die ohne Einschränkung auf Null gesetzt werden kann. Die örtliche Änderung von  $n$  ist viel größer als die örtliche Änderung von  $\zeta$ , sodass  $\zeta$  in Bezug auf  $n$  als lokal konstant angenommen werden kann. Die Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(n)$  können somit vernachlässigt werden. Es wird  $\Delta\mathcal{F} := \mathcal{F}(\zeta, n) - \mathcal{F}_0$  mit einer konstanten Referenzenergie  $\mathcal{F}_0$  eingeführt.

Diese Referenzenergie beinhaltet alle konstanten Terme. Zunächst wird (7.9) in (7.8) eingesetzt,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}'}{k_B T} = & \int \rho_\ell(n+1) \ln\left(\frac{\rho_\ell(n+1)}{\rho_\ell}\right) - (\rho_\ell(n+1) - \rho_\ell) \\ & - \frac{\rho_\ell(n+1)}{2} \left( \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^2 C^{AA} + \left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^2 C^{BB} + 2\frac{1+\zeta}{2}\frac{1-\zeta}{2} C^{AB} \right) \rho_\ell(n+1) \\ & + \rho_\ell(n+1) \left( \frac{1+\zeta}{2} \ln\left(\frac{1+\zeta}{2}\right) + \frac{1-\zeta}{2} \ln\left(\frac{1-\zeta}{2}\right) \right) \\ & + \rho_\ell(n+1) \frac{1-\zeta}{2} \left( (C^{AA} - C^{AB}) \rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB}) \rho_{\ell B} \right. \\ & \left. + \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) \right) dr \end{aligned}$$

und bringen  $\rho_\ell$  auf die andere Seite

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}'}{k_B T \rho_\ell} = & \int (n+1) \ln(n+1) - n \\ & - \frac{\rho_\ell(n+1)}{2} \left( \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^2 C^{AA} + \left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^2 C^{BB} + (1+\zeta)\frac{1-\zeta}{2} C^{AB} \right) (n+1) \\ & + (n+1) \left( \frac{1-\zeta}{2} \ln\left(\frac{1-\zeta}{2}\right) + \frac{1+\zeta}{2} \ln\left(\frac{1+\zeta}{2}\right) \right) \\ & + (n+1) \frac{1-\zeta}{2} \left( (C^{AA} - C^{AB}) \rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB}) \rho_{\ell B} \right. \\ & \left. + \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) \right) dr. \end{aligned} \tag{7.10}$$

Die auftauchenden logarithmischen Terme können in den logarithmischen Reihen entwickelt werden

$$\begin{aligned} \ln(n+1) &= n - \frac{n^2}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n^4}{4} + \mathcal{O}(n^5), \\ \ln\left(\frac{1+\zeta}{2}\right) &= -\ln(2) + \zeta - \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5), \\ \ln\left(\frac{1-\zeta}{2}\right) &= -\ln(2) - \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5). \end{aligned}$$

Der Integrand der ersten Zeile in (7.10) wird damit zu

$$\begin{aligned}
 (1+n)\ln(n+1) &= (1+n)\left(n - \frac{n^2}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n^4}{4} + \mathcal{O}(n^5)\right) \\
 &= \left(n - \frac{n^2}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n^4}{4} + \mathcal{O}(n^5)\right) + \left(n^2 - \frac{n^3}{2} + \frac{n^4}{3} + \mathcal{O}(n^5)\right) \\
 &= n + \frac{n^2}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} + \mathcal{O}(n^5) \approx \frac{n^2}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} + \text{const} + \mathcal{O}(n). \quad (7.11)
 \end{aligned}$$

Die dritte Zeile wird zu

$$\begin{aligned}
 &\frac{n+1}{2}\left((1-\zeta)\ln\left(\frac{1-\zeta}{2}\right) + (1+\zeta)\ln\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)\right) \\
 &= \frac{n+1}{2}\left(\left(-\ln(2) - \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right)\right. \\
 &\quad \left.+ \left(-\ln(2) + \zeta - \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right)\right. \\
 &\quad \left.- \zeta\left(-\ln(2) - \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right)\right. \\
 &\quad \left.+ \zeta\left(-\ln(2) + \zeta - \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right)\right) \\
 &= \frac{n+1}{2}\left(-\ln(2) - \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right. \\
 &\quad \left.- \ln(2) + \zeta - \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^3}{3} - \frac{\zeta^4}{4} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right. \\
 &\quad \left.+ \zeta\ln(2) + \zeta^2 + \frac{\zeta^3}{2} + \frac{\zeta^4}{3} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right. \\
 &\quad \left.- \zeta\ln(2) + \zeta^2 - \frac{\zeta^3}{2} + \frac{\zeta^4}{3} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right) \\
 &= \frac{n+1}{2}\left(-2\ln(2) - \zeta^2 - \frac{\zeta^4}{2} + 2\zeta^2 + 2\frac{\zeta^4}{3} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right) \\
 &= (n+1)\left(-\ln(2) + \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^4}{12} + \mathcal{O}(\zeta^5)\right)
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= -\ln(2) + \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^4}{12} + \mathcal{O}(\zeta^5) - n \ln(2) + n \frac{\zeta^2}{2} + n \frac{\zeta^4}{12} + n \mathcal{O}(\zeta^5) \\
&\approx \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta^4}{12} + \text{const} + \mathcal{O}(n). \tag{7.12}
\end{aligned}$$

Für die zweite Zeile wird

$$-\frac{\rho_\ell(n+1)}{2} \left( \left( \frac{1-\zeta}{2} \right)^2 C^{AA} + \left( \frac{1+\zeta}{2} \right)^2 C^{BB} + (1+\zeta) \frac{1-\zeta}{2} C^{AB} \right) (n+1) \tag{7.13}$$

zunächst die innere Klammer betrachtet,

$$\begin{aligned}
&\left( \frac{1-\zeta}{2} \right)^2 C^{AA} + \left( \frac{1+\zeta}{2} \right)^2 C^{BB} + (1+\zeta) \frac{1-\zeta}{2} C^{AB} \\
&= \frac{1}{4} \left( (1-\zeta)^2 C^{AA} + (1+\zeta)^2 C^{BB} + 2(1+\zeta)(1-\zeta) C^{AB} \right) \\
&= \frac{1}{4} \left( (1-2\zeta+\zeta^2) C^{AA} + (1+2\zeta+\zeta^2) C^{BB} + (2-2\zeta^2) C^{AB} \right) \\
&= \underbrace{\frac{C^{AA} + C^{BB} + 2C^{AB}}{4}}_{=: \bar{C}} + \underbrace{\frac{-2C^{AA} + 2C^{BB}}{4}}_{=: \frac{1}{2} \delta C} \zeta + \frac{1}{4} \underbrace{(C^{AA} + C^{BB} - 2C^{AB})}_{=: \Delta C} \zeta^2 \\
&= \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2.
\end{aligned}$$

Dies wird wieder in (7.13) eingesetzt, es folgt

$$\begin{aligned}
&-\frac{\rho_\ell(n+1)}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) (n+1) \\
&= -\frac{\rho_\ell n}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) n - \frac{\rho_\ell n}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) \\
&\quad - \frac{\rho_\ell}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) n - \frac{\rho_\ell}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) \\
&= -\frac{\rho_\ell n}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) n - \rho_\ell n \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) \\
&\quad - \frac{\rho_\ell}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) \\
&\approx -\frac{\rho_\ell n}{2} \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) n - \frac{\rho_\ell}{2} \left( \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) + \text{const} + \mathcal{O}(n). \tag{7.14}
\end{aligned}$$

Die letzte Zeile aus dem freien Energiefunktional (7.10) ohne die Korrelationen  $C^X$  wird zu

$$\begin{aligned}
 & (n+1) \frac{1-\zeta}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) \\
 &= -n \frac{\zeta}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) + \frac{n}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) - \frac{\zeta}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) \\
 &\approx -\frac{\zeta}{2} \ln\left(\frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}}\right) + \text{const} + \mathcal{O}(n).
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

Der Term mit den Korrelationen  $C^X$  aus dem freien Energiefunktional (7.10) wird zu

$$\begin{aligned}
 & (n+1) \frac{1-\zeta}{2} ((C^{AA} - C^{AB})\rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB})\rho_{\ell B}) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} ((C^{AA} - C^{AB})\rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB})\rho_{\ell B}) + \text{const} + \mathcal{O}(n).
 \end{aligned}$$

Addition des Terms  $-\frac{\rho_{\ell}}{2} \frac{\delta C}{2} \zeta$  aus (7.14) liefert

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\rho_{\ell}}{2} \frac{\delta C}{2} \zeta - \frac{\zeta}{2} ((C^{AA} - C^{AB})\rho_{\ell A} + (C^{AB} - C^{BB})\rho_{\ell B}) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} \left( -\frac{\rho_{\ell}}{2} (C^{AA} - C^{BB}) + C^{AA}\rho_{\ell A} - C^{AB}\rho_{\ell A} + C^{AB}\rho_{\ell B} - C^{BB}\rho_{\ell B} \right) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} \left( C^{AA} \left( -\frac{\rho_{\ell}}{2} + \rho_{\ell A} \right) + C^{BB} \left( \frac{\rho_{\ell}}{2} - \rho_{\ell B} \right) - C^{AB}(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \right) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} \left( C^{AA} \left( -\frac{\rho_{\ell A}}{2} - \frac{\rho_{\ell B}}{2} + \rho_{\ell A} \right) \right. \\
 &\quad \left. + C^{BB} \left( \frac{\rho_{\ell A}}{2} + \frac{\rho_{\ell B}}{2} - \rho_{\ell B} \right) - C^{AB}(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \right) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} \left( \frac{1}{2} C^{AA}(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) + \frac{1}{2} C^{BB}(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) - C^{AB}(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \right) \\
 &= -\frac{\zeta}{2} \frac{1}{2} \Delta C(\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}).
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Die linearen Terme in  $n$ , also alle Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(n)$ , werden, wie bereits oben angemerkt, vernachlässigt und werden weggelassen. Die konstanten Terme werden zur Referenzdichte  $\mathcal{F}_0$  hinzuaddiert. Mit Einsetzen der zuvor berechneten

Zwischenergebnissen (7.11), (7.12), (7.14), (7.15) und (7.16) ergibt sich für (7.10) die Differenz des freien Energiepotentials  $\Delta\mathcal{F}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{F}}{k_B T \rho_\ell} = \int \frac{n}{2} \left( 1 - \rho_\ell \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right) \right) n - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} \\ + \left( -\ln \left( \frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}} \right) - \frac{1}{2} (\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \Delta C \right) \frac{\zeta}{2} + \frac{\zeta}{2} \left( 1 - \rho_\ell \frac{\Delta C}{4} \right) \zeta + \frac{\zeta^4}{12} \, d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (7.17)$$

In den nächsten Schritten werden Terme mit Korrelationen vereinfacht. Den Anfang machen die Korrelationen der ersten Zeile aus (7.17),

$$\rho_\ell \left( \bar{C} + \frac{\delta C}{2} \zeta + \frac{\Delta C}{4} \zeta^2 \right). \quad (7.18)$$

Zur Erinnerung,  $\bar{C}$ ,  $\delta C$  und  $\Delta C$  sind Summen von Integrationsoperatoren  $C^X$ , insbesondere Faltungen. Die zugehörigen Fourier-Transformierten der Operatoren seien  $\hat{C}$ ,  $\delta\hat{C}$  und  $\Delta\hat{C}$ . Seien weiter  $\hat{\zeta} := \mathcal{F}(\zeta)$  und  $\hat{\zeta}_*^2 := \mathcal{F}(\zeta^2)$  die Fourier-Transformierten von  $\zeta$  und  $\zeta^2$ . Mit der Benutzung des Faltungstheorems (3.1) wird die Fourier-Transformierte von (7.18) gebildet,

$$\rho_\ell \left( \hat{C} + \frac{\delta\hat{C}}{2} \hat{\zeta} + \frac{\Delta\hat{C}}{4} \hat{\zeta}_*^2 \right). \quad (7.19)$$

Die Operatoren werden mit geraden Exponenten bis zur Ordnung  $k^4$  entwickelt,

$$\begin{aligned} \hat{C} &\approx -\hat{C}_0 + \hat{C}_2 k^2 - \hat{C}_4 k^4, \\ \delta\hat{C} &\approx -\delta\hat{C}_0 + \delta\hat{C}_2 k^2 - \delta\hat{C}_4 k^4, \\ \Delta\hat{C} &\approx -\Delta\hat{C}_0 + \Delta\hat{C}_2 k^2 - \Delta\hat{C}_4 k^4. \end{aligned}$$

Diese Entwicklungen werden in die Fourier-Transformierte von (7.19) eingesetzt, so folgt

$$\begin{aligned} \rho_\ell \left( \left( -\hat{C}_0 + \hat{C}_2 k^2 - \hat{C}_4 k^4 \right) + \left( -\frac{\delta\hat{C}_0}{2} + \frac{\delta\hat{C}_2}{2} k^2 - \frac{\delta\hat{C}_4}{2} k^4 \right) \hat{\zeta} \right. \\ \left. + \left( -\frac{\Delta\hat{C}_0}{4} + \frac{\Delta\hat{C}_2}{4} k^2 - \frac{\Delta\hat{C}_4}{4} k^4 \right) \hat{\zeta}_*^2 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \rho_\ell \left( - \left( \hat{C}_0 + \frac{\delta \hat{C}_0}{2} \hat{\zeta} + \frac{\Delta \hat{C}_0}{4} \hat{\zeta}_*^2 \right) + \left( \hat{C}_2 + \frac{\delta \hat{C}_2}{2} \hat{\zeta} + \frac{\Delta \hat{C}_2}{4} \hat{\zeta}_*^2 \right) k^2 \right. \\
 &\quad \left. - \left( \hat{C}_4 + \frac{\delta \hat{C}_4}{2} \hat{\zeta} + \frac{\Delta \hat{C}_4}{4} \hat{\zeta}_*^2 \right) k^4 \right) \\
 &= \rho_\ell \left( -\hat{C}_0 + \hat{C}_2 k^2 - \hat{C}_4 k^4 \right) \tag{7.20}
 \end{aligned}$$

mit den Definitionen

$$\hat{C}_i := \hat{C}_i + \frac{\delta \hat{C}_i}{2} \hat{\zeta} + \frac{\Delta \hat{C}_i}{4} \hat{\zeta}_*^2 \quad \text{für } i = 1, 2, 4. \tag{7.21}$$

(7.20) wird zurück in den reellen Raum transformiert und in die erste Klammer aus (7.17) eingesetzt, so folgt hierfür

$$\begin{aligned}
 &\frac{n}{2} \left( 1 - \rho_\ell \left( -\tilde{C}_0 - \tilde{C}_2 \nabla^2 - \tilde{C}_4 \nabla^4 \right) \right) n \\
 &= \frac{n^2}{2} \underbrace{\left( 1 + \rho_\ell \tilde{C}_0 \right)}_{=: B^\ell} + \frac{n}{2} \rho_\ell \left( \tilde{C}_2 \nabla^2 + \tilde{C}_4 \nabla^4 \right) n \\
 &= \frac{B^\ell}{2} n^2 + \frac{n}{2} \underbrace{\frac{\rho_\ell}{4} \frac{\tilde{C}_2^2}{\tilde{C}_4}}_{=: B^s} \left( \underbrace{2 \left( \frac{2\tilde{C}_4}{\tilde{C}_2} \right)}_{=: R^2} \nabla^2 + \left( \frac{2\tilde{C}_4}{\tilde{C}_2} \right)^2 \nabla^4 \right) n. \tag{7.22}
 \end{aligned}$$

Die Taylor-Entwicklungen von  $B^s$  und  $R$  mit den Definitionen (7.21) im reellen Raum in Bezug auf  $\zeta$

$$\begin{aligned}
 B^s &:= \frac{\rho_\ell}{4} \frac{\tilde{C}_2^2}{\tilde{C}_4} = \rho_\ell \frac{\left( \tilde{C}_2 + \frac{1}{2} \delta C_2 \zeta + \frac{1}{4} \Delta C_2 \zeta^2 \right)^2}{\tilde{C}_4 + \frac{1}{2} \delta C_4 \zeta + \frac{1}{4} \Delta C_4 \zeta^2} \\
 &= \frac{\rho_\ell}{4} \left( \frac{\tilde{C}_2^2}{\tilde{C}_4} + \left( \frac{\tilde{C}_2}{\tilde{C}_4} \frac{\delta C_2}{\tilde{C}_4} - \frac{\tilde{C}_2^2}{2\tilde{C}_4^2} \frac{\delta C_4}{\tilde{C}_4} \right) \zeta + \mathcal{O}(\zeta^2) \right) \\
 &=: B_0^s + B_1^s \zeta + B_2^s \zeta^2, \tag{7.23}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R &:= \sqrt{\frac{2\tilde{C}_4}{\tilde{C}_2}} = \sqrt{\frac{2\tilde{C}_4 + \delta C_4 \zeta + \frac{1}{2} \Delta C_4 \zeta^2}{\tilde{C}_2 + \frac{1}{2} \delta C_2 \zeta + \frac{1}{4} \Delta C_2 \zeta^2}} \\
 &= \sqrt{\frac{2\tilde{C}_4}{\tilde{C}_2}} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{\delta C_4}{\sqrt{\tilde{C}_2} \tilde{C}_4} - \frac{\sqrt{\tilde{C}_4} \delta C_2}{\tilde{C}_2 \sqrt{\tilde{C}_2}} \right) \zeta + \mathcal{O}(\zeta^2) \\
 &=: R_0 + R_1 \zeta + R_2 \zeta^2, \tag{7.24}
 \end{aligned}$$

dabei wurden die Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(\zeta^2)$  aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit ausgeschrieben.

Als Nächstes werden die linearen Terme in  $\zeta$  betrachtet, das ist die zweite Klammer in (7.17). Es ergibt sich nach Einsetzen der Approximation von  $\Delta C \approx -\Delta C_0 - \Delta C_2 \nabla^2 - \Delta C_4 \nabla^4$

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}} \right) - \frac{1}{4} (\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \Delta C \right) \zeta \\ &= \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{\rho_{\ell B}}{\rho_{\ell A}} \right) + \frac{1}{4} (\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) \Delta C_0 \right)}_{=: \gamma} \zeta \\ & \quad + \frac{1}{4} (\rho_{\ell A} - \rho_{\ell B}) (\Delta C_2 \nabla^2 \zeta + \Delta C_4 \nabla^4 \zeta). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Für quadratische Terme in  $\zeta$  folgt aus der dritten Klammer in (7.17) nach Einsetzen von  $\Delta C$

$$\begin{aligned} \frac{\zeta}{2} \left( 1 - \rho_\ell \frac{\Delta C}{4} \right) \zeta &= \underbrace{\left( 1 + \rho_\ell \frac{\Delta C_0}{4} \right)}_{=: \omega} \frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta}{2} \rho_\ell \left( \frac{\Delta C_2}{4} \nabla^2 \zeta + \frac{\Delta C_4}{4} \nabla^4 \zeta \right) \\ &= \omega \frac{\zeta^2}{2} + \rho_\ell \underbrace{\frac{\Delta C_2}{4}}_{=: L} \frac{\zeta}{2} \nabla^2 \zeta + \rho_\ell \frac{\zeta}{2} \frac{\Delta C_4}{4} \nabla^4 \zeta \\ &= \omega \frac{\zeta^2}{2} + \frac{L}{2} |\nabla \zeta|^2 + \rho_\ell \frac{\zeta}{2} \frac{\Delta C_4}{4} \nabla^4 \zeta. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Die örtliche Änderung von  $\zeta$  ist viel langsamer als die Änderung von  $n$ , sodass höhere Gradienten von  $\zeta$ , d. h.  $\mathcal{O}(\nabla^2 \zeta)$  als verschwindend angenommen werden können. Mit (7.22), (7.25) und (7.26) folgt aus (7.17)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathcal{F}}{k_B T \rho_\ell} &= \int \frac{B^\ell}{2} n^2 + B^s \frac{n}{2} (2R^2 \nabla^2 + R^4 \nabla^4) n - \frac{t}{3} n^3 + \frac{v}{4} n^4 \\ & \quad + \gamma \zeta + \frac{\omega}{2} \zeta^2 + \frac{u}{4} \zeta^4 + \frac{L}{2} |\nabla \zeta|^2 \, dr, \end{aligned} \quad (7.27)$$

wobei die Konstanten  $t := 1/2$ ,  $v := 1/3$  und  $u := 1/3$  eingeführt werden, um später mehr Freiheiten zu haben.

## 7.2. Dynamik

Die Dynamik wird von der Minimierung der freien Energie angetrieben. Wie bei der DDFT ergeben sich für die zwei Komponenten  $A$  und  $B$  die Dynamik in den Dichtefeldern  $\rho_A$  und  $\rho_B$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( M_A \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho_A} \right) + \zeta_A, \\ \frac{\partial \rho_B}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( M_B \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho_B} \right) + \zeta_B,\end{aligned}\quad (7.28)$$

mit  $M_A$  und  $M_B$  Mobilitäten von  $A$  und  $B$  Atomen, die im Wesentlichen von der jeweiligen Dichte abhängen. In  $\zeta_A$  und  $\zeta_B$  kann Rauschen benutzt werden, um etwa thermische Fluktuationen zu modellieren. An dieser Stelle wird darauf verzichtet.

Der Zusammenhang zwischen  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  und  $n$ ,  $\zeta$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\frac{n - \zeta'}{2} \rho^\ell &= \frac{\rho_\alpha + \rho_\beta - \rho^\ell - (\rho_\beta - \rho_\alpha)}{2\rho^\ell} \rho^\ell = \rho_\alpha - \frac{\rho^\ell}{2}, \\ \frac{n + \zeta'}{2} \rho^\ell &= \frac{\rho_\alpha + \rho_\beta - \rho^\ell + \rho_\beta - \rho_\alpha}{2\rho^\ell} \rho^\ell = \rho_\beta - \frac{\rho^\ell}{2}.\end{aligned}\quad (7.29)$$

Zur Vereinfachung wird ab jetzt  $\zeta$  statt  $\zeta'$  geschrieben und das freie Energiefunktional wird als  $\mathcal{F}[n, \zeta]$  statt  $\Delta \mathcal{F}$  geschrieben. Mit den Abhängigkeiten  $n(\rho_A, \rho_B)$  und  $\zeta(\rho_A, \rho_B)$  lassen sich die Variationsableitungen von  $\mathcal{F}$  angeben

$$\begin{aligned}\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho_A} &= \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho_A} + \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \frac{\delta \zeta}{\delta \rho_A} \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho_B} &= \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho_B} + \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \frac{\delta \zeta}{\delta \rho_B}\end{aligned}\quad (7.30)$$

mit

$$\frac{\delta n}{\delta \rho_A} = \frac{\delta n}{\delta \rho_B} = \frac{1}{\rho^\ell}, \quad \frac{\delta \zeta}{\delta \rho_A} = -\frac{1}{\rho^\ell}, \quad \frac{\delta \zeta}{\delta \rho_B} = \frac{1}{\rho^\ell}.\quad (7.31)$$

(7.30) und (7.31) in (7.28) einsetzen,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} - \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right), \\ \frac{\partial \rho_B}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} + \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right).\end{aligned}\quad (7.32)$$

Es wird (7.29) verwendet, um die Summe und die Differenzen von  $\rho_A$  und  $\rho_B$  zu differenzieren

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A + \rho_B}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{n - \zeta + n + \zeta}{2} \rho_\ell = \rho_\ell \frac{\partial n}{\partial t} \\ \frac{\partial \rho_B - \rho_A}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{n + \zeta - (n - \zeta)}{2} \rho_\ell = \rho_\ell \frac{\partial \zeta}{\partial t},\end{aligned}$$

dabei wurde  $\partial_t \rho_\ell = 0$  berücksichtigt. Dies wird in (7.32) eingesetzt

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{1}{\rho_\ell} \frac{\partial(\rho_A + \rho_B)}{\partial t} \\ &= \frac{1}{\rho_\ell} \nabla \cdot \left( \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} - \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} + \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} + \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right) \\ &= \nabla \cdot \left( \frac{M_A + M_B}{\rho_\ell^2} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} + \frac{-M_A + M_B}{\rho_\ell^2} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right) \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= \frac{1}{\rho_\ell} \frac{\partial(\rho_B - \rho_A)}{\partial t} \\ &= \frac{1}{\rho_\ell} \nabla \cdot \left( \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} + \frac{M_B}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} - \left( \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} - \frac{M_A}{\rho_\ell} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right) \right) \\ &= \nabla \cdot \left( \underbrace{\frac{M_B - M_A}{\rho_\ell^2}}_{=: M'} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} + \underbrace{\frac{M_B + M_A}{\rho_\ell^2}}_{=: M} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} \right)\end{aligned}\quad (7.33)$$

mit den effektiven Mobilitäten  $M$  und  $M'$ .

Die benötigten Variationsableitungen von (7.27) lauten

$$\begin{aligned}\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} &= B^\ell n + \frac{B^s}{2} (2R^2 \nabla^2 + R^4 \nabla^4) n + \nabla^2 (B^s R^2 n) + \frac{1}{2} \nabla^4 (B^s R^4 n) - t n^2 + \nu n^3 \\ \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta} &= \frac{\partial B^\ell}{\partial \zeta} \frac{n^2}{2} + \frac{\partial (B^s R^2)}{\partial \zeta} n \nabla^2 n + \frac{1}{2} \frac{\partial (B^s R^4)}{\partial \zeta} n \nabla^4 n + \gamma + \omega \zeta + u \zeta^3 - L \nabla^2 \zeta.\end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass die Mobilitäten der beiden Atomsorten gleich sind, also  $M_A = M_B$  gilt, wird  $M'$  zu Null. Damit fällt der Anteil mit  $M'$  weg und die Bewegungsgleichungen (7.33) sind somit entkoppelt

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= \nabla \cdot M \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n}, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= \nabla \cdot M \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \zeta}.\end{aligned}\quad (7.34)$$

Die Taylor-Entwicklungen der Parameter aus (7.23)  $B^s = B_0^s$  und aus (7.24)  $R = R_0 + R_1 \zeta$ , sowie analog dazu für den Parameter  $B^\ell =: B_0^\ell + B_2^\ell \zeta^2$  werde, unter der Annahme, dass höhere Terme verschwinden, in die Bewegungsgleichungen (7.34) eingesetzt,

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= M \nabla^2 \left( (B_0^\ell + B_2^\ell \zeta^2) n + \frac{B_0^s}{2} \left( 2(R_0 + R_1 \zeta)^2 \nabla^2 + (R_0 + R_1 \zeta)^4 \nabla^4 \right) n \right. \\ &\quad \left. + \frac{B_0^s}{2} \left( 2 \nabla^2 \left( (R_0 + R_1 \zeta)^2 n \right) + \nabla^4 \left( (R_0 + R_1 \zeta)^4 n \right) \right) - t n^2 + v n^3 \right), \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= M \nabla^2 \left( B_2^\ell \zeta n^2 + 2 B_0^s n \left( (R_0 + R_1 \zeta) R_1 \nabla^2 + (R_0 + R_1 \zeta)^3 R_1 \nabla^4 \right) n \right. \\ &\quad \left. + \gamma + \omega \zeta + u \zeta^3 - L \nabla^2 \zeta \right).\end{aligned}\quad (7.35)$$

### 7.3. Numerische Umsetzung mit Operatoraufspaltung

Tegze et al. [46] schlägt einen spektralen Lösungsalgorithmus vor, der durch Aufteilung des Operators den nicht linearen Teil in einem Zwischenschritt explizit vorberechnet und den linearen Teil implizit rechnet. Das zu lösende Gleichungssystem ist von diagonaler Struktur und kann somit direkt berechnet werden. Die Evolutionsgleichungen (7.35) werden als

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2) n, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2) \zeta,\end{aligned}$$



geschrieben mit den Unteroperatoren

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_1 n &= \nabla^2 \left( M \left( B_0^\ell + B_2^\ell \zeta^2 \right) - s_1 \right) n \\
&\quad + \nabla^2 \left( M B_0^s \left( R_0 + R_1 \zeta \right)^2 - \frac{s_2}{2} \right) \nabla^2 n \\
&\quad + \nabla^2 \left( M \frac{B_0^s}{2} \left( R_0 + R_1 \zeta \right)^4 - \frac{s_3}{2} \right) \nabla^4 n \\
&\quad + \nabla^4 \left( M B_0^s \left( R_0 + R_1 \zeta \right)^2 - \frac{s_2}{2} \right) n \\
&\quad + \nabla^6 \left( M \frac{B_0^s}{2} \left( R_0 + R_1 \zeta \right)^4 - \frac{s_3}{2} \right) n \\
&\quad + \nabla^2 M \left( -t n^2 + \nu n^3 \right), \tag{7.36}
\end{aligned}$$

$$\mathbf{A}_2 n = s_1 \nabla^2 n + s_2 \nabla^4 n + s_3 \nabla^6 n, \tag{7.37}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_1 \zeta &= M \nabla^2 \left( B_2^\ell \zeta n^2 \right. \\
&\quad \left. + 2 B_0^s n \left( \left( R_0 + R_1 \zeta \right) R_1 \nabla^2 + \left( R_0 + R_1 \zeta \right)^3 R_1 \nabla^4 \right) n \right. \\
&\quad \left. + \gamma + u \zeta^3 \right), \tag{7.38}
\end{aligned}$$

$$\mathbf{B}_2 \zeta = M \left( w \nabla^2 \zeta - L \nabla^4 \zeta \right).$$

Für das reine PFC-Modell ist  $\zeta = 0$  und damit vereinfacht sich (7.36) zu einem Operator der Form (5.38). (7.37) und (5.39) haben die gleiche Form. Der Operator  $\mathbf{B}$  ist im reinen PFC-Modell nicht vorhanden.

Die Kombination aus explizitem Zeitschritt für  $\mathbf{A}_1$  und  $\mathbf{B}_1$  und implizitem Zeitschritt für  $\mathbf{A}_2$  und  $\mathbf{B}_2$  führt zu den Gleichungen

$$\begin{aligned}
n^* &= n^t + \Delta t \mathbf{A}_1 n^t, \\
n^{t+\Delta t} &= n^* + \Delta t \mathbf{A}_2 n^{t+\Delta t}, \\
\zeta^* &= \zeta^t + \Delta t \mathbf{B}_1 \zeta^t, \\
\zeta^{t+\Delta t} &= \zeta^* + \Delta t \mathbf{B}_2 \zeta^{t+\Delta t},
\end{aligned}$$

wobei  $n^*$  und  $\zeta^*$  die Lösungen der Teilprobleme der entsprechenden Operatoren  $\mathbf{A}_1$  und  $\mathbf{B}_1$  sind.

Im Fourier-Raum kann der diskretisierte Laplace-Operator wieder mit der Multiplikation mit dem Faktor  $-2^2 \pi^2 k^2$ , wobei die diskrete Kreiswellenzahl als  $k^2 = |\mathbf{k}|^2$

geschrieben wird, da hier nur Gradienten mit gerader Ordnung vorkommen. Es folgt im Fourier-Raum

$$\begin{aligned}\hat{n}^{t+\Delta t} &= \hat{n}^* \left(1 + \Delta t s_1 2^2 \pi^2 k^2 - \Delta t s_2 2^4 \pi^4 k^4 + \Delta t s_3 2^6 \pi^6 k^6\right)^{-1}, \\ \hat{\zeta}^{t+\Delta t} &= \hat{\zeta}^* \left(1 + \Delta t M w 2^2 \pi^2 k^2 + \Delta t M L^2 2^4 \pi^4 k^4\right)^{-1}.\end{aligned}$$

Für (7.36) werden in jedem Zeitschritt die Konstanten  $s_1, s_2, s_3$  als betragsgrößter Wert

$$\begin{aligned}s_1 &= \max_x \left\{ \left| B_0^\ell + B_2^\ell \zeta(\mathbf{x}) \right|^2 \right\}, \\ s_2 &= \max_x \left\{ \left| M 2 B_0^s (R_0 + R_1 \zeta(\mathbf{x})) \right|^2 \right\}, \\ s_3 &= \max_x \left\{ \left| M B_0^s (R_0 + R_1 \zeta(\mathbf{x})) \right|^4 \right\}\end{aligned}$$

bestimmt, sodass der explizite Anteil der Gradienten möglichst klein ist, damit dieser möglichst numerisch stabil bleibt. Für konstante  $\zeta$  ergibt sich für den expliziten Anteil

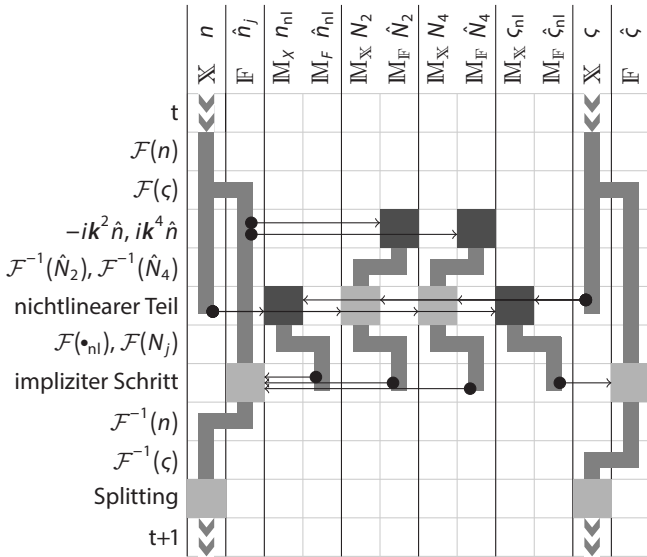
$$A_1 n = \nabla^2 M (-t n^2 + v n^3)$$

analog zum reinen PFC-Modell.

Die entstehenden Faltungen werden umgangen, indem für den Operator  $B_1$  in (7.38) zunächst die Terme höherer Gradienten  $N_2 := \nabla^2 n$  und  $N_4 := \nabla^4 n$  im Fourier-Raum berechnet werden und dann zurücktransformiert werden. Es folgt  $B_1(\zeta) = M \nabla^2 \tilde{\zeta}$  mit

$$\tilde{\zeta} := B_2^\ell \zeta n^2 + 2 B_0^s n (R_0 + R_1 \zeta) R_1 N_2 + 2 B_0^s n (R_0 + R_1 \zeta)^3 R_1 N_4 + \gamma + u \zeta^3.$$

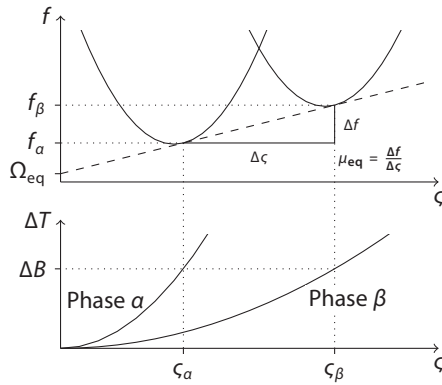
Abbildung 7.1 veranschaulicht den Speicherbedarf und die Abfolge der einzelnen Rechenoperationen pro Zeitschritt. Es werden sechs Fourier-Transformationen und vier inverse Fourier-Transformationen durchgeführt. Für die Berechnungen wird neben den beiden reellen Feldern für  $n$  und  $\zeta$  jeweils noch das komplexe Feld und vier Zwischenspeicher benötigt, sodass insgesamt acht Felder benötigt werden.



**Abbildung 71.:** Rechenoperationen und Datenverlauf im Speicher für das binäre PFC-Modell. Oben sind die Speicherfelder markiert und an der linken Seite sind die Rechenoperationen aufgelistet. Die ausführliche Erklärung der Symbole ist in Abbildung 3.2 angegeben.

## 7.4. Anwendung der kristallinen Phasenfeldmethode für die eutektische Erstarrung

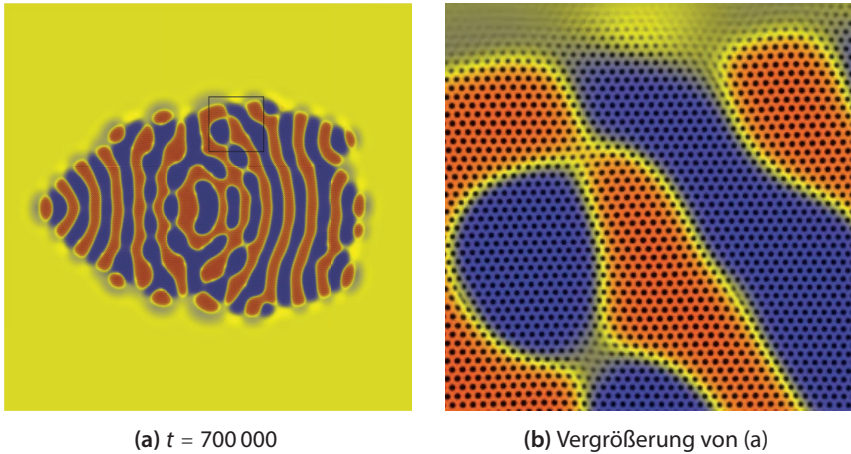
Für die eutektische Erstarrung wird ein Modellsystem mit den Parametern von Elder et al. [30] und Tegze et al. [46] verwendet. Die Ermittlung des Phasendiagramms für dieses Modell kann bei Elder et al. [30] nachgelesen werden. Die thermodynamischen Zusammenhänge bezüglich des PFC-Modells sind symbolisch in Abbildung 7.2 dargestellt. Im binären System gibt die Konzentration  $\zeta$  den Ordnungsparameter an und nicht wie im einkomponentigen Modell die Dichte. Im Folgenden wird kurz auf die Bedeutung von den Parameter der Bewegungsgleichung (7.35) eingegangen. Die thermische Unterkühlung korrespondiert mit  $\Delta B := B_0^s - B_0^l$ , sodass die Erhöhung von  $\Delta B$  zu einer stärkeren Unterkühlung führt.



**Abbildung 7.2.:** Thermodynamische Grundlagen des binären PFC-Modells. Es sind  $\zeta_\alpha$  und  $\zeta_\beta$  die Gleichgewichtskonzentrationen von Phase  $\alpha$  und  $\beta$ , die zugehörigen freien Energien werden mit  $f_\alpha$  bzw.  $f_\beta$  bezeichnet. Oben ist die gemeinsame Tangente gezeigt, deren Steigung dem chemischen Potential  $\mu_{eq}$  im Gleichgewichtszustand entspricht. Sie schneidet die  $y$ -Achse beim großkanonischen Potential  $\Omega_{eq} = f_{eq} - \mu_{eq}\zeta_{eq}$ . Unten wird der Koexistenzbereich für die Unterkühlung bei  $\Delta B$  gezeigt.

Diese erhöht die treibende Kraft der Kristallisation. Eine Druckerhöhung verstärkt ebenfalls die treibende Kraft, dies entspricht im PFC-Modell einer Erhöhung der Durchschnittsdichte  $n_0$ . Zusätzlich ist die treibende Kraft auch von der Zusammensetzung der Komponenten abhängig, diese wird über den Wert von  $\zeta$  in der Schmelze initialisiert. Die Parameter  $R_0$  und  $R_1$  geben den Atomabstand an, wobei  $R_1$  die Abhängigkeit des Atomabstands von  $\zeta$ , der Zusammensetzung der Mischung, modelliert.  $t$  und  $v$  ändern das Zusammenspiel zwischen der freien Energie des idealen Gases und dem Beitrag der Korrelationsfunktion. Die weniger offensichtlichen Parameter  $L$ ,  $w$  und  $u$  modellieren die Phasenseparation.

Abbildung 7.3 zeigt das Ergebnis einer dimensionslosen eutektischen Kristallisation in einem  $2048 \times 2048$  großen Simulationsgebiet mit einem Gitterabstand von  $\Delta x = 1.1$  nach 700 000 Zeitschritten. Als initiale Struktur werden in die Mitte des Simulationsgebiets zwei aneinander angrenzende Kreise mit einem Radius von je 24 Zellen und einigen Peaks mit einem reziprokem Abstand von  $q = 0.8$  bei einer Konzentration von  $\zeta = 0.3$  und  $q = 0.93$  bei einer Konzentration von  $\zeta = -0.3$  gesetzt. Das restliche Gebiet wird mit einer Konzentration von  $\zeta_0 = 10^{-6}$  initialisiert. Die Durchschnittsdichte beträgt im gesamten Gebiet  $n_0 = 0$ .



**Abbildung 73.:** Differenzkonzentration der eutektischen Kristallisation mit blau, negativ und rot, positiv Werte. Die schwarzen Punkte zeigen die Peaks des überlagerten Dichtefelds.

Die Gitterparameter sind  $R_0 = 1$  und  $R_1 = 1/4$ , der Zeitschritt ist  $\Delta t = 1$  und die Mobilität  $M = 1$ .  $B_0^s = 1$ ,  $B_0^l = 1.0248$  und  $B_2^l = -1.8$  setzen die Temperatur. Weitere Parameter sind  $t = 0.6$ ,  $\nu = 1$ ,  $u = 4$ ,  $L = 1.44$ ,  $\gamma = \omega = 0$ . Frequenzen, deren Wellenlängen kleiner als der Atomabstand sind, werden im Fourier-Raum durch Nullsetzen abgeschnitten. Thermisches Rauschen wird über ein normalverteiltes, numerisches Rauschen realisiert. Dazu werden dem Dichte- und Konzentrationsfeld Zufallswerte  $z_i$  hinzuaddiert.  $z_i$  folgt der Standardnormalverteilung  $\mathcal{N}(0, 1)$ , multipliziert mit der Amplitude  $10^{-5}$ .

In Abbildung 7.3(a) sind deutlich etwa gleich breite Streifen der verschiedenen Phasen, rot und blau, zu erkennen. Die Phasen definieren sich durch die Konzentration. Das Dichtefeld kann nur die Wahrscheinlichkeit angeben, ein Atom an einer bestimmten Stelle anzutreffen, jedoch nicht ob es sich um ein Atom der Sorte A oder B handelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die rote und blaue Phase keine Reinphase ist, d. h. es ordnen sich Atome beider Sorten an, auch wenn sich die eine Atomsorte überwiegend in der roten Phase anordnet und die andere in der blauen. Das Dichtefeld kann als gemittelt Verhältnis der Anordnung der A- und B-Atome angesehen werden. Der Abstand der Peaks unterscheidet sich, so liegen die Peaks der roten Phase etwa 9.5 Zellen auseinander

und die der blauen Phase nur etwa 9.1 Zellen. Im Übergang, dem gelben Bereich zwischen rot und blau, sind die Peaks weniger stark ausgebildet, die Amplitude der Peaks ist hier geringer.

# 8

## Mehrkomponentige kristalline Phasenfeldmethode

Die Erweiterung des PFC-Modell auf theoretisch beliebig viele Komponenten wird in diesem Kapitel beschrieben. Dies ermöglicht die Untersuchung von ternären Legierungen mit der kristallinen Phasenfeldmethode. Zunächst wird die Herleitung einer mehrkomponentigen kristallinen Phasenfeldmethode gezeigt. Für drei Komponenten werden anschließend Untersuchungen vom Verhalten eines Modellsystems durchgeführt und einige Anwendungen, die ternären Erstarrungen in zwei und drei Dimensionen, gezeigt. Auszüge aus diesem Kapitel wurden zu einer Veröffentlichung zusammengefasst M. Berghoff und B. Nestler. *Phase Field Crystal Modelling of Ternary Solidification Microstructures*. Computational Condensed Matter 4 (2015), 46 [51].

Im binären PFC-Modell aus Kapitel 7 wurden die zwei Konzentrationsfelder als ein gemeinsames Differenzkonzentrationsfeld behandelt. Für den mehrkomponentigen Fall ist es nicht zweckmäßig, mehrere Differenzkonzentrationsfelder einzuführen. Begonnen wird wieder mit dem DDFT freien Energiefunktional für einen Reinstoff. Dieses wird wie im binären Fall erweitert, nun jedoch auf beliebig viele Komponenten. Zur Erinnerung wird das freie Energiefunktional

für einen Reinstoff noch einmal für  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  kompakt mit abschnittweisen glatten Rand  $\delta\Omega$  gezeigt,

$$\frac{\Delta \mathcal{F}}{k_B T} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \ln\left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_\ell}\right) - \delta\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \delta\rho(\mathbf{r}) C_2(|\mathbf{r}, \mathbf{r}'|) \delta\rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots$$

Dabei bezeichnen die Auslassungspunkte vernachlässigte Korrelationen höherer Ordnung. Wie im Fall für Reinstoffe werden für das mehrkomponentige freie Energiefunktional nur Überschussenergiebeiträge paarweiser Korrelationen berücksichtigt.

Für  $K$  Atomsorten  $A, B, C, \dots, K$  kann das freie Energiefunktional als Summe von  $K$  reinen, freien Energiefunktionalen  $\Delta \mathcal{F}_A, \Delta \mathcal{F}_B, \Delta \mathcal{F}_C, \dots, \Delta \mathcal{F}_K$  plus weiteren Kopplungstermen, den paarweisen Korrelationsfunktionen, zwischen jeweils zwei Atomsorten modelliert werden

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathcal{F}}{k_B T} &= \frac{\Delta \mathcal{F}_A}{k_B T} + \frac{\Delta \mathcal{F}_B}{k_B T} + \frac{\Delta \mathcal{F}_C}{k_B T} + \dots + \frac{\Delta \mathcal{F}_K}{k_B T} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \delta\rho_A(\mathbf{r}) C_2^{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho_B(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \delta\rho_A(\mathbf{r}) C_2^{AC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho_C(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &\quad \vdots \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \delta\rho_A(\mathbf{r}) C_2^{AK}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho_K(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \delta\rho_B(\mathbf{r}) C_2^{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho_A(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &\quad \vdots \end{aligned}$$

mit  $C_2^{AB}, C_2^{AC}, \dots, C_2^{AK}, C_2^{BA}, \dots$  den paarweisen Korrelationsfunktionen zwischen  $A-B, A-C, \dots, A-K, B-A, \dots$  Atomen. Die freie Energie wird wieder als Integral über die Summe der idealen Energiedichte  $\Delta F_{\text{id}}$ , des Entropiebeitrags für ein  $K$ -komponentiges System und der Überschussenergiegedichte  $\Delta F_{\text{ex}}$ , welche aus den Interaktionen der Atome beruht, geschrieben

$$\frac{\Delta \mathcal{F}}{k_B T} = \int \frac{\Delta F_{\text{id}}}{k_B T} + \frac{\Delta F_{\text{ex}}}{k_B T} \, d\mathbf{r}$$



mit

$$\frac{\Delta F_{\text{id}}}{k_{\text{B}}T} = \sum_i \rho_i \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_{\ell i}}\right) - \delta\rho_i \quad (8.1)$$

und

$$\frac{\Delta F_{\text{ex}}}{k_{\text{B}}T} = -\frac{1}{2} \int \sum_{i,j} \delta\rho_i(\mathbf{r}) C_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (8.2)$$

Für die Komponente  $i$  bezeichnet dabei  $\rho_i$  die Dichte und  $\rho_{\ell i}$  die Referenzdichte in der Flüssigphase bei Koexistenz.  $\delta\rho_i := \rho_i - \rho_{\ell i}$  ist der Dichteunterschied.

**Definition 8.1.** Um Ähnlichkeit zum Phasenfeldmodell zu erreichen, werden

- (i) die totale Massendichte  $\rho := \sum_i \rho_i$ ,
- (ii) die totale Referenzmassendichte  $\rho_{\ell} := \sum_i \rho_{\ell i}$ ,
- (iii) die Konzentrationen  $c_i := \frac{\rho_i}{\rho}$ ,
- (iv) die korrespondierende Referenzkonzentration  $c_{\ell i} := \frac{\rho_{\ell i}}{\rho_{\ell}}$ ,
- (v) die dimensionslose Massendichte  $n := \frac{\rho - \rho_{\ell}}{\rho_{\ell}}$

eingeführt.

**Lemma 8.2.** Mit den Definitionen 8.1 folgt die Bedingung  $\sum_i c_i = 1$ .

*Beweis.* Folgt direkt aus den Definitionen 8.1(i) und (iii). □

Die Konzentrationen sind auf  $0 \leq c_i \leq 1$  eingeschränkt, dabei bedeutet 0, dass die Komponente nicht vorhanden ist und 1 bedeutet, dass nur die Komponente  $i$  vorhanden ist.

**Definition 8.3.** Es bezeichnet

$$\mathcal{C}_n^{\Delta} := \left\{ \mathbf{c} \in \mathbb{R}^n \mid 0 \leq c_i \leq 1 \text{ und } \sum_{i=0}^{n+1} c_i = 1 \right\}$$

das  $n - 1$ -Standardsimplex, die Menge aller gültigen Konzentrationsvektoren  $\mathbf{c}$ . Es wird kurz  $\mathcal{C}^{\Delta}$  geschrieben, wenn die Dimension klar ist. Eine ausführliche Betrachtung befindet sich in Anhang A.

Für (8.1) ergibt sich mit den Definitionen 8.1

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta F_{\text{id}}}{k_{\text{B}}T} &= \sum_i \rho_i \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_{\ell i}}\right) - \delta\rho_i \\
 &= \sum_i \rho_i \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_{\ell i}} \frac{\rho}{\rho} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}}\right) - (\rho_i - \rho_{\ell i}) \\
 &= \sum_i \rho_i \left( \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\ell}}\right) + \ln\left(\frac{\rho_i \rho_{\ell}}{\rho_{\ell i} \rho}\right) \right) - \rho + \rho_{\ell} \\
 &= \rho \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\ell}}\right) - \rho + \rho_{\ell} + \sum_i \rho_i \ln\left(\frac{\rho_i \rho_{\ell}}{\rho_{\ell i} \rho}\right) \\
 &= \rho_{\ell} \left( \frac{\rho}{\rho_{\ell}} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\ell}}\right) - \frac{\rho}{\rho_{\ell}} + 1 + \frac{\rho}{\rho_{\ell}} \sum_i \frac{\rho_i}{\rho} \ln\left(\frac{\rho_i \rho_{\ell}}{\rho_{\ell i} \rho}\right) \right) \\
 &= \rho_{\ell} \left( (n+1) \ln(n+1) - n + (n+1) \sum_i c_i \ln\left(\frac{c_i}{c_{\ell i}}\right) \right).
 \end{aligned}$$

**Definition 8.4** (Ideale Mischungsentropiedichte).

$$\Delta F_{\text{mix}}(\mathbf{c}) := \sum_i c_i \ln\left(\frac{c_i}{c_{\ell i}}\right).$$

Mit der Taylor-Entwicklung für  $\ln(n+1)$  ergibt sich

$$\begin{aligned}
 (n+1) \ln(n+1) - n &= (n+1) \left( n - \frac{n^2}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n^4}{4} + \mathcal{O}(n^5) \right) - n \\
 &= \frac{n^2}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} + \mathcal{O}(n^5).
 \end{aligned}$$

Es genügt die vierte Ordnung, so folgt

$$\frac{\Delta F_{\text{id}}}{k_{\text{B}}T\rho_{\ell}} = \frac{n^2}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} + (n+1)\Delta F_{\text{mix}}. \quad (8.3)$$

Es wird vorausgesetzt, dass die Korrelationsfunktionen  $C_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  isotrop sind, d. h.  $C_2^{ij}$  hängt nur vom Betrag  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  ab und es gilt  $C_2^{ij} = C_2^{ji}$ . Geschrieben als  $C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  oder zur besseren Lesbarkeit auch kurz  $C_2^{ij}$ .

Ein Summand aus (8.2) wird für beliebige  $i, j \in [1, K]$  betrachtet, dabei werden die Definitionen 8.1 benutzt. Zur Abkürzung wird  $\bullet'$  für die Abhängigkeit von  $\mathbf{r}'$  geschrieben

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int \delta\rho_i C_2^{ij} \delta\rho_j' d\mathbf{r}' &= -\frac{1}{2} (\rho_i - \rho_{\ell i}) \int C_2^{ij} (\rho_i' - \rho_{\ell i}') d\mathbf{r}' \\ &= -\frac{1}{2} (\rho_i - \rho_{\ell i}) \int C_2^{ij} c_j' \rho_l (n' + 1) - C_2^{ij} c_{\ell j}' \rho_l d\mathbf{r}' \\ &= -\frac{1}{2} (\rho_i - \rho_{\ell i}) \rho_l \int C_2^{ij} c_j' n' + C_2^{ij} c_j' - C_2^{ij} c_{\ell j}' d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Die Dichte  $n$  ist periodisch mit der Gitterkonstante.  $c_j$  ist hingegen ein weitreichendes Feld. Wie in den Referenzen [30, 66] beschrieben, wird nur eine erste Näherung dieser Beiträge betrachtet, dann kann  $c(\mathbf{r})$  als lokal konstant angesehen werden und es gilt näherungsweise

$$\int C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') c_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \approx c_j(\mathbf{r}) \int C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Für die Substitution von  $\mathbf{t} := \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  und dem Betrag der dazugehörigen Funktionaldeterminante  $|\det(D\mathbf{t})| = (-1)^K$  folgt mit der mehrdimensionalen Substitutionsregel

$$\int C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_{\ell j} d\mathbf{r}' = c_{\ell j} \int C_2^{ij}(\mathbf{t}) d\mathbf{t}.$$

Da es sich um eine lineare Substitution handelt, werden die Integrationsgrenzen hier nicht weiter berücksichtigt. Die Anwendung der Fourier-Transformation liefert

$$c_{\ell j} \int C_2^{ij}(\mathbf{t}) \cdot 1 d\mathbf{t} = c_{\ell j} \int C_2^{ij}(\mathbf{t}) \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} d\mathbf{t} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}} = c_{\ell j} \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{0})$$

mit  $\hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k})$ , der Fourier-Transformierten von  $C_2^{ij}(\mathbf{t})$ .

Zur Abkürzung der Dichte  $\rho_\ell$  wird diese mit  $C_2^{ij}$  zusammengefasst. Dafür wird  $C_2^{ij} := \rho_\ell \hat{C}_2^{ij}$  umdefiniert. Für den Vorfaktor aus (8.4) gilt

$$\rho_i - \rho_{\ell i} = c_i \rho_\ell (n + 1) - c_{\ell i} \rho_\ell = \rho_\ell (c_i (n + 1) - c_{\ell i}).$$

Integration über  $\mathbf{r}$  und wieder als Summe geschrieben liefert die Überschussenergie

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathcal{F}_{\text{ex}}}{k_{\text{B}} T \rho_{\ell}} = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int (c_i n + c_i - c_{\ell i}) c_j \int C_2^{ij} n' \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r} \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int (c_i n + c_i - c_{\ell i}) \int C_2^{ij} c'_j \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r} \\ & +\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int (c_i n + c_i - c_{\ell i}) c_{\ell j} \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{0}) \, d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Die Referenzen [67–70] zeigen, dass alle Terme in (8.5) mit linearen  $n$  bzw.  $n'$  verschwinden. Für den Term mit der Koppelung von  $c_i$  und  $c_j$  mit  $C_2^{ij}$  aus (8.5) für beliebige  $i, j$  ergibt sich

$$\mathcal{A}_{ij} := \int c_i(\mathbf{r}) \int C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_j(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r}. \quad (8.6)$$

Die Korrelationsfunktion kann als inverse Fourier-Transformierten von  $\hat{C}_2^{ij}$  geschrieben werden,

$$C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \, d\mathbf{k} = \int \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \, d\mathbf{k}. \quad (8.7)$$

Einsetzen von (8.7) in (8.6)

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{ij} &= \int c_i(\mathbf{r}) \iint \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \, d\mathbf{k} \, c_j(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r} \\ &= \int c_i(\mathbf{r}) \int \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int c_j(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{r} \\ &= \int c_i(\mathbf{r}) \int \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) \hat{c}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

wobei  $\hat{c}_j$  die Fourier-Transformierte von  $c_j$  ist. Für die langwelligen Grenzwertbetrachtung wird die Korrelationsfunktion in Potenzen von  $k^2$  um  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  entwickelt

$$\mathcal{A}_{ij} = \int c_i(\mathbf{r}) \int \sum_m \frac{1}{m!} k^{2m} \left. \frac{\partial^m \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k})}{\partial (k^2)^m} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}} \hat{c}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{r},$$

nur die ersten beiden Terme bis  $m = 1$  werden behalten

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{ij} \approx & \int c_i(\mathbf{r}) \int \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=0} \hat{c}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} d\mathbf{r} \\ & + \int c_i(\mathbf{r}) \int \mathbf{k}^2 \frac{\partial \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k})}{\partial(\mathbf{k}^2)} \Big|_{\mathbf{k}=0} \hat{c}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (8.8)$$

und definieren

$$\gamma_{ij} := \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=0}, \quad \kappa_{ij} := \frac{\partial \hat{C}_2^{ij}(\mathbf{k})}{\partial(\mathbf{k}^2)} \Big|_{\mathbf{k}=0}.$$

Anwenden der inversen Fourier-Transformationen in (8.8) führt zu

$$\mathcal{A}_{ij} = \gamma_{ij} \int c_i(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \kappa_{ij} \int c_i(\mathbf{r}) (-\nabla^2) c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Mit dem Gaußschen Integralsatz gilt für das zweite Integral

$$- \int_{\Omega} c_i(\mathbf{r}) \nabla \cdot \nabla c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int_{\delta\Omega} c_i(\mathbf{r}) \nabla c_j(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\Omega} \nabla c_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

dabei ist  $\mathbf{n}$  ein äußeres Normaleneinheitsfeld und  $\delta\Omega$  der Rand von  $\Omega$ . Das Integral über den Rand verschwindet für periodische Gebiete, andernfalls kann  $\Omega$  groß genug gewählt werden. So folgt weiter

$$\mathcal{A}_{ij} = \gamma_{ij} \int c_i(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \kappa_{ij} \int \nabla c_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (8.9)$$

Analog dazu lässt sich der Term mit der Koppelung von  $c_{\ell i}$  und  $c_j$  mit  $C_2^{ij}$  aus (8.5) für beliebige  $i, j$  vereinfachen

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_{ij} &:= \int c_{\ell i}(\mathbf{r}) \int C_2^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &\approx \gamma_{ij} \int c_{\ell i}(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \kappa_{ij} \int \nabla c_{\ell i}(\mathbf{r}) \cdot \nabla c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

unter der Berücksichtigung, dass  $c_{\ell i}$  konstant ist, folgt

$$= \gamma_{ij} \int c_{\ell i} c_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (8.10)$$

Mit der Definition von  $\gamma_{ij}$  hat  $\mathcal{B}_{ij}$  die gleiche Form wie der letzte Term in (8.5). Einsetzen von (8.9) und (8.10), die Vereinfachungen von  $\mathcal{A}_{ij}$  und  $\mathcal{B}_{ij}$ , in (8.5) liefert

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta \mathcal{F}_{\text{ex}}}{k_{\text{B}} T \rho_{\ell}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int n c_i c_j \int C_2^{ij} n' \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \kappa_{ij} \int \nabla c_i \cdot \nabla c_j \, d\mathbf{r} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \left( -(c_i n + c_i - c_{\ell i}) c_{\ell j} - c_{\ell i} c_j + c_i c_j \right) \gamma_{ij} \, d\mathbf{r} \\
 &= \int -\frac{1}{2} n \int \sum_{i,j} c_i c_j C_2^{ij} n' \, d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \kappa_{ij} \nabla c_i \cdot \nabla c_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Gamma_{ij} \gamma_{ij} \, d\mathbf{r},
 \end{aligned} \tag{8.11}$$

mit  $\Gamma_{ij} := -(c_i n + c_i - c_{\ell i}) c_{\ell j} - c_{\ell i} c_j + c_i c_j$ .

Die ideale Energie (8.3) und die Überschussenergie (8.11) werden zusammengefasst

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} &= \int \frac{n^2}{2} - \eta \frac{n^3}{6} + \chi \frac{n^4}{12} + \omega(n+1) \Delta F_{\text{mix}} \\
 &\quad - \frac{1}{2} n \int \sum_{i,j} c_i c_j C_2^{ij} n' \, d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \kappa_{ij} \nabla c_i \cdot \nabla c_j \, d\mathbf{r},
 \end{aligned} \tag{8.12}$$

wobei hier die Konstanten  $\eta$ ,  $\chi$  und  $\omega$  eingeführt werden. Diese sind formal gleich eins, können jedoch dazu verwendet werden zusätzliche Freiheitsgrade in das Modell zu bringen. Der letzte Term in (8.11) wird zur Vereinfachung mit der idealen Mischungsentropiedichte  $\Delta F_{\text{mix}}$ , durch Anpassung von  $\omega$ , wie von Huang et al. [70] gezeigt, kombiniert. Die skalierte freie Energie wird als  $\mathcal{F} := \Delta \mathcal{F} / (k_{\text{B}} T \rho_{\ell})$  definiert.

**Bemerkung 8.5.** Für  $\mathbf{c} \in \mathcal{C}^{\Lambda}$  mit  $c_1 = 1$  folgt aus (8.12)

$$\mathcal{F} = \int \frac{n^2}{2} - \eta \frac{n^3}{6} + \chi \frac{n^4}{12} - \frac{1}{2} n \int C_2^{ij} n' \, d\mathbf{r}' \, d\mathbf{r},$$

das reine PFC-Modell.

## 8.1. Effektive Korrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktionen in (8.12) beschränken sich auf den Term

$$\int \sum_{i,j} c_i c_j C_2^{ij} n' dr'.$$

Hierbei werden die paarweisen Korrelationsfunktionen  $C_2^{ij}$  mit  $c_i c_j$  gewichtet. Korrelationen höherer Ordnung wurden von Beginn an vernachlässigt, so tauchen die Terme  $c_i c_j c_k C_3^{ijk}$  usw. nicht auf. Die Korrelationsfunktionen für Reinstoffe ( $C_2^{ii}$ ) sind wesentlich einfacher als die Kreuzkorrelationen ( $C_2^{ij}$ ,  $i \neq j$ ), so wird eine effektive Korrelationsfunktion  $C_{\text{eff}}$  definiert.

**Definition 8.6.**  $C_{\text{eff}}$  bezeichnet die *effektive Korrelationsfunktion*, die mit den Konzentrationen  $c_i$  aus den Korrelationsfunktionen für Reinstoffe interpoliert wird. Seien zusätzlich  $h_i(\mathbf{c})$  Interpolationsfunktionen, damit  $C_{\text{eff}}$  stetige Ableitungen besitzt. Es wird

$$C_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') := \sum_i h_i(\mathbf{c}) C_2^{ii}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

geschrieben.

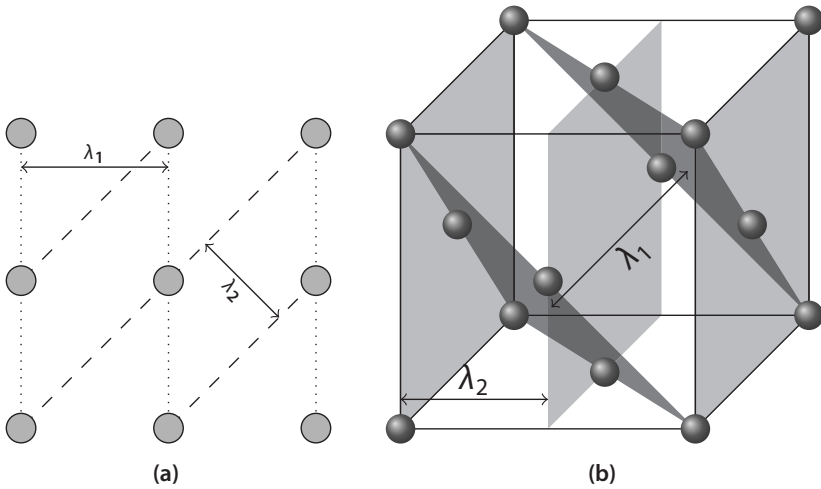
Die Korrelationsfunktionen werden direkt im Fourier-Raum definiert. Für jede Familie von symmetrisch äquivalenten Kristallebenen gibt es einen Peak, wie von Greenwood et al. [71] definiert

$$\hat{C}_{2,j}^{ii}(\mathbf{k}) := e^{-\frac{\sigma^2}{\sigma_{M_{ij}}^2}} e^{-\frac{(|\mathbf{k}| - k_{ij})^2}{2\alpha_{ij}^2}}. \quad (8.13)$$

Die ersten beiden Ebenen in einem quadratischen 2D-Gitter sind die Familien  $\{10\}$  und  $\{11\}$ , wie in Abbildung 8.1(a) dargestellt, mit den Abständen  $\lambda_1 = a$ , dem Abstand der  $\{10\}$ -Ebenen und  $\lambda_2 = a/\sqrt{2}$ , dem Abstand der  $\{11\}$ -Ebenen. Für das fcc-Gitter sind die ersten Ebenen  $\{111\}$  und  $\{200\}$  mit den Abständen  $\lambda_1 = a/\sqrt{3}$  und  $\lambda_2 = a/2$ , siehe Abbildung 8.1(b).

Die erste Exponentialfunktion in (8.13) ist ein Debye-Waller-Faktor, der die effektive Temperatur  $\sigma$  setzt.  $\sigma_{M_{ij}}$  ist eine effektive Übergangstemperatur, die die Effekte der Kristallebene beschreibt. Greenwood et al. [72] benutzen

$$\sigma_{M_{ij}}^2 = \frac{2\rho_j \beta_j}{k_{ij}^2}.$$



**Abbildung 8.1.:** (a) Die Kristallebenen im einfach quadratischen Gitter, gepunktet (10) und gestrichelt ( $\bar{1}1$ ), mit den Ebenenabständen  $\lambda_1 = a$  und  $\lambda_2 = a/\sqrt{2}$ . (b) Im fcc-Gitter sind die ersten Ebenen (111) dunkelgrau und (200) hellgrau, mit den Ebenenabständen  $\lambda_1 = a/\sqrt{3}$  und  $\lambda_2 = a/2$ .

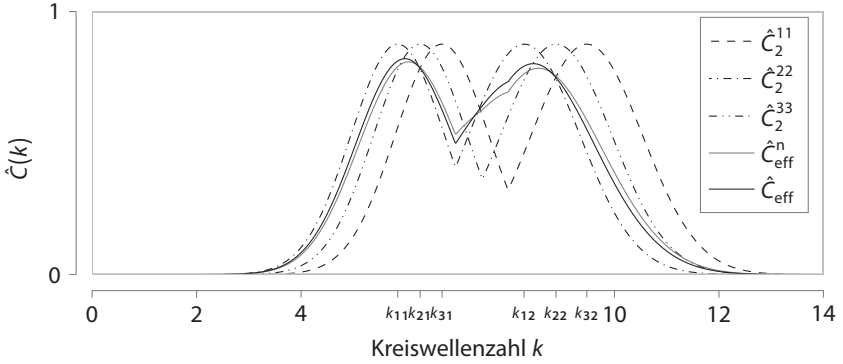
Dabei bezeichnet  $\rho_j$ , die Atomdichte,  $\beta_j$ , die Anzahl der symmetrischen Ebenen und  $k_{ij} = 2\pi/\lambda_{ij}$  den reziproken Gitterabstand der  $j$ -ten Ebene und  $i$ -ten Komponente. Nach Abbildung 8.1 ist  $\beta_{\{10\}} = \beta_{\{11\}} = 4$  und  $\beta_{\{111\}} = 8$ ,  $\beta_{\{200\}} = 6$ . Für die Atomdichte der einzelnen Ebenen in zwei- und dreidimensionalen Gittern ergibt sich mit  $a = 1$

$$\rho_{\{10\}} = \frac{2 \cdot \frac{1}{2}}{a} = 1, \quad \rho_{\{11\}} = \frac{2 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \rho_{\{111\}} = \frac{4}{\sqrt{3}}, \quad \rho_{\{200\}} = 2.$$

Dies sind zugleich die ersten beiden Atomenebenen mit den dichtesten Atompackungen.

Die zweite Exponentialfunktion ist eine Gaußsche Glockenkurve mit der Varianz  $\alpha_{ij}^2$  und einem Peak an der Position  $k_{ij}$ . Also ein geglätteter  $\delta$ -Peak an der Stelle  $k_{ij}$ . Die  $\alpha_{ij}$  setzen die elastische Energie und die Oberflächenenergie sowie die anisotropischen Eigenschaften, wie Greenwood et al. [71] zeigten.





**Abbildung 8.2.:** Die gestrichelten Linien zeigen die paarweisen Korrelationsfunktionen mit Peaks bei den Kreiswellenzahlen  $k_{11} = 81\pi/38$ ,  $k_{21} = 54\pi/29$ ,  $k_{31} = 2\pi$  und  $k_{i2} = \sqrt{2}k_{i1}$  für die gewählten Werte  $\sigma_{Mij} = 0.55$ ,  $a_{i1} = 0.8$  und  $a_{i2} = \sqrt{2}a_{i1} \forall i$ . Die graue Linie zeigt für die Konzentrationen  $\mathbf{c} = (0.3, 0.6, 0.1)$  die effektive Korrelationsfunktion  $\hat{C}_{eff}$  interpoliert mit (A.4) und die schwarze Linie zeigt die Interpolation mit (A.5).

Für jede Familie von Kristallebenen kommt ein Peak zur Korrelationsfunktion, die für den Stoff  $i$  die Einhüllende all dieser Peaks ist,

$$\hat{C}_2^{ii}(\mathbf{k}) := \max_j \hat{C}_{2,j}^{ii}(\mathbf{k}). \quad (8.14)$$

Abbildung 8.2 zeigt die später in Abschnitt 8.6 verwendeten Korrelationsfunktionen  $\hat{C}_2^{ii}(k)$  im Fourier-Raum. Zusätzlich werden die interpolierten, effektiven Korrelationsfunktionen  $\hat{C}_{eff}$  für  $\mathbf{c} = (0.3, 0.6, 0.1)$  berechnet. Die Interpolationsfunktionen werden in Anhang A ausführlich behandelt. Gezeigt wird die Interpolationsfunktion (A.4),

$$h_i(\mathbf{c}) = 3c_i^2 - 2c_i^3 + 2c_1c_2c_3,$$

die von Ofori-Opoku et al. [47] verwendet wird und die Interpolationsfunktion (A.5) mit  $m = 2$ ,

$$h_i(\mathbf{c}) = \frac{c_i^2}{\sum_{j=1}^n c_j^2},$$

die im Folgenden als Interpolationsfunktion verwendet wird, da diese alle geforderten Eigenschaften aus Anhang A erfüllt.

## 8.2. Dynamik der mehrkomponentigen Phasenfeldmethode

Das erste Fick'sche Gesetz der Diffusion besagt für ideale Lösungen oder Mischungen

$$\mathbf{j}_c = -D\nabla c,$$

dabei ist  $\mathbf{j}_c$  der Diffusionsfluss,  $D$  der Diffusionskoeffizient und der Konzentrationsgradient ist die treibende Kraft.

Im Gegensatz dazu ist die treibende Kraft in chemischen Systemen der Gradient des chemischen Potentials  $\mu$ . Das Fick'sche Gesetz wird damit zu:

$$\mathbf{j}_c = -\frac{Mc}{RT}\nabla\mu,$$

mit  $M$ , dem Mobilitätskoeffizient,  $R$ , der universellen Gaskonstante und  $T$ , der absoluten Temperatur.

Dabei stehen die Koeffizienten über die Legendre-Transformation in Beziehung

$$\mathbf{j}_c = -D\nabla c = -D\frac{\partial c}{\partial\mu}\nabla\mu.$$

### 8.2.1. Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen

Onsager [73] postulierte, dass auf den Fluss die korrespondierende Kraft und Kreuzkräfte wirken. Durch Superposition wird der resultierende Fluss der  $i$ -ten Komponente zu

$$\mathbf{j}_i = -\sum_j L_{ij}\nabla\mu_j, \quad (8.15)$$

mit  $L_{ii}$  für direkte Transportkoeffizienten und  $L_{ij}$  für  $i \neq j$  Kreuzkoeffizienten, die im Folgenden bestimmt werden.

**Definition 8.7** (Onsager-Koeffizienten). Sei

$$L_{ij} := M_i c_i \left( \delta_{ij} - \frac{M_j c_j}{\sum_k M_k c_k} \right)$$

mit  $M_i$  Diffusionskoeffizienten.

**Lemma 8.8.** Für die Onsager-Koeffizienten gilt

- (i) Symmetrie d. h.  $L_{ij} = L_{ji}$ ,
- (ii)  $\sum_j L_{ij} = \sum_i L_{ij} = 0$ .

*Beweis.* Zu (i), für  $i \neq j$  ist  $-M_i c_i \frac{M_j c_j}{\sum_k M_k c_k} = -M_j c_j \frac{M_i c_i}{\sum_k M_k c_k}$ .

Zu (ii)

$$\sum_j L_{ij} = \sum_j M_i c_i \left( \delta_{ij} - \frac{M_j c_j}{\sum_k M_k c_k} \right) = M_i c_i \left( 1 - \frac{\sum_j M_j c_j}{\sum_k M_k c_k} \right) = 0.$$

$\sum_i L_{ij} = 0$  folgt mit (i). □

Hängen die Flüsse und die wirkenden Kräfte linear voneinander ab, dies gilt für konservative irreversibler Prozesse nah am Gleichgewichtszustand, so gilt Onsagers Reziprozitätsbeziehung, da dort das Konzept der *mikroskopischen Reversibilität* oder des *lokalen Gleichgewichts* gilt. Die mikroskopische Reversibilität wird durch gleich große Kreuzkoeffizienten, also der Symmetrie aus Lemma 8.8, erfüllt.

Der resultierende Fluss (8.15) wird in die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i$$

eingesetzt, so kann Onsagers Aussage als Satz formuliert werden.

**Satz 8.9** (Onsager). Seien  $L_{ij}$  Onsager-Koeffizienten. Dann bleibt die Bedingung  $\sum_i c_i = 1$  in der Evolutionsgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$$

erhalten.

*Beweis.* Zu zeigen ist  $\sum_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ . Mit Lemma 8.8 folgt

$$\sum_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_i -\nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla \mu_j = -\nabla \cdot \sum_j \nabla \mu_j \sum_i L_{ij} = 0. \quad \square$$

Mit dem chemischen Potential  $\mu_j$ , also der Funktionalableitung von  $\mathcal{F}$  nach  $c_j$ ,

$$\mu_j = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c_j} = \omega(n+1) \frac{\delta \Delta F_{\text{mix}}}{\delta c_j} - \frac{1}{2} n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n + \kappa_{jj} \nabla^2 c_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \kappa_{ji} \nabla^2 c_i$$

ergeben sich so die Evolutionsgleichungen der Konzentrationen

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c_j} \\ &= \nabla \cdot \left( \sum_j L_{ij} \nabla \left( \omega(n+1) \frac{\delta \Delta F_{\text{mix}}}{\delta c_j} - \frac{1}{2} n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n + \kappa_j \nabla^2 c_j \right) \right), \end{aligned} \quad (8.16)$$

dabei werden die Kreuzgradiententerme vernachlässigt. Es wird  $\kappa_j := \kappa_{jj}$  gesetzt und die Kurzschreibung der Faltungen benutzt

$$C_{\text{eff}} * n = (C_{\text{eff}} * n)(\mathbf{r}) = \int C_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (8.17)$$

$$n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n = n(\mathbf{r}) \left( \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n \right)(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \int \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (8.18)$$

Die Dichte ist ebenfalls eine Erhaltungsgröße

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( M_n \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} \right) \\ &= \nabla \cdot \left( M_n \nabla \left( n - \eta \frac{n^2}{2} + \chi \frac{n^3}{3} + \omega \Delta F_{\text{mix}} - C_{\text{eff}} * n \right) \right). \end{aligned} \quad (8.19)$$

Da Dichte und Konzentrationen auf unterschiedlichen Längenskalen wirken, wurden die Kreuzkräfte zwischen Dichte und Konzentrationen vernachlässigt.

**Bemerkung 8.10.** Es ist

$$\frac{\delta \Delta F_{\text{mix}}}{\delta c_j} = \ln \left( \frac{c_j}{c_j^0} \right) + 1.$$

## 8.2.2. Operatoraufspaltung

Genau wie im einkomponentigen und binären Fall, werden die Evolutionsgleichungen (8.19) und (8.16) in einen linearen und nicht linearen Teil aufgesplittet. Für die Dichte ist

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2)n$$

mit den Suboperatoren

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 n &= \nabla \cdot \left( M_n \nabla \left( -\eta \frac{n^2}{2} + \chi \frac{n^3}{3} + \omega \Delta F_{\text{mix}} - C_{\text{eff}} * n \right) \right), \\ \mathbf{A}_2 n &= \nabla \cdot M_n \nabla n. \end{aligned}$$

Für die Konzentrationen werden zunächst die chemischen Potentiale in einen linearen und einen nicht linearen Teil aufgeteilt,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c_j} = \underbrace{\omega(n+1) \frac{\delta \Delta F_{\text{mix}}}{\delta c_j} - \frac{1}{2} n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n + \kappa_j \nabla^2 c_j}_{=: c_{\text{nl},j}} \\ &= c_{\text{nl},j} + \kappa_j \nabla^2 c_j. \end{aligned}$$

Die Evolutionsgleichungen formen sich zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla \mu_j \\ &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla (c_{\text{nl},j} + \kappa_j \nabla^2 c_j) \\ &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla c_{\text{nl},j} + L_{ij} \kappa_j \nabla^3 c_j \\ &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla c_{\text{nl},j} + (L_{ij} \kappa_j - S_{ij} + S_{ij}) \nabla^3 c_j \\ &= \nabla \cdot \sum_j L_{ij} \nabla c_{\text{nl},j} + (L_{ij} \kappa_j - S_{ij}) \nabla^3 c_j + S_{ij} \nabla^3 c_j \\ &= \nabla \cdot \underbrace{\sum_j L_{ij} \nabla c_{\text{nl},j} + (L_{ij} \kappa_j - S_{ij}) \nabla^3 c_j}_{=: \mathbf{B}_{i1} \mathbf{c}} + \underbrace{\sum_j S_{ij} \nabla^3 c_j}_{=: \mathbf{B}_{i2} \mathbf{c}} \\ &= (\mathbf{B}_{i1} + \mathbf{B}_{i2}) \mathbf{c}, \end{aligned}$$

wobei  $S_{ij}$  Konstanten sind.

Die Zeitdiskretisierung erfolgt im Fourier-Raum, die zugehörigen Evolutionsgleichungen sind

$$\begin{aligned}\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} &= (\hat{A}_1 + \hat{A}_2) \hat{n}, \\ \frac{\partial \hat{c}_i}{\partial t} &= (\hat{B}_{i1} + \hat{B}_{i2}) \hat{c}_i,\end{aligned}$$

hierbei sind  $\hat{A}_1$ ,  $\hat{A}_2$ ,  $\hat{B}_{i1}$  und  $\hat{B}_{i2}$  die korrespondierenden Operatoren,

$$\begin{aligned}\hat{A}_2 \hat{n} &= -M_n k^2 \hat{n}, \\ \hat{B}_{i2} \hat{c}_i &= \sum_j S_{ij} k^4 \hat{c}_j.\end{aligned}$$

Zunächst werden, in expliziten Zwischenschritten ( $\hat{n}^*$ ,  $\hat{c}_i^*$ ), die nicht linearen Teile gerechnet und anschließend implizit der neue Zeitschritt berechnet

$$\begin{aligned}\hat{n}^* &= \hat{n}^t + \Delta t \hat{A}_1 \hat{n}^t, \\ \hat{n}^{t+\Delta t} &= \hat{n}^* + \Delta t \hat{A}_2 \hat{n}^{t+\Delta t}, \\ \hat{c}_i^* &= \hat{c}_i^t + \Delta t \hat{B}_{i1} \hat{c}_i^t, \\ \hat{c}_i^{t+\Delta t} &= \hat{c}_i^* + \Delta t \hat{B}_{i2} \hat{c}_i^{t+\Delta t} \\ &= \hat{c}_i^* + \sum_j \Delta t S_{ij} \hat{c}_j^{t+\Delta t}.\end{aligned}$$

Der implizite Teil für das Dichtefeld lässt sich auflösen zu

$$\hat{n}^{t+\Delta t} = \hat{n}^* / (1 - \Delta t \hat{A}_2).$$

Für die Konzentrationsfelder bekommt man das lineare Gleichungssystem

$$A \hat{c}^{t+\Delta t} = \hat{c}^*,$$

mit der Matrix

$$A = (\delta_{ij} - \Delta t S_{ij} k^4)_{ij}.$$

**Definition 8.11.** Das *Betragsmaximum* bezeichnet das Element einer Menge  $M$ , welches vom Betrag das größte ist

$$|M|_{\max} := \begin{cases} \max_{a \in M} a, & \left| \max_{a \in M} a \right| > \left| \min_{a \in M} a \right|, \\ \min_{a \in M} a, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die Konstanten  $S_{ij}$  werden so gewählt, dass der Beitrag von dem  $\nabla^3$ -Term klein gehalten wird und damit der explizite Schritt möglichst stabil ist.

$$S_{ij} := \left| \{L_{ij}(x)\kappa_j \mid x \in \Omega\} \right|_{\max} \quad \forall i, j.$$

### 8.2.3. Fourier-Transformationen

Durch die Benutzung der Fourier-Transformierten kann ein Diskretisierungsterm umgangen werden. Die entstehenden Faltungen bei den nicht linearen Zusammenhängen können durch weitere Hin- und Rücktransformationen umgangen werden.

Zur Erinnerung: Die Korellationsfunktionen haben die Form

$$C_{\text{eff}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \sum_j h_j(\mathbf{c}) C_2^{jj}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

Die Faltungen in (8.17) und (8.18) werden durch die Fourier-Transformationen gelöst

$$\begin{aligned} C_{\text{eff}} * n &= \sum_j h_j(\mathbf{c}) \mathcal{F}^{-1} \left( C_2^{jj} \mathcal{F}(n) \right), \\ n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n &= n \sum_j \frac{\partial h_j(\mathbf{c})}{\partial c_i} \mathcal{F}^{-1} \left( C_2^{jj} \mathcal{F}(n) \right). \end{aligned}$$

Der Operator  $A_1$  wird somit zu

$$A_1 n = -M_n |\mathbf{k}|^2 \mathcal{F} \left( -\eta \frac{n^2}{2} + \chi \frac{n^3}{3} + \omega \sum_j c_j \ln \left( \frac{c_j}{c_j^0} \right) - C_{\text{eff}} * n \right).$$

$B_{i1}$  wird zu

$$B_{i1} \mathbf{c} = i\mathbf{k} \cdot \mathcal{F} \left( \underbrace{\sum_j L_{ij} \mathcal{F}^{-1}(i\mathbf{k} \mathcal{F}(c_{nl,j})) + (L_{ij} \kappa_j - S_{ij}) \mathcal{F}^{-1}(-i\mathbf{k} |\mathbf{k}|^2 \mathcal{F}(c_j))}_{=: \hat{b}_{nl,i}} \right),$$

wobei

$$c_{nl,j} = \omega(n+1) \left( \ln \left( \frac{c_j}{c_j^0} \right) + 1 \right) - \frac{1}{2} n \frac{\delta C_{\text{eff}}}{\delta c_j} * n.$$

## 8.2.4. Stabilität

Der explizite Schritt muss in der Zeitschrittweite begrenzt werden. Der entstehende Fehler sorgt dafür, dass  $\sum_i c_i \neq 1$  wird. So kann das letzte Konzentrationsfeld nicht aus  $c_K = 1 - \sum_i^{K-1} c_i$  berechnet werden, bzw.  $\hat{c}_K = \hat{1} - \sum_i^{K-1} \hat{c}_i$  im Fourier-Raum mit

$$\hat{1} = \delta(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1 & |\mathbf{k}| = 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Der implizite Schritt bleibt stabil, solange der Nenner positiv ist. Um Instabilitäten zu vermeiden, werden Frequenzen, deren Wellenlänge kleiner als der Gitterabstand  $\lambda$  ist, abgeschnitten. Dazu wird ein  $\lambda_{\text{cut}} > \lambda$  gewählt und im Fourier-Raum die Werte auf Null gesetzt falls  $|\mathbf{k}| < 2\pi/\lambda_{\text{cut}}$ . Bei diesem harten Abschneiden treten Überschwingungen auf. Um diese zu vermeiden, gibt es eine Reihe glatter Abschneidefunktionen; für die hier beschriebenen Zwecke genügt die lineare Funktion aus Abschnitt 3.3

$$\theta(|\mathbf{k}|) := \begin{cases} 1, & |\mathbf{k}| \leq k_1, \\ 1 - \frac{(|\mathbf{k}| - k_1)^2}{(k_2 - k_1)^2}, & k_1 < |\mathbf{k}| < k_2, \\ 0, & k_2 \leq |\mathbf{k}|. \end{cases}$$

Die Bedingung  $\sum_j c_j = 1$  muss erfüllt bleiben. Durch das Abschneiden der schnellen Frequenzen kommt es jedoch zu kleinen Abweichungen in der Summe, sodass



alle  $K$  Konzentrationsfelder berechnet werden müssen. Denn der Verzicht auf die Berechnung einer Konzentration führt über die Formel  $c_K = 1 - \sum_{j=1}^{K-1} c_j$  dazu, dass sämtliche Abweichungen der Konzentration  $c_K$  hinzugefügt werden. Damit sich die Abweichungen nicht mit Fortschreiten der Simulation aufaddieren, wird nach jedem Berechnungsschritt dafür gesorgt, dass  $\mathbf{c}$  in  $\mathcal{C}^\Delta$  liegt. Dazu wird  $\mathbf{c}$  normiert. Konzentrationen nahe 0 sind durch den Logarithmus in (8.16) unerwünscht, da diese zu Instabilitäten führen. Es wird eine untere Schranke  $s := 10^{-4}$  für die Konzentrationen eingeführt, Konzentrationen  $< s$  werden auf  $s$  gesetzt. Bei der Normierung von  $\mathbf{c}$  werden so angepasste Konzentrationen nicht geändert.

### 8.2.5. Speicher

Zur Veranschaulichung wird die Speicherbenutzung in Abbildung 8.3 für 2D und in Abbildung 8.4 für 3D dargestellt, die Felder werden nach Definition 3.7 benannt und die Symbole sind aus Abbildung 3.2 bekannt. *Block* bezeichnet dabei den Speicher für jedes Konzentrationsfeld. In den Feldern die mit *Block* bezeichnet sind werden die einzelnen Komponenten von  $\nabla c_j$  und  $\nabla^3 c_j$  gespeichert, daher werden jeweils für 2D zwei Blöcke und für 3D drei Blöcke benötigt. Der gesamt benötigte Speicher für  $d$  Dimensionen und  $K$  Komponenten entspricht  $2 + K(2 + 4d)$  reellen Feldern, dabei wird ein komplexes Feld als zwei reelle Felder angenommen und das Padding wird vernachlässigt. Es werden  $3 + K(4 + 3d)$  Fourier-Transformationen, in den Abbildungen mit  $\mathcal{F}$  und  $\mathcal{F}^{-1}$  bezeichnet, benötigt. Die einzelnen Zwischenrechnungen aus den vorherigen Abschnitten sind an der linken Seite aufgeführt.

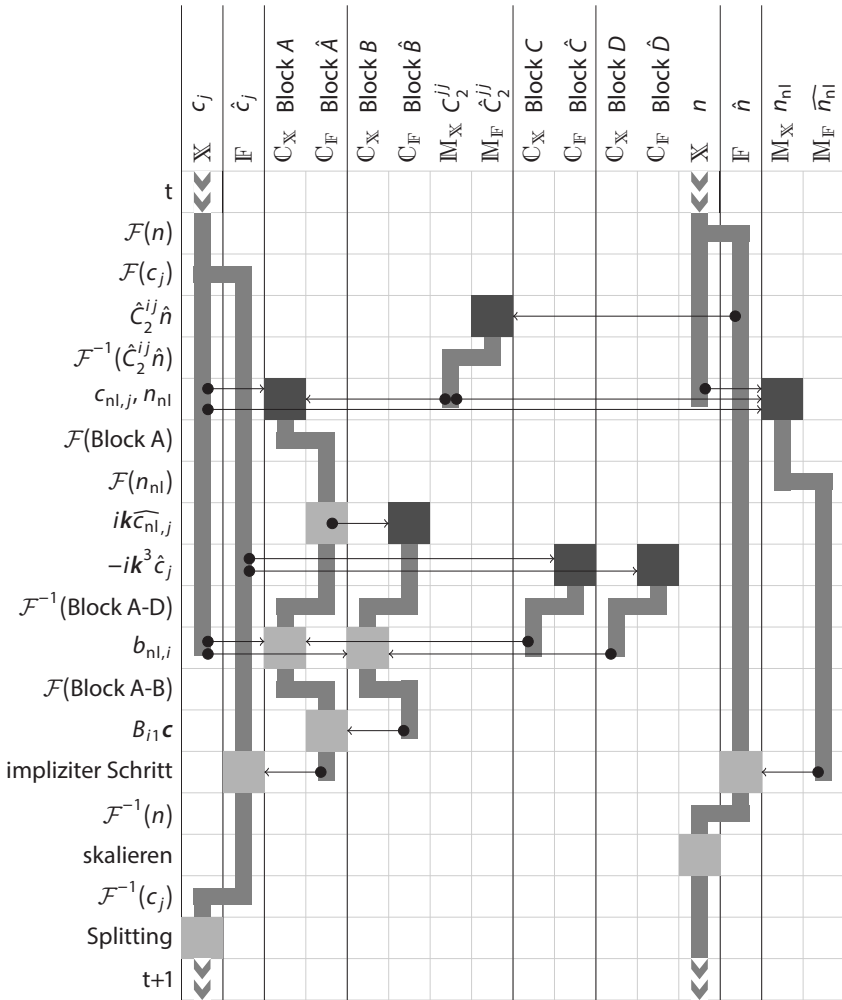
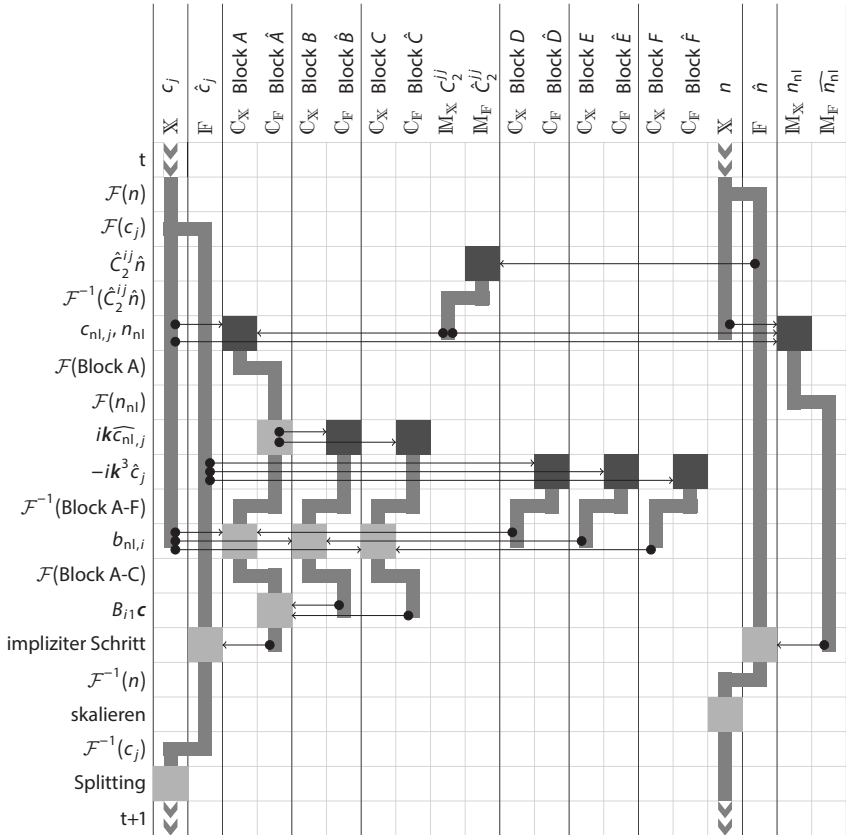


Abbildung 8.3.: Speicherbenutzung und Berechnungsschritte während eines Zeitschrittes für 2D. Siehe Text für eine detaillierte Erklärung.



**Abbildung 8.4.:** Speicherbenutzung und Berechnungsschritte während eines Zeitschrittes für 3D. Siehe Text für eine detaillierte Erklärung.

## 8.3. Analytische Lösung der freien Energie

### 8.3.1. Einkomponentiges PFC-Modell

Die freie Energie einer Elementarzelle für das einfache PFC-Modell (5.14) ist

$$F = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \underbrace{\psi(\mathbf{r})(1 - \nabla^2)^2 \psi(\mathbf{r}) + a_4 \psi(\mathbf{r})^4}_{=: f} \, d\mathbf{r} \quad (8.20)$$

wobei  $V := \int_{\Omega} d\mathbf{r}$  das Volumen von  $\Omega$  ist und zur Skalierung auf eine Elementarzelle dient.

Gesucht wird die Dichte  $\psi(\mathbf{r})$  des perfekten Kristalls, das ist der Kristall, der die minimale freie Energie besitzt.

$f =: f_{\text{corr}} + f_{\text{pot}}$  aus (8.20) wird in einen Korrelationsteil und einen Potentialteil aufgeteilt. Nach Einsetzen der Dichteanproximation (4.2) aus der Modenentwicklung in Abschnitt 4.2

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})$$

ergibt sich für das Potential

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r})^4 &= \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \cdot \sum_k A_k \sum_{\mathbf{k}_k \in \mathbb{K}_k} \exp(iq\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad \cdot \sum_l A_l \sum_{\mathbf{k}_l \in \mathbb{K}_l} \exp(iq\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}) \cdot \sum_m A_m \sum_{\mathbf{k}_m \in \mathbb{K}_m} \exp(iq\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j, \mathbf{k}_k \in \mathbb{K}_k, \mathbf{k}_l \in \mathbb{K}_l, \mathbf{k}_m \in \mathbb{K}_m} \exp(iq(\mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l + \mathbf{k}_m) \cdot \mathbf{r}) \end{aligned}$$

wobei entweder  $\mathbf{v} := (\mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l + \mathbf{k}_m) = 0$  gilt oder aber es gibt ein  $\mathbf{v}' := (\mathbf{k}'_j + \mathbf{k}'_k + \mathbf{k}'_l + \mathbf{k}'_m)$  mit  $\mathbf{k}'_j, \mathbf{k}'_k, \mathbf{k}'_l, \mathbf{k}'_m$  aus den gleichen Schalen  $\mathbb{K}_j$ , so dass  $\mathbf{v} = -\mathbf{v}'$  und damit  $\exp(iq\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}) + \exp(iq\mathbf{v}' \cdot \mathbf{r}) = 0 \, \forall \, \mathbf{r}$ . So kann die innere Summe durch die Anzahl der auftretenden Paarungen  $N_{jklm} \in \mathbb{N}$  ersetzt werden. Es ist dann

$$\psi(\mathbf{r})^4 = \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m N_{jklm}.$$

Damit folgt aus (8.20)

$$\begin{aligned}
 F_{\text{pot}} &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} a_4 \psi(\mathbf{r})^4 \, d\mathbf{r} \\
 &= a_4 \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m N_{jklm} \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \\
 &= a_4 \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m N_{jklm}.
 \end{aligned} \tag{8.21}$$

Für den Korrelationsteil wird  $\nabla^2$  und  $\nabla^4$  von (4.2) berechnet

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= - \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} q^2 |\mathbf{k}_j|^2 \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}), \\
 \nabla^4 \psi(\mathbf{r}) &= \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} q^4 |\mathbf{k}_j|^4 \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})
 \end{aligned}$$

und dies in den Korrelationsteil von (8.20) eingesetzt.

$$\begin{aligned}
 F_{\text{corr}} &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \cdot \sum_l A_l \sum_{\mathbf{k}_l \in \mathbb{K}_l} (1 - q^2 |\mathbf{k}_l|^2)^2 \exp(iq\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sum_{j,l} A_j A_l \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j, \mathbf{k}_l \in \mathbb{K}_l} (1 - q^2 |\mathbf{k}_l|^2)^2 \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \cdot \exp(iq\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.
 \end{aligned}$$

Analog zu oben ist entweder  $\mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l = 0$  oder es gibt den negativen Beitrag, so dass sich die Exponentialfunktionen aufheben. Insbesondere gilt  $\mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l = 0$  nur für  $\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_l$  aus denselben Schalen. Es folgt

$$\begin{aligned}
 F_{\text{corr}} &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sum_j A_j^2 (1 - q^2 |\mathbf{k}_j|^2)^2 N_j \, d\mathbf{r} \\
 &= \sum_j A_j^2 (1 - q^2 |\mathbf{k}_j|^2)^2 N_j,
 \end{aligned} \tag{8.22}$$

wobei  $|\mathbf{k}_j|$  die Länge eines Vektors aus  $\mathbb{K}_j$  ist und  $N_j \in \mathbb{N}$  ist die Anzahl der Vektoren in  $\mathbb{K}_j$ .

Zusammenfassend ergibt sich so für (8.20) die freie Energie in Abhängigkeit von  $q$  und  $\mathbf{A} = (A_0, A_1, A_2, \dots)$

$$F(q, \mathbf{A}) = \sum_j A_j^2 \left(1 - q^2 |\mathbf{k}_j|^2\right)^2 N_j + a_4 \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m N_{jklm}.$$

Diese Approximation der freien Energie lässt sich analytisch berechnen. Bevor der minimale reziproke Gitterabstand  $q_{\min}$  und die Amplituden  $\mathbf{A}_{\min}$  bestimmt werden, für die die freie Energie minimal ist, betrachtet man die Approximation der freien Energie für das multikomponentige PFC-Metode.

### 8.3.2. Multikomponentiges PFC-Modell

Die freie Energie des multikomponentigen PFC-Modells (8.12) für konstante Konzentrationen  $\mathbf{c}$  wird erneut in einen Potential- und Korrelationsteil aufgeteilt

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \frac{n^2}{2} - \eta \frac{n^3}{6} + \chi \frac{n^4}{12} + \omega \Delta F_{\text{mix}}(n+1) \\ &\quad - \frac{1}{2} n \int C_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n' d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_j \kappa_j |\nabla c_j|^2 d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \underbrace{\frac{n^2}{2} - \eta \frac{n^3}{6} + \chi \frac{n^4}{12} + \omega \Delta F_{\text{mix}}(n+1)}_{=: f_{\text{pot}}} \\ &\quad - \underbrace{\frac{1}{2} n \int C_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n' d\mathbf{r}' d\mathbf{r}}_{=: f_{\text{corr}}}. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Es ist

$$\frac{1}{V} \int_V n d\mathbf{r} = \sum_j A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} = A_0,$$

da es für  $j > 0$  zu jedem  $\mathbf{k} \in \mathbb{K}_j$  ein  $\mathbf{k}' \in \mathbb{K}_j$  mit  $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$  gibt und so  $\exp(iq\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \exp(iq\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) = 0 \forall \mathbf{r}$ .

Für  $n^2$  und  $n^4$  wurde dies in (8.22) und (8.21) gezeigt. Analog dazu ergibt sich für  $n^3$

$$\frac{1}{V} \int_V n^3 d\mathbf{r} = \sum_{j,k,l} A_j A_k A_l N_{jkl},$$

mit  $N_{jkl} \in \mathbb{N}$ .

Der Korrelationsstil wird numerisch berechnet, dazu wird eine Elementarzelle durch endlich ( $N$ ) viele Moden

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^N A_j \sum_{\mathbf{k}_j \in \mathbb{K}_j} \exp(iq\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}) \quad (8.24)$$

approximiert. Durch Fourier-Transformationen wird die Faltung umgangen und numerisch integriert

$$F_{\text{corr}} := \frac{1}{V} \int_{\Omega} n \cdot C_{\text{eff}} * n \, d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} n \mathcal{F}^{-1}(\hat{C}_{\text{eff}} \cdot \mathcal{F}(n)) \, d\mathbf{r}.$$

Die freie Energie (8.23), in Abhängigkeit von  $q$  und  $\mathbf{A}$ , lautet

$$\begin{aligned} F(q, \mathbf{A}, \mathbf{c}) &= \frac{1}{2} \sum_j A_j^2 N_j - \frac{\eta}{6} \sum_{j,k,l} A_j A_k A_l N_{jkl} \\ &+ \frac{\chi}{12} \sum_{j,k,l,m} A_j A_k A_l A_m N_{jklm} + \omega \Delta F_{\text{mix}}(A_0 + 1) - \frac{1}{2} F_{\text{corr}}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

## 8.4. Berechnung von ternären Phasendiagrammen

Sei  $\mathcal{C}^\Delta := \Delta^n$ , hier  $n = 3$ , der Simplex der Konzentrationen. Zur Erstellung eines ternären Phasendiagramms wird die freie Energie in Abhängigkeit von  $\mathbf{c} \in \mathcal{C}^\Delta$  der einzelnen Phasen benötigt.

Die Flüssigphase besitzt konstante Dichte, sodass  $A_j = 0 \, \forall j > 0$ . Damit wird (8.24) zu  $n(\mathbf{r}) = A_0$ . Insbesondere ist die mittlere Dichte hier  $A_0 = 0$ . Einsetzen in (8.25) liefert

$$F_\ell(q, \mathbf{A}, \mathbf{c}) = F_\ell(\mathbf{c}) = \omega \Delta F_{\text{mix}},$$

welches in Abbildung 8.8 gezeigt ist.

Die einzelnen Festphasen sind nicht direkt aus dem Dichtefeld oder den Konzentrationsfeldern bestimmbar. Die freie Energie  $F_s(\mathbf{c})$  der verschiedenen Festphasen kann jedoch auf dem Simplex  $\mathcal{C}^\Delta$  bestimmt werden und daraus können dann, wie

in Abschnitt 8.5 beschrieben wird, Phasendiagramme für verschiedene Temperaturen berechnet werden.

Die Berechnung von  $F_s(\mathbf{c})$  kann numerisch oder approximativ erfolgen. In der numerischen Variante wird eine Einheitszelle des Kristall simuliert und dessen freie Energie numerisch integriert. Oder die approximative freie Energie (8.25) wird für  $N$  Schalen in  $q$  und  $A$  minimiert. Zunächst wird die numerische Lösung beschrieben.

### 8.4.1. Minimierung der freien Energie

Der Kristall, der zu gegebenen Konzentrationen  $c$  die minimale freie Energie besitzt, wird als *perfekter Kristall* bezeichnet. Der perfekte Kristall ist spannungsfrei, auf ihn wirken insbesondere keine äußeren Zug- oder Druckbelastungen, die durch die periodische Randbedingung unumgänglich sind, wenn das Simulationsgebiet nicht ein ganzzahliges Vielfaches des Kristallgitters ist.

Zur Berechnung der freien Energie genügt die Simulation einer Elementarzelle. Als initiale Dichte wird  $\psi_{1\text{-mode}}^{sc}(\mathbf{r})$  (4.3) mit der mittleren Dichte  $A_0 = 0$  in ein Simulationsgebiet der Größe  $16 \times 16$  gesetzt. Damit der Kristall ohne Zug- und Druckbelastung gesetzt wird, wird der Gitterabstand  $\Delta x = a/16$  mit  $a = 2\pi/q$  gewählt. Die freie Energie einer Dichteverteilung kann durch numerische Integration von (8.23) bestimmt werden. Die Simulationen der Evolutionsgleichung (8.19) werden bis zum Erreichen der *konvergierten Dichte* ausgeführt. Dabei wird die Dichte als konvergiert bezeichnet, wenn die Änderung der freien Energie zwischen zwei Zeitschritten kleiner als eine Konvergenzschranke  $\Delta f = 10^{-7}$  ist. Die freie Energie, berechnet aus der konvergierten Dichte einer Simulation mit der Gitterkonstante  $q$ , wird als  $f(q)$  bezeichnet. Die minimale freie Energie  $f_{\min}$  wird für  $q_{\min}$  erreicht. Bemerkung:  $f(q)$  ist von der Wahl von  $A_1$  unabhängig, solange die Dichte nicht gegen eine konstante Dichte konvergiert, was für zu große bzw. zu kleine  $A_1$  passiert. Es wird  $A_1 = 0.23$  verwendet.

Ein nicht perfekter Kristall würde unter freien Randbedingungen seine Gitterkonstante zu  $q_{\min}$  ändern, sodass der perfekte Kristall entsteht. Die Gitterkonstante kann sich jedoch während der Simulation nicht ändern, sodass der Kristall Zug- oder Druckbelastungen ausgesetzt ist.



Die Minimierung von  $f(q)$  ist gleichbedeutend mit  $f'(q) = 0$ . Dazu wird die zentrale Differenz

$$f'(q) := \frac{f(q + \Delta q) - f(q - \Delta q)}{2\Delta q},$$

benutzt, wobei  $\Delta q = 0.0001$  ist. Zur Nullstellensuche wird der Brent-Algorithmus [74, 75] verwendet, der für eine schnelle Konvergenz zwischen quadratischer Interpolation, linearer Interpolation oder Bisektion entscheidet und ohne Ableitungen auskommt. In jedem Iterationsschritt werden zwei Simulationen  $f(q + \Delta q)$  und  $f(q - \Delta q)$  ausgeführt. Ist  $|f'(q)| < 10^{-6}$ , wird  $q$  als Minimum akzeptiert. Der Brent-Algorithmus terminiert für gewöhnlich nach weniger als 10 – 15 Iterationen, da jedoch konvergierte Simulationen benötigt werden, dauert die Berechnung einer freien Energie einige Minuten. Ein kleinmaschiges Abtasten des  $C^\Delta$  ist damit sehr aufwendig. Daher wird ein effizienterer Algorithmus verwendet, der im nachfolgenden beschrieben wird.

### 8.4.2. Simulierte Abkühlung (simulated annealing)

Um ohne Simulation auszukommen, wird die approximierte freie Energie (8.25) berechnet. Für  $N$  Schalen ist dies ein  $N + 1$ -dimensionales Optimierungsproblem, sodass ein heuristischer Optimierungsalgorithmus basierend auf dem simulated annealing verwendet wird. Die Idee hinter simulated annealing [76, 77] ist, dass wenn bei einer Temperatur  $T_0$  gestartet wird, die Temperatur mit einer monoton fallenden Folge  $(T_i)_i$  verringert wird. Zu gegebener Temperatur  $T$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System die Energie  $E_j$  annimmt durch die Boltzmann-Verteilung

$$P(E_j) = \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

gegeben, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Zusätzlich besagt das Metropolis-Kriterium [2], dass zu gegebener Energie  $E_0$  eines Systems ein Zustand mit der Energie  $E > E_0$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(E) = \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right)$$

angenommen wird. Die Kombination aus beiden Kriterien besagt, dass mit sinkender Temperatur ein Anstieg der Energie unwahrscheinlicher wird und dass kleine Energieanstiege wahrscheinlicher sind als große.

Das simulated annealing hat den Vorteil, dass ein lokales Minimum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder verlassen werden kann, um eine bessere Approximation an das Minimum zu suchen. Der Algorithmus sieht wie folgt aus. Das Problem  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  soll mit dem Definitionsbereich  $D \subset \mathbb{R}^{N+1}$  minimiert werden und  $f$  sei die freie Energie zu gegebenen Konzentrationen  $\mathbf{c}$ . Die Lösung wird mit  $\mathbf{x}_{\text{approx}}$  bezeichnet. Als Startwert wird  $\mathbf{x} \in D$  gewählt. Benutzt wird die reziproke Temperaturfolge  $(\beta_i)_i$  mit  $\beta_0 := 10^4$ ,  $\beta_{t+1} := 10\beta_t$  und es wird an jeder Komponente  $i$  einzeln gewackelt, sodass  $\mathbf{y} \in D \cap B_{\delta_t}^{\infty}(\mathbf{x})$  mit  $y_j = x_j \forall j \in \{1, \dots, N\} \setminus \{i\}$ , wobei  $B_{\delta}^{\infty}(\mathbf{x}) := \{\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n \mid \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_{\infty} \leq \delta\}$  die Umgebung um  $\mathbf{x}$  mit Abstand  $\delta$  bezeichnet. Initial ist  $\delta_0 = 10^{-3}$ . Für  $f(\mathbf{y}) < f(\mathbf{x})$  wird der neue Wert akzeptiert und es wird  $\mathbf{x} := \mathbf{y}$  gesetzt; ist zusätzlich  $f(\mathbf{y}) < f(\mathbf{x}_{\text{approx}})$ , wird die neue approximative Lösung  $\mathbf{x}_{\text{approx}} := \mathbf{y}$  gesetzt. Für  $f(\mathbf{y}) > f(\mathbf{x})$  wird  $\mathbf{y}$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(\text{akzeptieren}) = \exp(-\beta_t(f(\mathbf{y}) - f(\mathbf{x})))$$

akzeptiert. Wenn nach 100 Iterationen keine bessere Lösung  $\mathbf{x}_{\text{approx}}$  gefunden wurde, wird die nächste reziproke Temperatur  $\beta_{t+1}$  benutzt und  $\delta_{t+1} = \delta_t/2$  gesetzt. Der Pseudocode ist in Algorithmus 8.1 aufgelistet.

## Berechnung des Minimums

Nicht bei jedem Versuch wird ein akzeptables Minimum erreicht. Es kommt vor, dass die berechnete freie Energie nah der Liquid freien Energie liegt,  $F_{\text{approx}} \approx F_{\ell}$ . Möglicherweise ist die Abkühlung im Algorithmus zu schnell, die Umgebung in der gesucht wird zu klein oder das Problem zu komplex. Hierfür können gute Parameter aber auch nur heuristisch gefunden werden, wenn sie überhaupt existieren. Bei verschiedenen Versuchen findet der Algorithmus unterschiedliche lokale Minima, sodass auch ein mehrmaliges Ausführen zu einer Verbesserung der Ergebnissen führt. Bei 20 Versuchen liegt das gefundene Minimum häufig akzeptabel niedrig. In Abbildung 8.5 wird diese Methode für verschiedene  $N$ -Moden-Approximationen mit je 20 Versuchen gezeigt. Mit größer werdenden  $N$  wird die approximierte freie Energie geringer, eine Häufung tritt bei  $N = 10$  bis 20 auf. Die Kreuze zeigen die gefundenen Minima für einen Versuch mit 12 Schalen.

```

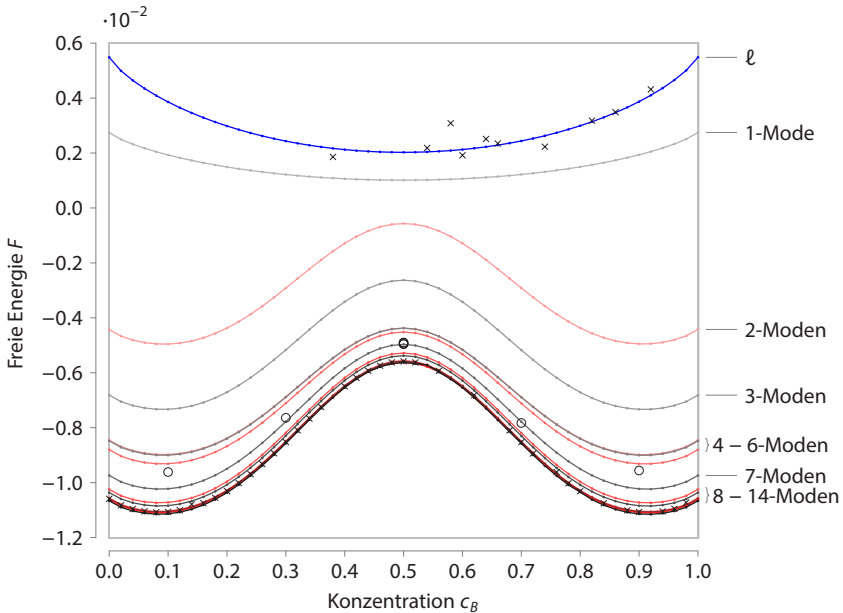
 $x \leftarrow x \in D$ 
 $\beta \leftarrow 10^4$ 
 $\delta \leftarrow 10^{-3}$ 
solange  $\beta < \beta_{max}$  tue
  solange  $c < 100$  tue
     $c \leftarrow c + 1$ 
    für alle Komponenten  $i$  tue
       $y \leftarrow y \in D \cap B_\delta(x)$  mit  $y_j = x_j \forall j \in \{1, \dots, N\} \setminus \{i\}$ 
      wenn  $f(y) > f(x)$  dann // schlechter Wert
        wenn  $\exp(-\beta(f(y) - f(x))) > \text{rnd}()$  dann
           $x \leftarrow y$  // akzeptiere Wert
        sonst wenn  $f(y) > f(x)$  dann // guter Wert
           $x_{approx} \leftarrow y$ 
           $c \leftarrow 0$ 
        sonst
           $x \leftarrow y$ 
      end für
     $\beta \leftarrow 10\beta$ 
     $\delta \leftarrow \delta/2$ 
  end solange

```

**Algorithmus 8.1:** Pseudocode des simulated annealing-Algorithmus.

Einige Minima liegen nah an der guten Approximation, jedoch liegen einige auch auf dem Niveau von  $F_\ell$ . Ein Vergleich mit der Brent-Methode aus Abschnitt 8.4.1 zeigt, dass diese Minimierung schon approximativ mit sechs bis sieben Schalen erreicht wird. Es zeigt sich aber auch, dass eine 2-Moden-Approximation nicht gut genug ist, wie es auch schon in der Referenz [50] für das reine PFC-Modell festgestellt wurde.

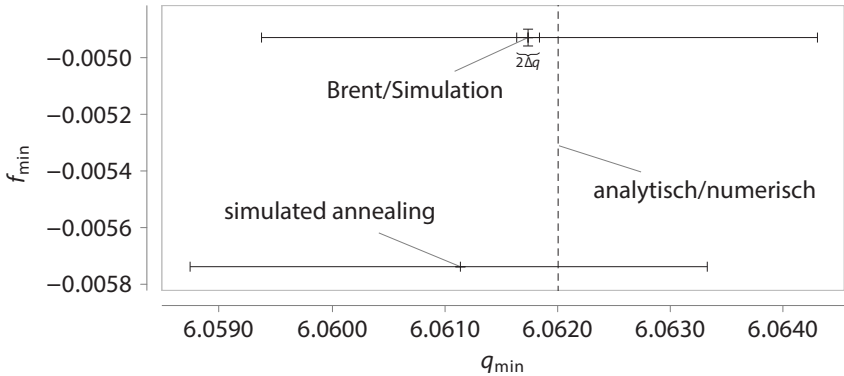
Abbildung 8.6 zeigt die Fehler der verschiedenen Minimierungsmethoden. Hier wird deutlich, dass die freie Energie wesentlich geringeren Schwankungen unterliegt als die reziproke Gitterkonstante. Für die Brent-Methode zeigen die inneren Fehlerbalken den Fehler, der durch die Wahl von  $\Delta q = 0.0001$  verursacht wird. Für die Erreichung konvergierter Energien werden die Simulationen nach Erreichen Konvergenzschranken  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-9}$  gestoppt. Ebenso werden Simulationsgebiete mit Kantenlänge von 16 bzw. 32 Zellen verwendet (vgl. Tabelle 8.1). Die freie Energie, bestimmt mit der Brent-Methode, unterliegt also einigen Ungenauigkeiten, weswegen man gut annehmen kann, dass die wahre freie Energie noch etwas niedriger ist.



**Abbildung 8.5.:** Gezeigt wird die freie Energie für  $c_A = 0$  aus der Approximation für 1 – 14 Schalen für 20 Versuche (Linien) und für 1 Versuch (Kreuze). Im Vergleich dazu wird die Minimierung aus Abschnitt 8.4.1 für  $c_A = 0.01$  als Kreise dargestellt.

Die Laufzeit der Brent-Methode (Tabelle 8.1) ist etwa sechsmal so lang wie mit der Approximation (Tabelle 8.2). Die Berechnung für mehr Schalen dauert länger, insbesondere weil für 20 Schalen zusätzlich auch die Anzahl der Versuche noch erhöht werden muss, um eine gute Approximation zu finden (vgl. Abbildung 8.5). Als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Laufzeit werden 12 Schalen gewählt.

Für  $A = 0$  wird  $F_s$  zu  $F_\ell$ , wodurch die freie Energie des Kristalls nur dort bestimmt werden kann, wo  $F_s < F_\ell$  ist. Damit der Bereich etwas vergrößert werden kann wird eine untere Schranke  $s$  mit  $s < |A_1|$  eingeführt. Höhere Amplituden werden mit  $s < 2^j |A_j|$  beschränkt. Im Algorithmus wird dafür der Definitionsbereich  $D = [-s, s] \times [-s/2, s/2] \times \dots$  angepasst. Dies ist mit der Brent-Methode aus Abschnitt 8.4.1 nicht möglich. Die Wahl von  $s = 0.075$  sorgt dafür, dass  $F_s$  nicht im Bereich  $F_s < F_\ell$  beeinflusst wird, aber trotzdem das Profil der freien Energie auf diesen Bereich erweitert werden kann.



**Abbildung 8.6.:** Fehltoleranzen für  $\mathbf{c} = (0.01, 0.5, 0.49)$  der minimalen freien Energie  $f_{\min}$  und der reziproken Gitterkonstante  $q_{\min}$ , bestimmt mit simulated annealing (5 mal 20 Versuche), Brent-Simulationen ( $16^2$  und  $32^2$  Zellen sowie Konvergenzschranke  $10^{-7}$  und  $10^{-9}$ ) und numerische Lösung des ersten Peaks der Korrelationsfunktion  $C_{\text{eff}}$ .

### 8.4.3. Analytische Lösung

Bei der Betrachtung von (8.25) fällt auf, dass eine Minimierung in  $q$ , die Minimierung von  $F_{\text{corr}}$  bedeutet, insbesondere ist nur  $\hat{C}_{\text{eff}}$  von  $q$  abhängig. Dabei ist  $\hat{C}_{\text{eff}}$  eine Interpolation der einzelnen Korrelationsfunktionen

$$\hat{C}_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^3 h_i(\mathbf{c}) \hat{C}_2^{ii}$$

wobei jede Korrelationsfunktion das Maximum von zwei Peaks ist, wie in (8.14) definiert. In einem reinen Stoff ist  $k_{i1}$  gerade als reziproke Gitterkonstante definiert, sodass sich  $q_{\min}$  durch den ersten Peak definiert. Durch die Interpolation entstehen neue Peaks, wobei die Position vom Anteil der einzelnen Komponenten abhängt. Liegen die ersten Peaks aller Korrelationsfunktionen links der Unstetigkeitsstelle, die durch die Einhüllende entsteht, so beeinflusst der zweite Peak die Position des interpolierten ersten Peaks nicht. Dies ist für dieses Beispiel, wie Abbildung 8.2 zeigt, gegeben. Um  $q_{\min}$  zu finden, genügt es dann das Maximum der Interpolation der ersten Peaks zu berechnen. Da  $\hat{C}_{\text{eff}}$  aus den ersten Peaks eine stetig differenzierbare Funktion ist, kann  $\partial_k \hat{C}_{\text{eff}}(k) = 0$  gelöst werden. Die Lösung für  $\mathbf{c} = (0.01, 0.5, 0.49)$  ist in Abbildung 8.6 als senkrechte Linie eingezeichnet.

**Tabelle 8.1.:** Minimale reziproke Gitterkonstante  $q$  und gemittelte freie Energie  $\bar{f}(q) := (f(q - \Delta q) + f(q + \Delta q))/2$  sowie Iterationsschritte und Laufzeit  $t_r$  der Brent-Methode für verschiedene Konvergenzschranken  $\Gamma$  und Anzahl der Zellen  $N_x$  und  $\mathbf{c} = (0.01, 0.5, 0.49)$ .

$\Gamma$	$N_x$	$q$	$\bar{f}(q)$	Iter.	$t_r$ [s]
$10^{-7}$	16	6.061	$-4.910 \cdot 10^{-3}$	13	226
$10^{-9}$	16	6.062	$-4.959 \cdot 10^{-3}$	15	470
$10^{-7}$	32	6.059	$-4.899 \cdot 10^{-3}$	9	220
$10^{-9}$	32	6.064	$-4.948 \cdot 10^{-3}$	13	527

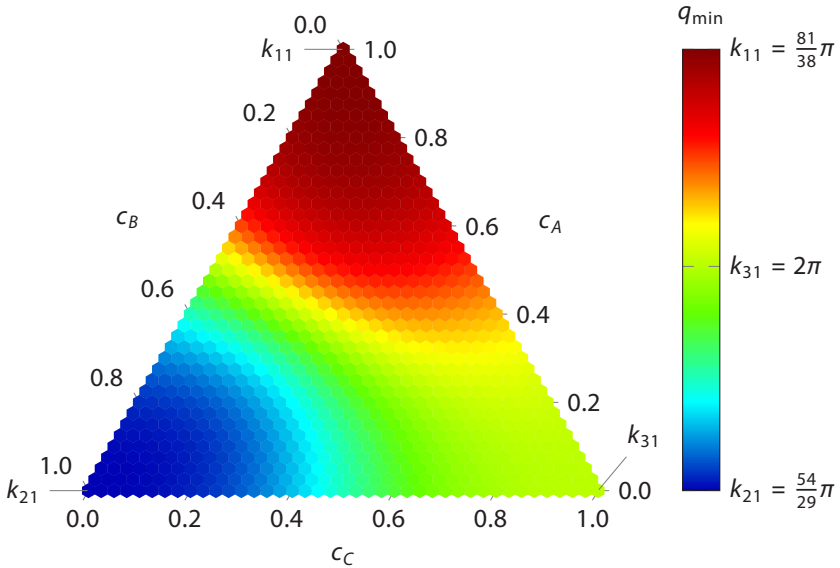
**Tabelle 8.2.:** Minimale reziproke Gitterkonstante  $q$  und freie Energie  $f(q)$  sowie bester (zweitbester) Versuch und Laufzeit  $t_r$  des simulated annealing-Algorithmus für  $\mathbf{c} = (0.01, 0.5, 0.49)$  und  $N = 12$  mit jeweils 20 Versuchen.

$q$	$f(q)$	Versuch	$t_r$ [s]
6.060	$-5.738 \cdot 10^{-3}$	16(9)	37.4
6.061	$-5.738 \cdot 10^{-3}$	18(1)	39.3
6.064	$-5.738 \cdot 10^{-3}$	8(4)	31.3
6.062	$-5.738 \cdot 10^{-3}$	6(3)	33.7
6.059	$-5.738 \cdot 10^{-3}$	12(10)	37.3

Sie liegt im Bereich der Lösungen der beiden anderen Methoden. Das so gelöste  $q_{\min}$  kann als Startwert für die Suche der Amplituden  $A_i$  benutzt werden. Abbildung 8.7 zeigt den Verlauf von  $q_{\min}$  für verschiedene  $\mathbf{c}$ , die Werte in den Ecken des ternären Diagramms entsprechen den ersten Peaks  $k_{i1}$ .

## 8.5. Gemeinsame Ebenenkonstruktion

Für die einzelnen Festphasen wird die freie Energie mittels der oben beschriebenen Verfahren für eine bestimmte effektive Temperatur  $\sigma$  ermittelt. Dazu wird der Simplex  $C^A$  mit einer Schrittweite von 0.02 in  $c_A$ - und  $c_B$ -Richtung abgetastet. An den Ecken des Simplex  $C^A$  ist  $F_s < F_\ell$ , somit bilden in diesen Bereichen die einzelnen Festphasen die stabilen Phasen. Die freien Energieprofile der Festphasen



**Abbildung 8.7.:** Repräsentation von  $q_{\min}$  als Farbwert über die Konzentrationsverteilung  $c$ , von  $k_{21}$  über  $k_{31}$  bis  $k_{11}$ .

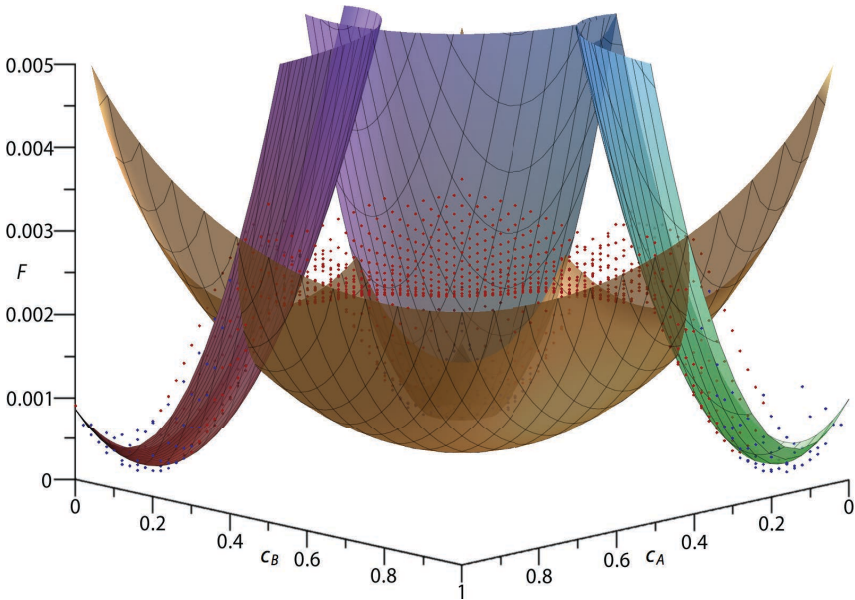
$i$  werden an die Paraboloiden  $W_i(x, y) := a_i(x - u_i)^2 + b_i(y - v_i)^2 + c_i$  gefittet. Abbildung 8.8 zeigt das Potential  $F_\ell$  sowie die berechneten Punkte der  $F_s$ -Potentiale in rot. In dem Bereich der blau markierten Punkte wird  $F_s$  durch  $W_i$  gefittet. Die Paraboloiden  $W_i$  werden im nachfolgenden als freie Energie der Festphase  $i$  benutzt. Sie wurden so gewählt, dass sie im Bereich der Tangentialpunkte der gemeinsamen Ebenen gut übereinstimmen. Zur Ermittlung der Gleichgewichte zwischen Fest- und Flüssigphase, wird die gemeinsamen Ebenen zwischen  $F_\ell$  und  $W_i$  bestimmt. Dazu werden zunächst die chemischen Potentiale in Richtung  $c_A$  und  $c_B$  berechnet

$$\mu_\alpha^s := \frac{\partial F_s(c_A, c_B)}{\partial c_A},$$

$$\mu_\beta^s := \frac{\partial F_s(c_A, c_B)}{\partial c_B},$$

$$\mu_\alpha^\ell := \frac{\partial F_\ell(c_A, c_B)}{\partial c_A},$$

$$\mu_\beta^\ell := \frac{\partial F_\ell(c_A, c_B)}{\partial c_B},$$



**Abbildung 8.8.:** Plot des freien Energiepotentials der Flüssigphase  $F_\ell$  (gold) und des approximierte Potentials an die Festphasen  $F_s$  (rote Punkte) mit den Paraboloiden  $W_i$  der Festphasen  $F_i$  gefittet über die blau markierten Punkte in den Simplexecken. Es wird die kartesische Projektion von  $C^\Delta$  illustriert.

dabei bezeichnet  $\bullet_\alpha$  die  $c_A$ -Richtung und  $\bullet_\beta$  die  $c_B$ -Richtung sowie  $\bullet^s$  die Festphase und  $\bullet^\ell$  die Flüssigphase.

Die Gleichgewichtsebenen haben dieselben Steigungen im Gleichgewichtspunkt der Festphase  $\mathbf{c}^s = (c_A^s, c_B^s, c_C^s)$  und der Flüssigphase  $\mathbf{c}^\ell = (c_A^\ell, c_B^\ell, c_C^\ell)$ , d. h.

$$\mu_\alpha^s(c_A^s, c_B^s) = \mu_\alpha^\ell(c_A^\ell, c_B^\ell), \quad \mu_\beta^s(c_A^s, c_B^s) = \mu_\beta^\ell(c_A^\ell, c_B^\ell).$$

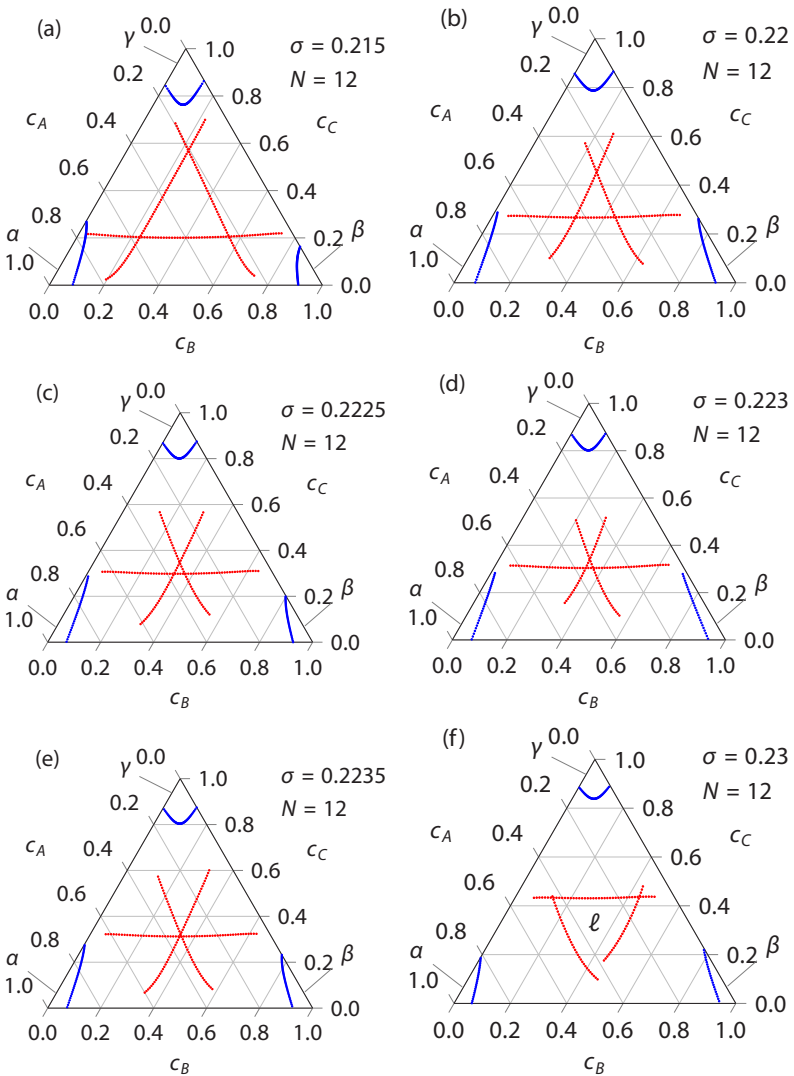
Ebenso müssen die großkanonischen Potentiale gleich sein

$$\begin{aligned} F_s(c_A^s, c_B^s) - \mu_\alpha^s(c_A^s, c_B^s)c_A^s - \mu_\beta^s(c_A^s, c_B^s)c_B^s \\ = F_\ell(c_A^\ell, c_B^\ell) - \mu_\alpha^\ell(c_A^\ell, c_B^\ell)c_A^\ell - \mu_\beta^\ell(c_A^\ell, c_B^\ell)c_B^\ell. \end{aligned}$$

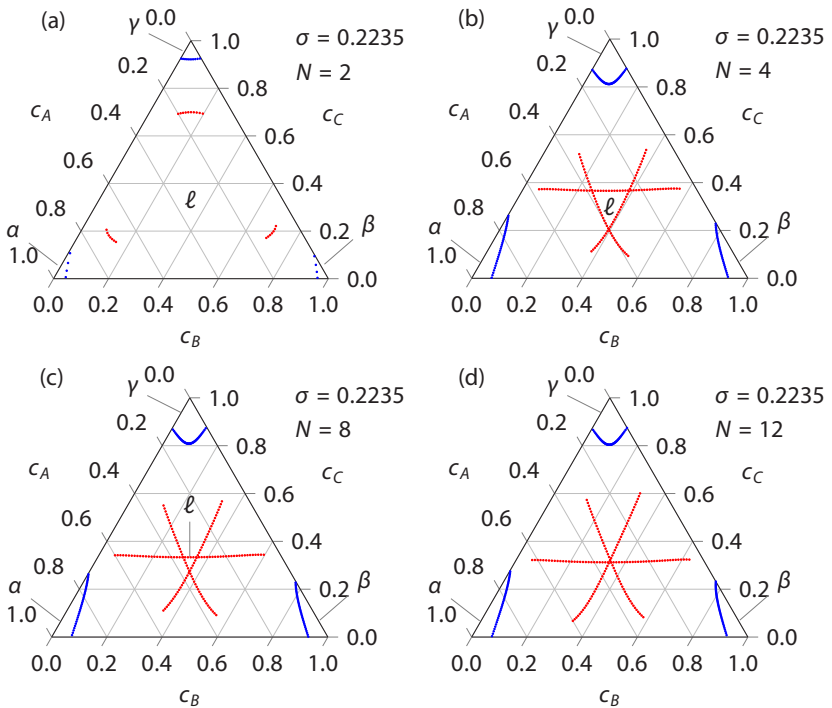
Die Lösung von diesen Gleichungen für die Konzentrationen  $c_A^s$ ,  $c_A^\ell$ ,  $c_B^s$  und  $c_B^\ell$  werden numerisch berechnet, indem einen Parameter  $c_A^\ell$  oder  $c_B^\ell$  festgehalten wird.



Um die Gleichgewichtslinien zu bekommen, wird der festgehaltene Parameter in 0.01-Schritten variiert. Abbildung 8.9 zeigt die so berechneten Phasendiagramme für  $\sigma$  zwischen 0.215 und 0.23. Der Schnittpunkt der drei Liquiduskurven fällt bei  $\sigma = 0.2235$  in einem Punkt zusammen, sodass dies nach diesen Berechnungen die eutektische Temperatur ist. Zum Vergleich werden in Abbildung 8.10 die berechneten Phasendiagramme für die eutektische Temperatur für 2, 4, 8 und 12 Schalen gezeigt, was noch einmal verdeutlicht, dass die Approximation stark von der Anzahl der approximierenden Schalen abhängt.



**Abbildung 8.9.:** Ternäre Phasendiagramme mit 12 Schalen, berechnet für  $\sigma = 0.215$ ,  $0.22$ ,  $0.2225$ ,  $0.223$ ,  $0.2235$  und  $0.23$ . Mit der eutektischen Temperatur bei etwa  $\sigma = 0.2235$ .



**Abbildung 8.10.:** Ternäre Phasendiagramme, berechnet für  $\sigma = 0.2235$  mit 2, 4, 8 und 12 Schalen.

## 8.6. Anwendungen

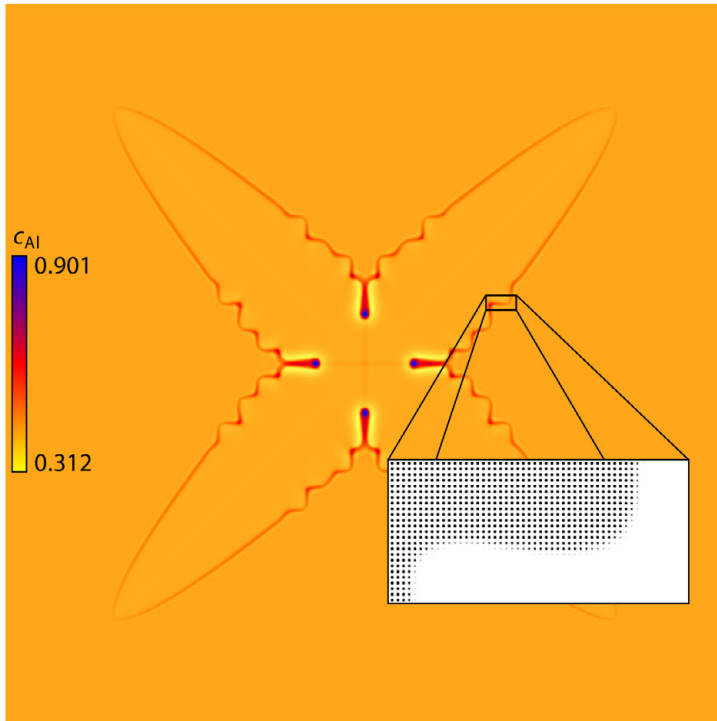
Zur Anwendung des mehrkomponentigen PFC-Modells wird das Modellsystem Al-Cu-Mg, wie schon von Ofori-Opoku et al. [47], verwendet. Die drei Korrelationsfunktionen (Cu, Mg, Al) werden aus jeweils zwei Peaks der Form (8.13) zusammengesetzt, mit  $k_{11} = 81\pi/38$ ,  $k_{21} = 54\pi/29$ ,  $k_{31} = 2\pi$  und  $k_{i2} = \sqrt{2}k_{i1}$  sowie  $\sigma_{M_{ij}} = 0.55$ ,  $\alpha_{i1} = 0.8$  und  $\alpha_{i2} = \sqrt{2}\alpha_{i1} \forall i$ . Die freien Simulationsparameter sind  $\chi = 1$ ,  $\eta = 1.4$  und  $\omega = 0.005$ . Die Referenzdichten sind  $c_1^0 = c_2^0 = 0.333$  und sämtliche Mobilitäten sind  $M_n = M_j = 1$ .

### 8.6.1. Dendritisches Wachstum in 2D

Es wird ein Al-reicher Keim in einer unterkühlten Schmelze simuliert. Der Keim wird als quadratischer sq-Kristall mit der Größe von  $10 \times 10$  Atomen mittig in ein  $10\,240 \times 10\,240$  großes Gebiet gesetzt. Die initiale Konzentration der Schmelze und des Keims beträgt  $c = (c_{\text{Cu}}, c_{\text{Mg}}, c_{\text{Al}}) = (0.1, 0.1, 0.8)$ . Die Gitterweite beträgt  $\Delta x = 0.125$  und die Zeitschrittweite ist  $\Delta t = 0.1$ . Die effektive Temperatur beträgt  $\sigma = 0.182$ , es wird  $\kappa_j = 1 \forall j$  gewählt. Abbildung 8.11 zeigt den gewachsenen Dendriten nach 37 000 Zeitschritten, der 10 Tage auf einem Rechenknoten mit zwei AMD Opteron 6344 Prozessoren mit je 12 Kernen bei 2.9 GHz und 32 GB Arbeitsspeicher berechnet wurde.

### 8.6.2. Dendritisches Wachstum in 3D

Die Anwendung in 3D erfordert andere Korrelationsfunktionen, aus dem sq-Gitter wird das von Aluminium gebildete fcc-Gitter. Es wird weiter mit einem Modellsystem gerechnet, jedoch werden die Korrelationsfunktionen an die Atom-eigenschaften der Elemente angepasst. Die Masse  $m = n \cdot A$  mit  $n$  als die Anzahl der Atome pro Einheitszelle und  $A$  als die relative Atommasse. Das Volumen einer Einheitszelle ist demnach  $V = a^3$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante ist. Für die Dichte gelten die Beziehungen  $\rho = m/V = nA/a^3$ . Die atomare Masseeinheit ist  $1u = 1.660538921 \cdot 10^{-27}$  kg. Tabelle 8.3 zeigt die relative Atommasse [78] und die Dichte [79] sowie die daraus berechnete Gitterkonstante  $a$  und den auf Al normierten Ebenenabstand  $\tilde{\lambda}$ . Wie in Abbildung 8.1(b) gezeigt, sind die Ebenenabstände  $\lambda_1 = a/\sqrt{3}$  und  $\lambda_2 = 1/2$ , diese werden mit  $\tilde{\lambda}$  skaliert.

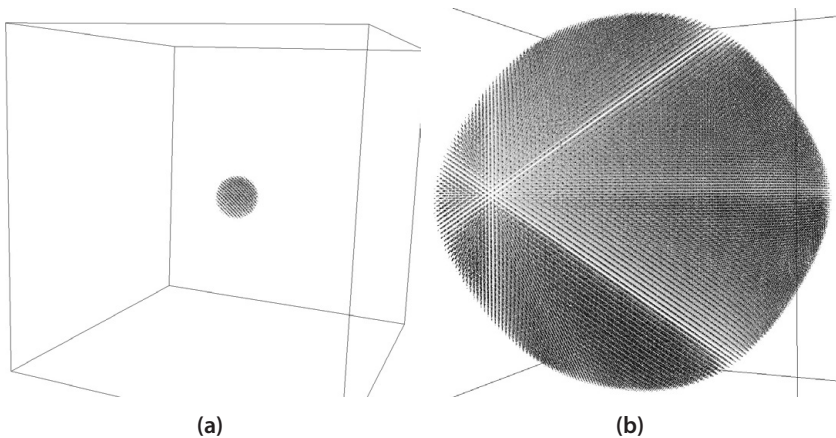


**Abbildung 8.11.:** Das Al-Konzentrationsfeld nach 18 000 Zeitschritten. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt das Dichtefeld.

Zur Erinnerung, es gilt  $k = 2\pi/\lambda$ . So ergeben sich die Peaks der Korrelationsfunktionen (Mg, Cu, Al)  $k_{11} = 0.893\sqrt{3} \cdot 2\pi$ ,  $k_{21} = 1.118\sqrt{3} \cdot 2\pi$ ,  $k_{31} = \sqrt{3} \cdot 2\pi$  und  $k_{i2}$  entsprechend,  $\sigma_{Mij}$ ,  $\alpha_{ij}$  wie zuvor. Als Abschneidefunktion wird (3.8) mit  $k_1 = 1$  und  $k_2 = 1.25$  benutzt. Es wird  $\kappa_j = 1$  gewählt. Das Simulationsgebiet ist  $640 \times 640 \times 640$  Zellen groß, mit  $\Delta x = 0.0894521496$  und  $\Delta t = 0.002$ . Die initiale Konzentration beträgt  $\mathbf{c} = (0.7, 0.15, 0.15)$ . Es wird ein kugelförmiger Atomcluster mit fcc-Gitterstruktur gesetzt, mit einem Radius von 35 Zellen im Inneren. Das Dichtefeld nimmt bis zu einem Radius von 47 Zellen linear ab. Die effektive Temperatur beträgt  $\sigma = 0.18$ . Abbildung 8.12 zeigt den Dendriten nach 2 300 Zeitschritten, berechnet in 3 Tagen auf einem Rechner mit 2 Intel Xeon E5649 Prozessoren mit je 6 Kernen bei 2.53 GHz und 96 GB Arbeitsspeicher.

Tabelle 8.3.: Eigenschaften der Atome im ternären System.

Atom	$A/u$	$\rho/[\text{kg}/\text{m}^3]$	$a/\text{nm}$	$\tilde{\lambda}$
Al	26.982	2 700	40.49	1
Cu	63.546	8 930	36.20	0.893
Mg	24.305	1 740	45.27	1.118



**Abbildung 8.12.:** Isoflächen des (a) initialen Dichtefelds und (b) des Dichtefelds nach  $t = 2\,300$  Zeitschritten. Die  $640 \times 640 \times 640$  Zellen große Simulationsbox beinhaltet 140 000 Atome.

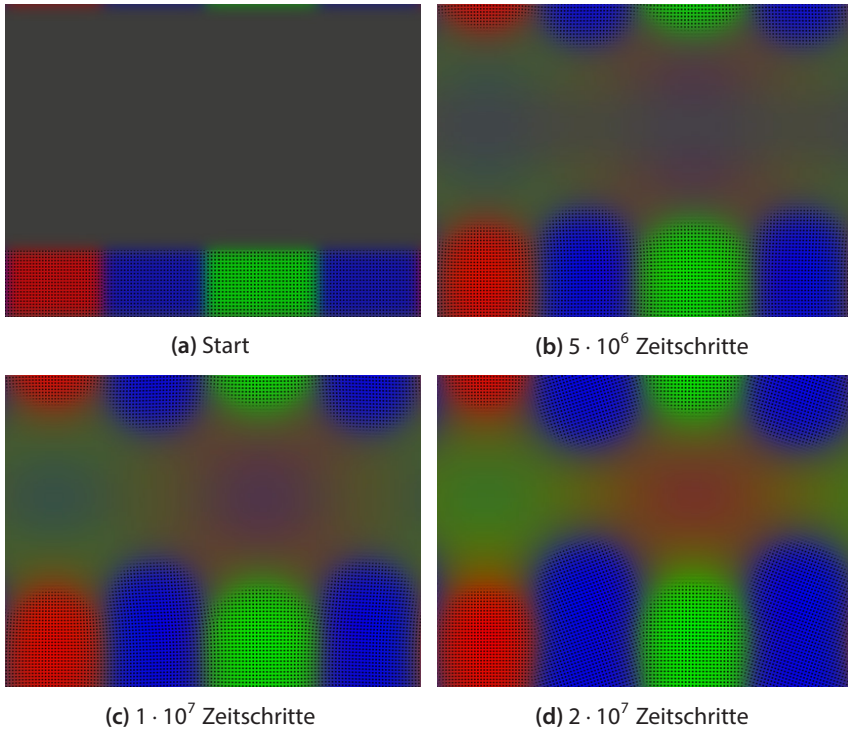
Damit die dendritische Struktur zu erkennen ist, muss das Simulationsgebiet wesentlich größer sein als die Struktur. Wie in Abschnitt 8.2.5 beschrieben, wird für die Berechnungen der Speicher von 44 reellen Feldern benötigt, das sind, wie hier bei einer Kantenlänge von 640 Zellen, 86 GB. Eine Verdoppelung des Speichers führt lediglich zu einer Kantenlänge von 806 Zellen. Die zur Parallelisierung verwendete Methode der FFTW ist, wie in Anhang B beschrieben, nur in der Shared Memory Parallelisierung performant. Es kann nicht ohne Weiteres auf Clustersysteme ausgewichen werden. In Anhang B werden einige Lösungsansätze aufgeführt.

### 8.6.3. Lamellares eutektisches Wachstum

Eine weitere Simulation zeigt lamellares Wachstum nahe der eutektischen Temperatur  $\sigma_e = 0.2235$  aus Abbildung 8.9. Das 2D-Modellsystem wird benutzt, um Lamellen mit der Kristallstruktur jeweils einer Komponente mit hoher Konzentration nebeneinander in einer unterkühlten Schmelze anzuordnen. Die Schmelze besteht aus gleichen Anteilen der Komponenten. Simuliert wird bei der effektiven Temperatur  $\sigma = 0.2$ , also unterhalb der eutektischen Temperatur.

Die drei Atomsorten haben unterschiedliche Atomabstände. Da das Simulationsgebiet periodisch ist, sollten die Lamellen spannungsfrei gesetzt werden, dazu werden von jeder Komponente gleich viele Atome (30) gesetzt und die Gitterweite dementsprechend angepasst. Es ergibt sich  $\Delta x = 0.091874015$  für ein Gebiet mit  $1365 \times 1024$  Zellen. Zwischen den einzelnen Lamellen bildet sich genauso wie zwischen fest und flüssig eine Grenzfläche, mit dem Unterschied, dass die Breite nicht bekannt ist und sich wegen den unterschiedlichen Gitterkonstanten auch nicht durch Simulationen ermitteln lässt. Dadurch lassen sich die Festphasen nicht ganz spannungsfrei setzen. Damit die Spannung nicht zu groß ist, werden mehrere Atome nebeneinander gesetzt, sodass sich der Fehler auf alle Atome verteilt. Maximal kann ein Fehler von einem halben Atom gemacht werden, dies entspricht bei 30 Atomen einen durchschnittlichen maximalen Fehler von  $< 1.7\%$ . Zusätzlich werden die Lamellen in Cu-Al-Mg-Al angeordnet, sodass durch die Periodizität eine symmetrische Struktur entsteht. Die einzelnen Lamellen sind etwa 18 Atomschichten hoch, wie Abbildung 8.13(a) zeigt. Das Konzentrationsfeld evolviert wesentlich langsamer als das Dichtefeld, ebenso schränkt das Konzentrationsfeld durch den größeren nicht linearen Anteil den Zeitschritt stark ein, sodass die Zeitschrittweite  $\Delta t = 0.0004$  ist. Die Frequenzen werden mit (3.7) hart bei  $\lambda_{\text{cut}} = 1.0$  abgeschnitten. Es ist  $\kappa_j = 5$  gewählt.

Abbildung 8.13 zeigt vier Zeitschritte der Simulation für die insgesamt  $2 \cdot 10^7$  Zeitschritte lief die Simulation etwa 16 Wochen auf einem Rechenknoten mit zwei AMD Opteron 6344 Prozessoren mit je 12 Kernen bei 2.9 GHz und 24 GB Arbeitsspeicher. Die einzelnen Konzentrationsfelder werden einer Grundfarbe zugeordnet und als einzelner RGB-Farbkanal betrachtet. Die Flüssigphase als gleichanteilige Mischung der 3 Konzentrationen in Abbildung 8.13(a) ist demnach Grau. In Abbildung 8.13(b) sind vor den Lamellen die jeweiligen Komplementärfarben zu erkennen, dies ergibt sich aus dem Mangel an der jeweiligen Konzentration. In der Mitte ist noch ein grauer Bereich der ursprünglichen Mischung zuerkennen.



**Abbildung 8.13.:** Lamellenwachstum für  $\sigma = 0.2$  unterhalb der eutektischen Temperatur. Die Peaks des Dichtefelds sind schwarz. Die Farbwerte entsprechen einer Mischung RGB-Werte der Konzentrationen, dabei wird Cu rot, Mg grün und Al blau zugeordnet.

Im späteren Verlauf der Simulation ist das Konzentrationsfeld so weit ausgebreitet, dass die periodischen Randbedingungen das lamellare Wachstum beeinflussen. Die Al-Lamellen (blau) wachsen am schnellsten, sodass es in Abbildung 8.13(d) zusätzlich zu einem Mangel dieser Konzentration vor den anderen Lamellen kommt. Dies äußert sich in der Anreicherung von Mg (grün) in der Flüssigphase vor der Cu-Lamelle (rot) und umgekehrt. Da die Kristallgitter der verschiedenen Lamellen nicht zueinander passen, kommt es an der Grenzfläche zwischen den Lamellen zu Gitterdefekten. Diese ordnen sich während der Simulation um, Abbildung 8.13(d) zeigt die Al-Lamellen mit einer gedrehten Orientierung. Die



Gitterstruktur des Dichtefelds ist jeweils dort, wo eine einzelne Komponente eine hohe Konzentration aufweist. Das Dichtefeld evolviert wesentlich schneller als das Konzentrationsfeld. Bei vorgeetzten Konzentrationen evolviert der Kristall innerhalb von 5 000 Zeitschritten ( $\Delta t = 0.002$ ) durch das gesamte Gebiet.

In diesem ersten Teil wurde die PFC-Methode ausführlich vorgestellt. Mit dem Weg über das binäre PFC-Modell wurde ein mehrkomponentiges PFC-Modell gezeigt. Der nächste Teil zeigt wie diese und andere atomare Daten für die Phasenfeldmethode umgewandelt werden können. Die Phasenfeldmethode wird benutzt um von diesen atomistischen Daten bis zur mikroskopischen Längenskala zu simulieren. Dazu werden weitere physikalische Parameter benötigt, die auch mit der PFC-Methode oder anderen atomistischen Simulationen ermittelt werden können.



**Teil II.**

# **Phasenfeldmethode**



# 9

## Einleitung zur Phasenfeldmethode

Die Phasenfeldmethode (PF-Methode) ist eine leistungsfähige Methode zur Beschreibung von Phasenübergangsphänomenen und der Mikrostrukturbildung mit komplexen Grenzflächentopologien. Sie wirkt in der Regel auf einer mesoskopischen Längenskala von etwa einem bis mehreren hundert Mikrometern [80–83]. Ausführliche Review-Artikel wurden von Chen [84] und Steinbach [85] verfasst. Varianten der Methode wurden für Erstarrungen von Reinstoffen [86] und für Mehrkomponentensysteme [87–92], wie polykristalline Strukturen [93] und eutektische [94, 95], peritektische [95] und monotektische [96] Systeme formuliert. Sie wird außerdem verwendet, um homogene und heterogene Keimbildung, Mikrostrukturentwicklung in Festphasensystemen [97–99] und allgemein Bewegungen von Korngrenzen [93] zu modellieren.

Die Phasenfeldmethode erfordert vorherige Kenntnisse der Materialeigenschaften des zu untersuchenden Systems. Die Eingabeparameter umfassen unter anderem Bulkeigenschaften, wie Dichte, Wärmekapazität, latente Wärme und Grenzflächenkoeffizienten und kinetische Wachstumskoeffizienten, wobei die letzteren Eigenschaften in Experimenten kaum zugänglich sind. Hier spielen atomistische Simulationen, wie auch im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, eine wichtige

Rolle, da diese die erforderlichen Eigenschaften anhand von einem Wechselwirkungspotenzial bestimmen können. Kinetische Koeffizienten und freie Grenzflächenenergien inklusive deren Abhängigkeit von der Kristallorientierung von reinen Metallen und Legierungen können direkt aus Simulationen von inhomogenen Flüssig-Kristallssystemen extrahiert werden, Beispiele dazu finden sich in [10, 13, 100–102].

In der Materialwissenschaft erfordert eine moderne computerunterstützte Charakterisierung und Entwicklung von Materialien mehrskalige Simulationsansätze, um die auf beiden Skalen, der atomistischen und mesoskopischen Längen- und Zeitskala, wirkenden physikalischen Prozesse zu erfassen [103]. Ein Verständnis der Effekte auf jeder Skala ermöglicht es, Informationen, Materialdaten und physikalische Eigenschaften auf andere Skalen zu übertragen, dazu werden mittlerweile gut etablierte Methoden verwendet. Bragard et al. [104], zum Beispiel, nutzen die von der Molekulardynamik (MD) gelieferten Parameter, um Simulationen von Nickel-Dendriten auf einer Mikrometer-Längenskala mit der Phasenfeldmethode zu berechnen. Ähnliche Studien betrachten Keimwachstum von reinem Nickel [105], CO<sub>2</sub>-Hydrate [106] oder binäre Legierungen [107]. Eine weitere Vorgehensweise von Gandin und Rappaz [108] koppelt zelluläre Automaten mit einem Finite-Elemente-Ansatz. Dendritenwachstum mit zellulären Automaten wird in Referenz [109] beschrieben. Tupper und Grant [31] und Provatas et al. [110] verwenden ein kristallines Phasenfeldmodell als Alternative auf der atomistischen Längenskala im Vergleich zu MD, um Eingabedaten für die PF-Simulationen zu erhalten. Für Dendritenwachstum werden auch Hybridverfahren, wie das Multiskalen-Diffusions-Monte-Carlo-Verfahren [6, 7] verwendet.

In diesem Teil werden zunächst Simulationsergebnisse für isothermales Erstarren aus der MD und der PF-Methode miteinander verglichen, bevor die Phasenfeldmethode verwendet wird, um einen Keim von der atomistischen Skala bis zu einem Dendriten auf der mesoskopischen Skala zu simulieren. Für den Vergleich werden beide Methoden auf der atomistischen Längenskala eingesetzt, um das Wachstum eines kugelförmigen kristallinen Clusters aus Nickel, der in einer Schmelze eingebettet ist, zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden aus der Molekulardynamik ermittelte thermodynamische und kinetische Daten verwendet. Für die Phasenfeldsimulationen werden gleichwertige Anfangskonfigurationen verwendet. Es wird untersucht, wie gut die Phasenfeldmethode auf der atomistischen Skala das Wachstumverhalten wiedergeben kann, ohne dass sie Informationen der einzelnen Atome besitzt.

Um eine Simulation von 1 Å bis zu mehreren Mikrometern zu ermöglichen, sind verbesserte numerische Algorithmen und Lösungsverfahren nötig. Die vorliegende Arbeit stellt eine Reihe von Techniken zur Optimierung der Effizienz vor und zeigt wie diese Lösungen am Beispiel von dendritischem Wachstum angewandt werden können. Es werden MD- und PF-Simulationen kombiniert, um Informationen von der atomistischen Skala auf größere Skalen zu übertragen. Auf der atomistischen Skala ist die MD mit zuverlässigen Ergebnissen etabliert [5, 111–113], aber sie hat einen hohen Rechenaufwand, sodass große Simulationen nicht sehr praktikabel sind [15].

Aufgrund der Komplexität der zugrunde liegenden physikalischen Modelle sind die einzelnen Verfahren der verschiedenen Längenskalen auf ihrer Skala schon rechnerisch sehr aufwendig. Die Herausforderung eines integrierten Computermodells für die Materialentwicklung mit einer multiskaligen Informations- und Datenübertragung ist, im Wesentlichen neue Techniken und Algorithmen zu erstellen, um Rechenzeit und Speicher effizient zu reduzieren. Dazu werden numerische Lösungsverfahren basierend auf Symmetrieargumenten und Reskalierung entwickelt.

Es wird die Evolution einer typischen dendritischen Erstarrung betrachtet, um die Notwendigkeit und die Vorteile der entwickelten Algorithmen zur Überbrückung von der atomistischen zur mesoskopischen Skala zu veranschaulichen. Begonnen wird auf der atomistischen Skala mit einem Keim mit 50 Å Durchmesser, der in eine unterkühlte Schmelze gesetzt wird. Der Keim wächst in seiner umgebenen Schmelze zu einem großen Atomcluster heran. Während der Erstarrung treten infolge der begrenzten Temperaturdiffusion Grenzflächeninstabilitäten auf, aus denen sich schließlich auf der mesoskopischen Skala die dendritische Form mit Primärarmen und sekundären und ternären Seitenarmen ausbildet.

Der Aufbau einer skalenüberbrückenden Simulation benötigt eine große Auflösung des numerischen Gitters, sodass beide, der ursprüngliche Keim als auch die Morphologie des Dendriten, ausreichend fein aufgelöst sind und vom Simulationsgebiet abgedeckt werden. Die Grenzflächen-Péclet-Zahl (das Verhältnis der Grenzflächenbreite zur Diffusionslänge) muss für die thermodynamische Konsistenz des PF-Modells klein sein [114]. Das verwendete Simulations-Framework PACE3D basiert auf einem expliziten Finite-Differenzen-Schema in einem regelmäßigen, kubischen Gitter. So werden im Detail bei einer Auflösung von 1 Å 20 000 Zellen in jede Richtung benötigt, um einen Dendriten von 2 µm Länge zu

simulieren. In 3D werden so grob  $8 \cdot 10^{12}$  Zellen benötigt, das entspricht bei doppelter Genauigkeit, also 8 Byte pro Wert, 58 TB für jedes Feld. Im einfachsten Fall einer thermischen dendritischen Erstarrung eines Reinstoffes, werden zwei Felder benötigt, eine Phasenvariable, die den Phasenzustand des Systems beschreibt und ein Temperaturfeld. So müssen 116 TB gespeichert und berechnet werden. Auch mit dem Einsatz von Hochleistungsclustern ist die skizzierte Simulation ohne weitere Techniken im Grunde nicht praktikabel. Hochleistungscluster besitzen in der Regel bis zu 2 GB pro CPU, sodass eine skalenerübergreifende Simulation eines thermischen Dendriten 60 000 CPUs benötigen würde. Es sei angemerkt, dass neuere Cluster häufig nur 512 MB Speicher pro CPU besitzen. Weit verbreitete Techniken zur Verringerung des Rechenaufwands sind adaptive Netzverfeinerungen, die gleichzeitig den Speicherbedarf reduzieren, wenn Finite-Elemente-Strukturen verwendet werden [103, 115, 116]. Die Random-Walker-Verfahren ermöglichen eine Reduzierung der Gitterpunkte in Regionen, die weit von der bewegten Grenzfläche entfernt sind [117]. Ein weiterer Ansatz von Gránásy et al. [93] basiert auf einer hybriden Parallelisierung von GPUs und CPUs.

In diesem Teil werden Algorithmen und Iterationsverfahren vorgestellt, die geeignet sind, die Effizienz der diffusen Grenzfläche des PF-Modells und die Symmetrieeigenschaften des anisotropen Kristalls auszunutzen. Die Evolution des Phasenfelds ist nur innerhalb eines begrenzten Bereichs von der Grenzflächenbreite unabhängig, sodass es nicht beliebig skalierbar ist. Es wird eine Reskalierungstechnik gezeigt, um die Anzahl der Gitterpunkte in jeder Richtung von 20 000 Zellen auf 4 000 Zellen zu reduzieren. Damit benötigt jedes Feld 477 GB Speicher und liegt bereits im Bereich der auf Hochleistungscluster berechenbaren Größe. Die Reskalierung der Gitterauflösung kann für verschiedene Arten von Mikrostrukturen eingesetzt werden. Zur weiteren Verbesserung des Rechenaufwands, wird die kubische Symmetrie des Dendriten geometrisch mit Hilfe von Hillschen Tetraedern verkleinert. Zusammen mit den trivialen Symmetrieargumenten, die nur 1/8 der Domain berücksichtigen, ermöglicht die Hill-Konstruktion zusätzlich eine Reduktion von 1/6. Insgesamt ergibt sich so eine Reduzierung auf 1/48 der ursprünglichen Domäne.

Auszüge aus Teil II dieser Arbeit sind bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden. In M. Berghoff, M. Selzer und B. Nestler. *Phase-Field Simulations at the Atomic Scale in Comparison to Molecular Dynamics*. The Scientific World Journal 2013 (2013) [118] können insbesondere Teile aus Kapitel 11–13 wiedergefunden werden. M. Berghoff, M. Selzer, A. Choudhury und B. Nestler. *Efficient Techniques for Bridging from Atomic to Mesoscopic Scale in Phase-Field Simulations*. Journal



of Computational Methods in Science and Engineering 13 (5) (2013), 441 [119] enthält hauptsächlich Auszüge aus Kapitel 14 und 15. M. Berghoff und B. Nestler. *Scale-Bridging Phase-Field Simulations of Microstructure Responses on Nucleation in Metals and Colloids*. The European Physical Journal Special Topics 223 (3) (2014), 409 [49] fasst unter anderem Teil II dieser Arbeit noch einmal zusammen.



# 10

## Phasenfeldmodell für Reinstoffe

Für ein  $n$ -dimensionales Gebiet  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  bezeichnet das *Phasenfeld*  $\varphi : \Omega \times \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]$  die stetige Funktion  $\varphi(\mathbf{x}, t)$ . Sie beschreibt den lokalen Phasenanteil an der Position  $\mathbf{x}$  zur Zeit  $t$ . Für beliebige, aber feste  $t \in \mathbb{R}$ , bildet die Familie aller Phasenfelder  $(\varphi_\alpha)_{\alpha \in \mathbb{I}}$  eine Zerlegung der Eins für  $\Omega$ . Dabei bezeichnet  $\mathbb{I}$  die Indexmenge aller Phasenfelder. Somit gilt  $\sum_{\alpha \in \mathbb{I}} \varphi_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega$ . Die einzelnen Phasenfelder  $\varphi_\alpha$  beschreiben unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wie thermodynamische Phasen oder Orientierungen. Sie sind allgemein Ordnungsparameter. Der Bereich, in dem  $\varphi_\alpha = 1$  ist, wird als *Bulk* bezeichnet,  $B_\alpha := \{\mathbf{x} \in \Omega \mid \varphi_\alpha(\mathbf{x}, t) = 1\}$ . Da die  $\varphi_\alpha$  stetige Funktionen sind, überlappen sich die nicht Bulk-Bereiche zwischen zwei Phasenfeldern. Dies wird als *diffuse Grenzfläche* bezeichnet. Die Menge aller diffusen Grenzflächen wird als *Interface* bezeichnet,  $I_\Omega := \Omega \setminus \bigcup_{\alpha \in \mathbb{I}} B_\alpha$ . Das *binäre Interface* zweier Phasenfelder,  $\varphi_\alpha$  und  $\varphi_\beta$ , ist  $I_{\alpha\beta} := \{\mathbf{x} \in I_\Omega \mid \varphi_\alpha(\mathbf{x}, t) + \varphi_\beta(\mathbf{x}, t) = 1\}$ .

Im Grenzfall für einseitig stetige Sprungfunktionen wird die Grenzfläche scharf, es gilt dann  $\Omega = \bigcup_{\alpha \in \mathbb{I}} B_\alpha$ . Um eine scharf definierte Grenze zwischen zwei Phasenfeldern  $\varphi_\alpha$  und  $\varphi_\beta$  mit diffuser Grenzfläche zu erhalten, wird analog zum Grenzfall die Grenze als  $\varphi_\alpha = \varphi_\beta$  definiert. Die Menge  $\Phi_\alpha := \{\mathbf{x} \in \Omega \mid \varphi_\alpha(\mathbf{x}, t) > 1/2\}$  wird als *Phase  $\alpha$*  bezeichnet. Der Abschluss der disjunkten Vereinigung aller Phasen entspricht  $\Omega$ , also  $\Omega = \overline{\bigcup_{\alpha \in \mathbb{I}} \Phi_\alpha}$ .

Durch die diffuse Grenzfläche und den vom Ordnungsparameter abhängigen physikalischen Eigenschaften, gelten im gesamten Gebiet dieselben Gleichungen, sodass auf ein Verfolgen der Grenzfläche verzichtet werden kann.

Für das Kristallwachstum eines Reinstoffes werden zwei Phasenfelder benötigt. Diese werden mit  $\varphi_s$  für die feste Phase (solid) und mit  $\varphi_\ell$  für die flüssige Phase (liquid) bezeichnet. Da  $\varphi_s + \varphi_\ell = 1$  auf  $\Omega$  gilt, genügt es eine Phasenfeldvariable zu betrachten und die andere zu berechnen. Es sei  $\varphi := \varphi_s$ , dann ist  $\varphi_\ell = 1 - \varphi$ . Das Interface  $I_{\alpha\beta}$  wird im Zwei-Phasen-Fall mit  $I$  bezeichnet.

Herleitungen für diffuse Grenzflächenmodelle wurden von Collins und Levine [120] gezeigt und von Chen [84] und Boettinger et al. [80] zusammengefasst. Daraus lässt sich das folgende Phasenfeldmodell ableiten. Aus thermodynamischen Überlegungen für irreversible Prozesse ergibt sich das Entropiefunktional

$$\mathcal{S}[e, \varphi] = \int_{\Omega} s(e, \varphi) \, dx - \int_{\Omega} \frac{1}{2} v |\nabla \varphi|^2 + v W(\varphi) \, dx. \quad (10.1)$$

Das erste Integral ist der Bulk-Entropie-Beitrag, dabei ist  $s(e, \varphi)$  die Entropiedichte. Das zweite Integral modelliert den Interface-Beitrag, es ist ein Funktional vom Ginzburg-Landau-Typ [121].  $v$  ist eine Skalierungskonstante und  $W$  ein Potential, die beide später definiert werden.

Die Evolutionsgleichung von (10.1) lässt sich als Gradientengleichung schreiben, die die Entropie maximiert,

$$\mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\delta \mathcal{S}[e, \varphi]}{\delta \varphi} = \frac{\delta s}{\delta \varphi} + \nabla^2 \varphi - w(\varphi), \quad (10.2)$$

wobei  $w := \partial_{\varphi} W$  ist und  $\mu$  zunächst ein reziproker Mobilitätsfaktor ist.

Das Potential  $W$  muss so gewählt werden, dass der Interface-Beitrag thermodynamisch gültig ist. Dazu wird zunächst im Eindimensionalen der Gleichgewichtszustand betrachtet. Im Gleichgewichtszustand gibt es nur Interface-Beiträge und keine zusätzliche Evolution, sodass es genügt

$$\mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} = v \nabla^2 \varphi - v w(\varphi) = 0 \quad (10.3)$$

zu betrachten.

Das Phasenfildprofil für eine endliche, diffuse Grenzfläche kann durch die stetige, monotone Funktion

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}: I &\rightarrow [0, 1] \\ x &\mapsto \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{x}{\lambda}\right)\end{aligned}\quad (10.4)$$

modelliert werden. Der Parameter  $\lambda$  skaliert die Profilbreite. Die Menge  $I := [-\pi\lambda/2, \pi\lambda/2]$  bezeichnet das Interface.  $\tilde{\varphi}(x)$  ist punktsymmetrisch im Punkt  $(0, 1/2)$ .

Die Umkehrfunktion von (10.4) lautet

$$\begin{aligned}\tilde{x}: [0, 1] &\rightarrow I \\ \varphi &\mapsto -\lambda \arcsin(2\varphi - 1).\end{aligned}$$

Durch Einsetzen in (10.3) ergibt sich

$$w(\varphi) = \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial x^2}(\tilde{x}(\varphi)) = \frac{1}{2\lambda^2} \sin\left(\frac{\tilde{x}(\varphi)}{\lambda}\right) = \frac{1-2\varphi}{2\lambda^2}.$$

Und durch Integration folgt

$$\tilde{W}(\varphi) = \frac{\varphi(1-\varphi)}{2\lambda^2}.$$

$\varphi$  ist auf das Intervall  $[0, 1]$  eingeschränkt, das impliziert, dass das Potential bei 0 und 1 ein Minimum haben muss. Dies kann durch Addition von

$$\overline{W}(\varphi) := \begin{cases} 0, & \text{für } \varphi \in [0, 1], \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases}$$

erzwungen werden.  $W(\varphi) := \tilde{W}(\varphi) + \overline{W}(\varphi)$  ist ein Doppelwandpotential.

Der Interface-Beitrag aus (10.1) muss im Gleichgewichtszustand die Grenzflächenentropie  $\bar{\gamma}$  ergeben. Die Grenzflächenentropie ist gegeben durch  $\bar{\gamma} = \sigma/T$  mit der Grenzflächenspannung  $\sigma$  (vgl. [122]). Dazu wird die Konstante  $\nu$  zur Kalibrierung benutzt.  $\lambda$  muss dann so gewählt werden, dass der Interface-Beitrag normiert ist. Mit (10.3) folgt

$$\begin{aligned}1 &= 2 \int_I W(x) dx = 2 \int_1^0 W(\tilde{x}(\varphi)) \cdot \tilde{x}'(\varphi) d\varphi = 2 \int_0^1 \frac{\varphi(1-\varphi)}{2\lambda^2} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{\varphi(1-\varphi)}} d\varphi \\ &= \int_0^1 \frac{1}{\lambda} \sqrt{\varphi(1-\varphi)} d\varphi = \frac{\pi}{8\lambda}.\end{aligned}\quad (10.5)$$

Für  $\lambda = \pi/8$  wird der Interface-Beitrag also normiert. Um jedoch die Freiheit der variablen Interface-Breite nicht zu verlieren, wird der Parameter  $\varepsilon$  eingeführt. Die Konstanten  $\nu$  und  $\lambda$  schreiben sich zusammen mit  $\bar{\gamma}$  formal als

$$\frac{\nu}{\lambda} = \bar{\gamma} \cdot \frac{8}{\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon}.$$

Es wird  $\nu := \varepsilon\bar{\gamma}$  und  $\lambda := \varepsilon\pi/8$  gesetzt. Dies wird in (10.5) eingesetzt und mit  $\nu$  multipliziert, es folgt die Grenzflächenentropie

$$\varepsilon\bar{\gamma} = \varepsilon\bar{\gamma} \int_0^1 \sqrt{\frac{64}{\pi^2\varepsilon^2} \varphi(1-\varphi)} \, d\varphi.$$

Das Entropiefunktional (10.1) kann damit als

$$\mathcal{S}[e, \varphi] = \int_{\Omega} s(e, \varphi) - \left( \frac{1}{2} \varepsilon\bar{\gamma} |\nabla\varphi|^2 + \varepsilon\bar{\gamma} W(\varphi) \right) \, dx \quad (10.6)$$

geschrieben werden. Dabei ergibt sich nach Einsetzen von  $\lambda$  für das Potential

$$W(\varphi) = \frac{32}{\pi^2\varepsilon^2} \varphi(1-\varphi).$$

Das Interface-Profil hat die Gleichgewichtsform

$$\tilde{\varphi}(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{8x}{\pi\varepsilon}\right) \quad (10.7)$$

und eine Breite von  $\Lambda = \varepsilon\pi^2/4$ . Wohlgermerkt, dies gilt im Gleichgewichtszustand. Unter Einfluss von treibenden Kräften, oder durch Krümmung der Grenzfläche, ändert sich das Profil ab.

Physikalisch hängt die Grenzflächenspannung und damit auch die Grenzflächenentropie von der Grenzflächenorientierung ab. Um dies zu modellieren, wird die Konstante  $\bar{\gamma}$  durch eine orientierungsabhängige Funktion  $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$  mit  $\hat{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, n_3)^T = -\nabla\varphi/|\nabla\varphi|$ , dem normalisierten Gradientenvektor, ersetzt. Für ein unverändertes Potential  $W$  wird die oben angegebene Kalibrierung für den Interface-Beitrag nur noch approximativ erfüllt, wenn die Mittlung von  $\gamma(\hat{\mathbf{n}}) \approx \bar{\gamma}$  entspricht. Die Form von  $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$  wird in Abschnitt 11.1.2 beschrieben.

## 10.1. Freie Energie

Ausgehend von der freien Energiedichte

$$f = e - Ts$$

wird die Entropiedichte  $s(e, \varphi)$  berechnet.  $e$  ist die innere Energiedichte des Systems und  $T$  die absolute Temperatur. Die innere Energie und Entropie für Schmelz- und Erstarrungsprozesse setzen sich aus zwei Beiträgen zusammen. Ein Beitrag beschreibt den Phasenübergang und der andere kommt vom Unterschied der Wärmespeicherszahlen.

Stoffparameter, die von der Phase abhängen, werden mit den Phasenfeldwerten interpoliert. Aus den Parametern  $p^\alpha$  für Phase  $\alpha$  und  $p^\beta$  für Phase  $\beta$  ergibt sich der effektive Parameterwert mit

$$p_{\text{eff}} := p^\alpha h(\varphi_\alpha) + p^\beta h(\varphi_\beta).$$

Phasenabhängige Parameter werden mit dem hochgestellten Phasenindex bezeichnet. Dabei ist  $h(\varphi) = \varphi^3(6\varphi^2 - 15\varphi + 10)$  eine Interpolationsfunktion, die die geforderten Eigenschaften (vgl. Anhang A) erfüllt. So ist  $h(\varphi)$  monoton steigend auf dem Intervall  $[0, 1]$  und es ist  $h'(0) = h'(1) = 0$  mit  $h'(\varphi) = \partial_\varphi h(\varphi)$ .  $h(\varphi)$  schärft den Übergang zwischen  $p_\alpha$  und  $p_\beta$ .

Der Phasenübergangsanteil der inneren Energie- und Entropiedichte ist

$$\begin{aligned} e_L &= -h(\varphi)L(T), \\ s_L &= -h(\varphi)\frac{L(T)}{T_m} \end{aligned}$$

mit  $L(T)$ , der latenten Wärme pro Volumen und  $T_m$ , der Schmelztemperatur. Die freie Energiedichte für den Phasenübergang ist demnach

$$f_L = \frac{T - T_m}{T_m} L(T) h(\varphi).$$

Hier wurde  $f_L^\alpha h(\varphi_\alpha) + f_L^\beta h(\varphi_\beta) = f_L^\alpha h(\varphi) = f_L h(\varphi)$  benutzt, da  $L$  nur einer Phase zugeordnet wird.

Als zweiten Anteil der freien Energiedichte ergibt sich die interpolierte Änderung der Enthalpie und Entropie

$$e_T = \sum_{\alpha} h(\varphi_{\alpha}) \int_{T_m}^T C_v^{\alpha}(T') dT',$$

$$s_T = \sum_{\alpha} h(\varphi_{\alpha}) \int_{T_m}^T \frac{C_v^{\alpha}(T')}{T'} dT'$$

mit  $C_v^{\alpha}(T)$ , der Wärmespeicherzahl für Phase  $\alpha$ . Es ist  $C_v = c_v \rho$  das Produkt der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_v$  mit der Dichte  $\rho$ . Für die freie Energiedichte folgt

$$f_T = \sum_{\alpha} f_T^{\alpha} h(\varphi_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \left( \int_{T_m}^T C_v^{\alpha}(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{C_v^{\alpha}(T')}{T'} dT' \right) h(\varphi_{\alpha}).$$

Die resultierende freie Energiedichte ist die Summe der einzelnen freien Energiedichteanteile

$$f = f_L + f_T$$

$$= \frac{T - T_m}{T_m} L(T) h(\varphi) + \sum_{\alpha} \left( \int_{T_m}^T C_v^{\alpha}(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{C_v^{\alpha}(T')}{T'} dT' \right) h(\varphi_{\alpha}). \quad (10.8)$$

Es ist weiter

$$f_T^{\alpha} h(\varphi_{\alpha}) + f_T^{\beta} h(\varphi_{\beta}) = f_T^{\alpha} h(\varphi) + f_T^{\beta} h(1 - \varphi) = (f_T^{\alpha} - f_T^{\beta}) h(\varphi) + f_T^{\beta}. \quad (10.9)$$

## 10.2. Phasenfeldevolutionsgleichung

Der thermodynamische Zusammenhang liefert mit  $s = -\partial_T f$  für die innere Energiedichte

$$e = f + Ts = f - T \frac{\partial f}{\partial T}$$



als Funktion in  $(T, \varphi)$ . Die Ableitungen nach  $T$  und  $\varphi$  lauten

$$\begin{aligned}\frac{\partial e}{\partial T} &= \frac{\partial f}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial T} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}, \\ \frac{\partial e}{\partial \varphi} &= \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \varphi} - \frac{\partial T}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial T} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} = \frac{\partial f}{\partial \varphi} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi}.\end{aligned}$$

Nach Stinner [123] kann mit einer geeigneten Approximation an  $f$  ein Variablenwechsel von  $(T, \varphi)$  zu  $(e, \varphi)$  durchgeführt werden. Sei

$$\begin{aligned}\Phi : \mathbb{R}_+ \times \Delta^2 &\rightarrow \mathbb{R} \times \Delta^2 \\ (T, \varphi) &\mapsto (e(T, \varphi), \varphi)\end{aligned}$$

die Abbildung dieses Variablenwechsels. Dann ist die Jacobi-Matrix  $D\Phi : \mathbb{R} \times T\Delta^2 \rightarrow \mathbb{R} \times T\Delta^2$  mit

$$D\Phi(T, \varphi) = \begin{pmatrix} \frac{\partial e}{\partial T} & \frac{\partial e}{\partial \varphi} \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

$\mathbf{1}$  bezeichnet die Identiät und  $T\Delta^n := \{ \mathbf{v} \in \mathbb{R}^n \mid \sum_j v_j = 0 \}$  ist der Tangentialraum zu  $\Delta^n$ . Für  $T\partial_T^2 f \neq 0$  folgt aus dem Satz von der Umkehrabbildung

$$D(\Phi^{-1})(e, \varphi) = (D\Phi(T, \varphi))^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\frac{\partial e}{\partial T} & -\frac{\partial e}{\partial \varphi}/\frac{\partial e}{\partial T} \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (10.10)$$

$f$  und die Ableitungen sind nun Funktionen in  $(T(e, \varphi), \varphi)$ . Die erste Zeile der Matrix in (10.10) enthält die Ableitungen von  $T$  nach  $e$  und  $\varphi$ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial e} &= \frac{-1}{T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}}, \\ \frac{\partial T}{\partial \varphi} &= \frac{\frac{\partial f}{\partial \varphi} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi}}{T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}}.\end{aligned}$$

Sei auch die Entropiedichte eine Funktion in den neuen Variablen

$$s(e, \varphi) = -\frac{\partial f}{\partial T}(T(e, \varphi), \varphi),$$

so lauten ihre Ableitungen nach  $e$  und  $\varphi$

$$\frac{\partial s}{\partial e} = -\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} \frac{\partial T}{\partial e} = -\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} \frac{1}{T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}} = \frac{1}{T},$$

$$\frac{\partial s}{\partial \varphi} = -\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\partial T}{\partial \varphi} - \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} = -\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\frac{\partial f}{\partial \varphi} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi}}{T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}} - \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \varphi}.$$

Mit Einsetzen in (10.2) und Benutzen von (10.6), ergibt die nicht erhaltende Phasenfeldevolutionsgleichung

$$\mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \varepsilon \gamma (\hat{\mathbf{n}}) \nabla^2 \varphi - \varepsilon \bar{\gamma} w(\varphi). \quad (10.11)$$

### 10.3. Energiegleichung

Die Energiegleichung ist eine erhaltende Evolutionsgleichung und ergibt sich nach dem ersten und zweiten Fick'schen Gesetz,

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot X \nabla \frac{\delta s}{\delta e} = -\nabla \cdot X \nabla \frac{1}{T}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $X := \kappa T^2$ . Mit der Quotientenregel für

$$\nabla \frac{1}{T} = \frac{-\nabla T}{T^2}$$

folgt

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot \kappa \nabla T \quad (10.12)$$

dabei bezeichnet  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit. Der Zusammenhang zur Wärmeleitungsgleichung folgt aus der zeitlichen Ableitung von  $e = C_v T + e_0$  mit Referenzenergie  $e_0$  und konstantem  $C_v$ ,

$$\frac{\partial e}{\partial t} = C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \kappa \nabla T.$$

Es folgt

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot a \nabla T$$

mit  $a = \kappa/C_v$ , der Temperaturleitfähigkeit.

Die zeitliche Ableitung der inneren Energiedichte  $e = f - T \partial_T f$  mit  $f(T(t), \varphi(t))$  lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial t} &= \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial T} - T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \\ &= -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Die zeitlichen Ableitungen der inneren Energiedichten  $\partial_t e$  aus (10.12) und (10.13) werden miteinander gleichgesetzt und nach  $\partial_t T$  aufgelöst, so folgt die zeitliche Temperaturableitung,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{-\nabla \cdot \kappa \nabla T - \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi} - T \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varphi} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial t}}{-T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}}. \quad (10.14)$$

Da  $f = f_L + f_T$  ist, werden zunächst die Ableitungen von  $f_L$  aus (10.14) angegeben,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_L}{\partial \varphi} &= L(T) \frac{T - T_m}{T_m} h'(\varphi), \\ \frac{\partial f_L}{\partial T} &= \left( \frac{\partial L(T)}{\partial T} \frac{T - T_m}{T_m} + \frac{L(T)}{T_m} \right) h(\varphi), \\ \frac{\partial^2 f_L}{\partial T^2} &= \left( \frac{\partial^2 L(T)}{\partial T^2} \frac{T - T_m}{T_m} + \frac{2}{T_m} \frac{\partial L(T)}{\partial T} \right) h(\varphi), \\ \frac{\partial^2 f_L}{\partial T \partial \varphi} &= \left( \frac{\partial L(T)}{\partial T} \frac{T - T_m}{T_m} + \frac{L(T)}{T_m} \right) h'(\varphi), \end{aligned}$$

hier bezeichnet  $h' := \partial_\varphi h$  die Änderungen in der Phase  $\varphi$ . Für die Ableitungen von  $f_T$  werden die Ableitungen nach  $T$  aus der freien Energiedichte (10.8) berechnet,

dabei werden die Integrale  $C^\alpha := \int C_v^\alpha(T') dT'$  und  $C_T^\alpha := \int C_v^\alpha(T')/T' dT'$  zur Abkürzung benutzt,

$$\frac{\partial}{\partial T} \int_{T_m}^T C_v^\alpha(T') dT' = \frac{\partial}{\partial T} (C^\alpha(T) - C^\alpha(T_m)) = C_v^\alpha(T), \quad (10.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT' = \frac{\partial}{\partial T} (C_T^\alpha(T) - C_T^\alpha(T_m)) = \frac{C_v^\alpha(T)}{T},$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} T \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT' &= \frac{\partial}{\partial T} (T C_T^\alpha(T) - T C_T^\alpha(T_m)) \\ &= C_T^\alpha(T) + T \frac{C_v^\alpha(T)}{T} - C_T^\alpha(T_m) \\ &= \int_{T_m}^T C_v^\alpha(T') dT' + C_v^\alpha(T). \end{aligned} \quad (10.16)$$

Die Differenz von (10.15) und (10.16) ist

$$C_v^\alpha(T) - (C_T^\alpha(T) + C_v^\alpha(T) - C_T^\alpha(T_m)) = - \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT'.$$

Zusammen mit (10.9) ergibt sich

$$\frac{\partial f_T}{\partial T} = - \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT' h(\varphi) - \int_{T_m}^T \frac{C_v^\beta(T')}{T'} dT' h(1-\varphi).$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_T}{\partial T^2} &= - \frac{C_v^\alpha(T)}{T} h(\varphi) - \frac{C_v^\beta(T)}{T} h(1-\varphi) \\ \frac{\partial^2 f_T}{\partial T \partial \varphi} &= - \left( \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT' - \int_{T_m}^T \frac{C_v^\beta(T')}{T'} dT' \right) h'(\varphi). \end{aligned}$$

Die Ableitung nach  $\varphi$  lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_T}{\partial \varphi} &= \left( \left( \int_{T_m}^T C_v^\alpha(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{C_v^\alpha(T')}{T'} dT' \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( \int_{T_m}^T C_v^\beta(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{C_v^\beta(T')}{T'} dT' \right) \right) h'(\varphi). \end{aligned}$$

Einsetzen dieser Ableitungen in (10.14) resultiert in der Temperaturevolutionsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{-\nabla \cdot \kappa \nabla T - \left( -\frac{\partial L(T)}{\partial T} T \frac{T-T_m}{T_m} - L(T) + \int_{T_m}^T C_v^\alpha(T') - C_v^\beta(T') dT' \right) h'(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial t}}{-\left( \frac{\partial^2 L(T)}{\partial T^2} T \frac{T-T_m}{T_m} + 2 \frac{\partial L(T)}{\partial T} \frac{T}{T_m} - C_v^\alpha(T) \right) h(\varphi) + C_v^\beta(T) h(1-\varphi)}. \quad (10.17)$$

## Vereinfachung für isothermales Wachstum

Für isothermales Wachstum wird  $T$  festgehalten. Dadurch entfällt die Temperaturevolution und der Beitrag der freien Energie vereinfacht sich. Die beiden freien Energien  $f^\alpha$  und  $f^\beta$  sind dann konstant. Es folgt

$$-\frac{\partial_\varphi f}{T} = -\frac{(f^\alpha - f^\beta)}{T} h'(\varphi) = -f_{\text{const}} \cdot h'(\varphi)$$

mit der Konstante  $f_{\text{const}} := (f^\alpha - f^\beta)/T$ . Die treibende Kraft, die über die ungestörte Grenzfläche integriert ist, ist also ebenfalls konstant.

## 10.4. Phasenfeldmobilität

Der reziproke Mobilitätsfaktor  $\mu := \bar{\tau} \varepsilon$  in (10.11) wird über den Relaxationsparameter  $\bar{\tau}$  an die Kinetik der Grenzfläche angepasst. Dabei wird  $\bar{\tau}$  so angepasst, dass der Gradientenfluss von der diffusen Grenzfläche dem Fluss der scharfen Grenzfläche entspricht. Details hierzu können bei Stinner [123] und Taylor und Cahn [124] nachgelesen werden.

Zur Anpassung von  $\bar{\tau}$  wird ein idealisiertes, eindimensionales System angenommen, in dem die Wachstumsgeschwindigkeit

$$v = \bar{k} \Delta T \quad (10.18)$$

proportional zur Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T$  ist.  $\bar{k}$  bezeichnet den mittleren kinetischen Koeffizienten. Aus „Theory of Solidification“ von Davis [125] lassen sich

einige Resultate der Erstarrung aufstellen. Die Gibbs-Thomson-Beziehung setzt im Gleichgewichtszustand die thermische Unterkühlung mit der Krümmungsunterkühlung gleich,

$$\Delta T = 2H\Gamma = 2H\frac{\sigma}{L}. \quad (10.19)$$

Dabei ist  $\Gamma := \sigma/L$  der Gibbs-Thomson-Koeffizient.  $H$  ist die mittlere Krümmung, also das arithmetische Mittel der beiden Hauptkrümmungen  $k_1$  und  $k_2$ ,

$$H := \frac{1}{2}(k_1 + k_2).$$

Im Zweidimensionalen, oder für einen Zylinder mit Radius  $r$ , ist  $H = 1/(2r)$ . Für eine Kugel mit Radius  $r$  beträgt  $H = 1/r$ . Im Nichtgleichgewichtszustand wird (10.19) zu der Gibbs-Thomson-Gleichung

$$\Delta T = \frac{v}{\bar{k}} - 2H\Gamma. \quad (10.20)$$

Die Kinetik der Grenzfläche ist proportional zur treibenden Kraft, die aus den verschiedenen Unterkühlungen resultiert.

Für die scharfe Grenzfläche kann analog zu (10.20) die folgende Gleichung aufgestellt werden,

$$v\bar{\tau} = 2H\gamma - \frac{[[f]]_{\alpha}^{\beta}}{T}, \quad (10.21)$$

dabei bezeichnet  $[[f]]_{\alpha}^{\beta} = f^{\beta} - f^{\alpha}$  den Sprung an der Grenzfläche, also die Potenzialdichte der treibenden Kraft.

(10.18) um  $\bar{\tau}$  erweitern und mit (10.21) gleichsetzen, liefert

$$\bar{\tau}\bar{k}\Delta T = 2H\gamma - \frac{[[f]]_{\alpha}^{\beta}}{T}.$$

Dies wird im Eindimensionalen, ohne Krümmung, zu

$$\bar{\tau}\bar{k}\Delta T = -\frac{[[f]]_{\alpha}^{\beta}}{T}. \quad (10.22)$$

Für Metalle am Fest-flüssig-Übergang kann die Differenz der Wärmespeicherungszahlen vernachlässigt werden. Mit den später verwendeten Parametern für Nickel ist dadurch der Fehler für Temperaturen aus dem Intervall [1 400 K, 1 600 K] maximal 0.6 %. Es ist dann

$$[[f]]_{\alpha}^{\beta} = -\frac{L\Delta T}{T_m}.$$

Einsetzen in (10.22) liefert

$$\bar{\tau}\bar{k}\Delta T = \frac{L\Delta T}{TT_m}.$$

Es folgt

$$\bar{\tau} = \frac{L}{TT_m\bar{k}}, \quad [\bar{\tau}] = \frac{\text{Js}}{\text{m}^4 \text{K}}. \quad (10.23)$$

Analog zu  $\bar{\gamma}$  kann auch  $\bar{k}$  den Durchschnitt der orientierungsabhängigen Kinetik  $k(\hat{n})$  bezeichnen. Dann hängt der Relaxationsparameter direkt von der orientierungsabhängigen Kinetik und der Temperatur ab. Es ergibt sich

$$\tau(\hat{n}, T) = \frac{L(T)}{TT_mk(\hat{n})}.$$

Die Form von  $k(\hat{n})$  wird zusammen mit  $\gamma(\hat{n})$  in Abschnitt 11.1 betrachtet.

### 10.4.1. Willkürliche Relaxationskinetik

Eine weitere Korrektur für den Relaxationsparameter  $\tau$  wird in der dünnen Grenzflächenanalyse berechnet. Dies wurde von Choudhury und Nestler [92] für Legierungen mit dem Doppelwandpotential, basierend auf früheren Ergebnissen für das Doppelmuldenpotential [88, 126], durchgeführt. Für einen Reinstoff mit isotroper Grenzfläche ist eine ausführliche Herleitung bei Choudhury [127] zu finden. Ziel ist es, eine *willkürliche Relaxationskinetik* benutzen zu können. In der Phasenfeldmethode ist die kinetische Unterkühlung in der Gibbs-Thomson-Bedingung enthalten und ist sogar größer als die Krümmungsunterkühlung [128], obwohl physikalisch die kinetische Unterkühlung vernachlässigt werden kann.

Dazu werden die Unterkühlungen in Ordnungen der Grenzflächen-Péclet-Zahl  $Pe$  entwickelt

$$\Delta T = \Delta T^0 + Pe\Delta T^1.$$

Diese Terme können äquivalent als kinetische Koeffizienten

$$\begin{aligned} -\beta V &= -\beta^0 V + Pe\beta^1 V \\ &= -\frac{\tau T T_m}{L} V + \varepsilon \frac{L}{\kappa} V (M + F) \end{aligned}$$

geschrieben werden. Dabei entspricht die nullte Ordnung, unter Berücksichtigung von  $\beta = 1/\bar{k}$ , der scharfen Grenzfläche aus (10.23). Die beiden Konstanten  $M$  und  $F$  kommen aus Bedingungen an die Lösbarkeit und hängen im Wesentlichen von  $h(\varphi)$  ab, hier ergibt sich  $M + F = 0.182223$ . Weiter ist

$$\beta = \frac{\tau T T_m}{L} - \varepsilon \frac{L}{\kappa} (M + F).$$

$\beta$  kann nun willkürlich gewählt werden und an die physikalischen Werte angepasst werden. Für  $\beta = 0$  folgt

$$\tau = \varepsilon \frac{L^2}{T T_m \kappa} (M + F).$$

Im Fall einer anisotropen Grenzfläche kann dies analog zu Karma und Rappel [128] formuliert werden als,

$$\tau(\hat{\mathbf{n}}) = \varepsilon \gamma^2(\hat{\mathbf{n}}) \frac{L^2}{T T_m \kappa} (M + F).$$

Dabei ist  $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$  die orientierungsabhängige Grenzflächenentropie aus (11.5).

Als weiterer Effekt kann durch diesen Relaxationsparameter die Abhängigkeit von der Grenzflächenbreite reduziert werden. Die Quantität des Modells kann durch 2D dendritisches Wachstum für unterschiedliche Grenzflächendicken gezeigt werden. Dazu wird die Geschwindigkeit der Dendritenspitze mit der theoretischen Geschwindigkeit verglichen. Es seien hier kurz die Resultate angegeben, welche sich aus einer dimensionslosen Simulation mit den später eingeführten Parametern für Nickel und den Skalierungsgrößen für Länge  $\ell = 1 \text{ \AA}$ , Zeit  $\tau = 1 \text{ ps}$ , Temperatur  $\vartheta = 1748 \text{ K}$  und Energiedichte  $e = 6.6485 \text{ J/m}^3$  ergeben. Für große  $\Delta x = 40, 50, 60, 70$  sind dies die Geschwindigkeiten  $3.7370 \cdot 10^{-7}$ ,  $3.7291 \cdot 10^{-7}$ ,  $3.7276 \cdot 10^{-7}$  und  $3.7332 \cdot 10^{-7}$ . Die Abweichung dieser Werte zur theoretischen Geschwindigkeit ist kleiner als 0.3 %.



## 10.4.2. Implementierung

Für die Simulationen wird die Software PACE3D, ein mehrphasiger, mehrkomponentiger Phasenfeldlöser, verwendet. Die internen Berechnungen werden für  $N$  Phasen und  $K$  Komponenten durchgeführt. Dabei wird für diese Rechnungen  $N = 2$  Phasen und  $K = 1$  Komponente benutzt, weswegen die Berechnungen im Detail etwas anders aussehen als hier beschrieben ist. Sie können bei Nestler et al. [87] nachgelesen werden. Für zwei Phasen und eine Komponente lässt sich das Modell zu dem hier beschriebenen Modell umformulieren. Die Evolutionsgleichungen (10.11) und (10.17) werden mit einem expliziten Eulerverfahren in der Zeit gelöst und örtlich mit einer Diskretisierung zweiter Ordnung auf einem regulären kartesischen Gitter aufgelöst.



## Parameterwahl für Nickel

In Teil I wurden einige atomistische Simulationsmethoden angesprochen. Diese können verwendet werden, um Eingabeparameter für die Phasenfeldmethode zu erhalten. Einige thermophysikalischen Eigenschaften für Nickel können aus Mills [79] entnommen werden. Andere werden durch Molekulardynamiksimulationen bestimmt. Dazu wird die Embedded-Atom-Methode nach Foiles [129] (EAM F85) verwendet. Die hier verwendeten MD-Simulationen wurden von Roberto Rozas und Jürgen Horbach im Rahmen einer SPP-Zusammenarbeit durchgeführt und die dabei entstandenen MD-Daten wurden zur Verfügung gestellt. Die temperaturabhängigen Bulkeigenschaften werden aus unabhängigen Gleichgewichtssimulationen von homogenen Systemen bei Druck  $p = 0$  bestimmt. Die Flüssigphase wird durch Schmelzen einer zuvor gesetzten Kristallphase erzeugt. Dazu wird die Temperatur des Thermostats über die der Schmelztemperatur gesetzt. Die Kristallphase entsteht durch eine relaxierte perfekte Kristallphase. Zur Vorbereitung werden Simulationen mit dem isotherm-isobaren Ensemble (NPT) verwendet, zur eigentlichen Simulation wird dann das mikrokanonische Ensemble (NVE) benutzt.

Die Dichte der Bulkphasen wird an die quadratische Funktion  $\rho^\alpha(T) = \rho_0^\alpha + \rho_1^\alpha T + \rho_2^\alpha T^2$  gefittet. Für die fcc-Festphase, bezeichnet mit  $\alpha = s$ , ergibt sich im

Temperaturintervall von 300 K bis 1900 K  $\rho_0^s = 8901.6 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_1^s = -0.20379 \text{ kg/m}^3 \text{ K}$  und  $\rho_2^s = -0.0000614202 \text{ kg/m}^3 \text{ K}^2$ . Für die Flüssigphase, bezeichnet mit  $\alpha = \ell$ , ist  $\rho_0^\ell = 8992.26 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_1^\ell = -0.667037 \text{ kg/m}^3 \text{ K}$  und  $\rho_2^\ell = 0.0000331612 \text{ kg/m}^3 \text{ K}^2$  im Intervall von 1000 K bis 3000 K. In beiden Fällen sind auch metastabile Phasen im Fit enthalten.

Die latente Wärme, dies ist der Unterschied der Enthalpie der Flüssig- zur Festphase, wird im Temperaturintervall von 1000 K bis 1900 K an die quadratische Funktion,  $\tilde{L}^\alpha(T) = L_0^\alpha + L_1^\alpha T + L_2^\alpha T^2$  mit den Faktoren  $L_0^s = -15980.2 \text{ J/kg}$ ,  $L_1^s = 324.745 \text{ J/kg K}$  und  $L_2^s = -0.0810984 \text{ J/kg K}^2$ , gefittet. Die latente Wärme als Energie pro Volumen ergibt sich dann durch  $L^s(T) = \tilde{L}^s(T) \cdot \rho^s(T)$  für die Festphase. Für die Flüssigphase wird  $L^\ell = 0$  gesetzt.

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist gegeben durch die lineare Funktion  $\tilde{c}_v^\alpha(T) = c_0^\alpha + c_1^\alpha T$  mit  $c_0^s = 419.452 \text{ J/kg K}$  und  $c_1^s = 0.020388 \text{ J/kg K}^2$  für die Festphase und  $c_0^\ell = 563.024 \text{ J/kg K}$  und  $c_1^\ell = -0.06952 \text{ J/kg K}^2$  für die Flüssigphase.

Der ermittelte Werte der Temperaturleitfähigkeit  $a$  aus MD-Simulationen beträgt  $2.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  [130]. Experimentelle Werte,  $170 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  von Mills [79],  $120 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  von Zinov'ev et al. [131] und  $8.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  von Nagata et al. [132], unter Mikrogravitation gemessen, sind mindestens vier Mal größer. Die Differenz lässt sich durch den in der klassischen Molekulardynamik nicht modellierten Beitrag von Elektronen beim Wärmetransport in Metallen erklären.

Die Schmelztemperatur  $T_m = 1748 \text{ K}$  ist bestimmt aus inhomogenen fest-flüssig-Systemen, wo die Bewegung der Grenzfläche Null ist.

## 11.1. Anisotrope Parameter

Materialeigenschaften, die maßgeblich von der Grenzfläche abhängen, hängen meistens von der Ausrichtung der Atomebenen ab. Als kontinuierliches Modell muss diese Ausrichtung in der Phasenfeldmethode explizit modelliert werden. Dazu werden anisotrope Parameter eingeführt, deren Richtungsabhängigkeit über die Normale der Grenzfläche bestimmt wird. Der Gradient des Phasenfelds zeigt in Richtung der Grenzflächennormale, sodass für die Normale  $\hat{n} = \nabla\varphi/|\nabla\varphi|$  gilt. Sie existiert offensichtlich nur im Interface.

### 11.1.1. Kinetische Anisotropie

Der kinetische Koeffizient  $k$  wird durch die lineare Beziehung zwischen planarer Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  und Unterkühlung  $\Delta T$  nahe der Koexistenz bestimmt,

$$v = k\Delta T.$$

Die Wachstumsgeschwindigkeiten werden durch unabhängige Simulationen mit Kristallorientierungen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{111\}$  bestimmt. Sie sind von der Kristallorientierung abhängig. Daraus folgt unmittelbar die Richtungsabhängigkeit des kinetischen Koeffizienten. Die Richtungsabhängigkeit wird durch die kubisch Harmonische modelliert, da diese genau wie die fcc-Struktur eine kubische Symmetrie besitzt. Die ersten vier kubisch Harmonischen lauten nach Fehlner und Vosko [133]

$$K_{0,0}(\hat{\mathbf{n}}) = 1,$$

$$K_{4,1}(\hat{\mathbf{n}}) = \sqrt{21} \frac{1}{4} (5Q(\hat{\mathbf{n}}) - 3),$$

$$K_{6,1}(\hat{\mathbf{n}}) = \sqrt{\frac{13}{2}} \frac{1}{8} (462S(\hat{\mathbf{n}}) + 21Q(\hat{\mathbf{n}}) - 17),$$

$$K_{8,2}(\hat{\mathbf{n}}) = \sqrt{561} \frac{1}{32} (65Q(\hat{\mathbf{n}})^2 - 208S(\hat{\mathbf{n}}) - 94Q(\hat{\mathbf{n}}) + 33)$$

mit  $Q(\hat{\mathbf{n}}) = n_1^4 + n_2^4 + n_3^4$  und  $S(\hat{\mathbf{n}}) = n_1^2 n_2^2 n_3^2$  für  $\hat{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, n_3)^\top$ .

Wird die Normierung der einzelnen kubisch Harmonischen aufgegeben, so kann die gewichtete Summe der ersten  $n$  kubisch Harmonischen verwendet werden, um eine orientierungsabhängige Gewichtung zu bekommen. Sei

$$k(\hat{\mathbf{n}}) = \tilde{k}_0 K_{0,0}(\hat{\mathbf{n}}) + \tilde{k}_1 K_{4,1}(\hat{\mathbf{n}}) + \tilde{k}_2 K_{6,1}(\hat{\mathbf{n}})$$

für drei Freiheitsgrade. Dies lässt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{k(\hat{\mathbf{n}})}{\tilde{k}_0} &= K_{0,0}(\hat{\mathbf{n}}) + \varepsilon_1 K_{4,1}(\hat{\mathbf{n}}) + \varepsilon_2 K_{6,1}(\hat{\mathbf{n}}) \\ &= 1 + \varepsilon_1 (5Q(\hat{\mathbf{n}}) - 3) + \varepsilon_2 (462S(\hat{\mathbf{n}}) + 21Q(\hat{\mathbf{n}}) - 17). \end{aligned} \quad (11.1)$$

umstellen, mit  $\varepsilon_j := \tilde{k}_j/\tilde{k}_0$  für  $j = 1, 2$ . Oder äquivalent dazu mit

$$\begin{aligned}\varepsilon_k &:= \frac{35\varepsilon_1}{140 + 21\varepsilon_1 - 200\varepsilon_2}, \\ \delta_k &:= \frac{280\varepsilon_2}{140 + 21\varepsilon_1 - 200\varepsilon_2}, \\ k_0 &:= \tilde{k}_0 \left( 1 + \frac{3}{20}\varepsilon_1 - \frac{10}{7}\varepsilon_2 \right)\end{aligned}$$

zu

$$\frac{k(\hat{\mathbf{n}})}{k_0} = 1 + \varepsilon_k(4Q(\hat{\mathbf{n}}) - 3) + \delta_k(P(\hat{\mathbf{n}}) + 30S(\hat{\mathbf{n}}))$$

umformulieren, mit  $P(\hat{\mathbf{n}}) = n_1^6 + n_2^6 + n_3^6$ .

Für die drei Hauptorientierungen,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{111\}$ , lassen sich die kinetischen Koeffizienten mit dem EAM F85-Modell bestimmen. Für die verschiedenen Kristallorientierungen ergeben sich die kinetischen Koeffizienten

$$k_{100} = 0.33 \text{ m/s K}, \quad k_{110} = 0.23 \text{ m/s K}, \quad k_{111} = 0.12 \text{ m/s K}. \quad (11.2)$$

Die Orientierungen lassen sich als Normalenvektor

$$\hat{\mathbf{n}}_{100} = (1, 0, 0)^\top, \quad \hat{\mathbf{n}}_{110} = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)^\top, \quad \hat{\mathbf{n}}_{111} = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)^\top$$

schreiben. Die Funktionen  $Q$ ,  $P$  und  $S$  ergeben sich zu den Orientierungen als

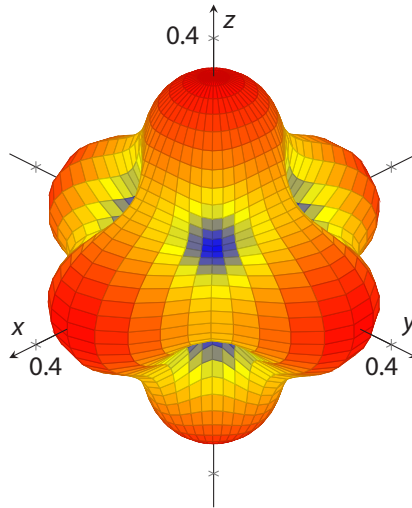
$$\begin{aligned}Q(\hat{\mathbf{n}}_{100}) &= 1, & P(\hat{\mathbf{n}}_{100}) &= 1, & S(\hat{\mathbf{n}}_{100}) &= 0, \\ Q(\hat{\mathbf{n}}_{110}) &= \frac{1}{2}, & P(\hat{\mathbf{n}}_{110}) &= \frac{1}{4}, & S(\hat{\mathbf{n}}_{110}) &= 0, \\ Q(\hat{\mathbf{n}}_{111}) &= \frac{1}{3}, & P(\hat{\mathbf{n}}_{111}) &= \frac{1}{9}, & S(\hat{\mathbf{n}}_{111}) &= \frac{1}{27}.\end{aligned}$$

Damit lässt sich das Gleichungssystem aufstellen

$$k_{100} = k_0(1 + \varepsilon_k + \delta_k), \quad (11.3a)$$

$$k_{110} = k_0\left(1 - \varepsilon_k + \frac{1}{4}\delta_k\right), \quad (11.3b)$$

$$k_{111} = k_0\left(1 - \frac{5}{3}\varepsilon_k + \frac{11}{9}\delta_k\right). \quad (11.3c)$$



**Abbildung 11.1.:** Orientierungsabhängige Kinetik mit den Werten  $k_{100} = 0.33 \text{ m/s K}$ ,  $k_{110} = 0.23 \text{ m/s K}$  und  $k_{111} = 0.12 \text{ m/s K}$ .

Dessen Lösung, nach Einsetzen von  $k_{100}$ ,  $k_{110}$  und  $k_{111}$ , lautet  $k_0 = 0.319205 \text{ m/s K}$ ,  $\varepsilon_k = 0.230331$  und  $\delta_k = -0.196511^1$ . Abbildung 11.1 zeigt die orientierungsabhängige Kinetik  $k(\hat{n})$  mit den berechneten Parametern.

### 11.1.2. Grenzflächenanisotropie

Die Grenzflächensteifigkeit und Grenzflächenenergie werden aus der Analyse des Kapillarwellenspektrums für große flüssig-fest-Grenzflächen bei Koexistenz bestimmt. Die Grenzflächensteifigkeit ist definiert durch

$$\tilde{\gamma} = \gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \hat{n}_\alpha \partial \hat{n}_\beta} \quad (11.4)$$

mit  $\hat{n}_\alpha$  und  $\hat{n}_\beta$  als Einheitsvektoren tangential zur Grenzfläche [134]. Sie wurde von Rozas und Horbach [102] für verschiedene Kristallorientierungen [100],

<sup>1</sup> $\varepsilon_k$  und  $\delta_k$  wurden in [49, 118, 119] fälschlicherweise vertauscht aufgeschrieben.

$[110]_{[110]}$ ,  $[110]_{[001]}$  und  $[111]$  bestimmt, wobei die Grenzflächenenergie für die  $[110]$ -Richtung abhängig von den parallelen Richtungen, notiert durch den Subskript, ist. Es sind

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}_{[100]} &= 0.177 \text{ J/m}^2, & \tilde{\gamma}_{[110]_{[110]}} &= 0.405 \text{ J/m}^2, \\ \tilde{\gamma}_{[110]_{[001]}} &= 0.228 \text{ J/m}^2, & \tilde{\gamma}_{[111]} &= 0.386 \text{ J/m}^2.\end{aligned}$$

Die richtungsabhängige Grenzflächenenergie  $\gamma(\hat{n})$  wird beschrieben durch die kubisch harmonische Entwicklung analog zu (11.1) mit den ersten vier kubisch Harmonischen. Mit Ausklammern ergibt sich

$$\frac{\gamma(\hat{n})}{\gamma_0} = 1 + \varepsilon_1 \left( Q - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left( 3Q + 66S - \frac{17}{7} \right) + \varepsilon_3 \left( 5Q^2 - 16S - \frac{94}{13}Q + \frac{33}{13} \right). \quad (11.5)$$

Durch Einsetzen von (11.5) in (11.4) ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}_{[100]} &= \gamma_0 \left( 1 - \frac{18}{5} \varepsilon_1 - \frac{80}{7} \varepsilon_2 - \frac{88}{13} \varepsilon_3 \right), \\ \tilde{\gamma}_{[110]_{[110]}} &= \gamma_0 \left( 1 + \frac{39}{10} \varepsilon_1 + \frac{155}{14} \varepsilon_2 - \frac{19}{4} \varepsilon_3 \right), \\ \tilde{\gamma}_{[110]_{[001]}} &= \gamma_0 \left( 1 - \frac{21}{10} \varepsilon_1 + \frac{365}{14} \varepsilon_2 + \frac{33}{52} \varepsilon_3 \right), \\ \tilde{\gamma}_{[111]} &= \gamma_0 \left( 1 + \frac{12}{5} \varepsilon_1 - \frac{1280}{63} \varepsilon_2 + \frac{284}{351} \varepsilon_3 \right)\end{aligned}$$

für die Grenzflächensteifigkeit  $\tilde{\gamma}$ . Details hierzu können der Referenz [102] entnommen werden. Für die EAM F85 lösen  $\gamma_0 = 0.302 \text{ J/m}^2$ ,  $\varepsilon_1 = 0.10191$ ,  $\varepsilon_2 = -0.00134$  und  $\varepsilon_3 = 0.00876$  das Gleichungssystem. Mit diesen Werten ergeben sich die Grenzflächenenergien  $\gamma_{[100]} = 0.315 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{[110]} = 0.300 \text{ J/m}^2$  und  $\gamma_{[111]} = 0.294 \text{ J/m}^2$ , wie in Abbildung 11.2(a) gezeigt.

Zusätzlich wird die mittlere Grenzflächenenergie  $\bar{\gamma}$  benötigt. Sie lässt sich durch Gleichsetzen des Oberflächenintegrals der Einheitskugel  $S^2$  über die anisotrope Grenzflächenenergie mit dem Oberflächenintegral über  $\bar{\gamma}$  berechnen,

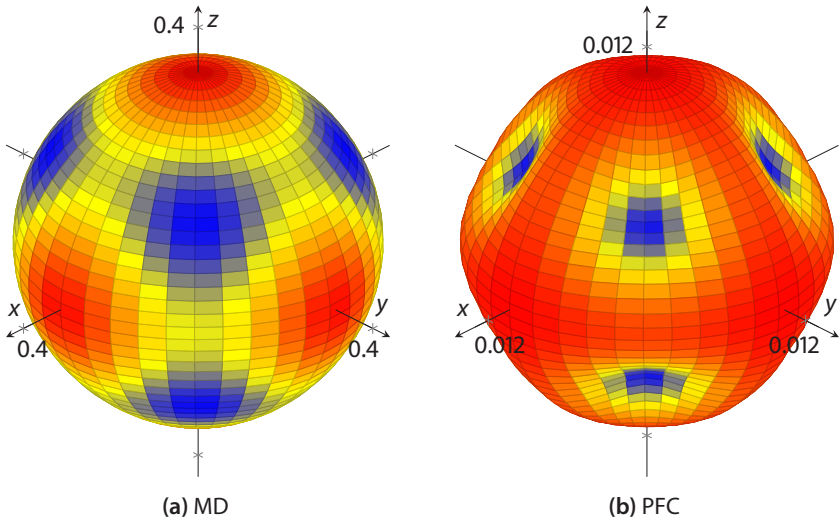
$$\int_{S^2} \gamma(\hat{n}) \, dA = \int_{S^2} \bar{\gamma} \, dA.$$

Da  $\bar{\gamma}$  konstant ist, folgt mit  $4\pi$ , der Oberfläche der Einheitskugel,

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} \gamma(\hat{n}) \, dA. \quad (11.6)$$

Wegen der schwach ausgeprägten Anisotropie ist  $\bar{\gamma} = 0.302 \text{ J/m}^2 \approx \gamma_0$ .





**Abbildung 11.2.:** Anisotrope Grenzflächenenergie berechnet aus (a) MD- und (b) PFC-Simulationen. Rot entspricht jeweils dem maximalen Wert,  $\gamma_{[100]}$  und blau dem minimalen Wert,  $\gamma_{[111]}$ .

### 11.1.3. Grenzflächenanisotropie aus PFC

In Abschnitt 6.2 aus Teil I wurden die Grenzflächenenergien ebenfalls für eine fcc-Struktur berechnet. Die dimensionslosen Ergebnisse für eine Unterkühlung von  $\varepsilon = 0.53$  aus Tabelle 6.3 lauten  $\gamma_{[100]} = 0.0104$ ,  $\gamma_{[110]} = 0.0100$  und  $\gamma_{[111]} = 0.0079$ . Unter Verwendung der ersten drei kubisch Harmonischen ergibt sich mit

$$\frac{\gamma(\hat{n})}{\gamma_0} = 1 + \varepsilon_1 \left( Q - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left( 3Q + 66S - \frac{17}{7} \right)$$

das Gleichungssystem

$$\gamma_{[100]} = \gamma_0 (1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

$$\gamma_{[110]} = \gamma_0 \left( 1 - \varepsilon_1 + \frac{1}{4} \varepsilon_2 \right),$$

$$\gamma_{[111]} = \gamma_0 \left( 1 - \frac{5}{3} \varepsilon_1 + \frac{11}{9} \varepsilon_2 \right)$$

analog zu (11.3). Mit der Lösung  $\gamma_0 = 0.00957$ ,  $\varepsilon_1 = 0.33565$  und  $\varepsilon_2 = -0.08403$ . Die Funktion wird in Abbildung 11.2(b) gezeigt. Da es sich bei den PFC-Rechnungen um ein Modellsystem handelt, können die Ergebnisse nicht mit den Ergebnissen aus den MD-Rechnungen verglichen werden. Die berechneten Werte aus dem Modellsystem reichen jedoch aus, um zu zeigen, dass die durch die PFC-Methode bestimmten Werte ebenfalls als Eingabeparameter für PF-Rechnungen dienen können.

# 12

## Datengewinnung und -konvertierung

Im vorherigen Kapitel wurden physikalische Parameter aus MD- und PFC-Simulationen extrahiert. Für eine vollständige Simulation wird zusätzlich auch eine Geometrie benötigt. Diese kann durch explizites Setzen der Phasenfeldvariable  $\varphi$  erfolgen. Sie kann mit Hilfe des Grenzflächenprofils (10.7) gesetzt werden. Wie oben beschrieben, ist das Grenzflächenprofil (10.7) jedoch nur für planare Flächen im Gleichgewichtszustand gültig. Die Verformung, die durch den Einfluss von Kräften verursacht wird, ist nicht genau bekannt. Da die Phasenfeldevolutionsgleichung die Entropie maximiert und diese für ein *perfektes* Grenzflächenprofil maximal wird, evolviert das Phasenfeld gegen das perfekte Grenzflächenprofil. Somit ist es nicht nötig das Grenzflächenprofil der Geometrie perfekt zu initialisieren. Als approximative Initialisierung kann  $\varphi$  im Festen mit 1 und im Flüssigen mit 0 initialisiert werden. Eine anschließende Faltung mit einem Glättungskern, etwa (6.1), sorgt für eine geglättete Grenzfläche, die das Volumen erhält und eine Approximation an die perfekte diffuse Grenzfläche ist.

Für den Vergleich des Wachstums eines Atomclusters zwischen MD und der PF-Methode wird die Geometrie aus den MD-Daten konvertiert. Dazu wird zunächst beschrieben, wie der initiale Cluster generiert wird.

## 12.1. Generierung von Cluster und Schmelze

Für die Wachstumssimulation von einem Atomcluster wird eine Kugel mit Kristallstruktur, umgeben von einer Schmelze, mittig in das Simulationsgebiet gesetzt. Zur Initialisierung von diesem Aufbau werden einige Simulationsdurchläufe mit dem NPT-Ensemble benötigt. Zunächst wird die Festphase ins Gleichgewicht bei  $p = 0$  gebracht. Dazu werden die Atome in einer perfekten fcc-Struktur in dem kubischen Simulationsgebiet so angeordnet, dass die initiale Dichte nah an der experimentell gemessenen Dichte  $\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$  (bei Raumtemperatur) liegt. Der zweite Schritt teilt das Simulationsgebiet in zwei Gebiete auf, Schmelze und Festphase. Die Festphase wird durch eine Kugel mit Radius  $r = 25 \text{ \AA}$  definiert. Alle Atome in der Kugel werden fixiert und nur die Bewegung der Atome in der Schmelze wird simuliert. Außerhalb der Festphase wird die Temperatur linear, bis deutlich über die Schmelztemperatur, erhöht. Dabei wird ein isotropes Barometer verwendet. Im nächsten Schritt wird die Schmelze wieder auf die Temperatur des Kristalls abgekühlt, sodass eine metastabile, unterkühlte Schmelze entsteht. Der letzte Schritt sorgt dafür, dass die Grenzfläche relaxiert, indem wieder alle Atome in der Simulation bewegt werden. Als Ergebnis entsteht ein kristalliner Cluster, der in eine Schmelze bei gleicher Temperatur eingebettet ist.

## 12.2. Lokaler Ordnungsparameter $q_6q_6$

Auf der atomaren Längenskala werden die Partikel der MD-Simulationen durch ihre Position und Geschwindigkeit zu gegebener Zeit beschrieben. Ein einzelner Partikel kann nicht zwischen Kristall und Schmelze unterschieden werden. Dazu wird die lokale Anordnung dieses Partikels mit seinen Nachbarn betrachtet und bewertet. Die Bewertung wird durch den lokalen Bindungsordnungsparameter  $q_6q_6$  [135, 136] vorgenommen, da dieser ein gutes Kriterium für die Unterscheidung von fcc-Kristall und Schmelze zu Verfügung stellt. Der lokale Bindungsordnungsparameter für ein Partikel ist eine Funktion, die abhängig von den relativen Koordinaten der Nachbarpartikel ist. Sein Wert unterscheidet sich je nach Ordnung der Nachbarpartikel, so können die Partikel anhand dieses Wertes in Kristallstruktur oder ungeordnete Schmelze eingeteilt werden. Der lokale Bindungsordnungsparameter  $q_6q_6$  lässt sich für Partikel  $i$  durch  $Y_{6m}$ , die Kugelflächenfunktionen von Grad 6 und Ordnung  $m$ , definieren. Sei  $\mathcal{P}$  die Indexmenge aller Partikel und  $\mathbf{p}_i$  die Position von Partikel  $i$  im Raum. Die Indexmenge aller

Nachbarpartikel zu Partikel  $i$ , die innerhalb des Abstand mit dem Radius  $r$  liegen, ist definiert durch

$$\mathcal{N}_i := \{ j \in \mathcal{P} \mid |\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j| < r \}.$$

Für Nickel wird der Radius  $r = 3.36 \text{ \AA}$ , leicht mehr als der doppelte Van-der-Waals-Radius, gewählt. Sei  $Z_i := |\mathcal{N}_i|$  die Anzahl der Nachbaratome für Partikel  $i$ .  $\mathbf{r}_{ij}$  bezeichnet den Richtungsvektor zwischen Partikel  $i$  und  $j$ .  $\theta(\mathbf{r}_{ij})$  ist der Polarwinkel und  $\varphi(\mathbf{r}_{ij})$  der Azimutwinkel zu diesem Richtungsvektor. Der durch die Kugelflächenfunktionen gewichtete Mittelwert aller Richtungsvektoren ist definiert durch

$$\bar{Q}_{6m}(i) := \frac{1}{Z_i} \sum_{j \in \mathcal{N}_i} Y_{6m}(\theta(\mathbf{r}_{ij}), \varphi(\mathbf{r}_{ij})).$$

Dessen Normierung ist gegeben durch

$$\tilde{q}_{6m}(i) := \bar{Q}_{6m}(i) \left( \sum_{m=-6}^6 |\bar{Q}_{6m}(i)|^2 \right)^{-1/2}.$$

Wird das  $m$  in  $\tilde{q}_{6m}(i)$  als Vektorkomponente aufgefasst, so ergibt sich das Skalarprodukt

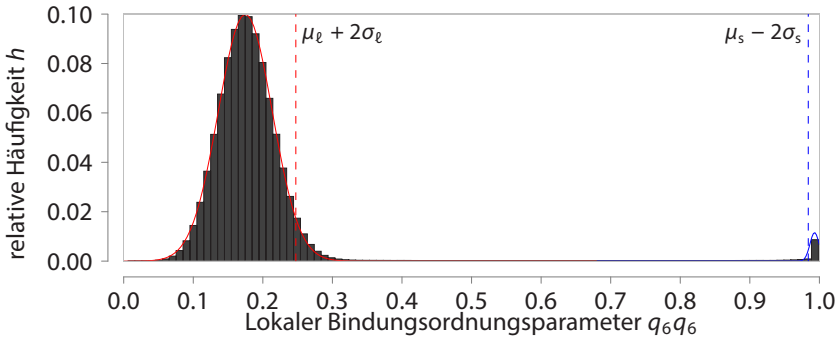
$$\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) := \sum_{m=-6}^6 \tilde{q}_{6m}(i) \overline{\tilde{q}_{6m}(j)}.$$

Der lokale Bindungsordnungsparameter ist definiert durch die Mittelung dieser Skalarprodukte,

$$q_6 q_6(i) := \frac{1}{Z_i} \sum_{j \in \mathcal{N}_i} \mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j).$$

## 12.3. Konvertierung von Atomdaten

Die Daten der MD-Simulationen bestehen aus diskreten Atompositionen. Jedem Atom wird der Wert des lokalen Bindungsordnungsparameter  $q_6 q_6$  aus dem vorherigen Abschnitt zugeordnet. Werden die Positionen der Atome als unstrukturierte Gitterpunkte aufgefasst, so bilden die  $q_6 q_6$ -Werte ein Feld auf diesem.



**Abbildung 12.1.:** Verteilung des lokalen Bindungsordnungsparameters  $q_6q_6$  für das aus den MD-Daten für 1 500 K konvertierte  $q_6q_6$ -Feld. Die Fits der Gaußkurven teilen das Gebiet in Flüssigphase, Grenzfläche und Festphase

Dieses  $q_6q_6$ -Feld wird mit einem regelmäßigen, kartesischen Gitter mit dem Abstand  $\Delta x = 1 \text{ \AA}$  überdeckt. Die  $q_6q_6$ -Werte werden auf diesem geglättet. Dazu werden die unstrukturierten  $q_6q_6$ -Werte, deren Abstand vom regelmäßigen Gitterpunkt  $\mathbf{u} = (i, j, k)$  maximal 2 beträgt, gemittelt und  $\mathbf{u}$  zugewiesen. Das Feld der  $q_6q_6$ -Werte wird anschließend so skaliert, dass der PF-Kristall das gleiche Volumen wie der MD-Kristall hat. Der  $q_6q_6$ -Ordnungsparameter ist normalverteilt, mit einem Peak bei  $\mu$  und einer Standardabweichung  $\sigma$ . Eine typische Verteilung von  $q_6q_6$  zeigt Abbildung 12.1. Der Wert der Phasenfeldvariablen  $\varphi$ , am Gitterpunkt  $\mathbf{u}$ , wird wie folgt definiert

$$\varphi(\mathbf{u}) := \begin{cases} 0, & \text{wenn } q_6q_6(\mathbf{u}) < a := \mu_\ell - 2\sigma_\ell, \\ 1, & \text{wenn } q_6q_6(\mathbf{u}) > b := \mu_s + 2\sigma_s, \\ \frac{q_6q_6(\mathbf{u}) - a}{b - a}, & \text{sonst.} \end{cases}$$

## Konvertierung von PFC-Daten

Bei großen PFC-Simulationen wird für gewöhnlich nur die Position der Dichtepicks gespeichert. Von diesen Positionen kann genauso wie von den MD-Daten der  $q_6q_6$ -Ordnungsparameter bestimmt werden und auf das regelmäßige Gitter projiziert werden. Ist stattdessen das Dichtefeld vorhanden, so können daraus die

Dichtepeaks berechnet werden und es kann weiter wie oben verfahren werden. Alternativ kann das Dichtefeld  $\psi$  oder aber die daraus berechnete freie Energiedichte durch Glättung in ein Grenzflächenprofil gebracht werden, das dem Phasenfeld ähnlich ist, siehe Abbildung 6.4. Dies kann analog zu dem  $q_6q_6$ -Wert skaliert werden,

$$\varphi(\mathbf{u}) := \begin{cases} 0, & \text{wenn } \psi(\mathbf{u}) < \tilde{\psi}_\ell, \\ 1, & \text{wenn } \psi(\mathbf{u}) > \tilde{\psi}_s, \\ \frac{\psi(\mathbf{u}) - \tilde{\psi}_\ell}{\tilde{\psi}_s - \tilde{\psi}_\ell}, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Damit die Restwelligkeit im Dichtefeld keinen Einfluss hat, wird  $\tilde{\psi}_s$  etwas unterhalb der Dichte der Festphase  $\psi_s$  gewählt und  $\tilde{\psi}_\ell$  etwas oberhalb der Dichte der Flüssigphase  $\psi_\ell$ . Dies kann je nach Stärke der Glättung mit einem Parameter  $\nu$  gemacht werden,  $\tilde{\psi}_s = (1 - \nu)(\psi_s - \psi_\ell) + \psi_\ell$  und  $\tilde{\psi}_\ell = \nu(\psi_s - \psi_\ell) + \psi_\ell$ . Für  $\nu = 0.05$  werden so die oberen und unteren 5% abgeschnitten.





# 13

## Isothermes Wachstum

Die Gibbs-Thomson-Gleichung (10.20) für den Grenzwert des Grenzflächenparameters  $\varepsilon \rightarrow 0$ , unter der Annahme eines Temperaturgradienten in der diffusen Grenzschicht, lautet

$$\Delta T = \frac{v}{k} + 2H\Gamma. \quad (13.1)$$

Im Zweidimensionalen ist für einen Kreis mit Radius  $r$  die mittlere Krümmung  $H = 1/(2r)$ . In den folgenden Untersuchungen wird zunächst ein isothermes System betrachtet. Begonnen wird mit einem System im Gleichgewichtszustand.

### 13.1. Validierung im Gleichgewichtszustand

Im Gleichgewichtszustand gilt  $v = 0$ . (13.1) vereinfacht sich dann zu  $\Delta T = 2H\Gamma = \Gamma/r$ . Umstellen nach  $r$  ergibt also den Radius, für den sich das System im Gleichgewichtszustand befindet, dieser wird als *kritischer Radius*  $r_c := \Gamma/\Delta T$  bezeichnet. Demnach befindet sich ein runder Cluster mit Radius  $r_c$  im Gleichgewicht. Dabei bezeichnet Cluster die zum Phasenfeld äquivalente Atomstruktur, die in dem

kontinuierlichen Phasenfeld nicht aufgelöst wird. Stattdessen wird die Phasenfeldvariable  $\varphi$  im Radius  $r$  um einen Punkt  $\mathbf{x}_0$  auf 1 gesetzt und im übrigen Gebiet 0 gesetzt. Als Beispiel für die Temperatur  $T = 1550$  K, berechnet sich der kritische Radius zu  $r_c = 9.7$  Å. Ein Cluster, der kleiner als  $r_c$  ist, muss also schmelzen und ein Cluster, der größer als  $r_c$  ist, muss wachsen. Phasenfeldsimulationen bestätigen dies. Für  $T = 1550$  K wächst ein gesetzter Cluster mit Radius  $r = 10$  Å und schmilzt für  $r = 9.5$  Å. Das Setzen eines Clusters zwischen  $9.5$  Å und  $10$  Å ist nicht ohne größeren Aufwand möglich. Da dieses Ergebnis eine Abweichung von 3 % hat, soll es als Test genügen.

## 13.2. Validierung an der planaren Grenzfläche

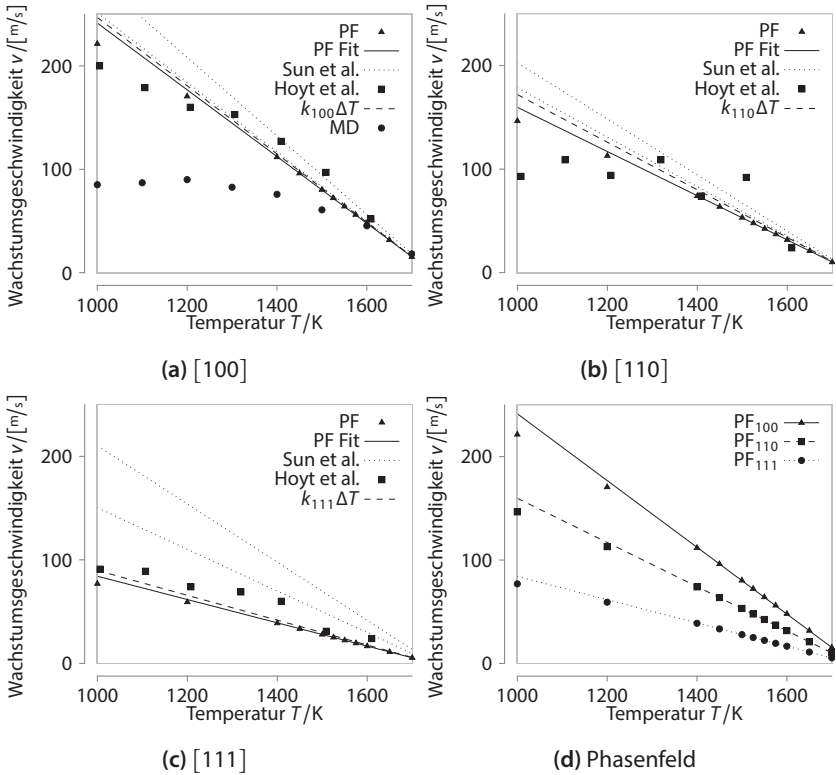
Für eine planare Grenzfläche, dies ist der Grenzfall für  $r \rightarrow \infty$ , ist die Krümmung 0, sodass sich (13.1) zu

$$v = k\Delta T \quad (13.2)$$

vereinfacht. Um den Phasenfeldrelaxationsparameter  $\tau(\hat{\mathbf{n}})$  deutlicher mit dem kinetischen Koeffizienten  $k(\hat{\mathbf{n}})$  aus der MD zu verbinden, wird der Parameter  $\tau_0(T) := L(T)/(TT_m)$  eingeführt. Da  $T$  konstant ist, wird die  $T$ -Abhängigkeit nicht geschrieben. Aus (10.23) ergibt sich damit

$$\tau(\hat{\mathbf{n}}) = \frac{L(T)}{TT_m k(\hat{\mathbf{n}})} = \frac{\tau_0}{k(\hat{\mathbf{n}})}.$$

Mit den Parametern aus Kapitel 11 ergeben sich für feste  $T$  die in Tabelle 13.1 gezeigten Parameter. Die Wachstumsgeschwindigkeit aus PF-Simulationen planarer Grenzflächen mit den Orientierungen [100], [110] und [111] werden im Vergleich zu der analytischen Lösung und den MD-Simulationen in Abbildung 13.1 gezeigt. Der kinetische Koeffizient, gemittelt für Temperaturen im Intervall von 1400 K bis  $T_m$ , wird in Tabelle 13.2 aufgelistet. Sowohl die PF-Methode als auch die MD konvergiert für kleine Unterkühlungen zu der analytischen Lösung aus (13.1). Für größere Unterkühlungen zeigen die Geschwindigkeiten der PF-Simulationen weiterhin ein lineares Verhalten in Abhängigkeit zur Unterkühlung  $\Delta T$ . Die Kinetik in der PF-Methode passt in diesem Bereich gut mit den ermittelten MD-Werten aus (11.2) überein. Erst bei extremen Unterkühlungen für  $T \leq 1200$  K wird diese Linearität gebrochen.



**Abbildung 13.1.:** Wachstumsgeschwindigkeit einer planaren Grenzfläche bei unterschiedlichen Temperaturen für die Grenzflächenorientierungen (a) [100], (b) [110] und (c) [111] im Vergleich zu MD. Der kinetische Koeffizient ist in Tabelle 13.2 aufgelistet. (d) fasst die Geschwindigkeiten aller Richtungen der PF-Simulationen noch einmal zusammen.

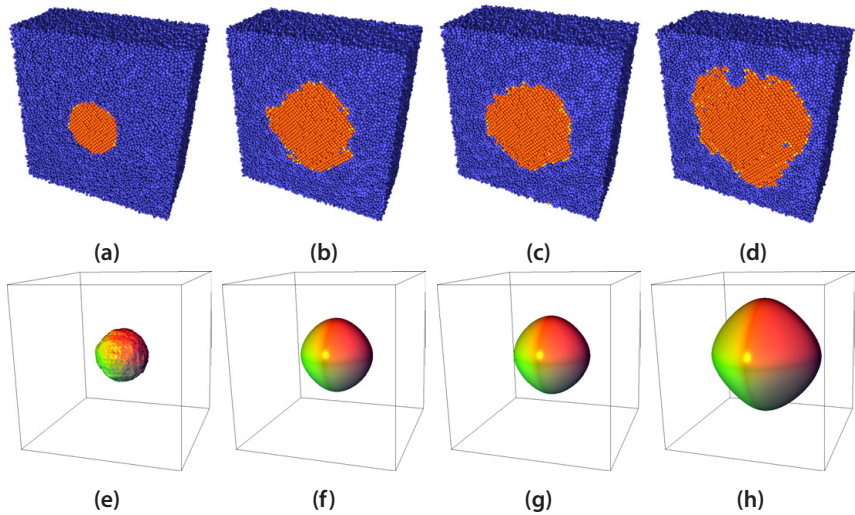
Tabelle 13.1.: Temperaturabhängige Parameter für verschiedene  $T$ .

$T/K$	$L(T)/[J/m^3]$	$C_v^s(T)/[J/m^3 K]$	$C_v^l(T)/[J/m^3 K]$	$\tau_0(T)/[J/m^3 K^2]$
1 000	$1.9029232 \cdot 10^9$	$3.7986297 \cdot 10^6$	$4.1248960 \cdot 10^6$	1 378.158424
1 200	$2.1170095 \cdot 10^9$	$3.8037554 \cdot 10^6$	$3.9516967 \cdot 10^6$	1 148.465354
1 400	$2.2721969 \cdot 10^9$	$3.8061271 \cdot 10^6$	$3.7830368 \cdot 10^6$	984.398874
1 450	$2.3020792 \cdot 10^9$	$3.8062826 \cdot 10^6$	$3.7415682 \cdot 10^6$	950.454085
1 500	$2.3284707 \cdot 10^9$	$3.8062614 \cdot 10^6$	$3.7003746 \cdot 10^6$	918.772283
1 525	$2.3403689 \cdot 10^9$	$3.8061841 \cdot 10^6$	$3.6798804 \cdot 10^6$	903.710442
1 550	$2.3514080 \cdot 10^9$	$3.8060623 \cdot 10^6$	$3.6594544 \cdot 10^6$	889.134467
1 575	$2.3615928 \cdot 10^9$	$3.8058958 \cdot 10^6$	$3.6390963 \cdot 10^6$	875.021221
1 600	$2.3709276 \cdot 10^9$	$3.8056846 \cdot 10^6$	$3.6188058 \cdot 10^6$	861.349015
1 650	$2.3870654 \cdot 10^9$	$3.8051272 \cdot 10^6$	$3.5784271 \cdot 10^6$	835.247530
1 748	$2.4090209 \cdot 10^9$	$3.8035100 \cdot 10^6$	$3.5000610 \cdot 10^6$	788.420151

Tabelle 13.2.: Kinetischer Koeffizient von Ni in  $m/s K$  von Molekulardynamiksimulationen (11.2) und Phasenfeldsimulationen.

Orientierung	MD	PF	Sun et al. [10]
[100]	0.33	$0.323 \pm 0.003$	$0.358 \pm 0.022$
[110]	0.23	$0.214 \pm 0.002$	$0.255 \pm 0.016$
[111]	0.12	$0.112 \pm 0.001$	$0.241 \pm 0.04$

Für MD-Simulationen ist diese Linearität nur für kleine Unterkühlungen ( $T \geq 1\,600\text{ K}$ ) gegeben, die Geschwindigkeit ist kleiner als von der linearen Beziehung (13.2) prognostiziert. Der gleiche Effekt kann auch in den Ergebnissen von Hoyt et al. [13] beobachtet werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der MD-Simulationen wird von vielen Effekten beeinflusst. So kommt es für größere Unterkühlungen in der Schmelze häufiger vor, dass sich durch Nukleation Atome zu kleinen Clustern ansammeln. Diese Cluster können sich auch wieder auflösen oder sich mit dem großen Cluster vereinen, wobei letzteres unwahrscheinlicher ist. Gibt es viele Cluster in der Schmelze, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es auch unmittelbar vor der Grenzfläche zum Kristall kleine Cluster gibt, groß. Diese Cluster erschweren dann das Anlagern von Atomen an den Kristall. Da sich zum einen nur wenige frei bewegliche Atome vor der Grenzfläche zum Kristall befinden und zum anderen können sich diese dann alternativ am Cluster statt am Kristall anlagern. Durch beide Effekte wird das Kristallwachstum gebremst.

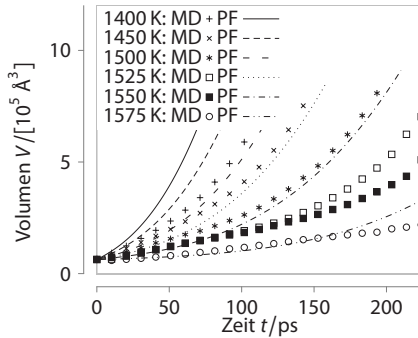


**Abbildung 13.2.:** Simulationsabbilder bei 1 550 K. MD-Simulationen bei (a) Initialisierung, (b) 80 ps, (c) 100 ps und (d) 220 ps. Die untere Reihe (e)–(h) zeigt die Entwicklung des Keims in PF-Simulationen mit dem entsprechenden Volumen.

### 13.3. Keimwachstum in 3D

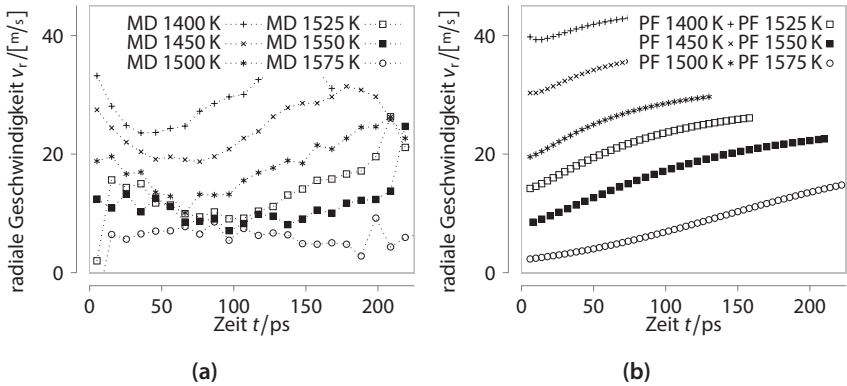
Das Keimwachstum wird mit beiden Methoden, MD und PF, simuliert. Als initialer Keim wird ein wie in Abschnitt 12.1 generierter Cluster verwendet. Dazu werden  $N = 256\,000$  Atome simuliert. Diese entsprechen einer kubischen Simulationsbox mit einer Kantenlänge von  $145 \text{ \AA}$ . Der initiale Keim hat einen Radius von  $25 \text{ \AA}$ , was etwa  $5.5 \cdot 10^3$  Atomen entspricht (vgl. Abbildung 13.2(a)). Damit ist der Keim viel größer als der *kritische Keim* bei  $T = 1500 \text{ K}$ , der aus etwa  $10^3$  Atomen besteht, wie Bokeloh et al. [137] zeigen. Für  $T \geq 1600 \text{ K}$  ist der initiale Keim kleiner als der kritische Keim und schmilzt wie erwartet. In MD wird mit einem NPT-Ensemble bei  $p = 0$  simuliert, dazu wird ein Andersen-Thermostat und -Barostat verwendet.

Da die MD den Keim bei konstanter Temperatur simuliert, werden die PF-Simulationen ebenfalls isotherm durchgeführt, beginnend mit den gleichen initialen Keimen, die, wie in Abschnitt 12.2 beschrieben, konvertiert sind.



**Abbildung 13.3.:** Zeitliche Entwicklung des Keimvolumens für verschiedene Temperaturen, dabei werden für die MD-Werte Mittelwerte aus acht unabhängigen Simulationen bestimmt.

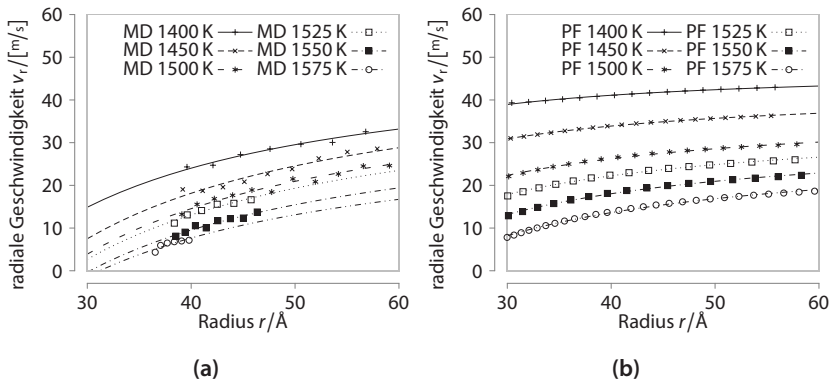
Simulationsbilder der MD- und PF-Simulationen werden in Abbildung 13.2 gezeigt. Die Entwicklung des Keimvolumens als Funktion der Zeit  $t$  zeigt Abbildung 13.3. Für moderate Unterkühlungen ( $T > 1550$  K) stimmen die Wachstumsgeschwindigkeiten in den MD- und PF-Simulationen gut überein. Für größere Unterkühlungen zeigt die PF-Methode ein schnelleres Wachstum, welches mit größerer Unterkühlung noch weiter von der Wachstumsgeschwindigkeit der MD-Simulationen abweicht. Unter der Annahme, dass der Keim seine kugelige Form im frühen Wachstumsstadium beibehält, wird für ein Volumen  $V$  der Radius  $r := \sqrt[3]{3V/(4\pi)}$  und die radiale Geschwindigkeit  $v_r := dr/dt$  definiert. Abbildung 13.4(a) zeigt die Entwicklung der radialen Geschwindigkeit der MD-Simulationen. Dort können drei Bereiche identifiziert werden, im ersten und letzten fällt die Geschwindigkeit ab, im mittleren gibt es einen linearen Geschwindigkeitsanstieg. Der erste Abfall lässt sich durch die Generierung des Keims erklären, wo das System weiter relaxiert, um die Grenzfläche auszubilden. Die Relaxation kann nicht vom Wachstum entkoppelt werden, sodass im ersten Bereich nur eine Überlagerung beider Effekte beobachtet werden kann. Im zweiten Bereich wächst der Keim mit linear zunehmender Geschwindigkeit. Der Geschwindigkeitsabfall im letzten Bereich lässt sich durch die endliche Größe der Simulationsbox erklären, wo der Keim groß genug ist, um mit seinem periodischen Abbild zu interagieren. Dadurch verliert er auch die kugelige Form. In den PF-Simulationen ist dieser Relaxationsbereich nur für große Unterkühlungen zu beobachten, wie Abbildung 13.4(b) zeigt. Die Grenzfläche bildet sich schnell aus und das Wachstum wird nicht weiter beeinflusst.



**Abbildung 13.4.:** Zeitliche Entwicklung der radialen Geschwindigkeit für verschiedene Temperaturen in (a) MD-Simulationen und (b) PF-Simulationen.

Die Randbedingung der PF-Methode hat erst dann einen Einfluss auf das Ergebnis, wenn die Grenzfläche den Rand berührt. In diesem Fall wird die Simulation dann beendet.

Im Vergleich nimmt die Geschwindigkeit in den PF-Simulationen von Anfang an linear zu, bei den MD-Simulationen erst nachdem sich die Grenzfläche ordentlich ausgebildet hat und die initiale Struktur relaxiert ist. Das bedeutet aber auch, dass durch diese Überlagerung von Wachstum und Relaxation der Keim zu diesem Zeitpunkt schon größer ist, sodass ein Vergleich zu gegebenem Radius sinnvoller ist als der Vergleich zur selben Zeit. Abbildung 13.5 zeigt die radiale Geschwindigkeit über den Keimradius bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Ergebnisse der PF-Simulationen stimmen mit der Gibbs-Thomson-Gleichung (13.1) überein. Die analytische Geschwindigkeit ist  $v_r = k_{\text{avg}}(\Delta T - 2\Gamma/r)$ , wobei  $k_{\text{avg}}$  den mittleren kinetischen Koeffizienten angibt. Eine Approximation an die Geschwindigkeit in Form der Gibbs-Thomson-Gleichung,  $v_{r,T}(r) = a_T + b_T/r$ , wird benutzt, um die Daten mit den Parametern  $a_T$  und  $b_T$  für jede Temperatur  $T$  zu fitten. Für diese Approximation werden nur die Datenpunkte mit relaxierter Grenzfläche, wo  $r \geq 30 \text{ \AA}$  gilt, benutzt. Diese Fits werden ebenfalls für die MD-Daten im zweiten Bereich gemacht, in etwa dort, wo der Keimradius zwischen  $40 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 60 \text{ \AA}$  liegt. Diese Werte sind durch Punkte in Abbildung 13.5 markiert. Nach der Gibbs-Thomson-Gleichung erreicht die radiale Geschwindigkeit einen asymptotischen Wert,  $v_{r,T}^\infty := \lim_{r \rightarrow \infty} v_{r,T}(r)$ , wenn der Keim groß genug ist, seine Form zu erhalten.

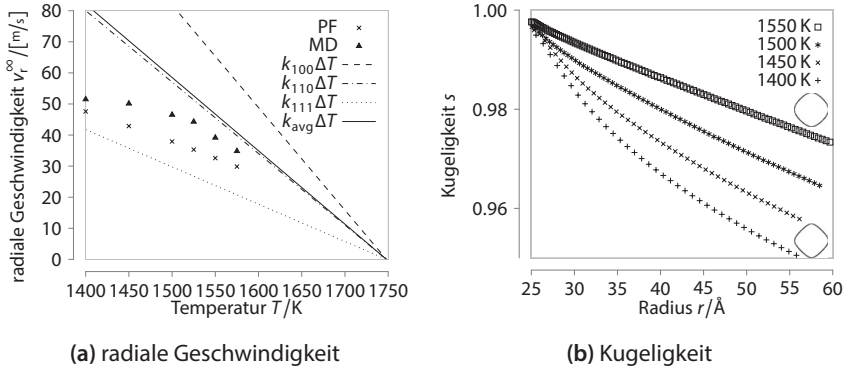


**Abbildung 13.5.:** Entwicklung der radialen Geschwindigkeit für verschiedene Temperaturen in (a) Molekulardynamik- und (b) Phasenfeldsimulationen. Die Linien zeigen die Fits  $v_{r,T}(r) := a_T + b_T/r$ .

Dieser Grenzwert kann nicht direkt in den Simulationen beobachtet werden, da erstens die Simulationen in einem endlichen Gebiet durchgeführt werden und zweitens eine anisotrope Grenzflächenenergie modelliert ist, sodass der Keim seine kugelige Form nicht beibehält, die Gibbs-Thomson-Gleichung aber davon ausgeht. Daher wird der Fit extrapoliert und für jede Temperatur wird eine asymptotische, radiale Geschwindigkeit  $v_{r,T}^\infty = a_T$  angegeben. Abbildung 13.6(a) zeigt die in den PF- und MD-Simulationen beobachtete asymptotische, radiale Geschwindigkeit. Die Ergebnisse beider Methoden liegen zwischen den linearen Funktionen  $v_{100} = k_{100}\Delta T$  und  $v_{111} = k_{111}\Delta T$ . Für die MD-Simulationen zeigen die Ergebnisse ein ähnliches Verhalten wie im planaren Fall. Für größere Unterkühlungen weicht die radiale Geschwindigkeit stärker von dem linearen Verlauf ab. Die PF-Simulationen zeigen dieses Verhalten ebenfalls, jedoch weniger stark ausgeprägt, dabei ist die Geschwindigkeit der PF-Simulationen geringer als die der MD-Simulationen.

Wie in Abschnitt 13.2 gezeigt, hängt die Wachstumsgeschwindigkeit von der Orientierung der Kristalloberfläche ab. Für die PF-Methode ist dies durch die Anisotropie der Kinetik modelliert. Die Simulationen der planaren Grenzflächen aus Abbildung 13.1 zeigen, dass die Kinetik für planare Grenzflächen sehr gut reproduziert werden kann. Wie aber kann das planare Ergebnis auf das Keimwachstum übertragen werden?





**Abbildung 13.6.:** (a) Asymptotische, radiale Geschwindigkeit als Funktion der Temperatur. Dabei sind die Werte  $v_r^\infty$  die Grenzwerte der Fits aus Abbildung 13.5. (b) Kugeligkeit des Kristalls für unterschiedliche Unterkühlungen. Die Kontur zeigt die Form des Schnitts in  $[100]$ -Richtung durch das Kristallzentrum für den Kristall bei  $T = 1400 \text{ K}$  und  $1550 \text{ K}$ .

Unter der Annahme einer perfekten Kugel kann die durchschnittliche Kinetik  $k_{\text{avg}}$  als ein Oberflächenintegral der Einheitskugel über den kinetischen Koeffizient berechnet werden, wie es auch schon für die Grenzflächenanisotropie (11.6) gemacht wurde. Es ist

$$k_{\text{avg}} := \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} k(\hat{n}) \, dA \approx 0.236.$$

Für eine Kugel ist damit die erwartete Wachstumsgeschwindigkeit  $v_r(\Delta T) = k_{\text{avg}}\Delta T$ , die durchgezogene Linie in Abbildung 13.6(a). Im frühen Wachstumsstadium ähnelt die Kristallform stark einer Kugel. Die bevorzugte Wachstumsrichtung  $[100]$  sowie die Oberflächenanisotropie formen die Gleichgewichtsform, die für Nickel Ähnlichkeiten mit einem Oktaeder hat. Die deutliche Verformung von der Kugel zum Oktaeder ist in Abbildung 13.2(h) zu erkennen. Im Grenzfall gibt es daher nur noch  $[111]$  Richtungen. Damit nimmt die Fläche der  $[100]$  Orientierungen zugunsten der  $[111]$  Orientierungen mit größer werdendem Kristall ab. Es folgt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit zwischen  $k_{\text{avg}}$  für den kugeligen Beginn und  $k_{111}$  dem finalen Oktaeder liegen muss, insbesondere unterhalb von  $k_{\text{avg}}$ .

Zur Verdeutlichung des Übergangs von einer Kugelform zu einer Oktaederform wird die folgende Definition verwendet.

**Definition 13.1** (Kugeligkeit). Die *Kugeligkeit*  $s$  ist ein Maß für die kugelige Form eines Kristalls. Sei  $V$  das Volumen und sei  $S$  die Oberfläche eines Kristalls. Unter der Annahme einer perfekten Kugel lässt sich der Radius  $r = \sqrt[3]{3V/(4\pi)}$  und die Oberfläche  $S_V = 4\pi r^2$  aus dem Volumen  $V$  berechnen. Nach Wadell [138] ist dann die Kugeligkeit  $s$  gegeben durch

$$s := \frac{S_V}{S}.$$

Das Volumen eines Kristalls im Phasenfeld ist definiert durch  $V := \int_{\Omega} \varphi \, dV$  und die Oberfläche durch  $S := \int_{\Omega} |\nabla \varphi| \, dV$ . Dabei geht die Oberflächenberechnung von einer glatten, nicht deformierten Oberfläche aus, was in der PF-Methode nicht mehr gegeben ist, wenn treibende Kräfte etwa aus der Krümmung oder der Unterkühlung vorhanden sind. Um dies auszugleichen, wird ein Korrekturfaktor benutzt, der für eine Kugel mit Radius  $25 \text{ \AA}$  bestimmt wird. Die Oberfläche wird dann mit diesem Faktor, 1.0089, multipliziert. Abbildung 13.6(b) zeigt die Kugeligkeit als Funktion über den Radius. Der Keim wird weniger kugelig für ein längeres Wachstum und eine stärkere Unterkühlung. Daher ist die Wachstumsgeschwindigkeit unterhalb von  $k_{\text{avg}}$  insbesondere für stärkere Unterkühlungen geeignet.

Bis hierher wurde gezeigt, dass die atomistischen Strukturen für die Phasenfeldmethode konvertiert werden können. Thermophysikalische Parameter können mit atomistischen Simulationen bestimmt werden oder aus der Literatur entnommen werden. Mit deren Hilfe kann die Phasenfeldmethode einen kontinuierlichen Blick auf die atomistische Skala werfen. Für einfache Geometrien, wie planare Flächen, stimmen die Ergebnisse sehr gut mit denen aus Molekulardynamiksimulationen überein. Für komplizierte Geometrien kann die Phasenfeldmethode keine detaillierte Übereinstimmung liefern. Sie beruht auf Eingabeparametern, die ein statistisches Mittel angeben. Es werden keine lokalen Abweichungen von diesem Mittel abgebildet, sodass sich die Methoden unterscheiden müssen. Eine Untersuchung der entstehenden Geometrie in der Phasenfeldmethode zeigt jedoch, dass sich die Wachstumsraten der Geometrie entsprechend verhalten. Für größere Geometrien mitteln sich die Abweichungen in den Molekulardynamiksimulationen heraus, sodass eine bessere Übereinstimmung erwartet werden kann. In den nachfolgenden Kapiteln werden, ausgehend von den hier beschriebenen Keimen Dendriten berechnet, die um einige Größenordnungen größer sind.

# 14

## Techniken zur Effizienzsteigerung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Phasenfeldmethode auf atomarer Längenskala, im Vergleich zu atomistischen Simulationsmethoden, vergleichbare Ergebnisse liefern kann. Nun soll der Weg über die Skalen zurück zu einer typischen Skala der Phasenfeldmethode verfolgt werden. Konkret heißt dies, dass der Cluster aus den vorherigen Kapiteln, der einige Ångström groß ist, als Keim für einen Dendriten dienen soll, der einige Mikrometer groß ist.

Zwischen der atomistischen und mikroskopischen Längenskala liegen mindestens vier Größenordnungen. Diese müssen überbrückt werden, wenn der komplette Weg vom Keim bis zum Dendriten gezeigt werden soll. Für Simulationsgebiete mit einer Kantenlänge von  $1\ \mu\text{m}$ , hier fängt die mikroskopische Längenskala an, bedeutet dies, dass bei gleichbleibender Auflösung von  $1\ \text{Å}$  im Zweidimensionalen  $10^8$  und im Dreidimensionalen sogar  $10^{12}$  Gitterpunkte benötigt werden. Bei zwei Feldern mit doppelter Genauigkeit werden im Dreidimensionalen demnach 14.6 TB Arbeitsspeicher benötigt. Schon ohne Abschätzung der Rechenzeit wird klar, dass Simulationen dieser Größenordnung nicht sehr praktikabel sind. Im Folgenden werden verschiedene Algorithmen beschrieben, die zu einer Steigerung der Effizienz führen und damit zeigen, dass Simulationen mit einem so großen Aufwand gar nicht nötig sind.

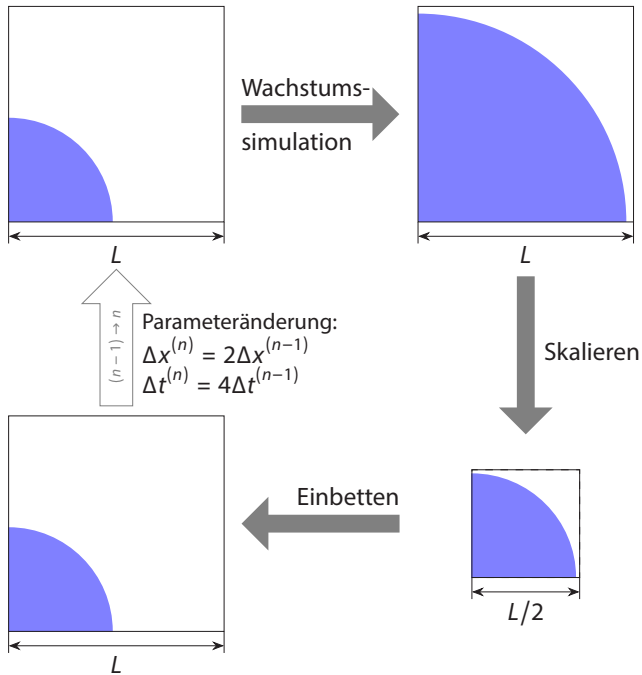
Die Algorithmen sind speziell für das symmetrische, dendritische Wachstum in einer reinen Nickelschmelze entwickelt worden. Sie können jedoch wegen ihrer Einfachheit auch auf weitere Probleme übertragen werden, sofern die ausgenutzten Eigenschaften, also die Symmetrie, vorhanden sind. Nickel besitzt eine kubische Anisotropie, wie in Abschnitt 11.1 gezeigt wurde. Die daraus resultierende kubische Symmetrie kann genutzt werden, um das Simulationsgebiet von vornherein zu verkleinern. Für einen symmetrischen Keim genügt es demnach, wenn nur ein Achtel simuliert wird. Dazu wird der Keim mit seinem Mittelpunkt in eine Ecke des Simulationsgebiets gesetzt (siehe Abbildung 14.1). An den Seiten des Simulationsgebiets, wo der Keim den Rand berührt, wird die Neumann-Randbedingung benutzt, so ist gewährleistet, dass die Ränder als Spiegelebene fungieren und damit die Symmetrie erhalten bleibt. Dieses symmetrische Simulationsgebiet wird als *reduzierter Würfel* bezeichnet.

## 14.1. Iteratives Hochskalieren

Als erstes Verfahren wird ein iteratives Hochskalieren beschrieben. Die Idee dahinter ist, ein Simulationsgebiet mit relativ wenigen Gitterpunkten mit einem wachsenden Keim mitwachsen zu lassen, dabei aber die Anzahl der Gitterpunkte nicht zu erhöhen. Dazu wird in einem kleinen kubischen Gebiet mit  $L$  Zellen pro Richtung und initialem Gitterabstand  $\Delta x^{(0)}$  die Wachstumssimulation gestartet. Der Keim wächst und bevor Randeffekte auftauchen wird die Simulation unterbrochen. Dies ist in der oberen Reihe in Abbildung 14.1 dargestellt.

Um nun größer simulieren zu können, ohne das Gebiet zu vergrößern, wird ein Skalierungsschritt von  $(n - 1) \rightarrow n$  wie folgt durchgeführt. Die Größe des Keims wird so angepasst, dass er in ein kubisches Gebiet mit einer Kantenlänge von  $L/2$  Zellen passt. Dazu wird eine trilineare Interpolation verwendet. Das so skalierte Gebiet wird in die untere Ecke des  $L \times L \times L$ -Gebiets eingebettet, wie unten in Abbildung 14.1 zu sehen ist. Das übrige Simulationsgebiet wird mit initialen Werten aufgefüllt, für das Phasenfeld mit 0 und für das Temperaturfeld mit der initialen Temperatur  $T_0$ .

Damit sich nach dieser Skalierung die physikalische Größe des Keims nicht ändert, wird der Gitterabstand verdoppelt,  $\Delta x^{(n)} := 2\Delta x^{(n-1)}$ . Die physikalische Größe des Simulationsgebiets beträgt dann  $2^n \Delta x^{(0)} L$ . Die Simulation wird fortgesetzt, wobei die Zeitschrittweite vervierfacht werden kann,  $\Delta t^{(n)} := 4\Delta t^{(n-1)}$ .



**Abbildung 14.1.:** Schematische Darstellung eines iterativen Hochskalierungsschrittes in 2D. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Text.

Dies folgt unmittelbar aus der CFL-Bedingung [139]  $\Delta t / \Delta x^2 < C$ , die für das verwendete explizite Eulerverfahren mit einer einfachen Zeitdiskretisierung und einer Ortsdiskretisierung zweiter Ordnung gilt. Wie Tabelle 14.1 zeigt, ist der physikalische Gitterabstand nach vier Skalierungsiterationen auf den 16-fachen Abstand angewachsen,  $\Delta x^{(4)} = 16\Delta x^{(0)}$ . Die Zeitschrittweite ist 256 mal so groß wie zu Beginn  $\Delta t^{(4)} = 256\Delta t^{(0)}$ . Damit ist eine dreidimensionale Simulation insgesamt  $> 10^6$  mal schneller. Für  $n$  Schritte ist sie allgemein um den Faktor  $2^{5n}$  schneller.

Diese iterative Skalierungsmethode ist aufgrund des relativ kleinen Simulationsgebiets mit konstanter Größe sehr schnell. Inwieweit der durch die Skalierung verursachte Fehler toleriert werden kann wird in Kapitel 15 diskutiert. Hier wird zuvor eine weitere Methode vorgestellt, die die Überlegungen, die zum reduzierten Würfel geführt haben, weiterführt.

**Tabelle 14.1.:** Steigerung von Orts- und Zeitdiskretisierung in der iterativen Hochskalierungsmethode. Der Speedup ist für ein 3D-Gebiet angegeben, er besteht aus dem Ortsfaktor  $2^{3n}$  und dem Zeitfaktor  $2^{2n}$ .

Schritt $n$	$\Delta x^{(n)}/\Delta x^{(0)}$	$\Delta t^{(n)}/\Delta t^{(0)}$	Speedup
0	1	1	1
1	2	4	32
2	4	16	1 024
3	8	64	32 768
4	16	256	1 048 576

## 14.2. Ausnutzung der Symmetrie

Durch Einführung des reduzierten Würfels kann das tatsächliche Problem in einem kleineren Gebiet simuliert werden. Dabei entstehen entlang der drei Hauptachsen die Dendritenarme, genauer  $1/4$  des Arms in jede Richtung. Ein kompletter Arm kann durch Spiegelungen an den Koordinatenebenen erstellt werden. Wächst der Dendrit symmetrisch, oder ist die Asymmetrie nicht von Interesse, so ist nur einer der  $1/4$ -Arme nötig, um den gesamten Dendriten abbilden zu können. Im Folgenden wird dazu eine Geometrie erstellt.

### 14.2.1. Konstruktion der Hillschen Tetraeder

Ein Würfel  $\mathcal{Q} := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq x, y, z \leq 1 \}$  kann in 6 symmetrische Teile geteilt werden. Dazu wird  $\mathcal{Q}$  entlang der drei Schnittebenen  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}01)$  und  $(0\bar{1}1)$  geschnitten. So entstehen sechs *Hillsche Tetraeder* [140, 141], die durch die folgenden Mengen beschrieben werden,

$$\mathcal{H}_1 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq x \leq y \leq z \leq 1 \},$$

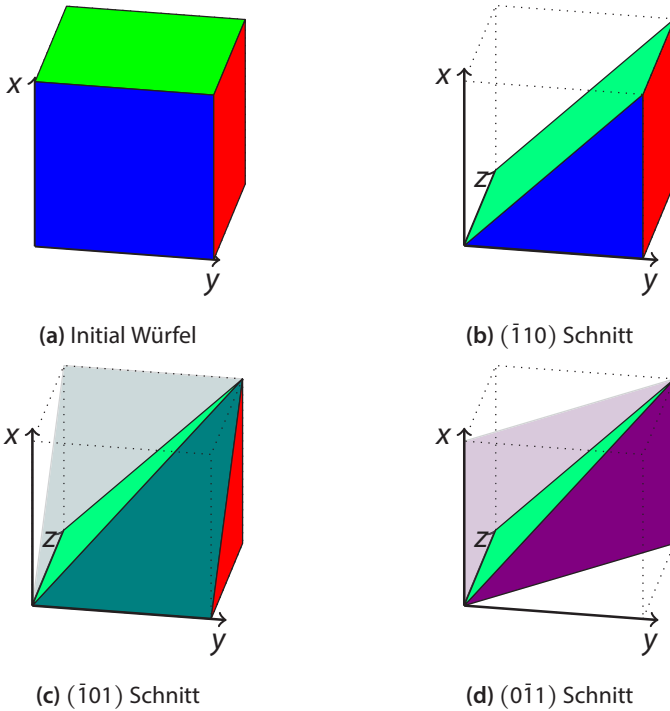
$$\mathcal{H}_2 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq x \leq z \leq y \leq 1 \},$$

$$\mathcal{H}_3 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq z \leq x \leq y \leq 1 \},$$

$$\mathcal{H}_4 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq y \leq x \leq z \leq 1 \},$$

$$\mathcal{H}_5 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq z \leq y \leq x \leq 1 \},$$

$$\mathcal{H}_6 := \{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq y \leq z \leq x \leq 1 \}.$$



**Abbildung 14.2.:** Der Einheitswürfel  $\mathcal{Q}$  in (a) wird von den Ebenen  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}01)$  und  $(0\bar{1}1)$  geschnitten. Das Ergebnis des ersten Schnitts (b) ist äquivalent zu der Menge  $A_1 := \{(x, y, z) \in \mathcal{Q} \mid x \leq y\} = \mathcal{H}_1 \cup \mathcal{H}_2 \cup \mathcal{H}_3$ . Der zweite Schnitt (c) entspricht der Menge  $A_2 := \{(x, y, z) \in A_1 \mid x \leq z\} = \mathcal{H}_1 \cup \mathcal{H}_2$ . Der dritte Schnitt (d) resultiert in  $\{(x, y, z) \in A_2 \mid y \leq z\}$  und beschreibt das Hillsche Tetraeder  $\mathcal{H}_1$ .

Genaugenommen sind diese Mengen ein Spezialfall der Hillschen Tetraeder. Sie bilden eine lückenlose Raumfüllung für einen Würfel. So ist die Vereinigung dieser Mengen gerade der reduzierte Würfel  $\mathcal{Q} = \bigcup_{n=1}^6 \mathcal{H}_n$ . Abbildung 14.2 zeigt die Schnittebenen von  $\mathcal{Q}$ . Jede Schnittebene teilt den Würfel in zwei gleiche Teile, wovon jeder Teil aus drei Hillschen Tetraedern besteht. Die vier Seitenflächen eines Hillschen Tetraeders bestehen aus rechtwinkligen Dreiecken mit den Seitenlängen  $1$ ,  $\sqrt{2}$  und  $\sqrt{3}$ . Die beiden nicht sichtbaren Dreiecke in Abbildung 14.2(d) sind gleichschenkelig.

Der reduzierte Würfel wird mit  $Q$  bezeichnet und ist das diskrete Analogon von  $\mathcal{Q}$ . Der Keim wird im Ursprung von  $Q$  so platziert, dass  $Q$   $1/8$  des Keims beinhaltet. Die drei Schnittebenen sind offensichtlich Spiegelebenen für die Symmetrie des Keims. Jedes Hillsche Tetraeder beinhaltet  $1/6$  von dem Teil des Keims im reduzierten Würfel  $Q$ , also liegt  $1/48$  des Keims in  $\mathcal{H}_1$ . Dies ist gerade der Fundamentaltbereich des wachsenden Dendriten. Der Keim wächst mit der Dendritenspitze in  $z$ -Richtung. Die Spiegelebene  $(\bar{1}10)$ , zusammen mit der  $xz$ - und  $yz$ -Ebene, projizieren diesen Teil zurück auf einen ganzen Arm in  $z$ -Richtung. Die Arme in  $x$ - und  $y$ -Richtung werden durch die Ebenen  $(\bar{1}01)$  und  $(0\bar{1}1)$  projiziert.

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften genügt es also ein Hillsches Tetraeder zu berechnen. Durch die Projektionen entsteht der gesamte Dendrit. Das diskrete Analogon des Hillschen Tetraeders  $\mathcal{H}_1$  wird benutzt, um das Simulationsgebiet zu definieren. Es sei

$$H_1 := \{ (i, j, k) \in \mathbb{N}^3 \mid 0 \leq i \leq j \leq k \leq N \}$$

mit  $N$ , der Anzahl der Zellen in einer Richtung. Analog sind  $H_2, \dots, H_6$  die diskreten Mengen der Hillschen Tetraeder  $\mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_6$ . Zur Rekonstruktion des reduzierten Würfels  $Q$  wird  $H_1$  auf  $H_2, \dots, H_6$  abgebildet. Dazu werden die Abbildungen

$$A_2 : H_1 \rightarrow H_2, (i, j, k) \mapsto (i, k, j),$$

$$A_3 : H_1 \rightarrow H_3, (i, j, k) \mapsto (k, i, j),$$

$$A_4 : H_1 \rightarrow H_4, (i, j, k) \mapsto (j, i, k),$$

$$A_5 : H_1 \rightarrow H_5, (i, j, k) \mapsto (k, j, i),$$

$$A_6 : H_1 \rightarrow H_6, (i, j, k) \mapsto (j, k, i)$$

verwendet. Diese lassen sich zu  $Q$  vereinigen. Aus  $Q$  lässt sich durch Spiegelung an den  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Ebenen das Simulationsgebiet erzeugen, welches den kompletten Dendriten umfasst.

Für das numerische Lösen der Phasenfeldevolutionsgleichung und der Temperaturevolutionsgleichung werden finite Differenzen in einem äquidistanten Gitter berechnet. Der Diskretisierungsstempel benötigt die direkten und einfach diagonalen Nachbarzellen. Für Randzellen, bei denen es keine Nachbarzellen gibt, werden einseitige Differenzen gebildet. Um Diskretisierungsfehler, die durch die einseitige Diskretisierung entstehen, zu vermeiden, wird  $H_1$  um jeweils eine Zelle in jede Richtung im Inneren erweitert.



**Tabelle 14.2.:** Die Laufzeit von MPI parallelisierten Testsimulationen mit einer kubischen Domain der Größe  $73^3$  Zellen. Benutzt wurden die Cluster HP XC3000 am Steinbuch Centre for Computing am Karlsruher Institut für Technologien (hc3) mit 2 Quad-Core Intel Xeon E5540 (2.53 GHz) und 24 GB RAM pro Knoten und der Cluster des Institute of Materials and Processes an der Hochschule Karlsruhe (Imp) mit 2 Quad-Core AMD Opteron 2350 (2 GHz) und 16 GB pro Knoten. Angegeben sind jeweils Rechnungen auf einem und auf zwei Knoten. Zum Vergleich wird zusätzlich die Laufzeit auf einer lokalen Workstation (WS) mit Dual-Core Intel E8400 (3 GHz) und 4 GB mit zwei Prozessen angegeben.

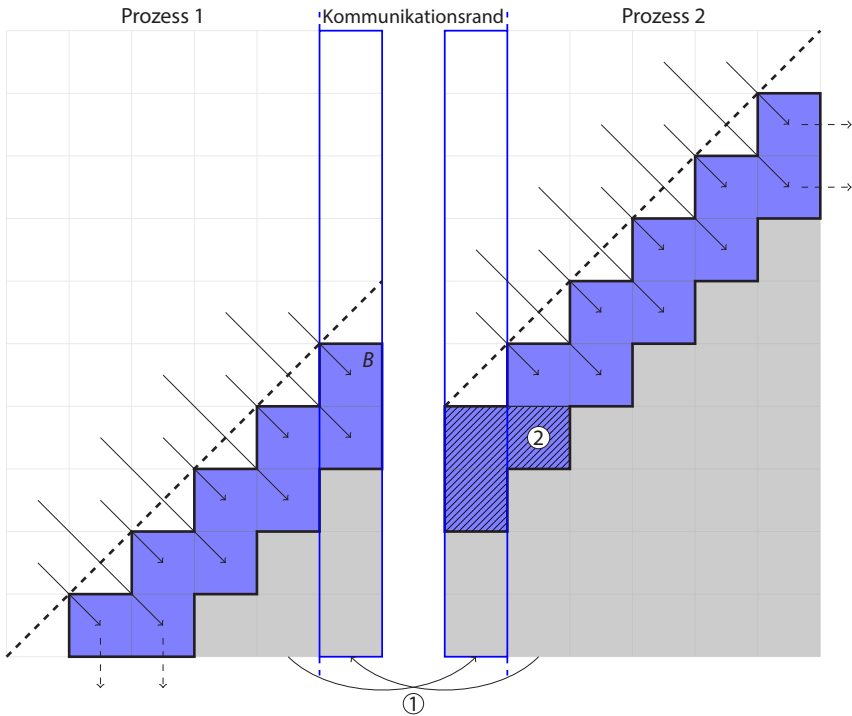
	hc3/1	hc3/2	Imp/1	Imp/2	WS
Hillsches Tetraeder	274 s	153 s	507 s	333 s	544 s
Ganzer Würfel	1 568 s	498 s	1 835 s	1 022 s	2 840 s
Speedup	5.7	3.2	3.6	3.1	5.3

Mit dieser Konstruktion wird das Innere von  $H_1$  mit dem vollen Diskretisierungsstempel berechnet. Dies stellt sicher, dass die Berechnung in  $H_1$  identisch mit der Berechnung des Würfels  $Q$  ist. Der innere Rand von  $H_1$  im Würfel ist gegeben durch die Menge

$$B := \left\{ (i, j, k) \in \mathbb{N}^3 \mid k \leq N : (i \leq j \wedge j = k + 1) \vee (i = j + 1 \wedge j \leq k) \vee (i \leq j \wedge j = k + 2) \vee (i = j + 2 \wedge j \leq k) \vee (i = j + 1 \wedge j = k + 1) \right\}.$$

Alle Zellen, die nicht in der Vereinigung  $H_1 \cup B$  eingeschlossen sind, werden als nicht Berechnungszelle markiert. Für Zellen des inneren Randes  $B$  muss eine passende Randbedingung formuliert werden, welche die symmetrischen Eigenschaften erhält. Dazu werden diese Zellen nach jedem Zeitschritt durch die Abbildungen  $A_2, \dots, A_6$  mit den Werten aus  $H_1$  gefüllt. Folglich haben die Zellen in  $H_1$  die gleichen Nachbarzellen, die sie auch in  $Q$  hätten. Geometrische Details des inneren Randes  $B$  und der nötige Datenaustausch der Randschichten in parallelen Rechnungen, und die dort auftretenden Sonderfälle, sind in Abbildung 14.3 dargestellt.

Eine Testsimulation von einem  $73^3$  Zellen großen kubischen Gebiet mit einem Prozess zeigt einen Geschwindigkeitsgewinn (Speedup) von etwa 6.5, mehr als das theoretisch erwartete Maximum von 6. Dies kann durch die bessere Ausnutzung des Caches erklärt werden, was aber nicht weiter untersucht wird. Der Speedup für parallele Rechnungen ist in Tabelle 14.2 aufgelistet.



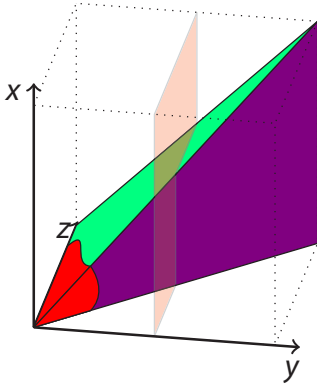
**Abbildung 14.3.:** Die Zeichnung zeigt das Simulationsgebiet und die Kopiervorgänge für die Randbedingungen in einer parallelen Simulation. Die gestrichelte, diagonale Linie zeigt die Symmetrieachse. Die oberen weißen Zellen sind die Berechnungszellen, die unteren grauen Zellen sind die als nicht Berechnungszelle markierten Zellen. Nach jedem Zeitschritt wird der Randaustausch für die parallele Kommunikation (blauer Kasten), wie ① zeigt, ausgetauscht. Zusätzlich wird die Gebietsrandbedingung ausgeführt, was aus Übersichtsgründen hier nicht gezeigt wird. Dann wird für jede Zelle des inneren Rands  $B$  (blau) die symmetrische Bedingung ausgeführt. Dazu werden die Werte vom Inneren von  $H_1$  mit den Abbildungen  $A_2, \dots, A_6$  ( $\longrightarrow$ ) kopiert, mit der Ausnahme von Zellen in der Region ②. Hier werden Daten von einem anderen Prozess benötigt, was einen zusätzlichen Kommunikationsschritt bedeuten würde. Die Zellen werden jedoch für die weitere Berechnung nicht benötigt, sodass diese Zellen als nicht Berechnungszelle markiert werden können (schraffiert). Für Zellen in  $B$ , die direkt neben dem Gebietsrand liegen, wird dieser ebenfalls neu gesetzt (angedeutet durch  $- \rightarrow$ ).

### 14.2.2. Reduzierte Hillsche Tetraeder

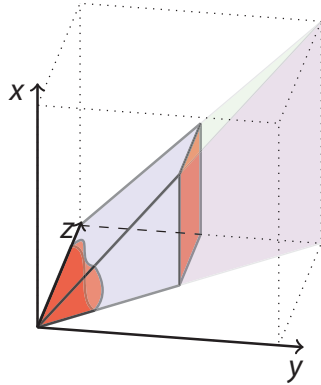
Um mit einer einfachen Methode das Simulationsgebiet zu durchlaufen und zu berechnen, werden alle Zellen von  $Q$  gespeichert, obwohl nur etwa  $1/6$  des Gebiets überhaupt berechnet wird. Wie Abbildung 14.4(a) zeigt, füllt die Dendritenspitze nur einen kleinen Teil vom Hillschen Tetraeder  $\mathcal{H}_1$  aus. Dies erlaubt es, das Hillsche Tetraeder mit einer Ebene, parallel zur  $xz$ -Ebene, zu teilen. Wird diese Ebene bei  $y = 1/2$  geschnitten, so wird das Hillsche Tetraeder in zwei identische Hälften geteilt. Die Hälfte, die den Dendriten beinhaltet, ist definiert durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^R &:= \left\{ (x, y, z) \in \mathcal{H}_1 \mid y \leq \frac{1}{2} \right\} \\ &= \left\{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \leq z \leq 1 \wedge 0 \leq x \leq y \leq \min\left\{\frac{1}{2}, z\right\} \right\}. \end{aligned}$$

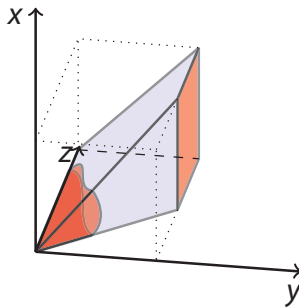
$\mathcal{H}_1^R$  passt in einen Quader mit einem Viertel des Volumens von  $Q$ . Das diskrete Analogon wird mit  $H_1^R$  bezeichnet. Für die Simulation muss an der Schnittebene eine Randbedingung definiert werden. Es wird die gleiche Randbedingung wie für die anderen äußeren Ränder verwendet. Sobald ein Feld den Rand erreicht, wird die Berechnung durch die Randbedingung beeinflusst. Gültige Ergebnisse können daher nur erreicht werden, solange kein Feld den Rand berührt.



(a) Schematischer Dendrit



(b) Halber Hillscher Tetraeder



(c) Kleines Simulationsgebiet

**Abbildung 14.4.:** (a) Repräsentation des Hillschen Tetraeders aus Abbildung 14.2(d) mit einem schematischen Dendriten sowie der Schnittebene, (b) ein halbiertes Hillsches Tetraeder und (c) das reduzierte Simulationsgebiet, dessen Größe nur noch ein Viertel von  $Q$  beträgt. Das wird durch die gepunkteten Quader veranschaulicht.

# 15

## Anwendung für großskalige Simulationen

Die Phasensfeldmethode agiert für gewöhnlich auf Längenskalen zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Skala. In Kapitel 13 wurde die Phasensfeldmethode auch auf der atomistischen Skala angewandt und mit einer atomistischen Simulationsmethode, der Molekulardynamik, validiert. Wie bereits in Kapitel 14 angedeutet, soll der Atomcluster aus Kapitel 13 als Keim für einen Dendriten benutzt werden. Um das Wachstum des Dendriten mittels des simulativen Weges über die Skalen zu verfolgen, werden die in Kapitel 14 beschriebenen Methoden angewandt.

Beim dendritischen Wachstum entstehen Seitenarme in Folge von Störungen an der Wachstumsfront. Diese Störungen sind meistens thermische Fluktuationen, welche als Rauschen [142] implementiert werden können. Das impliziert, dass das Dendritenwachstum nicht mehr isotherm gelöst werden kann, so wird das volle Modell aus Kapitel 10 mit Phasensfeld- und Temperaturevolutionsgleichung benutzt.

Zunächst soll das iterative Hochskalieren aus Abschnitt 14.1 verwendet werden. Dazu wird ein Simulationsgebiet mit einer Ortsauflösung von  $1 \text{ \AA}$  und 145 Zellen je

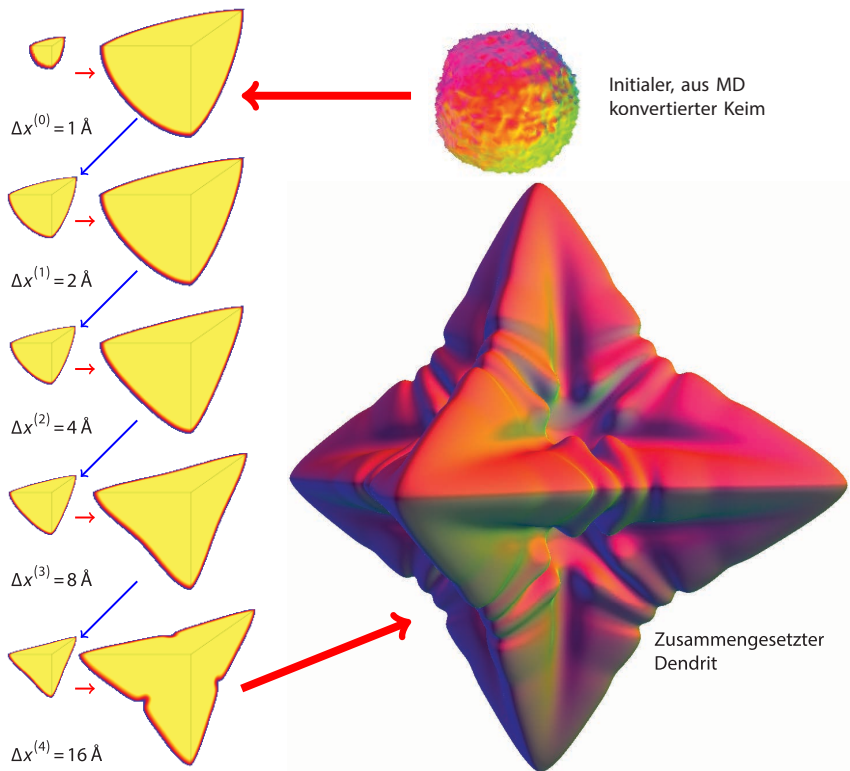
Richtung verwendet. Dieses wird mit dem aus Molekulardynamikdaten umgewandelten kristallinen Cluster initialisiert. Der Cluster ist etwa 5 nm im Durchmesser groß und wurde bereits in Kapitel 13 verwendet.

Die diskreten Atompositionen von MD zeigt Abbildung 13.2(a) und das mit der Methode aus Abschnitt 12.3 konvertierte kontinuierliche Phasenfeld wird in Abbildung 13.2(e) gezeigt. Aus den MD-Berechnungen entsteht kein symmetrischer Keim, so ist der zum Phasenfeld konvertierte Keim ebenfalls nicht symmetrisch. Die Phasenfeldevolution glättet den Keim zu Beginn jedoch schon nach wenigen Zeititerationen näherungsweise zu einer Kugel. Diese Eigenschaften der PF-Methode erlauben es, den Keim als symmetrisch anzunehmen.

Das Temperaturfeld wird mit  $T_0 = 1450$  K initialisiert. Verwendet wird die Temperaturleitfähigkeit  $a = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  aus der MD, da diese für eine langsame Evolution des Temperaturfelds sorgt. Im Vergleich zum Phasenfeld breitet sich das Temperaturfeld trotzdem noch sehr schnell aus. Um Randeffekte der Temperatur zu vermeiden, wird daher ein doppelt so großes Simulationsgebiet verwendet, wie es für den resultierenden Kristall benötigt würde. D. h. der Kristall wächst nur bis zur Mitte bevor der Skalierungsschritt durchgeführt wird.

Abbildung 15.1 zeigt die Evolution des von MD konvertierten Keims bis zu einem mesoskopischen Dendriten. In den einzelnen Skalierungsschritten formt sich die Oberfläche des Keims von einer konvexen Krümmung zu einer konkaven Form. Der resultierende Dendrit erreicht eine Größe von  $1 \mu\text{m}$ , was für einen Dendriten aus reinem Nickel klein ist. Die Simulation verwendet die Parameter aus der MD, die in Kapitel 11 beschrieben wurden. Dort wurde auch schon diskutiert, dass die verwendete Temperaturleitfähigkeit  $a = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  wesentlich kleiner ist als experimentelle Werte und damit diese Abweichung erklärt werden kann.

Bei der Skalierung wird auch der Grenzflächenparameter  $\varepsilon$  geändert. Es wird  $\varepsilon = 4\Delta x$  benutzt, sodass die Breite der diffusen Grenzfläche für jede Teilsimulation etwa 8–10 Zellen beträgt. Dies impliziert eine Änderung der physikalischen Grenzflächenbreite, was wiederum einen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit haben kann. In 1D-Testsimulationen wurde der Einfluss vom Grenzflächenparameter auf die Wachstumsgeschwindigkeit untersucht. In den ersten drei Teilsimulationen bis  $\Delta x^{(2)} = 4 \text{ \AA}$ , nimmt die Geschwindigkeit um 1.5 % zu. Für ein  $\varepsilon$ , welches 8 mal so groß ist wie die physikalische Grenzfläche, ist die Wachstumsgeschwindigkeit 3 % schneller. Und für ein 16 mal so großes  $\varepsilon$  ergibt sich ein 7 % schnelleres Wachstum. Diese Abweichung resultiert in einer nicht mehr symmetrischen Grenzfläche, sodass große Werte  $\Delta x > 4 \text{ \AA}$  zu einem nicht erwarteten Verhalten führen.



**Abbildung 15.1.:** Phasefeldsimulation eines Dendriten (unten rechts) gestartet von einem kleinen MD-Keim (oben rechts) mit vier iterativen Hochskalierungsschritten auf der linken Seite (rot Wachstum, blau Skalierung). Der resultierende Dendrit hat eine maximale Spannweite von  $1\ \mu\text{m}$ .

Der Bereich, in dem eine symmetrische Grenzfläche vorhanden ist, hängt von der treibenden Kraft ab, vgl. [127], also von der gewählten Unterkühlung. Für andere, kleinere Unterkühlungen kann diese Methode demnach über weitere Iterationsschritte gute Ergebnisse produzieren.

Die willkürliche Relaxationsgeschwindigkeit aus Abschnitt 10.4.1 ermöglicht auch noch für größere  $\Delta x$  eine symmetrische Grenzfläche. Sie vergrößert damit den Bereich in dem gültige Simulationsergebnisse erzeugt werden können. Zusätz-

lich wird die Evolutionsgeschwindigkeit des Phasenfelds an die der Temperatur angepasst. Dies führt dazu, dass das Phasenfeld näher an den Rand kommen kann, bevor die Simulation durch Randeffekte des Temperaturfeldes beeinflusst wird. So ist es möglich, die experimentell gemessene Temperaturleitfähigkeit  $a = 170 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  [79] zu verwenden, ohne dass das Simulationsgebiet vergrößert werden muss, um Randeffekte zu vermeiden.

$\varepsilon$  ist so gewählt, dass die Grenzfläche etwa 8–10 Zellen breit ist, damit kann die Geometrie des Dendriten maximal mit dieser Auflösung aufgelöst werden. Die mikroskopische Auflösung von dendritischen Seitenarmen kann also nur für kleine  $\Delta x$  simuliert werden. Für große  $\Delta x$  verschwinden benachbarte Seitenarme in der diffusen Grenzfläche. Deswegen wird der hochskalierte Keim aus Abbildung 15.1 mit  $\Delta x^{(2)} = 4 \text{ \AA}$  auf  $\Delta x = 5 \text{ \AA}$  skaliert und so initial in ein Hillsches Tetraeder aus Abschnitt 14.2.1 gesetzt. Die übrigen Parameter bleiben die gleichen wie in Kapitel 11 beschrieben.

Abbildung 15.2 zeigt die Entwicklung eines 3D-Dendriten mit einer Spannweite bis zu  $2 \mu\text{m}$ , berechnet in dem Hillschen Tetraeder. Durch Ausnutzung der Symmetrie und Benutzung des Hillschen Tetraeders wird nur  $1/48$  des Dendriten berechnet. Der komplette Dendrit entsteht dann, wie beschrieben, durch Spiegelungen. Wegen der höheren Temperaturleitfähigkeit sind die Arme dieses Dendriten wesentlich spitzer als die des  $1 \mu\text{m}$  großen Dendriten aus Abbildung 15.1. Der daraus resultierende Dendrit füllt ein  $4000^3$  großes Gebiet aus und zeigt die Bildung von sekundären und frühen ternären Armen.

Theorien zur Beschreibung von thermischen Dendriten betrachten die Geschwindigkeit  $v$  und den Radius  $r$  der Dendritenspitze. Nach Ivantsov [143] folgen stabile Lösungen der Gleichung

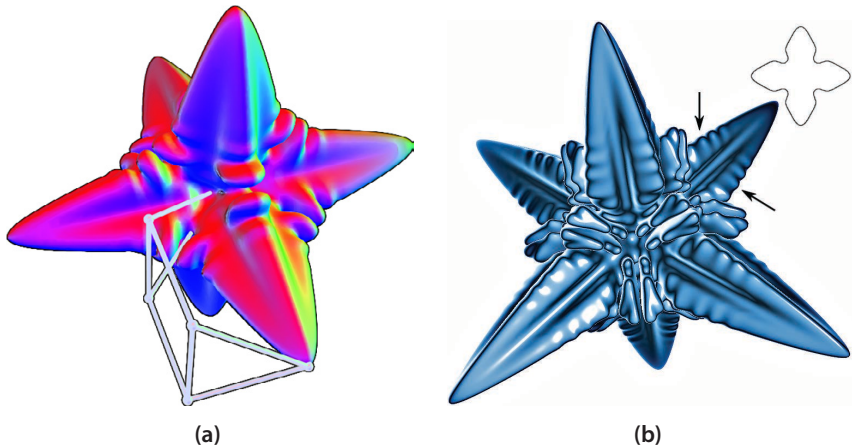
$$\Delta = \sqrt{\pi \text{Pe}} e^{\text{Pe}} \text{erfc}(\sqrt{\text{Pe}})$$

mit  $\Delta := c_v(T_m - T)/L$  der dimensionslosen Unterkühlung und der Péclet-Zahl  $\text{Pe} := rv/(2a)$ , dabei ist  $c_v$  die Wärmespeicherzahl,  $L$  die latente Wärme und  $a$  die Temperaturleitfähigkeit mit den Werten für Nickel aus Kapitel 11. Es ergibt sich ein Stabilitätsparameter,

$$\sigma = \frac{d_0}{r \text{Pe}} = \frac{2ad_0}{vr^2},$$

wobei  $d_0 := 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  die Kapillarlänge für reines Nickel ist. Abbildung 15.3 zeigt den Stabilitätsparameter  $\sigma$  für den berechneten Dendriten aus Abbildung 15.2.

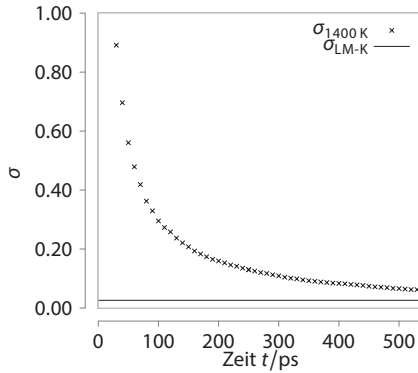




**Abbildung 15.2.:** (a) Berechneter Dendrit mit einer Spannweite von 2 000 Zellen ( $1\ \mu\text{m}$ ) in dem zugehörigen halben Hillschen Tetraeder. (b) Dendrit mit der Bildung von ternären Seitenarmen mit einer Spannweite von 4 000 Zellen ( $2\ \mu\text{m}$ ) mit experimentellen Parametern und der unendlichen Kinetik. Die Kontur zeigt den Schnitt durch den Seitenarm und ist durch Pfeile gekennzeichnet.

Dieser konvergiert schnell. Die Abschätzung  $\sigma_{\text{LM-K}} \approx 0.026$  nach Langer und Müller-Krumbhaar [144] ist ebenfalls eingezeichnet. Dendritenspitzen mit einem kleineren Wert sind nicht stabil und teilen sich durch Bildung eines Plateaus an der Spitze auf. Näheres zu dieser Stabilitätstheorie kann bei Provatas und Elder [62] gefunden werden.

Die Drahtbox in Abbildung 15.2(a) zeigt ein halbes Hillsches Tetraeder aus Abschnitt 14.2.2. Zwischen Dendritenarm und Schnittebene ist ein deutlicher Abstand zu erkennen, sodass, wenn die willkürlichen Relaxationsgeschwindigkeit benutzt wird, die Schnittebene keinen Einfluss auf das Temperaturfeld hat. Die Verwendung des halben Hillschen Tetraeders ermöglicht es, mit einer Verdoppelung der Zellen einen Dendriten mit einer Spannweite von 4 000 Zellen zu simulieren. Der symmetrische Teil des Dendriten passt in einen Quader mit  $2000 \times 1000 \times 1000$  Zellen. Für Volumendaten mit einfacher Genauigkeit, also 4 Byte pro Zelle, ist das Abbild eines Zeitschrittes für diesen Quader 7.45 GB groß. Im Vergleich dazu, ein Gebiet welches den ganzen Dendriten fasst, würde 32 mal so groß sein und 238 GB benötigen. Der resultierende Dendrit ist in Abbildung 15.2(b) dargestellt.



**Abbildung 15.3.:** Stabilitätsparameter  $\sigma_{1400\text{K}}$  für den Dendriten aus Abbildung 15.2. Sowie die Abschätzung  $\sigma_{\text{LM-K}} \approx 0.026$  für stabile Dendritspitzen.

Deutlich zu erkennen ist eine dendritische Aufspaltung nah am Zentrum. Der Schnitt durch einen Seitenarm hebt das Entstehen von ternären Seitenarmen hervor.

Für die parallele Simulation wird das Gebiet in einer Dimension in Scheiben aufgeteilt, sodass ein reduzierter Würfel mit  $N$  Zellen pro Richtung maximal mit  $N$  Prozessen berechnet werden kann. Wird das Hillsche Tetraeder in Scheiben aufgeteilt, so bilden die Zellen, die berechnet werden, in Scheibe  $n$  ein gleichschenkliges Dreieck, mit Kathetenlänge  $n$ . Die beiden Scheiben mit den größten Dreiecken  $N$  und  $N - 1$  umfassen etwa so viele zu berechnende Zellen wie eine Scheibe des reduzierten Würfels. Diese werden einem Prozess zugeordnet. Die weiteren Scheiben werden entsprechend aufgeteilt, sodass jeder Prozess weniger als  $N^2$  zu berechnende Zellen bekommt. Unter der Annahme, dass die Rechenlast in allen Zellen gleich ist, lässt sich ein reduzierter Würfel der Größe  $N = 145$  mit 145 Prozessen genau so schnell berechnen wie das entsprechende Hillsche Tetraeder mit 28 Prozessen. Mit 63 Prozessen kann die benötigte Zeit halbiert werden, indem kein Prozess mehr zu berechnende Zellen bekommt als die größte Scheibe. Dies entspricht einer Reduzierung der CPUh um einen Faktor  $> 4.6$ .

# 16

## Ausblick

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit beschriebenen Themen haben sich noch weitere Themengebiete gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgearbeitet werden konnten. Einige werden im Folgenden kurz aufgeführt.

Die Phasenfeldmethode mit dem Hillschen Tetraeder speichert  $5/6$  des Gebiets, obwohl dort nicht gerechnet wird. Die Interprozesskommunikation in der PACE3D-Software arbeitet auf verteilten Daten. Hier findet zwischen benachbarten Prozessen ein Randaustausch statt, der in dieser Arbeit nur in einer Dimension betrachtet wurde. Mittlerweile gibt es für die PACE3D-Software einen Randaustausch in alle drei Raumdimensionen [145], dadurch wird das Verhältnis von Rand- zu Rechenzellen besser. Wird der reduzierte Würfel gleichmäßig auf die Prozesse aufgeteilt, so können Prozesse auftreten, die keine Berechnungszellen erhalten. Dies kann noch optimiert werden, wenn dort das Gebiet erst gar nicht angelegt wird. Zudem ist es möglich nur die zu berechnenden Zellen zu speichern, indem diese mit Hilfe der figurierten Zahlen, den Dreiecks- und Tetraederzahlen linear indiziert werden [146].

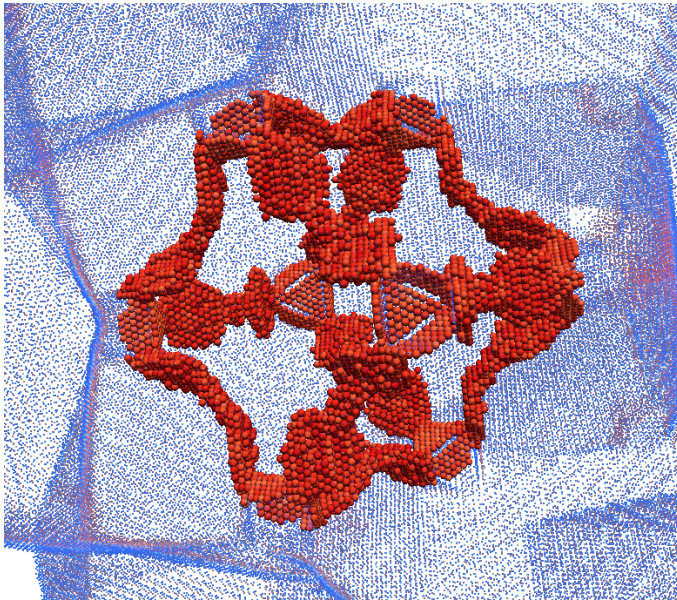
Eine andere Art der Interprozesskommunikation wird im PFC-Löser verwendet. Dort greifen alle Prozesse auf denselben Arbeitsspeicher zu. Dies ist für den massiven Gebrauch der Fourier-Transformation von Vorteil, da für die Berechnung

einer Fourier-Transformation das Gebiet transponiert werden muss. Dazu benötigt jeder Prozess von jedem anderen Prozess einen Teil der Daten. Würden die Daten auf alle Prozesse verteilt sein, so würden sich für  $n$  Prozesse insgesamt  $n(n - 1)$  Kommunikationen ergeben. Die sinnvoll nutzbare Anzahl der Prozesse in einem *Knoten*, also die Prozesse, die ohne Netzwerkkommunikation auf einen gemeinsamen Speicher zugreifen können, ist beschränkt. Dies liegt heute bei etwa vier Prozessoren mit je 8 oder 12 Kernen, das sind also bis zu 48 Prozesse. Beschleunigerkarten oder Grafikkarten erhöhen die Anzahl der Prozesse je Knoten auf einige Hundert bzw. Tausend. Wird nur auf einem Knoten gerechnet, so ist die Größe des Simulationsgebiets durch die Größe des Arbeitsspeichers des Knotens beschränkt. Ein weiterer Knoten kann nur benutzt werden, wenn die Daten verteilt werden. Die Anzahl der Kommunikationen kann bei einer *hybriden Parallelisierung*, bei der zwischen einzelnen Knoten die Daten ausgetauscht werden, auf einem Knoten jedoch der Speicher gemeinsam genutzt wird, stark reduziert werden. Bei  $n = 32$  Prozessen ergibt sich eine Reduzierung um den Faktor  $n(n - 1) = 992$ . Erste Schritte in diese Richtung werden in Anhang B gezeigt.

Neuere Prozessorgenerationen unterstützen Vektorisierung, d. h. zur gleichen Zeit kann eine Berechnung auf mehrere Daten durchgeführt werden, dies wird als SIMD (Single Instruction, Multiple Data) bezeichnet. Mit SSE (Streaming SIMD Extensions) können zwei Gleitkommazahlen mit doppelter Genauigkeit gleichzeitig berechnet werden, mit AVX (Advanced Vector Extensions) vier und mit dem für Beschleunigerkarten eingeführten AVX-512 acht Gleitkommazahlen. Im PFC-Löser können diese Erweiterungen für die im Speicher linearen Berechnungen effizient umgesetzt werden.

Die Konzentrationsfelder im multikomponentigen kristallinen Phasenfeld evolvieren sehr langsam. Ohne Onsager Relation würde diese viel schneller evolvieren, jedoch den Simplex  $C^\Delta$  verlassen. Hierfür könnte eine Rückprojektion auf den Simplex [147] verwendet werden. Inwieweit die Ergebnisse dann von dem jetzigen Modell abweichen, muss untersucht werden.

Durch die Spektralmethode im kristallinen Phasenfeld konnte leicht ein implizierter Lösungsalgorithmus verwendet werden, der einen etwa 180 mal größeren Zeitschritt [64] ermöglicht. Die Phasenfeldmethode hat eine ähnliche Evolutionsgleichung, sodass auch hier die Spektralmethode für einen implizierten Lösungsalgorithmus benutzt werden kann, wodurch sich ebenfalls der Zeitschritt vergrößern lassen dürfte. Sicherlich ist dies nicht für alle Fälle möglich, so erfordern nicht periodische Randbedingungen eine extra Behandlung.



**Abbildung 16.1.:** Ausschnitt des Inneren eines PFC-Dendriten. Es werden nur Atome angezeigt, deren  $q_6q_6$ -Wert  $< 0.95$  ist und die damit nicht im perfekten Gitter liegen.

Der in dieser Arbeit beschriebene Weg von der atomistischen Skala zu mikroskopischen Dendriten, wurde anhand von reinen Metallen gezeigt. Dies sollte analog auch für binäre oder ternäre Systeme funktionieren. Hier können dann die Konzentrationsfelder der kristallinen Phasenfeldmethode direkt für Simulationen mit der Phasenfeldmethode verwendet werden, ohne dass die Konzentrationsfelder erst aus diskreten Atompositionen der Molekulardynamik erstellt werden müssen.

Das kristalline Phasenfeld wird häufig auch zur Betrachtung von Versetzungen und den daraus resultierenden Eigenspannungen benutzt [32, 35–38]. Dies spielte im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle. Die einkomponentigen Dendriten aus Abbildung 6.6 zeigen jedoch im Inneren keine perfekte fcc-Struktur. Abbildung 16.1 zeigt in einem Ausschnitt die nicht perfekt geordneten Atome im Inneren eines Dendriten. Die nicht perfekte fcc-Struktur besitzt Gitterfehlbildungen die Eigenspannungen dritter Art induzieren. Sie treten symmetrisch auf und sind an Stellen zu beobachten, in deren Nähe sich später Seitenarme bilden. Es bleibt

zu untersuchen, welchen Einfluss die Eigenspannungen auf das Entstehen von Seitenarmen haben. Die PFC-Methode ist für diese Art der Untersuchung gut geeignet, da die MD so große Dendriten nicht praktikabel simulieren kann. Die PF-Methode wurde mit Spannungsfeldern gekoppelt. Ein aus den Eigenspannungen initialisiertes dendritisches Seitenarmwachstum muss jedoch erst modelliert werden. Dazu werden ab initio Berechnungen benötigt, um die Effekte und deren Auswirkungen zunächst zu erkennen.

# 17

## Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Parameter für PF-Simulationen aus der MD zu bestimmen, ist eine gängige Methode [104, 105]. Abschnitt 6.2 und 11.1.3 zeigen, dass einige Parameter auch mit der PFC-Methode bestimmt werden können. Die PF-Methode erzeugt auf ihrer natürlichen Skala, der mesoskopischen Skala, Ergebnisse, die zu Experimenten kompatibel sind [88, 148]. In Kapitel 13 wird bestätigt, dass PF-Simulationen mit MD-Parametern sogar auf der atomistischen Skala durchführbar sind und zu MD-Simulationen vergleichbare Ergebnisse liefern. Obwohl die einzelnen Atome in der PF-Methode nicht aufgelöst werden und somit nur ein mesoskopischer Blick auf die atomistische Skala geworfen werden kann, ergeben sich gleiche Wachstumsraten. Bei zu stark unterkühlten Schmelzen fehlen durch den mesoskopischen Blick der PF-Methode Details in der nichtlinearen Grenzfläche der MD-Simulationen. Die kontinuierliche PF-Methode betrachtet viel mehr eine Mittelung der Effekte auf atomistischer Skala, sodass gerade bei wenig beteiligten Atomen ein größerer Unterschied entsteht. In planaren Grenzflächen gibt es statistisch weniger Ausreißer als in einem Cluster, bei dem nur wenige Atome dieselbe Orientierung haben. Daher ist es wenig verwunderlich, dass die Übereinstimmung zwischen der PF-Methode und der MD für eine planare Grenzfläche größer ist als beim Cluster.

Um diese Diskrepanz besser zu verstehen, wird die Kugeligkeit eingeführt und verwendet. Sie gibt an, wie sehr die Form eines Clusters einer Kugel ähnelt. Darüber kann das Wachstumsverhalten der Cluster in den PF-Simulationen erklärt werden. Die PF-Methode kann also das Verhalten einfacher Geometrien auch auf der atomistischen Skala gut wiedergeben. Bei komplizierteren Geometrien kommt es durch den mesoskopischen Blick zu einer erklärbaren Abweichung, die für größere Geometrien kleiner wird.

Damit ist gezeigt, dass die PF-Methode in der Lage ist Multiskalensimulationen ab der atomistischen Skala zu beschreiben, ohne dass für die verschiedenen Skalen verschiedene Simulationsmethoden benötigt werden. Für eine effiziente Durchführung der Simulation können einige Techniken benutzt werden. Diese ermöglichen die Simulation von großen Dendriten, ausgehend von Atomclustern.

Die iterative Hochskalierung aus Abschnitt 14.1 hält die Größe des Simulationsgebiets, genauer die Anzahl von Gitterpunkten, konstant. Beim gleichzeitigen Erhöhen der physikalischen Länge wird die betrachtete Struktur vergrößert. Trotz wachsender Struktur bleibt der Rechenaufwand wegen der konstanten Anzahl an Gitterpunkten gleich. Eine inhomogene Verteilung der Rechenlast wird hier außer Acht gelassen. Das Skalieren der Länge um den Faktor 2 ermöglicht eine Vergrößerung des Zeitschrittes um den Faktor 4. Im letzten Schritt in Abbildung 15.1 wird der Längenfaktor 16 benutzt, der einen Zeitschrittfaktor von 256 ergibt. Die theoretische Beschleunigung des Verfahrens bei einem Simulationsgebiet mit 16-facher Anzahl von Zellen in jede Richtung ist  $> 10^6$ , mit zusätzlicher Berücksichtigung der kleineren Zeitschrittweite. Da Phasenfeldsimulationen nicht unabhängig von der Breite ihrer diffusen Grenzfläche sind, kann der Gitterabstand nicht beliebig angepasst werden. Dies bedeutet, dass die iterative Hochskalierung nur für die ersten Schritte sinnvolle Ergebnisse liefert.

Die Simulation mit dieser Methode verwendet die Temperaturleitfähigkeit, die auch in MD-Simulationen benutzt wird. Diese ist geringer als die in Experimenten ermittelten Temperaturleitfähigkeiten. Für eine höhere Temperaturleitfähigkeit evolviert das Temperaturfeld schneller, sodass das Simulationsgebiet größer sein muss, um Randeffekte zu vermeiden. Die Möglichkeit eine willkürliche Relaxationsgeschwindigkeit zu wählen sorgt dafür, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Phasenfelds an die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Temperaturfelds angepasst werden kann.

Wird die Symmetrie von Nickeldendriten ausgenutzt, so kann der Rechenaufwand verringert werden, ohne den Gitterabstand ändern zu müssen, wie Abschnitt 14.2.1

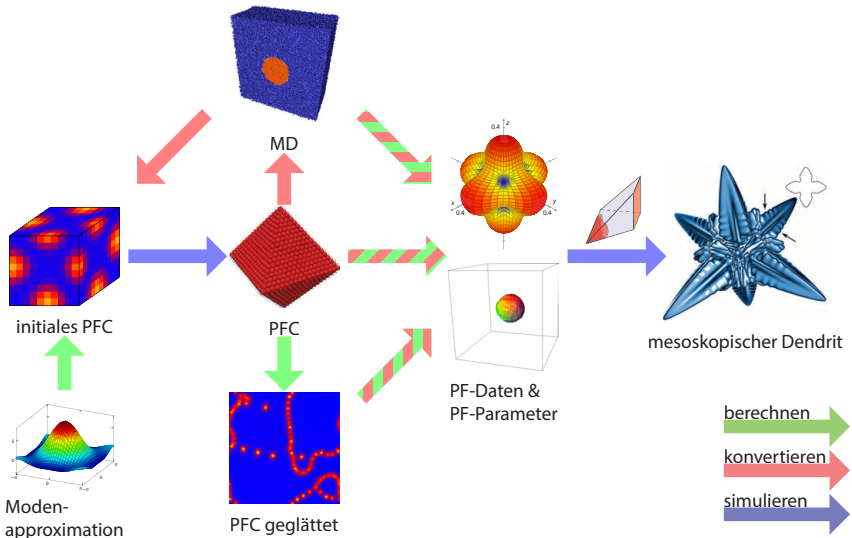


zeigt. Es wird nur ein repräsentatives Element des Dendriten berechnet. Thermische Fluktuationen, die durch zufälliges Rauschen modelliert werden, haben so allerdings nur einen Einfluss auf den tatsächlich simulierten Teil des Dendriten, sodass der rekonstruierte Dendrit trotzdem perfekt symmetrisch ist. Für die Untersuchung von nicht symmetrischem, dendritischem Armwachstum ist diese Methode daher nicht geeignet. Es wird weiterhin ein kubisches Simulationsgebiet verwendet, um die Anpassungen in der PACE3D-Software gering zu halten. Das Simulationsgebiet hat die gleiche Größe wie der reduzierte Würfel, es werden jedoch nur etwa  $1/6$  der Zellen berechnet. Für eine Parallelisierung, bei der das Gebiet in eine Richtung in Scheiben zerlegt wird, ist die Anzahl der maximal benutzbaren Prozesse und damit die Beschleunigung durch die Größe des Simulationsgebiets beschränkt. Für einen  $145^3$  Würfel können demnach maximal 145 parallele Prozesse genutzt werden. Unter Ausnutzung der Hillschen Tetraeder und einer geeigneten Aufteilung auf die Prozesse, werden für eine Simulation mit gleicher Rechenzeit nur 28 Prozesse benötigt. Bei der Verwendung von 63 Prozessen halbiert sich zusätzlich noch die Laufzeit. Dies führt zu einer Beschleunigung  $> 4$ , die durch die zusätzliche Symmetrie zur trivialen Symmetrie des reduzierten Würfels erreicht wird. Diesen Abschätzungen wird ebenfalls eine homogene Verteilung der Rechenlast zugrunde gelegt.

Gegenüber eines vollen Dendriten reduziert das Hillsche Tetraeder das Simulationsgebiet um den Faktor 48 bzw. durch einen zusätzlichen Faktor 6, wenn die triviale Symmetrie des reduzierten Würfels mit Faktor 8 berücksichtigt wird. Darüber hinaus benötigt der symmetrische Teil des Dendriten im halben Hillschen Tetraeder nur  $1/32$  des Speichers des gesamten Dendriten und es werden nur  $1/96$  der Zellen berechnet.

Thermische Dendriten lassen sich ausgehend von einem kleinen Atomcluster auf einer mesoskopischen Skala berechnen, Kapitel 15. Dazu wird die iterative Hochskalierung im frühen Wachstumsstadium eingesetzt. Auf Grund der Einschränkungen der PF-Methode erfolgt eine Fortsetzung der Simulation in einem halben Hillschen Tetraeder. Der Dendrit beginnt schließlich mit der Ausbildung von ternären Seitenarmen. Die vorgestellten Techniken zur Verbesserung der Recheneffizienz bieten durch die Einrichtung eines Simulations-Frameworks für hochauflösende 3D-Berechnungen neue Einblicke in die Physik der Mikrostrukturbildung.

Abbildung 17.1 fasst noch einmal die möglichen Koppelungen zwischen der atomistischen MD und PFC-Methode mit der mesoskopischen PF-Methode zusammen.



**Abbildung 17.1.:** Darstellung für multiskalige Simulationen mit Berechnungen und Konvertierungen von der atomistischen Skala bis zur mesoskopischen Skala. Die PFC-Methode kann durch eine Modenapproximation oder eine Konvertierung von atomistischen Daten (z. B. MD) initialisiert werden. PFC-Resultate können zu atomistischen Daten konvertiert werden. Wie aus atomistischen Daten können die benötigten Parameter und Daten für die PF-Methode direkt oder mithilfe geglätteter Dichten bzw. freier Energien berechnet bzw. konvertiert werden. Aus diesen Daten lassen sich mit den vorgestellten Simulationstechniken Dendriten auf der mesoskopischen Skala simulieren.

Dabei erhält die Phasenfeldmethode die Parameter aus MD-, PFC-Simulationen oder aus Experimenten. Die initiale Geometrie kann ebenfalls aus MD-, PFC-Simulationen oder Experimenten konvertiert werden.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt das kristalline Phasenfeld. Es agiert auf der atomistischen Längenskala, aber auf einer diffusen Zeitskala. Einzelne Atombewegungen werden nicht aufgelöst, vielmehr wird der statistische Mittelwert der Bewegung eines Atoms durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Daraus ergibt sich ein Geschwindigkeitsvorteil gegenüber anderen atomistischen Simulationstechniken, wie der Molekulardynamik. Die PFC-Methode wurde aus der Swift-Hohenberg-Gleichung entwickelt, die verschiedene Muster wie Streifen

oder hexagonale Strukturen im Zweidimensionalen bildet, Abschnitt 5.1. Die Peaks der hexagonalen Struktur werden als die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome interpretiert. Für ein konsistentes atomistisches Modell muss die Dichte des Ordnungsparameters erhalten bleiben, da keine Atome verschwinden oder erzeugt werden können. So entstand die erhaltende Swift-Hochenberg-Gleichung, die auch als PFC-Gleichung bezeichnet wird, Abschnitt 5.2. Diese besitzt im Wesentlichen zwei Parameter, die für Phasentransformationen benutzt werden, eine Durchschnittsdichte und eine Unterkühlung. Mit Hilfe einer Modenapproximation lassen sich Kristallgitter annähern und damit lassen sich durch analytisches Lösen der PFC-freien Energie effizient Bereiche in Phasendiagrammen bestimmen, in denen die jeweilig existierenden Strukturen stabil sind. So werden Parameter bestimmt, bei denen ein fcc-Gitter existiert. Durch Erweiterung der cSH-Gleichung mit einem Zusatzterm, der eine zweite Gitterkonstante enthält, können quadratische Strukturen und Quasikristalle beschrieben werden, Abschnitt 5.3. Eine eher physikalisch motivierte Herleitung des PFC-Funktional kommt auf dasselbe Ergebnis, indem einige Approximationen an das DFT-Funktional gemacht werden, wie Abschnitt 5.5 zeigt.

Die Evolutionsgleichung der PFC-Methode enthält Gradienten bis zur zehnten Ordnung. Eine Berechnung mit dem Finiten-Differenzen-Verfahren ist aufwendig. Mit Hilfe von Fourier-Transformationen stellen Spektralmethoden (Kapitel 3) ein effizientes Werkzeug dar, da die Lösung damit ohne Mehraufwand implizit berechnet werden kann.

Anwendungen der PFC-Methode in Kapitel 6 zeigen, dass die Berechnung der Grenzflächenspannung für wenige Gitterpunkte pro Einheitszelle nicht besonders akkurat ist. Die mit der PFC-Methode berechneten Grenzflächenspannungen für verschiedene Orientierungen können genauso wie Grenzflächenspannungen aus der MD verwendet werden, um eine anisotrope Grenzflächenspannung für die PF-Methode zu bestimmen. Dendriten und andere Mikrostrukturen zeigen ein ähnliches Verhalten wie mesoskopische Simulationen.

Die Herleitung eines binären PFC-Modells (Kapitel 7) zeigt einige Ideen, die auch für ein mehrkomponentiges PFC-Modell (Kapitel 8) benötigt werden. Dabei wird eine effektive Korrelationsfunktion eingeführt, die als Interpolation der paarweisen Korrelationsfunktionen der beteiligten Stoffe berechnet wird. Dadurch ergeben sich einige Vereinfachungen für die Modellierung und Bestimmung der Korrelationsfunktionen. Zur Erhaltung der Konzentration müssen Onsager-Koeffizienten

verwendet werden, wie auch in der mehrkomponentigen PF-Methode. Phasendiagramme können mit einer analytischen Lösung durch eine Modenentwicklung an den perfekten Kristall oder durch die Minimierung der freien Energie berechnet werden, Abschnitt 8.3. Die Anzahl der Moden für die Approximation muss groß genug ( $\gtrsim 10$ ) sein, um akkurate Ergebnisse zu erhalten.

Die Phasendiagramme (Abschnitt 8.4) zeigen Bereiche in denen ein dendritisches Wachstum möglich ist. Ebenso kann der eutektische Punkt bestimmt werden, an dem ein lamellares eutektisches Erstarren simuliert wird. Das dendritische Wachstum geschieht schnell. Die eutektischen Lamellen bilden sich im Vergleich dazu nur sehr langsam aus, wie in Abschnitt 8.6 gezeigt wird. Beides hängt mit der Diffusion der Konzentrationen zusammen, die recht langsam ist. Anders als bei den Lamellen ist beim dendritischen Wachstum keine Umlagerung der Konzentrationen notwendig. Vielmehr ist der Konzentrationsunterschied an der Grenzfläche eine Folge des Wachstums. Dendriten in 2D, mit einer Spannweite von 1024 Atomen, lassen sich mit weniger als 3000 CPUh berechnen. Ohne die Modellierung von thermischen Fluktuationen, wie es für die PF-Methode typisch ist, beginnt der gezeigte Dendrit mit der Ausbildung von sekundären Seitenarmen.

**Teil III.**

**Anhang**



# A

## Gewichtung

**Definition A.1** ( $n$ -Standardsimplex). Seien  $n \in \mathbb{N}$  und  $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_{n+1}$  die Einheitsvektoren im  $\mathbb{R}^{n+1}$ , dann bezeichnet  $\Delta^n$  das  $n$ -dimensionale Standardsimplex, definiert durch

$$\Delta^n := \left\{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n+1} \mid \mathbf{x} = \sum_{i=0}^{n+1} t_i \mathbf{e}_i \text{ mit } 0 \leq t_i \leq 1 \text{ und } \sum_{i=0}^{n+1} t_i = 1 \right\}.$$

Die Punkte  $\mathbf{e}_i$  werden Eckpunkte von  $\Delta^n$  genannt.

**Bemerkung A.2.** Die durch die Eckpunkte  $\mathbf{e}_i$  definierte Hyperebene, die auf den positiven Raum  $[0, \infty[^{n+1}$  eingeschränkt ist, entspricht  $\Delta^n$ , wie Abbildung A.1 zeigt.

**Bemerkung A.3.** Für  $n \in \mathbb{N}$  Komponenten ist  $\mathbf{c} = (c_1, \dots, c_N) \in \mathbb{R}^n$  das  $n$ -Tupel der Konzentrationen.  $\mathbf{c}$  ist eine Teilmenge des  $(n-1)$ -Standardsimplex  $\Delta^{n-1}$ . Für die Konzentrationen  $c_i$  gilt  $0 \leq c_i \leq 1 \forall 0 \leq i \leq n$  und

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1.$$

So gilt auch  $c_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i$ . Die nächste Definition wird gemacht, um Verwechslungen zwischen  $n$  und  $n-1$  zu vermeiden.

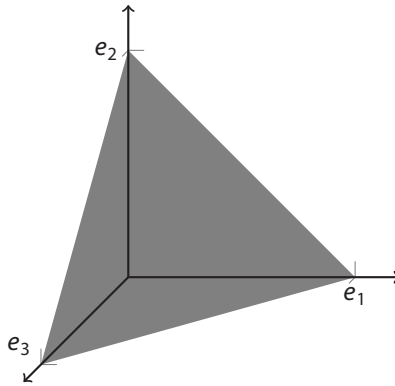


Abbildung A.1.: Das 2-Standardsimplex  $\Delta^2$  im  $\mathbb{R}^3$ .

**Definition A.4.** Es sei  $\mathcal{C}_n^\Delta := \Delta^{n-1} \subset \mathbb{R}^n$ , kurz  $\mathcal{C}^\Delta$ .

**Definition A.5.** Sei  $\mathbf{c} \in \mathcal{C}_n^\Delta$ . Eine Familie  $(h_i)_{i=1, \dots, n}$  von Funktion  $h_i : \mathcal{C}_n^\Delta \mapsto [0, 1]$  heißt *Zerlegung der Eins*, wenn Folgendes gilt

$$\sum_{i=1}^n h_i(\mathbf{c}) = 1. \tag{A.1}$$

**Satz A.6.** Sei  $L \in \mathbb{R}^n$  eine beliebigen Größe, die durch  $\mathbf{c}$  gewichtet wird

$$L_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n c_i L_i,$$

und  $(h_i)$  eine Zerlegung der Eins mit  $h_i$  monoton steigend,  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=0} = 0$  und  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=1} = 1$ , dann ist auch

$$\tilde{L}_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n h_i(\mathbf{c}) L_i$$

eine Gewichtung von  $L$ . Für gewöhnlich ist  $L_{\text{eff}} \neq \tilde{L}_{\text{eff}}$ .

*Beweis.* Folgt direkt aus Definition A.5. □



**Definition A.7.** Seien  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  und  $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n)$  zwei Multiindizes. Dann gehören  $\alpha$  und  $\beta$  zur selben *Multiindexklasse*, wenn das  $\alpha$ -Tupel eine Permutation vom  $\beta$ -Tupel ist. Bezeichnet wird die Multiindexklasse mit  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}$  wobei  $\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha_k > 0$

**Beispiel A.8** (Triviale Gewichtung).

$$h_i(\mathbf{c}) = c_i \quad (\text{A.2})$$

**Beispiel A.9.** Für  $n = 2$  nach [87]

$$h_i(\mathbf{c}) = 3c_i^2 - 2c_i^3 \quad (\text{A.3})$$

oder mit der Korrektur für beliebige  $n$  nach [127]

$$h_i(\mathbf{c}) = 3c_i^2 - 2c_i^3 + 2c_i \sum_{\substack{j < k \\ j \neq i \\ k \neq i}} c_j c_k \quad (\text{A.4})$$

**Satz A.10.** (A.4) ist eine Zerlegung der Eins.

*Beweisskizze.* Für  $n = 2$  gilt  $c_2 = 1 - c_1$ ,

$$\begin{aligned} h_1 + h_2 &= 3c_1^2 - 2c_1^3 + 3(1 - c_1)^2 - 2(1 - c_1)^3 \\ &= 3c_1^2 - 2c_1^3 + 3(1 - 2c_1 + c_1^2) - 2(1 - 3c_1 + 3c_1^2 - c_1^3) \\ &= 1. \end{aligned}$$

Für  $n \geq 2$  gilt  $1 = (\sum_{i=1}^n c_i)^3$ . Die Berechnung mit der Multinomialformel und dem anschließenden Multiindizesvergleich für die Multiindexklassen

- (i)  $\{1, 1, 1\}$  hat den Multinomialkoeffizient 6. Die Korrektur  $2c_i c_j c_k$  kommt dreimal vor (in  $h_i$ ,  $h_j$  und  $h_k$ ),
- (ii)  $\{2, 1\}$  hat den Multinomialkoeffizient 3, mit  $c_n = 1 - \sum_{j=1}^{n-1} c_j$  ergibt sich für jedes  $i$

$$3c_i^2 \left( \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n c_j \right) = 3c_i^2 \left( \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-1} c_j + 1 - \sum_{j=1}^{n-1} c_j \right) = 3c_i^2(1 - c_i) = 3c_i^2 - 3c_i^3,$$

(iii)  $\{3\}$  den Multinomialkoeffizient 1 und somit kommt ein  $c_i^3$  hinzu.

Zusammenfassen von (i)–(iii), liefert  $\sum_{i=1}^n h_i(\mathbf{c})$ .

Es gilt  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=0} = 0$  und  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=1} = 1$ . □

**Beispiel A.11.** Nach [149] mit  $0 < m \in \mathbb{R}$

$$h_i(\mathbf{c}) = \frac{c_i^m}{\sum_{j=1}^n c_j^m} \quad (\text{A.5})$$

*Beweisskizze.*

$$\sum_{i=1}^n h_i(\mathbf{c}) = \frac{\sum_{i=1}^n c_i^m}{\sum_{j=1}^n c_j^m} = 1.$$

Es gilt  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=0} = 0$  und  $h_i(\mathbf{c})|_{c_i=1} = 1$ . □

## Partielle Ableitungen

Soll eine gewichtete Größe partiell abgeleitet werden, so erhält man

$$\frac{\partial \tilde{L}_{\text{eff}}}{\partial c_j} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} L_i. \quad (\text{A.6})$$

Ist  $\left. \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \right|_{c_i=0} = \left. \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \right|_{c_i=1} = 0$ , so ist die Gewichtung stetig.

**Bemerkung A.12.** Dies ist gleichbedeutend mit der stetigen Differenzierbarkeit der Fortsetzung von  $\tilde{h}_i(\mathbf{c}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  mit

$$\tilde{h}_i(\mathbf{c}) = \begin{cases} 0 & c_i < 0, \\ 1 & c_i > 1, \\ h_i(\mathbf{c}) & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die triviale Gewichtung (A.2) ist nicht stetig differenzierbar.

**Satz A.13.** Die partiellen Ableitungen von (A.4), unter Berücksichtigung von  $c_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i$ , lauten

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_i} = 6c_i - 6c_i^2 + 2 \sum_{\substack{k < l \\ k \neq i \\ l \neq i}} c_k c_l - 2c_i \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq n}} c_k \quad \forall i \neq n, \quad (\text{A.7a})$$

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = 2 \left( c_i \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} c_k - c_i \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq n}} c_k \right) = 2(c_i c_n - c_i c_j) \quad \forall i \neq n, j \neq n, i \neq j, \quad (\text{A.7b})$$

$$\frac{\partial h_n(\mathbf{c})}{\partial c_j} = - \sum_{k \neq n} \frac{\partial h_k(\mathbf{c})}{\partial c_j} \quad \forall j \neq n, \quad (\text{A.7c})$$

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_n} = \sum_{l \neq n} \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial c_n} = - \sum_{l \neq n} \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_l} \quad \forall i \neq n, \quad (\text{A.7d})$$

$$\frac{\partial h_n(\mathbf{c})}{\partial c_n} = - \sum_{k \neq n} \frac{\partial h_k(\mathbf{c})}{\partial c_n} = \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\partial h_k(\mathbf{c})}{\partial c_l}. \quad (\text{A.7e})$$

Es gilt  $\sum_{i=1}^n \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = 0 \quad \forall j$ .

*Beweis.* Die Summe der partiellen Ableitungen ist insbesondere durch (A.7c) und (A.7e) Null. Die Richtigkeit der Ableitungen muss gezeigt werden.

- (a) Für den letzten Term in (A.4) ist die partielle Ableitung nach  $c_i$  mit der Produktregel

$$2 \sum_{\substack{k < l \\ k \neq i \\ l \neq i}} c_k c_l + 2c_i \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{\substack{k < l \\ k \neq i \\ l \neq i}} c_k c_l.$$

Für die Ableitung der letzten Summe ergibt sich mit der Bedingung für  $c_n$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{\substack{k < l \\ k \neq i \\ l \neq i}} c_k c_l = \sum_{\substack{k \neq n \\ l \neq i}} c_k \frac{\partial c_n}{\partial c_i} = - \sum_{\substack{k \neq n \\ k \neq i}} c_k.$$

- (b) Mit der Produktregel ergeben sich wieder zwei Summen. In der ersten bleiben alle Produkte mit  $c_j$  erhalten. Die zweite Summe benutzt die Bedingung an  $c_n$  und die innere Ableitung ist  $-1$ .

(c) Die Ableitung von (A.1)  $\sum \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_i} = 0$  ist zu erfüllen.

(d)  $c_n$  hängt von  $c_k$   $c_k < n$  ab. Es ist  $\partial_{c_k} c_n = -1$ .

(e) Wie zuvor in (c) und (d).

□

Die Stetigkeit gilt nur bedingt, es genügt (A.7a) und (A.7b), um zu zeigen, dass  $\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \Big|_{c_i=0} \geq 0$  und  $\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \Big|_{c_i=1} = 0$ .

**Bemerkung A.14.** Die Gewichtung (A.6) ist von der Wahl der bedingten Variablen abhängig.

Die partiellen Ableitungen von (A.4) ohne bedingte Variable

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_i} = 6c_i - 6c_i^2 + 2 \sum_{\substack{k < l \\ k \neq i \\ l \neq i}} c_k c_l \quad \forall i,$$

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = 2c_i \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} c_k \quad \forall i \neq j.$$

erfüllen nicht mehr  $\sum_i \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = 0$ .

Die partiellen Ableitungen von (A.5)

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_i} = \frac{m c_i^{m-1}}{\sum_{k=1}^m c_k^2} - \frac{m c_i^{2m-1}}{(\sum_{k=1}^m c_k^2)^2} \quad \forall i,$$

$$\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = -\frac{m c_i^m c_j^{m-1}}{(\sum_{k=1}^m c_k^2)^2} \quad \forall i \neq j.$$

erfüllen  $\sum_i \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} = 0$  und  $\frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \Big|_{c_i=0} = \frac{\partial h_i(\mathbf{c})}{\partial c_j} \Big|_{c_i=1} = 0$  für  $m > 1$ .

# B

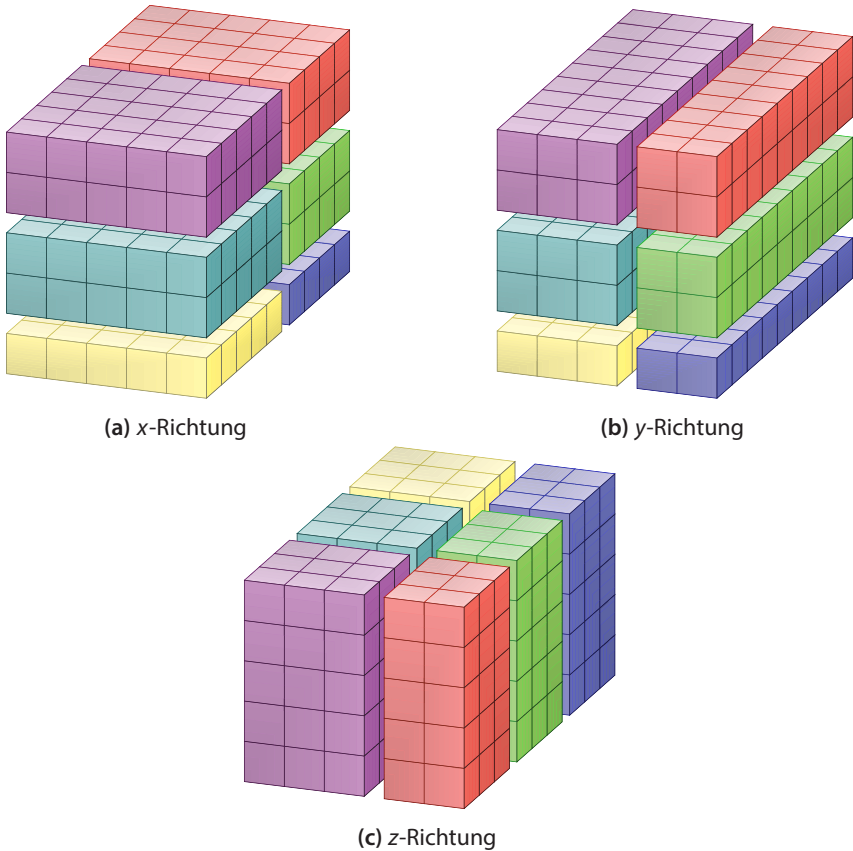
## Hybride Parallelisierung der FFT

Die mehrdimensionale FFT wird parallelisiert, indem die Fourier-Transformation nacheinander in den einzelnen Richtungen durchgeführt wird. Die Daten werden so aufgeteilt, dass jeweils alle Daten in dieser Richtung von einem Prozess bearbeitet werden können. Dazu gibt es für die dreidimensionale Fourier-Transformation zwei Möglichkeiten. Das Gebiet wird in  $z$ -Scheiben geteilt, sodass die Daten  $x$ - und  $y$ -Richtung auf einem Prozess liegen. Nach der Berechnung der Fourier-Transformation in  $x$ - und  $y$ -Richtung wird das Gebiet ausgetauscht, dazu muss jeder Prozess mit jedem anderen kommunizieren. Das sind bei  $n$  Prozessen  $n(n - 1) = \mathcal{O}(n^2)$  Kommunikationen. Anschließend kann dann die Fourier-Transformation in  $z$ -Richtung berechnet werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Aufteilung des Gebiets in zunächst  $x$ -Stäbe und Berechnung der Fourier-Transformation in  $x$ -Richtung. Anschließend wird der Austausch von  $x$ - in  $y$ -Richtung durchgeführt, dazu kann in unabhängigen Gruppen kommuniziert werden, wie beispielhaft in Abbildung B.1 veranschaulicht wird. Es genügt, wenn die einzelnen Prozesse der  $z$ -Ebene miteinander kommunizieren, von Abbildung B.1(a) nach (b) genügt es wenn der rote Prozess mit dem Violetten kommuniziert. Der Aufwand der Kommunikationen beträgt für  $n$  Prozesse in etwa  $\sqrt{n}(\sqrt{n} - 1) = \mathcal{O}(n)$  je Gruppe. Nach der Berechnung der

Fourier-Transformation in  $y$ -Richtung wird das Gebiet erneut ausgetauscht, so dass die Fourier-Transformation in den  $z$ -Stäben berechnet werden kann.

Auf einem *Knoten*, also die Prozesse die ohne Netzwerkkommunikation auf einen gemeinsamen Speicher zugreifen können, benötigen keine Kommunikation.



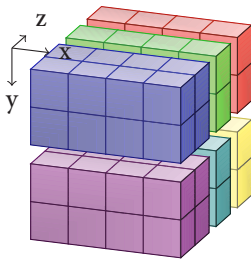
**Abbildung B.1.:** Symbolische Gebietsaufteilung für 6 Prozesse in Stäben entlang der verschiedenen Richtungen. Die Teilgebiete bekommen die Farbe des Prozesses. Der Austausch von (a) nach (b) transponiert die einzelnen  $xy$ -Ebenen und der Austausch von (b) nach (c) transponiert die einzelnen  $yz$ -Ebenen.

Damit verringert sich die Anzahl der Kommunikationen erheblich. Auf einen Knoten kann dann OpenMP verwendet werden und für die Kommunikation zwischen Knoten wird MPI verwendet, dies wird als *hybride Parallelisierung* bezeichnet.

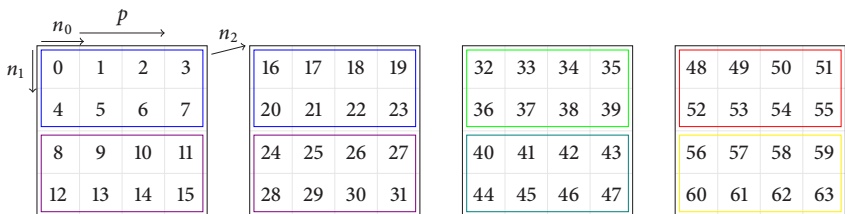
Im Nachfolgenden wird der genaue Austausch, der zwischen Knoten stattfindet, gezeigt.

**Beispiel B.1.** Als Beispiel wird ein  $4 \times 4 \times 4$ -Gebiet verwendet, welches auf einem  $2 \times 3$  Knotengitter aufgeteilt wird. Die einzelnen Prozesse werden hier nicht betrachtet.

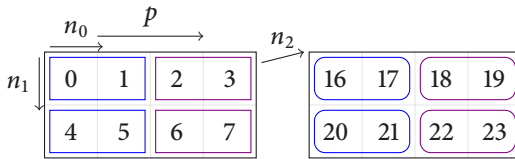
**XY-Austausch** Das aufgeteilte Gebiet sieht wie folgt aus, dabei wird jedem Knoten eine Farbe zugeordnet.



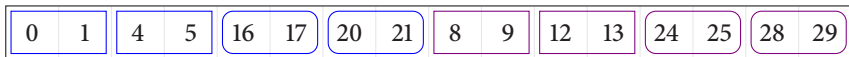
Das globale 3D Gebiete wird als linear indizierter Speicher interpretiert, hier wird jede  $z$ -Schicht als  $x \times y$ -Matrix dargestellt. Die Koordinaten  $n_0, n_1, n_2$  sind die  $x, y, z$  Koordinaten.



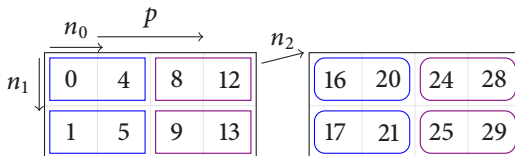
Der erste Austausch transponiert für jede  $z$ -Schicht die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten. Der Speicher des blauen Würfels im linear Speicher sieht wie folgt aus, die Umrandungen zeigen den Zielknoten an.



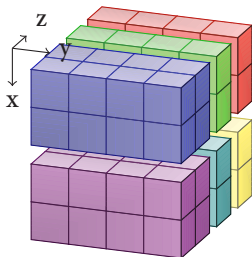
Jedes Knotenpaar soll genau einmal miteinander kommunizieren, daher wird der Speicher hintereinander in einen Sendepuffer gelegt. Blau ist der Puffer, der mit Knoten 0 getauscht wird und violett bezeichnet den Puffer, der mit Knoten 1 getauscht wird. Nach der Kommunikation liegt das ausgetauschte Gebiet in einem Empfangspuffer. Die eckige Umrandung zeigt die erste  $z$ -Schicht an und die abgerundete Umrandung die zweite  $z$ -Schicht.



Im letzten Schritt für den  $x$ - $y$  Austausch wird das Gebiet transponiert. Hier sind dann die Koordinaten  $n_0, n_1, n_2$  die  $y, x, z$  Koordinaten.

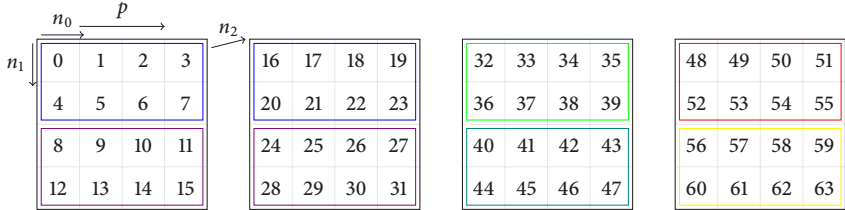


**YZ-Austausch** Nachdem XY ausgetauscht wurde, sieht das Gebiet wie folgt aus.

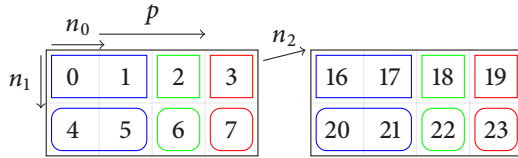




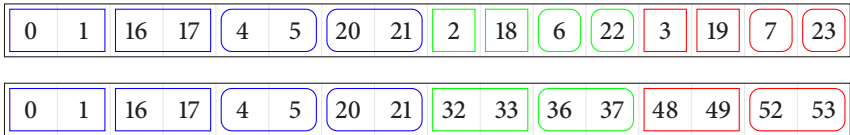
Die Zellen wieder durchnummeriert. Die Koordinaten  $n_0, n_1, n_2$  entsprechen den  $y, x, z$  Koordinaten.



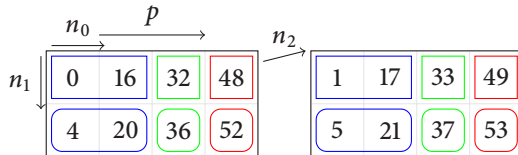
Nun werden die Knoten blau, grün und rot getauscht. Der blaue Knoten wird wieder aufgezeichnet und die Umrandungen haben die Farbe des Zielknotens.



Der Sendepuffer und Empfangspuffer sehen wie folgt aus. Zwischen den Knoten werden hier nicht mehr die gleiche Menge an Daten ausgetauscht. Die eckige Umrandung wird für die erste  $x$ -Schicht benutzt, die abgerundete Umrandung für die Zweite.



Auch hier muss der Speicher aus dem Empfangspuffer wieder transponiert werden damit die Daten anschließend in der richtigen Reihenfolge im Speicher liegen.





# Literatur

- [1] K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja und M. Grant. *Modeling Elasticity in Crystal Growth*. Physical Review Letters 88 (24) (2002), 245701.
- [2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. The Journal of Chemical Physics 21 (6) (1953), 1087.
- [3] D. Frenkel und A. J. C. Ladd. *New Monte Carlo Method to Compute the Free Energy of Arbitrary Solids. Application to the fcc and hcp Phases of Hard Spheres*. The Journal of Chemical Physics 81 (7) (1984), 3188.
- [4] K. Binder und D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer, 2002.
- [5] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [6] M. Plapp und A. Karma. *Multiscale Finite-Difference-Diffusion-Monte-Carlo Method for Simulating Dendritic Solidification*. Journal of Computational Physics 165 (2) (2000), 592.
- [7] P. Zhu und R. W. Smith. *Dynamic Simulation of Crystal Growth by Monte Carlo Method-I. Model Description and Kinetics*. Acta Metallurgica et Materialia 40 (4) (1992), 683.
- [8] R. L. Davidchack, J. R. Morris und B. B. Laird. *The Anisotropic Hard-Sphere Crystal-Melt Interfacial Free Energy From Fluctuations*. The Journal of Chemical Physics 125 (2006), 094710.
- [9] S. M. Foiles, M. I. Baskes und M. S. Daw. *Embedded-Atom-Method Functions for the fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys*. Physical Review B 33 (12) (1986), 7983.
- [10] D. Y. Sun, M. Asta und J. J. Hoyt. *Kinetic Coefficient of Ni Solid-Liquid Interfaces from Molecular Dynamics Simulations*. Physical Review B 69 (2004), 024108.

- [11] M. Amini und B. B. Laird. *Kinetic Coefficient for Hard-Sphere Crystal Growth from the Melt*. Physical Review Letter 97 (21) (2006), 216102.
- [12] M. Parrinello und A. Rahman. *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*. Physical Review Letter 45 (14) (1980), 1196.
- [13] J. J. Hoyt, M. Asta und A. Karma. *Atomistic and Continuum Modeling of Dendritic Solidification*. Materials Science and Engineering R 41 (2003), 121.
- [14] M. S. Daw und M. I. Baskes. *Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals*. Physical Review B 29 (12) (1984), 6443.
- [15] K. Kadau, T. C. Germann und P. S. Lomdahl. *Molecular Dynamics Comes of Age: 320 Billion Atom Simulation on Blue Gene/L*. International Journal of Modern Physics C 17 (2006), 1755.
- [16] J.-P. Hansen und I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. 3. Aufl. Academic Press, 2006.
- [17] A. Jaatinen, C. V. Achim, K. R. Elder und T. Ala-Nissila. *Thermodynamics of bcc Metals in Phase-Field-Crystal Models*. Physical Review E 80 (2009), 031602.
- [18] U. M. B. Marconi und P. Tarazona. *Dynamic Density Functional Theory of Fluids*. The Journal of Chemical Physics 110 (16) (1999), 8032.
- [19] A. J. Archer und M. Rauscher. *Dynamical Density Functional Theory for Interacting Brownian Particles: Stochastic or Deterministic?* Journal of Physics A: Mathematical and General 37 (40) (2004), 9325.
- [20] A. J. Archer und R. Evans. *Dynamical Density Functional Theory and Its Application to Spinodal Decomposition*. The Journal of Chemical Physics 121 (9) (2004), 4246.
- [21] T. V. Ramakrishnan und M. Yussouff. *First-Principles Order-Parameter Theory of Freezing*. Physical Review B 19 (5) (1979), 2775.
- [22] Y. Singh. *Density-Functional Theory of Freezing and Properties of the Ordered Phase*. Physics Reports 207 (6) (1991), 351.
- [23] B. B. Laird, J. D. McCoy und A. D. J. Haymet. *Density Functional Theory of Freezing: Analysis of Crystal Density*. The Journal of Chemical Physics 87 (9) (1987), 5449.

- [24] A. D. J. Haymet und D. W. Oxtoby. *A Molecular Theory for the Solid-Liquid Interface*. The Journal of Chemical Physics 74 (4) (1981), 2559.
- [25] S. van Teeffelen, C. N. Likos und H. Löwen. *Colloidal Crystal Growth at Externally Imposed Nucleation Clusters*. Physical Review Letter 100 (10) (2008), 108302.
- [26] H. Löwen, C. N. Likos, L. Assoud, R. Blaak und S. van Teeffelen. *Critical Nuclei and Crystallization in Colloidal Suspensions*. Philosophical Magazine Letters 87 (11) (2007), 847.
- [27] J. Swift und P. C. Hohenberg. *Hydrodynamic Fluctuations at the Convective Instability*. Physical Review A 15 (1) (1977), 319.
- [28] M. C. Cross und P. C. Hohenberg. *Pattern Formation Outside of Equilibrium*. Reviews of Modern Physics 65 (3) (1993), 851.
- [29] A. V. Getling. *Rayleigh-Bénard Convection: Structures and Dynamics*. Bd. 11. Advanced Series in Nonlinear Dynamics. World Scientific, 1998.
- [30] K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovic und M. Grant. *Phase-Field Crystal Modeling and Classical Density Functional Theory of Freezing*. Physical Review B 75 (6) (2007), 064107.
- [31] P. F. Tupper und M. Grant. *Phase Field Crystals as a Coarse-Graining in Time of Molecular Dynamics*. EPL (Europhysics Letters) 81 (2008), 40007.
- [32] K. R. Elder und M. Grant. *Modeling Elastic and Plastic Deformations in Nonequilibrium Processing Using Phase Field Crystals*. Physical Review E 70 (5) (2004), 51605.
- [33] J. Berry, K. R. Elder und M. Grant. *Melting at Dislocations and Grain Boundaries: A Phase Field Crystal Study*. Physical Review B 77 (22) (2008), 224114.
- [34] K.-A. Wu und A. Karma. *Phase-Field Crystal Modeling of Equilibrium Bcc-Liquid Interfaces*. Physical Review B 76 (18) (2007), 184107.
- [35] P. Stefanovic, M. Haataja und N. Provatas. *Phase-Field Crystals with Elastic Interactions*. Physical Review Letter 96 (22) (2006), 225504.
- [36] J. Berry, M. Grant und K. R. Elder. *Diffusive Atomistic Dynamics of Edge Dislocations in Two Dimensions*. Physical Review E 73 (3) (2006), 031609.
- [37] J. Mellenthin, A. Karma und M. Plapp. *Phase-Field Crystal Study of Grain-Boundary Premelting*. Physical Review B 78 (18) (2008), 184110.

- [38] A. Jaatinen, C. V. Achim, K. R. Elder und T. Ala-Nissila. *Phase Field Crystal Study of Symmetric Tilt Grain Boundaries of Iron*. Technische Mechanik 30 (1-3) (2010), 169.
- [39] K.-A. Wu, A. J. Adland und A. Karma. *Phase-Field-Crystal Model for fcc Ordering*. Physical Review E 81 (6) (2010), 061601.
- [40] K.-A. Wu, M. Plapp und P. W. Voorhees. *Controlling Crystal Symmetries in Phase-Field Crystal Models*. Journal of Physics: Condensed Matter 22 (2010), 364102.
- [41] R. Backofen und A. Voigt. *Solid-Liquid Interfacial Energies and Equilibrium Shapes of Nanocrystals*. Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009), 464109.
- [42] G. I. Tóth, G. Tegze, T. Pusztai, G. Tóth und L. Gránásy. *Polymorphism, Crystal Nucleation and Growth in the Phase-Field Crystal Model in 2D and 3D*. Journal of Physics: Condensed Matter 22 (36) (2010), 364101.
- [43] G. Tegze, G. I. Tóth und L. Gránásy. *Faceting and Branching in 2D Crystal Growth*. Physical Review Letters 106 (19) (2011), 195502.
- [44] S. van Teeffelen, R. Backofen, A. Voigt und H. Löwen. *Derivation of the Phase-Field-Crystal Model for Colloidal Solidification*. Physical Review E 79 (5) (2009), 051404.
- [45] K.-A. Wu und P. W. Voorhees. *Phase Field Crystal Simulations of Nanocrystalline Grain Growth in Two Dimensions*. Acta Materialia 60 (1) (2012), 407.
- [46] G. Tegze, G. S. Bansal, G. I. Tóth, T. Pusztai, Z. Fan und L. 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) (2009), 1612.
- [47] N. Ofori-Opoku, V. Fallah, M. Greenwood, S. Esmaeili und N. Provatas. *Multicomponent Phase-Field Crystal Model for Structural Transformations in Metal Alloys*. Physical Review B 87 (13) (2013), 134105.
- [48] V. Fallah, N. Ofori-Opoku, J. Stolle, N. Provatas und S. Esmaeili. *Simulation of Early-Stage Clustering in Ternary Metal Alloys Using the Phase-Field Crystal Method*. Acta Materialia 61 (10) (2013), 3653.
- [49] M. Berghoff und B. Nestler. *Scale-Bridging Phase-Field Simulations of Microstructure Responses on Nucleation in Metals and Colloids*. The European Physical Journal Special Topics 223 (3) (2014), 409.

- [50] M. Oettel, S. Dorosz, M. Berghoff, B. Nestler und T. Schilling. *Description of Hard-Sphere Crystals and Crystal-Fluid Interfaces: a Comparison Between Density Functional Approaches and a Phase-Field Crystal Model*. Physical Review E 86 (2) (2012), 021404.
- [51] M. Berghoff und B. Nestler. *Phase Field Crystal Modelling of Ternary Solidification Microstructures*. Computational Condensed Matter 4 (2015), 46.
- [52] J. Albrecht. *Taylor-Entwicklungen und finite Ausdrücke für  $\Delta u$  und  $\Delta \Delta u$* . ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 33 (1-2) (1953), 41.
- [53] H. Yserentant. *Die Mehrstellenformeln für den Laplaceoperator*. Numerische Mathematik 34 (2) (1980), 171.
- [54] M. Frigo und S. G. Johnson. *The Design and Implementation of FFTW3*. Proceedings of the IEEE 93 (2) (2005), 216.
- [55] J.-B.-J. Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Firmin Didot, 1822.
- [56] J. P. Boyd. *The Erfc-Log Filter and the Asymptotics of the Euler and Vandeven Sequence Accelerations*. In: *Proceedings of the Third International Conference on Spectral and High Order Methods*. Hrsg. von A. V. Ilin und L. R. Scott. Houston Journal of Mathematics, 1996, 267.
- [57] M. Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung: Mit einer kurzen Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Springer, 2006.
- [58] A. Jaatinen und T. Ala-Nissila. *Extended Phase Diagram of the Three-Dimensional Phase Field Crystal Model*. Journal of Physics: Condensed Matter 22 (2010), 205402.
- [59] R. Lifshitz und D. M. Petrich. *Theoretical Model for Faraday Waves with Multiple-Frequency Forcing*. Physical Review Letter 79 (7) (1997), 1261.
- [60] J. Rottler, M. Greenwood und B. Ziebarth. *Morphology of Monolayer Films on Quasicrystalline Surfaces From the Phase Field Crystal Model*. Journal of Physics: Condensed Matter 24 (13) (2012), 135002.
- [61] A. J. Archer, A. M. Rucklidge und E. Knobloch. *Quasicrystalline Order and a Crystal-Liquid State in a Soft-Core Fluid*. Physical Review Letter 111 (16) (2013).
- [62] N. Provatas und K. R. Elder. *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2010.

- [63] G. Tegze, L. Gránásy, G. I. Tóth, F. Podmaniczky, A. Jaatinen, T. Ala-Nissila und T. Pusztai. *Diffusion-Controlled Anisotropic Growth of Stable and Metastable Crystal Polymorphs in the Phase-Field Crystal Model*. Physical Review Letters 103 (3) (2009), 035702.
- [64] M. Cheng und J. A. Warren. *An Efficient Algorithm for Solving the Phase Field Crystal Model*. Journal of Computational Physics 227 (12) (2008), 6241.
- [65] S. Tang, R. Backofen, J. Wang, Y. Zhou, A. Voigt und Y.-M. Yu. *Three-Dimensional Phase-Field Crystal Modeling of fcc and bcc Dendritic Crystal Growth*. Journal of Crystal Growth 334 (1) (2011), 146.
- [66] M. Greenwood, N. Ofori-Opoku, J. Rottler und N. Provatas. *Modeling Structural Transformations in Binary Alloys with Phase Field Crystals*. Physical Review B 84 (6) (2011), 064104.
- [67] S. Majaniemi und N. Provatas. *Deriving Surface-Energy Anisotropy for Phenomenological Phase-Field Models of Solidification*. Physical Review E 79 (1) (2009), 011607.
- [68] N. Provatas und S. Majaniemi. *Phase-Field-Crystal Calculation of Crystal-Melt Surface Tension in Binary Alloys*. Physical Review E 82 (4) (2010), 041601.
- [69] K. R. Elder, Z.-F. Huang und N. Provatas. *Amplitude Expansion of the Binary Phase-Field-Crystal Model*. Physical Review E 81 (1) (2010), 011602.
- [70] Z.-F. Huang, K. R. Elder und N. Provatas. *Phase-Field-Crystal Dynamics for Binary Systems: Derivation From Dynamical Density Functional Theory, Amplitude Equation Formalism, and Applications to Alloy Heterostructures*. Physical Review E 82 (2) (2010), 021605.
- [71] M. Greenwood, J. Rottler und N. Provatas. *Phase-Field-Crystal Methodology for Modeling of Structural Transformations*. Physical Review E 83 (3) (2011), 031601.
- [72] M. Greenwood, N. Provatas und J. Rottler. *Free Energy Functionals for Efficient Phase Field Crystal Modeling of Structural Phase Transformations*. Physical Review Letters 105 (4) (2010), 045702.
- [73] L. Onsager. *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*. Physical Review 37 (4) (1931), 405.
- [74] R. P. Brent. *Algorithms for Minimization Without Derivatives*. Mathematics of Computation 28 (127) (1974), 865.



- [75] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [76] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt und M. P. Vecchi. *Optimization by Simulated Annealing*. Science 220 (4598) (1983), 671.
- [77] S. P. Brooks und B. J. T. Morgan. *Optimization Using Simulated Annealing*. The Statistician (1995), 241.
- [78] M. E. Wieser und T. B. Coplen. *Atomic Weights of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry 83 (2) (2010), 359.
- [79] K. C. Mills. *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*. Woodhead Publishing, 2002.
- [80] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann und A. Karma. *Phase-Field Simulation of Solidification*. Annual Review of Materials Research 32 (1) (2002), 163.
- [81] R. Kobayashi. *Modeling and Numerical Simulations of Dendritic Crystal Growth*. Physica D: Nonlinear Phenomena 63 (3) (1993), 410.
- [82] A. A. Wheeler, B. T. Murray und R. J. Schaefer. *Computation of Dendrites Using a Phase Field Model*. Physica D: Nonlinear Phenomena 66 (1) (1993), 243.
- [83] J. A. Warren und W. J. Boettinger. *Prediction of Dendritic Growth and Microsegregation Patterns in a Binary Alloy Using the Phase-Field Method*. Acta Metallurgica et Materialia 43 (2) (1995), 689.
- [84] L.-Q. Chen. *Phase-Field Models for Microstructure Evolution*. Annual Review of Materials Research 32 (1) (2002), 113.
- [85] I. Steinbach. *Phase-Field Models in Materials Science*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 17 (7) (2009), 073001.
- [86] A. Karma und W.-J. Rappel. *Quantitative Phase-Field Modeling of Dendritic Growth in Two and Three Dimensions*. Physical Review E 57 (4) (1998), 4323.
- [87] B. Nestler, H. Garcke und B. Stinner. *Multicomponent Alloy Solidification: Phase-Field Modeling and Simulations*. Physical Review E 71 (4) (2005), 041609.
- [88] B. Echebarria, R. Folch, A. Karma und M. Plapp. *Quantitative Phase-Field Model of Alloy Solidification*. Physical Review E 70 (6) (2004), 061604.

- [89] R. Folch und M. Plapp. *Quantitative Phase-Field Modeling of Two-Phase Growth*. Physical Review E 72 (1) (2005), 011602.
- [90] J. Eiken, B. Böttger und I. Steinbach. *Multiphase-Field Approach for Multi-component Alloys with Extrapolation Scheme for Numerical Application*. Physical Review E 73 (6) (2006), 066122.
- [91] M. Plapp. *Unified Derivation of Phase-Field Models for Alloy Solidification From a Grand-Potential Functional*. Physical Review E 84 (3) (2011), 031601.
- [92] A. Choudhury und B. Nestler. *Grand-Potential Formulation for Multicomponent Phase Transformations Combined with Thin-Interface Asymptotics of the Double-Obstacle Potential*. Physical Review E 85 (2) (2012), 021602.
- [93] L. Gránásy, T. Pusztai und J. A. Warren. *Modelling Polycrystalline Solidification Using Phase Field Theory*. Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004), R1205.
- [94] A. Karma. *Phase-Field Model of Eutectic Growth*. Physical Review E 49 (1994), 2245.
- [95] B. Nestler und A. A. Wheeler. *A Multi-Phase-Field Model of Eutectic and Peritectic Alloys: Numerical Simulation of Growth Structures*. Physica D: Nonlinear Phenomena 138 (1-2) (2000), 114.
- [96] B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke und C. Stöcker. *Phase-Field Model for Solidification of a Monotectic Alloy with Convection*. Physica D: Nonlinear Phenomena 141 (1-2) (2000), 133.
- [97] N. Moelans, B. Blanpain und P. Wollants. *An Introduction to Phase-Field Modeling of Microstructure Evolution*. Calphad 32 (2) (2008), 268.
- [98] T. Takaki, Y. Hisakuni, T. Hirouchi, A. Yamanaka und Y. Tomita. *Multi-Phase-Field Simulations for Dynamic Recrystallization*. Computational Materials Science 45 (4) (2009), 881.
- [99] T. Takaki und Y. Tomita. *Static Recrystallization Simulations Starting from Predicted Deformation Microstructure by Coupling Multi-Phase-Field Method and Finite Element Method Based on Crystal Plasticity*. International Journal of Mechanical Sciences 52 (2) (2010), 320.
- [100] J. J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta und S. M. Foiles. *Kinetic Phase Field Parameters for the Cu-Ni System Derived From Atomistic Computations*. Acta Materialia 47 (11) (1999), 3181.

- [101] A. Kerrache, J. Horbach und K. Binder. *Molecular Dynamics Computer Simulation of Crystal Growth and Melting in Al50Ni50*. EPL (Europhysics Letters) 51 (2008), 58001.
- [102] R. E. Rozas und J. Horbach. *Capillary Wave Analysis of Rough Solid-Liquid Interfaces in Nickel*. EPL (Europhysics Letters) 93 (2011), 26006.
- [103] N. Provatas, M. Greenwood, B. Athreya, N. Goldenfeld und J. A. Dantzig. *Multiscale Modeling of Solidification: Phase-Field Methods to Adaptive Mesh Refinement*. International Journal of Modern Physics B 19 (31) (2005), 4525.
- [104] J. Bragard, A. Karma, Y. H. Lee und M. Plapp. *Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts*. Interface Science 10 (2-3) (2002), 121.
- [105] B. Nestler, M. Selzer und D. Danilov. *Phase-Field Simulations of Nuclei and Early Stage Solidification Microstructures*. Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009), 464107.
- [106] G. Tegze, T. Pusztai, G. Tóth, L. Gránásy, A. Svandal, T. Buanes, T. Kuznetsova und B. Kvamme. *Multiscale Approach to CO<sub>2</sub> Hydrate Formation in Aqueous Solution: Phase Field Theory and Molecular Dynamics*. Nucleation and Growth. The Journal of Chemical Physics 124 (2006), 234710.
- [107] M. Guerdane, F. Wendler, D. Danilov, H. Teichler und B. Nestler. *Crystal Growth and Melting in NiZr Alloy: Linking Phase-Field Modeling to Molecular Dynamics Simulations*. Physical Review B 81 (22) (2010), 224108.
- [108] C.-A. Gandin und M. Rappaz. *A Coupled Finite Element-Cellular Automaton Model for the Prediction of Dendritic Grain Structures in Solidification Processes*. Acta Metallurgica et Materialia 42 (7) (1994), 2233.
- [109] M. F. Zhu und C. P. Hong. *A Modified Cellular Automaton Model for the Simulation of Dendritic Growth in Solidification of Alloys*. ISIJ International 41 (5) (2001), 436.
- [110] N. Provatas, J. A. Dantzig, B. Athreya, P. Chan, P. Stefanovic, N. Goldenfeld und K. R. Elder. *Using the Phase-Field Crystal Method in the Multi-Scale Modeling of Microstructure Evolution*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 59 (7) (2007), 83.
- [111] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [112] A. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Education, 2001.

- [113] Y. Mishin, M. Asta und J. Li. *Atomistic Modeling of Interfaces and Their Impact on Microstructure and Properties*. Acta Materialia 58 (4) (2010), 1117.
- [114] Y.-T. Kim, N. Provatas, N. Goldenfeld und J. A. Dantzig. *Universal Dynamics of Phase-Field Models for Dendritic Growth*. Physical Review E 59 (3) (1999), R2546.
- [115] N. Provatas, N. Goldenfeld und J. A. Dantzig. *Adaptive Mesh Refinement Computation of Solidification Microstructures Using Dynamic Data Structures*. Journal of Computational Physics 148 (1) (1999), 265.
- [116] T. Takaki, T. Fukuoka und Y. Tomita. *Phase-Field Simulation During Directional Solidification of a Binary Alloy Using Adaptive Finite Element Method*. Journal of Crystal Growth 283 (1) (2005), 263.
- [117] M. Plapp und A. Karma. *Multiscale Random-Walk Algorithm for Simulating Interfacial Pattern Formation*. Physical Review Letters 84 (8) (2000), 1740.
- [118] M. Berghoff, M. Selzer und B. Nestler. *Phase-Field Simulations at the Atomic Scale in Comparison to Molecular Dynamics*. The Scientific World Journal 2013 (2013).
- [119] M. Berghoff, M. Selzer, A. Choudhury und B. Nestler. *Efficient Techniques for Bridging from Atomic to Mesoscopic Scale in Phase-Field Simulations*. Journal of Computational Methods in Science and Engineering 13 (5) (2013), 441.
- [120] J. Collins und H. Levine. *Diffuse Interface Model of Diffusion-Limited Crystal Growth*. Physical Review B 31 (9) (1985), 6119.
- [121] L. D. Landau und V. L. Ginzburg. *On the Theory of Superconductivity*. Journal of Experimental and Theoretical Physics 20 (1950), 1064.
- [122] A. Ferguson und E. J. Irons. *On Surface Energy and Surface Entropy*. Proceedings of the Physical Society 53 (2) (1941), 182.
- [123] B. Stinner. *Derivation and Analysis of a Phase Field Model for Alloy Solidification*. Diss. Universität Regensburg, 2005.
- [124] J. E. Taylor und J. W. Cahn. *Linking Anisotropic Sharp and Diffuse Surface Motion Laws via Gradient Flows*. Journal of Statistical Physics 77 (1-2) (1994), 183.
- [125] S. H. Davis. *Theory of Solidification*. Cambridge University Press, 2001.

- [126] A. Karma. *Phase-Field Formulation for Quantitative Modeling of Alloy Solidification*. Physical Review Letters 87 (11) (2001), 115701.
- [127] A. Choudhury. *Quantitative Phase-Field Model for Phase Transformations in MultiComponent Alloys*. Diss. Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [128] A. Karma und W.-J. Rappel. *Phase-Field Method for Computationally Efficient Modeling of Solidification with Arbitrary Interface Kinetics*. Physical Review E 53 (4) (1996), 3017.
- [129] S. M. Foiles. *Application of the Embedded-Atom Method to Liquid Transition Metals*. Physical Review B 32 (6) (1985), 3409.
- [130] R. E. Rozas und J. Horbach. *A Comparison of EAM Models of Ni Close to the Melting Temperature*. (to be submitted).
- [131] V. Y. Zinov'ev, V. F. Polev, S. G. Taluts, G. P. Zinov'ev und S. A. Il'nykh. *Diffusivity and Thermal Conductivity of 3D-Transition Metals in Solid and Liquid States*. The Physics of Metals and Metallography 61 (6) (1986), 85.
- [132] K. Nagata, H. Fukuyama, K. Taguchi, H. Ishii und M. Hayashi. *Thermal Conductivity of Molten Al, Si and Ni Measured Under Microgravity*. High Temperature Materials and Processes 22 (5–6) (2003), 267.
- [133] W. R. Fehlnner und S. H. Vosko. *A Product Representation for Cubic Harmonics and Special Directions for the Determination of the Fermi Surface and Related Properties*. Canadian Journal of Physics 54 (21) (1976), 2159.
- [134] J. J. Hoyt, M. Asta, T. Haxhimali, A. Karma, R. E. Napolitano, R. Trivedi, B. B. Laird und J. R. Morris. *Crystal–Melt Interfaces and Solidification Morphologies in Metals and Alloys*. MRS bulletin 29 (12) (2004), 935.
- [135] T. Zykova-Timan, R. E. Rozas, J. Horbach und K. Binder. *Computer Simulation Studies of Finite-Size Broadening of Solid–Liquid Interfaces: From Hard Spheres to Nickel*. Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009), 464102.
- [136] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero und D. Frenkel. *Numerical Evidence for bcc Ordering at the Surface of a Critical fcc Nucleus*. Physical Review Letters 75 (14) (1995), 2714.
- [137] J. Bokeloh, R. E. Rozas, J. Horbach und G. Wilde. *Nucleation Barriers for the Liquid-To-Crystal Transition in Ni: Experiment and Simulation*. Physical Review Letters 107 (14) (2011), 145701.

- [138] H. Wadell. *Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles*. The Journal of Geology (1935), 250.
- [139] R. Courant, K. Friedrichs und H. Lewy. *Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik*. Mathematische Annalen 100 (1) (1928), 32.
- [140] M. J. M. Hill. *Determination of the Volumes of Certain Species of Tetrahedra Without Employment of the Method of Limits*. Proceedings of the London Mathematical Society s1-27 (1) (1895), 39.
- [141] E. Hertel. *Zwei Kennzeichnungen der Hillschen Tetraeder*. Journal of Geometry 71 (1-2) (2001), 68.
- [142] A. Karma und W.-J. Rappel. *Phase-Field Model of Dendritic Sidebranching with Thermal Noise*. Physical Review E 60 (4) (1999), 3614.
- [143] G. P. Ivantsov. *Temperature Around a Spheroidal, Cylindrical and Acicular Crystal Growing in a Supercooled Melt*. Dokladi Akademii Nauk 58 (1947), 567.
- [144] J. S. Langer und H. Müller-Krumbhaar. *Theory of Dendritic Growth—I. Elements of a Stability Analysis*. Acta Metallurgica 26 (11) (1978), 1681.
- [145] A. Vondrous, M. Selzer, J. Hötzer und B. Nestler. *Parallel Computing for Phase-Field Models*. International Journal of High Performance Computing Applications 28 (1) (2013), 61.
- [146] L. E. Dickson. *History of the Theory of Numbers, Volume II: Diophantine Analysis*. Bd. 2. Carnegie Institution of Washington, 1919.
- [147] Y. Chen und X. Ye. *Projection onto a Simplex*. arXiv preprint arXiv:1101.6081 (2011).
- [148] S. Gurevich, A. Karma, M. Plapp und R. Trivedi. *Phase-Field Study of Three-Dimensional Steady-State Growth Shapes in Directional Solidification*. Physical Review E 81 (1) (2010), 011603.
- [149] N. Moelans. *A Quantitative and Thermodynamically Consistent Phase-Field Interpolation Function for Multi-Phase Systems*. Acta Materialia 59 (3) (2011), 1077.







# Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

---

ISSN 2192-9963

Die Bände sind unter [www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu) als PDF frei verfügbar  
oder als Druckausgabe bestellbar.

- Band 1 Prachai Norajitra  
**Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.** 2011  
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop  
**Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung  
von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.** 2011  
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett  
**New contributions to R-curves and bridging stresses –  
Applications of weight functions.** 2012  
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker  
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung  
auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikro-  
struktur von bleifreier Piezokeramik ( $K_{0,5}Na_{0,5}$ )NbO<sub>3</sub>.** 2012  
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab  
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter  
Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.** 2012  
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff  
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth  
in Neutron Irradiated RAFM Steels.** 2012  
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser  
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und  
Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.** 2012  
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr  
**Experimental Investigations of Deformation Pathways  
in Nanowires.** 2012  
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk  
**Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.** 2012  
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk  
**Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.** 2012  
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch  
**Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.** 2012  
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers  
**Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen.** 2013  
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller  
**Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.** 2013  
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg  
**Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.** 2013  
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen  
**Modelling the plastic deformation of iron.** 2013  
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel  
**Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niedruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.** 2013  
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber  
**Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.** 2013  
ISBN 978-3-86644-993-0
- Band 18 Melanie Senn  
**Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0004-9

- Band 19 Christian Mennerich  
**Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres  
**On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury  
**Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich  
**Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).** 2013  
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger  
**High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch  
**Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer  
**Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO<sub>3</sub>.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen  
**Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0049-0
- Band 27 Sascha Haller  
**Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Stefan Dietrich  
**Mechanisches Verhalten von GFK-PUR-Sandwichstrukturen unter quasistatischer und dynamischer Beanspruchung.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0074-2

- Band 29 Gunnar Picht  
**Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Materialien.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held  
**Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He  
**On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann  
**Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel  
**Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil  
**Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).** 2014  
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Magalie Huttin  
**Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0213-5
- Band 36 Christoph Hage  
**Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński  
**Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0221-0
- Band 38 Tim Feser  
**Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0224-1

- Band 39 Jörg Ettrich  
**Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha  
**Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas  
**Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer  
**Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter  
**Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous  
**Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht  
**Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr  
**Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0296-8
- Band 47 Konstantin Frölich  
**Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel  
**Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0337-8

Band 49

Marco Berghoff

**Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung  
vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis  
zur mesoskopischen Phasenfeldmethode. 2015**

ISBN 978-3-7315-0416-0



KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)  
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

In Materialien treten Effekte auf verschiedenen Längenskalen auf. Diese Arbeit zeigt skalenüberbrückende Modellierungen und Optimierungen von erstarrungsbedingter Strukturausbildung. Auf der atomistischen Längenskala wird die kristalline Phasenfeldmethode studiert, inklusive einer Erweiterung für mehrkomponentige Mischungen. Es werden Simulationen ternäre dendritische und lamellare eutektische Erstarrungen präsentiert. Die vorgestellte Phasenfeldmethode schlägt die Brücke von der atomistischen bis zur mesoskopischen Skala. Dazu wird diese zunächst auf der atomistischen Skala mit einem Vergleich vom Keimwachstum in Molekulardynamiksimulationen validiert. Parameter und initiale Datenstrukturen aus atomistischen Simulationen werden verwendet, um mit der Phasenfeldmethode, ausgehend von einem kleinen Atomcluster, einen Dendriten mit ternären Seitenarmen auf der mesoskopischen Skala zu simulieren. Hierfür werden außerdem Optimierungstechniken zur Reduzierung des Rechenaufwandes entwickelt.

ISSN 2192-9963  
ISBN 978-3-7315-0416-0

