

图 1.5.1.6-3 光学能量损失函数的实验谱。

数的实验数据，再由实验光学能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\varepsilon(\omega)\}$ 推出更为一般的（即 $q \neq 0$ ）能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\varepsilon(q, \omega)\}$ ，并代入到 (1.5.1.6-1) 中去，得到包含所有非弹性散射机制在内的非弹性散射微分截面。这样处理电子非弹性散射的方法是目目前 Monte Carlo 模型中最为准确的。

1.5.1.7 Monte Carlo 模型和步骤

用 Monte Carlo 方法模拟电子在物质中的散射和输运过程的基本步骤和随机行走的模拟是基本类似的，不同的是，这里所有物理量均需由相应的截面抽样获得。一个电子的轨迹并不含有真实的物理意义，但对大量粒子轨迹的模拟来说，其统计结果应该在一定准确度上描述了实验中的物理过程。如在使用电子束作为激发源的通常实验条件下，电子束流强度在 1nA 量级以上，则 1 秒钟内打到固体样品中的电子数目为 10^{10} 量级，而计算时所能模拟的电子轨迹数常在 $10^7 - 10^8$ 量级（所耗时间约为 10^5 秒）。

一个具体的 Monte Carlo 模型和模拟步骤与所采用的截面有关。我们先考虑一个完整的散射模型。设已由弹性散射和非弹性散射微分截面求得了平均每单个原子的总截面为，

$$\sigma_t = \sigma_{el} + \sigma_{in}, \quad (1.5.1.7-1)$$

也可以将上式用弹性散射平均自由程和非弹性散射平均自由程表示，乘以固体的原子数密度 N 后得

$$\lambda_t^{-1} = N\sigma_t = N\sigma_{el} + N\sigma_{in} = \lambda_{el}^{-1} + \lambda_{in}^{-1}. \quad (1.5.1.7-2)$$

考虑一强度为 I_0 的电子束穿过 ds 厚度的物质层后，其强度衰减与总截面是成比例的， $dI = -IN\sigma_t ds$ ，因此未被散射的粒子束流为

$$I = I_0 \exp(-N\sigma_t s) = I_0 \exp(-s/\lambda_t). \quad (1.5.1.7-3)$$

由此，我们认为粒子进行随机行走的步长 s 的几率分布是服从指数分布的，即为

(1.2.1.1-7) 式,

$$p(s) = \lambda_i^{-1} \exp(-s/\lambda_i). \quad (1.5.1.7-4)$$

步长的抽样为 (1.2.1.1-9) 式。

电子在走过该步长以后, 将进行散射, 其散射类型 (弹性或非弹性) 由另外一个随机数抽样决定, 这是最简单的离散型抽样, 由 (1.2.1.1-2) 式得,

$$\begin{cases} \text{elastic, if } \xi < \lambda_{el}^{-1} / \lambda_i^{-1} \\ \text{inelastic, otherwise} \end{cases}. \quad (1.5.1.7-5)$$

如果材料是由多种原子组成的, 这时还要根据每种原子的浓度和截面确定是那种原子对电子进行散射的, 这也是一个离散型抽样。

如果散射是弹性的, 则电子能量维持不变, 运动方向改变。散射角的抽样利用对于连续型变量分布的 (1.2.1.1-5) 式, 用一个新随机数 ξ ,

$$\xi = \frac{2\pi \int_0^\theta (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}{\sigma_{el}} = \frac{\int_0^\theta (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}{\int_0^\pi (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}, \quad (1.5.1.7-6)$$

对于屏蔽 Rutherford 截面公式, 其抽样角度的表达式是可以解析得到的。对于相对论性的 Mott 截面, 需要将微分截面随角度变化的数值列表, 然后由数值积分并进行插值。散射后的方位角 ϕ 是在 $[0, 2\pi]$ 区间内均匀分布的, 故有抽样

$$\phi = 2\pi\xi. \quad (1.5.1.7-7)$$

但要注意的是, θ 和 ϕ 都是定义在随电子运动的坐标系中, 只能确定电子相对于散射前的方向变化, 电子在固定于样品上的坐标系中的绝对方向需要进行坐标变换求得, 当下一个步长确定后, 可以得到电子下一步的绝对位置 (图 1.5.1.7-1)。

对于非弹性散射, 设我们采用的是介电函数模型, 则能量损失 $\Delta E = \hbar\omega$ 和角度变化均需由相应的微分截面确定, 即

$$\xi = \frac{\int_0^{\Delta E} (d\sigma_{in}/d\Delta E') d\Delta E'}{\int_0^E (d\sigma_{in}/d\Delta E') d\Delta E'}; \quad (1.5.1.7-8)$$

$$\xi = \frac{\int_0^\theta (d^2\sigma_{in}/d\Omega d\Delta E') \sin \theta' d\theta'}{\int_0^\pi (d^2\sigma_{in}/d\Omega d\Delta E') \sin \theta' d\theta'}, \quad (1.5.1.7-9)$$

方位角同 (1.5.1.7-6) 式。在非弹性散射中, 可以认为散射电子的能量损失将转移到固体电子中, 从而激发一个二次电子, 它的能量是散射电子所损失的能量, 运动方向由两体碰撞的动量守恒得到。程序中需要将二次电子的信息 (能量、方向、位置) 暂存于数组中, 继续跟踪散射电子, 直到该电子能量损失殆尽从而停留在固体中, 或者逃逸表面而从材料中发射出去。在追踪完一条电子轨迹后, 从数组中调出二次电子的信息, 按照上述同样的方法进行模拟。这时可能再产生次级的二次电子, 最终形成大量二次电子的级联产生过程。一个 Monte Carlo 模拟

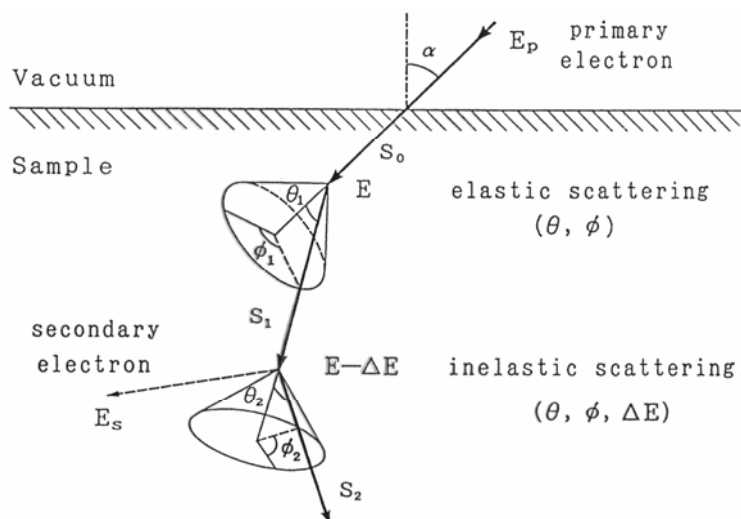


图 1.5.1.7-1 Monte Carlo 模拟单散射事件电子轨迹的示意图。非弹性散射事件中产生二次电子。

计算需要追踪完所有入射到样品中的电子轨迹和在样品中产生的二次电子轨迹。

鉴于几乎所有非弹性散射机制已经自然包含在光学能量损失函数中,上述模拟步骤是一个非常细致的模拟。但是微分截面与多个参数有关,且程序中该截面只能是以数值表的形式存在,所需内存量大,计算时间长。在某些应用领域内,不需要采用非常细致的模拟步骤。例如电子探针微分析学中,用入射电子束激发的原子X射线荧光来分析材料的组成,这时,低能二次电子可以忽略,因为它们的能量远远小于原子内壳层的结合能。另外,非弹性散射机制对电子运动方向的影响很小,其散射角度比弹性散射要小2个数量级,也可以忽略。因此只要考虑非弹性散射过程中的能量损失效应,而该效应也可以用单位距离上的能量损失—阻止本领加以近似,故最简单的Monte Carlo模型即是如下的连续慢化近似模型。

离散的随机散射事件仅为弹性的,即(1.5.1.7-4)式中的平均自由程 λ_i 应改为弹性散射平均自由程 λ_{el} ,无需(1.5.1.7-5)、(1.5.1.7-8)、(1.5.1.7-9)步,在两次弹性散射之间的能量损失用Bethe阻止本领进行计算(图1.5.1.7-2),

$$\Delta E = s \left(-\frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} \quad (1.5.1.7-10)$$

另外一种杂化模型是上述模型的修正,即在模拟中也考虑单个的非弹性散射机制,如某个内壳层的电离、等离子体激元激发等,这几个非弹性散射机制可以给出确切的截面,(1.5.1.7-5) - (1.5.1.7-8)均适用,而散射角度可用简单的经典两体碰撞近似获得,即

$$\sin \theta = \sqrt{\Delta E / E} \quad (1.5.1.7-11)$$

但这几个机制仍少于所有可能的非弹性散射机制,其和不足以给出非弹性散射对能量损失的总的贡献。因此,剩余的那部分贡献由Bethe阻止本领与非弹性散射机制阻止本领的差进行描述,即在两次散射事件之间,再插入能量损失值

$$\Delta E = s \left[\left(-\frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} - \sum_i \left(-\frac{dE}{ds} \right)_i \right] \quad (1.5.1.7-12)$$

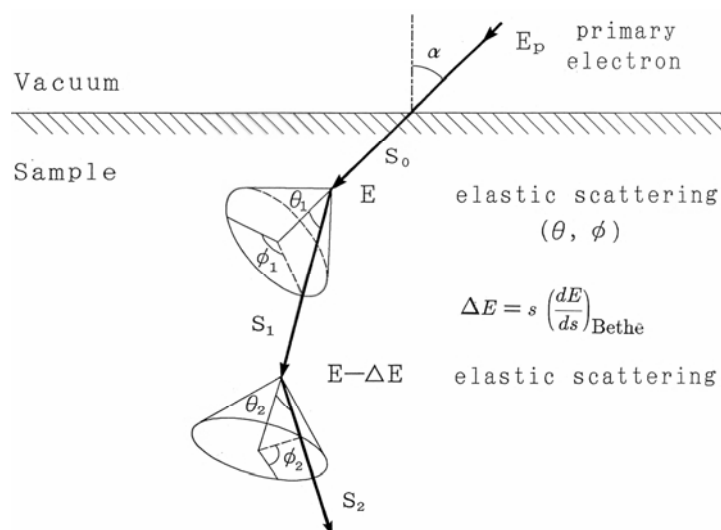


图 1.5.1.7-2 Monte Carlo 模拟连续慢化近似下电子轨迹的示意图，其中忽略二次电子的产生。

其中的求和包括所有模拟的单非弹性散射事件，如对内壳层电离，其阻止本领由 (1.5.1.4-3) 式给出。

1.5.1.8 背散射电子

入射电子束在固体中进行散射后，一部分电子将从样品表面出射，这些电子能量较高，大多经历了若干次散射过程，极少一部分电子只是在表面附近经历弹性散射，因此能量不变，在能谱中呈现为弹性峰。由于这些电子出射的方向与入射方向相反，故称为背散射电子。背散射系数（平均每个入射电子的背散射电子数）在 0.1-0.6 之间。实验中测量出射电子的能谱后，发现在极低能（约为数 eV）

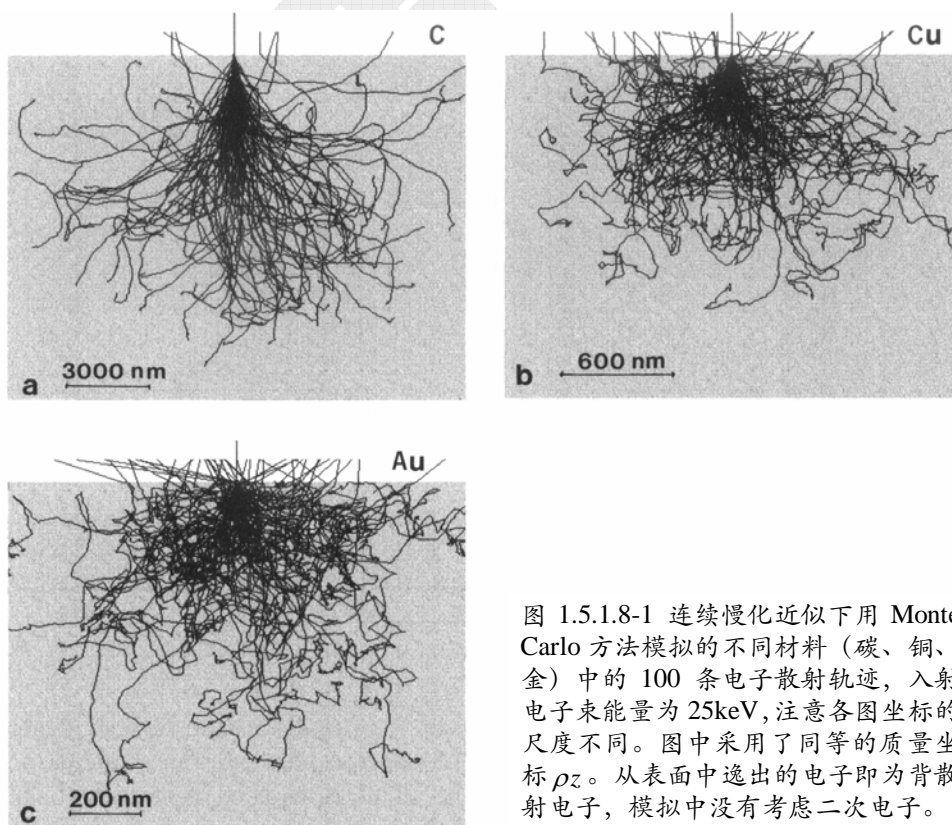


图 1.5.1.8-1 连续慢化近似下用 Monte Carlo 方法模拟的不同材料（碳、铜、金）中的 100 条电子散射轨迹，入射电子束能量为 25keV，注意各图坐标的尺度不同。图中采用了同等的质量坐标 ρz 。从表面中逸出的电子即为背散射电子，模拟中没有考虑二次电子。

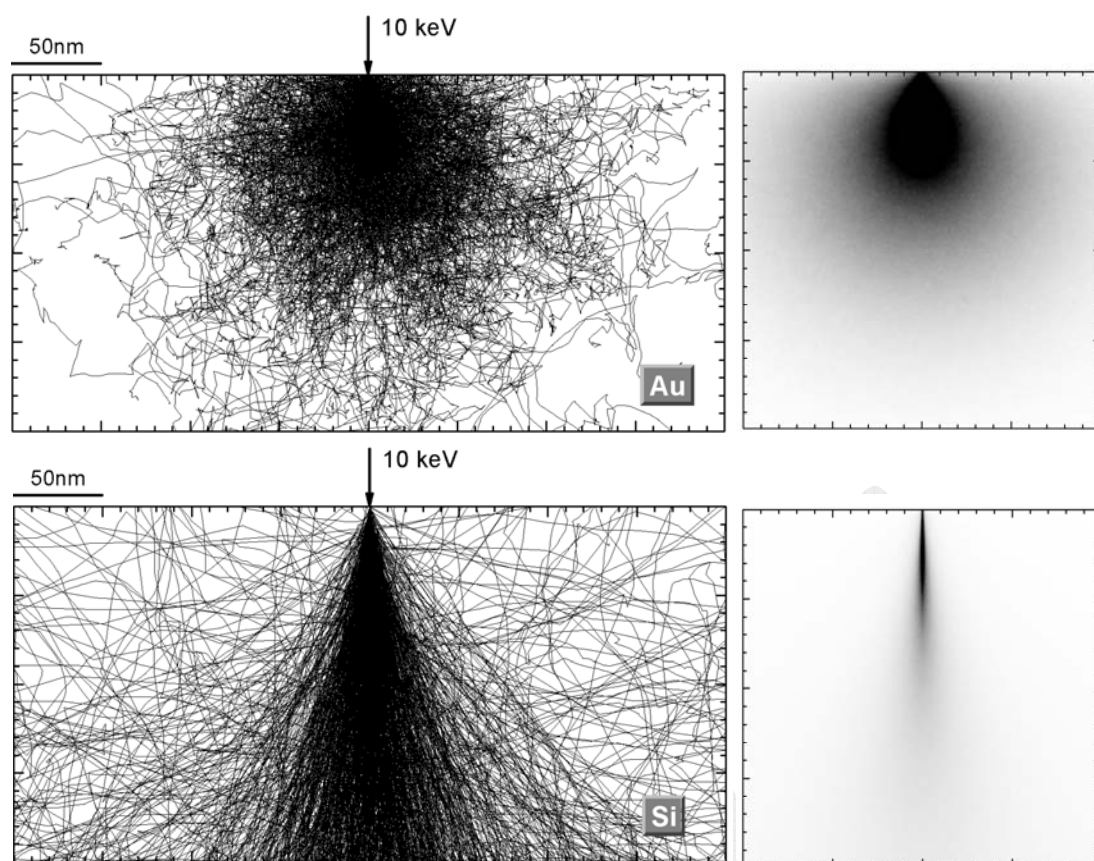


图 1.5.1.8-2 单电子散射 Monte Carlo 方法模拟的电子散射轨迹 (不包含二次电子轨迹) (左)、电子散射位置点的空间密度分布 (右)。图中的坐标尺度相同。材料为金 (上) 和硅 (下)。

附近有一很强的峰,对应于固体样品中激发的级联二次电子,其二次电子产额(平均每个入射电子的二次电子数)很大,约为 1-2 之间,表示一个入射电子至少可以造成一个逸出的二次电子。而固体中位于内部的二次电子不能逸出表面,故在材料中实际产生的二次电子数目约为入射电子的 10^2 量级。背散射电子和二次电子是扫描电子显微镜中成像的主要信号,对其产额和能量分布的计算在电子能谱学和显微学中都是重要的。

图 1.5.1.8-1 和 1.5.1.8-2 显示出模拟得到的材料中电子散射轨迹以及散射区

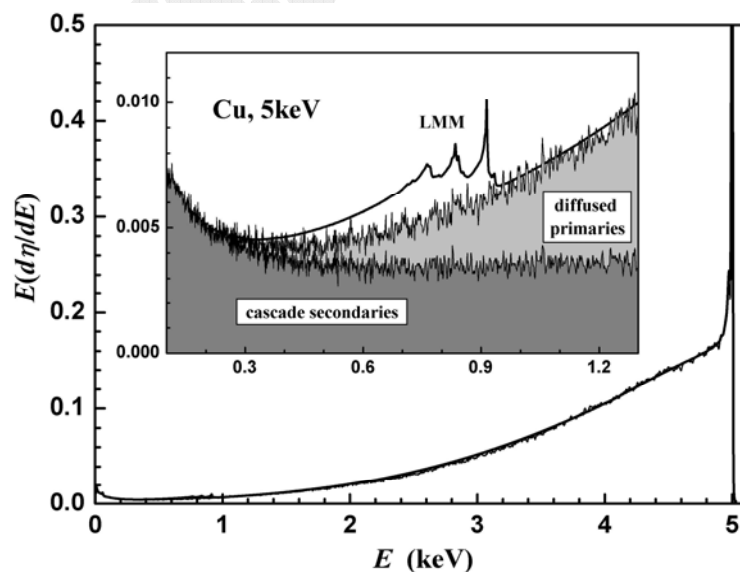


图 1.5.1.8-3 Monte Carlo 方法模拟的背散射电子能谱 (有噪声线) 与实验 Auger 电子能谱直接谱背景 (光滑线) 的比较。较黑的阴影区为二次电子的贡献。注意能谱为 $EN(E)$ 模式, 故低能二次电子峰被压抑, 高能端的峰为弹性峰。LMM 是 Auger 电子峰。

域分布,它对应了电子束-固体的相互作用体积,各种电子和光子信号均是在此体积内产生的。图 1.5.1.8-3 显示模拟得到的背散射电子能谱与实验的比较。由于在电子与固体相互作用的物理理论上的进展以及计算模拟方法上的发展,这种计算机模拟实验已经能够在很大程度上逼近真实的物理实验。除了上述计算之外, Monte Carlo 方法在若干领域内还有其他应用,如可以模拟出电子束在固体内的能量耗散空间分布,它是电子束光刻术中抗蚀剂曝光过程的主要研究目标;特征和连续 X 射线产生的深度分布以及发射强度,它是电子探针微分析术主要探讨的问题;扫描电子显微学中电子信号的衬度产生机制;定量电子能谱分析学中需要研究 Auger 电子和光电子信号的发射过程以及谱峰背景,等等。

1.5.2 中子和光子

1.5.3 原子和离子

参考文献

- [1] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis (Springer, 1998) (概述了电子束微分析等领域中涉及的电子与原子和固体相互作用的基本原理)。
- [2] R. Shimizu and Z.J. Ding, Rep. Prog. Phys. **55** (1992) 487. (综述了 Monte Carlo 方法在若干电子与固体相互作用的研究领域中的应用)
- [3] S.A. Dupree and S.K. Fraley, A Monte Carlo Primer – A practical Approach to Radiation Transport (Klumer, 2002) (讨论中子的输运以及核临界问题的模拟)。
- [4] I. Lux and L. Koblinger, Monte Carlo Particle Transport Methods: Neutron and Photon Calculations (CRC Press, 1991) (中子和光子输运问题中的一些高级方法)。

§1.6 逾渗问题

处理强无序和具有随机几何结构的系统的理论方法甚少,其中最好的方法之一是逾渗理论,它是本节的主题。逾渗模型和上节中所述的随机生长一样引人入胜,都属于几何学范畴,其模拟过程就好比在计算机上玩数学游戏般,且它无需经典力学、电动力学和量子力学的知识,作为计算机模拟的入门再合适不过。逾渗模型的重要性在于,它从几何学上为统计物理和凝聚态物理中的一个重要领域—相变理论,提供了一个明确、清晰、直观而又令人满意的模型。它还可应用于广泛的物理现象,甚至有些已越出了物理学的领域。

逾渗理论处理的是无序系统中由于相互连接程度的变化所引起的效应,逾渗模型最富有魅力的方面是由于尖锐的相变存在。随着连接程度(或密度、占据数、浓度)的增加突然发生相变,此时出现长程连接性。正是这种逾渗转变,使得逾渗成为描述多种不同现象的一个自然模型,它也为研究一般的二级相变提供了一个美妙的原型。

1.6.1 逾渗模型

1.6.1.1 何谓逾渗

逾渗(percolation)这个词汇是由数学家 J.M. Hammersley 在1957年创造的,其目的是为了描述流体在无序介质中作随机的扩展和流动。这种流动与通常的扩散是不同的。扩散过程是指粒子在介质中作随机行走,就象在液体中分子作无规热运动一样,它的无规性来自于运动的随机性。这里的无规性是来自介质本身所具有的无序结构,流体的流动行为可以类似于咖啡通过渗滤壶(percolator),所以 Hammersley 称这种过程为逾渗过程。

逾渗过程是一种极好的教学模型,可借以阐明相变和临界现象的一些最重要的物理概念,Harvard 大学一年级本科生物物理实验的一项就是关于逾渗相变的。典型的步骤是(图1.6.1.1-1),在一个大瓶底放一张铝箔,与电池的一极相连,将大小相同的绝缘玻璃球和金属球混在一起倒入瓶中以得到无规密堆积,再在混合物的顶上面盖上一块皱巴巴的铝箔,通过安培计联到电池的另一极,当有电流的话可由安培计测出。

该实验中电流值 I 是系统参数的函数,这个参数就是金属球的百分比 p 。对一种浓度 p ,反复将瓶子倒空,测得一平均值 \bar{I} ,然后不断改变 p ,重复进行一系列这样的测量,得到函数 $\bar{I}(p)$ 。显然, p 越大,越容易形成通路,电流越大。而当 p 很小时,不可能形成导电通路。现在的问题是, $\bar{I}(p)$ 的形式究竟是怎样的,特别是区分有电流与无电流时的临界浓度到底是多少,临界值表示能

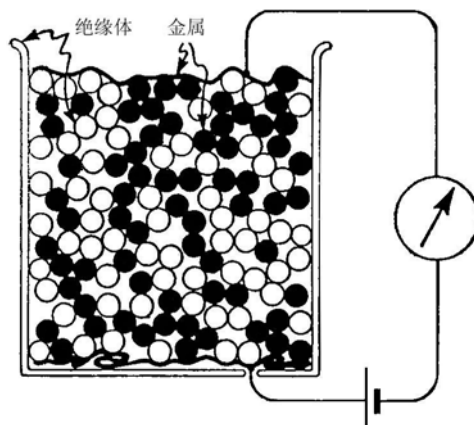


图1.6.1.1-1 Fitzpatrick 等人的实验(1974)。

维持导电状态时的金属球的最小百分数。这一简单实验中同时含有几方面的内容，即逾渗、无规电阻网络以及一种基本的拓扑无序（无规密堆积）结构。

作为对于常规的点阵上的逾渗过程，另外一个例子是破坏的网络。在一个假想实验中，有一个相互连接的规则正方点阵网络，如它代表通讯网络，一个疯汉手拿剪刀，边走边无规地剪断某些联线。我们的问题是，当剪断多大百分数的联线或联键时，两指挥台站之间的通讯会被中断。

逾渗理论不但可以给上述问题以确定的回答，而且这个问题正是逾渗模型的中心内容，即当系统的成分或某种广义的密度变化达到一定值（称为逾渗阈值）时突然发生存在一个尖锐的转变。在转变点，系统的长程连接性突然消失或是突然出现，许多重要的物理性质将以“是”或者“否”的方式发生性质上的突变。图1.6.1.1-1中的逾渗阈值对应于电流开始导通或消失的状态。对于规则点阵上的逾渗，若从完全连接的网络（所有键均为导电的）开始，然后无规地增加剪断的键的百分率，则电流将逐渐减小。或者用 p 表示未被剪断的键的百分数，则电流 $I(p)$ 随 p 减小而连续减小，直到达到一临界的键的浓度值 p_c 时，电流变为零。对于 $p < p_c$ ， $I(p)$ 是严格为零。

上面我们已作了一个暗中的假定，即假设系统网络应理解为非常大，或系统的尺度远大于点阵的单位键长。仅在两者的比值趋于无穷大的极限情形下，连接性阈值数学上才可能是确定的。对于如图1.6.1.1-1中的有限大的系统，实验所观测到的阈值将是包围 p_c 的一个展宽了的区间，每次测的 p_c 值将有所差别。以后，我们总是假定所讨论的系统是相当大的。

1.6.1.2 逾渗的类型

一个点阵由点（顶点，键之间的交点）和键（边，联线）组成，点阵上的逾渗过程有两种基本类型：键逾渗和座逾渗。两种情况都是从规则的、周期的点阵出发，然后对每一个座或每一条键，随机地指定问题中非几何的双态性（有或无），从而把规则几何结构转变成随机几何结构。

对于键逾渗过程，每条键（bond）或者是连接的，或者是不连接的。连接的概率为 p ，不连接的概率为 $1-p$ ，常用流体流动中的畅通或堵塞这些词来代替连接或不连接，实际上，当初正是为了描述流体流动的连接性阈值才采用了“逾渗”一词的。对于座逾渗，每条键都是连接的，但座

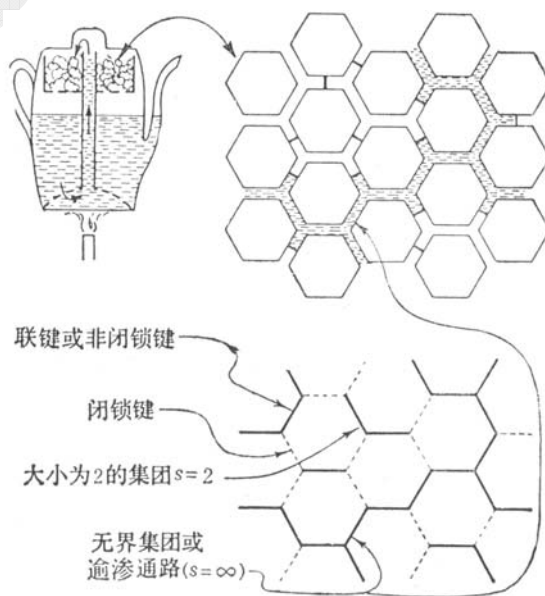


图1.6.1.2-1 通过多孔介质的逾渗是键逾渗过程，图中用一相互连接的通道网络来模拟，下图所示的连接性图与上图的管道系统对应。液体在管道系统中出现在属于逾渗通路的管道之中。

(site) 是无规连接性的: 每一个座或者是被占据的(连接的、畅通的), 或者是不被占据的(不连接的、堵塞的), 相应的概率分别为 p 和 $1-p$ 。

对于键逾渗, 相邻的联键是彼此连接的; 同样, 对于座逾渗, 相邻的已占座也是彼此连接的。这里的相邻指近邻: 两条键是相邻的, 倘若它们共有一个座; 两个座是相邻的, 倘若它们共有一条键。对座逾渗, 若两个已占座可以通过由一系列最近邻的已占座连成的路径连接起来, 则这两个座属于同一集团; 同样, 对键逾渗, 若两条键可以通过至少一条由联键连成的路径连接起来, 则这两条键属于同一集团。

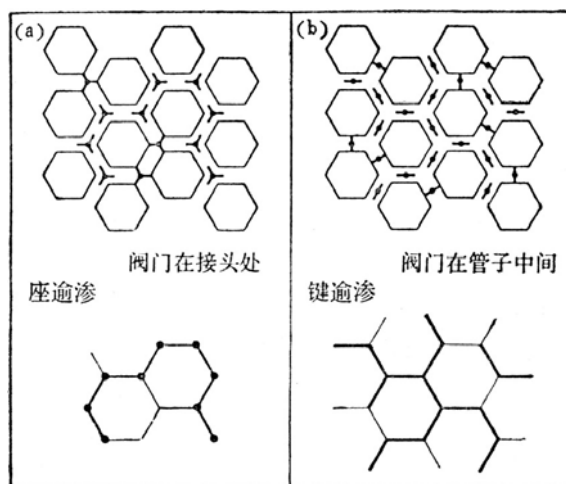


图 1.6.1.2-2 区别座逾渗与键逾渗的管道类比。

图 1.6.1.2-1 是一个 2 维蜂房形的通道网路, 表示流体如何迂回曲折地通过六角形的“咖啡渣”, 图的下部是相应的网络图, 粗线表示联键, 并标出了几个集团, 其中有一个集团已标明是一个可能的逾渗通路。因此, 键逾渗过程可以看成是某种广义的流体流过一种由许多相互连接的水管组成的介质, 其中有些水管的阀门被随机地关上了。座逾渗也可用这样一种水管系统类比, 如图 1.6.1.2-2 所示, 只是现在阀门是放在水管网路的接头处, 而不是在管子中间。显然还可以考虑混合逾渗过程, 即阀门既放在管子中间也放在接头处, 这种逾渗称为座—键逾渗。

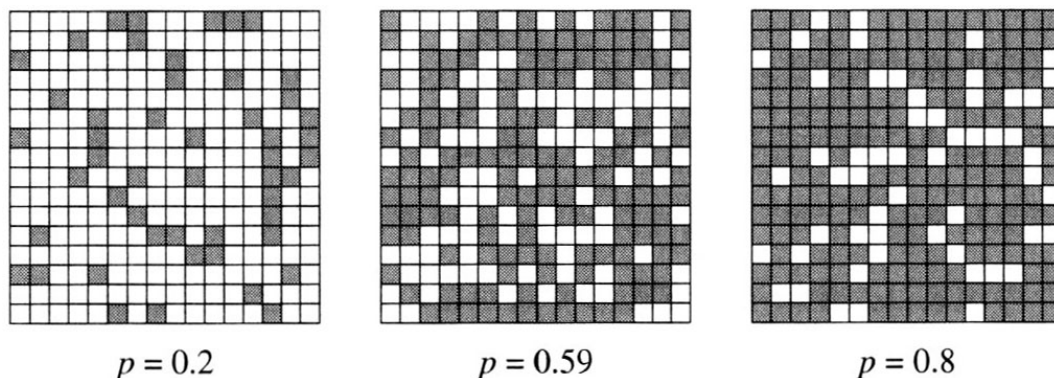
1.6.1.3 逾渗阈值

现在我们用一个二维方形点阵(围棋盘)为例来阐述逾渗模型。假定有一个大到可以忽略其边界效应的二维方形点阵, 点阵上的座以概率 p 被随机地占有, 若相邻的座都被占据时, 这些占座就可以连接成为一个集团。所谓集团是指座与座之间互相连接而没有间断。

图 1.6.1.3-1 显示了三种不同 p 值时的逾渗图。首先, 对于 $p \ll 1$ 的低密度情形, 点阵上只可能有单座集团或几个座构成的小集团。由于每一点有 4 个近邻, 当 $p \ll 1$ 时, 一个给定的占座属于任一个 2 座集团的概率是 $4p^2$, 而属于任一个 3 座集团的概率为 $18p^3$, 这个值更小。实际上在低密度时, 找到大小为 s 的集团的概率量级为 p^s 。集团大小的分布通常表示为一离散变量的函数 $n_s(p)$, 将它按点阵数归一化, 即定义成大小为 s 的集团数除以系统的总点阵数。对于非低密度情形, 不易解析地确定 $n_s(p)$, 因此需要采用计算机模拟。这里我们只对逾渗阈值处 $n_s(p)$ 的定性变化感兴趣, 因此我们将讨论当 p 值从 $p \approx 0$ 开始增加时, 会发生哪些定性的变化。

显然, 当 p 增加时属于 $s \geq 2$ 的集团的占座的比例也将增加, 集团的大小也相应地增大, 但仍然是有限的。当 p 增加到 0.5 时, 集团进一步长大, 有些集团

图1.6.1.3-2 正方点阵上的座逾渗，占据的座为填满的格子。
上方左图表示最近邻的连接，右图是不连接的情形。



连在一起形成相当大的集团。尽管与小浓度时的情况相差甚大，但此时的关键性质并未改变，即所有集团的大小都是有限的。再进一步增加占据的浓度（图1.6.1.3-1下图），我们可以看到一个很大的集团，它扩张到整个系统，从顶到底，从左到右。对于有限大小的系统，这个扩张的集团称为跨越集团，跨越集团随点阵系统尺度的增长而增长，直到无穷大，这个无限扩张的或无界的集团称为逾渗集团或逾渗通路。注意，虽然逾渗集团是无限大的，即 $s \rightarrow \infty$ ，但它并非占据全部点阵（只有当 $p=1$ 的高密度极限时棋盘的所有座才被全部占据），它与一些有限大小的集团以及空座所形成的岛同时并存。

图1.6.1.3-1的逾渗阈值发生在 $p=0.5$ 和 0.75 之间，阈值处连接性发生临界性的变化。计算阈值时，需要对非常大的点阵系统进行 Monte Carlo 模拟，而且每次密度的增量很小。计算结果显示，在 $p=0.59$ 时逾渗通路开始出现， 0.59 就是在正方形点阵上座逾渗的临界浓度 p_c 。在 p_c 以上，存在逾渗通路，在此以下就不存在逾渗通路。从 p_c 到 $p=1$ ，逾渗通路不断丰满，最后占满整个点阵。图1.6.1.3-1中的占座是以围棋子占据交叉格点的方式，图1.6.1.3-2是正方点阵座逾渗的另一种形象的占据方式，即填满某一格

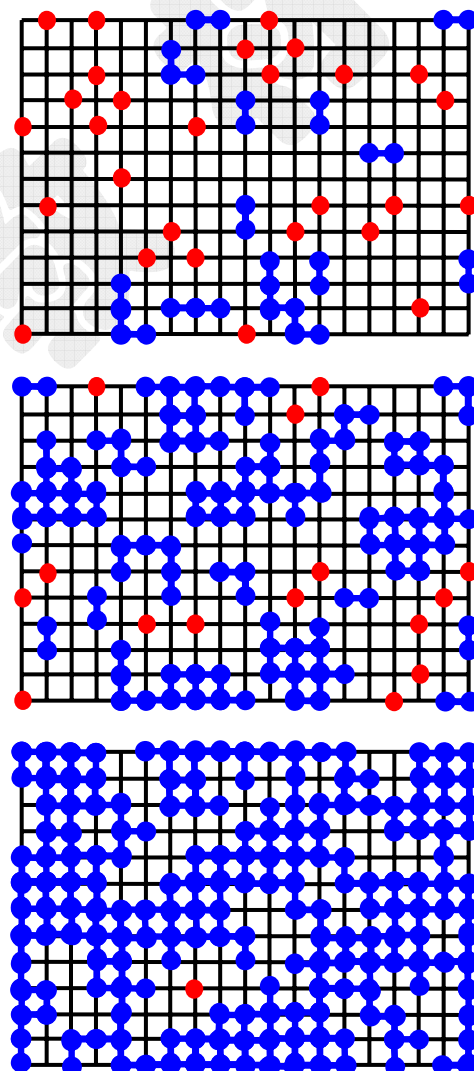


图1.6.1.3-1 正方点阵上的座逾渗，占据的座为实心圈，其中连接和未连接的座分别用蓝色和红色表示。占据的几率从上图至下图分别是： 0.25 ， 0.50 ， 0.75 。

点框。

对于正方点阵上的通讯网络问题, 现在已知, 正方形点阵键逾渗现象的阈值为0.5。这是少数几个可以严格求得 p_c 值的例子之一, 还有另外几个2维点阵的逾渗问题的阈值也已严格解出, 对于任何3维或更高维点阵的逾渗过程, 必须靠计算机模拟。对于一维情形, 立即可得 $p_c = 1$, 即断键的任何非零值都将把网络分成有限的部分, 从而破坏了长程连接性。一维时无法像二维那样可以绕过障碍, 因此不能容许有任何障碍存在, 所以一维不存在逾渗现象。

计算结果显示(表1.6.1.3-1), 对于相同的点阵(图1.6.1.3-3), 座逾渗的值都要比键逾渗的值大, 这表明键逾渗要比座逾渗容易发生。我们用2维方形点阵例来说明它的原因。在2维方形点阵上一个占据座, 它有4个相邻的座; 但对于一条占据键, 它却有6条相邻的键(图1.6.1.3-4)。普遍

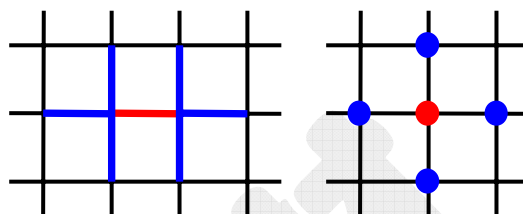


图1.6.1.3-4 对于正方点阵上的键逾渗(左图), 1条占据的键(红色)有6条近邻键(蓝色); 对于座逾渗, 1个占据座有4个近邻座。

地说, 对于任何一个点阵, 若它的一个座具有 k 个近邻座, 则一条键必有 $2(k-1)$ 条近邻键。由于键的近邻数比较多, 它的连接方式也多, 所以用键连接成集团要比用座连接容易。另外还可以看到, 对于相同的点阵, 维数增加时逾渗阈值降低。

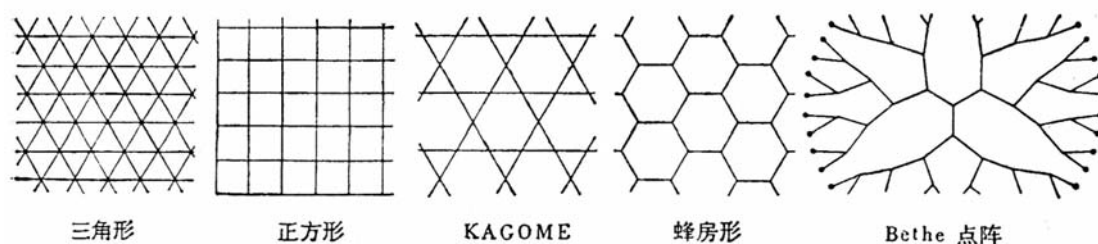


图1.6.1.3-3 四种二维点阵的构型和配位数为3的 Bethe 点阵。

表1.6.1.3-1 各种点阵下座逾渗与键逾渗的逾渗阈值 p_c

维数	点 阵	座逾渗 p_c	键逾渗 p_c	配位数
2	三角形	0.500000	0.34729	6
2	正方形	0.592746	0.50000	4
2	Kagome	0.6527	0.45	4
2	蜂房形	0.6962	0.65271	3
3	面心立方	0.198	0.119	12
3	体心立方	0.246	0.1803	8
3	简立方	0.3116	0.2488	6
3	金刚石	0.428	0.388	4
3	无规密堆积	0.27(实验值)		
4	简立方	0.197	0.160	8
5	简立方	0.141	0.118	10
6	简立方	0.107	0.094	12

1.6.2 逾渗与相变

1.6.2.1 逾渗集团的物理描述

为了定量地描述逾渗集团的行为, 我们需要定义一些物理量。首先, 我们在上面已经定义了描述平均集团大小分布的 $n_s(p)$,

$$n_s(p) = \text{大小为 } s \text{ 的集团数} / \text{格点总数}。 \quad (1.6.2.1-1)$$

例如, 在图1.6.1.3-2中, 对于 s 等于1, 2, 3, 7的情形分别有 $n_s(0.2) = 20/256, 4/256, 5/256, 1/256$, 其它情形下为0。设 N 为格点总数, 则 Nsn_s 为所有大小为 s 的集团中所包含的占据格点数, 而 $N \sum_s sn_s$ 为点阵中所有被占据格点数, 因此

$$w_s = sn_s / \sum_s sn_s \quad (1.6.1.3-2)$$

为随机选择的某一占据格点属于大小为 s 的集团 (排除 $s = \infty$ 的无限大集团) 的概率。故集团的平均大小可表为

$$S = \sum_s sw_s = \sum_s s^2 n_s / \sum_s sn_s。 \quad (1.6.1.3-3)$$

除了平均集团大小外, 我们还可以定义集团的平均跨越长度 ξ 。由于 S 是代表连接集团的容量或体积, 物理量 ξ 表征了集团的特征长度。特征长度可以有几种可能的选择方法, 然而, 不同的定义本质上是等价的 (有相同的数量级和相同的标度行为)。最简单的办法是把集团的跨越直径或跨越长度取作 ξ , 跨越长度定义为集团中的两个座 (对键逾渗则为两条键的中心) 的最大间距, 即

$$\xi = \left\langle \max \left\{ \left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \right| \right\}_{(i,j) \in \text{cluster}} \right\rangle, \quad (1.6.1.3-4)$$

式中的平均是对所有的集团取的。另外一个定义来自于从集团重心计算出的平均距离或方均根距离。由力学中的定义可知, s 个占据格点的单一集团的回转半径 R_s 是

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2, \quad \bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i, \quad (1.6.1.3-5)$$

式中的平均是对集团中所有占据格点取的。显然, $\bar{\mathbf{r}}$ 即为质心, 而 R_s 是从质心开始测量的集团半径的方均根距离, 它同时也可用集团内任意两个格点对之间距离平方的和表示, 即

$$R_s^2 = \frac{1}{2s^2} \sum_{i,j=1}^s (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2。 \quad (1.6.1.3-6)$$

由此我们可定义 ξ 为所有集团的平均回转半径, 但平均的方法稍有些不同,

$$\xi^2 = \frac{\sum_s sw_s R_s^2}{\sum_s sw_s} = \frac{\sum_s s^2 n_s R_s^2}{\sum_s s^2 n_s}, \quad (1.6.1.3-7)$$

求和中也排除了无限大集团。

当占据概率为 p 时, 点阵上任一格点属于无限大集团的概率定义为逾渗概率 $P_{\infty}(p)$ 。逾渗相变是一个二级相变。我们将在后面阐述到, 描述相变的一个重要物理量是序参量, 在逾渗模型中这个序参量即为逾渗概率,

$$P_{\infty}(p) = \lim_{s \rightarrow \infty} P_s(p). \quad (1.6.1.3-8)$$

1.6.2.2 集团的标识

在计算集团大小以及其它相联系的物理量时, 首先遇到的问题是: 如何对集团作标识以确定某一给定的格点是属于哪一个集团, 这样才能判断集团的大小、是否存在连接集团以及逾渗阈值何时出现。尽管人们从视觉上不难直观地判断二维逾渗集团的连接性, 但对计算机模拟来说, 我们必须要有个简便算法来对逾渗集团进行标识和计数。

Hoshen和Kopelman给出了一种这样的方法, 其标识算法是:

用二维数组 $A(i, j)$ 标识格点所处的 i 行和 j 列, 它的取值是集团序号。从左下角 $(1,1)$ 处开始向右填充格子并同时初始标识。如果随机数的选择首先使得某一格点成为占据点时, 则对应的数组

元素取值为1, 图1.6.2.2-1中左图中即为 $A(1,1)=1$ 。对于空格子可以设为0。对于后续的占据格子, 如果它的下方和左方均无占据格子的话标识值增加1, 即认为这是一个新集团, 则 $A(1,3)=2$ 。如果下方有占据格子的话, 则标识值是下方占据格子的标识值, 如 $A(2,1)=1$, $A(2,6)=3$ 。如果下方无而左方有占据格子的话, 则标识值是左方占据格子的标识值, 如 $A(2,2)=1$ 。如此进行下去得到的最终结果将是图1.6.2.2-1中的左图。

问题出现在下方和左方都是占据格子且其标识值不同时, 如 $A(2,6)$, 说明现在这个格子是把属于两个不同集团的格子连接起来了。按上面的赋值的规则是标识值取两个数中较小的那个, 即 $A(2,6)$ 取近邻两个值3和4中的最小值, 这时我们需要对左边格子的标识值作修正, 即 $A(2,5)$ 取值为3, 然后将原取值为4的格点全部替换为3。显然, 这样做的效率较低: 每当两个近邻有不同标识值出现时就要从头更新一次。因此, 一个简单的做法是继续进行上面的标识, 但同时需要另外作一标识树以区别正确和不正确的标识值。

设取一标识集团所属的数组 $B(k)$, 数组下标 k 是初始标识出的集团序号, 数组元素取值则为按上述规则该集团所应取的正确标识值, 因此有 $B(k) \leq k$ 。上例中, $B(1)=1$, $B(2)=2$, $B(3)=3$, 但是 $A(2,5)=4$ 的右边是 $A(2,6)=3$, $B(4)$ 和 $B(3)$ 同属一集团, 所以 $B(4)$ 的取值应为3和4中的最小值, 即 $B(4) \rightarrow B(3)=3$ 。对于格子 $A(4,5)=4$, 它左边格子的初始标识为5, 右边格子为3, 因此 $B(5)$ 的取

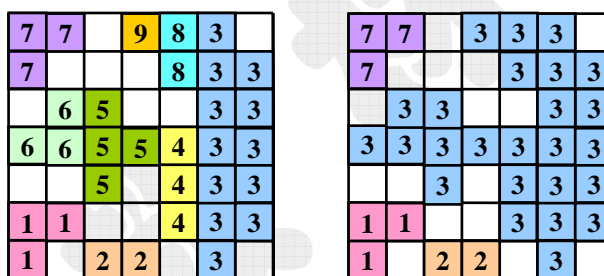


图1.6.2.2-1 边长 $L=7$ 的正方格子中的集团标识。左图是初始标识, 右图是修正后的标识。

值应为 $B(4)$ ，即最终取值也为3。其修正后的结果相当于图1.6.2.2-1中的右图。

经过这样的标识，我们可以简单地判断有限点阵格子上是否出现集团连接性（即点阵上端与下端是否连通）。要达到连通，点阵上端一行中的某一格点所属的集团序号必须出现在下端一行的另一格点所属的集团中。如在图1.6.2.2-1中左图中，对于 $A(7,4)=9$ ，有 $B(A(7,4))=B(9) \rightarrow B(8) \rightarrow B(3)=B(A(1,6))=3$ ，即上端一行中的格点 $(7,4)$ 和下端一行的格点 $(1,6)$ 是连通的。

1.6.2.3 相变和临界行为

前面对逾渗的讨论都是定性的，这里我们将叙述如何定量地研究描述逾渗的物理量的临界行为。图1.6.2.3-1显示了对于二维正方点阵上的键逾渗计算结果。首先考察逾渗概率：当 $p = p_c$ 时，在点阵上的占据格点中只有一部分是属于无限大集团，还有一部分则构成了许多有限大小的集团。由逾渗概率的定义式（1.6.1.3-8）立即可看出，从 $p=0$ 到 p_c ，逾渗概率是恒等于零的，因为这时根本就没有无限大集团。当 $p > p_c$ ，逾渗概率会随 p 的增加而很陡地上升，最后当 $p \rightarrow 1$ 时， $P_\infty \rightarrow 1$ ，表示无限大集团吞并了其它有限大小的集团，整个点阵被一个无限大集团所占领。

逾渗概率起着描述逾渗相变时序参量的作用，标志着在逾渗阈值处，点阵上从无到有地出现了长程连接性。在阈值点处 P_∞ 以无穷大的斜率上升，即只要 $p - p_c$ 足够小， dP_∞/dp 可以任意大（对于二级相变中的序参量，在相变点处，本身是连续的但导数是不连续的）。这种爆涨式行为显示，这个函数在 p_c 处是有奇异性的，我们用幂指数 β 来表征在临界区域 ($|p - p_c| \ll 1$) 的这种发散性：

$$P_\infty(p) \sim (p - p_c)^\beta. \quad (1.6.2.3-1)$$

这里，采用幂次律时我们并没有其它先验性理由，只是实验结果（包括计算模拟）表明它确实如此。为使斜率无穷大，应该有 $\beta < 1$ 。（1.6.2.3-1）式的物理含义是，当 p 刚超过 p_c 时，有限大的集团被迅速地连到无穷大集团上。

与之明显不同的是，图1.6.2.3-1中显示电导率的增长却是非常缓慢的，我们也用一个幂指数来表示，

$$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t, \quad (1.6.2.3-2)$$

但是，由于它是随 p 缓慢增长的，因此可以判定 $t > 1$ 。

在 p_c 以上，逾渗概率和电导率之间的显著差别表现了临界现象的一个方面。临界现象专门研究非常接近临界点的区域的行为，这个行为由某些称为临界指数的普适量所控制，如前面提到的与聚合物和随机行走现象有关的一些量。临界现象的一个极好的例子是铁磁体。在低温时，铁磁体材料即使没有加上外磁场也会

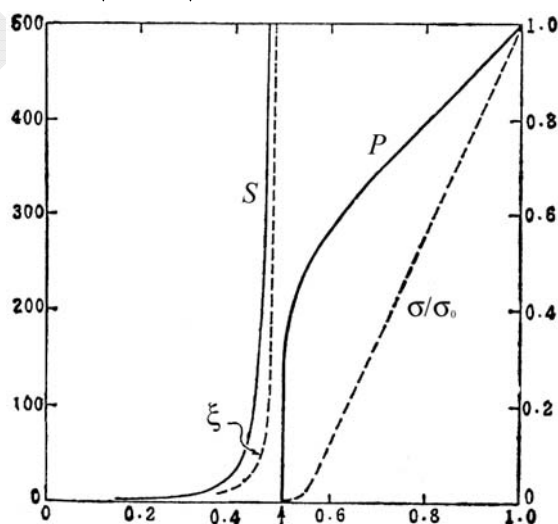


图1.6.2.3-1 对2维正方点阵上的键逾渗，表征逾渗性质的各种函数随键百分率的变化。

产生自发磁化, 随着温度的升高磁性降低, 在临界温度 (Curie 温度) T_c 时自发磁化消失, 后面我们将具体讨论用 Monte Carlo 方法模拟磁相变。这里, 逾渗模型中的几何学相变引伸出的概念可以应用于后面的热力学相变中, 尽管两者之间还是有些细小的差异。

物理上不难理解, 在接近阈值处逾渗概率和电导率有不同的行为。这是因为, 对某一有限集团, 加上一条联键就与已形成的逾渗通路连上, 一旦它已连上无穷大集团, 它就成为无穷大集团的一部分, 因而也对逾渗概率就有贡献。但是, 从宏观电流的观点来看, 新的这些联键并未增加电流流过样品的新的通路, 只不过在原来的通路上附加了一些好比死胡同的叉路, 它们不会连到边界, 因而对电导率无贡献。刚超过阈值时, 这种死胡同的叉路在逾渗通路中占绝大多数, 只有极少数的支路可以形成对电导率有贡献的真正通路, 这就是刚超过 p_c 时电导率增长很慢的原因。这个观点尽管容易理解, 但当时人们却花了很长时间才得以认识。

对于跨越长度 $\xi(p)$, 当 $p < p_c$ 时, 它是 p 的增函数; 当 $p \rightarrow p_c$ 时, 它趋于系统的尺度 $\rightarrow \infty$; (对于排除了无穷大集团的定义式 (1.6.2.1-7), 当 $p > p_c$ 时, 它是 p 的减函数), 因此用幂指数 ν 来刻画 ξ 在临界区域的发散性:

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad (1.6.2.3-3)$$

这里我们假定了阈值的两端的幂指数是相同的, 但其实我们真正关心的是 $p < p_c$ 时的情形。对于实际材料中的热力学相变, 两端的幂指数并非必须一致。

对于排除了无穷大集团的集团平均大小 $S(p)$, 它和 $\xi(p)$ 一样也是在阈值处发散的, 相应的幂指数用 γ 表示:

$$S(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma}. \quad (1.6.2.3-4)$$

1.6.2.4 有限尺度标度法

在用 Monte Carlo 方法进行计算模拟时, 我们需要注意到两个问题。首先, 为了得到合理的结果, 需要对每一个占据几率 p 反复进行多次模拟。为了说明这点, 我们可以考虑极端情形: 即使在 p 很小时, 也有可能所有占据格点全都集中在一系列上, 以致造成点阵上端与下端的连通性; 反之, 即使 p 很大, 也有可能所有未占据格点排成一行, 使得点阵上端与下端不可能达到连通。因此, 大量反复的模拟可在统计意义上将这种极端情形排除。

其次, 我们还要注意到, 计算模拟时不可能取无穷大的点阵, 因此也不可能真正得到逾渗阈值时的无限大集团。对于有限尺度下的点阵计算, 阈值时的逾渗概率变化不是像阶梯函数那样急剧上升, 而是有个圆滑的台阶, 这个边界效应将影响对临界指数的准确计算。边界效应的起因是, 在阈值处长度 $\xi(p)$ 与系统的尺度 L 可以比较, 因此有限尺度影响到集团的分布。反之, 远离 p_c 时, 集团大小与系统尺度相比较可以忽略, 即 $p \ll p_c$ 和 $p \gg p_c$ 时, 系统与理想的无穷大体系非常接近。

对于有限尺度的体系，我们可以这样考虑。如对于逾渗概率，当 $\xi \ll L$ 时，(1.6.2.3-1) 式是成立的。但当 $\xi \sim L$ 时，不能正确得到 ξ 的变化，难以准确地从 (1.6.2.3-1) 式中得到临界指数值。这时，我们从 $\xi(p) \sim L \sim |p - p_c|^{-\nu}$ 中反解出

$$|p - p_c| \sim L^{-1/\nu}, \quad (1.6.2.4-1)$$

式中的差值 $|p - p_c|$ 表示离有限尺度效应出现时（相变点）的距离。这样，对于有限尺度系统，相变点处的逾渗概率写成

$$P_\infty(p = p_c) \sim L^{-\beta/\nu} \quad (L \rightarrow \infty). \quad (1.6.2.4-2)$$

这个定义与对于无穷大系统的定义不矛盾，但是它却可以使我们从 P_∞ 随 L 的变化关系中计算出临界指数比 β/ν 。同样，也可以求得指数比 γ/ν ，再根据标度律可计算出临界指数值。这个方法就是有限尺度标度法。

1.6.2.5 临界指数的普适性

虽然逾渗理论中还可以引入其它的特性函数以及其它的指数，但图1.6.2.3-1中所示的 S, ξ, P_∞, σ 是最基本的，它们足以描绘逾渗的主要特征。 S 与 ξ 主要描述低于阈值时集团增长的几何特征，而 P_∞ 和 σ 对高于阈值时填充逾渗通路以外的部分提供了不同的量度。注意到，如果定义式中没有排除无限大集团时，高于阈值时的 S 与 ξ 均始终为无穷大（图1.6.2.3-1）。但当定义为对无穷大集团以外的所有有限集团的平均时，在阈值之上仍然有与无穷大集团共存的有限集团，从 $p = p_c$ 至 $p = 1$ ，有限集团数量和大小将急剧衰减，其方式大体如同它们在0与 p_c 之间的行为的镜像，这就是我们在上面取绝对值 $|p - p_c|$ 的含义。当接近 $p = 1$ 时， S 与 ξ 的这个定义描述了由扩展集团形成的海绵体中的孔洞的几何特征。如前所述， S 表示集团的体积或质量，而 ξ 是集团的特征线度。它们各有其独特的属性，特别是，当 $S, \xi \rightarrow \infty$ 时，通常情况下的关系 $S \sim \xi^d$ （ d 是空间维数）并不成立。

现在我们考虑逾渗阈值的临界区域。对于逾渗阈值，它对不同的点阵可以变化很大。然而，方程 (1.6.2.3-1) - (1.6.2.3-4) 的幂次律却有一显著的特征，即这些指数不依赖于点阵几何结构的细节，对于相同维数的一切点阵它们都有相同的值。这些指数称为临界指数，因为它们控制了临界区的标度行为。这些量也是维数不变量，即对于一定的维数，每一指数有固定的值，而不管短程结构的特性如何。表1.6.2.5-1中给出了临界指数值， $d \geq 6$ 的那列有特别的含义。

对于热力学相变，临界指数已经知道很长时间了。由于它们所具有的突出的普遍性，使它们获得了一个令人印象深刻的概念，即普适性（universality）。逾渗指数所选用的希腊字母是相变中传统使用的。例如，用指数 ν 描写阈值附近平均集团线度的发散行为，它相应于二级相变点附近描写关联长度发散行为的指数。表1.6.2.5-1中列出了磁相变中的相应指数值。

这里，我们对座逾渗与键逾渗未加区分，这也是临界指数普适性的内容：对相同的维数，观测到的临界指数值对键逾渗过程和座逾渗过程是相同的。根据相变的术语，我们称座逾渗与键逾渗属于相同的普适类。