

问题。实际上，也可把方程 (1.4.4.5-1) 看成是稳态下的扩散方程 (1.4.1.4-1) 式，这时，在正方格子中，随机行走进行扩散的粒子处于格点 (i, j) 的几率满足

$$P_{i,j} = (P_{i-1,j} + P_{i+1,j} + P_{i,j-1} + P_{i,j+1})/4, \quad (1.4.4.5-2)$$

这正是 Laplace 方程 $\nabla^2 P = 0$ 的离散化形式（我们将在后面有限差分法中叙述），因此，扩散几率与上面的两个电极之间的电势有相同的行为，它们成正比的关系，我们称这是 DLA 边界条件下的 Laplace 生长。后面介绍的介电击穿模型中也是 Laplace 生长，但边界条件不同。

上面的 Laplace 生长同时也给我们提供了求解微分方程的另一条思路。更一般地，我们可以用随机行走的方式来求解 Poisson 方程，

$$\nabla^2 \phi(x, y) = q(x, y), \quad \phi|_{\Gamma} = \Phi. \quad (1.4.4.5-3)$$

Laplace 方程是 Poisson 方程当 $q = 0$ 时的特殊形式。对于以边长为 h 的等间距分割的正方形格子（图 1.4.4.5-1），上面的方程的离散化形式是

$$\phi_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1} - h^2 q_{i,j})/4. \quad (1.4.4.5-4)$$

为讨论方便，将上式改写成

$$\phi_0 = \sum_{k=1}^4 p_{0,k} \phi_k - h^2 q_0/4, \quad p_{0,k} = 1/4. \quad (1.4.4.5-5)$$

$p_{0,k}$ 看成是从 0 点行走到 k 点的几率。

设我们从体系内部任选第 (i, j) 格点即 0 点开始进行随机行走，当选中邻近 4 个格点之一的 m 点时，则 $\phi_0 = \phi_m - h^2 q_0/4$ ；然后粒子又从 m 点行走到它的邻近格点 n 点时，又可从 n 点算出 m 点的值， $\phi_m = \phi_n - h^2 q_m/4$ 。此时可将 0 点的值写成， $\phi_0 = \phi_n - h^2 (q_0 + q_m)/4$ ，如此重复 K 步，直到随机行走到边界 Γ 上的一点 s 时，记下边界值 $\Phi(s)$ ，故有

$$\phi_0 = \Phi(s) - \frac{h^2}{4} \sum_{k=1}^{K-1} q_k. \quad (1.4.4.5-6)$$

这是对第一条行走轨迹得到的结果，重复 N 次计算后，可以求得平均值为

$$\langle \phi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \phi_0^{(n)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \Phi(s^{(n)}) - \frac{h^2}{4} \sum_{k=1}^{K^{(n)}-1} q_k^{(n)} \right\}. \quad (1.4.4.5-7)$$

特别是对于 Laplace 方程，某一点的值是大量从此点出发随机行走到边界上的值的统计平均。

[作业]: 模拟二维 DLA 的生长过程。并采用随机行走方法求解电化学生长 DLA 集团附近的电势分布。

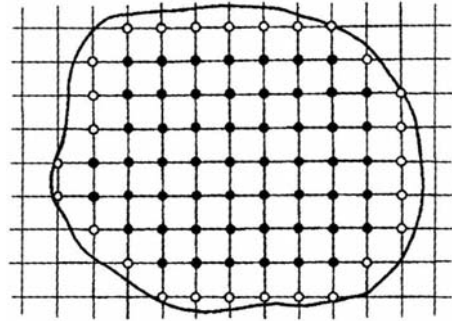


图 1.4.4 边界值问题的离散化示意图，黑圈表示内部待解的空间点，空圈表示已知值的边界点。

1.4.4.6 其它生长模型

在通常的随机行走中，我们假定行走的步长是一定的，在格点模型中步长即为格子边长。而在 Levy 随机行走或飞行中，步长 s 是按幂次律分布的，

$$p(s) = \begin{cases} s^{-\alpha}, & \text{if } s \geq 1 \\ 1, & \text{if } s < 1 \end{cases} \quad (1.4.4.6-1)$$

将 DLA 中的定步长随机行走换成 Levy 行走或飞行，行走时粒子粘在路径中所遇见的聚集集团的第一个粒子上，飞行时粒子只粘结在它的航程终点处。

对应于不同的参数 α ，Levy 行走或飞行生长模型形成一个家族，Eden 模型、弹道聚集模型和 DLA 模型是该家族中的特别成员。图 1.4.4.6-1 中给出了不同参数下的 Levy 行走模拟的结果。对于 $\alpha = 0$ 的行走，它对应的是弹道聚集模型。而对于 $\alpha = 0, s = 1$ 的飞行，对应的是 Eden 模型。

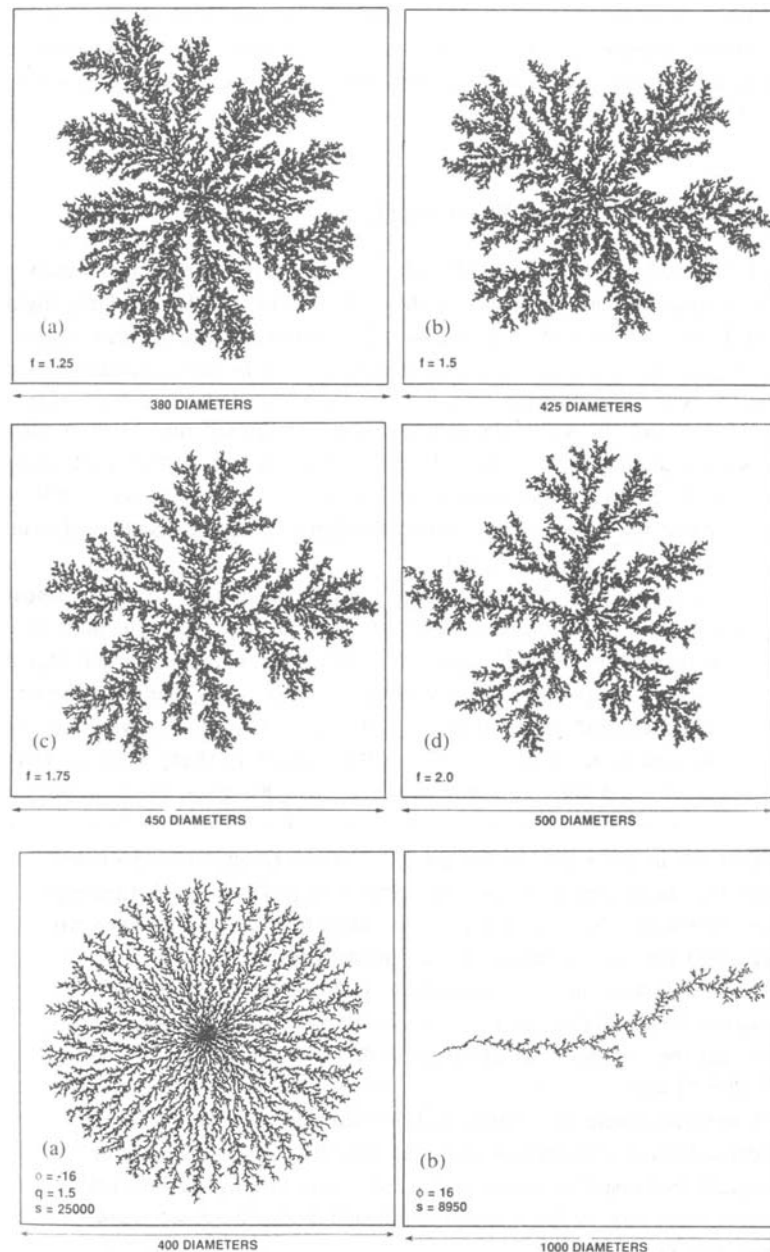


图 1.4.4.6-1 非格点 Levy 随机行走生成的 DLA 集团。(a)-(d) 中的 Levy 步长参数 α 分别是: 1.25, 1.5, 1.75, 2.0。

图 1.4.4.6-2 径向偏压的 DLA 集团。(a) 和 (b) 中的偏压指数 φ 分别是 -16 和 16。

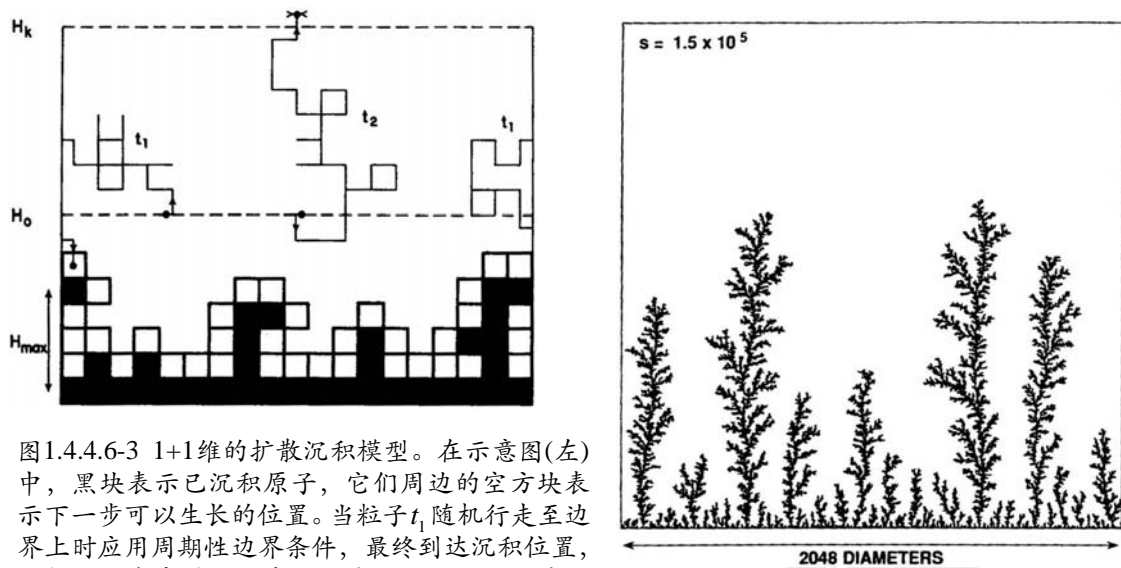


图1.4.4.6-3 1+1维的扩散沉积模型。在示意图(左)中,黑块表示已沉积原子,它们周边的空方块表示下一步可以生长的位置。当粒子 t_1 随机行走至边界上时应用周期性边界条件,最终到达沉积位置,而粒子 t_2 走出的位置太远不能沉积,此时取消该粒子。右图是模拟结果。

另外,还可以对 DLA 模型作这样的修正,即当粒子进行随机行走并接触到集团时,它粘结到集团的几率正比于位置径向距离的指数律 r^φ ,在此径向偏压下产生的图形(图1.4.4.6-2)是类似于图1.4.4.4-4中高电压情况下的图形,因此,偏压效应模拟了电化学沉积时的流体流动效应。此外,还可以设想流体中粒子所受的力,从而模拟更加真实的物理过程。

类似于弹道沉积模型,我们也可以设计扩散受限沉积模型,图1.4.4.6-3给出了该模型的示意图和模拟结果,它的生长图形更像小草,与弹道沉积模型结果(图1.4.4.3-1)相差很大。

自然界中实际情况下的非平衡晶体生长形态更为复杂,某些采用气相沉积方法制备的纳米材料具有千姿万态的结构,远远超过人们的想象力。由于材料生长结构的复杂性,人们对于这种晶体生长机制的微观动力学研究总是怀有极大兴趣。这里我们仍只考虑简单的图形。图1.4.4.6-4是电化学沉积硫酸亚铁时生成的枝晶形貌的显微图像。它的生成方法是:在两片紧夹着的载玻片之间注入 FeSO_4 溶液,再引入分别用纯铁和石墨制成的阳极和阴极,通以电流后在室温下可通过显微镜观察到电化学沉积晶体的生长过程。它所形成的枝晶形貌有两种形态:枝晶有明显主干,其旁边有许多侧枝。而称为密枝的是没有主干,它有许多无规分枝。实验观察说明,枝晶和密枝是可以相互转化的,并且是交替产生的。其过程是,开始时是以枝晶形态生长,到一定时候尖端会发生分裂,此时生长速率锐减,接着开始密枝形生长。在密枝中,其尖端长得最快的又会发展成枝晶。图1.4.4.6-5则是实验观察到的类似于 DLA 生长的另一种情形,它是由溅



图1.4.4.6-4 FeSO_4 电解沉积结晶形貌, A为枝晶, B为密枝。

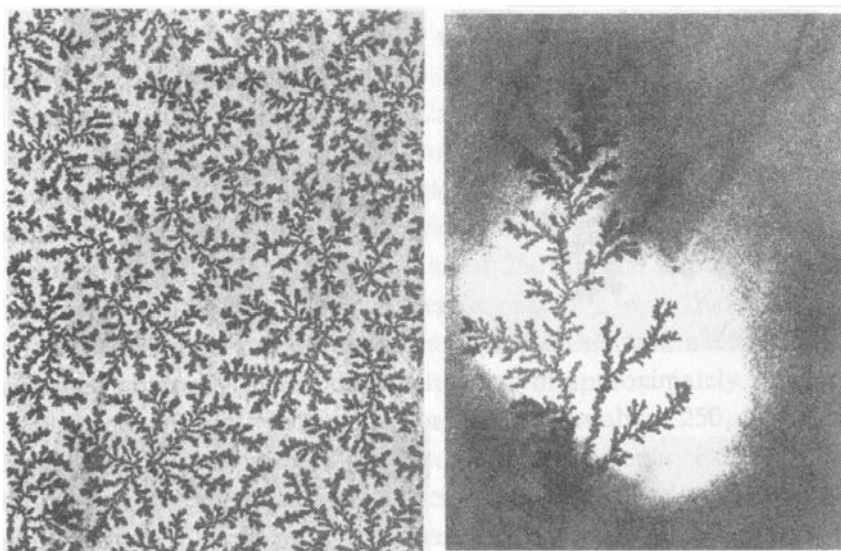


图1.4.4.6-5 薄膜生长中形成的DLA型图形。右边是在蓝宝石衬底上溅射镀膜形成NbGe₂薄膜时的光学显微照片,左边是在碳衬底上蒸发镀膜GeSe₂薄膜时的电子显微照片,两种情形下的集团尺度约为10微米程度。

射或蒸发原子镀膜时在薄膜中出现的集团聚集图形。

还有一个在结果上与 DLA 模型极为相似的是吸引势相互作用模型。同样,粒子是从非常远处开始添加到聚集集团上的,但这个粒子不是走的 Brown 运动轨迹,而是按力学的决定论轨迹行走的,其聚集集团与粒子之间的吸引力是

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta \mathbf{r}_i}{|\Delta \mathbf{r}_i|^{1+\zeta}}, \quad (1.4.4.6-2)$$

其中的求和是对集团中的所有 N 个粒子进行的, $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$, \mathbf{r}_i 是集团中第 i 个粒子的位矢, \mathbf{R} 是运动粒子的位矢。实际计算时,粒子的移动是在力的作用方向上每次移动一个小距离,新坐标是 $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + (\mathbf{F}\delta/F)$, 其中 δ 是很小的数。粒子

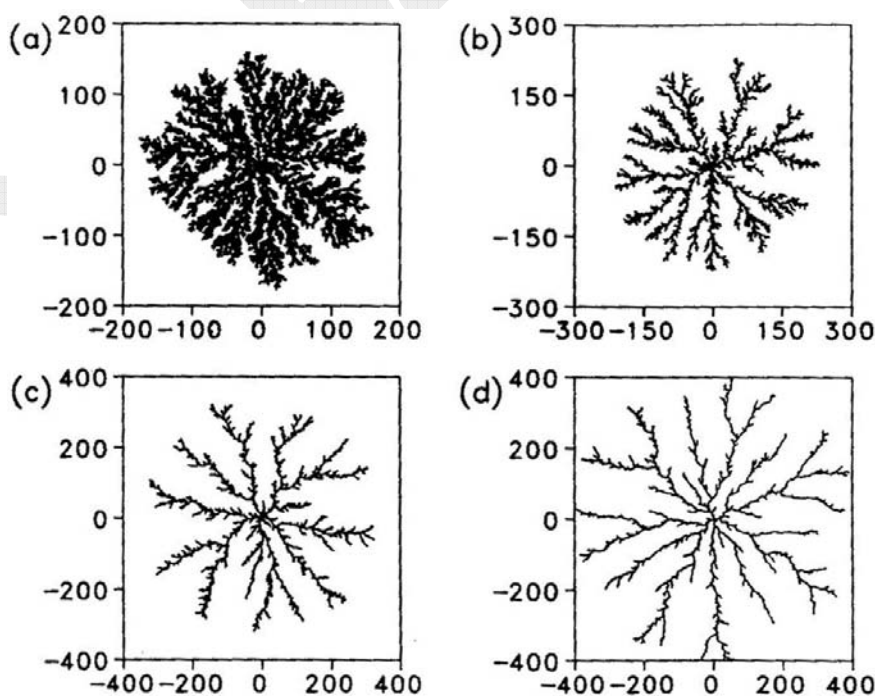


图1.4.4.6-6 相互作用模型下由12000个粒子形成的的聚集集团。(a)-(d)中的相互作用参数 ζ 分别是2, 3, 4, 5。

走到新位置后，再次计算相互作用力，如此反复直到粒子碰到集团。这样的计算方式与分子动力学方法很像似。

图1.4.4.6-6是对不同的相互作用参数模拟的结果。当 $\zeta = 2.7$ 时得到的图形与DLA图形非常相似，现在还不是很清楚，这种相似性是否说明DLA模型与相互作用模型之间存在着什么必然的关系。但至少可以说明，如果不考虑集团内部粒子之间的相互作用的话，外部粒子通过Coulomb相互作用（ $\zeta = 2$ ）进入集团后不会形成星系结构！

1.4.4.7 介电击穿模型

顾名思义，介电击穿模型原来就是用来理解在气体、液体、固体绝缘体中介电击穿中所产生的分枝状击穿图像，最典型的例子莫过于大气中的击穿现象—闪电（图1.4.4.7-1）。在这个模型中，假定击穿图形的生长速率是电势 Φ 的梯度的函数，即 $v = f(\nabla_n \phi)$ ， \mathbf{n} 垂直于图形界面。与DLA模型相同，电势服从于Laplace方程（1.4.4.5-1）式，但此时的边界条件是，在已被占据的格子上 $\phi = \phi_0$ ，而在远处 $\phi = 0$ ，首先，需要数值求解离散方格点阵上的Laplace方程式

$$\phi_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1}) / 4, \quad (1.4.4.7-1)$$

这是程序中最耗时间的部分，需要一些技巧和加速方法。通常，假设格点扩散的生长速率是

$$v_{i,j} = n |\phi_0 - \phi_{i,j}|^\eta, \quad (1.4.4.7-2)$$

n 是已被占据的格子数目， η 是速率参数，于是环绕已占据格子周界上的一个空格子被占据的几率是

$$p_{i,j} = v_{i,j} / \sum v_{i,j}, \quad (1.4.4.7-3)$$

其中求和遍历周界上所有可以被占据的空格子，根据该几率随机选择一个格子进行占据，然后重新计算生长速率。可以将该模型与DLA相比较，DLA中的生长速率为

$$v_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1}) / 4. \quad (1.4.4.7-4)$$

介电击穿模型也有非常多的变种，可以用来模拟树枝状固化过程。在模拟方法上，也提出来一些模型以使得每次生长时不止选择一个格点进行占据。另外，提出了标势满足的其它方程下的生长模型，如 $\nabla^4 \phi = 0$ 。



图1.4.4.7-1 闪电的分枝形态。

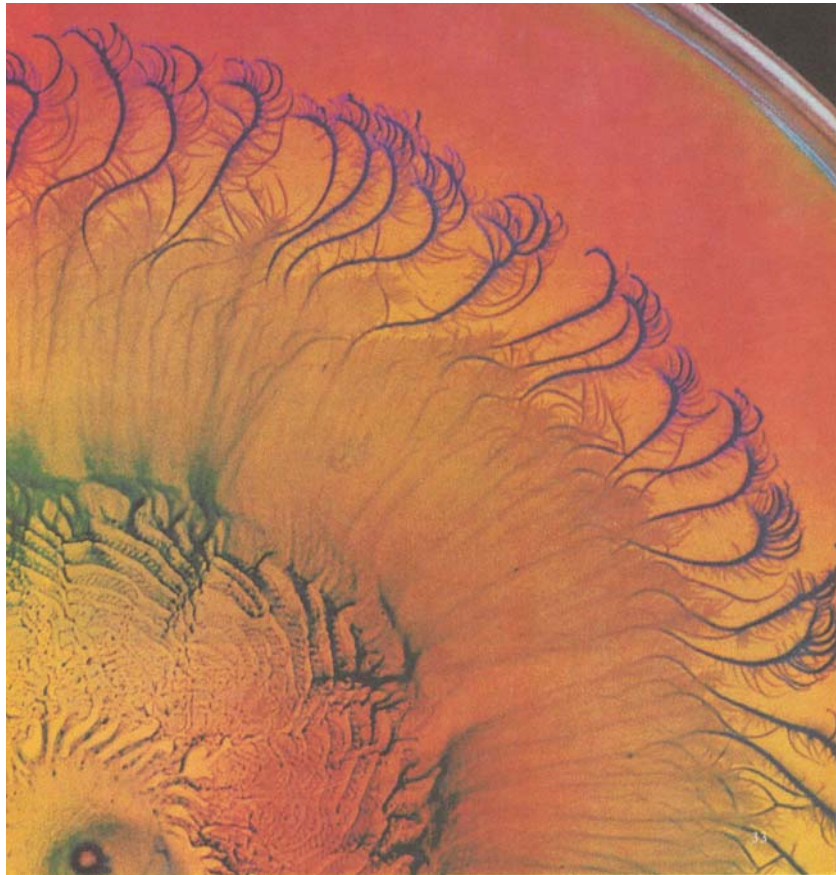
[课题]: 自设一种 2 维的生长模型, 或在已知的模型基础上设计一种变形的模型。用 Monte Carlo 方法进行模拟, 给出结果。

[课题]: 下图所示是枯草杆菌在软琼脂盘中生长的卷曲图形。可以看出, 这是一种介于规则和无规之间的生长图形, 向左方的卷曲是一个主要特征, 但是每一支的卷曲样式是不同的。在软琼脂上, 细菌是可以移动的, 显微镜下可以观察到每个细菌在开始发生卷曲时就显著变长了, 尽管这种变化有利于细菌运动并且增长了它们接近食物的机会, 但尚不知发生转变的原因 (详细参见《科学—Scientific American》1999 年第 1 期)。试从生长的几何学出发提出一个模型, 探讨卷曲图形的生长过程。

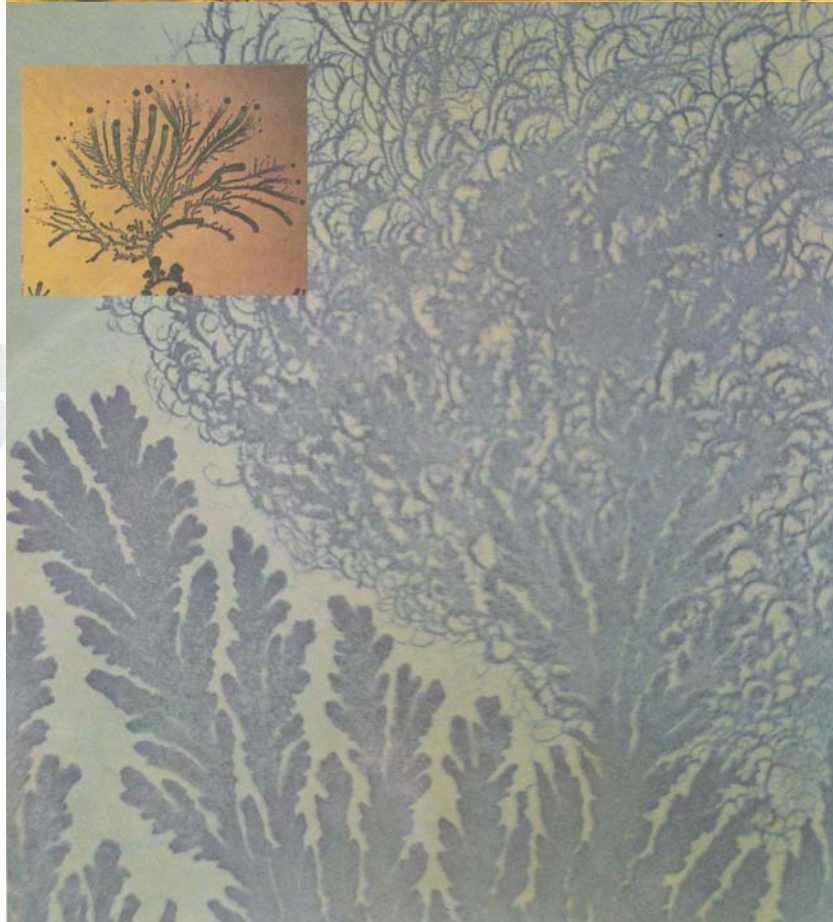
参考文献

- [1] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids (Wiely, 1983) (中文译本: R. 泽仑 (著), 黄昀 等 (译), 《非晶态固体物理学》, 北京大学出版社, 1988 年) (该书公式较少, 主要论述物理概念。第三章讨论有机高分子与 SAW 模型)。
- [2] P. Meakin, Fractal, scaling and growth far from equilibrium (Cambridge Univ. Press, 1998) (《分形、标度及远离平衡态的增长》, 清华大学出版社影印版, 2000 年) (综述了各种生长模型和计算结果)。

图一 枯草杆菌在软琼脂中的卷曲生长情况。为突出视觉效果，培养基中加入了食物颜料，被菌落的不同部分选择性地吸收了。



图二 把硬琼脂中的枯草杆菌移到软琼脂后，分枝开始卷曲，有机物突变成更长的形状，移动得更快，但倾向于向一边生长，从而发生卷曲。这种非对称现象最有可能是由促进每个细菌生长的螺旋形尾部造成的。而在极为坚硬的琼脂中，枯草杆菌聚集成紧密的旋转涡旋状，从而将培养基分割成圆形锯齿状形态。菌落相互配合向外扩张(插图)，锯齿就是每个分枝顶端的黑点。



§1.5 粒子输运问题

Monte Carlo 方法应用的一个非常重要的研究领域是物质中粒子输运过程以及粒子碰撞过程的模拟，实际上这也是 Monte Carlo 方法的发源领地。自上世纪 50 年代起，除了模拟核反应中产生的亚原子粒子（中子、质子、介子、电子、光子）后，随着各种原子和亚原子粒子源（包括离子束、电子束、正电子束、光子）在材料科学领域以及高能粒子射线在辐射医学领域内的广泛应用，粒子输运的模拟方法已经发展得相当成熟，它是 Monte Carlo 方法应用于直接模拟物理过程的最经典问题。

以材料中产生的中子为例，它从诞生至死亡的整个过程可以用一个随机过程描述。起始时，粒子以一定几率随机产生，其初始位置（源有一定大小）、能量（非单色源情形下）、发射方向均是随机变量。在其后的历史运动过程中，其随机性一直保持，如行走一步的距离、紧跟的相互作用类型、散射后的方向和能量等等。根据散射机制，还可能有粒子的湮没和二次粒子的产生。物理上，我们只能够确定这些变化的几率或散射/反应截面，而不能对每个粒子确定它在何时何地确切地将发生什么事情，这就是我们为什么要用 Monte Carlo 方法研究粒子输运过程的根本原因。处理粒子输运问题的另一种方法是求解 Boltzmann 输运方程，与 Monte Carlo 方法相比，它的缺点是：一是难于解析求解，其次是难于将物理模型的细节考虑进来。而 Monte Carlo 方法中，可以采用精确到任意近似程度的物理模型和数学公式，只要模型中考虑到了某种物理过程和事件，就可以将计算结果和实验相比较验证模型的准确性。特别是，材料的几何边界条件可以任意，因此 Monte Carlo 方法针对于实际应用特别有益。

在各种应用领域内有相应的计算模型及模拟方法，已开发了大量的模拟程序。但原则上，这些模拟方法的框架基本相同，相异之处是对于具体问题需要采用不同的物理模型和公式，如需考虑粒子的种类、粒子的能量、碰撞和散射机制、经典或量子处理方法等等。

1.5.1 电子

1.5.1.1 应用领域

在扫描电子显微镜、电子能谱分析、电子束光刻等研究领域，Monte Carlo 方法几乎是模拟电子束与固体材料的相互作用过程的唯一实用方法。用于这类研究的实验装置其主要构成为（图 1.5.1.1-1）：电子枪，用于产生 1–100keV 能量范围的单色电子束；电子光学系统，用于聚焦电子束于固体样品表面和进行 xy 方向上的扫描，束斑在 10nm–10 μ m 尺度；信号检测器，用于收集各种电子和光子信号进行成像或作谱学分析。其物理机理是：当高能电子束入射到样品中时，将与原子碰撞发生大量多次的弹性散射，最终造成电子束作用区域的扩散；同时，入射电子和样品原子的芯电子或价电子进行非弹性散射，形成能量转移从而在相互作用区域内激发电子信号及 X 光信号（图 1.5.1.1-2），而原入射电子能量降低

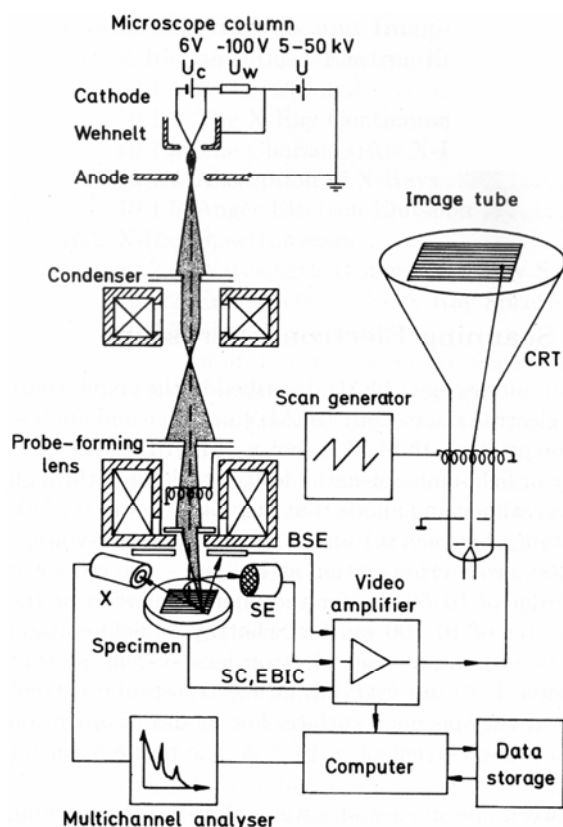


图 1.5.1.1-1 扫描电子显微镜原理示意图。BSE 为背散射电子，SE 为二次电子，SC 为样品电流，EBIC 为电子束诱导电流，X 为 X 光。

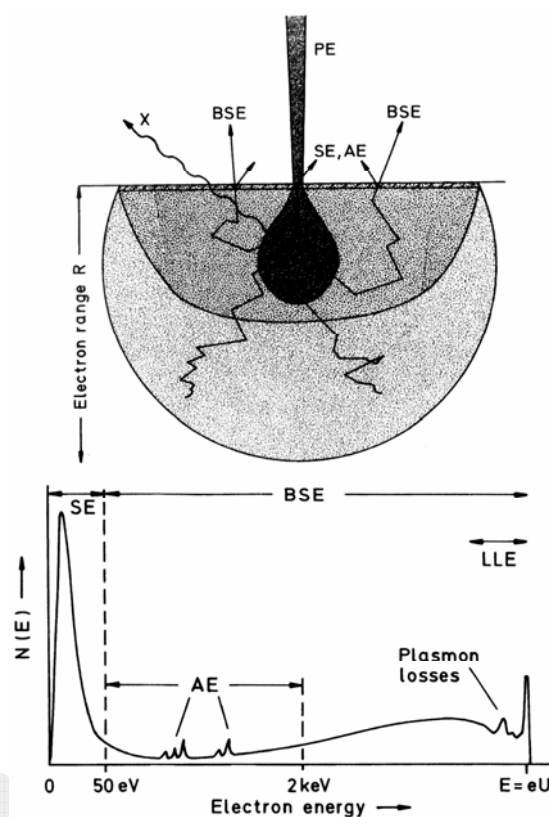


图 1.5.1.1-2 各种信号产生的相互作用区域示意图（上）以及相应的能量分布（下）。AE 为 Auger 电子。

最终会被样品吸收成为样品电流或逸出表面成为背散射电子。激发出的信号中的一部分经过类似的散射过程也可以从样品表面逸出。它们携带有材料原子组成的信息（Auger 电子、背散射电子、特征 X 谱线）、材料表面形貌特征（二次电子）、磁畴或铁电畴衬度（背散射电子）。在电子束光刻中，根据掩膜图形组成原子量的不同，形成透射电子信号强度衬度，并且由于电子束的能量损失使光刻胶曝光。所有这些相互作用过程和信号的形成过程均可以进行计算机模拟。

1.5.1.2 弹性散射模型

电子的随机行走完全是由于它与材料中的粒子进行随机碰撞的结果，Monte Carlo 方法模拟的基本程序是，将粒子处理成为一个经典粒子，它的单步随机行走步长由平均自由程或总散射截面决定，每次散射时都将作为另一步随机行走。散射时的角度和能量变化以及随机行走步长均由相应的几率密度分布（即散射截面）进行抽样得到。要准确地描述这种散射过程，首先必须从理论上（或经验上）给出散射截面，无论它是数值的还是解析的，建立一个 Monte Carlo 模型就是具体指定这些相关截面或等价物理量的计算方法。这与前面纯数学抽象性的 RW 模拟有很大不同，即物理事件的模拟必须采用具有准确量纲和恰当数值的物理量。

电子的散射分为弹性散射和非弹性散射两类。而弹性散射是由于电子电荷与原子核的 Coulomb 势场相互作用的结果，散射时系统的总能量和总动量守恒，

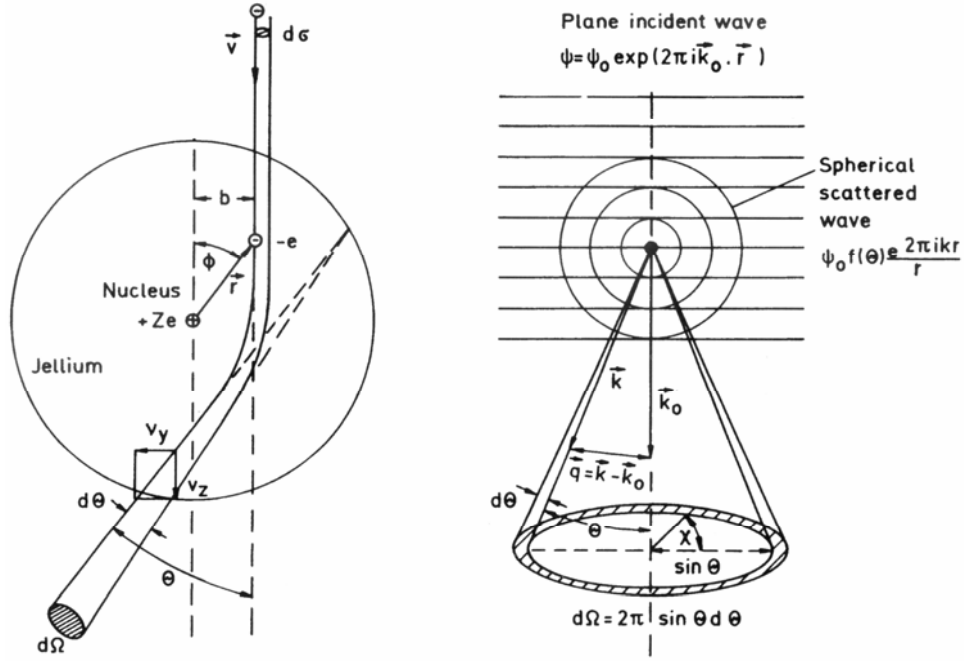


图 1.5.1.2-1 左图为电子与原子核弹性散射的示意图。在小面积 $d\sigma$ 中的电子运动方向偏转 θ 后被散射到立体角 $d\Omega$ 中。右图为波动力学中电子散射的图像，散射后球面波在 θ 角方向的振幅为 $f(\theta)$ ，动量转移为 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ，而散射前后的波矢大小不变， $k = k_0 = 1/\lambda$ ，能量也不变。

但核的反冲可以忽略，因此散射电子的能量守恒，仅仅是运动方向发生偏转，即有动量转移，其散射角的分布可用微分散射截面进行描述。弹性散射的处理方法主要有经典和量子两类。按经典力学，其微分散射截面就是 Rutherford 截面，

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = \frac{Z^2 e^4}{4E^2 (1 - \cos \theta + 2\zeta)^2}, \quad (1.5.1.2-1)$$

其中， Z 为原子量即质子数， θ 是散射角（图 1.5.1.2-1）。参数 ζ 描述核外电子云对 Coulomb 势的屏蔽效应，否则向前散射（ $\theta = 0$ ）的截面是发散的。即完整的相互作用势能可写成 Coulomb 屏蔽势的形式：

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \approx -\frac{Ze^2}{r} e^{-ar}. \quad (1.5.1.2-2)$$

在非相对性量子力学中，需要计算散射波函数

$$\psi(r) = \psi_0 \left[e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (1.5.1.2-3)$$

中的散射振幅 $f(\theta)$ ，它与微分散射截面的关系为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B = |f(\theta)|^2, \quad (1.5.1.2-4)$$

在 Born 近似（高能快电子近似）下，将势能（1.5.1.2-2）代入散射振幅公式，

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.5.1.2-5)$$

其中动量转移为 $q = 2k \sin(\theta/2)$ ，可以验证上式导出的就是 Rutherford 公式。在模拟中采用 Rutherford 公式的好处是由其解析性，因此可以进行直接抽样。缺点是近似程度差，特别是对于重原子和小于数 keV 的低能范围区内，Born 近似已不再成立，不能应用。

严格准确的截面应该由相对论性的波动方程 - Dirac 方程导出，N.F. Mott (他因非晶态无序体系的电子结构研究获得 1977 年 Nobel 物理学奖) 于 1929 年首先得到其解的数学表达式，称为 Mott 截面。与非相对性情形不同的是，这时我们必须考虑到电子的自旋，因此对应自旋取向的不同方向，散射波函数为

$$\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \psi_0 \begin{pmatrix} e^{ik_0 r} + f(\theta) e^{ikr}/r \\ g(\theta) e^{ikr}/r \end{pmatrix}. \quad (1.5.1.2-6)$$

其中的 $g(\theta)$ 为自旋反转振幅，它与微分截面的关系为，

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2. \quad (1.5.1.2-7)$$

用分波法可以得到振幅的表示式为

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} \left[(l+1) (e^{i2\delta_l^+} - 1) + l (e^{i2\delta_l^-} - 1) \right] P_l(\cos\theta) \\ g(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=1}^{\infty} \left(-e^{i2\delta_l^+} + e^{i2\delta_l^-} \right) P_l^1(\cos\theta) \end{aligned}, \quad (1.5.1.2-7)$$

其中 $P_l(\cos\theta)$ 和 $P_l^1(\cos\theta)$ 是 Legendre 函数和一阶联立 Legendre 函数，对应自旋取向的相移 δ^\pm 由中心势场中 Dirac 方程的径向解得到。此时，将屏蔽 Coulomb 势写成几个 (1.5.1.2-2) 项的和，

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \sum_i a_i e^{-b_i r}, \quad (1.5.1.2-8)$$

其中各项的系数可以通过拟合 Hartree-Fock-Slater 原子波函数或重原子的 Tomas-Fermi 模型得到。具体计算细节在此不作叙述，我们仅讨论其结果。

Mott 截面与 Rutherford 截面在数 10keV 能量以上几乎一样，低能下的差异主要在于，Rutherford 截面是随角度平滑变化的，而 Mott 微分截面中在特定的大散射角度处有极大值分布。可以认为它们是由许多散射分波干涉的结果，这是一个相对论性量子力学效应，而电子在原子蒸气中的散射实验测量结果与计算得到的 Mott 截面几乎完全一致。该效应只是对于低速电子才显著，这里的相对论效应不是通过 Lorentz 因子表现的，而是由于低速下电子围绕势场中心有较大的偏转，即有大的角动量，因此自旋 - 轨道耦合能量项有较大的贡献。

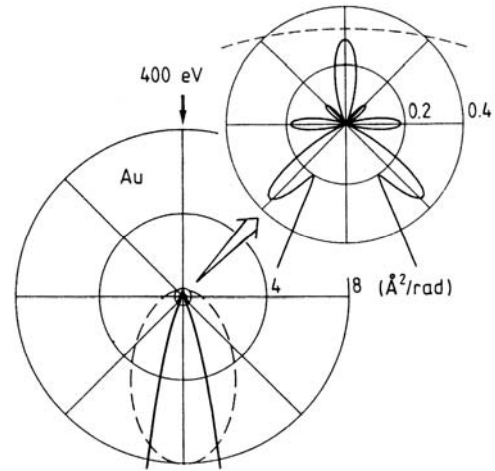


图 1.5.1.2-2 Mott 弹性散射微分截面 (实线) 与屏蔽 Rutherford 公式 (虚线) 的比较。

模拟中采用 Mott 微分截面时是以数值表的形式。把微分截面对角度进行积分可以得到电子-原子的弹性散射总截面,

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^\pi (d\sigma/d\Omega) \sin\theta d\theta. \quad (1.5.1.2-9)$$

由此可以得到电子在材料中的弹性散射平均自由程,

$$\lambda_{el} = 1/N\sigma_{el}, \quad (1.5.1.2-10)$$

这里的 $N = N_A \rho / A$ 是单位体积中的原子数, N_A 是 Avogadro 常数, ρ 是质量密度, A 是原子量。

1.5.1.3 Bethe 阻止本领

电子在物质中与原子的电子云发生碰撞, 造成散射电子的能量损失。原子电子因而获得能量形成电子态的激发, 这个激发过程是相当复杂的。H. Bethe (他因核反应理论以及恒星能量源的发现于 1967 年获 Nobel 物理学奖) 发展出了一套描述原子激发态的理论, 尽管这个理论相当简练, 忽略了许多细节, 但抓住了本质, 其中引入的概念仍是现代理论的基础。

Bethe 将原子的 $|n\rangle$ 电子态视为谐振子, 振子能量 $\hbar\omega_n$ 即为该壳层内的电子结合能。散射电子的状态由能量损失 $\hbar\omega$ 和动量转移 $\hbar q$ 确定, 因此需要决定关于 ω 和 q 的双重微分散射截面。考虑原子从基态 $|0\rangle$ 到多个激发态 $|n\rangle$ 之间的跃迁, 该微分截面为

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{dq d\omega} = \frac{4\pi e^2}{a_0 q^3} \frac{1}{E} \sum_n |F_{n0}(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}), \quad (1.5.1.3-1)$$

其中的 F 称为非弹性散射因子,

$$F_{n0}(\mathbf{q}) = \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | 0 \rangle. \quad (1.5.1.3-2)$$

其它相关的物理量还有: 微分振子强度,

$$\frac{df(\mathbf{q}, \omega)}{d\omega} = \sum_n f_{n0}(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_{n0}) = \frac{\hbar\omega}{(\hbar q)^2 / 2m} \sum_n |F_{n0}(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}), \quad (1.5.1.3-3)$$

其中的 $f_{n0}(\mathbf{q})$ 称为一般振子强度。因此, 知道了原子波函数原则上可以计算出振子强度和微分截面。将微分截面对 ω 和 q 积分, 并区别每一个离散电子能级到真空能级的跃迁, 在 $q \rightarrow 0$ 的极限下, 可以近似得到电离截面 σ_n , 将其乘以散射电子用于电离原子的能量损失值 $\hbar\omega_n$ 以及物质的原子数密度后, 得到单位距离上电子的能量损失值,

$$\left(-\frac{dE}{ds} \right)_{\text{Bethe}} = N \sum_n \int \hbar\omega_n d\sigma_n = \frac{2\pi e^4 N Z}{E} \ln \left(\frac{1.166E}{I} \right), \quad (1.5.1.3-4)$$

该式称为 Bethe 阻止本领, 也可以从直线入射电子与圆轨道上以频率 ω_n 运动电子进行碰撞的经典力学得到, 其中的 I 为平均电离能, 仅与原子量的大小有关。

Bethe 阻止本领描述了非弹性散射的电子能量损失的整体贡献，而不去仔细辨别其中的细节。采用该式作为非弹性散射的基本公式的优点在于其简便性，在高能区间（10keV 以上）非常准确（需对上式作相对论性修正），这样使得模拟计算非常迅速，因此是早期 Monte Carlo 模拟中的所采用的最初模型，历史上对 Monte Carlo 模拟技术的发展起了很大作用。

1.5.1.4 内壳层电离

固体中原子的内壳层电离是非弹性散射的一个重要机制，尽管它发生的几率不太高，即电离截面较其它机制的截面要小几个数量级（图 1.5.1.4-1），但因其能量损失值非常大，是内壳层结合能的量级，故对电子的阻止本领的贡献来说，它与其它非弹性散射机制的差别不是那么大（图 1.5.1.4-2）。而我们只能对轻元素的内壳层严格地计算出振子强度，实用上较多采用由电离截面实验值所拟合出的经验曲线，这样的曲线仅是电子能量与内壳层结合能之比（过压比）的函数， $\sigma_n = \sigma_n(E/E_n)$ ，一般只对 K 和 L 壳层适用。如果要在 Monte Carlo 模拟中直接模

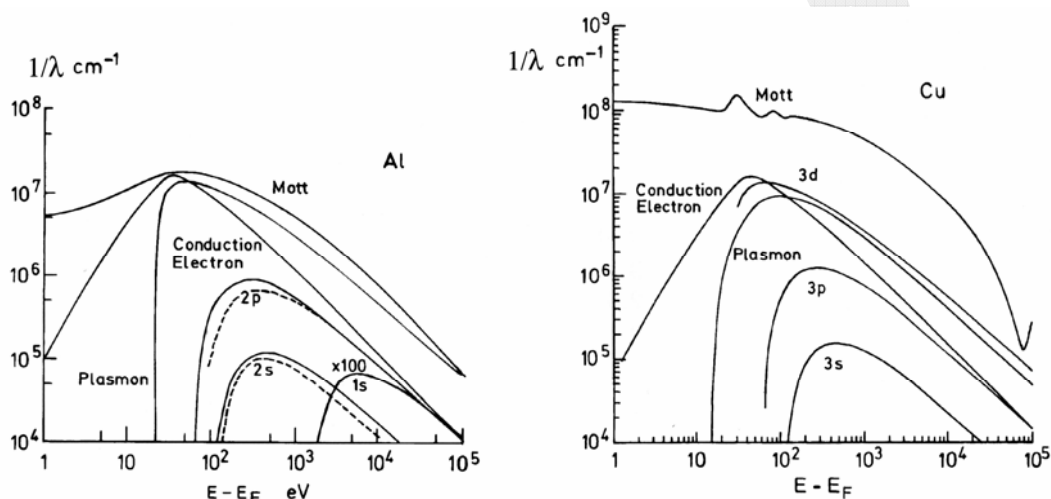


图 1.5.1.4-1 各种散射机制对应的平均自由程的倒数（即散射截面）随电子能量变化的关系。

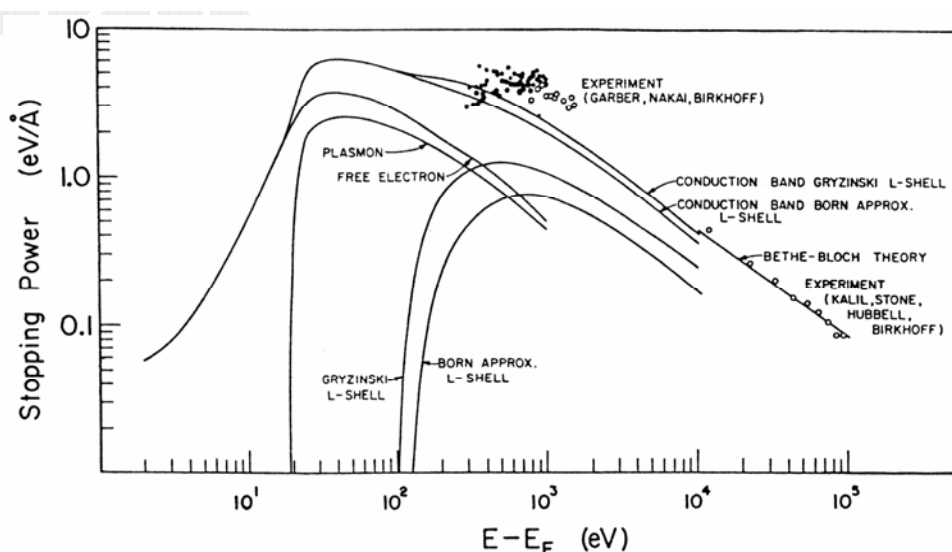


图 1.5.1.4-2 各种非弹性散射机制对应的阻止本领随电子能量变化的关系。

拟原子的电离过程, 则不仅需要知道电离截面, 还需要知道能量损失的微分截面 $d\sigma_n/d\Delta E$ 。唯一的一个普适公式是 Gryzinski 由经典粒子二体碰撞理论导出的。其微分截面是

$$\frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} = \pi e^4 z_n \frac{1}{(\Delta E)^3} \frac{E_n}{E} \left(\frac{E}{E+E_n} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{E_n/(E_n+\Delta E)} \times \left[\frac{\Delta E}{E_n} \left(1 - \frac{E_n}{E} \right) + \frac{4}{3} \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E-\Delta E}{E_n}} \right) \right], \quad (1.5.1.4-1)$$

其中 z_n 是结合能为 E_n 壳层的电子数。将其乘以固体的原子数密度, 并积分后可得固体中该壳层的总电离截面,

$$N\sigma_n = N \int_{E_n}^E \frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} d(\Delta E) = \pi e^4 N z_n \frac{1}{E^2} \frac{E_n}{E} \left(\frac{E-E_n}{E+E_n} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{E_n}{2E} \right) \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E}{E_n} - 1} \right) \right]. \quad (1.5.1.4-2)$$

此式显示, 只有当电子的能量高于结合能时 ($E > E_n$), 才可能有内壳层电离, 而能量损失的区间是, $E_n < \Delta E < E$ 。内壳层电离的阻止本领是

$$\left(-\frac{dE}{ds} \right)_n = N \int_{E_n}^E (\Delta E) \frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} d(\Delta E) = \pi e^4 N z_n \frac{1}{E} \left(\frac{E-E_n}{E+E_n} \right)^{3/2} \left[\ln \left(\frac{E}{E_n} \right) + \frac{4}{3} \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E}{E_n} - 1} \right) \right]. \quad (1.5.1.4-3)$$

1.5.1.5 等离子体激元

在固体中, 原子受到周围其它原子势场的影响, 电子波函数可能发生交叠, 导致电子态能级的扰动。特别是外壳层的电子将脱离原子的束缚, 成为固体中共有的价电子, 原来的离散能级组成连续分布的能带结构, 所有价电子填充该分布直到一个最大值 Fermi 能。对于近完全自由的价带电子和导带电子, 它们可以在正离子实的背景上形成电荷密度的一种集体振荡, 其波动频率或量子能量 $\hbar\omega_p$ 有确切的值, 它与价电子密度有关:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}, \quad (1.5.1.5-1)$$

其中 N 为价电子密度。因为它是正负

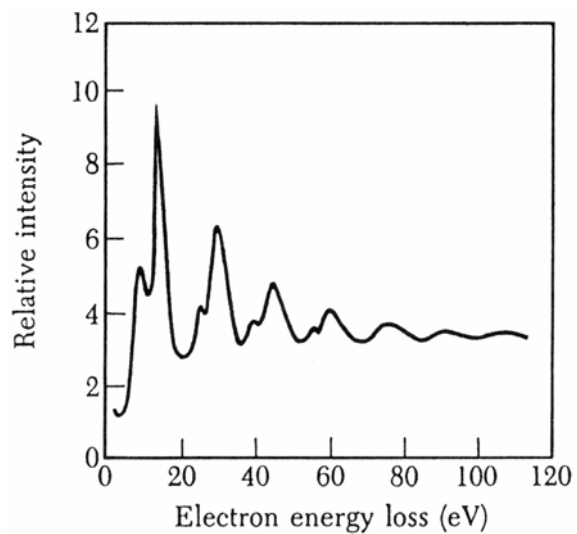


图 1.5.1.5-1 实验测定的由 Al 表面反射的电子能量损失谱。强峰是等离子体激元的体模式, 强峰低能侧相伴的是表面模式, 多个峰为电子多次激发等离子体激元后的多次散射效应。

电荷组成的等离子体的固体对应，其能量量子（约为 $5 - 30\text{eV}$ ）称为等离子体激元（plasmon）。入射到固体中的电子，只要能量高于 $\hbar\omega_p$ ，就可以激发离子体激元震荡（图 1.5.1.5-1）。

对于 Fermi 球中的价电子，还有一种激发机制，即电子 - 空穴对的产生。这是 Fermi 能量之下的单独电子激发，从而在填满的 Fermi 球中留下一个正电荷空穴。等离子体激元和电子 - 空穴对激发是电子在近自由电子金属材料中能量损失的重要机制，虽然每次散射时电子的能量损失值较小，但其散射截面相当大。Lindhard 首先由电磁理论推导出电子态的激发截面，它是以介电函数 $\varepsilon(q, \omega)$ 的形式给出的，其后的多体量子理论也得到完全相同的结果。

1.5.1.6 介电函数模型

根据多体量子理论，介电函数 $\varepsilon(q, \omega)$ 描述了由大量相互作用电子构成的介质对于一个外电荷的电场扰动所产生的响应。响应的物理本质是相互作用电子体系的电子态激发，所需的能量由外电荷提供，因此入射电子发生能量损失。介电函数是一复函数，其虚部就描写了电子的能量衰减，非弹性散射双重微分截面是，

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d(\hbar\omega)dq} = \frac{1}{\pi a_0 E} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \frac{1}{q} \quad (1.5.1.6-1)$$

其中， $\text{Im}\{-1/\varepsilon(q, \omega)\}$ 称为能量损失函数，波矢 q 是动量转移，对应于电子散射角度，频率 ω 描述能量损失。因此，如何求得介电函数或能量损失函数是正确描述非弹性散射的关键。

准确的 Lindhard 介电函数既包含了离子体激元也描述了电子 - 空穴对，由于其数学表示式相当复杂，这里不再给出其具体形式，图 1.5.1.6-1 显示一个无衰减等离子体激元色散曲线以及 (q, ω) 平面上的单电子激发区域。

另外一个较为简单的介电函数模型是近自由电子气的 Drude 模型，它来自于

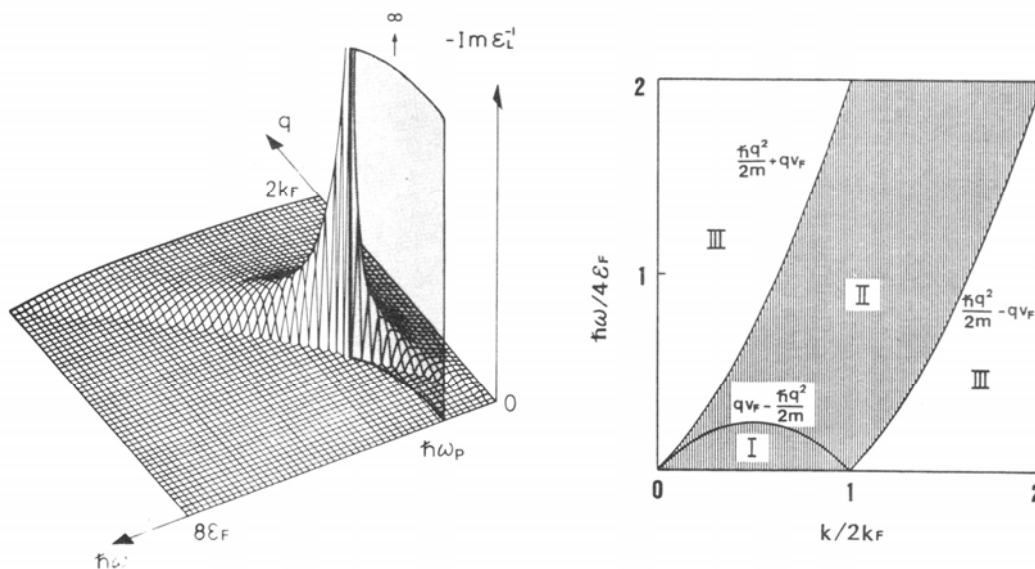


图 1.5.1.6-1 由 Lindhard 介电函数得到的能量损失函数（左），趋于无穷大的曲面对应等离子体激元的色散。右图阴影区为单电子激发区域。

光吸收和色散的 Lorentz 经典理论。该理论中，将束缚于原子核的电子云看成是有阻尼损耗的谐振子，电子的经典运动方程为

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + m\omega_0^2\mathbf{r} = -e\mathbf{E}', \quad (1.5.1.6-2)$$

式中的 \mathbf{E}' 是局域电场， $m\gamma\dot{\mathbf{r}}$ 是耗散项，表示能量损失，而 $m\omega_0^2\mathbf{r}$ 是谐振子的 Hooke 恢复力。将局域电场认为是以 $e^{-i\omega t}$ 的方式随时间而变化的，同样在 \mathbf{r} 中也含有该时间因子，因此上式的解为，

$$\mathbf{r} = -\frac{e\mathbf{E}'/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (1.5.1.6-3)$$

诱导偶极矩为

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = \frac{e^2\mathbf{E}'/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \equiv \alpha(\omega)\mathbf{E}'. \quad (1.5.1.6-4)$$

式中 $\alpha(\omega)$ 为单个原子电子云的极化率。如果单位体积内有 N 个原子，则宏观极化 \mathbf{P} 与极化率 $\chi(\omega)$ 的关系为

$$\mathbf{P} = N\langle\mathbf{p}\rangle = N\alpha(\omega)\langle\mathbf{E}'\rangle \equiv \chi(\omega)\mathbf{E}. \quad (1.5.1.6-5)$$

局域电场的平均值 $\langle\mathbf{E}'\rangle$ 一般不等于宏观电场 \mathbf{E} ，因为平均是对原子的局域区域取的。对于近自由电子金属来说，价电子是非束缚的，其电子云分布在整个固体内，它们感受到的平均电场即是宏观电场。但对这些价电子，我们仍用上述的有损耗的谐振子模型进行处理。因此得，

$$\chi(\omega) = N\alpha(\omega) = \frac{Ne^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (1.5.1.6-6)$$

现在以原子极化率定义介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 。因为电位移矢量为

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \equiv \varepsilon(\omega)\mathbf{E}, \quad (1.5.1.6-7)$$

将 (1.5.1.6-5) 和 (1.5.1.6-6) 代入后即得

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (1.5.1.6-8)$$

根据等离子体激元频率 (1.5.1.5-1) 式，其实部和虚部分别为 (图 1.5.1.6-2)，

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad (1.5.1.6-9)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (1.5.1.6-10)$$

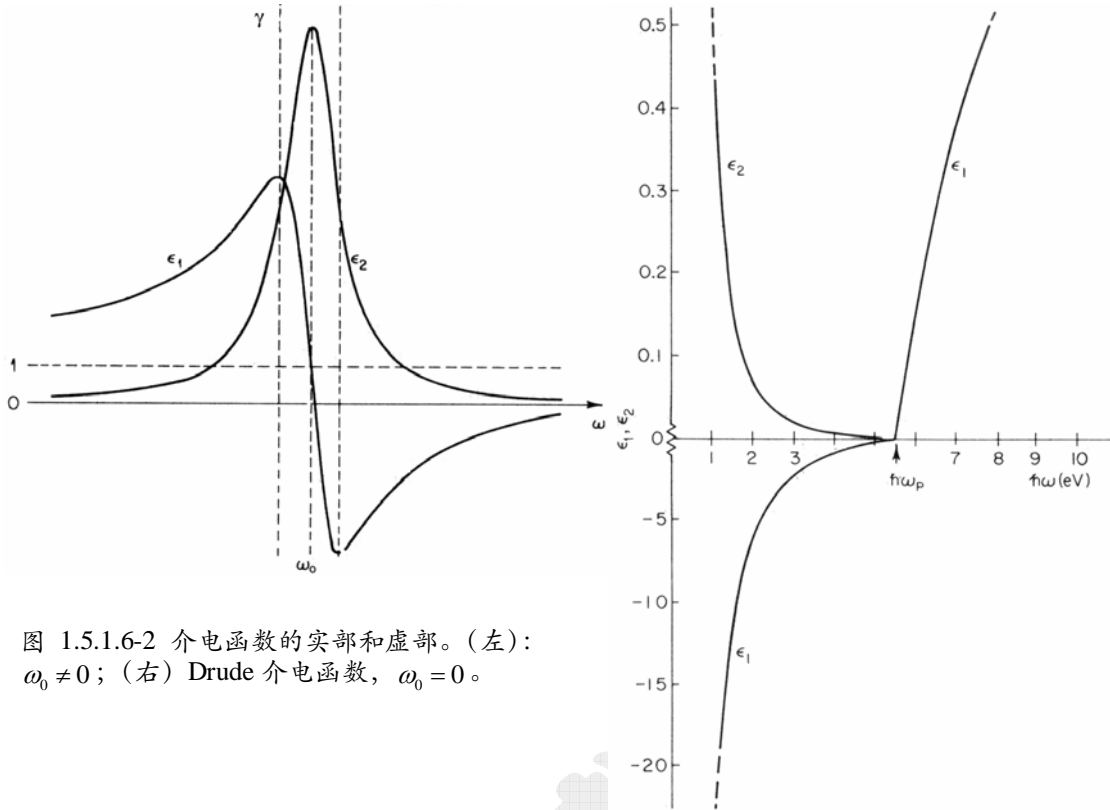


图 1.5.1.6-2 介电函数的实部和虚部。(左): $\omega_0 \neq 0$; (右) Drude 介电函数, $\omega_0 = 0$ 。

$\omega_0 \neq 0$ 的模型适用于绝缘体, 对于自由电子金属的 Drude 介电函数(图 1.5.1.6-2)就是在 (1.5.1.6-8) 式中取 $\omega_0 = 0$:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.5.1.6-11)$$

由此得到的能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$ 在 $\omega = \omega_p$ 处有一 Lorentz 型峰值分布, 因此可以说, Drude 介电函数是描述等离子体激元激发和相应的能量损失的最简单模型。

但这些理论模型仍然是简化和理想的模型。实际固体中的电子态激发是相当复杂的过程, 其中包含能带间跃迁、带内跃迁、非理想等离子体激元、单电子激发、内壳层电离等等, 这些过程很难用单一的介电函数理论加以统一的描述。但是, 利用实验数据却可以作出这样的描述, 利用包括同步辐射在内的各种光学测量手段以及电子谱学已经可以能够提供材料在各个光学波段内的复折射率函数 $\tilde{n} = n(\omega) + ik(\omega)$, 它与介电常数 $\epsilon(\omega)$ 的关系为

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk, \quad (1.5.1.6-12)$$

由此我们可以得到 $\hbar\omega$ 从低能的声子激发、等离子体激元激发, 到中能带间跃迁, 直到甚高能下的内壳层激发在内的整个能量损失谱。如图 1.5.1.6-3 所示是银的光学能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$, 它有极为尖锐的体等离子体激元峰(但由于电子间的相互作用, 峰位与 (1.5.1.5-1) 式相差甚远), 在中能区有复杂结构分布的带间跃迁分布, 高能处有电离边。因此在计算模拟中更为恰当的是采用介电函