

[作业]: 计算 2 维正方格子中 GSAW 的指数值, 并定性地加以讨论。

1.4.3 高分子结构

1.4.3.1 高分子链

现在我们说明 SAW 模型如何应用到高分子形态构造的研究中的。有机玻璃等高分子或高聚物材料是由长链状有机分子组成的网络非晶态固体。高聚物分子或高分子是有相当大数目(约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级)的单体单元或称链节经化学键结合而成的。以聚苯乙烯为例, 链节是苯乙烯 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ (图 1.4.3.1-1)。完全伸展开的高分子大体上像一条细长的线, 长约有几个微米, 但粗细只有几个埃。

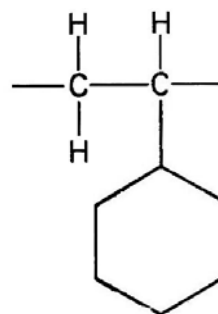


图 1.4.3.1-1 苯乙烯链节。

高分子的形态多种多样(图 1.4.3.1-2), 通常条件下合成的高分子多为线性长链状, 若线性高分子的两个末端的分子联接则可形成环形聚合物分子, 现在已经可以制备分子量达几十万的环形聚苯乙烯。环形分子可以像扣环一样彼此一个接一个套接在一起, 一线性高分子链还可以穿过许多大环形分子形成分子项链。对于有三个以上官能度的单体, 高分子还可以通过侧链分支形成支化高分子: 如果不同长度的侧链是无规分布的, 称为树状高分子; 一些线性链通过三官能的支化点沿一条主链以较短间隔排列生成的高分子称为梳形高分子; 若从一个公共的核上伸展出多个支链或臂的话则称为星型高分子, 已经合成出具有 128 个臂的星型高分子; 若臂是等长的, 且臂的末端带有多官能度的星型高分子还可以再加其它的单体, 则可以形成多级的树枝链, 但由于树枝链最外壳中的空间限制, 不可能生成非常大的级数下的树枝链。

平面示意图还不能反映高分子在 3 维空间中的立体构象。单体之间联接时有一定的键角, 在空间中可取几种方向。但在超过几个键长的尺度后, 高分子链将

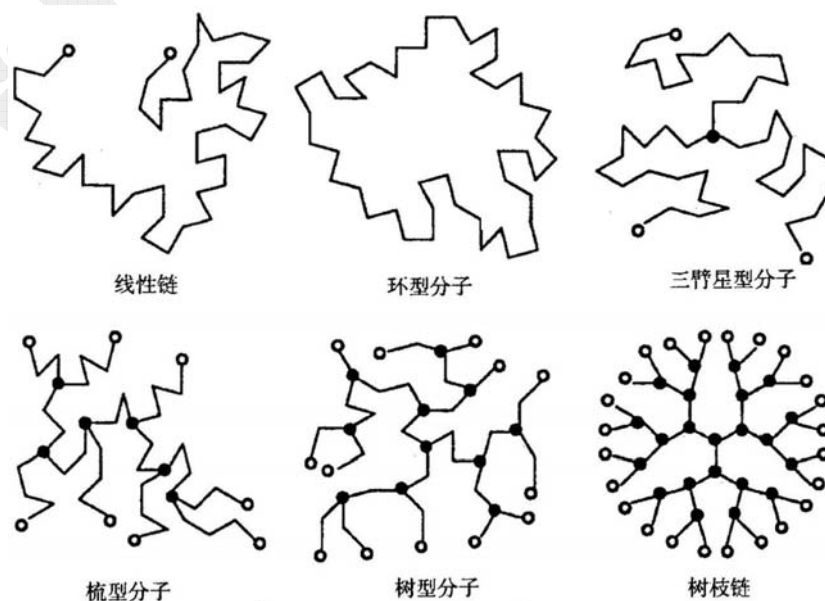


图 1.4.3.1-2 各种高聚物分子二维连接示意图, 其中实心点为三官能度支化点, 空心点为末端基团。

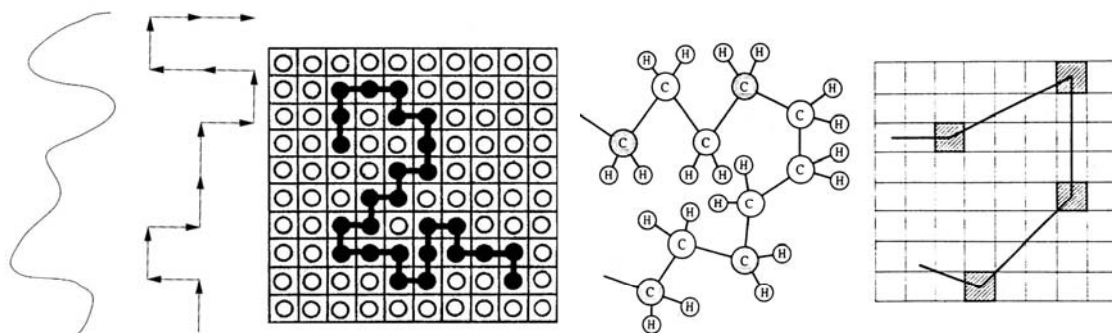


图1.4.3.1-3 溶液中的高分子链模型。左图为一真实的高分子链可能构型；中图为对应的正方格子上的随机行走；右图为 Flory- Huggins 格子模型，其中黑圈为链节，白圈为溶剂分子。

图1.4.3.1-4 高分子链的键涨落模型。左图中高分子链的3个键被单个有效键所取代。

明显软化，即它的方向在沿着 N 个链段的总长度上可以作急剧的改变。我们这里只考虑线性高分子链。Flory (Flory 由于在巨分子的物理化学性质方面的理论和实验研究获得1974年 Nobel 化学奖) 和 Huggins 借鉴了金属的晶格模型，分别独立提出了适用于不可压缩高分子混合物体系的统计热力学模型。由图1.4.3.1-3 可以看出，该格子理论正是基于上面的自规避随机行走模型。图1.4.3.1-4是聚乙烯的键涨落模型，每个格点中的链节是进行粗粒平均后的有效链节，这仍是一个自规避随机行走的模型。

1.4.3.2 径向分布函数

对于随机行走问题，我们最关心的是行走前后的净距离或首末端距长度 r ，将它的方均根值记为 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = r_{rms}$ 。已知对于 RW 模型，(1.4.1.3-1) 式中的标度指数律 $r_{rms} = lN^{1/2}$ 对于空间维数 $d = 1, 2, 3, \dots$ 均成立。在无偏压情况下，我们可将矢量 \mathbf{r} 认为是各向同性的。(1.4.1.4-6) 式可改写成三维空间中的 Gauss 型概率密度分布函数

$$p(r) = A \exp(-Br^2), \quad A = (2\pi/3)^{-3/2} r_{rms}^{-3}, \quad B = (3/2) r_{rms}^{-2}, \quad (1.4.3.2-1)$$

因此，在 $r \rightarrow r + dr$ 球壳层中净距离的分布是 $4\pi r^2 p(r) dr$ ，由此我们定义径向分布函数， $RDF(r) = 4\pi r^2 p(r)$ ，它的峰值是在 $\sqrt{2/3} r_{rms}$ 处 (图1.4.3.2-1)。

固体物理中，径向分布函数的物理直观意义是：以一个原子为原点，它的径向上其它周围原子的分布概率 (图1.4.3.2-2)。如果把 $p(r)$ 乘以平均原子密度的话则得到近邻原子分布密度， $\rho(r) = \rho_0 p(r)$ 。例如，对于完全无序的气体来说，径向分布函数

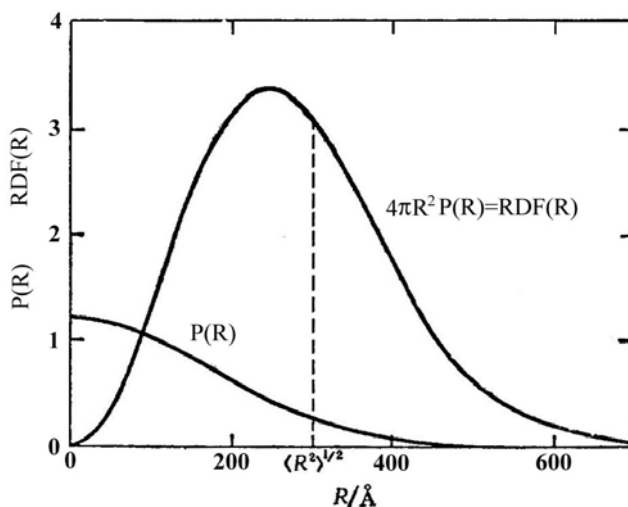


图 1.4.3.2-1 Gauss 型分布下的径向分布函数。

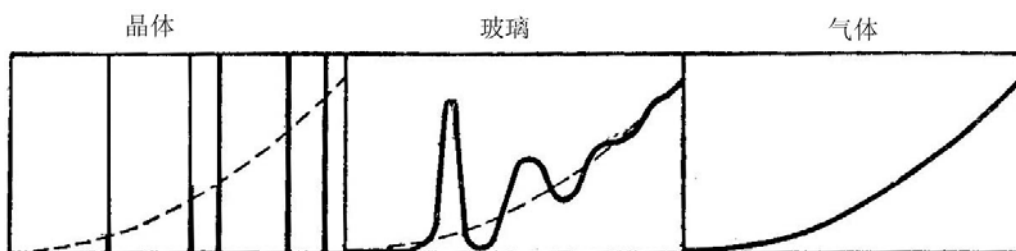


图 1.4.3.2-2 晶体、非晶体和气体原子的径向分布函数。

$RDF = 4\pi r^2 \rho_0$ 为抛物线型。在固体材料的研究中，为了突出峰值强度，经常将径向分布函数重新定义为减去该本底分布后的值，即： $RDF(r) = 4\pi r^2 (\rho - \rho_0)$ 。对于原子完全规则排列的晶体，其近邻和次近邻等原子数密度是确定的，即

$RDF = 4\pi r^2 \sum_i a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ 。而对于非晶态固体，径向分布函数介于这两者之间，它的曲线是在抛物线趋势上附加了反映原子排列近程有序的小峰。与此比较可以看到，随机行走情况下，粒子行走后离它初始位置的位移有一较宽范围的峰分布，并且只有一个峰。

在 d 维空间中随机行走时， d 个方向上的每一维都有 (1.4.1.4-6) 式。所以将 (1.4.3.2-1) 式重新改写成一般表达式

$$p_d(r) = A_d \exp(-B_d r^2), \quad A_d = c_d r_{rms}^{-d}, \quad B_d = (d/2) r_{rms}^{-2}, \quad (1.4.3.2-2)$$

其中的 c_d 是常数，由 $p_d(\mathbf{r})$ 积分的归一化条件（即 $\int_0^\infty RDF_d(r) dr = 1$ ）决定。而求径向分布函数时用 $S_d r^{d-1}$ 代替 $4\pi r^2$ ，其中 S_d 是 d 维单位球表面积： $S_1 = 2$ ， $S_2 = 2\pi$ ， $S_3 = 4\pi$ ， $S_4 = 2\pi^2$ ，将这些常数合并并在归一化常数 C_d 中，得

$$RDF_d(r) = C_d r^{d-1} \exp(-dr^2/2l^2 N). \quad (1.4.3.2-3)$$

1.4.3.3 Flory-Fisher 平均场理论

SAW 模型主要应用于计算高分子的物理构型问题。作为该问题的主要理论基础，这里我们将首先讨论一个简单而成功的关于高分子线团的 Flory-Fisher 平均场理论。Flory 首先在1949年推导出3维下的指数，然后 Fisher 在1969年将推导改为清楚的平均场理论。在这个模型中，处于良溶剂中的每一高分子无规线团被想象成是由 N 个链段组成的云团，高分子线团之间可以认为是无相互作用的，问题主要是如何处理以不规则几何面貌出现的链段间的相互作用。

方法是，首先将链段的空间分布看成是按照光滑的 Gauss 型概率函数分布在质心周围的，然后应用配分函数求解最佳构型，其中高分子线团的半径 $R (= r_{rms})$ 为唯一用来描述位形的变量。待解的问题是， R 在不同的空间维数下随高分子的链长 N （或质量）增加的指数关系。

设 N 个链段以恒定密度 $\sim N/R^d$ 分布在半径为 R 的球体内，由于每个链段与其它链段相遇的机会与该链段处的密度成正比，其相互排斥的概率为 $\propto N/R^d$ ，总排斥能 $U = U_0 N^2/R^d$ ， N 个链段的配分函数（参见 §2.1）为

$$Z(R) = RDF_d(R) \langle \exp(-\beta U) \rangle, \quad (1.4.3.3-1)$$

其中的第一项描述了随机行走的理想 Gauss 链的系综平均, 而第二项中的尖括号平均表示对所有每段长度为 R 的组态平均, $\beta = (k_B T)^{-1}$ 。可得

$$Z(R) = C_d R^{d-1} \exp(-dR^2/2l^2 N) \exp(-U_0 N^2/R^d k_B T). \quad (1.4.3.3-2)$$

统计力学中, 自由能 $F = -k_B T \ln Z$ 的最小值或配分函数的最大值对应于最可几位形, 即最佳 R 值。由于上式中最后的排斥动能项, $Z(R)$ 取极大时的 R 值要大于理想 RW 模型中的 r_{rms} :

$$\frac{R^2}{l^2 N} = \frac{U_0}{k_B T} \frac{N^2}{R^d} + \frac{d-1}{d}. \quad (1.4.3.3-3)$$

设上式的解为 $R \sim N^\nu$, R 随 N 的增长趋于无穷大。当 $\nu \geq 1/2$ 时, 右边第二项对于大 N 可以忽略, 则

$$\frac{R^2}{l^2 N} = \frac{U_0}{k_B T} \frac{N^2}{R^d}, \quad (1.4.3.3-4)$$

从而得到:

$$R = (l^2 U_0 / k_B T)^{1/(d+2)} N^{3/(d+2)}. \quad (1.4.3.3-5)$$

当 $d \leq 4$ 时, $\nu \geq 1/2$ 的条件满足, 因此我们得到平均场理论下的指数律

$$\nu_d = 3/(d+2). \quad (1.4.3.3-6)$$

上式是一个简洁漂亮的结果, 与数值结果 (1.4.2.2-4) 式非常吻合。对于线状柔性高分子在良溶剂中的情形, 用中子散射法测定出的均方根回转半径 (正比于均方根末端距) 随聚合物分子量 (正比于长度) 变化的指数关系 (图 1.4.3.3-1) 验证了 3 维下的指数约为 0.6。

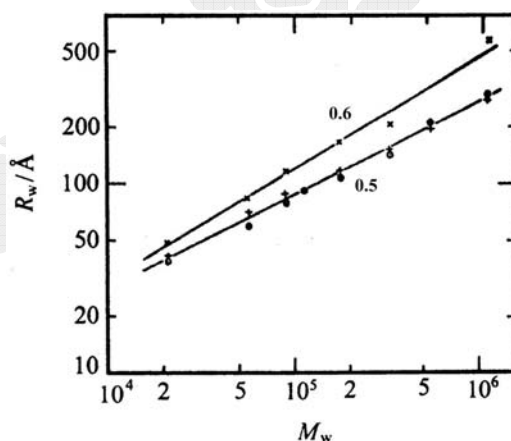


图 1.4.3.3-1 氟化聚苯乙烯的回转半径与分子量的关系。叉号为在良溶剂(CS_2)中; 加号为在 θ 溶剂中(环己烷); 圆圈为在 PS 基体中。

1.4.3.4 边缘维数

显然, 在 Flory 理论中自排斥效应是通过 (1.4.3.3-1) 式中的第二项引进的。排斥能维象地描述了链段之间的相互作用, 从而倾向于支持较为松散的线团, 即比紧密收缩的线团要更为扩展一些, 扩展的程度通过指数 ν 反映。设排斥能 $U_0 = 0$, 则 (1.4.3.3-3) 式退回到理想的无规随机行走结果, $\nu = 1/2$ 。

上面推导出的指数关系 (1.4.3.3-6) 式显示, 自规避行走的排斥效应随空间维数的增加而减弱。对于 $d=1$, $\nu=1$, 由以前的讨论可知, 它是自排斥效应最强的情形。 $d=2$, $\nu=3/4=0.75$, 平面中自相交的可能渠道比一维线的情形要少, 自排斥效应有所减弱。 $d=3$, $\nu=3/5=0.6$, 对应于真实物理世界中所发生的情形 (如溶液中的高分子), 这时自相交的情况要更为少见, 但仍然存在。当

$d=4$, $\nu=1/2$, 退回到理想随机行走 RW 模型下的指数值, 说明自相交已几乎不可能。对于 $d>4$, (1.4.3.3-3) 式中右边第一项不再是随 N 增长的, 因此同样有 $\nu=1/2$ 。因此在 $d\geq 4$ 的高维空间下, 自规避行走与无限制的随机行走之间已无任何差别, $d^*=4$ 为自规避行走的边缘维数 (marginal dimensionality)。边缘维数 d^* 用于标识从复杂的行为 ($d<d^*$) 向简单的行为 ($d>d^*$) 的转变。临界指数和边缘维数都是相变理论中的重要概念。

1.4.3.5 有机玻璃

当高分子聚合物形成非晶态固体时, 其结构不具备长程序, 用一般的结构分析实验方法得不到多少信息, 因此目前对结构的表征和理论解释仍处于定性的水平, 是高聚物结构研究的活跃领域。对于非晶态高聚物链的分子间排列的空间构象问题已经提出了不同的理论模型, 如 Flory 的无规线团模型、链束和链球模型、塌球模型、曲棍模型等。

在无规线团模型中, 每条单独的链是一个类似于由 3 维随机行走所描述的构型, 而这些无规线团彼此之间充分交织在一起, 由相互贯穿的无规线团组成了有机玻璃 (图 1.4.3.5-1)。中子散射实验说明, 每一个线团占据的空间尺度大约为 30nm, 远比伸展开的高分子链长要小, 但又大于紧密缠绕的链球半径。特别是, 实验观测到的指数值是随机行走模型中的 0.5, 有力地支持了

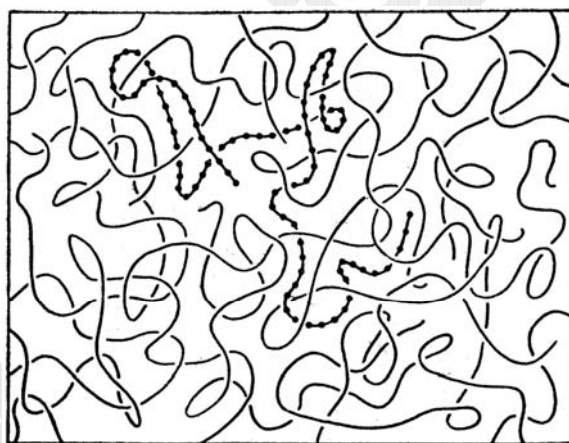


图 1.4.3.5-1 有机玻璃的无规线团模型示意图。

该模型。因此, 宁可用 RW 也不用 SAW 来描述有机玻璃中无规线团的统计性。人们最初难以想像相互缠结的线团能成功地配置在稠密的填充空间内。但由于高聚物形态千变万化的相异性, 事实证明在 3 维空间或更高维空间内进行填充并不是什么困难的问题。

这样, 对于有机玻璃, 自规避模型不再成立了, 但似乎这又与高分子链不能自相交是矛盾的。尽管 Flory 早就对无规线团的行为作了预言, 但 de Gennes 曾评论道: “科学界对此的理解却是相当的慢”。这里我们将定性地对此加以说明。在高聚物固体内, 当分子链扩张而超过它的固有随机行走尺度时, 由于空间其他地方到处都是链段, 所以分子链的自排斥效应形成扩张时无法避免链段与链段间的相互作用, 因此也并不会像在良溶剂中那样可以降低总排斥能。如果分子链扩张, 它可以减少该分子链内部自身链段之间的相互作用, 但同时将增加与其它分子链的链段间的相互作用。或者按照平均场理论, 可以这样来理解: 在溶液中的分子链段, 其密度极大值位于线团中心, 离中心越远密度越小, 因此排斥势能的梯度方向沿径向向外, 构成一个向外的使线团溶胀的力。势能的最后作用被构型

作用所平衡, 构型作用随径向增大而减小, 相当于构型熵的减小。但在非晶稠密高聚物内, 密度是均匀的, 因此没有势能梯度作用在分子链上, 分子链的构型分布与理想的随机行走定出的分布也就没有什么差异。但这并非是否定排斥势能, 实际上此时的排斥势要比良溶剂中作用在分子线团上的排斥势大 2 个数量级。

1.4.3.6 高分子链的模拟

高分子链的模拟有两类, 一种是离散的格子模型 (图 1.4.3.1-3), 一种是连续模型。对于离散的格子上可以用 SAW 抽样一条给定长度的高分子链的各种可能空间构型, 3 维空间中对高分子进行模拟最常用的是立方体和金刚石的四面体结构的格子 (图 1.4.3.6-1)。每一种构型或状态对应于一种能量, 再根据统计力学 (第二章) 即可以求出热力学量的统计平均。而每个态的能量可以用适当的相互作用模型算出, 例如定义能量正比于占据格点相邻对的数目。另外一种变形是考虑有 A 和 B 两种链节, 则要区分三种不同的能量: A - A, A - B, B - B。

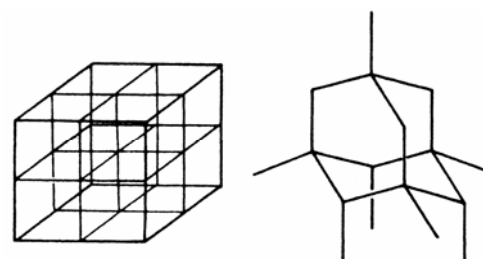


图 1.4.3.6-1 高分子链随机行走点阵模型中使用的立方点阵和金刚石结构点阵。

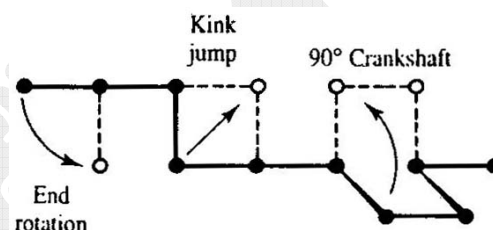


图 1.4.3.6-2 模拟高分子运动可能的几种构型的变化。

上面讨论时认为高分子链是在空间中固定不动的, 但对于处于溶剂中或正在熔化中的高分子链则并非如此, 此时高分子链的构型将随时间改变, 尽管受到周围环境的限制这样的改变程度不会像自由高分子那样任意。原则上这种动力学行为应该用分子动力学方法进行模拟计算, 但是分子动力学受计算量的限制只能模拟较小分子量的链。当简化溶剂分子与链的随机碰撞效果后, 我们可以用 Monte Carlo 方法来代替分子动力学进行模拟。这时, 最简单的模型是认为高分子由一连串珠子联接而成, 并用简化的格子模型。这里的珠子并非指链节, 而是图 1.4.3.1-4 中表示的有效链节。

按照 Verdie-Stockmayer 方法, 串珠的运动是受限制的, 根据以下规则所定义的三种变形元素 (图 1.4.3.6-2) 移动串珠后可形成高分子的新构型: 当串珠的两个连接相互垂直且对角格点上没有串珠时, 可以将联接反转 180 度使串珠移到对角格点上。但串珠位于分子链顶端时, 可以将联接旋转 90 度。对于 3 维格点, 还可以将联接 2 个串珠的 3 个联接平面旋转 90 度, 从平躺翻成直立, 如有两种可能方向时用随机数决定一个方向。待计算的物理量可以是均

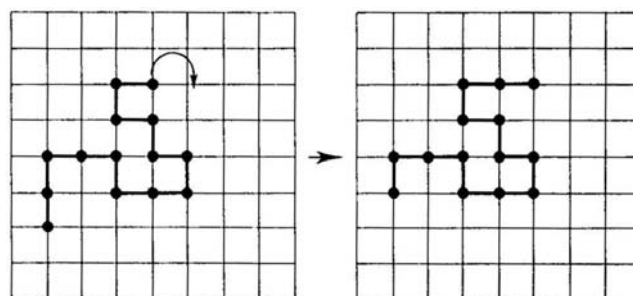


图 1.4.3.6-3 游蛇模型中高分子构型的变化。

方根末端距或均方根回转半径。时间单位是平均每个珠的 Monte Carlo 步数, 在此时间内所有串珠可以位移到其他格点一次。

另外一个常用的模型是游蛇模型。要模拟整个高分子链的运动通常是困难的, 特别是对于紧密堆积的高分子。一种办法是让高分子像蛇一样能够蜿蜒爬行, 按此方式, 随机选取高分子一端头作为蛇头, 然后让它在附近可能占据的格点上爬行一步, 其蛇尾端也要沿蛇身方向移动一步, 然后重复这个过程(图1.4.3.6-3)。

1.4.4 非平衡生长

1.4.4.1 生长模型的概念

生长是指一个对象随时间长大的过程, 这在自然界是屡见不鲜的。下面我们给出几个重要的计算机的生长模型。最早也是最重要的模型起源于研究生物学、胶体和材料科学。在理论问题的研究中人们也在不断发展新的模型, 以期将来这些简单的模型会有重要的应用。由于生长过程非常复杂, 任何模型都不可能全面地概括所有实际生长过程中的因素, 一个模型中只要抓住最基本的因素即可, 这正是我们在上面对高分子构型所做的事情。目前, 生长模型很少有解析严格的数学结果, 基本上是依赖计算机模拟。最简单的生长模型总可以想象为有一个种子, 然后逐步地按一定规则添加粒子, 使之连接成为包含更多粒子的集团或聚集。

生长模型就其模拟的物理系统来说, 可分为两大类。一类是纯粹的局域模型, 它只和周围的环境有关, 例如当一个新粒子加到某一位置时, 它只和近邻或次近邻是否占据有关。非局域模型中, 已形成集团的整体都会对该处的生长概率有影响。无论哪类模型, 最本质的特点是生长与历史有关, 即最终的集团依赖于以前的集团位型, 这意味着某个给定时间的位形与此前的位形有关, 因而它是一种非 Markov 过程。对于这种过程, 不可能像平衡态那样简单地写出配分函数。

生长模型的精确定义应由生长法则来规定, 即使最终产物在几何形状上相似, 但如果生长的法则不同的话, 则是两个不同的模型下的结果。由于生长是随时间演化的, 因此在模型中要明确地规定时间。设在时间 $t=0$ 时已给定了初始位形, 则经过时间间隔 Δt 后首次应用生长规则, 再经过相等的时间间隔后再次应用生长规则, 如此重复。

对于我们在此考虑的几何生长模型, 一般不含有能量或温度等物理因子。几何生长就其生长方式来说, 可分为两类: 一类是聚集模型, 其中许多运动的粒子或集团当运动接触时, 粘结形成一个大集团。另外一类是凝胶模型, 许多生长集团相互连接形成一个网络结构。和自规避行走模型中当步数 $N \rightarrow \infty$ 时的临界指数类似, 对于生长模型, 当生长步数达到很大时也用一个重要的临界指数来刻画集团的几何性质, 这就是分形维数。实际上, 随机行走中的临界指数与分形维数是相关的。这里我们主要强调如何用 Monte Carlo 方法来模拟生长过程以及得到的生长形态, 对与生长相关的分形和多重分形不作具体讨论。研究非平衡条件下的生长对于理解自然界中的某些特殊的结晶过程非常重要。

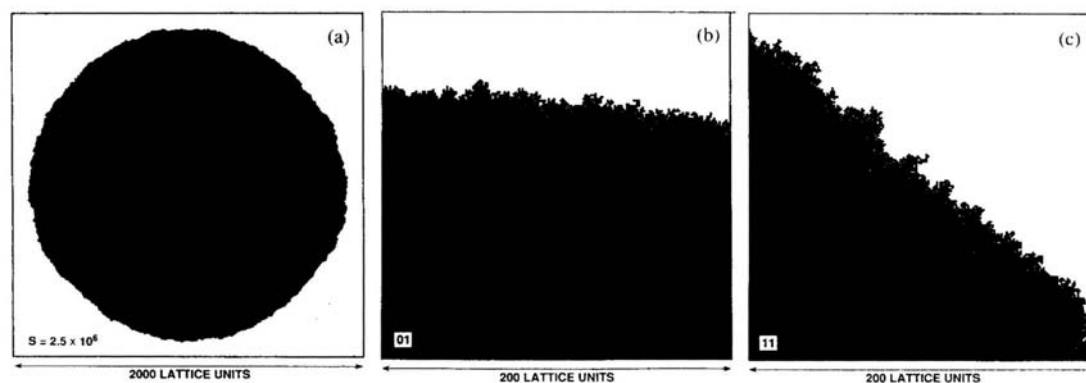


图 1.4.4.2-1 正方格子上生长的含 2.5×10^6 格点的 Eden 集团图形。左图是整个集团，中图是(01)方向，右图是(11)方向。



图 1.4.4.2-2 在硬琼脂上生长的大肠杆菌菌落形成同心圆环。环状显示了周期性的化学活动，蓝色表示一种酶的代谢产物。

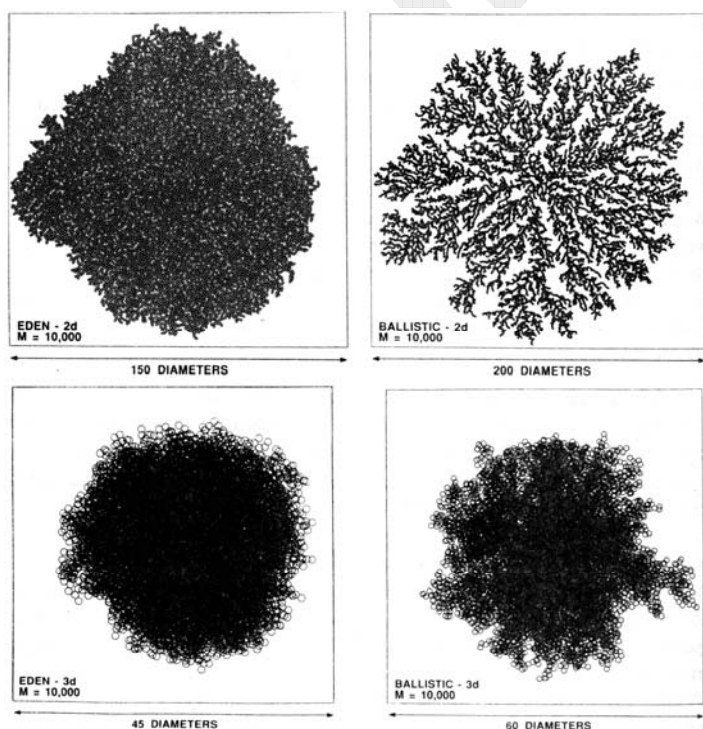


图1.4.4.2-3 由1万个粒子产生的2维(上图)和3维(下图)聚集团。左侧是 Eden 模型，右侧是弹道聚集模型。

1.4.4.2 Eden 模型

用计算机研究的最简单也是最早的生长模型是 Eden 模型，它最初是用来研究生物菌落生长过程的。其生长规则是，第一步：在任何一种网格上随机选取一点作为占据点；第二步：在该点的几个最近邻格点中以等几率随机选取一点作为占据点；其后任意一步：在已经形成的占据格点集团周界上任取一点，以几率随机选取该点最近邻未被占据的格点之一进行占据。按这个模型，粒子没有扩散过程，生长出来的集团是紧凑的，形状接近于圆形但表面是粗糙的（图1.4.4.2-1）。它与一种硬琼脂培养基上生长出来的菌落图形非常相似（图1.4.4.2-2），显然，从模拟中我们可以理解到，在这样的环境条件下，细菌不能移动只能通过细胞分裂向外扩张。

这个模型有许多其他变种，如未被占据点的生长几率与周围环境有关。用于模拟皮肤癌的一种模型是：占据点表示癌细胞，未被占据点代表正常细胞。在三角网格上，首先将网格中心点设成是占据点即癌细胞，周围有6个最近邻格点，然后从周界上已占据的格点或周边的未被占据的格点中以几率比 $k:1$ 随机选取一点 A，再随机选取它的一个最近邻格点 B。如果 A 和 B 点有不同的标识（即有一个是癌细胞）的话，则将 B 的标识改为 A 的标识。 k 因子可以看成是癌细胞分裂率与正常细胞分裂率之比， k 大于0.5时就可以生长，当 $k \rightarrow \infty$ 极限时即为上面的 Eden 模型。这个模型中包含了生长和衰亡，即使 k 可能远大于1，集团最终也可以消失，其几率正比于 $1/k$ 。

在我们以前的讨论中经常采用的是格点上的随机行走或生长，但像 RW 模型中一样也可以设计非格点（off-lattice）模型，后面我们还会遇到其它种非格点模型。非格点的 Eden 模型可以这样设计，我们将新粒子以等几率放置在与集团相接触但不相交的任何一点上，因此，形成的集团中可以有孔隙。图1.4.4.2-3显示了2维和3维情况下的非格点 Eden 模型生成的图案。

1.4.4.3 弹道聚集模型

在弹道（ballistic）聚集模型中，粒子是从各处按随机选择的方向以直线飞行轨迹撞在聚集的集团上，粒子粘结在与集团第一次接触的位置上，可以假定中心有个初始集团或单个粒子。注意我们在这里又一次用了一个非格点模型。图1.4.4.2-3显示，这个模型生长出的图形是有支叉形结构的，这个模型和后面的 DLA 模型有着紧密的联系。

将该模型变化一下还可以模拟表面上原子沉积镀膜的过程，这就是弹道沉积模型，它最初是用来模拟胶体分散体系中的沉积结构的。由于在原子沉积的镀膜过程中，热灯丝加热蒸镀材料后原子被热蒸发喷到被镀表面，这时原子是以直线行进并撞击到表面上的，但落下的位置是随机的。例如，在 $1+1$ 维情况下，认为沉积原子是一圆饼，当这些原子以竖直方向落在表面上时，假设它们都被碰到的下方原子粘着不动（物理上对应于衬底是处在极低温状态）。图1.4.4.3-1显示出这种生长过程产生的联接树形结构，计算得到的堆积密度是0.1465，因此它是相当

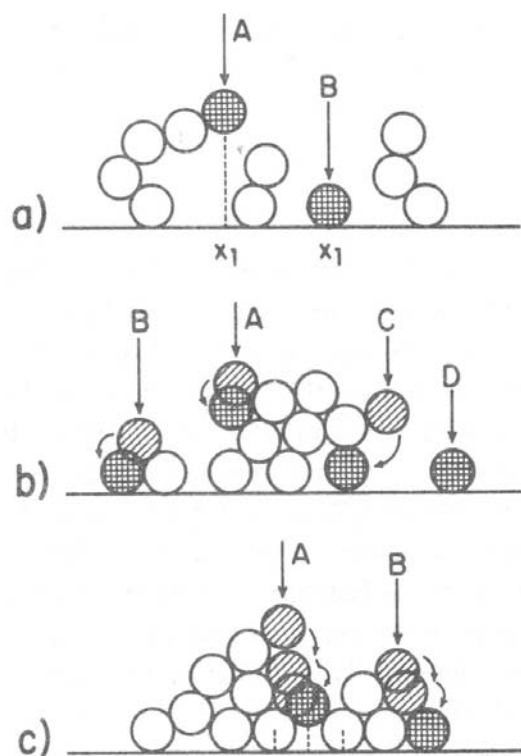


图1.4.4.3-1 1+1维弹道沉积模型。左图(a)是原始模型，原子粘结在第一次接触的位置上，在(b)和(c)中，沉积原子可以沿最陡下降线进行热运动，直到(b)与两个原子相接触，或(c)下到最底部位置。右图是按模型(a)模拟的结果，黑圈表示联接原子形成的单个树形。

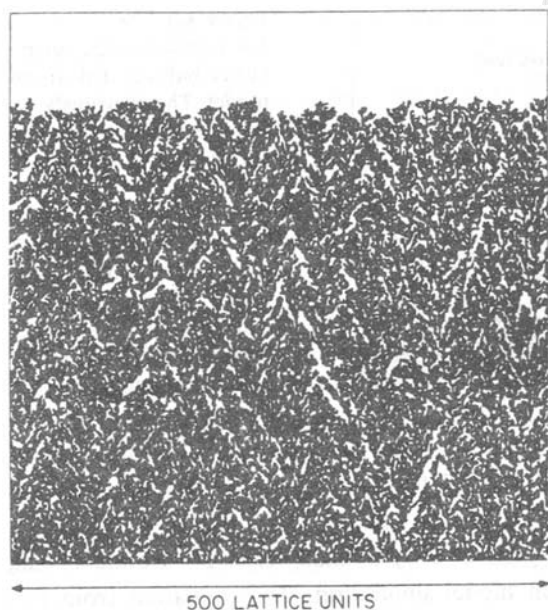
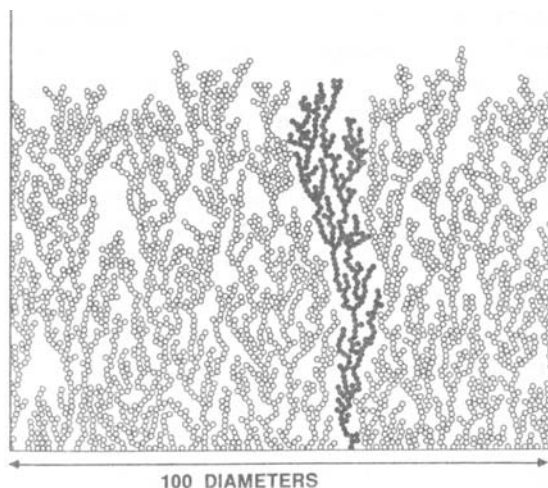


图1.4.4.3-2 1+1维弹道沉积格点模型(右图)和模拟的结果(左图)。

疏松的，这种低密度与实验相差较远，因此以后又出现了许多变种模型。它们或者是考虑了初始聚集后在集团和粒子之间存在着吸引相互作用，或者是认为原子碰到集团后由于热运动可以沿最陡下降线往下落，或者是考虑倾斜入射时原子可沉积成柱状形貌。

另外，也可以设计相关的格点模型。如在1+1维情形下，对有限长度的横轴设周期性边界条件，粒子填充是在纵轴方向上，设某一列的已填充高度为 h ，随机选择横向上的第 i 列，然后填充此列上高度为 $h'_i = \max(h_{i-1}, h_i + 1, h_{i+1})$ 的格点。这样，粒子可以粘在已填充列的侧边(图1.4.4.3-2)，因此生长面既沿纵向也沿横向。这个模拟的速度可以很快且所需内存少，因为只要储存每一列的最高点位置。

[作业]: 在关联弹道沉积模型中, 刚沉积上的第 i 个粒子将吸引下一个到来的第 $i+1$ 个粒子, 设它们之间的距离是 d , 则第 $i+1$ 个粒子粘结到集团上的几率是 $p \propto d^{-\eta}$, 这里的 η 是相互作用参数。取两个不同的 η 值, 模拟生成的 1+1 维沉积图形。

1.4.4.4 扩散受限聚集模型

前面的 Eden 模型是一种平庸的单一集团生长模型。在非平衡生长中有一个非常重要的模型, 称为扩散受限聚集模型 (DLA—Diffusion Limited Aggregation), 它是在 1981 年由 T.A. Witten 和 L.M. Sander 提出的, 最初是用来研究悬浮于大气中的灰尘或粉末的扩散聚集过程。DLA 模型是用一个简单算法产生复杂无序图形的最典型例子, 由于它的概念简单, 易于用计算机模拟, 而且产生的年代正值分形研究迅速发展的时候, 所以, 它一问世就引起了研究者的极大兴趣, 刺激和带动了广泛的非平衡生长和聚集过程的研究, 直到现在仍然还在对它作研究, 尚未出现这个模型的解析理论。它提供了理解自然界一大类许多其它分形及其形成过程的基础, 包括电化学沉积过程、无规枝蔓状生长、薄膜晶化成长、疏松岩石溶解等过程。

格点 DLA 的模拟规则是 (图 1.4.4.4-1), 取一个 2 维的方形点阵, 在点阵中央原点处放置一个粒子作为生长的种子, 然后从距原点足够远的圆周界处释放一个粒子, 让它作 Brown 运动或随机行走, 其结果是: 该粒子走到种子的最近邻位置与种子相碰, 这时让粒子粘结到种子上不再运动; 或者粒子走到大于起始圆的更远处 (如 2-3 倍的半径处) 或干脆走到点阵边界, 这时认为粒子走了一条无用的轨迹, 取消该粒子, 把它重新放回原点。因此, 那些有用的粒子与种子相粘结后形成不断生长的聚集集团。

由于这个计算需要产生大量的随机行走轨迹, 因此模拟是很费时间的, 通常情况下所能得到的最大集团也不过是上千个粒子。因此, 可以改进一下算法, 让起始圆比聚集集团约为大一些即可, 省略去从远处走进这个圆周之前所需化的时间。由于随机行走轨迹进入圆周时的位置是随机的, 相当于我们从圆周上随机选取起始点, 故该步骤不会对模型产生其它影响。

由图 1.4.4.4-1 可以看出, DLA 集团的形貌是呈枝蔓状, 具有向四周伸展的大小分枝。形貌的形成过程可以这样定性地理解: 枝状图形生长的原因在于粒子的随机运动, 随机行走或扩散的粒

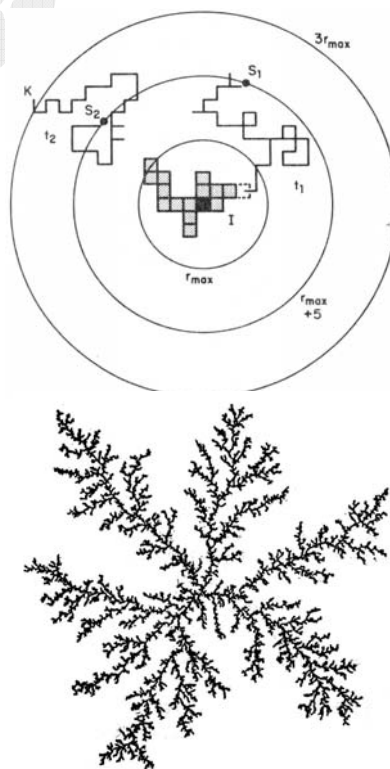


图 1.4.4.4-1 上图是正方格子上的 DLA 模型, 初始种子是中心黑点。设包含聚集集团的半径是 r_{\max} , 粒子从 $r_{\max} + 5$ 的圆周界上释放, 如果它走到 $3r_{\max}$ 远处则中止该粒子轨迹。下图是模拟结果。

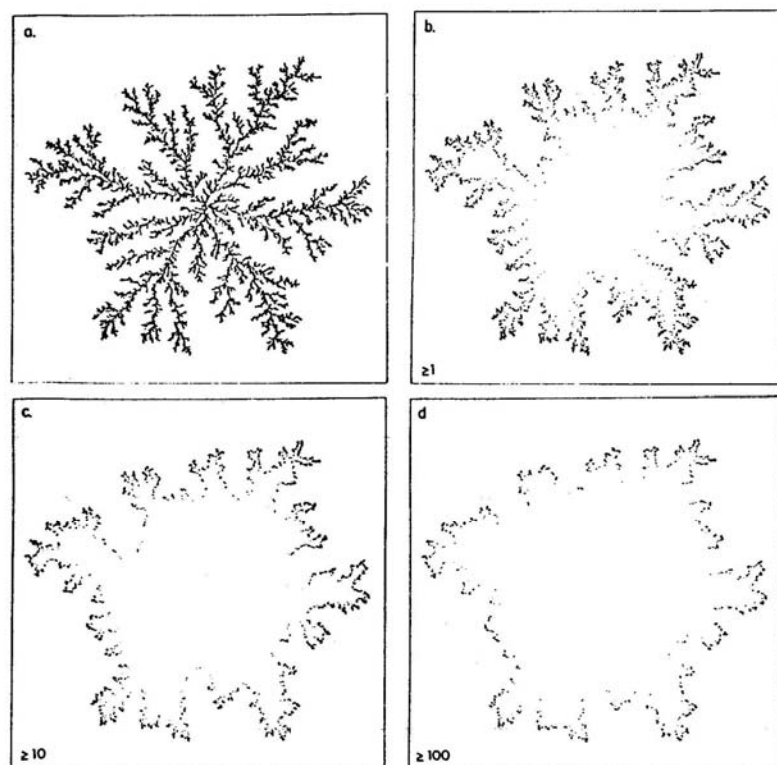


图1.4.4.4-2 2维非格点 DLA 集团的生长速率, (a)是原已形成的集团, (b)–(d)分别是该集团其后至少被访问过1次, 10次, 100次。

子抵达集团时绝大多数聚集在集团的尖端附近, 只有少数粒子进入到沟槽中, 这样使集团显示出各种大小尺度的沟槽和触须。当粒子进入一个沟槽之前, 很有可能碰上一根在外的触须, 因而粒子无法进入沟槽内, 形成屏蔽效应。这一结构反映出生长过程的特征, 即越是尖端处生长得越快, 从而形成枝蔓向外延伸, 越是平坦处生长得越慢, 从而出现沟槽中的空隙疏松结构。这样的形貌只有当粒子粘结到集团而无任何优先选择的方向时才会出现, 但如果要是优先方向的话, 则产生的集团形貌可以是类似于雪花等其它形状。

图1.4.4.4-2给出了由5万个粒子构成的 DLA 集团及其形成后的生长速率, 其模拟方法是: 当随机行走粒子抵达集团的周界上时, 统计访问该位置点的粒子次数, 然后去掉该粒子保持原集团不变, 再释放一个粒子, 如此重复, 最后得到访问周界点的粒子次数分布。访问某点的次数越多说明该点的生长概率越大, 显见, 这样的点在触须的尖端处。

已经在实验上获得了一大类与 DLA 生长极为相似的集团形貌。这里介绍电化学沉积方法。如图1.4.4.4-3所示, 在一个圆形碟子底部覆盖着一层很薄的硫酸铜溶液, 让一个铜制的阴极立在碟子的中央, 一个铜条环绕在碟子的边缘形成阳极, 在两个电极之间加上电压, 几分钟后围绕阴极开始形成铜的沉积, 半小时后即可扩展成若干

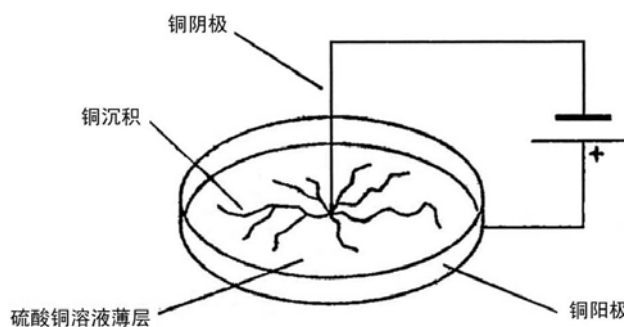


图1.4.4.4-3 电化学方法生成 DLA 集团的示意图。

厘米长。其电解的物理过程是，溶液中的 CuSO_4 分解成铜离子 Cu^{2+} 和硫酸根离子 SO_4^{2-} 并在溶液中随机移动，当加上电压时，铜离子击中阴极，得到两个电子后成为铜原子，由于原子间的短程吸引势相互作用，铜原子凝聚以铜的形式沉积，后续击中该已沉积铜处的铜离子再持续地以铜的形式沉积，所以沉积物将从阴极向外生长。其过程与上面的 DLA 模拟的过程接近。

严格说来，铜离子是按一种偏压随机行走方式粘结上集团的，但是电场并非是均匀的，触须处的电场要强，因而粒子更容易粘结到触须上。加上电压之后电解液中形成对流也将对生长形貌产生影响。另外，离子并非都是从无穷远处释放的，而是在溶液中均匀分布的。因此，有理由相信，只有在小电压情况下的生长才对应于 DLA 模型。

图 1.4.4.4-4 是在浸泡过硫酸/硫酸铜溶液的过滤纸上用上面的电化学方法得到的铜沉积形貌。显然，小电压 0.5V 情况下的形貌类似于图 1.4.4.4-2 中的 DLA，而在稍大的 0.7V 下的图形则与图 1.4.4.2-3 中的弹道模型或与我们在下面所述的 Levy 随机行走下的 DLA 修正模型的模拟结果更为相似。在更高的电压下，它逐渐趋于径向偏压的 DLA 模型。应用分形维数还可以定量地描述图形的几何形貌，因为 DLA 图形本身具有自相似性。因此，可以比较实验图形和不同计算模型下所得图形的分形维数以确认与实验相对应的行走模型或参数。

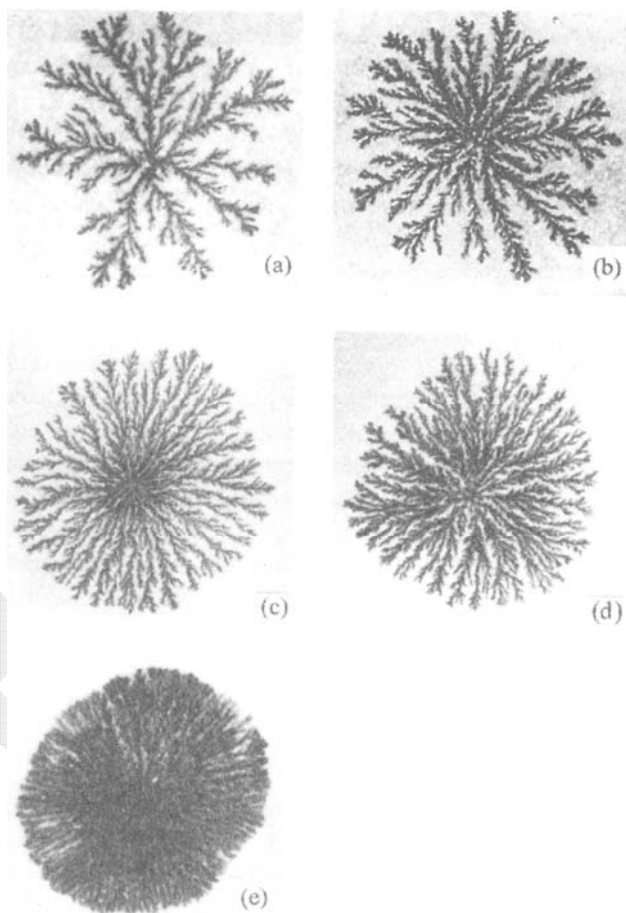


图 1.4.4.4-4 电化学方法生成出的 DLA 集团，(a)-(e)图 中所加的电压分别是 0.5, 0.7, 0.8, 1.6, 3.0V。

1.4.4.5 Laplace 生长

在电化学生长 DLA 集团时，所有进行随机行走的铜离子模拟了服从 Laplace 方程

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1.4.4.5-1)$$

的标量电场势 ϕ ，该方程的边界条件是：在足够远处的外边界，离子以常速率供给，势为常数， $\phi = \phi_0$ 。当充分接近集团并到达集团的边界后，离子失去电荷进行沉积，中央电极处的势为 0， $\phi = 0$ 。这种移动边界条件下的问题常被称为 Stefan