

“十三五”国家重点出版物出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 计算材料学

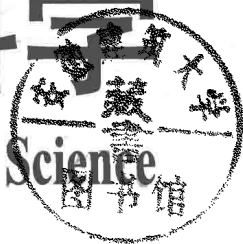
Computational Materials Science

● 李莉 王香 编著

“十三五”国家重点出版物出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 计算材料学

Computational Materials Science



● 李莉 王香 编著

## 内 容 简 介

本书系统介绍了逾渗理论和计算材料学中广泛使用的几种模拟方法。主要包括 Monte Carlo 法、分子动力学方法、元胞自动机方法、有限元法,不仅讨论了各种模拟方法的理论基础和数值解法,而且介绍了各种方法的产生和发展历程。本书的特点是侧重论述数值预测方法在材料科学与工程领域的应用。

本书可作为材料科学与工程各专业及相关专业博士研究生和硕士研究生的参考书,也可作为从事与材料有关工作的科研人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

计算材料学/李莉,王香编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.6

ISBN 978-7-5603-6743-9

I. ①计… II. ①李… ②王… III. ①材料科学—计算  
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 125533 号

策划编辑 杨 桦 张秀华

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司

开 本 787×960mm 1/16 印张 12.25 字数 210 千字

版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6743-9

定 价 38.00 元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

计算材料学是在综合材料科学、物理学、化学、计算机科学及机械工程等学科的基础上发展起来的,其发展极其迅速,已成为一种新的交叉学科分支。计算材料学的发展方向是实现实际材料性能的预报,并能模拟材料在不同空间和时间尺度上发生的物理现象和过程,从而促进材料科学的发展。

关于计算材料学的学术论文有很多,且与年俱增,但是国内目前关于这一研究领域,系统而全面的适合材料科学与工程专业研究生教学的教材尚少,本书弥补了这一不足。本书适合材料科学与工程各专业的研究生教学以及为科学研究者提供参考。本书在论述基本理论的基础上,还应用实例加以说明。

本书由6部分组成,绪论部分主要概述了计算机模拟方法及其在材料学科中的应用现况,第1章介绍了逾渗理论,第2~5章分别系统地论述了计算材料学中广泛使用的 Monte Carlo 法、分子动力学方法、元胞自动机方法、有限元法4种不同的模拟方法。书中不仅讨论了各种模拟方法的理论基础和数值解法,而且还介绍了各种方法的产生和发展历程。同时,本书重点列举了各种数值预测方法在材料科学与工程领域的实例研究。

本书绪论及第1、3、4章由哈尔滨工程大学李莉编写,第2、5章由哈尔滨工程大学王香编写。本书在编写过程中,哈尔滨工程大学相关科研组的研究生在书稿的资料收集、文字加工、绘图等方面做了大量工作,特别是刘二宝、王民庆、连晓明为此付出了辛勤的劳动,在此对他们无私的帮助与深情厚谊表示衷心的感谢。

计算材料学涉及数学、物理、化学及计算机科学等基础学科,有一定的理论深度。由于编者水平有限,书中难免有疏漏之处,敬请各位专家学者批评指正,以利我们今后改进。

编者

2017年4月

# 目 录

绪 论 .....	1
0.1 计算机模拟方法概论 .....	1
0.2 计算机模拟在材料科学中的应用 .....	3
本章参考文献 .....	6
第 1 章 逾渗理论 .....	7
1.1 基本理论 .....	7
1.2 逾渗理论在材料科学中的应用 .....	12
本章参考文献 .....	14
第 2 章 Monte Carlo 法 .....	15
2.1 基本思想和一般过程 .....	15
2.2 随机数与伪随机数 .....	16
2.3 随机抽样 .....	24
2.4 Monte Carlo 法的精度与改进 .....	32
2.5 Monte Carlo 法在材料科学中的应用 .....	34
本章参考文献 .....	82
第 3 章 分子动力学方法 .....	84
3.1 基本原理 .....	84
3.2 分子动力学方法在材料科学中的应用 .....	93
本章参考文献 .....	110
第 4 章 元胞自动机方法 .....	112
4.1 基本原理 .....	112
4.2 概率性元胞自动机方法 .....	115
4.3 非平衡现象的模拟 .....	117
4.4 元胞自动机方法在材料科学中的应用 .....	122
本章参考文献 .....	135

第 5 章 有限元法 .....	138
5.1 有限元法的解题步骤 .....	139
5.2 计算模型 .....	140
5.3 有限元法在工程中的应用 .....	141
本章参考文献 .....	189
名词索引 .....	190

# 绪 论

## 0.1 计算机模拟方法概论

计算机模拟正在成为各个研究领域的独立分支,并已发展成为解决疑难问题强有力的工具之一。计算机模拟是根据实际体系,利用电子计算机对其内部结构、功能和行为进行的模拟。它能通过将模拟结果与实际体系的实验数据进行比较来检验模型的准确性,也可以检验由模型导出的解析理论所做的简化近似是否成功。实践证明,在模型体系上获得的微观信息通常比在实际体系上所做实验获得的信息更为详细。此外,在某些情况下,计算机模拟可以部分地代替实验,例如,在确定飞机和船体的流体力学阻力时,由于运用了计算机模拟的方法,使建造巨大的风洞或水箱成为万不得已时才采取的手段。事实上,在提出理论模型来解释实验观察到的现象时,或在一般正常实验或精确解析理论不能解释的研究体系中,特别是在大自由度、低对称性、非线性问题及复杂相互作用的系统中,计算机模拟的结果往往是实验中不能获得的信息的重要来源。同时,计算机模拟对于理论的发展也有重要的意义,它可以为现实模型和实验室中无法实现的探索模型做出详细的预测方案或方法。例如,材料在极端压力或温度下经历相变的四维体系。

自从电子计算机出现以后,研究人员利用计算机进行实际系统的模拟成为必然。第二次世界大战期间,美国研制原子弹的工作加紧进行,其中一个项目是研究核裂变物质的中子随机扩散产生的破坏程度。这要对各种材料分别进行实验,实验周期长,耗费人力和物力大,对人体和环境还有直接的伤害和危险。于是,负责该项目研究的 von Neumann 和 Ulam 等人使用电子计算机进行模拟,并取得了重大成果,该研究项目就著名的蒙特卡罗计划。

Monte Carlo(蒙特卡罗)法属于实验数学的一个分支,利用随机数技术进行统计实验,以求得统计特征值(如均值、概率等)作为问题的数值解。von Neumann 和 Ulam 等人在计算机模拟中采用的就是 Monte Carlo 法,这也是世界上最早的计算机模拟。后来 Naylor 等人把 von Neumann 等人的这一成果定义为世界计算机模拟的现代概念的起源。



在 20 世纪五六十年代,计算机模拟技术主要用于航空航天、武器研制和核试验等少数领域。

由于计算机计算速度的加快和存储容量的增大,使得以前很难或在当时根本不可能解决的一些难题,现在几乎都能得到解决,或被纳入到科研规划之中。在国民经济的各领域都有计算机模拟技术的用武之地,特别是在那些环境恶劣(如真空、高温高压、有毒有害的场所)、实验条件苛刻、实验仪器精度不够、实验周期太长、花费财力物力太大的场合,使用计算机模拟技术解决问题有其独特的优势,国内外各行各业都十分重视这门技术的研究、应用和发展。

从理论上讲,日常生活、工作及自然界中遇到的一切问题都可用计算机进行模拟,所以它已成为工程系统、科学研究人员乐于使用的一种设计分析的工具。在航空航天领域,计算机模拟起着巨大的作用,如可作为宇航员培训的仿真系统。掌握计算机仿真器技术的研究人员在各行各业都大受欢迎,例如,飞机、船舶、挖煤机、电话等行业复杂设备的操作训练,均可使用计算机仿真器,这样不仅可提高培训效率、节约资金和能源,而且安全可靠。据统计,世界各国用于仿真器研究的经费达数万亿美元,而且呈逐年增加的势头。我国在电力、航空航天、国防科学领域均研制有相应的培训仿真器,例如,清华大学 30 万 kW 火力发电的仿真机和 300 MW 火力发电的仿真系统;我国自己研制成功的大亚湾核电站的仿真机;秦山核电站已经使用自己研制的仿真机。

国防科学及战争演练使用计算机模拟技术更是不胜枚举,最早的战争模拟是类似于象棋和国际象棋的征战模拟,后来在 18 世纪初出现了模拟地形和建筑外形的沙盘模型。使用于战争和战斗中这是一个很大的进步,但真正有效地模拟还是使用电子计算机进行模拟。现代战争和核战争的残酷是可想而知的,无论是人员伤亡、物资消耗以及对现代文明的破坏都远远超过以前的任何战争。为了消灭战争,必须拥有强大的国防力量,拥有新的战略战术的研究和制定,拥有新的武器问世和投入使用,所有这些如果能够在计算机上进行战争模拟和军事演习都是很好的选择,为此先进的军事与国防领域的计算机模拟技术得到了飞速的发展。

工业部门采用计算机模拟技术来提高企业的科学管理水平,可以科学地安排生产过程,充分利用现有的资源提高设备的利用率和人员的工作效率,使生产管理更加科学化、现代化。例如,在交通运输、生产调度、规划决策等方面,大量的实际管理问题都可以利用计算机模拟来解决。

在科学研究中,计算机模拟越来越普遍,这也是计算机模拟技术应用最早的主战场。中国科学技术大学计算机科学与技术学院在“曙光 1000”大规模并行计算机上进行了大量的科研项目研究,其中包含关于气象、环境、环保和水灾



治理等方面的计算模拟。在核工业和高能物理研究中,计算机模拟已经很成熟,可根据不同的对象研究出许多不同的计算机程序。

计算机模拟和系统是近代最具代表性的科学技术之一,它之所以有代表性并能反映出新的科学技术的时代特征,是因为它的应用已为各领域带来新的气象和成果,并使其向纵深飞速发展。计算机模拟所涉及的知识面很广,计算机模拟工作者不但要有数学知识及计算机编程技巧,还要对模拟对象有深刻的理解,只有这样才能做出科学有效的模拟系统。目前,计算机模拟技术与应用仍处于快速发展阶段,早有预言 21 世纪将是计算机模拟技术日新月异地发展和“无所不能”的世纪。

## 0.2 计算机模拟在材料科学中的应用

在材料科学中,除实验和理论外,计算机模拟已经成为解决材料科学中实际问题的第三个重要组成部分。如今,计算机模拟已应用于材料科学的各个方面,包括分子液体和固体结构的动力学,水溶液和电解质,胶态分子团和胶体,聚合物的结构、力学和动力学性质,晶体的复杂结构,点阵缺陷的结构和能量,超导体的结构,沸石的吸附和催化反应,表面的性质,表面的缺陷,表面的杂质,晶体生长,外延生长,薄膜的生长,氢氧化物的结构,液晶,有序-无序转变,玻璃的结构,黏度,蛋白质动力学,药物设计等。本书将会在以后的章节中对应用比较成功的例子进行介绍。

美国 BIOSYM Technologies 公司已经研制出多套材料的计算机模拟软件,如电子、光学和磁性材料的模拟软件(Software for Electron, Optical and Magnetic Materials Simulation, EOM),固态化学研究软件(Software for Solid State Chemistry Research),模拟无机材料的结构和性能的软件(Simulating the Structures & Properties of Inorganic Materials),聚合物体系的性能预测和分析软件(Property Prediction & Analysis of Polymer Systems)等,在材料领域中应用这些软件,已经解决了不少实际问题。

实践证明,计算机模拟在材料科学中是具有广阔前景的研究工具。有人直接称材料科学中的计算机模拟为计算机材料科学,这也是材料科学领域正面临的研究方法变革的重要标志之一。

材料研究的分析和建模按传统方法大致分为 3 个不同的领域<sup>[1]</sup>:

(1)所考察材料的性质是在什么尺度上进行表征,对于这个问题,凝聚态是物理学家和量子化学家处理微观尺度范围内物质的最基本的模型,此时材料的原子结构起显著作用。

(2)在更唯象的层次上,许多最复杂的分析是在中间尺度上进行的,此时连续模型是合适的。

(3)在宏观尺度上,大块材料的性能及制造过程都是使用计算机输入模型完成的。

历史上,这3种层次的研究被不同领域的科学家(即应用数学家、物理学家、化学家、冶金学家、陶瓷学家、机械工程师、制造工程师)来完成。

既然材料性质的研究是在不同尺度层次上进行的,那么计算机模拟也可根据模拟对象的尺度范围而划分为若干个层次。一般来说,可分为电子层次(如电子结构)、原子分子层次(如结构、力学性能、热力学和动力学性能)、微观结构层次(如晶粒生长、烧结、位错网、粗化和织构等)及宏观层次(如铸造、焊接、锻造和化学气相沉积)等。它们对应的空间尺度大致分别为 $0.1\sim 1\text{ nm}$ , $1\sim 10\text{ nm}$ , $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 以及微米以上的尺度。另外,还可以把不同层次的微结构模型大致分为纳观、微观、介观和宏观等系统。“纳观”是指原子层次,“微观”对应小于晶粒尺寸的晶格缺陷系综,“介观”对应于晶粒尺寸大小的晶格缺陷系综,而“宏观”则对应于试样的宏观几何尺寸。显然,这种分法带有一定的随意性。对于空间尺寸大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的材料对象,模拟时已不用考虑材料中个别原子、分子的行为,而采用所谓的“连续介质模型”,如材料的弹/塑性、断裂力学、扩散、热传输和相变等。与材料性质的连续介质模型相应的尺度层次是在微米或更高的量级上,也就是比相邻原子间的距离要大。当模拟这样尺度层次上的材料性质时,常常不必关心单个原子的位置,而只要处理局部平均的性质,如密度、温度、应变和磁化。对于更大的空间尺度,则涉及材料的工程模拟和使用中的行为模拟,如寿命预测、环境稳定性和老化等。在研究微观尺度下的材料性能时,统计力学仍是十分有用的原子级模拟方法。描述大量原子怎样聚集在一起并决定大块材料性质的一个常规方法是 Boltzmann、Gibbs 及 Einstein 等人在 20 世纪初提出的经典统计力学。这种经典方法的成功之处在于对相变的理解,如固体的结晶有序、合金的成分有序或铁磁体的磁化,但是,这还只是原则上的成功,大部分情况下的细节还不是很清楚。

许多模拟的情况只属于所谓“物质的平衡态”,也就是物质从头至尾弛豫至与环境达到热平衡和化学平衡。但是,许多工艺上的问题是远离平衡的,例如,金属合金、多元陶瓷或聚合物材料中化学成分的分布。而在材料加工时,物质几乎总是被迫离开它们的平衡状态,在铸造、焊接、拉丝和施压等情况下,平衡统计力学是不合适的。在过去的十多年间,非平衡过程的理论和这些过程的数学建模技术已经取得很多进步,但是还有很多深入的问题仍未解决。最新的进展表明,有可能用相似的精度描述诸如缺陷附近的晶体形变、表面和晶粒边界

的非规则图像。新的方法甚至有可能用以研究物质的亚稳态或严重无序状态。已经提出的总能量从头算起的新方法,能用计算机处理原子的较大排列,即在一个超晶胞中有 50~100 个原子。实际上,如果新的从头算起方法能达到预期的精度,大批的材料问题将转化为定量的问题。

随着计算机模拟技术的发展,已经涌现出比较多的模拟方法<sup>[2]</sup>。一般而言,从纳观至微观尺度的模拟方法主要有 Monte Carlo 法和分子动力学方法;从纳观至介观尺度的模拟方法主要有离散位错静力学和动力学、Ginzburg-Landau(金兹堡-朗道)相场动力学、元胞自动机等方法;从介观至宏观尺度的模拟方法主要有有限元(FE)法及有限差分(FD)法、多晶体弹性及塑性模型等模拟方法。

对于完整和非完整晶体的结构,动力学和热力学的性质可采用 3 种方法进行模拟,即分子动力学方法、Monte Carlo 法和分子力学方法。

分子动力学的目标是研究体系中与时间和温度有关的性质而不只是静力学模拟研究的构型方面。分子动力学方法是用来求解运动方程(如牛顿方程、哈密顿方程或拉格朗日方程),通过分析系统中各粒子的受力情况,用经典或量子的方法求解系统中各粒子在某时刻的位置和速度,进而确定粒子的运动状态。

Monte Carlo 法是根据待求问题的变化规律,人为地构造出一个合适的概率模型,依照该模型进行大量的统计实验,使它的某些统计参量正好是待求问题的解。这种方法在计算机中很容易实现。

与分子动力学方法相比,分子力学方法常常能得到更精确的值,重要的是要知道怎样计算原子间的相互作用。最简单的是二体相互作用,它只取决于原子间的距离,也可采用三体相互作用。相互作用可从第一原理计算,但这取决于原子周围的原子排列。即使是纯元素,决定相互作用也是不容易的。不同种原子间的相互作用则更加复杂。

计算机模拟系统常常是实际系统的一个部分,即能反映所研究材料特征的数百至数万个原子的小晶体模型。模型中需要设置符合实际系统的原子间的作用势  $\Psi(r)$  和晶体边界条件, $\Psi(r)$  通常采用经验性作用势或从量子力学原理推算出的作用势。常用的 4 种边界条件为自由边界、刚性边界、柔性边界和周期性边界。

此外,为处理宏观问题,常常应用有限元法和有限差分法,在线性有限元法中位移正比于应力;在非线性有限元法中位移和应力的关系是另外给出的。

本书旨在帮助读者解决如何选择合适的模拟方法、如何评估预测结果的真实性等问题。模拟方法的选择和预测结果的评价都是非常重要的问题,因为对

同一问题的模拟完全可以从不同角度去考虑。例如,就塑性而言,可以采用有限元法、统计动力学模拟方法、离散位错动力学方法、分子动力学方法以及这些方法的组合。

#### 本章参考文献

- [1]夏宗宁,贺立,吕允文.材料科学中的计算机模拟[J].化工新型材料,1996(2):1-6.
- [2]傅廷亮.计算机模拟技术[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2001.

# 第 1 章 逾渗理论

## 1.1 基本理论

世界充满着无序和随机结构,逾渗理论是处理无序和随机结构的最好方法之一,该方法可广泛地应用于物理现象中,而且应用范围还在扩大,已经超越了物理学的范畴。有学者曾列举出逾渗理论 10 种可能的应用,包括:

- (1)火焰及火灾的传播、着火及熄火。
- (2)水的相变(沸腾、凝结)。
- (3)炉内结焦。
- (4)煤、焦炭、油页岩的燃烧过程。
- (5)汽化及由汽化引起的破碎。
- (6)颗粒间的传热。
- (7)流化床的导电性或其他传导特性。
- (8)添加剂对煤浆性质的影响。
- (9)循环流化床颗粒群的预测。
- (10)多孔介质中的各种传递过程。

除以上 10 种可能的应用之外,如锅炉或其他蒸煮设备中污垢的形成、锅炉系统尾部受热累积的灰尘、金属材料失效、水洗除尘和静电除尘等,许多工业领域都是逾渗理论的应用范围。

逾渗理论应用如此广泛,是因为自然界中广泛地存在着无序和随机结构。随着结构联结程度或某些参数(如某种密度、占据份额等)的突然增加,出现长程联结。这就使逾渗理论成为描述这些现象的自然模型。另一方面,逾渗理论不要求精深的数学能力,却可以为空间随机过程提供一个明确、清晰、直观的描述。

在一定长度和时间标度下,自相似的无序结构和随机结构在自然界中是很普遍的,描述它们的标度(scale)可以取得很大,也可以取得很小,如星系、地貌、破碎体、聚集体或胶体、蛋白质及其他大分子或原子等尺度。

工程上有许多反应只是对多孔介质中流体与固体表面的物理变化和化学

反应感兴趣,其中某些操作由根据物理变化导致孔隙结构的连续变化来定义特征。例如,深床过滤(Deep Bed Filtration, DBF)的颗粒沉积,细粒迁移过去并在孔隙中形成稳定的乳化流或进行化学反应;催化剂失活、非催化气体-固体反应及酸岩溶解反应等。有些过程形成了固体产物而降低了孔隙体积,孔隙堵塞则导致了反应速率的变化。如果反应产物的摩尔体积大于固体反应物的摩尔体积,在深床过滤也会出现孔隙堵塞、细粒迁移和稳定乳化流等情形。

孔隙介质中的输运和反应分为“连续模型”和“断续模型”(或非连续模型)。连续模型代表了经典的工程方法,描述由不同长度标度定义的复杂和不规则几何体,物理定律控制着孔隙内的流体输运程度。对孔隙的模拟可采用毛细管模型,除超毛细管外,对毛细管已有较为深入的了解。其他情况可以根据原理列出动量、能量、物质平衡方程式,加上边界条件就可以求解了。但孔隙介质界面非常不规则,对于这样的边界值没有可行且经济的方法。除最简单的孔隙介质外,确定流体和固体的边界条件是一个非常重要的任务,有时在数学上就难以求解,即使求解了也得不到有价值的信息,通常都采用比个别孔大得多的长度标度进行宏观描述。

宏观性质(如有效输运系数、反应速率)都可用与微观量对应的平均值来定义。如果平均值用体积  $V$  表示,  $V$  与系统相比较小,但比输运方程得到的区域要大得多。在孔隙介质的每个点上使用最小的这样的体积,能产生服从于方程的宏观变量。

有些情况下,平均有效条件根本就不成立,即使其理论基础坚实,宏观输运系数也由于孔隙介质复杂的几何条件而难以求解。无论经验近似或严格公式,反应过程的结果都可用宏观理论分析。过去理论上企图由孔隙材料的微观结构来推导宏观输运系数,这样做需将孔隙结构简化。通常是用一束毛细管来代表孔隙,在这样的模型中,毛细管最初被当作平行线处理,后来又作为随机排列相互联结的毛细管网来处理。更新的随机孔模型采用毛细管相互搭接,因为化学反应产生结构变化。这些模型比较方便,准确程度也不错,相关参数要用实验来确定,反应过程中介质并不出现巨大变化,这样的模型称为连续介质模型。但连续介质模型具有局限性,一是上文中说的相关标度和平均问题,二是不适应介质联结程度发生巨变,如孔隙堵塞和破碎等情况。

另一类模型是断续模型,也就是非连续介质模型。这一类模型没有上述局限性,可以很好地描述孔隙堵塞和破碎。其主要缺点是计算机工作量大,并要求比较可行的断续处理。所谓断续处理就是用网格来代表孔隙介质。这一思想已有很长的历史,但相关严格方法的建立时间尚短。原则上讲,任何无序孔隙介质都可映射成等价孔体、孔喉相连的随机网络。一旦这种映射完成,就可



以用更实际的方法研究孔隙介质输运和反应过程以及其他组成部分。用网格代表孔空间,还可以采用无序介质统计物理的思想和概念。

除了应用范围广外,逾渗还非常简单。从原理上看,它易于定义、易于计算、易于理解。从这个意义上说,逾渗的相变行为(也被称为几何相变),即标度性质,可以用于导出更复杂的相变和临界现象。为了理解逾渗,不一定必须知道什么是自旋(spin)、什么是自由能。一般地讲,只需要概率知识和宏观结构的几何状态,通常是在大的二维网格上进行分析。当然,并不是所有的逾渗问题都很简单,至今有些临界指数仍没有得到精确严格的二、三维数值,尽管伊辛(Ising)模型,二维磁场的精确指数已求出多年。

那么逾渗的定义是什么呢?

假想一个巨大的四方网格,其上的每个节点(也叫座)只有两种状态,即被占节点或空节点(被占节点或空节点是否为随机的),这样就可以定义了。对于给定的网格,取一个单一的参数  $p$ ,即被占节点的概率(图 1.1 给出了  $20 \times 20$  的网格, $p$  从 0.1 到 0.9 缓慢填充),网格中的节点称为座,座可以是孤立的被占座,也可以同其他被占座相邻。相互联结的被占座组成的群体称为团簇(cluster,在其他文献中也称为簇)。在图 1.1 中, $p=0.6$  处用十号表示最大团簇与其他小团簇有明显的区别。孤立座可以是集团数  $s=1$  的团簇。一般将  $s$  个被占座组成的团簇称为  $s$ -团簇。 $n_s$  定义为  $s$ -团簇数与网格数之比。实际上是单位网格节点上的  $s$ -团簇数,它与浓度  $p$  有关。如果  $p$  接近于 0,多数被占座成为孤立座;当  $p$  接近于 1 时,几乎所有的座都连成一片。按目前的了解,从网格一端联结到对应端的团簇只能有一个。这样,大网格上一个明显标志是这样的大团簇是否存在,可以据此来定义逾渗阈值。逾渗阈值是指无限大网格上以有限概率第一次出现的无限大的团簇时,即出现逾渗。这一有限概率记为  $p_c$ ,亦即相变点:

当  $p > p_c$  时,出现逾渗

当  $p < p_c$  时,逾渗不存在

在计算材料学中有很多理论模型与方法,其中逾渗理论研究的是无序系统中由于联结程度的随机变化所引起的效应,当相互联结程度(密度、占据数或浓度)增加到逾渗阈值时,系统发生尖锐的结构相变,并由此突然出现长程联结性。近年来,逾渗模型的应用范围逐渐拓宽,宏观方面的研究有地心形核机制、地震活动等,微观层次的结构演化研究有溶胶的凝胶化等。在材料研究领域,逾渗理论对材料导电路径、微区塑性性能、扩散、断裂力学以及多孔介质的模拟预测等具有重要意义。

1957 年,数学家 J. M. Hammersley 研究流体在无序多孔介质中流动时首

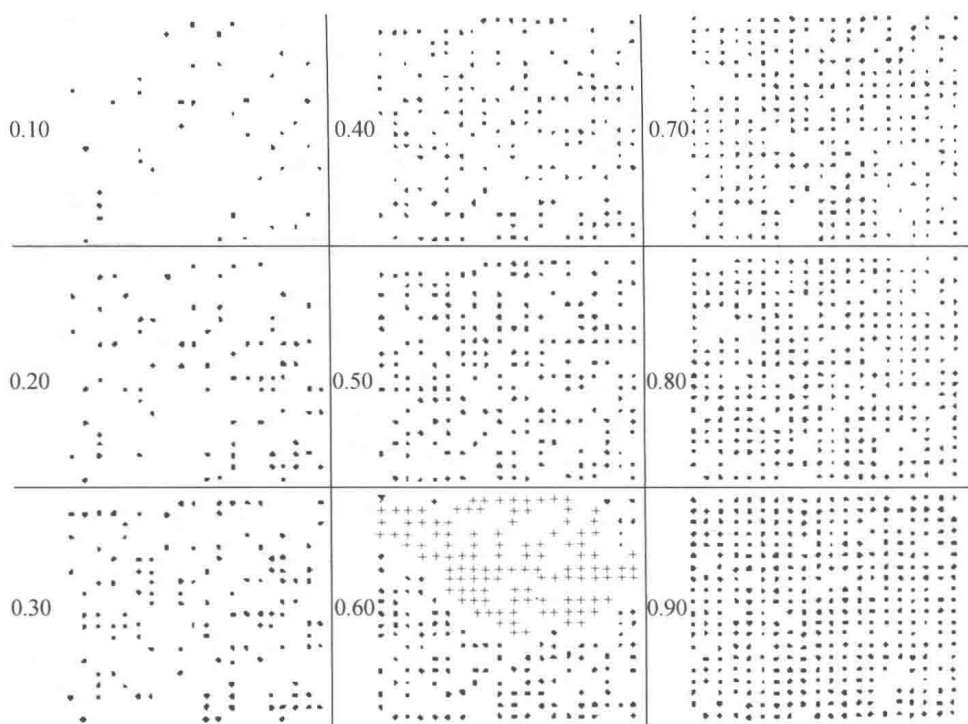
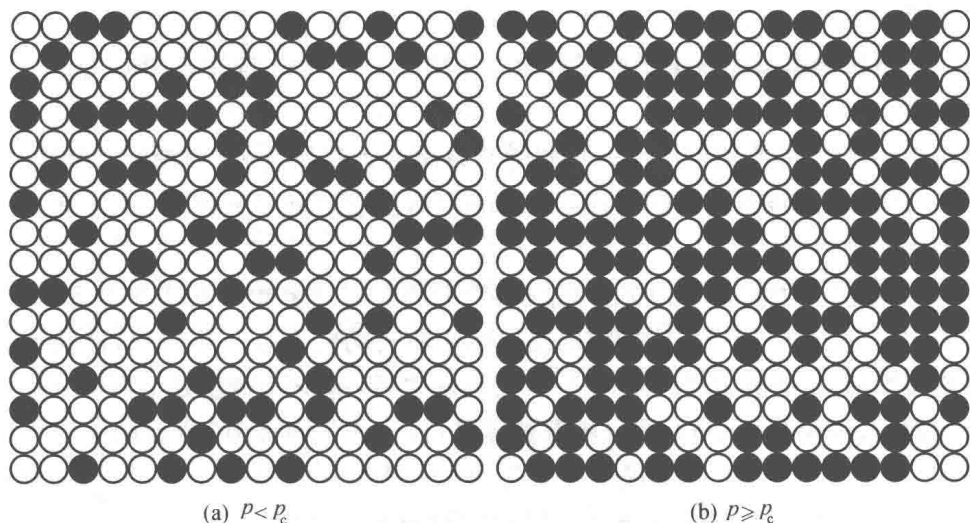


图 1.1  $20 \times 20$  的网格内团簇的成长<sup>[1]</sup> ( $p=0.1 \sim 0.9$ )

次提出了逾渗的概念,逾渗理论是研究由给定晶格节点处的基元状态或微观状态组成的系统能否进行宏观联结的理论。逾渗的基本类型有座逾渗和键逾渗两种,它们都是从规则的、周期性的点阵出发,对每一个座(键)无规则地指定反映问题,统计特征的非几何性的两态(或多态)性质,从而把规则几何结构转变成随机几何结构问题。例如,将尺寸相同的白色绝缘球和黑色导电球随机排成一个二维正方点阵结构,则该系统导电性能与导电球体积分数的变化关系可用一种座逾渗模型来解释,如图 1.2 所示。若两个导电球之间可以通过一系列最近邻占座连成的路径联结起来,则称这两个球属于同一集团。设导电球所占比例为  $p$ ,当  $p$  较小时,导电球集团是有限的,系统不会出现导电通路,如图 1.2(a)所示;当  $p$  逐渐增加到一个临界值——逾渗阈值  $p_c$  后,相互连通的导电球集团突然出现了长程联结性,跨越整个系统,发生了逾渗转变,如图 1.2(b)所示。

逾渗模型有两种不同的目标:第一,通过一个能够代表所考查物理条件的算法,确定晶格节点的状态,这项工作可以利用数值抽样程序来完成;第二,能够检验评价所考查系统的拓扑结构数据,如团簇尺寸与分布、宏观联结性等。

在规格网格或随机网格上均可以模拟逾渗过程,经典的逾渗方法集中于两个主要方面,即键逾渗和座逾渗。

图 1.2 二维正方点阵导电系统的座逾渗模型<sup>[2]</sup>

在键逾渗问题中,近邻节点的连接键既可以被占据(亦即由基元节建立连接,比如导电基元的情况),也可以被悬空(亦即微观节很靠近,从而阻碍了互连接,比如绝缘基元的情况)。某个连接键的被占据或悬空是完全独立和随机的;若被占据的概率用  $p$  来表示,则这个键(节)悬空的概率为  $1-p$ 。

对于两个格座,如果在它们之间至少存在一个路径是由占据键组成的,则称这两个格座是互连的。互连的状态不能给出所考察节点之间路径长度的任何信息。如果在某些连接位置周围都是悬空键,则这个被包围的集体就称为团簇。如果概率  $p$  比 1 小得多,那么这种团簇通常要比网格小得多。显然团簇尺寸与网格尺寸之间的关系依赖于网格自身的尺寸。然而,若  $p$  接近于 1,网格将全部被连接起来。当达到某个确定的概率  $p$  时,随机网络的拓扑结构将发生变化,即从一个宏观上非连接的网格变成一个互连接的结构。这个概率值被称为键逾渗阈,记为  $p_{cb}$ ,它表示存在占据键抽样跨跃(sample-spanning)团簇(即系统还未达到完全渗透)之前的互联基元结的最大分数。

对座逾渗的问题也可以进行相应的处理。然而,在这个方法中,是由最近邻连接键而不是基元键来决定所谓的互连性。相应的阈值被称为座逾渗阈,记为  $p_{cs}$ 。只有在贝特(Bethe)晶格和简单二维晶格的情况下,逾渗阈值的解析推导才是可能的。对其他任意格栅的情况,其阈值要用 Monte Carlo 法进行计算。在贝特晶格情况下,上述两个阈值之间的关系可用

$$p_{cb}^{\text{Bethe}} = p_{cs}^{\text{Bethe}} = 1/(z-1)$$

表示,这里  $z$  表示晶格配位数(亦即属于同一个格座的键的数目)。尽管这两个阈值相等的关系也可以用于其他系统,但还需要指出:在大多数情况下, $p_{cb}$  比