

第 1 章 反常输运现象

§ 1.1 反常输运

扩散现象被人们所认识要追溯到 1785 年, Jan Ingenhauz 观测木炭粉末在酒表面的运动。1827 年, 苏格兰植物学家罗伯特·布朗(Robert Brown)在显微镜下观察到花粉颗粒在水表面的无规则运动, 也就是被世人所熟知的布朗运动(Brownian motion)。布朗运动的发现、理论分析和实验研究间接地证实了分子的无规则热运动, 对于气体动理论的建立以及确认物质结构的原子性具有重要意义, 并且推动了统计物理学特别是涨落理论的发展。由于布朗运动代表一种随机涨落现象, 它的理论在仪表测量精度限制以及高倍放大电讯电路背景噪声的研究中有广泛的应用。1905 年, 爱因斯坦用无规行走理论解释气体分子的热运动, 建立了布朗运动的统计理论, 并指出, 布朗运动可以看作很多相同粒子在同样条件下组成的系综随时间的扩散, 得出布朗粒子的方均位移与时间呈线性关系的规律, 即布朗粒子的方均位移满足

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle \sim t, \quad (1.1.1)$$

法国物理学家 J. Perrin 由于从实验上证实了这一点, 并独立且相当精确地测量出了阿伏伽德罗常量及一系列与微观有关的数据而获得 1926 年的诺贝尔物理学奖。

通常认为对布朗运动的研究存在两种等价的理论, 一是在噪声和外势场的驱动下, 粒子轨道遵循的随机微分方程, 即 Langevin 方程^[1]; 二是描述系统分布密度函数随时间演化的二次偏微分方程, 即 Fokker-Planck 方程^[2], 但仅有描写 Markov 过程的 Langevin 方程存在等价的 Fokker-Planck 方程。对于非 Markov

的随机动力过程,如色噪声和记忆阻尼驱动很难写出精确的 Fokker-Planck 方程,因此普遍认为 Langevin 方程更基本。布朗粒子的运行轨迹如图 1.1 所示。

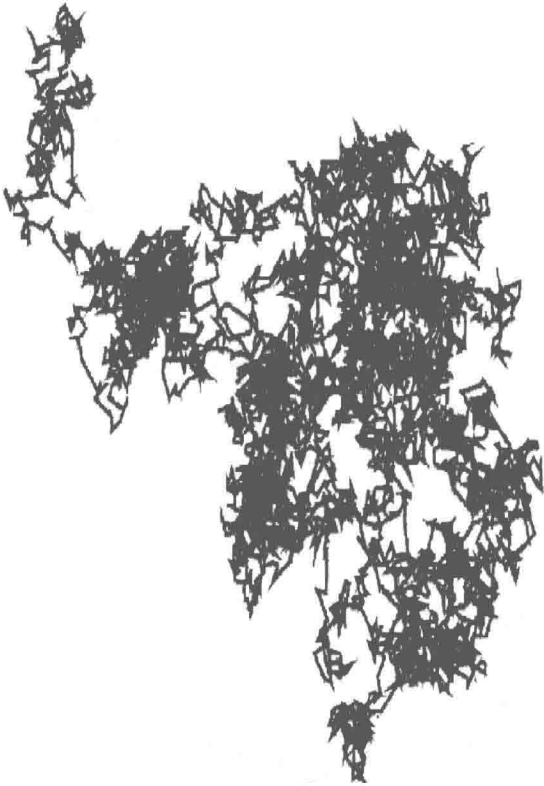


图 1.1 布朗粒子的运行轨迹
(引自[3])

Richardson 于 1926 年发表了关于湍流扩散的专题论文,自此反常扩散现象也受到越来越多的物理学科工作者的关注。反常扩散是指处于湍流、等离子体、渗透媒介、生长表面和细胞等环境中的系统表现出偏离正常布朗运动的扩散,表现为粒子的方均位移满足

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle \sim t^\alpha, \quad \alpha \neq 1, \tag{1.1.2}$$

其中, α 为扩散指数或称反常指数。在反常扩散理论中,如果 $0 < \alpha < 1$, 为欠扩散 (subdiffusion), 如果 $1 < \alpha < 2$, 为超扩散 (superdiffusion), $\alpha = 0$ 对应欠扩散的极限——局域化 (localization), $\alpha = 2$ 对应超扩散的极限——弹道扩散 (ballistic diffusion)^[4]。还有一类方均位移不能直接定义的扩散,例如 Lévy 飞行,其方均位

移是发散的,如图 1.2 所示,由于表现出超扩散特征,一般也归为超扩散。近年来人们发现了很多表现出反常扩散行为的现象,其中欠扩散有:非晶半导体中的载流子输运、微分几何图形上的输运、多孔系统、聚合物网格上的水珠、聚合物系统的激发或表面塌滑动力学等,表现出超扩散或者 Lévy 飞行的有 Richardson 湍流、分层速度场、漩涡、胶粒系统中和各向异性岩石中的输运、单分子分光计以及信天翁的飞行等^[5]。

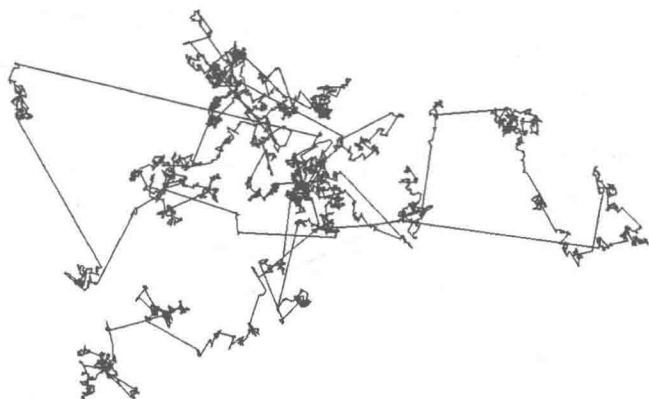


图 1.2 Lévy 系数 $\mu=1.4$ 的 Lévy 飞行轨迹

(飞行轨迹中存在长程跳跃,图形引自[3])

为了描述和研究反常扩散,许多理论和模型已付诸应用和研究,有含非欧姆记忆阻尼的广义 Langevin 方程 (GLE)^[6]、连续时间无规行走 (CTRW)^[7-9]、分数 Fokker-Planck 方程^[10]、分数 Langevin 方程^[11]、Tsallis 统计等。目前对于反常扩散和输运行为的研究才刚起步,仅自由场、线性场和简谐势场可以获得精确解,因此数值模拟成为研究这类问题的重要方法。GLE 给出单粒子动力学的描述,它以简洁直观的形式刻画了系统的涨落、耗散以及弛豫等特征,在过去的数十年里已形成了一些直接数值模拟求解微积分方程的算法,包括对任意关联色噪声驱动的 GLE 的数值模拟^[12,13]也有了明显的发展。CTRW 模型研究反常扩散现象包含两个基本要素:跳跃距离和等待时间。CTRW 着眼于系统的宏观统计行为,不拘泥于系统的动力学细节,不必求解复杂的动力学微积分方程,图像清晰、形象直观,非常便于数值模拟。

§ 1.2 朗之万方程概述

严格来讲,系统随时间演化通常属于动力学问题,肯定会有力的作用。随机动力学方程中还存在一项不能确定而知道其分布的无规力,例如处于介质中的微粒会受到介质对它的随机碰撞,从而产生布朗运动。朗之万认为介质对微粒的随机碰撞分为两个部分:一是大小和方向都在不断变化,统计平均值为零的随机力;二是永远与微粒运动方向相反的黏滞阻力。这两部分的力并不是相互独立的,随机力的大小由介质的温度和阻尼系数决定,因此常被称为热噪声。

在实际研究中,通常把相比之下质量大、变化慢或者是少体宏观物理量作为研究主体,而热浴是相比之下大量的轻粒子、快变量和多体的一些参量。在布朗运动中,重颗粒是研究主体,称为布朗粒子,其周围的液体就是热浴。又如大量类比成布朗运动的耗散开系统,包含了有限的相关自由度(系统)和大量的内禀自由度(环境),两者存在相互作用且运动特征时间尺度相差很大,因此可将内禀自由度认为是热浴。系统与热浴之间的能量转换量度是耗散。

在布朗运动中,牛顿第二定律为 $m\ddot{x} = \sum F$, 合外力包括了保守势场力 $f(x) = -\frac{\partial U}{\partial x}$ 、阻尼力 $-m\gamma \dot{x}$ 、随机力 $\xi(t)$ 、外部信号力 $A(t)$ ^[14],

$$m\ddot{x} = -m\gamma \dot{x} - \frac{\partial U(x)}{\partial x} + \xi(t) + A(t), \quad (1.2.1)$$

若在动力学方程中含有随机力或者噪声项,则该方程就被称为朗之万方程。涨落与耗散来自液体分子对布朗粒子的无规碰撞,两者满足涨落耗散定理,则随机力称为内部噪声,而由外部输入或外部参数控制的无规涨落项称为外部噪声。

噪声都是无偏的,其系综统计平均为零,噪声包含三个要素:强度、谱、分布。对于内噪声,强度正比于温度,谱决定了噪声的“颜色”性,谱的逆傅里叶变换的实部定义成噪声关联函数。最简单的是白噪声,其系综平均满足 $\langle \xi(t) \rangle = 0$ 和 $\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = 2D\delta(t-s)$, 作为谱的频率函数, $S(\omega) = 2D$, 作为一个常数,包含了所有颜色,因此被称为白噪声。色噪声的时间关联并非 δ 函数,因此频率函数会是关于 ω 的分布,例如低频丰富、高频衰减的 Ornstein-Uhlenbeck 噪声。对于白噪声,由于为高斯分布,因此也被称为高斯噪声,近年来非高斯噪声引起了人们极大的兴

趣。但无论如何,一个随机变量能被当作一个噪声源,必然要求其关联函数具有时间平移不变性,即不存在老化项^[15]。

§ 1.3 连续时间无规行走概述

以一维扩散为例,每一步的跳跃距离与跳跃所花费的时间都是固定的,粒子从当前位置 x 跳跃至 $x - \delta x$ 和 $x + \delta x$ 的概率分别为 p 和 $1 - p$,爱因斯坦开创性地将无规行走理论用于研究扩散问题,假设 $\delta x \rightarrow 0, p = 0.5$,得到:自由粒子的平均位移 $\langle x(t) \rangle = 0$,方均位移满足 $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$,其中扩散系数 $D = (\delta x)^2 / (2\tau)$,其实这是统计力学中最基本的方程之一,也是中心极限定理的直接结果。

Montroll 和 Weiss 于 1965 年提出了连续时间无规行走理论(CTRW)^[16],扩展了无规行走的应用领域,使之可以用于研究反常扩散问题。CTRW 理论包含两个要素:粒子的随机跳跃距离和两次成功跳跃之间的随机等待时间。两者满足一个联合分布密度函数 $\psi(x, t)$,跳跃距离的分布通过 $\lambda(x) = \int_0^\infty dt \psi(x, t)$ 得到,等待时间的分布通过 $\omega(t) = \int_{-\infty}^\infty dx \psi(x, t)$ 得到。CTRW 以跳跃距离二次矩 $\sigma^2 = \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty dx x^2 \psi(x, t)$ 以及平均等待时间的一次矩 $\langle T \rangle = \int_{-\infty}^\infty dx \int_0^\infty dt t \psi(x, t)$ 是否有限来对扩散类型进行分类。对于正常扩散,两者皆为有限;如果跳跃距离二次矩有限而等待时间的一次矩发散,则为欠扩散;如果等待时间一次矩有限而跳跃距离二次矩发散,则为超扩散。

相比于其他研究反常扩散的方法和理论,CTRW 建立了一种基于观测过程而非系统真实动力学行为的描述方法来解释和研究反常扩散现象。因此,CTRW 理论的优点在于不着眼于系统动力学细节,不必求解复杂的动力学微分方程,而只关注宏观统计行为,非常利于数值模拟。在过去的 20 年里,CTRW 理论也得到快速发展^[9,17-19],从 CTRW 模型出发,推导出了描述反常扩散的分数阶扩散方程和描述反常输运的分数 Fokker-Planck 方程,以及分数阶 Klein-Kramers 方程^[7,9,20],建立了 CTRW 体系。尤其近些年,随着计算机的飞速发展,运用 CTRW 研究粒子输运问题的数值算法开始引起关注,并应用于闪烁量子点和粒子在翻转流中的运动等

问题,取得了一定进展并得到实验证实^[21],其他领域如地下表面示踪分散、电子传递、生长表面、细胞环境和蛋白质输运等,甚至在生态结构、金融市场等非物理学领域也有很开阔的应用前景。

§ 1.4 本书结构

本书内容结构安排如下:

第2章介绍连续时间无规行走模型与朗之万方程理论。分别从解析计算与数值计算、运用连续时间无规行走理论实现了自由场中的正常扩散及包括欠扩散与超扩散的反常扩散;以 Lévy 行走为例,阐述了朗之万方程在处理随机动力学问题的思想以及方法。

第3章阐述一个将在连续时间无规行走模型中两个关键要素:跳跃距离与等待时间耦合在一起的关联连续时间无规行走模型。通过此模型,在解析计算基础上得到了正常扩散与包括欠扩散及超扩散在内的所有反常扩散类型。同时讨论提出了等效跳跃距离的概念,讨论了关联模型的耦合机制与长程跳跃、长等待时间之间的等价关系。

第4章基于跳跃距离与等待时间之间的关联连续时间无规行走模型,对当等待时间的一次矩有限而二次矩发散时,关联连续时间无规行走模型所描述的扩散过程进行了探讨。当跳跃距离与等待时间不存在耦合时,得到的半分数阶扩散方程可以用来描述弱各向异性的多孔介质中的反常扩散过程。跳跃距离与等待时间存在耦合时,扩散呈现为暂态双分数阶扩散,且可以由双分数阶广义主方程描述。本章阐述的内容对研究时间-空间强关联的扩散过程,尤其各向异性的多孔介质中的扩散具有帮助意义。

第5章介绍一个广义耦合模型诱发的朗之万方程的非各态历经性质。通过坐标速度耦合,系统与热浴耦合系统建立了一个耦合热浴模型,而此系统作为等效热浴作用于目标系统的模型,研究了目标系统的非各态历经性质。随后以耦合简谐振子链模型作为热浴,研究了追踪粒子的非各态历经性质。

第6章介绍非线性阻尼驱动的惯性 Lévy 飞行在倾斜周期势场中的扩散行为。通过引入非线性阻尼, Lévy 飞行的长程跳跃被束缚,方均位移由发散变为收敛,具

体表现在自由势场中, Lévy 飞行为正常扩散。与此同时, 由于引入非线性阻尼, Lévy 飞行粒子的速度呈现双峰分布, 在加入倾斜周期势场后, 速度的双峰分布偏离平衡态, 引起了粒子扩散的加剧, 系统表现出超扩散甚至超弹道扩散的扩散行为。针对这一现象分析了等效扩散指数与 Lévy 系数、倾斜驱动力、噪声强度等之间的关系。

第 7 章介绍动力学连续时间无规行走理论。每一步的跳跃速度与跳跃所花费的时间取代标准连续时间无规行走的跳跃距离与等待时间, 是此方法关注的核心要素。粒子每一步的跳跃被视作动力学过程, 可以用动力学方程描述, 因而阻尼和势场的作用和影响可以很自然地引入到粒子每一步的跳跃过程中, 这使得此方法可以很方便地研究存在非线性耗散阻尼以及外势场中粒子的输运行为, 因此, 此方法在研究输运问题时更为灵活。

第 8 章作为利用动力学连续时间无规行走方法研究输运问题的应用, 基于动力学连续时间无规行走方法, 介绍了非线性阻尼驱动的扩散系统的扩散性质, 以及处于外势场中所展现的一些物理现象。

第 2 章 连续时间无规行走 及朗之万方程

§ 2.1 连续时间无规行走

连续时间无规行走(CTRW)模型包含两大要素:完成一次跳跃的跳跃距离,两次成功跳跃之间的等待时间。这两个要素通过联合分布密度函数 $\psi(x, t)$ 来描述,从而跳跃距离的分布可以由

$$\lambda(x) = \int_0^{\infty} dt \psi(x, t) \quad (2.1.1)$$

得到,等待时间的分布可以由

$$\omega(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t) \quad (2.1.2)$$

得到。 $\lambda(x)dx$ 表示跳跃距离取值在区间 $(x, x+dx)$ 的概率, $\omega(t)dt$ 表示等待时间取值在 $(t, t+dt)$ 的概率。

CTRW 理论分为两种类型,区别在于跳跃距离与等待时间是否存在关联与耦合。如果跳跃距离与等待时间是相互独立的变量,即 $\psi(x, t) = \lambda(x)\omega(t)$, 则称为非关联 CTRW, 如果跳跃距离与等待时间耦合, 即

$$\psi(x, t) = \lambda(x | t)\omega(t), \quad (2.1.3)$$

或者

$$\psi(x, t) = \omega(t | x)\lambda(x), \quad (2.1.4)$$

则称为关联 CTRW。如果 $\psi(x, t)$ 的表达式形为式(2.1.3), 则认为等待时间分布确定, 而跳跃距离是关于等待时间的条件分布, 如果 $\psi(x, t)$ 的表达式形为式(2.1.4), 则认为跳跃距离分布确定, 而等待时间是关于跳跃距离的条件分布。

CTRW 理论通过对跳跃距离和等待时间取不同的分布来对扩散进行分类,这可以通过等待时间一次矩

$$\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{\infty} dt t \psi(x, t) \quad (2.1.5)$$

以及跳跃距离二次矩

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \psi(x, t) \quad (2.1.6)$$

收敛或者发散进行区分。

如果粒子由位置 (x', t') 跳跃至位置 (x, t) , 用 $\eta(x', t')$ 表示粒子位于 (x', t') 的概率, 由 (x', t') 跳跃至 (x, t) 的概率为 $\psi(x - x', t - t')$, 则对全空间的每一个位置跳跃至 (x, t) 求和, 即积分, 便是到达 (x, t) 处的概率^[7,9], 也即 $\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t')$ 。用

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t dt' \omega(t') \quad (2.1.7)$$

表示存活概率, 那么在到达 x 处后, $\eta(x, t')$ 停留在 (x, t) 没有发生跳跃的概率为 $\eta(x, t') \Phi(t - t')$ 。对时间求和、积分

$$W(x, t) = \int_0^t dt' \eta(x, t') \Phi(t - t'), \quad (2.1.8)$$

式(2.1.8)即为在 (x, t) 处的概率函数。

$$\begin{aligned} W(x, t) &= \int_0^t dt' \eta(x, t') \Phi(t - t') \\ &= \int_0^t dt' \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt'' \eta(x', t'') \psi(x - x', t' - t'') + \delta(x) \delta(t) \right] \Phi(t - t') \\ &= \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt'' \eta(x', t'') \psi(x - x', t' - t'') \Phi(t - t') + \\ &\quad \int_0^t dt' \delta(x) \delta(t') \Phi(t - t'). \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

对式(2.1.8)或者式(2.1.9)做傅里叶-拉普拉斯变换, 得到:

$$W(k, u) = W(k, u) \phi(k, u) + \Phi(u) W_0(k), \quad (2.1.10)$$

即

$$W(k, u) = \frac{1 - \omega(u)}{u} \frac{W_0(k)}{1 - \phi(k, u)}. \quad (2.1.11)$$

§ 2.1.1 正常扩散

上面提到, 对非关联 CTRW, 诱发正常扩散要求跳跃距离分布的二次矩与等

待时间分布的一次矩均有限。通常情况下,选择高斯分布作为跳跃距离的分布,

$$\lambda(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) \quad (2.1.12)$$

满足 $\langle x^2 \rangle = 2\sigma^2$ 。选择泊松分布作为等待时间的分布,

$$\omega(t) = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.1.13)$$

满足 $\langle T \rangle = \tau$ 。对式(2.1.12)和式(2.1.13)分别做傅里叶变换和拉普拉斯变换,得到

$$\lambda(k) = \exp(-k^2\sigma^2) \sim 1 - \sigma^2 k^2 + O(k^4), \quad (2.1.14)$$

$$\omega(u) = \frac{1}{u\tau + 1} \sim 1 - u\tau + O(u^2). \quad (2.1.15)$$

将式(2.1.14)与式(2.1.15)代入到式(2.1.11),舍去高阶项,得到

$$W(k, u) = \frac{W_0(k)}{u + K_1 k^2}, \quad (2.1.16)$$

其中, $K_1 = \sigma^2 / \tau_0$, 由

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\partial^2 W(x, u)}{\partial x^2}\right\} = -k^2 W(k, u), \quad (2.1.17)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial W(k, t)}{\partial t}\right\} = uW(k, u) - W_0(k), \quad (2.1.18)$$

并将两式代入式(2.1.16)($\mathcal{F}$ 和 $\mathcal{L}$ 分别表示傅里叶变换与拉普拉斯变换),可得式(2.1.16)的傅里叶-拉普拉斯逆变换为

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x, t) = K_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t), \quad (2.1.19)$$

方程(2.1.19)即为描述自由粒子正常扩散的扩散方程,其中

$$K_1 = \lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \quad (2.1.20)$$

为扩散系数。

§ 2.1.2 长等待:分数扩散方程与欠扩散

欠扩散要求 CTRW 理论的跳跃距离二次矩有限,等待时间的一次矩发散,因此跳跃距离依旧选择高斯分布公式(2.1.12),而等待时间选择具有长尾分布的幂律函数^[22,23]

$$\omega(t) = A\alpha(\tau/t)^{1+\alpha}, \quad (2.1.21)$$

其中, $0 < \alpha < 1$. 式(2.1.21)在拉普拉斯空间的渐进形式为

$$\omega(u) \sim 1 - (u\tau)^\alpha, \quad (2.1.22)$$

将式(2.1.14)与式(2.1.22)代入到式(2.1.11)中, 得到

$$W(k, u) = \frac{[W_0(k)/u]}{1 + K_\alpha u^{1-\alpha} k^2}. \quad (2.1.23)$$

展开式(2.1.23)得到,

$$uW(k, u) - W_0(k) = -K_\alpha u^{1-\alpha} k^2 W(k, u), \quad (2.1.24)$$

引入分数阶微积分^[24, 25],

$$\mathcal{L}\{ {}_0 D_t^{-\rho} W(x, t) \} = u^{-\rho} W(x, u), \quad (2.1.25)$$

${}_0 D_t^{-\rho}$ 为 Riemann-Liouville 算符, 其定义为

$${}_0 D_t^{1-\alpha} W(x, t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \frac{W(x, t')}{(t-t')^{1-\alpha}}. \quad (2.1.26)$$

对式(2.1.24)做逆拉普拉斯变换, 得到

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = {}_0 D_t^{1-\alpha} K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t), \quad (2.1.27)$$

这实际上是描述欠扩散的分数 Fokker-Planck 方程, 粒子的方均位移可以由特性函数的偏导数得到^[25-28], 即

$$\langle x^2(t) \rangle = \lim_{k \rightarrow 0} \{ -d^2/dk^2 W(k, u) \}. \quad (2.1.28)$$

联立式(2.1.25)和式(2.1.28), 得到

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2K_\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} t^\alpha. \quad (2.1.29)$$

另外, 式(2.1.29)也可以通过下面的方法得到:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial}{\partial t} W(x, t) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} x^2 W(x, t) dx. \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

由分数阶微积分的性质, 参见附录, 可知

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2K_\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} t^\alpha. \quad (2.1.31)$$

明显的, 式(2.1.30)等号右边第二项为零, 同时代入式(2.1.27), 有

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 {}_0 D_t^{1-\alpha} K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t) dx$$

$$\begin{aligned}
 &= K_{\alpha} {}_0 D_t^{1-\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t) dx \\
 &= K_{\alpha} {}_0 D_t^{1-\alpha},
 \end{aligned} \tag{2.1.32}$$

可见从 CTRW 模型出发,选择合适的跳跃距离分布函数与等待时间分布函数,可以得到粒子方均位移正比于时间 t^α 的关系式,即欠扩散。

分数阶扩散方程(2.1.27)的一个近似解可以表示成 Fox 函数(参见附录)的形式:

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_{\alpha} t^{\alpha}}} H_{1,2}^{2,0} \left(\frac{x^2}{4K_{\alpha} t^{\alpha}} \middle| \begin{matrix} (1-\alpha/2, \alpha) \\ (0, 1), (0.5, 1) \end{matrix} \right), \tag{2.1.33}$$

然后再利用 Fox 函数的性质,当 $|x| \gg \sqrt{K_{\alpha} t^{\alpha}}$ 时,式(2.1.33)可以写成

$$\begin{aligned}
 W(x, t) &\sim \frac{1}{\sqrt{4\pi K_{\alpha} t^{\alpha}}} \sqrt{\frac{1}{2-\alpha}} \left(\frac{2}{\alpha} \right)^{\frac{1-\alpha}{2-\alpha}} \left(\frac{|x|}{\sqrt{K_{\alpha} t^{\alpha}}} \right)^{-\frac{1-\alpha}{2-\alpha}} \times \\
 &\exp \left(-\frac{2-\alpha}{2} \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \left[\frac{|x|}{\sqrt{K_{\alpha} t^{\alpha}}} \right]^{\frac{1}{1-\alpha/2}} \right),
 \end{aligned} \tag{2.1.34}$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时,式(2.1.34)趋近于一个拉伸的高斯分布。粒子的正常扩散可以看作一个整体运动,因此波包随时间很快展成高斯型分布,而欠扩散则可看作少数粒子的慢运动,因而最终将形成一个近似于被拉伸的高斯分布的“沙丘型”的波包形态。

为了计算方便,利用 Fox 函数的级数展开,欠扩散粒子坐标分布函数还可以写成级数形式:

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_{\alpha} t^{\alpha}}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(1-\alpha(n+1)/2)} \left(\frac{x^2}{K_{\alpha} t^{\alpha}} \right)^{n/2}. \tag{2.1.35}$$

§ 2.1.3 长跳跃:Lévy 飞行与超扩散

与欠扩散的情形正好相反,CTRW 模型要求超扩散($1 < \alpha < 2$)等待时间一次矩收敛而跳跃距离的二次矩发散,通常选择泊松分布(2.1.13)作为等待时间分布,选择具有长尾形式的 Lévy 分布作为跳跃距离的分布函数,其渐进形式为

$$\lambda(x) \simeq \sigma^{\mu} \frac{\Gamma(1+\mu) \sin(\pi\mu/2)}{\pi |x|^{1+\mu}}, \mu = 2/\alpha, \tag{2.1.36}$$

式(2.1.36)的傅里叶变换形式为

$$\lambda(k) = \exp(-\sigma^{\mu} |k|^{\mu}) \sim 1 - \sigma^{\mu} |k|^{\mu}, \tag{2.1.37}$$

将式(2.1.15)和式(2.1.37)代入到式(2.1.11),得

$$W(k, u) = \frac{1}{u + K_\mu |k|^\mu}, \quad (2.1.38)$$

其中, $K_\mu = \sigma^\mu / \tau$ 为广义扩散系数。对式(2.1.38)做逆傅里叶-拉普拉斯变换, 可得超扩散分数 Fokker-Planck 方程^[8, 29],

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x, t) = K_\mu {}_{-\infty} D_x^\mu W(x, t), \quad (2.1.39)$$

${}_{-\infty} D_x^\mu$ 是 Reisz-Weyl 分数阶导数算符。方程(2.1.39)有一个近似解^[3, 30], 即超扩散粒子空间分布函数:

$$W(x, t) = \frac{1}{\mu |x|} H_{2,2}^{1,1} \left(\frac{|x|}{(K_\mu t)^{1/\mu}} \middle| \begin{matrix} (1, 1/\mu), (1, 0.5) \\ (1, 1), (1, 0.5) \end{matrix} \right), \quad (2.1.40)$$

当 $\mu \rightarrow 2$ 即 $\alpha \rightarrow 1$ 时, 上述解退化成正常扩散的高斯分布。在 CTRW 理论中, 超扩散的等待时间服从一次矩收敛的泊松分布, 而跳跃距离服从 Lévy 分布, 因此可以看到粒子空间分布函数也满足 Lévy 分布的形式, 从而空间分布的二次矩为发散的。事实也确实如此, 根据 Fox 函数的性质, 式(2.1.40)的幂律渐进形式为^[3, 31]

$$W(x, t) \sim \frac{K_\mu t}{|x|^{1+\mu}}, \quad 1 < \mu < 2, \quad (2.1.41)$$

为典型的 Lévy 分布, 且粒子方均位移发散

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx \rightarrow \infty. \quad (2.1.42)$$

方均位移发散是研究 Lévy 飞行相关问题时遇到的主要困扰, 一个合理的方法是引入空间分布宽度, 取代研究方均位移^[3], 空间分布宽度的定义为

$$\langle x^2(t) \rangle_L = \int_{-L^{1/\mu}}^{L^{1/\mu}} x^2 W(x, t) dx \sim t^{2/\mu}, \quad (2.1.43)$$

其中, L 是一任意正整数。这种处理方式相当于假设粒子在一个虚拟“盒子”内, 盒子宽度为随时间增长的 $\sim t^{2/\mu}$, 从而在计算粒子方均位移的时候, 只统计落在盒子内粒子的贡献, 而将落在盒子外的粒子舍去, 由此得到一个可计算物理量。这可以认为是在统计上对方均位移进行截断处理, 统计结果符合超扩散特征 $\langle x^2(t) \rangle_L \sim t^a$ 。

§ 2.1.4 长跳跃与长等待的竞争

一个有趣的情形是跳跃距离与等待时间的分布均选择具有长尾特征的幂律分布, 这将会出现两者之间的竞争, 由式(2.1.27)和式(2.1.39), 直接写出分数 Fokker-Planck 方程

$$\frac{\partial W}{\partial t} = K_a^\mu D_t^{1-\alpha} - \infty D_x^\mu W(x, t), \quad (2.1.44)$$

比较式(2.1.43)和式(2.1.32),有

$$\langle \langle x^2(t) \rangle \rangle_L \sim t^{2\alpha/\mu}. \quad (2.1.45)$$

从式(2.1.45)可以看出,这种情况下,扩散类型与扩散指数由两者之间的竞争决定。

§ 2.2 连续时间无规行走的数值模拟方案

2.1节阐述了CTRW理论,并以CTRW模型推导出了正常扩散的扩散方程以及欠扩散、超扩散的分数Fokker-Planck方程。前面也讲到CTRW模型的优点在于物理图像清晰,不涉及动力学过程的细节,只关注系统的统计行为,非常便于数值模拟。这一节将介绍CTRW模型实现三种类型的扩散的数值模拟算法。

§ 2.2.1 正常扩散($\alpha=1$)

正常扩散要求粒子的跳跃距离二次矩与等待时间一次矩均有限,通常选择泊松分布式(2.1.13)作为等待时间的分布函数,其子样序列可以通过反函数法直接抽样得到^[14],

$$T_i = -\tau_0 \ln(1 - \xi), \quad (2.2.1)$$

其中, ξ 是 $[0,1]$ 区间的均匀分布随机数。选择高斯分布式(2.1.12)作为跳跃距离的分布函数,利用复合抽样方法^[14],

$$X_i = 2\sigma \sqrt{-\ln \xi_1} \cos(2\pi \xi_2) \quad \text{或} \quad X_i = 2\sigma \sqrt{-\ln \xi_1} \sin(2\pi \xi_2), \quad (2.2.2)$$

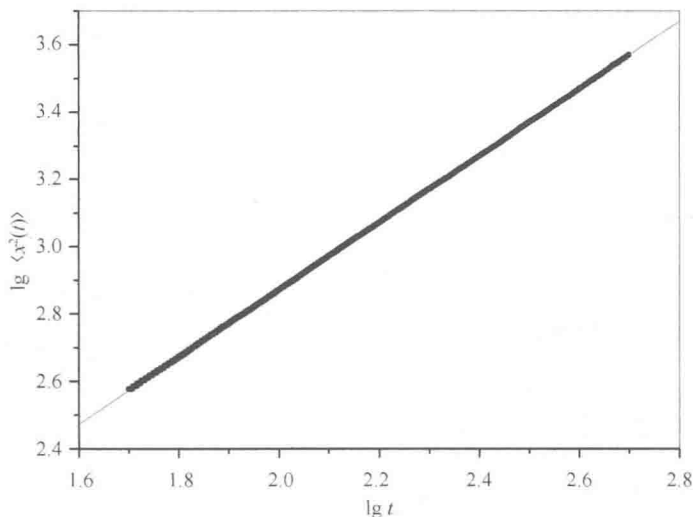
其中, ξ_1, ξ_2 为 $[0,1]$ 区间均匀分布随机数。

正常扩散自由粒子 $\lg \langle x^2(t) \rangle \sim \lg t$ 曲线如图 2.1 所示。

§ 2.2.2 欠扩散($0 < \alpha < 1$)

欠扩散要求等待时间一次矩发散,这里采用的等待时间的分布函数为 Mittag-Leffler 密度函数(参见附录),

$$\omega(\tau) = \frac{d}{d\tau} E_\alpha(-(\tau/\tau_0)^\alpha), \quad (2.2.3)$$

图 2.1 正常扩散自由粒子 $\lg\langle x^2(t) \rangle \sim \lg t$ 曲线

(直线拟合斜率为 0.997)

其中, $E_a(-(\tau/\tau_0)^\alpha)$ 为 Mittag-Leffler 函数, Mittag-Leffler 函数 $E_a(-\xi)$ 可以通过下面的方法产生子样序列^[32,33],

$$\begin{cases} \xi < \xi_0, E_a(-\xi) \approx \sum_{n=1}^N \frac{(-\xi)^n}{\Gamma(1+n\alpha)} \\ \xi < \xi_0, E_a(-\xi) \approx -\sum_{m=1}^M \frac{(\xi)^{-m}}{\Gamma(1-m\alpha)}, \end{cases}$$

其中, N, M, ξ_0 均为参数。为了使算法更易于实现, $\alpha < 0.9$ 时, 可以用 Pareto 分布近似替代 Mittag-Leffler 分布^[33], Pareto 密度分布函数和 Pareto 分布为

$$\omega(\tau) = -\frac{d}{d\tau} P_a(\tau/\tau_0), \quad (2.2.4)$$

$$P_a(\tau/\tau_0) = \frac{1}{[1 + \Gamma(1-\alpha)^{1/\alpha} (\tau/\tau_0)]^\alpha}, \quad (2.2.5)$$

根据式(2.2.4)及式(2.2.5), 可以得到等待时间的子样序列为^[34]

$$T_i = \tau_0 \frac{\xi^{-1/\alpha} - 1}{\Gamma(1-\alpha)^{1/\alpha}}, \quad (2.2.6)$$

其中, ξ 为 $[0, 1]$ 区间均匀分布随机数。跳跃距离二次矩有限, 依旧选择高斯分布式(2.1.12)作为跳跃距离的分布函数, 以及式(2.2.2)抽样方法。

自由粒子欠扩散在不同参数下的演化曲线及 $\lg\langle x^2(t) \rangle \sim \lg t$ 曲线如图 2.2 所示。

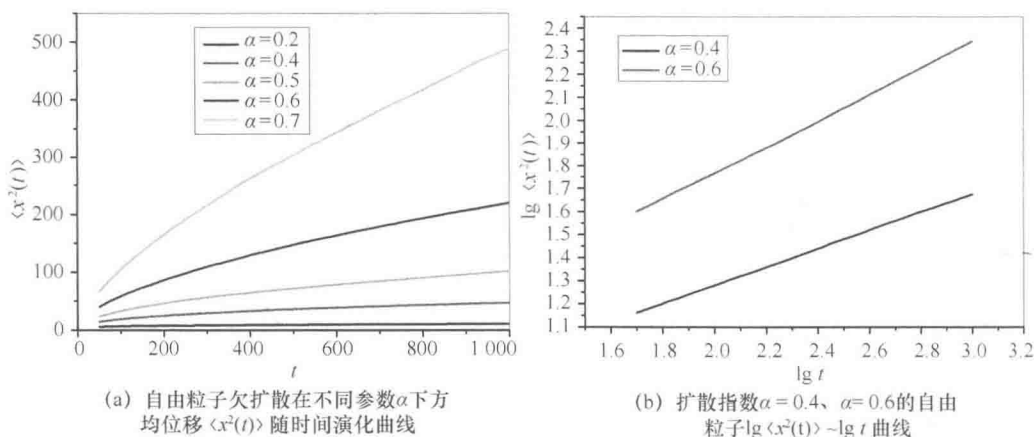


图 2.2 自由粒子欠扩散曲线

(直线拟合斜率分别为 0.396 65 和 0.586 81)

§ 2.2.3 超扩散($1 < \alpha < 2$)

超扩散要求跳跃距离二次矩发散,等待时间一次矩有限。跳跃距离的分布采用 Lévy 分布,其渐进形式为式(2.1.36),Lévy 分布的跳跃距离 x 的子样序列 $\{X_i\}$ 有两种产生方式,一种是[35,36]介绍的方法,另外一种[37,38]介绍的方法,这里采用后者,

$$\xi_\mu = \left(\frac{-\ln u \cos \phi}{\cos[(1-\mu)\phi]} \right)^{(1-1/\mu)} \frac{\sin(\mu\phi)}{\cos \phi}, \quad (2.2.7)$$

其中, ξ_μ 是 Lévy 系数为 μ 的 Lévy 子样序列, $\phi = \pi(v-1/2)$, $u, v \in (0, 1)$ 为相互独立的均匀分布随机数。

需要注意的是,由于超扩散的方均位移是发散的,因此在数值模拟计算的时候,采用粒子空间分布宽度 $\langle x^2(t) \rangle_L$ 来取代方均位移 $\langle x^2(t) \rangle$,计算方法为

$$\langle x^2(t) \rangle_L = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n^2, \quad x_n \in [-Lt^{\frac{\alpha}{2}}, Lt^{\frac{\alpha}{2}}], \quad (2.2.8)$$

其中, L 是一个任意选择的正整数,与系统性质无关。采用这个方法,得到一个物理意义与方均位移对应的可计算量,避免了 CTRW 数值实现超扩散时,因超扩散方均位移发散造成的困扰。

自由粒子超扩散在不同参数下的演化曲线及 $\lg \langle x^2(t) \rangle \sim \lg t$ 曲线如图 2.3 所示。

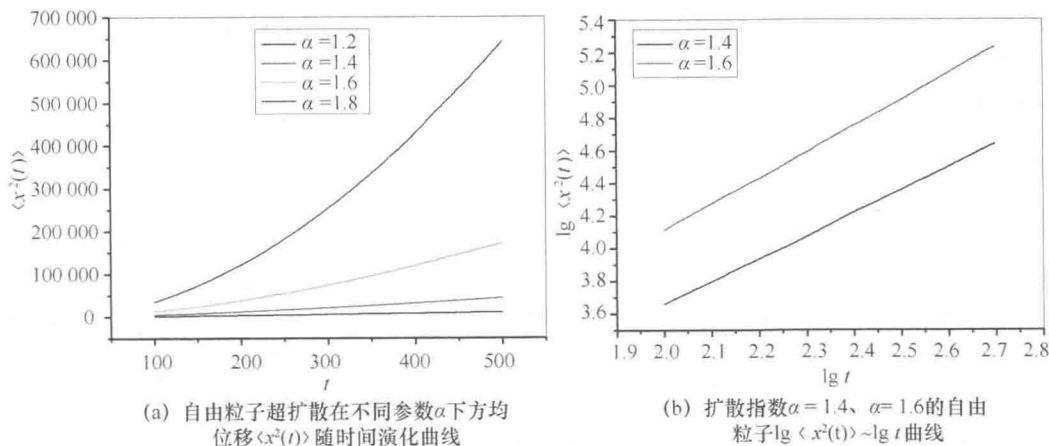


图 2.3 自由粒子超扩散曲线
(直线拟合斜率分别为 1.410 58 和 1.608 33)

§ 2.3 环境依赖的连续时间无规行走模型

本节介绍一种广义的连续时间无规行走模型,即环境依赖的连续时间无规行走模型^[40](Environment-dependent Continuous Time Random Walk),该模型用脉冲速度与飞行时间取代了 CTRW 模型中的跳跃距离与等待时间,脉冲速度与飞行时间作为相互独立的物理变量,满足各自的分布函数,相比以往的 CTRW,在飞行过程中,此模型考虑了与速度有关的阻尼作用,每一步的跳跃过程不再是瞬时的,而且每一步飞行的动力学过程可以很自然地将势场因素考虑在内,相比以前的固定小步长或者 Metropolis 判定的方法,这种引入势场的方法更为自然。

粒子飞行过程受分子动力学,即牛顿第二定律的支配:

$$\dot{x} = v(t), \quad m\dot{v} = -\gamma v(t) + f(x, t), \quad (2.3.1)$$

其中, $f(x, t) = -U'(x)$, $U(x)$ 为粒子所处的势场。粒子每一步的飞行过程包含两个因素:(1)粒子在 t 时刻,处于位置 $x(t)$ 开始这一步的飞行,此时粒子在原有速度 $v(t)$ 之上获得一个脉冲速度变量,即粒子此次飞行的初始速度为 $v(t+0) = v(t) + \delta v$;(2)飞行时间 τ 同样作为一个随机变量,与脉冲速度一样服从各自的分布函数。在每一次的飞行过程中,阻尼和势场的作用通过方程(2.3.1)体现。当前步飞行结