

## 耦合系统的朗之万动力学产生法\*

邓琪敏 邹亚中 包景东†

(北京师范大学物理学系, 北京 100875)

(2014年3月3日收到; 2014年5月8日收到修改稿)

提出一种朗之万动力学方法获取处于热平衡态耦合系统内部振子坐标, 数值模拟了单端固定简谐振子链的时间演化行为, 并将其平衡性质与解析解进行了比较. 结果表明了朗之万动力学方法的有效性. 推广应用于非简谐四次方型耦合系统, 模拟得到振子的四次方均坐标, 与理论值验证; 以模拟结果作为样本点计算哈密顿量, 其能量分布与 Boltzmann 分布相符.

**关键词:** 耦合振子链, Langevin 方程, 稳态分布

**PACS:** 05.40.Ca, 82.20.Hf, 87.15.ak

**DOI:** 10.7498/aps.63.170502

## 1 引言

1960年, Zwanzig<sup>[1]</sup>为研究气体分子与冷表面( $T$ 为0)碰撞过程中能量传递问题, 构建了一个气固耦合的理论模型: 1) 固体表面简化为一维半无界的耦合简谐振子链, 一端固定而另一端自由, 振子间只考虑最近邻相互作用; 2) 假设气体分子只与自由端振子直接作用. 其后, McCarroll, Ehrlich, Goodman 采用 Zwanzig 模型研究气固耦合中的能量传递过程, 解释气体分子吸附现象<sup>[2,3]</sup>. 20世纪70年代, Adelman 和 Doll 把 Zwanzig 模型推广到含有随机项的有限温度情形<sup>[4]</sup>. 通过连续消除热浴振子的坐标, 推导出气体分子耦合的末端振子所满足的广义朗之万方程, 把含有大量自由度的多体问题转化为易处理的两体问题, 避免了大规模的数值计算. 20世纪80年代, Zwanzig 模型被应用于复杂的凝相反应动力学研究<sup>[5,6]</sup>.

凝相化学反应假设凝相化学反应发生在多体系统的一个空间局域区域, 此时多体系统可以分为主要和次要两部分. 主要系统由入射气体分子和与其直接作用的固体表面原子组成, 其余原子构成热浴作为次要系统. 对于更复杂的液体化学反应, 选取反应分子和围绕它的第一个溶剂层作为主要系

统, 主要溶剂区域外的溶剂分子作为热浴. 通过类似的简化处理, 可以把复杂的多体问题简化为一个有效的少体问题, 此时采用标准气相的轨道方法进行研究, 处理气固能量交换和振动弛豫问题, 计算气体分子-固体表面的黏附率、溶液反应率等.

迄今人们已把一维 Zwanzig 模型推广到高维、含杂质的复式晶格等情形<sup>[7-9]</sup>, 被广泛应用于复合无机材料<sup>[10]</sup>、表面化学反应<sup>[11]</sup>、单层石墨烯生长<sup>[12]</sup>、气固散射<sup>[13]</sup>、热传导等问题的理论研究. Florencio 和 Lee 基于迭代关系方法, 考察了周期边界和固定边界条件下耦合振子链的动力学行为. 然而很少有人研究在一端固定一端自由边界条件下的振子链的动力学行为, 而该模型却可以用于研究气固耦合和凝相反应动力学<sup>[14]</sup>. 另外, Zwanzig 模型的非简谐推广仍不能得到较好的解决. Adelman 和 Doll 的研究将振子链作为热浴对气体分子的作用简化为与气体分子直接作用的最外层振子所满足的广义朗之万方程, 而没有研究热浴(振子链)内部每个振子的运动行为.

为探究热浴内振子链的平衡态性质, 我们将在本文中研究一维半无界耦合振子链在两种可能耦合情形下的动力学行为. 我们提出朗之万动力学方法获取整体处于热平衡的振子链的坐标变量, 对二

\* 国家自然科学基金(批准号: 11175021)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120003110025)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jdbao@bnu.edu.cn

次方耦合模型振子进行数值模拟并与已有解析解进行比较. 给出了四次方耦合模型的数值模拟与结果验证. 该朗之万方法的提出, 将有助于解决非简谐耦合振子链的动力学行为的模拟. 用分数阶朗之万方程<sup>[15]</sup>也可以解决一个类似的问题.

## 2 简谐振子链模型

研究了单端固定边界条件下耦合振子链的时间演化行为和平衡性质, 利用三角变换推导了振子链处于热力学平衡态时每个振子坐标的方均涨落, 提出用朗之万动力学产生整体处于热平衡的简谐耦合振子链的初始坐标.

### 2.1 理论模型

考虑  $N$  个全同的振子耦合形成的一维振子链, 一端固定. 振子质量为  $m$ , 每个振子只与最近邻振子直接作用, 作用势为  $V$ , 如图 1.



图1 一端固定边界条件下的耦合振子链

$V$  为相同频率  $\omega$  的相邻振子坐标的函数,

$$V = V(x_i, x_{i+1}), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

其中,  $x_i$  是第  $i$  个振子的正则坐标,  $x_{N+1} = 0$ .

考虑该耦合系统的最简耦合势, 即  $V$  为简谐势,

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2(x_i - x_{i+1})^2, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

则其哈密顿量可写为

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x_i - x_{i+1})^2 \right], \quad (3)$$

其中,  $p_i$  是第  $i$  个振子的正则动量. 其整体处于热平衡态

$$W(x_1, x_2, \dots, x_N; p_1, p_2, \dots, p_N) = Z^{-1} \exp[-H/(k_B T)], \quad (4)$$

这里  $T$  为热浴温度,  $Z$  为配分函数.

显然, 每个振子的动量是相互独立的, 可用高斯随机数模拟, 但坐标存在着耦合, 为产生每个振子的坐标, 可用一个下三角形变换使它们脱耦<sup>[16]</sup>.

产生均值为零, 方差是 1 的  $N$  个独立的高斯随机变量  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N$ , 作如下的线性变换:

$$x_i = \sum_{k=1}^i a_{ik} \zeta_k, \quad (5)$$

其中变换矩阵为一下三角矩阵  $\mathbf{A}$ , 其元素是

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NN} \end{bmatrix},$$

应满足条件:  $E(x_{i+1} - x_i) = \frac{k_B T}{\zeta^2}$ , 由于  $\langle \zeta_i \rangle = 0$ ,  $\langle \zeta_i \zeta_j \rangle = \delta_{ij}$ , 因此

$$\sum_{k=1}^{i-1} (a_{i,k} - a_{i-1,k})^2 + a_{i,i}^2 = \frac{k_B T}{\zeta^2}, \quad (6)$$

$$x_1 = \sqrt{N \frac{k_B T}{\zeta_0^2}} \zeta_1,$$

$$x_{i+1} = \frac{N-i}{N+1-i} x_i + \sqrt{\frac{k_B T}{\zeta_0^2} \frac{N-i}{N+1-i}} \zeta_{i+1}, \quad (7)$$

其中,  $i = 1, 2, \dots, N$ .

最终可递推产生每个振子的坐标, 而其涨落宽度为

$$\sigma_i^2 = \langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2 = \frac{k_B T}{\zeta_0^2} (N+1-i). \quad (8)$$

另外, 振子所满足的运动方程由可哈密顿正则方程给出

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1(t) &= -\omega^2(x_1(t) + x_2(t)), \\ \ddot{x}_2(t) &= \omega^2(x_1(t) + x_3(t) - 2x_2(t)), \\ &\vdots \\ \ddot{x}_{N-1}(t) &= \omega^2(x_{N-2}(t) + x_N(t) - 2x_{N-1}(t)), \\ \ddot{x}_N(t) &= \omega^2(x_{N-1}(t) - 2x_N(t)). \end{aligned} \quad (9)$$

振子的随机性来自于它们的初始分布也应满足热平衡态分布<sup>(2)</sup>且不衰减. 通过分子动力学方法求解耦合方程组<sup>(8)</sup>, 能获得每个振子在任意时刻的坐标, 长时间后振子的分布将趋于平衡态分布. 而分子动力学耗时较长, 由于坐标两两耦合, 我们提出一个朗之万动力学方法快速获取整体处于热平衡的振子链的坐标.

## 2.2 朗之万蒙特卡罗模拟

选取一个高斯白噪声作为一个驱动源, 使振子趋向于整体热平衡分布. 由于最终结果不受阻尼大小影响, 我们把振子链置于一个过阻尼环境中. 一个多变量系统在最简单的过阻尼朗之万方程控制下,

$$\dot{x}_i(t) = -\frac{\partial U}{\partial x_i} + \xi(t) \quad (10)$$

长时间后一定趋于平衡态,  $x_i(t)$  为  $t$  时刻第  $i$  个振子的坐标,  $i = 2, 3, \dots, N$ ,  $\xi(t)$  为高斯白噪声,  $U$  为相互作用势. 在此情况下, 达到平衡态所需的弛豫时间比较短.

那么, 在这里

$$U = \sum_{i=1}^N V(x_i, x_{i+1}) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{m\omega^2}{2} (x_i - x_{i+1})^2 \right],$$

$$x_{N+1} = 0.$$

令  $m = 1$ , 则每个振子坐标所满足的朗之万方程写作

$$\begin{aligned} \dot{x}_1(t) &= -\omega^2 x_1(t) + \omega^2 x_2(t) + \xi_1(t), \\ \dot{x}_i(t) &= -2\omega^2 x_i(t) + \omega^2 x_{i-1}(t) \\ &\quad + \omega^2 x_{i+1}(t) + \xi_i(t), \end{aligned} \quad (11)$$

其中  $\xi_i(t)$  ( $i = 2, 3, \dots, N$ ) 是独立的高斯白噪声, 满足  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  和  $\langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle = 2k_B T \delta(t-s) \delta_{ij}$ . 这里所考虑的是一个马尔科夫过程, 原则上系统长时间的行为与初始分布无关. 所以每个振子的初始坐标可以任意选取, 这里令  $x_i(0) = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ).

图 2 给出了第  $i$  个振子趋向于热平衡的时间演化过程.

由图 2 可以看出  $\sigma_2^2 = 9$ ,  $\sigma_5^2 = 6$ ,  $\sigma_8^2 = 3$ .

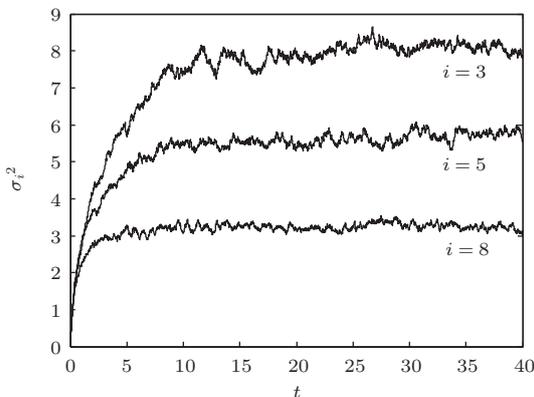


图2 振子的方均坐标涨落 ( $k_B T = 1$ ,  $\Delta t = 0.01$ ,  $\omega^2 = 1$ ,  $N = 10$ )

由理论结果 (8) 可知  $\sigma_2^2 = 9$ ,  $\sigma_5^2 = 6$ ,  $\sigma_8^2 = 3$ , 与模拟结果一致.

此结论表明朗之万动力学获热浴取振子坐标与理论方法所得相一致, 是一种行之有效的方法. 以下四次方模型将进行进一步验证.

## 3 四次方耦合模型

应用朗之万动力学产生整体处于热平衡的四次方耦合势振子链的初始坐标, 以每个振子坐标的四次方均涨落理论计算值与数值模拟结果对比, 并将能量分布与 Maxwell-Boltzmann 分布对比, 验证方法的正确性及普适性.

### 3.1 理论模型

在上述一维半无界耦合系统中, 考虑振子最近邻耦合势为四次方,

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 (x_i - x_{i+1})^4, i = 1, 2, \dots, N. \quad (12)$$

哈密顿量可写为

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (x_i - x_{i+1})^4 \right], \quad (13)$$

其中,  $p_i$  和  $x_i$  是第  $i$  个振子的正则动量和正则坐标,  $x_{N+1} = 0$ .

由于坐标之间为四次方耦合, 不能使用解析方法使之脱耦. 则采用朗之万动力学方法获取振子坐标并验证其正确性.

### 3.2 朗之万蒙特卡罗模拟

选取高斯白噪声作为驱动源, 把振子链置于一个过阻尼环境中, 同 2.2 中推导, 并令  $m = 1$ , 则每个振子坐标所满足的朗之万方程写作

$$\begin{aligned} \dot{x}_1(t) &= 2\omega^2 (x_2(t) - x_1(t))^3 + \xi_1(t), \\ \dot{x}_i(t) &= 2\omega^2 (x_{i-1}(t) - x_i(t))^3 \\ &\quad + 2\omega^2 (x_{i+1}(t) - x_i(t))^3 + \xi_i(t), \end{aligned} \quad (14)$$

其中  $\xi_i(t)$  ( $i = 2, 3, \dots, N$ ) 是独立的高斯白噪声, 满足  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  和  $\langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle = 2k_B T \delta(t-s) \delta_{ij}$ . 每个振子的初始坐标取  $x_i(0) = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ).

图 3 给出了第  $i$  个振子趋向于热平衡的时间演化过程.

将结果与  $\langle x_i^4 \rangle$  的理论值进行比较. 由于

$$\langle x_i^4 \rangle = \frac{\int_{\Omega} x_i^4 e^{-H_N(x)/k_B T} dx}{\int_{\Omega} e^{-H_N(x)/k_B T} dx} = \frac{\iint \dots \int_{-\infty}^{\infty} x_i^4 e^{-\sum_{i=1}^N [\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x_i - x_{i+1})^4]/k_B T} dx_1 dx_2 \dots dx_N}{\iint \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^N [\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x_i - x_{i+1})^4]/k_B T} dx_1 dx_2 \dots dx_N}, \quad (15)$$

对于  $m = 1, N = 5, k_B T = 1, \omega^2 = 2$ , 代入 (15) 式并化简可得

$$\langle x_i^4 \rangle = \frac{\iint \dots \int_{-\infty}^{+\infty} x_i^4 e^{-\sum_{i=1}^5 (x_i - x_{i+1})^4} dx_1 dx_2 \dots dx_5}{\iint \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^5 (x_i - x_{i+1})^4} dx_1 dx_2 \dots dx_5}, \quad (16)$$

其中  $x_6 = 0$ .

利用 mathematica 软件计算得到  $\langle x_1^4 \rangle = 8.16, \langle x_2^4 \rangle = 5.04, \langle x_3^4 \rangle = 2.49, \langle x_4^4 \rangle = 1.12, \langle x_5^4 \rangle = 0.24$ , 与图 3 的结果  $\langle x_1^4 \rangle \approx 8, \langle x_2^4 \rangle \approx 5, \langle x_3^4 \rangle \approx 2.5, \langle x_4^4 \rangle \approx 1, \langle x_5^4 \rangle \approx 0.25$  对比可知, 与模拟结果基本符合.

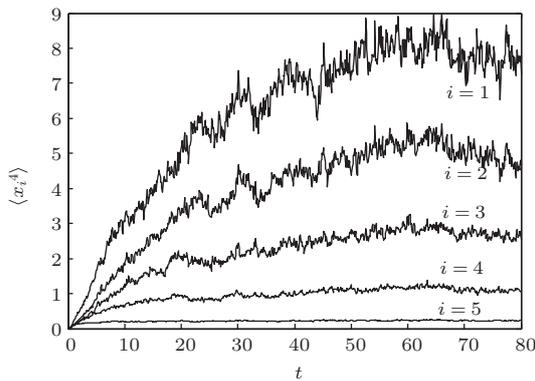


图3 振子坐标的四次方均位移 ( $k_B T = 1, \Delta t = 0.01, \omega^2 = 2, N = 5$ )

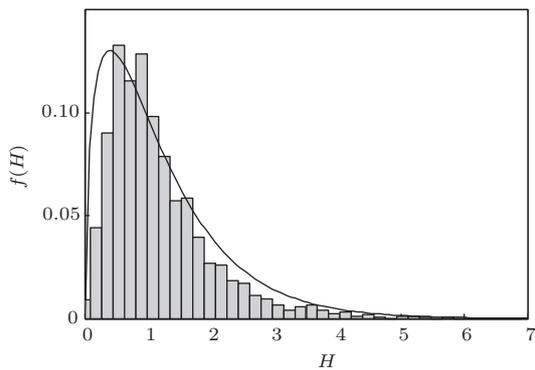


图4 波尔兹曼能量分布图 (直方图为能量模拟结果分布)

为进一步验证, 采用四阶随机 Runge-Kutta 算法数值模拟热浴耦合振子数  $N = 10$  所对应的运动方程, 取步长  $\Delta t = 0.01$ , 计算轨道数为  $n = 10^3$ . 初

始坐标取  $x_i(0) = 0 (i = 1, 2, \dots, N)$ .

把在  $n$  维空间的朗之万轨迹  $x_i(\infty)$  的长时结果 (平衡态) 作为玻尔兹曼分布 (图 4) 的坐标样本点. 哈密顿量中振子的速度变量为二次形式独立变量, 我们用独立高斯随机数模拟这些变量,  $\langle p_i \rangle = 0, \langle p_i^2 \rangle = 1$ . 以此计算得到系统的哈密顿量分布, 与 Maxwell-Boltzmann 能量分布

$$f(H) = 2 \sqrt{\frac{H}{\pi(k_B T)^3}} e^{-H/k_B T} \quad (17)$$

对比得到图 4.

## 4 结 论

本文提出了一种朗之万动力学获取一维耦合振子链平衡态坐标的方法. 考虑了两种耦合系统的可能等效势, 对于相邻振子是二次方耦合的情形, 可以用一个下三角变换使其脱耦, 而对于相邻振子为四次方耦合的情形, 则不能采用此方法. 对前者, 本文用朗之万动力学方程模拟耦合振子链的哈密顿函数, 将得到的坐标方均涨落与理论结果相比较, 得到一致的结论. 对后者, 数值计算了坐标四次方的均值, 与朗之万方程模拟结果相符合. 最后将模拟得到的长时坐标作为波尔兹曼分布的样本点, 与能量分布相比较得到了理想的结果. 全文证明了朗之万动力学方法获取耦合振子链坐标是一种行之有效的方法. 而该方法可应用与气固耦合系统和凝相化学反应的研究, 相较于简谐系统的分子动力学方法可节省大量计算时间, 相较于非简谐高次耦合的系统则提供了一种有效的解决方法.

在以上两种耦合形式下, 都应用朗之万动力学产生法研究一个气体分子耦合其上的非各态历经行为, 即气体分子坐标分布对其初始坐标的依赖性, 这一步我们将进一步研究.

参考文献

- [1] Zwanzig R W 1960 *J. Chem. Phys.* **32** 1173  
 [2] McCarroll B, Ehrlich G 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 523  
 [3] Goodman F 1962 *J. Chem. Phys. Solid* **23** 1269  
 [4] Adelman S A, Brooks C L 1982 *J. Chem. Phys.* **86** 1511  
 [5] Adelman S A, Doll J D 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 4242  
 [6] Doll J D, Myers L E 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 4908  
 [7] Martens S, Hennig D, Fugmann S, Schimansky-Geier L 2008 *Phys. Rev. E* **78** 041121  
 [8] Lee M H, Hong J 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7734  
 [9] Tully J C 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 1975  
 [10] Tasic U, Scott Day B, Yan T, Morris J R, Hase W L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 476  
 [11] Peng Y X, Liu L, Gao Z, Li S, Mazyar O. A, Hase W L, Yan T Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20340  
 [12] Nagard M B, Andersson P U, Markovic N, Pettersson J B C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 10339  
 [13] Shiraishi M, Takenobu T, Ata M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **367** 633  
 [14] Liu J, Wang H Y, Bao J D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 060513  
 [15] Deng W H 2009 *Phys. Rev. E* **79** 011112  
 [16] Bao J D 2009 *Stochastic Simulation Method of Classical and Quantum Dissipative Systems* (Beijing: Science Press) p38 (in Chinese) [包景东 2009 经典和量子耗散系统的随机模拟方法 (北京: 科学出版社) 第 38 页]

## The Langevin dynamics approach to generate solid interaction system\*

Deng Qi-Min Zou Ya-Zhong Bao Jing-Dong<sup>†</sup>

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

( Received 3 March 2014; revised manuscript received 8 May 2014 )

### Abstract

We have studied two probability potentials of a collinear oscillator atom chain and developed a Langevin dynamics approach for calculation. In the case of the harmonic chains, results of the Monte Carlo simulations are compared with the analytical solutions to verify the validity of this approach. In the case of 4-times coupled oscillator chains, the results of numerical simulations are used to the calculation of Hamiltonian. Then the system's energy distribution and the Maxwell-Boltzmann distribution are compared, and found to be in agreement with each other.

**Keywords:** collinear oscillator chain, Langevin equation, equilibrium distribution

**PACS:** 05.40.Ca, 82.20.Hf, 87.15.ak

**DOI:** 10.7498/aps.63.170502

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11175021), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No.20120003110025).

† Corresponding author. E-mail: [jdbao@bnu.edu.cn](mailto:jdbao@bnu.edu.cn)