

等待时间分布函数 $\phi(t)$ 的渐近行为与 连续时间无规行走问题的渐近解

邓 辉 舫

(江西师范大学物理系)

1986年3月18日收到

提 要

本文采用近年来在解释凝聚物质中的低频涨落、耗散和弛豫现象时普遍适用的一个新的非纯指数形式的等待时间分布函数(以下称 WTDF) $\phi(t)$, 讨论了连续时间无规行走(以下称 CTRW) 问题的渐近解。得到了许多有意义的和与实验一致的结果。它们是: 平均位移、色散迁移率、平均平方位移、色散扩散系数、Nernst-Einstein 关系、方差与标准方差、点阵统计学、初始位置占有几率、色散电导率、色散电输运和记忆函数。所有结果表明: 由这个 WTDF $\phi(t)$ 所描写的 CTRW 过程在短时区内表现为非 Markov 的, 在长时区内则表现为 Markov 的, 即所有结果都含有一个与介质的微观结构有关的且决定着色散程度的单参数——红外发散指数 n ($0 \leq n < 1$)。 n 越大, 色散越大。当 $n = 0$ 时, 色散消失, 所有结果立即退化成 Markov 即经典形式, 这与已有的实验事实一致。

一、引 言

CTRW 模型^[1]是 Montroll 和 Weiss 在分立常时点阵无规行走模型^[2-3]的基础上于六十年代中期提出来的。这个模型的数学表述中涉及到一个起着中心作用的 WTDF $\phi(t)$, 其意义是一行走者于时刻 t 到达某一位置之后, 在 t 到 $t + \delta t$ 时间间隔内它将以几率 $\phi(t)\delta t$ 离开这个位置。 $\phi(t)$ 的形式直接关系到 CTRW 问题的解的形式。换言之, 不同形式的 $\phi(t)$ 将导致 CTRW 问题的不同形式的解, 而且对于非简单指数形式的 $\phi(t)$ 很难甚至不可能求得该问题的严格的解析解, 只能讨论它的渐近解。本文采用近年来在解凝聚物质中的低频涨落、耗散和弛豫现象时普遍适用的一个新的非纯指数形式的 WTDF $\phi(t)$ ^[4-6] 和广义 Tauber 定理^[7]来全面和详细地讨论 CTRW 的渐近解。这个普适的 WTDF $\phi(t)$ 的明显形式是^[4-6]

$$\phi(t) = \tau_0^{-1} [\exp(-n\gamma)] (E_c t)^{-n} \cdot \exp\{-[\exp(-n\gamma)/[\tau_0 E_c (1-n)]] (E_c t)^{1-n}\}. \quad (1)$$

其中 E_c 称为上方“切断”能或频率。对于一般的凝聚物质, E_c 的量级约为 10^{10} Hz; $\gamma = 0.577$ 是 Euler 常数; n 是与介质内部的微观结构有关, 且表征着色散程度的一个单参数——红外发散指数, 其取值范围是 $0 \leq n < 1$; τ_0^{-1} 在这里是无规行走者与系统无相互

作用时的无色散或无记忆效应的跳跃速率。不难看出, 这个 $\phi(t)$ 具有下述特点: 第一, 它与时间 t 的依赖关系是小数幂次的, 并且是非纯指数形式的; 第二, 它含有一个单参数 n , 这个 n 定量地描述了有关系统无序性和系统内部的各种各样的相互作用的全部信息^[8,9], 使得它对于一般凝聚物质(结晶和非结晶的)都是普适的^[6,10,11], 因而具有极大的实际意义; 第三, 它的所有的矩都是有限的^[11,12], 但由它所描述的过程则是非 Markov 的^[13]; 第四, 当 $t < t_p \equiv [\exp(n\gamma)(1-n)/\bar{C}_0]^{-1/n} E_c^{-1}$, $\bar{C}_0 = 1/\tau_0 E_c$ (相当于“约化浓度”), $\phi(t)$ 主要由指数前的因子 t^{-n} 所控制^[10]; 当 $t_p < t < \infty$ 时, $\phi(t)$ 本质上由 $[t/t_p]^{-(1+\alpha)}$ [$\alpha \equiv (1-n)$] 所控制^[6]; 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\phi(t)$ 主要由指数部分所决定^[10]; 第五, 当 $n = 0$ 时, $\phi(t)$ 立即退化为经典的 Markov 形式, 即 $\phi_0(t) = \tau_0^{-1} \exp(-t/\tau_0)$. 因此用这个 $\phi(t)$ 来全面和详细地讨论 CTRW 问题的渐近解所得的结果将具有普遍意义. 本文由此得到了下述一些渐近结果: 平均位移 $\langle l_x(t) \rangle$; 方差 $\sigma^2(t)$ 与标准方差 $\sigma(t)$; 点阵统计学 $S(t)$; 色散电输运 $I(t)$, 与实验一致^[14]; 平均平方位移 $\langle l_x^2(t) \rangle$, 与实验一致^[11,12,15]; 色散迁移率 $\mu(t)$; 色散扩散系数 $D(t)$, 与实验一致^[11,12,15,21]; Nernst-Einstein 关系; 初始位置占有几率 $P_0(t)$; 色散电导率 $\sigma(t)$, 与实验一致^[14,16,17]; 以及广义主方程(以下称 GME)中的记忆函数 $\phi(t)$ 的渐近形式. 此外还得到了 $P_0(t)$ 与 $\langle l_x^2(t) \rangle$ 在长时极限下所存在的一个有趣的关系, 瞬时电输运中过渡时间 t_T 与外加电场 E 的依赖关系以及表观激活能 E_A^* 与实际激活能 E_A 的关系. 所有的讨论都从特征函数^[18]

$$\begin{aligned} r(\mathbf{k}, t) &= \sum_l P(l, t) \exp(-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{k}) \\ &= \mathcal{L}^{-1}\{[1 - \tilde{\phi}(s)]/[s\{1 - \lambda(\mathbf{k})\tilde{\phi}(s)\}]\} \end{aligned} \quad (2)$$

开始. 这个函数包含了点阵无规行走理论中的几个重要的随机函数, 它们是^[1,2], $P(l, t)$, 即在 t 时刻一行走者位于位置 $\mathbf{l}$ 的几率, 如果在 $t = 0$ 时, 这个行走者位于 $\mathbf{l} = 0$ 处; $\tilde{\phi}(s)$, WTDF $\phi(t)$ 的 Laplace 表示; $\lambda(\mathbf{k})$, 点阵结构因子

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_l p(l) \exp(-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{k}). \quad (3)$$

其中 $p(l)$ 是位于某一位置的一个行走者行走到离此位置为 $\mathbf{l}$ 的另一位置的几率, 即跳跃几率. 在一维最近邻对称行走的情况下

$$p(l) = \begin{cases} \frac{1}{2}, & l = (\pm 1, 0, 0) a_0 \\ 0, & l = \text{其他} \end{cases} \quad (4)$$

在一维最近邻非对称行走的情况下^[19,20],

$$p(l) = \begin{cases} \frac{1}{2} \pm bE, & l = (\pm 1, 0, 0) a_0 \\ 0, & l = \text{其他} \end{cases} \quad (5)$$

其中 a_0 是最近邻步长; b 是一常数; E 是引起非对称性行走的恒定的外加电场 E . 显然 $p(l)$ 是归一化的. 为了简便, 我们将经常使用符号 $\rightarrow$ 来表示取 $t \rightarrow 0$ ($s \rightarrow \infty$) 或 $t \rightarrow \infty$ ($s \rightarrow 0$) 的极限. 除了点阵统计学 $S(t)$ 与初始位置占有几率 $P_0(t)$ 之外, 其余的讨论均限于一维的情况, 因为高维的情况并不影响所得结果与 t 的依赖关系, 而且可以完全平行地

讨论. 由于我们所要求的一切量的一般表达式都可从特征函数 $\gamma(k, t)$ [见(2)式] 导出, 而所有求得的这些表达式显然与 $\phi(t)$ 的 Laplace 表示 $\tilde{\phi}(s)$ 有着直接的联系, 因此我们先简单地讨论 $\tilde{\phi}(s)$ 的渐近行为.

二、 $\tilde{\phi}(S)$ 的渐近行为

1. 短时行为

在短时或 $t < t_p$ 的情况下, $\phi(t)$ 主要由指数前的因子所决定^[10], 即

$$\begin{aligned}\phi_s(t) &= \bar{C}_0 \exp(-n\gamma) E_c T^{-n} + \bar{C}_0^2 E_c O(T^{1-2n}) \\ &\rightarrow \bar{C}_0 \exp(-n\gamma) E_c T^{-n} \quad (T = E_c t \text{ 约化时间}; \\ &\quad \bar{C}_0 = 1/\tau_0 E_c \text{ “裸约化浓度”})\end{aligned}\quad (6)$$

其 Laplace 表示为

$$\tilde{\phi}_s(s) \rightarrow \bar{C}_0 \exp(-n\gamma) \Gamma(1-n) (s/E_c)^{-(1-n)}. \quad (7)$$

2. 中间行为

在 $t_p < t < \infty$ 时, $\phi(t)$ 主要由下式^[6]:

$$\phi_s(t) \sim \alpha \tau^{-(1+\alpha)} / t_p \Gamma(1-\alpha), \quad \alpha \pm (1-n), \quad \tau = t/t_p \quad (8)$$

所决定. 使用广义 Tauber 定理^[7], 有

$$\tilde{\phi}_s(s) \sim 1 - (st_p)^\alpha \quad (9)$$

3. 长时行为

当 $t \rightarrow \infty$ 即 $s \rightarrow 0$ 时, 可得^[11,12,21]

$$\tilde{\phi}_s(s) = 1 - s\langle t \rangle + \frac{1}{2} s^2 \langle t^2 \rangle + \dots \quad (10)$$

其中 $\langle t \rangle$ 与 $\langle t^2 \rangle$ 分别表示 $\phi(t)$ 的一次矩^[12,22] (即平均等待时间) 和二次矩^[12,22].

三、CTRW 问题的渐近解

1. 平均位移

由(2)式很容易求得

$$\begin{aligned}\langle l_x(t) \rangle &= \sum_{l_x} l_x P(l, t) = i \frac{\partial \gamma(k, t)}{\partial k_x} \Big|_{k=0} \\ &= \langle l_x \rangle \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}(s) / [s[1 - \tilde{\phi}(s)]] \}.\end{aligned}\quad (11)$$

其中

$$\langle l_x^m \rangle = \sum_{l_x} l_x^m p(l) \quad (12)$$

是跳跃几率的 m 次矩. 一次矩 $\langle l_x \rangle$ 是平均步长, 二次矩 $\langle l_x^2 \rangle$ 是平方平均步长. 在对称性行走的情况下 [见(4)式], $p(l)$ 的所有奇次矩 $\langle l_x^{k+1} \rangle$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) 为零, 因而平

均位移 $\langle l_x(t) \rangle \equiv 0$, 但偶次矩 $\langle l_x^{2(k+1)} \rangle (k = 0, 1, 2, \dots)$ [$= a_0^{2(k+1)} = \langle l_x^2 \rangle^{k+1}$] 不为零. 在非对称性情况下, 一般说来 $\langle l_x^{2(k+1)} \rangle$ [$= 2bEa_0^{2(k+1)}$] 不为零, 且 $\langle l_x^{2(k+1)} \rangle = a_0^{2(k+1)} = \langle l_x^2 \rangle^{k+1}$. 可见偏向行走对 $p(l)$ 的所有偶次矩没有影响. 下面就一般情形即不作也没有必要作所谓的最近邻行走以及对称性行走等假设来讨论 $\langle l_x(t) \rangle$ 的短时及长时行为.

(1) 短时行为

利用(6)式不难求得

$$\langle l_x(t) \rangle_s \rightarrow \langle l_x \rangle \bar{C}_0 \exp(-n\gamma) T^{1-n} \quad (T = E_c t). \quad (13)$$

可见在短时区域, $\langle l_x(t) \rangle$ 并不具有 Gauss 情况^[18]下的那种与 t 成线性关系的形式, 而是呈现出与 t 成小数幂次的非线性的关系.

(2) 长时行为

利用(10)式并取长时极限我们有

$$\langle l_x(t) \rangle_t \rightarrow \langle l_x \rangle T / \langle T \rangle \equiv \langle l_x \rangle N_n(t) \quad (T = E_c t). \quad (14)$$

这与 Gauss 情形^[18]一样. 其中

$$N_n(t) \equiv T / \langle T(n) \rangle = t / \langle t(n) \rangle \quad (15)$$

是一行走者在时间 t 之后所走过的平均步数, 且与红外发散指数 n 有关, 即与介质有关, 因为 $\langle t \rangle$ 是 $\phi(t)$ 的一次矩, 表示行走一步所需的平均时间, 而此时间是与 n 有关的, 这可从 $\phi(t)$ 的 m 次矩 $\langle t_m^n \rangle$ 的明显表达式^[12]

$$\langle t_m^n \rangle = \bar{C}_n^{-m/(1-n)} \Gamma[1 + m/(1-n)] E_c^{-m}, \quad \bar{C}_n = \bar{C}_0 [\exp(-n\gamma)] / (1-n) \quad (16)$$

或

$$\langle t_m^n \rangle = \bar{C}_n^{-m/(1-n)} \Gamma[1 + m/(1-n)] \quad (17)$$

看出. 这推广了一般点阵无规行走的结论^[1,3]. 当 $n = 0$ 时, $\langle t(0) \rangle = \tau_0$, 于是有

$$N_0(t) = t / \tau_0 = N_0 \quad (\langle t(0) \rangle = \tau_0). \quad (18)$$

这又回到了一般点阵无规行走的与介质无关的经典结果^[1,3]. 这相当于完全自由的或无记忆的无规行走者在时间 t 之后所走过的平均步数.

2. 色散迁移率

色散迁移率被定义为^[10,12]

$$\mu(t) = [d\langle l_x(t) \rangle / dt] / E = \mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L} \langle l_x(t) \rangle] / E. \quad (19)$$

利用(11)式有

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \langle l_x \rangle \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)]\} / E \\ &= \mu_0 \mathcal{L}^{-1}\{\tau_0 \tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)]\}. \end{aligned} \quad (20)$$

其中

$$\mu_0 = \langle l_x \rangle / \tau_0 E \quad (21)$$

是经典的迁移率^[12]. 特别是在非对称性行走的情况下

$$\mu_0 = 2a_0 b / \tau_0. \quad (22)$$

由(20)式可见, 一般说来 $\mu(t)$ 是色散的^[12], 色散部分完全由 $\mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s) / (1 - \tilde{\phi}(s))\}$ 所决定, 而后者又唯一地由 $\tilde{\phi}(s)$ 所决定. 色散的程度与 n 有关, n 越大, 色散越大^[11,12,21]. 当 $n = 0$ 时与之对应的 $\phi_0(t)$ 使 $\mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)]\} = \tau_0^{-1}$, 此时 $\mu(t)$ 与 t 无关

正好退化成经典的 μ_0 .

(1) 色散行为

利用(6)式易得

$$\mu_s(t) \rightarrow \mu_0 \tau_0 \bar{C}_0 \exp(-n\gamma) E_c T^{-n} = \mu_0 \tau_0 \bar{C}_n (1-n) E_c T^{-n}. \quad (23)$$

(2) 长时行为

$$\mu_l(t) = \mu_0 \tau_0 / \langle t(n) \rangle \equiv \mu'_0(n) \quad (24)$$

形式上与经典一样,但与介质有关.

3. 平均平方位移

利用(2)式有

$$\begin{aligned} \langle l_x^2(t) \rangle &= \sum_{l_x} l_x^2 P(l, t) = -\frac{\partial^2}{\partial k_x^2} \gamma(\mathbf{k}, t) |_{\mathbf{k}=0} \\ &= \langle l_x^2 \rangle \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}(s) / [s(1 - \tilde{\phi}(s))] \} \\ &\quad + 2 \langle l_x \rangle^2 \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}^2(s) / [s(1 - \tilde{\phi}(s))^2] \}. \end{aligned} \quad (25)$$

上式第一项是纯扩散项即对称项,第二项是偏向扩散即非对称项.

(1) 短时形式

$$\begin{aligned} \langle l_x^2(t) \rangle_s &\rightarrow \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n T^{1-n} + \langle l_x \rangle^2 \bar{C}_n^2 (1-n) [\Gamma^2(1-n) / \Gamma(2(1-n))] T^{2(1-n)} \\ &\rightarrow \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n T^{1-n}. \end{aligned} \quad (26)$$

可见在短时极限下,平均平方位移主要由对称行走所决定.

(2) 长时极限

$$\langle l_x^2(t) \rangle_l \rightarrow \begin{cases} \langle l_x^2 \rangle (t / \langle t(n) \rangle) = \langle l_x^2 \rangle N_n(t), & \langle l_x \rangle = 0 \\ \langle l_x \rangle^2 t^2 / \langle t(n) \rangle^2 = \langle l_x \rangle^2 N_n^2(t), & \langle l_x \rangle \neq 0 \end{cases} \quad (27a)$$

$$(27b)$$

可见当 $\langle l_x \rangle \neq 0$ 时,偏向行走将成为主要的.

4. 色散扩散系数

扩散系数被定义为^[11,21,23]

$$D(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle l_x^2(t) \rangle. \quad (28)$$

利用(25)式,上式可表为

$$D(t) = \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)] \} + \langle l_x \rangle^2 \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}^2(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)]^2 \}. \quad (29)$$

与迁移率 $\mu(t)$ 一样, $D(t)$ 一般也是色散的^[12,21,23-25]. 这种色散扩散的行为是与无序系统中电子激发态的能量输运实验^[19]一致的^[11,21].

在短时情形下,色散扩散系数为

$$\begin{aligned} D_s(t) &\rightarrow \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n (1-n) E_c T^{-n} + \langle l_x \rangle^2 \bar{C}_n^2 E_c \Gamma^2(2-n) / [\Gamma[2(1-n)] T^{1-2n}] \\ &\rightarrow \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n E_c (1-n) T^{-n}, \end{aligned} \quad (30)$$

主要由纯扩散部所决定。

在长时极限下

$$D_l(t) \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle / \langle t(n) \rangle & \langle l_x \rangle = 0, \\ \langle l_x \rangle^2 t / \langle t(n) \rangle & \langle l_x \rangle \neq 0. \end{cases} \quad (31a)$$

$$(31b)$$

可见在长时极限下, 偏向行走仍使 $D_l(t)$ 是色散的, 而且主要由偏向行走所决定。

5. Nernst-Einstein 关系

在经典情形下, 迁移率 μ_0 与纯扩散系数 D_0 之间满足所谓 Nernst-Einstein 关系^[12]。现在要证明在有色散的情况下, 它们之间仍满足经典的关系。在纯扩散的情况下, $\langle l_x \rangle = 0$, 由(29)式有

$$\begin{aligned} D_p(t) &= \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)] \} \\ &= D_0 \mathcal{L}^{-1} \{ \tau_0 \tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)] \}. \end{aligned} \quad (32)$$

其中

$$D_0 = \frac{1}{2} \langle l_x^2 \rangle / \tau_0 \quad (33)$$

是经典的扩散常数^[10,12]。在最近邻行走的情况下有

$$D_0 = \frac{1}{2} a_0^2 / \tau_0. \quad (34)$$

将(20)式与(32)式比较, 立即可得

$$\mu(t) / D_p(t) = \mu_0 / D_0 \equiv e / k \mathcal{T}. \quad (35)$$

这里 e 是粒子所带电荷; k 是 Boltzmann 常数; $\mathcal{T}$ 是绝对温度, 不是约化时间 $E_c t$ 。必须指出, 我们在导出上述关系时没有对系统作任何假设。

6. 方差与标准方差

方差与标准方差的一般定义为

$$\sigma^2(t) = \langle l_x^2(t) \rangle - \langle l_x(t) \rangle^2, \quad (36)$$

$$\sigma(t) = [\langle l_x^2(t) \rangle - \langle l_x(t) \rangle^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (37)$$

利用前面已经给出的有关结果可得方差 $\sigma^2(t)$ 与标准方差 $\sigma(t)$ 的

(1) 短时形式

$$\begin{aligned} \sigma^2(t) &= \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n T^{1-n} + \langle l_x \rangle^2 \bar{C}_n^2 [(1-n) \Gamma^2(1-n) / \Gamma(2(1-n)) - 1] T^{2(1-n)} \\ &\rightarrow \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n T^{1-n}. \end{aligned} \quad (38)$$

$$\sigma(t) \rightarrow \{ \langle l_x^2 \rangle \bar{C}_n \}^{\frac{1}{2}} T^{(1-n)/2}. \quad (39)$$

(2) 长时极限

$$\sigma_l^2(t) \rightarrow N_n(t) \{ \langle l_x^2 \rangle + \langle l_x \rangle^2 [(\langle T^2(n) \rangle / \langle T(n) \rangle^2) - 2] \}, \quad (40)$$

$$\sigma_l(t) \rightarrow N_n^{\frac{1}{2}}(t) \{ \langle l_x^2 \rangle + \langle l_x \rangle^2 [(\langle T^2(n) \rangle / \langle T(n) \rangle^2) - 2] \}^{\frac{1}{2}}. \quad (41)$$

7. 点阵统计学

在时间 t 之后, 被一行走者至少“涉足”过一次的不同格点的平均数目是^[1]

$$S(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s)/[s(1 - \tilde{\phi}(s))P(0, \tilde{\phi}(s))]\}. \quad (42)$$

其中 $P(0, z)$ 称为点阵生成函数.

在短时即 $s \rightarrow \infty$ 的极限下, $z \equiv \tilde{\phi}(s) \rightarrow 0$, $P(0, z) \rightarrow 1$ 故有

$$\begin{aligned} S_s(t) &= \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s)/s[1 - \tilde{\phi}(s)]\} \rightarrow \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\phi}(s)/s] \\ &= \int_0^t \phi(\tau) d\tau = \bar{C}_n T^{1-n} = \bar{C}_n \langle T(n) \rangle^{1-n} N_n^{1-n}(t). \end{aligned} \quad (43)$$

当 $n = 0$ 时

$$S_s^0(t) = t/\tau_0 = N_e \quad (44)$$

又回到通常的结果.

在长时 ($s \rightarrow 0$) 的极限下, $z = \tilde{\phi}(s) \rightarrow 1$, 在最近邻对称 ($\langle l_x \rangle = 0$) 行走的情况下, 生成函数 $P(0, z)$ 由下式给出^[1]:

$$P(0, z) = \begin{cases} = (1 - z^2)^{-\frac{1}{2}} & \text{对于一维 (1D);} \\ \sim \pi^{-1} \log [1/(1 - z)] & \text{对于二维 (2D);} \\ \sim P(0, 1) - a(1 - z)^{\frac{1}{2}} + b(1 - z), & \text{对于三维 (3D).} \end{cases} \quad (45)$$

其中 a, b 均为正常数, 利用(10)式以及广义 Tauber 定理^[7]不难求得

$$S_t(t) \begin{cases} \sim [(8/\pi)(T/\langle T(n) \rangle)]^{\frac{1}{2}} \equiv [(8/\pi)N_n(t)]^{\frac{1}{2}} & (1D); \\ \sim \pi(t/\langle t(n) \rangle)/\log(t/\langle t(n) \rangle) = \pi N_n(t)/\log N_n(t) \rightarrow \pi N_n(t) & (2D); \\ \sim t/\langle t(n) \rangle P(0, 1) - a \frac{2}{\sqrt{\pi}} [t/\langle t(n) \rangle]^{\frac{1}{2}} + b \equiv N_n(t)/P(0, 1) - N_n^{\frac{1}{2}}(t) \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \\ + b \rightarrow N_n(t)/P(0, 1) & (3D). \end{cases} \quad (46)$$

由上式容易看出, 在时间 t 之后, 至少被“访问”过一次的不同格点的平均数目在一维情况下正比于 $t^{\frac{1}{2}}$, 在二维和三维情况下都正比于 t . 还可看出, 上述平均格点数目无论在何种情况下都小于平均步数 $N_n(t)$. 这是容易理解的, 因为在行走 $N_n(t)$ 步之后某些格点位置可能被“访问”过多次, 但按 $S(t)$ 之定义都只能算作一次. 利用 (27a), (46) 式可以改写为

$$S_t(t) \sim \begin{cases} [\langle l_x^2(t) \rangle_{t,s}/\langle l_x^2 \rangle]^{\frac{1}{2}} & (1D); \\ [\langle l_x^2(t) \rangle_{t,s}/\langle l_x^2 \rangle] & (2D); \\ [\langle l_x^2(t) \rangle_{t,s}/\langle l_x^2 \rangle] & (3D). \end{cases} \quad (47)$$

8. 初始位置占有几率

初始位置占有几率 $P(0, t)$ 是指一无规行走者初始时刻从原点 0 出发, 则在某一时间 t 之后又回到或保持在该点的几率. 这个几率是^[1,21]

$$P(0, t) = \mathcal{L}^{-1}\{[1 - \tilde{\phi}(s)]/sP(0, \tilde{\phi}(s))\}. \quad (48)$$

在短时极限下, 仿前讨论我们有

$$P_i(0, t) = \mathcal{L}^{-1}\{[1 - \tilde{\phi}(s)]/s\} = 1 - \int_0^t \phi(\tau) d\tau \\ = \exp[-\bar{C}_n(E_c t)^{1-n}] \rightarrow 1 - \bar{C}_n T^{1-n}. \quad (49)$$

在长时极限下, 为了清楚, 采用生成函数 $P(0, z)$ 的另一种形式^[2]

$$P(0, z) \sim \begin{cases} \int_0^\infty \exp[-(1-z)t] t^{-\frac{1}{2}} dt & (1D); \\ \int_0^\infty \exp[-(1-z)t] t^{-1} dt & (2D); \\ \int_0^\infty \exp[-(1-z)t] t^{-3/2} dt & (3D). \end{cases} \quad (50)$$

利用此式及(10)式并取 $s \rightarrow 0$ 的极限, 我们有

$$P_i(0, t) \sim \langle t(n) \rangle \mathcal{L}^{-1}P(0, \tilde{\phi}(s)) \sim \begin{cases} [t/\langle t(n) \rangle]^{-\frac{1}{2}} = N_n^{-\frac{1}{2}}(t) & (1D); \\ [t/\langle t(n) \rangle]^{-1} = N_n^{-1}(t) & (2D); \\ [t/\langle t(n) \rangle]^{-3/2} = N_n^{-3/2}(t) & (3D). \end{cases} \quad (51)$$

由此可见, 初始位置占有几率 $P_i(0, t)$ 是随时间 t 或平均步数 $N_n(t)$ 衰减的, 而且在一给定的时刻 t , 维数愈高, 衰减愈快. 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 在初始位置找到这个行走者的几率趋于零. 在高维比在低维更快地趋于零. 这在物理上是很容易理解的, 因为维数越高, 此行走者可以发生跳跃的最近邻的位置就越多, 保持在原点或回到原点的几率就愈小, 因此就衰减得愈快.

在对称性行走 ($\langle l_x \rangle = 0$) 的情况下, 利用 (27a) 式可得一个有趣的关系

$$P_i(0, t) \sim [\langle l_x^2(t) \rangle_{i,t} / \langle l_x^2 \rangle]^{-d/2}. \quad (52)$$

其中 d 是点阵维数. 这个关系很有意义, 它使我们能够通过平均平方位移的长时表达式来获得初始位置占有几率的长时形式, 进而求得无序系统中色散能量输运理论中的对角 Green 函数的渐近形式^[8,9,23-25].

9. 色散电导率

在 x 方向存在着稳定电场 E 时, 电荷为 e 的粒子在此方向进行偏向漂移, 有迁移率. 电导率与迁移率的一般关系是^[12,14,16]

$$\sigma(t) = \rho e \mu(t). \quad (53)$$

其中 ρ 是荷电粒子的数密度. 由 Nernst-Einstein 关系(35)式与(32)式可得

$$\sigma(t) = (\rho e^2 / k \mathcal{T}) D_F(t) = (\rho e^2 / 2k \mathcal{T}) \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{\phi}(s) / [1 - \tilde{\phi}(s)]\}. \quad (54)$$

其中 k 是 Boltzmann 常数, $\mathcal{T}$ 是绝对温度. 在短时极限下有

(1) 色散形式

$$\sigma_s(t) \rightarrow (\rho e^2 / 2k \mathcal{T}) (\langle l_x^2 \rangle / \tau_0) \exp(-n\tau) (E_c t)^{-n} \\ = \sigma_0 \exp(-n\tau) (E_c t)^{-n}. \quad (55)$$

其中 σ_0 是经典情况下的非色散即直流电导率

$$\sigma_0 = (\rho e^2 / 2k \mathcal{T}) (\langle l_x^2 \rangle / \tau_0). \quad (56)$$

在长时极限下有

(2) 直流形式

$$\sigma_l(t) = (\rho e^2 / 2kT) \langle l_x^2 \rangle / \langle l(n) \rangle = \sigma_0 \tau_0 / \langle l(n) \rangle. \quad (57)$$

显然这个形式与介质即参数 n 有关. 根据上述结果, 关于电导率 $\sigma(t)$ 我们可以得出下面三点结论: 1) 对于一般凝聚物质, 即使是在稳定外加场 E 的作用下, 电导率也是色散的. 这与有关实验事实^[14,16,17]是一致的; 2) 材料的内部结构不同, 定量地体现在参数 n 的取值不同, 因而导致电导率的大小及其色散程度将会不同; 3) (54) 式不仅适合于计算晶体中自由电子的电导率(此时只要令 $n = 0$ 即可), 而且更主要的是同样适合于计算各种结晶和非结晶凝聚物质中定域的热激活所引起的作无规行走的荷电粒子电导率.

10. 瞬时电输运

瞬时电输运的一个重要特征就是电流一般说来是色散的, 其定义为^[26]

$$I(t) \equiv d\langle l_x(t) \rangle / dt. \quad (58)$$

下面分两种情况讨论:

(1) 无吸收边界的情形

在此情况下, 利用前面已给出的有关结果立即可得

$$I_i^0(t) \rightarrow \langle l_x \rangle E_c \bar{C}_n (1-n) (E_c t)^{-n} \sim t^{-(1-n)}, \quad t < t_p \quad (59)$$

和

$$I_i^0(t) \rightarrow \langle l_x \rangle / \langle l(n) \rangle, \quad t > t_p. \quad (60)$$

可见, 当 $t < t_p$ 时, 电流按 $t^{-(1-n)}$ 衰减, 而在 $t > t_p$ 之后趋于与介质有关的常数, 即出现直流.

(2) 有吸收边界的情形

此时平均位移被修改成^[26]

$$\langle l_x(t) \rangle = \langle l_x(t) \rangle_0 - \int_0^t d\tau F(N, \tau) \langle l_x(t-\tau) \rangle_0. \quad (61)$$

其中 $F(N, t)$ 表示在 t 时刻第一次到达位置 N 的几率^[18], $\langle l_x(t) \rangle_0$ 表示没有吸收边界时的平均位移. 在一维最近邻行走的情况下, Feller^[27] 给出

$$\tilde{F}(N, s) = \mathcal{L}F(N, t) = \{[1 - (1 - 4pqz^2)^{\frac{1}{2}}] / 2qz\}^N. \quad (62)$$

其中 p 和 q 分别表示始于原点的行走者向右走一步和向左走一步的几率, $z = \tilde{\phi}(s)$.

在短时区域, 即当 $t < t_T$ (过渡时间) 和 $N \rightarrow \infty$ 时, $\tilde{F}(N, s) \rightarrow 0$. 于是有

$$I_i(t) = I_i^0(t) \sim t^{-(1-n)} = t^{-n}. \quad (63)$$

当 $t_T < t < \infty$ 时, 利用(9)式容易证明

$$\tilde{F}(N, s) \sim 1 - as^a + bs^{2a} \quad (a, b \text{ 均为正常数}). \quad (64)$$

由此可得

$$I_i(t) \sim t^{-(1+a)} = t^{-2+n}. \quad (65)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时, 利用(10)式可证

$$\tilde{F}(N, s) \sim 1 - as + bs^2. \quad (66)$$

于是

$$I_i(t) \rightarrow 0. \quad (67)$$

由(63), (65)和(67)式可见, 在短时区域, 电流按 t^{-n} 衰减, 在中间时区, 按 t^{-2+n} 衰减, 在

$t \rightarrow \infty$ 时, 电流衰减为零, 即荷电粒子全部被边界所吸收. 这是与某些非晶半导体中的瞬变光电导实验观测^[14,26]一致的. 应该指出的是, 在上述色散电输运中有一个似乎普适的关系: 那就是当电流从 t^{-n} 过渡到 t^{-2+n} 时, 电流 $I(t)$ 在过渡前后的斜率之和恰好等于 $(-n) - 2 + n = -2$, 与介质无关, 由此过渡处可确定过渡时间 t_T 的明显形式, 此形式

$$\text{容易求得是} \quad t_T \sim t_p [L/E]^{1/(1-n)} \sim [L/E]^{1/(1-n)} e^{E_A^*/kT} \quad (68)$$

其中 L 是实验样品厚度; E 是外加电场; E_A^* 称为表观激活能, 它与实际激活能 E_A 的关系为^[6]

$$E_A^* = E_A / (1 - n) = E_A / \alpha. \quad (69)$$

此关系成功地解决了实验上所测得的过渡时间跳跃激活能的疑难, 即不是大于“dc”技术所测的相应的激活能就是与此不同, 过去所有有关非晶材料色散电输运理论^[14,26]都没有能从本质上解释.

11. 记忆函数

由 CTRW 与 GME 的等价性可知^[20,22,28], GME 中的记忆函数 $\phi(t)$ 与 CTRW 中的 WTDF $\phi(t)$ 有如下关系:

$$\tilde{\phi}(s) = s\tilde{\phi}(s)/[1 - \tilde{\phi}(s)]. \quad (70)$$

故唯一决定 CTRW 问题渐近行为的 $\phi(t)$ 也唯一决定了 GME 的渐近行为. 换言之, 求得了 CTRW 问题的渐近解就等于得到了 GME 的渐近解, 反之亦然, 因为 $\tilde{\phi}(s)$ 可用 $\tilde{\phi}(s)$ 表示为

$$\tilde{\phi}(s) = \tilde{\phi}(s)/[s + \tilde{\phi}(s)] = 1/[s/\tilde{\phi}(s) + 1]. \quad (71)$$

$$\text{当 } t < t_p \text{ 时, 有} \quad \tilde{\phi}_s(s) = s\tilde{\phi}_s(s). \quad (72)$$

$$\text{反演有} \quad \phi_s(t) = d\phi(t)/dt + \phi(0) \rightarrow -t^{-(1+n)}. \quad (73)$$

当 $t_p < t < \infty$ 时, 利用(9)式有

$$\phi_i(t) \sim -t^{-(1+n)}. \quad (74)$$

$$\text{当 } t \rightarrow \infty \text{ 时, 利用(10)式有} \quad \tilde{\phi}_l(s) = 1/\langle t(n) \rangle. \quad (75)$$

$$\text{从而有} \quad \phi_l(t) \rightarrow 0. \quad (76)$$

可见, 记忆随着时间 t 的推移而“淡忘”. 在开始和继后都按 $t^{-(1+n)}$ 而“淡忘”, 在最后彻底“忘却”. 这表明本文所考虑的 $\phi(t)$ 所描写的 CTRW 过程在很大时区内都是非 Markov 的, 只有在长时极限下才趋近于 Markov 的^[11,13,21].

参 考 文 献

- [1] E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.*, **6**(1965), 167.
- [2] ———, *Proc. Symp. in Appl. Math.* (Am. Math. Soc.), **16**(1964), 193.
- [3] ———, *J. Math. Phys.*, **10**(1969), 735.
- [4] K. L. Ngai, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **24**(1979), 248.
- [5] ——— and C. T. White, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 2475.
- [6] ———, *Comments Solid State Phys.*, **9**(1979), 127; **9**(1980), 141; K. L. Ngai and P. C. Taylor, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **25**(1980), 231.
- [7] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, Wiley, N. Y., (1966), Vol. II.
- [8] J. Klafter and R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 843.
- [9] ———, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 55.
- [10] Fu-sui Lin (刘福绥) and K. L. Ngai (倪嘉陵), *Scientia Sinica*, **A25**(1982), 59.
- [11] 邓辉舫, 已投化学学报.
- [12] 邓辉舫、刘福绥, *物理学报*, **34**(1985), 784.
- [13] A. K. Rajagopal and K. L. Ngai *et al.*, *J. Stat. Phys.*, **30**(1983), 285.

- [14] H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 4491; *ibid.*, 4502.
- [15] C. R. Gochanour and M. D. Faer, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981), 1989.
- [16] H. Scher and M. Lax, *J. Non-Crystalline Solids*, **8**(1972), 497.
- [17] M. Pollak and T. H. Geballe, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 1742.
- [18] E. W. Montroll and H. Scher, *J. Stat. Phys.*, **9**(1973), 101.
- [19] G. F. Leal Ferrira and L. E. Carranos, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 6601.
- [20] ———, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 4719.
- [21] Hui-fang Deng (邓辉舫) and Fu-sui Liu (刘福绥), *Commun. Theor. Phys.*, **5**(1986), 1.
- [22] 邓辉舫, 江西科学, (4)(1985), 3.
- [23] K. Godzik and J. Jorter, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 4471.
- [24] G. R. Gochanour *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4254.
- [25] 邓辉舫, 江西师范大学学报(自然科学版), (3)(1985), 31.
- [26] H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev.*, **12**(1975), 2455.
- [27] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, 3rd ed. Wiley, N. Y., (1968), Vol. I, p. 351.
- [28] V. M. Kenkre *et al.*, *J. Stat. Phys.*, **9**(1973), 45.

ASYMPTOTIC BEHAVIORS OF WAITING TIME DISTRIBUTION FUNCTION (WTDF) $\psi(t)$ AND ASYMPTOTIC SOLUTIONS OF CONTINUOUS-TIME RANDOM WALK (CTRW) PROBLEMS

DENG HUI-FANG

(Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang)

ABSTRACT

In this paper, a new waiting time distribution function (WTDF), $\psi(t)$, is adopted to discuss asymptotic solutions of the continuous-time random walk (CTRW) problems. This WTDF is not purely exponential and is universally valid for explaining the low-frequency (say, $\omega < 10\text{GHz}$) fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter. Many theoretically meaningful results are obtained, and they are in agreement with experiments. These results include the mean displacement, the dispersive mobility, the meansquared displacement, the dispersive diffusion coefficient, Nernst-Einstein relation, the variance and the standard variance, the lattice statistics, the initial site occupation probability, the dispersive conductivity, the dispersive electrical transport and the memory function. All results show that the CTRW process described by the WTDF $\psi(t)$ behaves as non-Markovian over the very broad time domain and as Markovian only in long time limit, this is to say all results contain a single parameter, n , the infrared divergence exponent, which depends on the microscopic structure of condensed matter and determines the degree of dispersion. The larger the value of n is, the stronger the dispersion becomes. When $n=0$, the dispersion disappears and all results reduce immediately to the classical Markovian forms. This is in agreement with recent experimental facts.