

具有无规分布陷阱点阵上的 连续时间无规行走

文 超

(北方交通大学应用数理系)

刘 福 绥

(北京大学物理系)

1985 年 2 月 8 日收到

提 要

用连续时间无规行走 (CTRW) 理论处理陷阱控制的无序点阵上的无规行走问题,首次导出行走者可有自发衰变及受陷态具有有限寿命情形下,行走者存活几率 $P(t)$ 满足的方程. 对一种广泛使用的等待时间分布密度 $\psi(t) = \alpha at^{-(1+\alpha)} \exp(-at^\alpha)$ $0 < \alpha \leq 1$, 在受陷态寿命无限长情况下,给出适用于任意陷阱浓度和任意时间的 $P(t)$ 的级数解. 结合实验事实和 Ngai 的低能激发理论,指出同时考虑动力学关联和结构无序对解释实际过程的必要性. 并提出包括可由 Ngai 低能激发理论描写的动力学关联在内的连续时间无规行走理论,其物理图象与目前的 CTRW 理论有根本不同.

一、引 言

有陷阱分布点阵上的无规行走问题,作为统计模型,很早就有研究. 近年来,由于它与无序体系中输运过程的密切关系,引起了人们越来越大的兴趣^[1,2]. 这个模型可以描写陷阱控制的质量、电荷、自旋和能量等的转移过程. 例如,扩散原子被杂质吸附^[3],运动自旋被快弛豫中心俘获^[4],非晶物质中的电子清除反应^[5],非晶半导体中深能级控制的色散输运过程^[6-8],在杂质态之间转移的激子为吸收中心所俘获^[9]. 陷阱控制的单粒子 (本文把行走者称为粒子)输运过程可以表示为



A 代表运动粒子, B 表示静止的陷阱, C 表示 A 与 B 的复合体. 文献中常称为赝单分子反应. 反应可以是可逆的. 例如,在非晶半导体载流子复合的多重受陷模型中,复合过程由可移动载流子被深能级俘获和释放过程所控制^[10,11]. 此外,粒子还可以有自发衰变. 例如激子的寿命对传输过程有重要的影响. 此时过程可以表示为



近年来,处理无序点阵上无规行走问题的常用方法有,用各种方法解 master 方程^[2,12], 渗

流集团上的无规行走理论^[9],及 CTRW 理论. 本文采用 CTRW 方法. 规则点阵上的 CTRW 理论首先为 Montroll 和 Weiss 所提出^[13]. 在这个模型中, 粒子从一个格点到另一个近邻格点的跳动频率不是常数, 而是一个随机变量, 跳动等待时间具有分布密度 $\phi(t)$. $\phi(t) dt$ 是 $(t, t + dt)$ 时间中粒子跳动的几率. 以后, Scher 和 Lax^[14] 又推广到允许非近邻跳动, 用随机跳动描写无序体系中存在的跃迁速率的涨落, 并用来处理无序体系中的输运过程. Klafter 和 Silbey^[15] 论证了一个替代无序点阵上无规行走问题可以等效地用规则点阵上的 CTRW 描述. 这个结论目前被认为是 CTRW 理论的标准解释. 在 CTRW 理论中, 系统的无序性由 $\phi(t)$ 反映, 如何决定 $\phi(t)$ 便成为中心的问题. 令 $Q(t)$ 为初始时刻位于某一格点, t 时刻仍留在该格点的几率. 标准的近似方法是令^[8,14,16]

$$Q(t) = \left\langle \exp\left(-t \sum_j W(r_j)\right) \right\rangle, \quad (3)$$

$W(r_j)$ 是从原点到 r_j 格点的跃迁速率, $\langle \dots \rangle$ 表示位形平均. 由 $Q(t) = 1 - \int_0^t \phi(\tau) d\tau$

得到 $\phi(t) = -\frac{dQ(t)}{dt}$. 由(3)式可知, 在无序情况下, $Q(t)$ 因而 $\phi(t)$ 有非指数分布,

过程有记忆, 为非马氏过程. 完全有序时 $\phi(t)$ 为指数分布, 过程是马氏的. 我们注意到, 目前各种理论处理的都是静态体系, 无序系统的某一个特定位形是一个刚性点阵, 跃迁速率与时间无关. 我们认为, 结构无序与粒子和介质的动力学关联是紧密相关的, 在实际过程中, 粒子在局域态之间的跃迁常常伴随与周围介质的强相互作用. 如这种跃迁过程中普遍存在着晶格弛豫. Kenker^[17] 曾指出晶格弛豫可以对激子传输过程有显著的影响, 并用与时间有关的跃迁速率来反映这种影响. Ngai^[18] 的低能激发理论更认为, 凝聚态物质中可以引起局部势场突然变化的量子跃迁过程都激发体系中的某种关联态——低能激发. 初始跃迁速率 τ_0^{-1} 由于这种关联态的影响变为和时间有关, $\phi(t)$ 有如下形式:

$$\phi(t) = a a t^{\alpha-1} \exp(-a t^\alpha), \quad (4)$$

其中 $a = e^{(\alpha-1)\gamma} / (\alpha \tau_0 E_c^{1-\alpha})$, $\gamma = 0.577$, E_c 是关联态激发能的上方切断. α 称为关联指数, $0 < \alpha \leq 1$. $\alpha \approx 1$ 对应关联不能忽略, $\phi(t)$ 有非指数形式, 过程是非马氏的. 注意, 低能激发理论的 $\phi(t)$ 是对应于微观跃迁过程的, 此时粒子的跳动过程是一个发生在实际路径上的 CTRW. 过程的非马性不是由位形平均而产生的. 这里指出, 只要动力学关联可以用与时间有关的跃迁速率描写, 而限于 Ngai 理论给出的关联方式, 则粒子的跳动过程必然是这种发生在实际路径上的 CTRW.

本文主要关心粒子 t 时刻的存活几率 $P(t)$, 对于规则点阵上的 CTRW, 文献[16]中已就不可逆过程(1)式导出 $P(t)$ 满足的方程. 我们将考虑发生在任意连通无序点阵上的 CTRW, 对普遍的过程(2)式导出 $P(t)$ 满足的方程. 对(4)式的 $\phi(t)$ 求得对任意时间和任意陷阱浓度成立的级数解, 并与实验进行比较.

二、模型及基本方程

先考虑一个 d 维周期点阵, 陷阱在点阵上无规分布, 任一格点的陷阱的几率为 q . 粒子只做最近邻跳动, 其跳往各个方向的几率可以不同. 当粒子跳到陷阱的位置时, 受陷的几率为 r (不完全陷阱), r 一般是温度的函数. 两次跳动之间的等待时间分布密度为 $\phi(t)$, $\phi(t)$ 满足归一条件 $\int_0^\infty \phi(t) dt = 1$. 本文关心初时刻从任一非陷阱格点出发的粒子在 t 时刻的存活几率 $P(t)$.

先讨论过程(1)式. 令 $P_n(t)$ 为在某一条路径上在 t 时间中走 n 步不落入阱的几率 (可以碰到阱), q_n 为前 n 步不落入阱的几何几率, $\phi_n(t)$ 为 t 时间中粒子跳动 n 次的几率. 则

$$\begin{aligned}\phi_n(t) &= \int_0^t \phi_{n-1}(\tau) \phi(t-\tau) d\tau \quad n \geq 1, \\ \phi_0(t) &= 1 - \int_0^t \phi(\tau) d\tau,\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}P(t) &= \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} P_n(t) \right\rangle = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} q_n \phi_n(t) \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle q_n \rangle \phi_n(t) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} K_n \phi_n(t),\end{aligned}\quad (6)$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 表示对所有路径平均, $K_n = \langle q_n \rangle$ 是前 n 步中不落入阱的几何几率, 易知

$$K_n = \sum_{\substack{k+m=n \\ k, m \geq 0}} \langle (1-q)^{S_{m-1}} q^{S_k-1} (1-r)^k \rangle, \quad (7)$$

其中 S_n 为在某一条路径上行走时前 n 步走过不同格点的数目 ($S_0 = 1$). 令 $\bar{f}(s)$ 表示 $f(t)$ 的拉氏变换. 由(5)式,

$$\bar{\phi}_n(s) = \bar{\phi}_{n-1}(s) \bar{\phi}(s) = \bar{\phi}^n \bar{\phi}_0, \quad \bar{\phi}_0 = (1 - \bar{\phi})/s, \quad (8)$$

$$\bar{P}(s) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n \bar{\phi}_n(s) = \bar{\phi}_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} K_n \bar{\phi}^n \right). \quad (9)$$

下面讨论有自发衰变的情形. 令 $h(t)$ 为初始时刻的一个粒子在 t 时刻不衰变的几率. 若粒子的衰变速率为 λ , 则 $h(t) = e^{-\lambda t}$. 令 $\Phi(t)$ 为有衰变时的跳动等待时间分布密度. 设衰变过程与行走过程无关, 则 $\Phi(t) = \phi(t) e^{-\lambda t}$, $\bar{\Phi}(s) = \bar{\phi}(s + \lambda)$. 令 $\Phi_n(t)$ 为有衰变时 t 时间中发生 n 次跳动的几率, 则此时

$$\begin{aligned}\Phi_n(t) &= \int_0^t \Phi(\tau) \Phi_{n-1}(t-\tau) d\tau \quad n \geq 1, \\ \Phi_0(t) &= Q_0(t) e^{-\lambda t},\end{aligned}\quad (10)$$

其中 $Q_0(t)$ 为无衰变时不跳动的几率. 由(10)式,

$$\bar{\Phi}_0(s) = \bar{Q}_0(s + \lambda), \quad \bar{\Phi}_n(s) = \bar{\Phi}^n \bar{\Phi}_0 = \bar{\Phi}^n (s + \lambda) \bar{Q}_0(s + \lambda). \quad (11)$$

因而

$$\begin{aligned}\bar{P}(s) &= \bar{\Phi}_0(s) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} K_n \bar{\Phi}^n(s) \right) \\ &= \bar{Q}_0(s + \lambda) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} K_n \bar{\Phi}^n(\lambda + s) \right) = \bar{P}_a(s + \lambda),\end{aligned}\quad (12)$$

所以

$$P(t) = P_a(t) e^{-\lambda t}, \quad (13)$$

$P_a(t)$ 为无衰变时的存活几率。我们看到,有衰变时的存活几率是无衰变时的 $e^{-\lambda t}$ 倍。然而将看到在陷阱态寿命有限时,这个结论不再成立。

下面讨论普遍的过程(2)式。考虑到粒子与陷阱的复合体与原粒子不同,设粒子落入阱中后停止衰变。令 $g(t)$ 为 $t=0$ 时被俘获, t 时刻跳出阱的几率密度,即 $g(t)dt$ 为 $(t, t+dt)$ 时间中跳出阱的几率。若陷阱态的寿命为 η^{-1} , 则 $g(t) = \eta e^{-\eta t}$ 。设粒子跳出阱后重新开始行走。令 f_n 为在某一条路径上前 $n-1$ 步不落入阱, 第 n 步落入阱的几何几率。注意,下面令 $\Phi_n(t)$ 表示 t 时刻发生第 n 次跳动的几率密度,则

$$\Phi_0(t) = \delta(t), \quad \Phi_n(t) = \int_0^t \Phi_{n-1}(\tau) \Phi(t-\tau) d\tau, \quad (14)$$

其中 $\Phi(t) = \phi(t) e^{-\lambda t}$ 。粒子在某一条路径上行走时,前 n 步中可以有 i 次 ($0 \leq i \leq n$) 落入阱中。设其分别在 $m_1, m_2, \dots, m_i$ 步落入阱中, $0 \leq m_1 < m_2 < \dots < m_i < n$ 。此时过程的顺序是: 在 t_1 时刻在第 m_1 步落入阱中,在 $t_2 (t_2 \geq t_1)$ 时刻跳出重新走 $3m_2 - m_1$ 步,在第 m_2 步 t_3 时刻 ($t_3 \geq t_2$) 落入阱中, ..., 在 t_{2i-1} 时刻第 m_i 步落入阱中,在 t_{2i} 时刻跳出,在 (t_{2i}, t_{2i+1}) 时间中重新走了 $n - m_i$ 步不落入阱中,在 (t_{2i+1}, t) 时间中不动。取相应各时间区间中事件几率密度的卷积(最后一步取不动的几率 P_0) 便给出该过程的几率。为书写方便,只给出它的拉氏变换

$$\begin{aligned}& f_{m_1} \bar{\Phi}_{m_1} \bar{g} f_{m_2-m_1} \bar{\Phi}_{m_2-m_1} \bar{g} \dots f_{m_i-m_{i-1}} \bar{\Phi}_{m_i-m_{i-1}} \bar{g} q_{n-m_i} \bar{\Phi}_{n-m_i} \bar{P}_0 \\ &= f_{m_1} f_{m_2-m_1} \dots f_{m_i-m_{i-1}} q_{n-m_i} \bar{g}^i \bar{\Phi}^n \bar{P}_0.\end{aligned}\quad (15)$$

最后一步用到 $\bar{\Phi}_n = \bar{\Phi}^n$ 。当 $m_i = n$ 时,即粒子在第 n 步落入阱中以后又跳出,停在某一格点不动。此事件几率的拉氏变换为

$$f_{m_1} f_{m_2-m_1} \dots f_{m_i-m_{i-1}} \bar{g}^i \bar{\Phi}^n \bar{P}_0 \quad m_i = n. \quad (16)$$

对所有可能的 m_i 求和并对路径平均便得到存活几率 $P(t)$ 的拉氏变换为

$$\begin{aligned}\bar{P} &= \sum' \langle f_{m_1} f_{m_2-m_1} \dots f_{m_i-m_{i-1}} q_{n-m_i} \rangle \bar{g}^i \bar{\Phi}^n \bar{P}_0 \\ &+ \sum'' \langle f_{m_1} f_{m_2-m_1} \dots f_{n-m_{i-1}} \rangle \bar{g}^i \bar{\Phi}^n \bar{P}_0,\end{aligned}\quad (17)$$

其中 $\sum'$ 表示对满足 $0 \leq m_1 < m_2 < \dots < m_i < n$ 的 m_i 和 n 求和, $\sum''$ 表示对满足 $0 \leq m_1 < \dots < m_i = n$ 的 m_i 和 n 求和。注意,此时过程的几率不等于无衰变时几率的 $e^{-\lambda t}$ 倍,因为生死过程是不相容的。一般地也可以令粒子在受陷态以另一寿命 λ'^{-1} 衰变,此时只要把 $g(t)$ 换为 $g(t) e^{-\lambda' t}$, $\bar{g}(s)$ 换为 $\bar{g}(s + \lambda')$,以上公式仍然成立。这种情况在某些发光过程中可以遇到^[19]。从以上推导可看出,(17)式的导出并不要求点阵具有平移不变性,而只要求各处有相同的 $\phi(t)$ 。因而只要平均 $\langle \dots \rangle$ 包括对给定出发点的路径和出发点两部分,则以上公式对无序点阵仍然成立。

三、不可逆反应情形的解

将(4)式对 t 展开,

$$\phi(t) = \alpha a(t^{\alpha-1} - at^{2\alpha-1} + \cdots + ((-a)^k t^{(1+k)\alpha-1}/k!) + \cdots). \quad (18)$$

取上式的拉氏变换

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(s) &= \alpha a[(\Gamma(\alpha)/s^\alpha) - (a\Gamma(2\alpha)/s^{2\alpha}) \\ &\quad + \cdots + ((-a)^k \Gamma[(1+k)\alpha]/(k!s^{(1+k)\alpha})) + \cdots] \\ &= (a_0/s^\alpha) + (a_1/s^{2\alpha}) + \cdots + (a_k/s^{(1+k)\alpha}) + \cdots, \end{aligned} \quad (19)$$

其中 $a_k = \alpha a(-a)^k \Gamma[(1+k)\alpha]/k!$, 此式对 $s > 0$ 收敛. 将 $\bar{\phi}(s)$ 代入(9)式,

$$\begin{aligned} \bar{P}(s) &= (1 - \bar{\phi})[1 + K_1\bar{\phi} + K_2\bar{\phi}^2 + \cdots]/s \\ &= [(1 + K_1\bar{\phi} + K_2\bar{\phi}^2 + \cdots)/s] \\ &\quad - [(\bar{\phi} + K_1\bar{\phi}^2 + K_2\bar{\phi}^3 + \cdots)/s] \\ &= (1/s) - [(1 - K_1)\bar{\phi}/s] - [(K_1 - K_2)\bar{\phi}^2/s] \\ &\quad - [(K_2 - K_3)\bar{\phi}^3/s] + \cdots \\ &= (1/s) - [a_0(1 - K_1)/s^{\alpha+1}] \\ &\quad - [((1 - K_1)a_1 + (K_1 - K_2)a_0^2)/s^{2\alpha+1}] \\ &\quad - [((1 - K_1)a_2 + 2(K_1 - K_2)a_0a_1 \\ &\quad + (K_2 - K_3)a_0^3)/s^{3\alpha+1}] + \cdots. \end{aligned} \quad (20)$$

作上式的拉氏反变换

$$P(t) = 1 - \alpha(1 - K_1)at^\alpha - 2C_1a^2t^{2\alpha} - \alpha C_2a^3t^{3\alpha} + \cdots, \quad (21)$$

其中

$$\begin{aligned} C_1 &= [\alpha(K_1 - K_2)\Gamma^2(\alpha)/\Gamma(2\alpha)] - (1 - K_1), \\ C_2 &= [((1 - K_1)\Gamma(3\alpha)/2) - 2\alpha(K_1 - K_2)\Gamma(\alpha)\Gamma(2\alpha) \\ &\quad + \alpha^2(K_2 - K_3)\Gamma^2(\alpha)]/\Gamma(3\alpha). \end{aligned}$$

因(20)式对 $s > 0$ 收敛, (21)式比(20)式收敛性要好, 所以(21)式对任意 t 收敛. 我们在完全陷阱 ($r = 1$), 对称行走的情形对二维和三维方阵, 取 $\alpha = 0.3, 0.6$; $q = 0.01, 0.1, 0.5$ 分别计算了 C_1 和 C_2 的值(见表 1, 2). t 较大时, (21)式收敛很慢, 不利于分析大 t 时的行为. 对小 t 值, 取一阶近似

$$P(t) \simeq 1 - \alpha q a t^\alpha \simeq \exp(-\alpha q a t^\alpha). \quad (22)$$

由上式可看出, 不管位形是否无序, 只要低能激发不能忽略 ($\alpha \approx 1$), 则(22)式就是非指数形式, 且对短时间, 非指数行为主要由关联指数 α 所控制. 这个结果是不难理解的, 因为短时间过程中, 第一步跳动的贡献最为显著.

近年来, 在某些激子饱和吸收^[20]和瞬态电子清除^[5]实验中, 观察到光衰减有 $\exp(-bt^\beta)$ 的形式 ($b > 0, 0 < \beta < 1$). 本文至少对短时间严格导出了这一行为. 据我们所知, 目前文献中还没有对任意一种形式的 $\phi(t)$ 得到 $P(t)$ 的严格解. 以上分析同时表明, 动力学关联在过程中可以起重要的作用. 对于局域态跃迁控制的输运过程, 考虑这种动力学关联是十分必要的.

表 1 二维方阵 C_1, C_2 值

α	0.3			0.6		
q	0.01	0.1	0.5	0.01	0.1	0.5
K_1-K_2	7.40×10^{-3}	6.75×10^{-2}	0.188	7.40×10^{-3}	6.75×10^{-2}	0.188
K_2-K_3	7.43×10^{-3}	6.24×10^{-2}	0.117	7.43×10^{-3}	6.24×10^{-2}	0.117
C_1	3.34×10^{-3}	2.17×10^{-2}	-0.162	7.23×10^{-4}	-2.18×10^{-3}	-0.228
C_2	3.23×10^{-3}	2.19×10^{-2}	4.53×10^{-2}	1.44×10^{-3}	1.07×10^{-2}	6.93×10^{-2}

表 2 三维方阵 C_1, C_2 值

α	0.3			0.6		
q	0.01	0.1	0.5	0.01	0.1	0.5
K_1-K_2	8.25×10^{-3}	7.50×10^{-2}	0.281	8.25×10^{-3}	7.50×10^{-2}	0.281
K_2-K_3	8.19×10^{-3}	6.87×10^{-2}	0.122	8.19×10^{-3}	6.87×10^{-2}	0.122
C_1	4.87×10^{-3}	3.52×10^{-2}	6.34×10^{-3}	1.96×10^{-3}	8.69×10^{-3}	-9.30×10^{-2}
C_2	2.83×10^{-3}	1.74×10^{-2}	-0.179	9.21×10^{-4}	5.65×10^{-3}	-8.96×10^{-2}

参 考 文 献

- [1] G. H. Weiss and R. J. Rubin, *Adv. Chem. Phys.*, **52**(1982), 363.
- [2] *J. Stat. Phys.*, **30**(2) (1983).
- [3] P. A. Fedders, *Phys. Rev.*, **B16**(1973), 4769.
- [4] B. E. Vugmeister, *Sov. Phys. Solid State*, **18**(1976), 469.
- [5] W. H. Hamill and K. Funabashi, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 5523; J. Klafter *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **87**(1983), 191.
- [6] H. Scher, *J. Phys. Colloque.*, **42**(1981), C4-547.
- [7] K. L. Ngai and F. S. Liu, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 1049.
- [8] A. Blumen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3429.
- [9] V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser, eds., *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*. North-Holland Amsterdam, (1983).
- [10] E. D. Schiff, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 6189.
- [11] P. Kirby *et al.*, *Solid State Commun.*, **42**(1982), 533.
- [12] S. Alexander *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1982), 175.
- [13] E. Montroll and G. Weiss, *J. Math. Phys.*, **6**(1965), 167.
- [14] H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 4491; 4502.
- [15] J. Klafter and R. Silbey, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 55.
- [16] A. Blumen and G. Zumofen, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 5127.
- [17] V. M. Kenker, *J. Stat. Phys.*, **30**(1983), 293.
- [18] K. L. Ngai, *Comm. Solid State Phys.*, **9**(4) (1979), 127; *ibid.*, **9**(5) (1980), 141.
- [19] H. B. Rosenstock, *SIAM. J. Appl. Math.*, **27**(3) (1974), 457.
- [20] P. Evesque, *J. Phys.*, **44**(1983), 1217.

CONTINUOUS TIME RANDOM WALKS ON RANDOM LATTICES WITH TRAPS

WEN CHAO

(Department of Applied Mathematics-Physics, Norther Jiaotong University, Beijing)

LIU FU-SUI

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Random walks on random lattices with traps is treated by continuous time random walk (CTRW) method. The equation of walker's survival probability $P(t)$ is obtained in the general case that the walker can decay spontaneously and is able to escape from the well after trapping. In the case of deep traps, the series solution for all time and arbitrary trap concentration with the waiting time distribution density $\phi(t) = \alpha at^{-(1-\alpha)} \exp(-at^\alpha)$, $0 < \alpha \leq 1$, is given. Recognizing the experimental facts and Ngai's low energy excitations theory, we point out the importance of dynamic coupling. To describe this dynamic coupling, a theory of CTRW on real random lattices is proposed. In this approach the physical picture is completely different from the current CTRW theory.