

扩散通过涨落型势垒鞍点的数值模拟研究

马海军, 王春阳

(鲁东大学 物理与光电工程学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 本文利用蒙特卡洛方法对布朗粒子通过扩散翻越涨落型势能鞍点的过程进行了数值模拟研究, 通过在朗之万方程中引入势能涨落函数, 并调节涨落函数中的涨落幅度、初始相位、涨落频率等因素, 计算了粒子的稳态鞍点通过率等物理量。研究发现, 相比于过阻尼情况, 在一般阻尼情况下粒子的扩散受到初始相位等势能涨落因素的影响更大, 粒子的稳态鞍点通过率也更高。

关键词: 涨落; 一般阻尼; 朗之万方程

中图分类号: O414.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)02-0121-04

扩散问题是一种常见的问题, 在物理学、生物学、化学和工程学等多个领域中都有相关的研究^[1-4]。一般研究中常常把扩散看作是一种布朗粒子翻越亚稳态势能鞍点的过程, 并且认为势垒的高度仅与位置有关, 不随时间发生变化。但研究表明在许多情况下这种假设并不合适。例如, 在超重元素合成实验中^[5], 人们发现: 在熔合前的形变过程中, 原子核颈部的变化往往非常明显; 在熔合过程中系统的势能除了与位置有关外, 还随着时间不断发生变化^[6-7]。因此, 在对势能进行模型化处理时, 理论上宜采用一些时间相关的函数形式。

近年来, 基于这种考虑, 研究者们提出了多种不同的势能形式或近似处理方法来改进相关的研究, 其中最常见的处理方式是引入周期性的涨落因子^[8-12], 以便更有效地控制系统参量。但是由于涨落因子的引入, 相应的数学方程变得难以进行解析处理。因此, 现有的研究一般多局限于过阻尼情况, 对一般阻尼情况下系统演化发展的真实情况还缺乏细致的认识和了解。为了能够清楚地揭示在引入涨落因子后粒子在涨落型势能面上的扩散动力学行为, 本文采用蒙特卡罗方法对粒子的鞍点通过率进行统计分析, 对一般阻尼情况下的扩散过程进行数值模拟研究。

1 理论模型和数学处理

在一般阻尼情况下, 粒子的扩散过程可以使用广义朗之万方程^[13]来进行描述:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(x, t)}{\partial x} = \xi(t), \quad (1)$$

其中: m 为粒子的质量; β 为粘滞系数; $U(x, t)$ 为系统的势能, 在扩散有关问题的研究中, 一般假定为亚稳态势, 并在势能鞍点附近将其近似表示为倒谐振子势的二次型形式。 $\xi(t)$ 为随机力或系统内部的噪声, 在假定为高斯白噪声的情况下, 其二阶矩满足久保第一涨落耗散定理^[14]

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2k_B T \delta(t - t') / m, \quad (2)$$

这里的 k_B 是玻耳兹曼常数, T 为系统的温度。

在引入周期性涨落因子后, 在势能鞍点附近, 可将势能方程改写为

$$U(x, t) = -f(t) \cdot \frac{1}{2} m \Omega^2 x^2, \quad (3)$$

其中 $f(t) = 1 + g \cos(\omega t + \phi_0)$, 这里的 g 称作涨落幅度, ω 称作涨落频率, ϕ_0 称作初始相位。在接下来的研究中, 为了方便进行蒙特卡罗编程和数值模拟, 引入两个随机数:

$$\xi_i(t) = \sqrt{2\beta k_B T \Delta t} \omega_i, \quad (4)$$

收稿日期: 2020-12-03; 修回日期: 2021-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(11505103); 山东省自然科学基金(ZR2020MA092); 鲁东大学博士科研启动基金(LB2017004)

第一作者简介: 马海军(1995—), 男, 山东滨州人, 硕士研究生, 研究方向为统计物理与复杂系统。E-mail: 1725845221@qq.com

通信作者简介: 王春阳(1980—), 男, 山东临沂人, 副教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为统计物理与复杂系统。E-mail: wchyang@foxmail.com

@foxmail.com

$$\xi_2(t) = \sqrt{2\beta k_B T \Delta t} \Delta t \left(\frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \omega_2 \right). \quad (5)$$

并根据龙格库塔算法的有关思想,对广义朗之万方程进行差分处理,令 $f(x) = \frac{\partial U(x,t)}{\partial x}$, 将粒子的运动学方程改写成如下形式^[15]

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t) \Delta t - \frac{\beta}{2m} v(x(t)) \Delta t^2 + \frac{1}{2m} f(x(t)) \Delta t^2 + \frac{1}{m} \xi_1(t), \quad (6)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) - \frac{\beta}{m} v(t) \Delta t + \frac{1}{m} f(x(t)) \Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{2m} \right)^2 v(t) \Delta t^2 - \frac{\beta}{2m} f(x(t)) \Delta t^2 + \frac{1}{2m} f(x(t)) v(t) \Delta t^2 + \frac{1}{m} \xi_1(t) + \frac{\beta}{m^2} \xi_2(t). \quad (7)$$

2 数值模拟与结果分析

在接下来的研究中,预先对系统参量进行了无量纲处理,即假设粒子的质量 $m = 1.0$, $k_B = 1.0$, 并参照过阻尼情况的已有研究,将系统温度设为 $T = 4.0$ 。

在模拟计算时,首先将粒子的初始位置设为 $x_0 = -2.0$, 在时间步长为 0.001 的情况下,选取了 20 万个粒子数的系统进行计算,得到了粒子的稳态鞍点通过几率随各种涨落因素的变化关系,并将所得结果与过阻尼情况进行了对比分析,变化情况详见图 1。

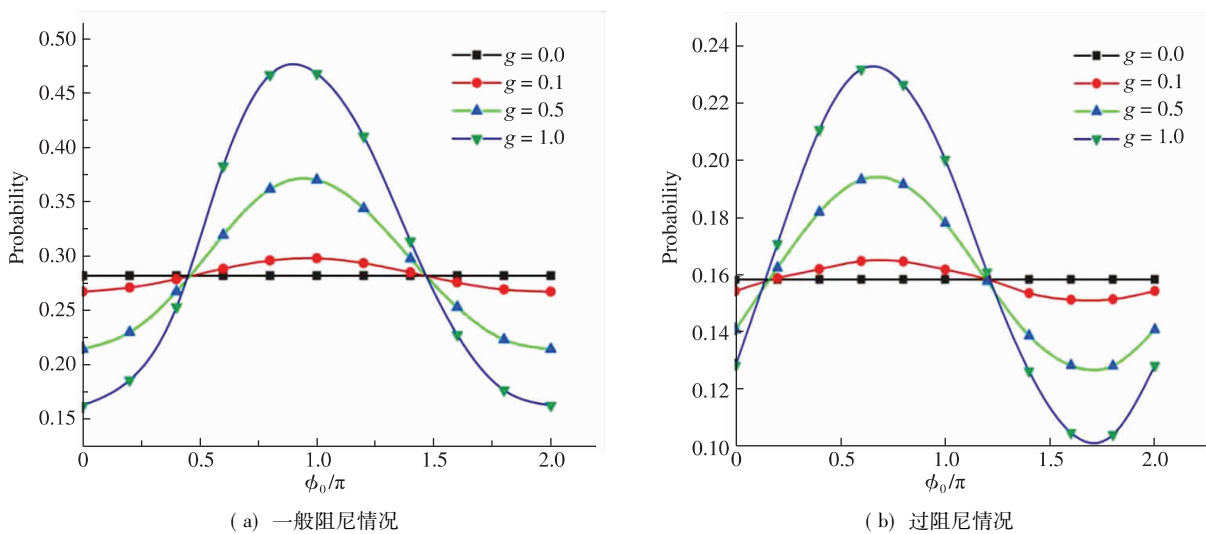


图 1 不同涨落幅度下稳态鞍点通过概率随初始相位的变化情况 ($T = 4.0, k_B = 1.0, \Omega = 1.0, x_0 = -2.0, \omega = 0.3$)

Fig.1 Variation of the steady-state barrier pass probability with the initial phase under different fluctuation amplitudes ($T = 4.0, k_B = 1.0, \Omega = 1.0, x_0 = -2.0, \omega = 0.3$)

从图 1 可以看出,在不同涨落幅度下,稳态鞍点通过几率随着初始相位的变化呈现出周期性的变化趋势,出现了 3 个非常明显的初始相位区域:在 $0 \leq \phi_0 \leq \phi_1$ ($\phi_1 \cong 0.45\pi$) 区域内和 $\phi_2 \leq \phi_0 \leq 2\pi$ ($\phi_2 \cong 1.48\pi$) 区域内稳态通过几率相对于无涨落的情况会受到明显的抑制;而在 $\phi_1 \leq \phi_0 \leq \phi_2$ 区域内,稳态通过几率相对于无涨落的情况会有明显的增强。这说明初始相位对粒子扩散过程有很大的影响,在未来研究中可以通过调节初始相位来抑制或增强粒子的扩散。

从图 1 还可以看出,一般阻尼情况下的稳态

鞍点通过几率明显高于过阻尼情况,原因在于:在一般阻尼系统中,由于粒子所受到的阻尼相对较弱,粒子更容易翻越势能鞍点,从而形成更大的稳态鞍点通过几率。

为了更好地反映一般阻尼系统中热扩散过程的动力学特征,对不同涨落频率下稳态鞍点通过几率随初始相位的变化情况进行了研究,所得结果如图 2 所示。可以看出,与过阻尼情况不同,一般阻尼系统中,稳态鞍点通过几率随初始相位的变化呈现出两个不同的区域:在 $0 \leq \phi_0 \leq \phi_d$ 区域内,涨落频率越高稳态通过几率的数值就越高,

说明外界涨落有利于扩散过程;而在 $\phi_d \leq \phi_0 \leq 2\pi$ 区域内,涨落频率越高稳态通过几率的数值越低,反映出扩散过程受到外界势能涨落的抑制。分界点 ϕ_d 的具体取值因涨落频率的不同而不同,在本研究中大多位于 $0.78\pi \sim 0.91\pi$ 之间。另

外,虽然在一般阻尼情况下,随着涨落频率 ω 的增大,稳态鞍点通过几率的数值与无涨落时相比仅呈现出了较小幅度的变化,但整体都明显地高于过阻尼情况,再次说明阻尼强度降低更有利于粒子的扩散。

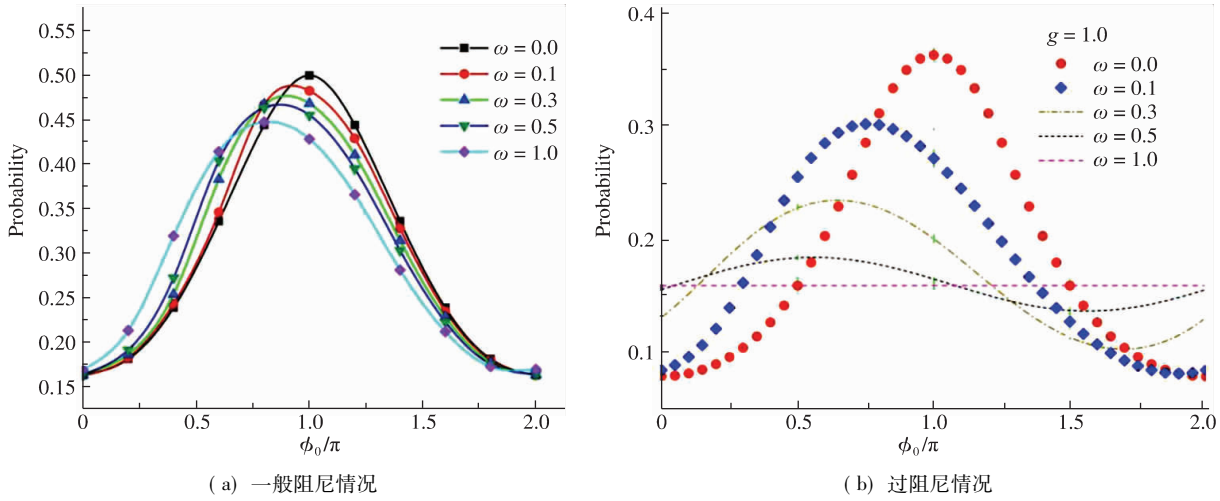


图 2 不同涨落频率下稳态鞍点通过几率随初始相位的变化情况($g=\Omega=1.0$)
Fig.2 Variation of the steady-state barrier pass probability with the initial phase at different fluctuation frequencies($g=\Omega=1.0$)

图 3 描述了在初始相位为零时,不同涨落幅度的情况下稳态鞍点通过几率随涨落频率的变化情况。可以看出:与过阻尼情况类似,涨落频率越低,势能涨落对粒子扩散过程的影响越大;当涨落频率 ω 很大时,稳态通过几率的数值逐渐趋向于无涨落的情况,只是在一般阻尼情况下,这种趋近速度明显变慢。这说明在一般阻尼情况下,势能涨落对粒子扩散过程的影响与过阻尼情况相比更

深远,产生了影响则很难从根本上进行消除。
图 4 给出在不同涨落频率的情况下稳态鞍点通过几率随涨落幅度的变化关系。可以看出,与过阻尼情况不同,稳态鞍点通过几率随着涨落幅度的增大呈现出几乎完全一样的下降趋势,说明在一般阻尼情况下涨落频率对粒子扩散过程造成的影响相对来说要明显地弱于涨落幅度造成的影响。

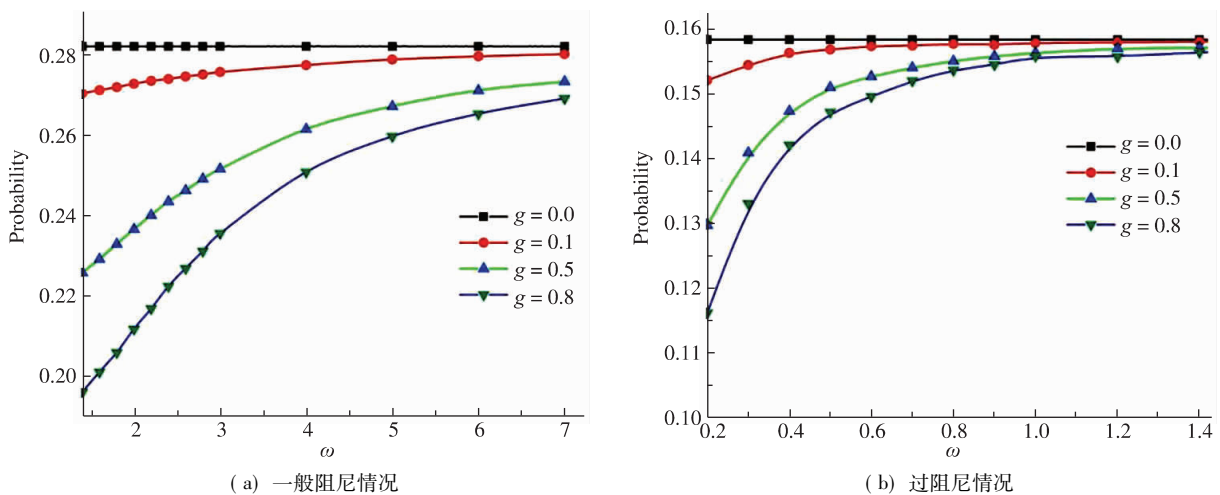


图 3 不同涨落幅度的情况下,稳态鞍点通过几率随涨落频率的变化情况($\phi_0=0$)
Fig.3 Variation of the steady-state barrier pass probability with the fluctuation frequency at different fluctuation amplitudes($\phi_0=0$)

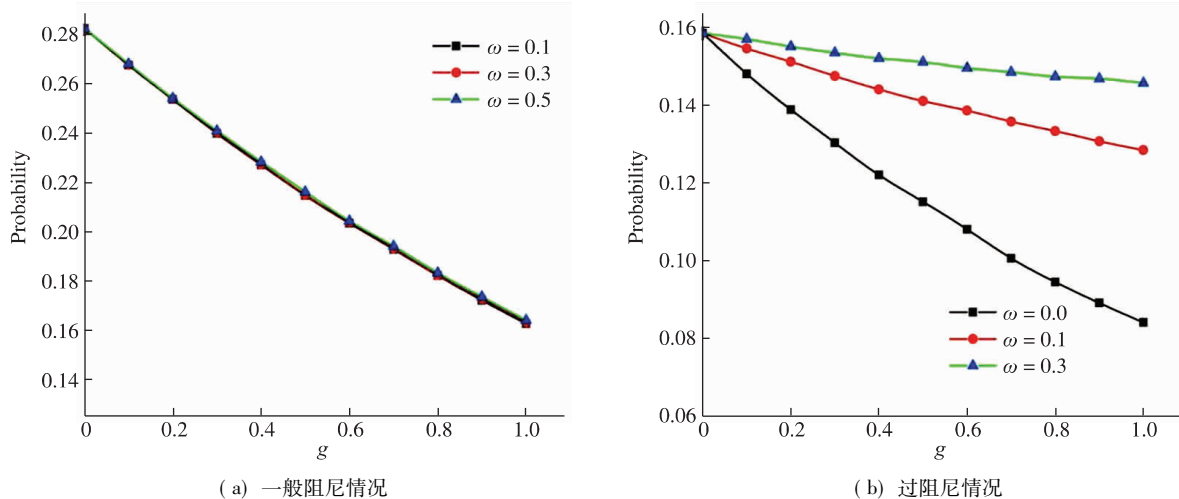


图 4 不同涨落频率下稳态鞍点通过率随涨落幅度的变化情况

Fig.4 Variation of the steady-state barrier pass probability with fluctuation

3 结语

本文利用数值模拟的方法对一般阻尼情况下粒子在涨落势能面上的扩散过程进行了细致研究。在势能存在涨落的情况下,粒子的扩散过程会受到明显的影响。在各种影响因素中,涨落函数的初始相位的变化产生的影响最大,涨落幅度次之,而涨落频率的变化对粒子扩散过程的影响最小。因此,在相关的实验研究中,需要特别注意初始相位的选择和涨落幅度的设定。这一研究结论为实验条件初始化提供了重要的参考依据。

参考文献:

- [1] HANGGI P, TALKNER P, BORKOVEC M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1990, 62(2): 251-341.
- [2] ABE Y, BOILLEY D, WADA T, et al. Diffusion over a saddle with a Langevin equation [J]. *Physical Review E*, 2000, 61(2): 1125-1133.
- [3] BAO J D. Anomalous transport in unbound and ratchet potentials [J]. *Physical Review E*, 2004, 69(1): 016124.
- [4] YILMAZ B, AYIK S, ABE Y, et al. Non-Markovian over a parabolic potential barrier: influence of the friction-memory function [J]. *Physical Review E*, 2008, 77(1): 011121.
- [5] 李新潘. 超重元素研究进展 [J]. *广东化工*, 2016, 43(13): 100-102.
- [6] BOILLEY D, ABE Y, BAO J D. Inverse Kramers formula and fusion dynamics of heavy ions [J]. *European Physical*

Journal A, 2003, 18(4): 627-631.

- [7] BOILLEY D, LALLOURT Y. Non-Markovian diffusion over a saddle with a generalized Langevin equation [J]. *Journal of Statistical Physics*, 2006, 125(2): 473-489.
- [8] DYKMAN I, RVVKINE D. Activated escape of periodically modulated systems [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(7): 070602.
- [9] RVVKINE D, DYKMAN M I. Noise-induced escape of periodically modulated systems: from weak to strong modulation [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(1): 011110.
- [10] LEONARDOR D, RUOCCO G, LEACH J, et al. Publisher's note: parametric of optically trapped aerosols [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(1): 010601.
- [11] MAO J W, CHEN J X, HUANG W H, et al. Noise-induced anomalous diffusion over a periodically modulated saddle [J]. *Physical Review E*, 2010, 81(3): 031123.
- [12] MAO J W, SHEN C W. Diffusion over a fluctuating barrier in under damped dynamics [J]. *Physical Review E*, 2011, 83(4): 041108.
- [13] LI X T, GROGAN F, LEI H. Data-driven molecular modeling with the generalized Langevin equation [J]. *Journal of Computational Physics*, 2020, 418(10): 109633.
- [14] WEISS U. *Quantum Dissipative Systems* [M]. 2nd ed. Singapore: World Scientific, 1999.
- [15] 张守贵. 用差分法求解二阶常微分方程初值问题 [J]. *重庆理工大学学报*, 2012, 26(8): 111-112.

(下转第 130 页)

The Diffusion of Brownian Particles on the Three-dimensional Over-damped System

XIAO Lidong, WANG Chunyang

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: The diffusion of Brownian particles passing over the saddle point of a three-dimensional potential energy surface was studied through analytically solving the generalized Langevin equation in the over-damped case. In order to analysis the influence of the coupling between different degree of freedom on the diffusion, the variation of the stationary passing probability as the change of each non-diagonal elements of the tensors was investigated thoroughly. The results show that the diffusion of the particles was obviously affected by various kinds of couplings, and under the combination of these influences, there exists an optimal diffusion path for the particles to obtain a maximum probability to overpass the barrier.

Keywords: over-damped system; non-diagonal elements; barrier passing probability; diffusion problem

(责任编辑 李秀芳)

(上接第124页)

Abstract ID: 1673-8020(2021)02-0121-EA

Numerical Study on Diffusing Passing over the Saddle Point of a Fluctuation Barrier

MA Haijun, WANG Chunyang

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: The diffusion of Brownian particles passing over the saddle point of a fluctuation barrier was studied by using the method of Mento Carlo simulation. The steady-state barrier passing probability was calculated via introducing into the Langevin equation a fluctuation function and modulating on the factors of amplitude, initial phase and fluctuation frequency. All the results were compared with the over damped case. It is shown that compared with the overdamped case the particle diffusion in the general damped case is more affected by the fluctuation of potential energy such as the initial phase and the steady-state saddle point passing probability of the particle is also higher.

Keywords: fluctuation; general damping; Langevin equation

(责任编辑 李秀芳)