

一维紧束缚模型中声子辅助带内弛豫的尺寸效应

摘要

带内弛豫涉及多步声子辅助跃迁。当系统扩胞时，中间态数目增加，可能的弛豫路径（如 $1 \rightarrow 4$ 、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ 、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ 等）也随之增多。本文基于一维紧束缚模型，采用 Fermi 黄金规则构建速率网络，探索带内弛豫的基本规律：弛豫速率如何随系统尺寸变化？哪些路径是主要的？哪些声子模式主导跃迁？

数值结果表明：(1) 初态（带顶附近）的总跃迁速率 Γ_{i_0} 满足 $\Gamma_{i_0} \propto N^\beta$ ，其中 $\beta \approx 0.03$ ，符合理论推导的 $O(1)$ 预期，弛豫速率不随系统尺寸发散；(2) 低温下约 99% 的弛豫轨迹仅需 3 步即可完成（多步路径占比 $f_{\text{aux}} = P(n \geq 4) \approx 1\%$ ），平均跳数在不同 N 下几乎不变（变异系数 < 0.01 ）；(3) 跃迁集中于布里渊区边界附近的高频声子模式 ($q_{\text{peak}} \approx \pi$)，显著通道数远小于态数目。参数稳健性检验表明，上述结论在温度 $kT \in [0.01, 0.1]$ 与电声耦合 $\alpha \in [0.2, 1.0]$ 范围内稳定；能量展宽参数 σ 需大于临界值 $\sigma_c \approx 0.07$ 以保证离散能级的准连续近似有效。

1 引言

1.1 物理背景

载流子带内弛豫是热载流子冷却、非辐射复合等过程的前驱步骤。在周期性体系中，高能电子态向低能态的弛豫需要通过声子发射（或吸收）完成能量转移。当能量差较小时，单次声子过程可能无法跨越整个能隙，需要多步跃迁依次进行。

当系统扩胞（如从原胞到超胞）时，布里渊区折叠导致能带离散点数增加，中间态数目 $\propto N$ 。弛豫路径的可能组合也随之增多——例如从态 1 到态 4，可以是直接跃迁 $1 \rightarrow 4$ ，也可以经过中间态 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ 、 $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ 、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ 等。

1.2 核心问题

本文旨在探索带内弛豫的基本规律，具体包括：

1. 弛豫速率是否随系统尺寸 N 发散？
2. 哪些弛豫路径是主要的？平均需要几步？
3. 哪些声子模式主导跃迁？

1.3 研究背景

在与施昊哲、谢昀城的前期讨论中，我们初步认为弛豫速率 Γ 不随 N 发散，但对于“强相干”与“退相干”条件下，两类辅助跃迁的物理图像存在困惑。经褚老师指正与进一步推导分析¹，认同室温下常见体系适合采用非相干速率网络框架处理。无量纲判据 $\mathcal{R} = \frac{\tau_{dwell}}{T_2} \gg 1$ （停留时间与跃迁时间比值）表明相位记忆在一个跃迁周期内即丧失，因此可采用 Markov 速率网络描述。本文在此前提下进行探究。

1.4 本文目标

1. 建立最小模型，定量验证弛豫速率的尺寸依赖性；
2. 通过路径统计，确定主要的弛豫路径与平均步数；
3. 分析声子模式分布，识别主导跃迁的声子动量；
4. 检验结论对关键参数的稳定性。

2 理论框架

本文采用无量纲约定： $\hbar = k_B = t_0 = 1$ ，其中 t_0 为最近邻跳跃积分。

2.1 Fermi 黄金规则

考虑离散 Bloch 态 $|k_i\rangle \rightarrow |k_j\rangle$ 的声子辅助跃迁。根据 Fermi 黄金规则，单步跃迁速率为：

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{N} \sum_q |g_{ij}(q)|^2 [(n_q + 1)\delta_\sigma(E_j - E_i + \omega_q) + n_q\delta_\sigma(E_j - E_i - \omega_q)] \quad (1)$$

其中：

- \sum_q 形式上对所有声子模式求和，但动量守恒 $k_j = k_i + q \pmod{2\pi/a}$ 使得对给定 (i, j) 只有唯一 $q_{ij} = k_j - k_i$ 满足选择定则，因此实际上每对 (i, j) 仅对应一个有效声子模式；
- $g_{ij}(q) = \langle \psi_i | \partial H / \partial Q_q | \psi_j \rangle$ 为电声耦合矩阵元²；
- $n_q = 1 / [\exp(\omega_q/kT) - 1]$ 为玻色占据数；
- δ_σ 为高斯展宽函数，宽度 σ 模拟有限寿命、无序等效应；
- 第一项对应声子发射 ($E_i > E_j$)，第二项对应声子吸收 ($E_i < E_j$)。

¹详见施昊哲的 `time_compare.pdf`

²沿用上次报告的约定，将 $1/N$ 因子提至外侧

2.2 跃迁选择定则

对于 Bloch 态之间的跃迁，存在以下约束：

1. 动量守恒： $k_j = k_i \pm q \pmod{2\pi/a}$ ；
2. 能量守恒： $|E_i - E_j| = \omega_q$ （由 δ_σ 软化）；
3. 声子色散约束： $\omega_q = \omega_{\max} |\sin(qa/2)|$ 。

在本模型中，这些选择定则使速率矩阵 W 呈现稀疏带状结构，详见附录B.3.

2.3 总跃迁速率的 $O(1)$ 标度律

定义态 i 的总跃迁速率（逃逸速率）为：

$$\Gamma_i = \sum_{j \neq i} W_{i \rightarrow j} \quad (2)$$

在离散体系中，单个跃迁通道 $W_{i \rightarrow j}$ 带有显式的 $1/N$ 因子（式 (1)）。当 N 增大时，能量窗口内满足选择定则的末态数目如何变化？

从连续极限的角度理解：在热力学极限下，对 k 空间的求和可替换为积分

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d k \quad (3)$$

其中 $V \propto N$ （一维情形 $V = Na$ ）。因此，可选末态数目 $\propto N$ 。结合 Fermi 黄金规则：

$$\Gamma_i \sim \underbrace{N}_{\text{可选末态数}} \times \underbrace{\frac{1}{N}}_{\text{单通道因子}} \times \underbrace{O(1)}_{\text{耦合权重}} \sim O(1) \quad (4)$$

这解释了为何候选路径的组合增长不会导致弛豫速率发散：态密度的增长被 FGR 公式中的归一化因子抵消，总跃迁速率保持为常数量级。

2.4 主方程

速率网络的演化由主方程描述：

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j (W_{j \rightarrow i} P_j - W_{i \rightarrow j} P_i) \quad (5)$$

矩阵形式为 $\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{Q}^T \mathbf{P}$ ，其中生成矩阵 \mathbf{Q} 定义为：

$$Q_{ij} = \begin{cases} W_{i \rightarrow j}, & i \neq j \\ -\Gamma_i = -\sum_j W_{i \rightarrow j}, & i = j \end{cases} \quad (6)$$

稳态分布 \mathbf{P}_∞ 满足 $\mathbf{Q}^T \mathbf{P}_\infty = \mathbf{0}$ 且 $\sum_i P_{\infty,i} = 1$ 。数值求解采用 SVD 分解提取零空间，比特征值分解更稳健，见仓库commit e1ee6e1。

细致平衡：速率矩阵近似满足 $W_{i \rightarrow j}/W_{j \rightarrow i} = \exp[-(E_j - E_i)/kT]$ ，使稳态趋近 Boltzmann 分布，在图8中得到验证。

2.5 Gillespie 算法

动力学 Monte Carlo (KMC) 采用 Gillespie 算法模拟单轨迹演化：

1. 计算当前态 i 的总出率 $\Gamma_i = \sum_j W_{i \rightarrow j}$;
2. 抽样等待时间 $\Delta t = -\ln(r_1)/\Gamma_i$, 其中 $r_1 \in (0, 1)$ 为均匀随机数;
3. 以概率 $p_{ij} = W_{i \rightarrow j}/\Gamma_i$ 抽样下一态 j 。

统计量包括跳数 n_{hop} 、总时间 t_{total} 、以及单步能量变化 $\Delta E = E_{\text{before}} - E_{\text{after}}$.

2.6 弛豫时间定义

本文采用两种互补的弛豫时间定义：

- **ME 定义:** τ_{ME} 为平均能量 $\langle E \rangle(t)$ 衰减到阈值的时间;
- **KMC 定义:** $\tau_{\text{KMC}} = \langle t_{\text{first passage}} \rangle$, 即从初态出发首次到达终止阈值的平均时间。

两者绝对值不要求一致；本文关注它们随 N 的变化趋势。

3 计算模型

3.1 一维紧束缚模型

考虑 N 个格点的一维原子链，最近邻跳跃积分为 t_0 。电子色散关系为：

$$E(k) = 2t_0 \cos(ka) \quad (7)$$

其中 a 为晶格常数（取 $a = 1$ ）。

声子采用单原子链模型，色散关系为：

$$\omega_q = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|, \quad \omega_{\max} = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad (8)$$

其中 K 为弹簧常数， M 为原子质量。

电声耦合采用 SSH 型调制：原子位移调制最近邻跳跃积分，耦合矩阵元为：

$$g_{ij}(q) = \langle \psi_i | \frac{\partial H}{\partial Q_q} | \psi_j \rangle \quad (9)$$

在 Bloch 基底 $|k\rangle$ 下，该矩阵元具有解析形式：

$$g(k_i \rightarrow k_f; q) \propto (e^{iqa} - 1)(e^{ik_i a} + e^{-ik_f a}) \quad (10)$$

由此可得：

1. 第一项 $|e^{iqa} - 1|^2 = 4 \sin^2(qa/2)$ 在 $q \rightarrow 0$ 时趋零（长波声子近似整体平移，对键长调制的耦合不起作用），在 $q = \pi/a$ 时取最大值，因此耦合抑制小 q 、增强 $q \approx \pi$ ；
2. 第二项 $|e^{ik_i a} + e^{-ik_f a}|^2 = 2 + 2 \cos[(k_i + k_f)a]$ 依赖初末态动量之和，产生干涉效应。

3.2 δ 函数展宽

采用高斯展宽替代严格 δ 函数：

$$\delta_\sigma(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (11)$$

展宽参数 σ 模拟有限寿命、无序、热涨落等效应，控制离散谱变化到准连续极限。

3.3 状态空间与初末态定义

状态空间：本模型包含 1 条电子能带（一维最近邻紧束缚）和 1 条声子色散支（单原子链声学支）。对于系统尺寸 N ，电子态空间由 N 个离散 Bloch 态 $\{|k_n\rangle\}$ 构成，对应 N 个离散波矢 $k_n = 2\pi n/(Na)$, $n = 0, 1, \dots, N - 1$ 。

初态选取：选取带顶附近最接近 $E_{\text{init}} = E_{\text{min}} + 0.9(E_{\text{max}} - E_{\text{min}})$ 的态作为初态 i_0 。

终态判据：弛豫过程在能量首次满足 $E \leq E_{\text{term}}$ 时终止，其中 $E_{\text{term}} = E_{\text{min}} + 0.1(E_{\text{max}} - E_{\text{min}})$ （带底附近）。注意终态是一个**能量阈值区间**，而非单个指定态。

3.4 能量区间记号

为便于描述弛豫路径，将能量归一化到 $[0, 1]$ 并等分为 4 段，按从带顶到带底编号为 A–D。对于色散 $E(k) = 2t_0 \cos k$ （不可约区 $k \in [0, \pi]$ ），这近似对应固定的 k 区间：A: $[0, \pi/3]$, B: $[\pi/3, \pi/2]$, C: $[\pi/2, 2\pi/3]$, D: $[2\pi/3, \pi]$.

需要强调：A–D 是**能量段编号**，不是固定的 k 点编号，也不是“多条能带”。“1 → 2 → 4”等路径记号应理解为能量从高到低的跃迁序列。

图 1 展示模型示意图，表 1 展示计算参数。

表 1: 计算参数

参数	符号	值
系统尺寸	N	20, 40, 80, 160, 320
跳跃积分	t_0	1.0
弹簧常数	K	1.0
原子质量	M	1.0
电声耦合	α	0.5
温度	kT	0.025（低温）/ 0.5（高温对照）
展宽	σ	0.1
KMC 轨迹数	–	1000
初态能量区	–	带顶 10%
终态判据	–	带底 10%

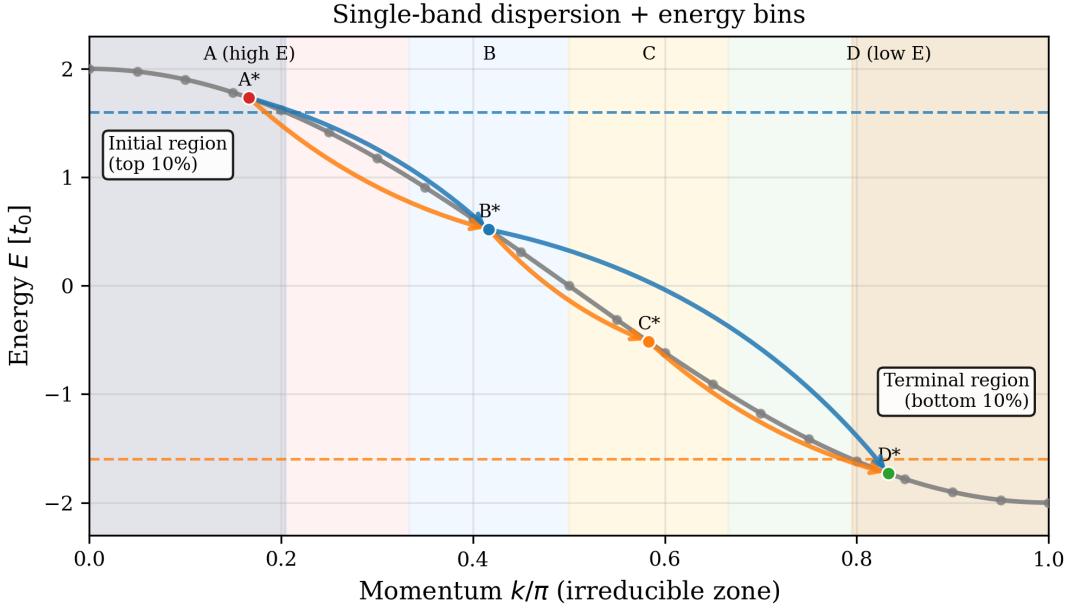


图 1: 一维紧束缚模型示意图。左: 单带色散 $E(k) = 2t_0 \cos k$ (不可约区 $k \in [0, \pi]$) 及能量区间 A–D; 右: 初态区间 (带顶 10%) 与终态阈值区间 (带底 10%)。A–D 为能量段编号 (非固定态编号/多能带)。

4 结果

回顾引言中提出的三个问题: N 增大后弛豫会不会变慢甚至发散? 新增中间态会不会让多步路径成为主流? 需要哪类声子辅助跃迁? 本节通过数值计算给出定量回答。

核心结论可概括为三条: (1) 总跃迁速率 Γ_{i_0} 对 $N \geq 40$ 近似为常数量级, 弛豫时间不随 N 增长; (2) 多步路径占比 $f_{\text{aux}} = P(n_{\text{hop}} \geq 4)$ 不随 N 增长, 路径类型组成在 $N \geq 40$ 后进入稳定区间; (3) 跃迁集中于布里渊区边界附近的高频声子模式, $N \geq 40$ 时主导声子动量 $q_{\text{peak}} \approx \pi$ ($N = 20$ 因有限尺寸效应偏离)。

4.1 标度律验证

图 2 展示总跃迁速率 Γ 随系统尺寸 N 的变化。采用幂律拟合 $\Gamma = AN^\beta$, 排除 $N = 20$ 的有限尺寸效应后, 得到 $\beta = 0.03$ ($R^2 = 0.74$)。

表 2: 总跃迁速率数值结果

N	20	40	80	160	320
Γ	1.06	1.49	1.57	1.57	1.59

拟合指数 $|\beta| < 0.15$ 表明总跃迁速率不随系统尺寸显著变化。 $N = 20$ 时 Γ 偏低属于有限尺寸效应。这与式 (4) 的理论预期一致。跃迁通道数目的定量分析见附录 B.1。

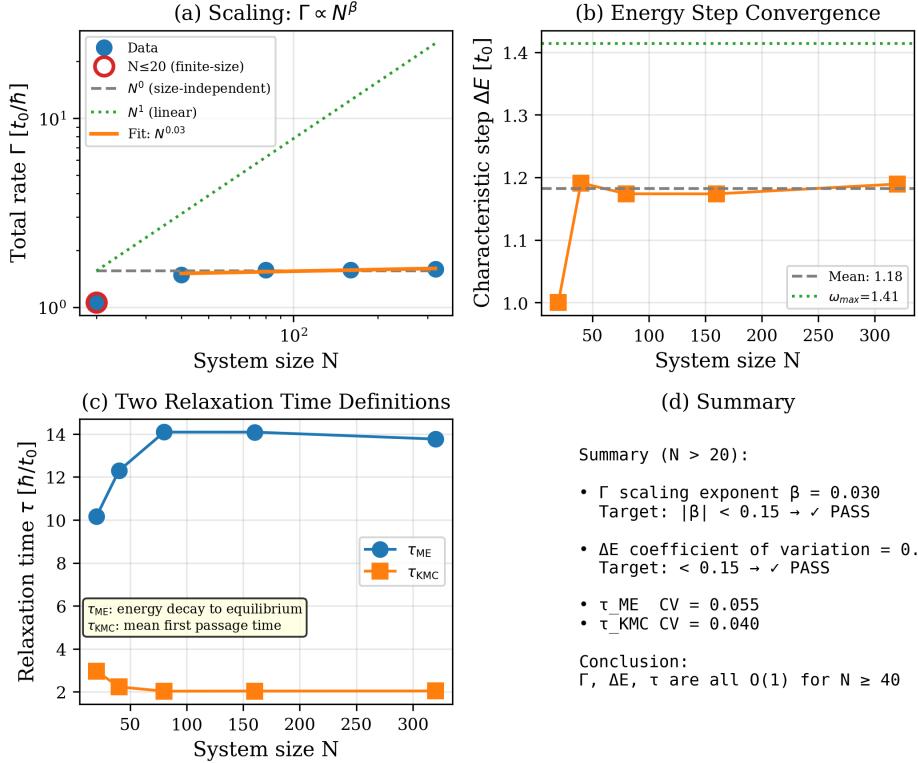


图 2: 标度律验证。(a) 总跃迁速率 Γ 随 N 近似为常数, 拟合指数 $\beta = 0.03$; (b) 平均能量步长收敛到有限值; (c) 弛豫时间在 $N \gtrsim 40$ 后稳定。

4.2 声子动量分布

图 3(a) 是跃迁速率在 (k_i, q) 空间的热图 ($k_i \in [0, 2\pi]$, $q \in [-\pi, \pi]$)。主要特征:

1. **$q = 0$ 白线:** $q = 0$ 处 $|e^{iq} - 1|^2 = 0$, 跃迁速率严格为零, 形成一条水平白线;
2. **四条斜向亮带, 上下错开:** 亮带斜率约为 -1 , 对应 $k_f = k_i + q \approx \text{const.}$ $q > 0$ 与 $q < 0$ 区域的亮带在 $q = 0$ 附近并不对齐, 而是错开约 ± 0.5 。这是因为整体速率由耦合强度、能量匹配、玻色因子共同决定, 各因素的竞争使最亮位置偏离简单的 $k_f = \text{const.}$ 线。

图 3(b) 展示各 q 模式的总跃迁速率 $\sum_i W_{i,i+q}$, 峰值位于布里渊区边界 ($q \approx \pm\pi$)。图 3(c) 显示主导声子动量 q_{peak} 在 $N \geq 40$ 后收敛到 π 。由式 (10) 可知, $|e^{iq} - 1|^2$ 在 $q = \pi$ 时最大, 同时声子色散 $\omega_q \propto |\sin(qa/2)|$ 也在 $q \approx \pi$ 最大, 因此耦合强度与声子频率均在布里渊区边界达到峰值。

4.3 路径统计

为定量刻画弛豫路径的复杂度, 定义以下统计量:

- **跳数 n_{hop} :** 从初态到满足终止条件的跃迁次数;

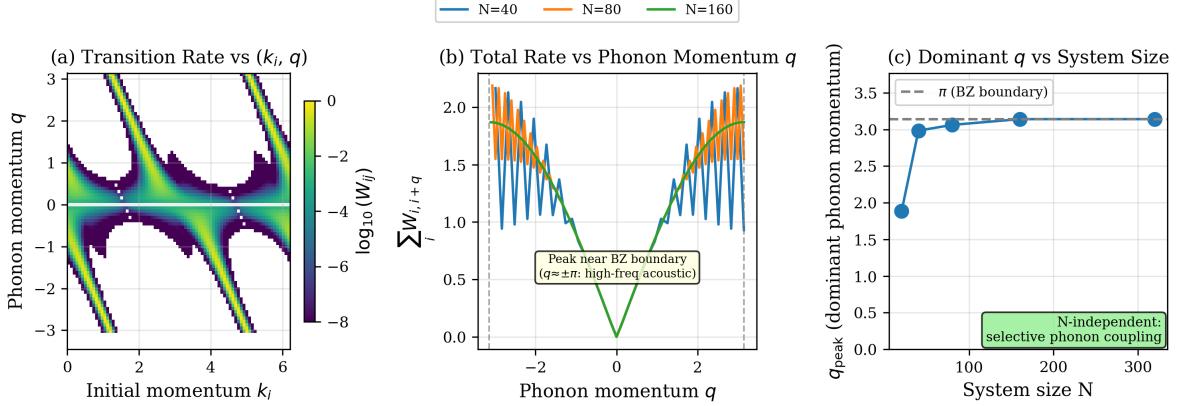


图 3: 声子动量分布。(a) 跃迁速率在 (k_i, q) 空间的热图: $q = 0$ 处因 $|e^{iqa} - 1|^2 = 0$ 形成突兀白线; 四条斜向亮带 (斜率 -1) 在 $q = 0$ 附近上下错开; (b) 各 q 模式的总跃迁速率, 峰值在 $q \approx \pm\pi$; (c) 主导声子动量 q_{peak} 在 $N \geq 40$ 后收敛到 π 。

- **多步路径占比** $f_{\text{aux}} := P(n_{\text{hop}} \geq 4)$: 需要 4 步或更多才能完成弛豫的轨迹占比;
- **吸收占比** r_{abs} : 所有跃迁中声子吸收 ($\Delta E < 0$) 的比例。

图 4 展示路径统计结果, 对比低温 ($kT = 0.025$) 与高温 ($kT = 0.5$) 两种情况:

- 低温下 $P(n=3) \approx 99\%$, $f_{\text{aux}} \approx 1\%$, $\langle n_{\text{hop}} \rangle \approx 3.0$;
- 高温下步数分布变宽, $\langle n_{\text{hop}} \rangle \approx 3.9$, $f_{\text{aux}} \approx 33\%$;
- f_{aux} 与 r_{abs} 均不随 N 增长, N 增大带来更多中间态, 但它们并未被有效利用。

4.4 路径类型分析

仅用跳数统计还无法回答“哪类中间态路径更显著”(例如 $A \rightarrow B \rightarrow D$ 与 $A \rightarrow C \rightarrow D$ 哪个更常见), 因此我们进一步对每条轨迹做粗粒化的路径类型统计: 将轨迹映射为能量区间序列 (A-D), 并压缩连续重复得到路径类型。

图 5 展示不同 N 下路径类型的组成 (低温与高温对照)。结果有两个要点:

(i) **低温下**, 路径几乎完全由 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 与 $A \rightarrow B \rightarrow D$ 两类构成, $A \rightarrow C \rightarrow D$ 仅为千分量级。从 $N = 20$ 的有限尺寸点到 $N \geq 40$ 后, $A \rightarrow B \rightarrow D$ 的占比提高并进入相对稳定区间 (约 0.36–0.49), 未呈现随 N 继续增长的趋势。

(ii) **高温下**, 由于声子吸收引入回跳, 出现一定比例的“绕行/回跳”路径 (归入 Other, 约 15%), 同时 $A \rightarrow C \rightarrow D$ 的占比上升到百分量级, 但同样未随 N 增大系统性漂移。

总体而言, 扩胞确实引入更多候选中间态, 但在本模型与参数范围内, **有效的路径结构没有随 N 走向更复杂**。代表性轨迹与速率矩阵结构的详细分析见附录 B.2 和 B.3。

Path statistics: no combinatorial explosion (effective paths remain $O(1)$)

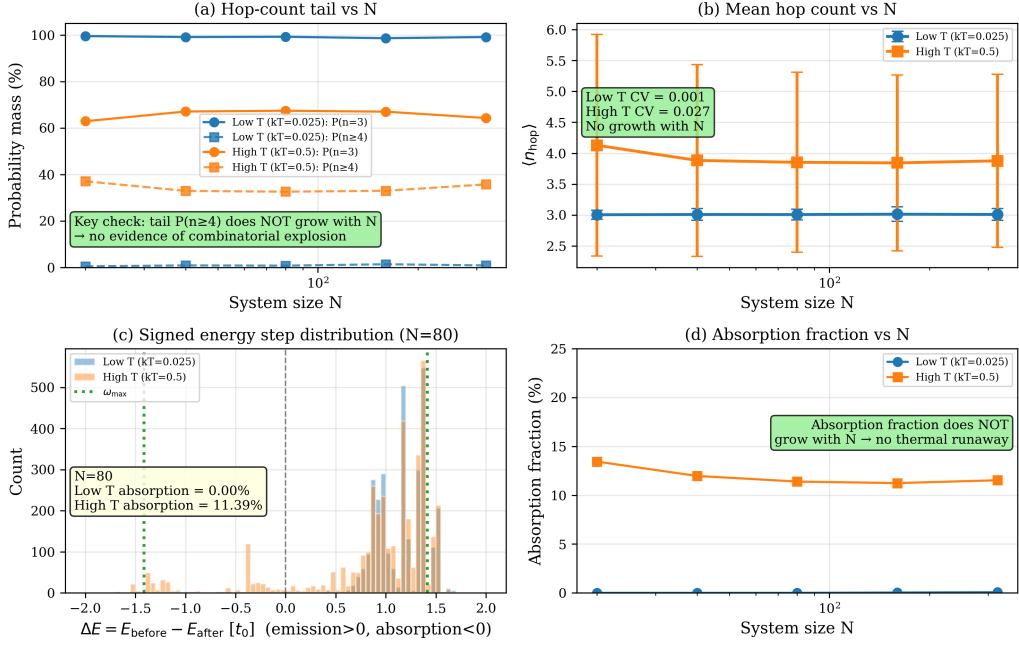


图 4: 路径统计 (低温/高温对比)。(a) 跳数分布的关键概率: $P(n = 3)$ 与 $f_{\text{aux}} = P(n \geq 4)$ 随 N 的变化; (b) 平均跳数 $\langle n_{\text{hop}} \rangle$; (c) 能量步长分布; (d) 吸收占比 r_{abs} 随 N 的变化。

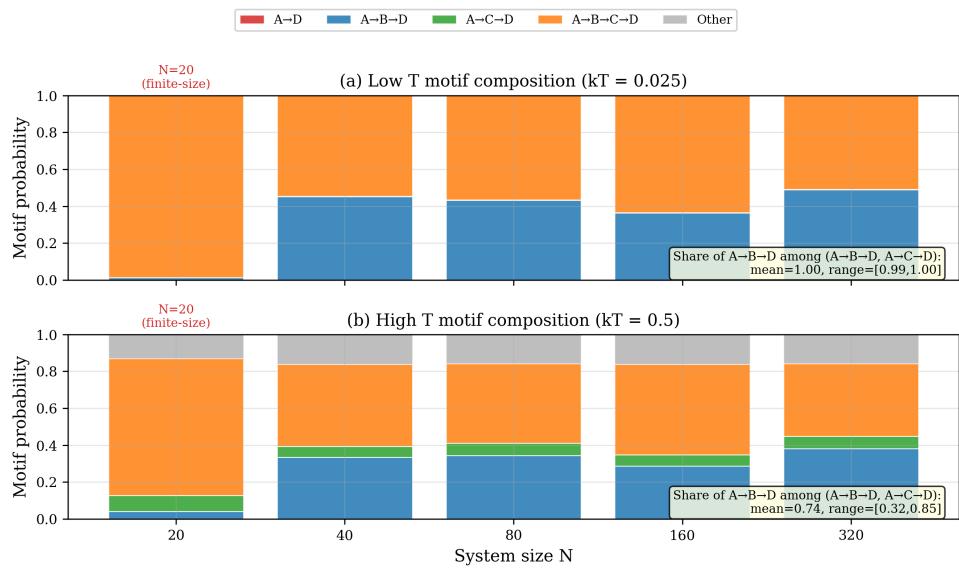


图 5: 路径类型随系统尺寸的变化 (能量区间粗粒化; A-D 为能量段编号而非具体态编号)。将能量归一化并等分为 4 段, 按从带顶到带底编号为 A-D; 每条轨迹映射为能量区间序列并压缩连续重复得到路径类型。图中展示 A→D、A→B→D、A→C→D、A→B→C→D 四类代表路径, 其余归入 Other (含回跳等非单调序列)。

5 讨论

5.1 候选路径与有效路径

扩胞引入更多离散中间态，可写出的路径组合数快速增长。然而数值结果表明，**有效路径并未随之爆炸**。原因在于选择定则的约束：能量守恒、动量守恒与声子色散共同限制了每一步的可能目标。速率矩阵呈稀疏带状结构（附录 B.3），新增中间态大多“存在但不被访问”。

从通道分析（附录 B.1）看，前 3–7 个目标态即覆盖 90% 以上的跃迁概率，这与路径统计中多步路径占比不随 N 增长的结论相吻合。

5.2 局限性

- **模型简化**：简谐声子、单电子图像、一维最近邻紧束缚；
- **唯象参数**：展宽 σ 需满足准连续条件 ($\sigma \gtrsim 0.1$)；
- **路径分辨率有限**：能量区间统计是粗粒化的，不区分具体的 k 点；
- **三维外推**：三维材料需额外考虑多支色散与多声子过程。

6 结论

本文通过一维紧束缚模型的数值计算，探索了带内弛豫的基本规律。数值结果表明：

1. **弛豫速率**：初态的总跃迁速率 $\Gamma_{i_0}(N) \propto N^\beta$, $\beta = 0.03 \pm 0.01$, 不随系统尺寸发散；
2. **多步路径占比**： $f_{\text{aux}}(N) = P(n_{\text{hop}} \geq 4)$ 不随 N 增长（低温约 1%，高温约 33%），平均跳数 $\langle n_{\text{hop}} \rangle$ 保持稳定；
3. **主导声子动量**： $N \geq 40$ 时 $q_{\text{peak}} \approx \pi$ ，对应布里渊区边界的高频声子模式。

参数稳健性（详见附录 B.4）：上述结论在 $kT \in [0.01, 0.1]$ 、 $\alpha \in [0.2, 1.0]$ 范围内稳定；但要求展宽参数 $\sigma \gtrsim 0.1$ 以保证离散能级的准连续近似有效。ME 与 KMC 两种方法的一致性验证见附录 B.5。

A 附录：计算流程与代码结构

A.1 计算依赖树

```
solve_master_equation(W, P0, t_span)           [master_equation.py]
|-- W = build_rate_matrix(N, params)           [fermi_golden_rule.py]
|   |-- k_grid = 2*pi*n/(Na), n = 0,1,...,N-1
|   |-- E_grid = 2*t0*cos(ka)                  [电子色散]
|   |-- for each (i,j):
|       |-- dE = E_i - E_j
|       |-- q = k_j - k_i (mod 2*pi/a)        [动量守恒, 代码通过 j=(i+q) 构造]
|       |-- w_q = w_max*|sin(qa/2)|          [声子色散]
|       |-- delta_sigma(dE - w_q) or (dE + w_q) [能量守恒]
|       |-- |g(k_i -> k_j; q)|^2
|       +-+ W_ij = (2*pi/N)*|g|^2*delta * [n_B+1 or n_B]
|   +-+ return W, k_grid, E_grid
|-- P_inf = stationary_distribution(W)         [SVD 零空间]
|-- <E>(t) = sum_i E_i * P_i(t)
+-+ tau_ME = first t s.t. <E(t)> <= E_eq + theta*(<E(0)>-E_eq)

run_trajectory(W, E, i0)                      [kinetic_monte_carlo.py]
|-- Gillespie algorithm:
|   |-- Gamma_i = sum_j W_ij                 [总逃逸速率]
|   |-- dt = -ln(r1) / Gamma_i               [等待时间]
|   +-+ j = sample(W_ij / Gamma_i)          [跃迁目标]
+-+ 记录 {n_hops, step_sizes, t_total}
```

A.2 关键公式与代码对应

物理量	公式/定义	代码函数
电子色散	$E(k) = 2t_0 \cos(ka)$	<code>tb_electron_1band.dispersion</code>
声子色散	$\omega_q = \omega_{\max} \sin(qa/2) $	<code>phonon_1atom.dispersion_monatomic</code>
展宽 δ	高斯展宽	<code>fermi_golden_rule.delta_broadened</code>
FGR 速率矩阵	$W_{ij} = W_{i \rightarrow j}$	<code>fermi_golden_rule.build_rate_matrix</code>
主方程生成矩阵	$Q_{ii} = - \sum_j W_{i \rightarrow j}$	<code>master_equation.generator_from_rates</code>
稳态分布	$\mathbf{Q}^T \mathbf{P} = 0, \sum P = 1$	<code>master_equation.stationary_distribution</code>
τ_{ME}	能量衰减到阈值	<code>master_equation.relaxation_time_from_energy</code>
Gillespie 单步	抽样 (dt, next)	<code>kinetic_monte_carlo.gillespie_step</code>
显著通道数	$D_{\text{eff}} = \#\{j \mid p_{ij} > \varepsilon\}$	<code>channel_analysis.effective_out_degree</code>
参与数	$D_{\text{pr}} = 1 / \sum p_{ij}^2$	<code>channel_analysis.participation_ratio</code>

A.3 数值实现要点

1. 稳态分布求解：采用 SVD 分解 \mathbf{Q}^T 的零空间，避免直接求逆的数值不稳定性；
2. 初态/终态一致性：ME 与 KMC 使用相同的初态选取与终止阈值；
3. 统计收敛：KMC 默认 1000 条独立轨迹，误差棒使用标准差。

A.4 复现脚本

脚本	功能
<code>run_scaling_experiment.py</code>	主实验 (N 扫描 + 路径统计)
<code>run_sensitivity.py</code>	参数稳健性检验 ($\sigma/kT/\alpha$ 扫描)
<code>generate_core_figures.py</code>	核心图表
<code>generate_appendix_figures.py</code>	附录图表

B 附录：补充分析

B.1 跃迁通道数目分析

为量化速率矩阵的稀疏程度，定义以下指标：

- 跃迁概率： $p_{ij} = W_{i \rightarrow j} / \Gamma_i$ ，即归一化的跃迁速率；

- **显著通道数**: $D_{\text{eff}}(i) = \#\{j \mid p_{ij} > 0.01\}$, 即从态 i 出发、跃迁概率超过 1% 的目标态个数;
- **参与数**: $D_{\text{pr}}(i) = 1 / \sum_j p_{ij}^2$, 类似 IPR (inverse participation ratio), 用于度量跃迁概率的分散程度。若跃迁均匀分布到 M 个态, 则 $D_{\text{pr}} = M$; 若集中在单一通道, 则 $D_{\text{pr}} = 1$ 。

图 6 展示通道数目分析。虽然 D_{eff} 和 D_{pr} 随 N 有所增大, 但远小于“全连通”情形。若无选择定则约束, 每个态可跃迁到其它所有 $N - 1$ 个态。累积概率曲线显示, 前 3–7 个通道即可覆盖 90% 以上的跃迁概率, 说明跃迁高度集中于少数目标态。

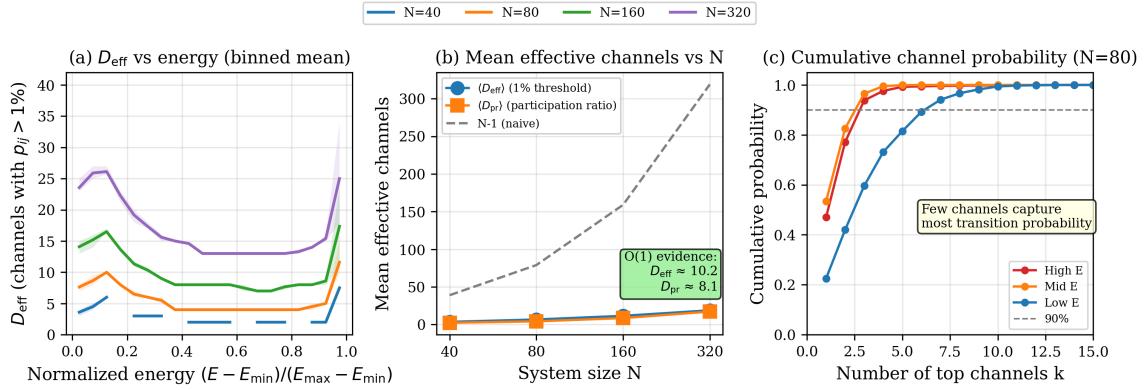


图 6: 跃迁通道数目分析。(a) 显著通道数 D_{eff} 随归一化能量的分布, 不同颜色对应不同 N ; 能带边缘的态通道数较多, 带中部较少。(b) 平均显著通道数 $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ (蓝) 与参与数 $\langle D_{\text{pr}} \rangle$ (橙) 随 N 的变化, 灰色虚线为全连通预期 $N - 1$; 两者均远小于 N , 表明速率矩阵是稀疏的。(c) 累积概率曲线: 将各态的跃迁目标按概率从大到小排列, 高能态约 3 个通道即达 90%, 低能态约需 7 个。

B.2 代表性轨迹

图 7 展示 KMC 代表性轨迹。能量随时间呈阶梯式下降 (“跨栏式”弛豫), 低温下以声子发射为主, 不同 N 的轨迹形态相近。

B.3 速率矩阵结构

图 8(a,b) 展示速率矩阵 W_{ij} 的热图 (\log_{10} 色标, $N = 60$)。主要特征如下:

1. **主对角线空白**: $i = j$ 处 $W_{ii} = 0$ (无自跃迁), 且 $q \rightarrow 0$ 时耦合项 $|e^{iq} - 1|^2 \rightarrow 0$, 导致对角线及其附近严格为零或很弱;
2. **反对角线方向的两条亮带**: 最显著的特征是沿左下到右上方向的两条亮带, 位于 $i + j \approx 50$ 与 $i + j \approx 70$ 。由式 (10) 的干涉项 $|e^{ik_i a} + e^{-ik_f a}|^2 = 2 + 2 \cos[(k_i + k_f)a]$,

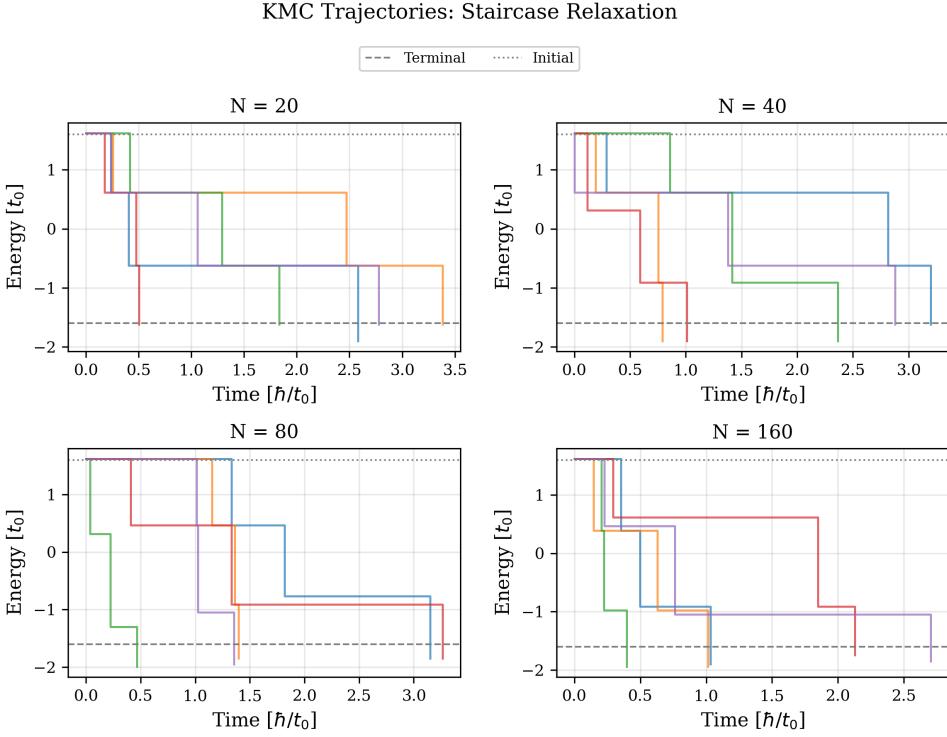


图 7: KMC 代表性轨迹。低温下以声子发射为主，不同 N 的轨迹形态相近。

当 $k_i + k_f = 2\pi$ 时取最大值，对应 $i + j = N = 60$ （因为 $k = 2\pi \cdot \text{index}/N$ ）。但整体速率还需乘以能量匹配因子与 $|e^{iq\alpha} - 1|^2$ 权重，因此最亮位置被推移到 $i + j = 60$ 附近的两条偏移脊线 (≈ 50 与 ≈ 70)；

3. 低温下一支不完整：低温时 $n_q \ll 1$ ，吸收项整体被压制，导致其中一条亮带出现缺段；高温时吸收增强，缺段被补齐，两条亮带均完整可见，图形趋于对称。这与图 8(c) 中吸收占比随温度的变化一致。

图 8(d) 通过细致平衡验证数值实现的正确性：高温下 $\ln(W_{ij}/W_{ji})$ 对 $(E_j - E_i)/kT$ 的斜率接近理论值 -1 。

B.4 参数稳健性检验

前述结果基于 baseline 参数 ($\sigma = 0.1$, $kT = 0.025$, $\alpha = 0.5$)。本节通过单因子扫描检验结论的稳健性。

图 9 展示标度指数 β 对三个参数的依赖。

σ 是控制离散能级“准连续化”程度的关键参数。当 σ 过小时 (< 0.07)，能量匹配更苛刻，导致 β 偏大； $\sigma = 0.07$ 时虽然 β 已降至 0.17 左右，但仍略超过 $|\beta| < 0.15$ 判据。稳妥起见，选取 $\sigma \gtrsim 0.1$ (baseline 取值) 以保证 O(1) 结论可靠。

在 $kT \in [0.01, 0.1]$ 与 $\alpha \in [0.2, 1.0]$ 范围内， $\beta \approx 0.03 \pm 0.01$ ，结论完全稳定。

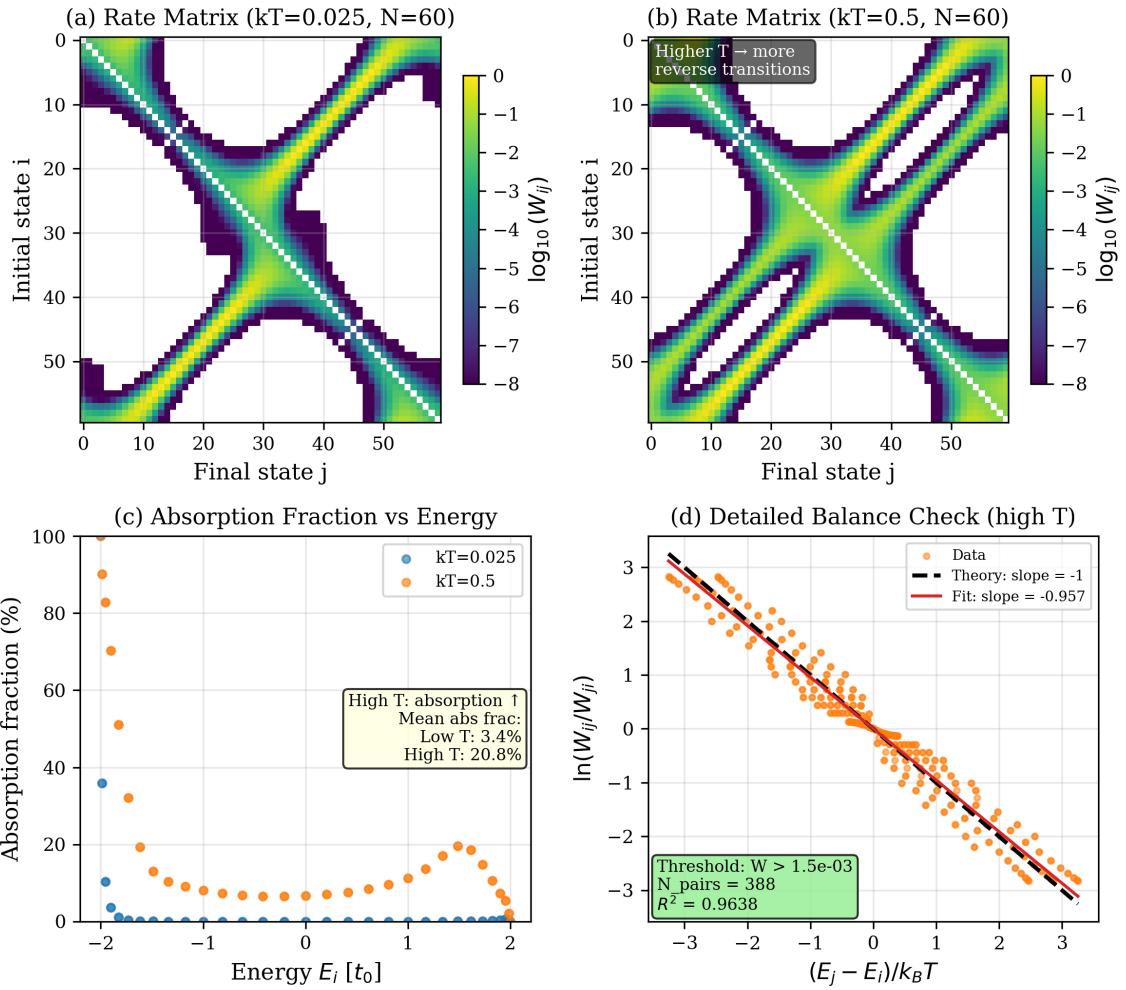


图 8: 速率矩阵分析。(a,b) 低温与高温的速率矩阵 $\log_{10}(W_{ij})$, 呈带状结构; (c) 吸收占比随能量的变化; (d) 细致平衡验证。

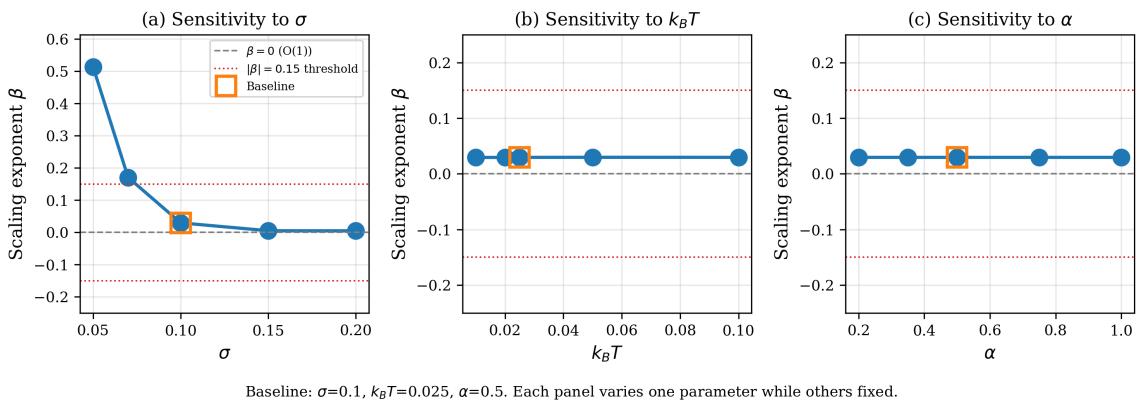


图 9: 参数稳健性检验: 标度指数 β 对三个参数的依赖。(a) 展宽 σ : $\sigma < 0.07$ 时 O(1) 失效; (b) 温度 kT : 在 $[0.01, 0.1]$ 范围内稳定; (c) 电声耦合 α : 在 $[0.2, 1.0]$ 范围内稳定。

表 3: 展宽参数对标度指数的影响

σ	β	状态
0.05	0.51	失效 ($ \beta > 0.15$)
0.07	0.17	临界
0.10	0.03	baseline (稳定)
0.15	0.005	稳定
0.20	0.005	稳定

B.5 ME 与 KMC 一致性验证

图 10 展示两种方法的一致性验证。

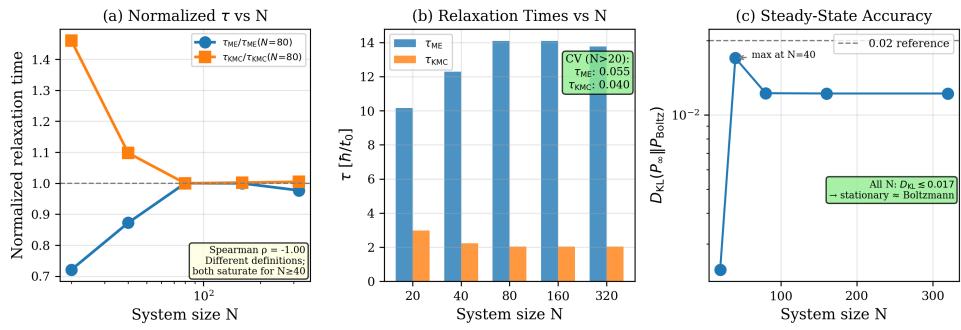


图 10: ME 与 KMC 一致性。 (a) 归一化弛豫时间 $\tau/\tau(N = 80)$ 随 N 的变化; (b) τ_{ME} 与 τ_{KMC} 的条形图对比; (c) 稳态分布与 Boltzmann 分布的 KL 散度。

τ_{ME} 与 τ_{KMC} 绝对值相差约 5–7 倍, 这源于定义差异: τ_{ME} 采用阈值 $\theta = 0.01$ (能量衰减到初始偏移的 1%), 若假设指数衰减 $\exp(-t/\tau)$, 则 $\tau_{\text{ME}}/\tau \approx -\ln(0.01) \approx 4.6$; 而 τ_{KMC} 为首达时间, 两者物理含义不同。

尽管绝对值不同, 归一化后的曲线显示两者在 $N \geq 40$ 后快速收敛到常数量级, 均不发散。稳态分布与 Boltzmann 分布的 KL 散度在全部测试尺寸下均保持 10^{-2} 量级 (展宽与截断效应导致的系统偏差), 说明稳态分布与理论预期基本一致。