

基于微扰跟踪分子动力学模拟方法的晶格热非平衡暂态过程中声子性质的探测*

郑泽希^{1)†} 汤玉琚^{1)‡} 李瑞祥¹⁾ 董祥美¹⁾ 项华中²⁾ 姜晨^{3)‡}

1) (上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

2) (上海理工大学健康科学与工程学院, 上海 200093)

3) (上海理工大学机械工程学院, 上海 200093)

摘要

在器件高频运行或材料受高功率光激发等特定情况下, 声子的分布可较大偏离于理想平衡分布并出现暂态过程。目前用于分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟, 常见的几种获取声子性质的方法均基于统计平均, 因其无法有效捕获瞬态声子信息而不适用于非平衡暂态过程的研究。本文使用新型的微扰跟踪 (perturbation-tracking, PT) MD 模拟方法, 对基于能量均分定理的经典分布和玻色爱因斯坦分布建立的平衡与非平衡状态下硅晶格模型系统, 在弛豫过程中的非简谐声子间本征散射率进行动态探测。研究发现, 仅部分频段中声子能量密度分布的相对较小变化, 即可使非平衡系统全频段各模式声子散射率均发生明显改变, 其中部分低频声学模式声子散射率相比于平衡状态可出现较大差异, 并随着暂态弛豫过程动态发生变化。对于两种不同分布下声子散射率也进行了非简谐晶格动力学计算作为对比, 与 MD 的 PT 探测所得结果均较为一致。PT 方法非基于统计平均, 可保留完整的动态过程信息, 是一种适用于研究暂态非平衡系统中声子散射输运性质及变化的有效方法。

关键词: 非平衡, 声子, 本征散射, 分子动力学

PACS: 63.20.kg, 02.70.Ns, 05.70.Ln

基金: 国家自然科学基金(批准号: 52206102)资助的课题。

同等贡献作者。

† 通信作者.E-mail: zexizheng@outlook.com

‡ 通信作者.E-mail: jiangchen@usst.edu.cn

1 引言

微纳尺度下热传导问题制约着器件的小型化与集成化发展,同时也是材料热电性能纳米调控的主要研究方面之一^[1-5]。分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟已广泛应用于各类绝缘体与半导体材料结构在微纳尺度下的热传导性能研究^[6-8]。用于获取(计算)材料热导性质的 MD 模拟方法主要有平衡分子动力学(EMD)和非平衡分子动力学(NEMD)两类。在较早的工作中多是采用 Green-Kubo 法和热源热沉法来计算得到材料整体的热导性质,而随着研究的深入重点已逐渐转移至从热载子层面对热输运进行分析解释^[8-10]。声子是非金属材料晶体中热输运的主要载子,其不同频率模式的相关散射输运过程及性质都会直接影响材料整体的热传导。在有限温度下由于原子间作用的非简谐性会产生声子间本征散射,所对应的声子弛豫时间(或声子寿命)是计算晶格热导率时所需的关键声子性质。

常用的用于直接获得声子弛豫时间的分子动力学模拟方法主要为: Time domain normal mode analysis (NMA) 和 Spectral energy density (SED) 方法^[11-14]。NMA 通过将 MD 原子运动变换投射到各声子振动模式并对模式的振幅或能量变化进行时域的自相关分析,再对所得的随时间振荡衰减结果进行拟合后即可得到弛豫时间等声子性质。SED 方法则通过傅里叶变换以及足够 MD 时长的平均来得到不同波矢振频组合下的动能分布,再经过 Lorentzian 函数拟合获取峰值位置和峰宽以计算对应模式声子的频率和弛豫时间。NMA 与 SED 虽然有着不同的计算处理方式,但已有研究指出两种方法实际上等效。另外,也有相关工作对基于 Green-Kubo 的 EMD 方法以及温度梯度形式的 NEMD 模拟方法进行拓展^[8-10, 15-17],从热流计算角度出发再进行频率上的分解或投射至不同振动模式上,继而推算出对应频率模式声子的相关输运性质及在热流与热导上的贡献。然而以上各方法无论是 EMD 还是 NEMD 方式,都需要进行长时间的统计平均以消除在结果数值上出现的大幅波动,且无法有效辨别瞬时的声子散射和输运信息,故不适用于如处于非平衡状态系统的暂态变化过程等的研究。

在特定情况下材料的晶格声子分布可出现较大偏离平衡状态下的分布。例如半导体器件在运行时由激烈电子声子作用所产生的大量光学声子可在局部积聚而出现声子热点^[18-20]。随着器件工作频率的提升,开关周期等特征时间已与部分模式声子寿命相接近,有较大比例的运行过程晶格是处于高频激发释放引起的非平衡暂态变化中。又例如使用基于超快光学的瞬态热测量方法(如时域热反射法)

对材料热传导或晶格中声子进行探测，在受到高功率激光脉冲照射后材料系统进入较强非平衡状态，受激载流子快速与晶格相互作用使声子分布发生较大改变^[21-23]。若以此期间的测量值用于基于平衡或稳态的模型进行拟合将使结果出现偏差。系统在处于较大偏离平衡的暂态（如弛豫）过程时声子的输运性质与在近平衡或处于稳态时相比是否仍然接近还是产生了较大差别，对于器件中热传导的分析研究以及对不同实验测量值的恰当使用和实验结果的正确解读都是所需的重要基础。

本文使用基于能量均分定理的经典分布和玻色爱因斯坦分布作为晶体硅(Si)模型材料中的声子分布，建立了平衡和非平衡状态的晶格系统，对暂态过程进行MD模拟研究。由于已有的EMD、NEMD统计处理方法在此类问题应用中的局限性，因此需要采用不同的技术路线。我们在前期已初步开发了一种声子微扰跟踪（perturbation-tracking, PT）MD模拟方法^[24]，通过引入一初始微扰并跟踪测量其随时间变化可得到对应的被测模式声子性质。在接下来的章节中将对PT方法及MD模拟应用进行简要介绍，之后着重使用该方法对所建立的平衡和非平衡系统在暂态弛豫过程中的声子性质（本征散射弛豫时间或散射率）进行探测，对不同状态下的结果进行比较分析。

2 理论与方法

2.1 Perturbation-tracking微扰跟踪声子探测

首先以一初始热力学系统（可以是所建立的平衡或非平衡系统）作为参考系统，然后在参考系统的基础上加入一代表了被探测声子振动模式 λ 的初始微扰

$$\mathbf{u}_{\lambda}^{\chi}(jl) = \frac{A_{\lambda}^{\chi}}{\sqrt{m(j)}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(j) \exp \left\{ i \left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl) + \varphi_{\lambda}^{\chi} \right] \right\}, \quad (1)$$

式中 $\mathbf{u}_{\lambda}^{\chi}(jl)$ 表示在晶胞 l 中原子 j 仅受 λ 振动模式影响下在实空间中的位移向量，上标 χ 代表初始微扰并与后续符号使用作区分，模式 $\lambda \equiv (\mathbf{k} \quad \nu)$ 由波矢 $\mathbf{k}$ 和偏振 ν （声子支）定义。另外 A 为振幅（选取推荐可见文献^[24]）， m 是原子质量， $\boldsymbol{\varepsilon}$ 是位移（偏振）向量， $\mathbf{r}$ 是原子在空间中的平衡位置， φ 是格波的初始相位。在

（1）式基础上可得到初始微扰对应的原子速度 $\dot{\mathbf{u}}$ 为

$$\dot{\mathbf{u}}_{\lambda}^{\chi}(jl) = -i\omega_{\lambda} \mathbf{u}_{\lambda}^{\chi}(jl), \quad (2)$$

其中 ω 为角频率。由于 (1) 式和 (2) 式为复数形式表达式，需将两式结果取实部后再加入到参考系统，于是加入了微扰后系统（采用上标 P 表示，区别于上标 R 表示的参考系统）在 0 时刻的初始位移与速度场表示为

$$\mathbf{u}^P \begin{pmatrix} jl \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{u}^R \begin{pmatrix} jl \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{u}_\lambda^Z(jl), \quad (3)$$

$$\dot{\mathbf{u}}^P \begin{pmatrix} jl \\ 0 \end{pmatrix} = \dot{\mathbf{u}}^R \begin{pmatrix} jl \\ 0 \end{pmatrix} + \dot{\mathbf{u}}_\lambda^Z(jl). \quad (4)$$

接下来将参考系统与微扰系统作为两个独立系统一并进行释放，使其平行地同步随时间演变。

在加入初始微扰后的相当一段时间内，若其所产生的两系统间累积误差值远小于（一个量级以上）微扰自身信号，则两系统演变之差（随时间变化）使用简正模式坐标可近似表示为

$$\begin{aligned} & Q_\lambda^P(t) - Q_\lambda^R(t) \\ & \cong [Q_\lambda^P(0) - Q_\lambda^R(0)] \exp(-i\omega_\lambda t) \exp(-\Gamma_\lambda t), \end{aligned} \quad (5)$$

式中 Γ 是由原子间非简谐作用产生的声子谱线宽， t 是时间，模式坐标 Q 通过算符 $\hat{Q}$ 进行计算

$$Q_\lambda^R(t) = \hat{Q}_\lambda [\mathbf{u}^R(jl - t)], \quad (6)$$

$$Q_\lambda^P(t) = \hat{Q}_\lambda [\mathbf{u}^P(jl - t)], \quad (7)$$

其中 $\hat{Q}_\lambda []$ 的计算方式如下

$$\hat{Q}_\lambda [] = \sum_{jl} \sqrt{\frac{m(j)}{N}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)] \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^*(j) \cdot [], \quad (8)$$

式中 N 为系统中的晶胞单元数，星号上标表示复数共轭。对于 (5) 式所取得的近似结果，以及更为详细的推导分析过程可参见文献[24]。由于 (5) 式中声子谱线宽和声子间散射直接相关，与弛豫时间 τ 关系如下

$$\tau_\lambda = (2\Gamma_\lambda)^{-1}, \quad (9)$$

故通过 (5) 式可得到

$$\begin{aligned} & \exp(-t/\tau_\lambda) = \exp(-2\Gamma_\lambda t) \\ & = \frac{[(Q_\lambda^P)^*(t) - (Q_\lambda^R)^*(t)][Q_\lambda^P(t) - Q_\lambda^R(t)]}{[(Q_\lambda^P)^*(0) - (Q_\lambda^R)^*(0)][Q_\lambda^P(0) - Q_\lambda^R(0)]}. \end{aligned} \quad (10)$$

在以上过程中仅使用了原子位移信息，但在实际有限温度下系统中由不同声子散射过程所产生的模式间能量交换亦会造成各模式中出现不稳定的动能与势能间转换，故仅计算位移模式坐标所得的结果可出现较大起伏波动。为了减小微扰探测信号中除平滑衰减外的波动以更好地进行曲线拟合，需同时使用各原子的速度变化信息。结合参考系统与微扰系统中各原子的位移与速度信息，合并简化后可得

$$\begin{aligned} & \exp(-t/\tau_\lambda) \\ &= \frac{\omega_\lambda \omega_\lambda (Q_\lambda^\chi)^*(t) Q_\lambda^\chi(t) + (\dot{Q}_\lambda^\chi)^*(t) \dot{Q}_\lambda^\chi(t)}{\omega_\lambda \omega_\lambda (Q_\lambda^\chi)^*(0) Q_\lambda^\chi(0) + (\dot{Q}_\lambda^\chi)^*(0) \dot{Q}_\lambda^\chi(0)}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中

$$Q_\lambda^\chi(t) = \hat{Q}_\lambda [\mathbf{u}^P(jl-t) - \mathbf{u}^R(jl-t)], \quad (12)$$

为使用两系统原子位移差进行计算后的新模式坐标。同样，使用两系统各原子速度差（亦通过算符 $\hat{Q}$ ）进行模式坐标计算可得

$$\dot{Q}_\lambda^\chi(t) = \hat{Q}_\lambda [\dot{\mathbf{u}}^P(jl-t) - \dot{\mathbf{u}}^R(jl-t)]. \quad (13)$$

以上两式所计算的新模式坐标直接反映了微扰随时间的变化，故采用同（1）式中使用的上标 χ 来表示。在（11）式中等号右侧各量均可通过同步跟踪参考系统和微扰系统中各原子位移及速度随时间变化并计算对应的模式坐标获得，之后将等号右侧结果根据左侧进行 $\exp(-t/\tau_\lambda)$ 形式的指数衰减拟合，即可得到该模式声子的弛豫时间 τ 。上述结果体现了 PT 声子探测方法的核心思想，即通过实时跟踪某一模式微扰的变化，实现对该模式声子散射输运性质的动态探测。

2.2 分子动力学模拟和晶格动力学计算

本文沿用了前期工作中所采用的 EDIP 经验势来描述 Si^[24, 25]，其包含了 two-body 和 three-body 作用项，能够用于构建中高温下稳定的 Si 晶体结构。同时 EDIP 势也能很好地反映 Si 原子间作用的非简谐性，对于声子-声子散射的研究尤为重要。

MD 模拟通过 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 进行^[26]，采用 velocity-Verlet 算法对时间步进行积分，时间步长设为 1 fs 以保证足够精度来捕获高频光学声子模式振动。构建 Si 晶格的模型中包含

4096 个原子，并使用周期边界条件。

初始参考系统的建立采用的是格波叠加的方式^[27]，可对各模式声子的能量（或量子描述为声子数）进行准确控制。在依照模型尺寸得到晶格允许的所有声子模式格波后，再根据平衡与非平衡系统的不同能量分布来确定每个格波对应的振幅大小。对于平衡系统，由于经典 MD 模拟不包含量子效应，各振动模式（自由度）均遵从能量均分定理^[27, 28]，故在系统热化达到平衡后每个模式的平均能量都为 $k_B T$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度。在中低温下，经典分布较明显区别于声子量子描述的玻色爱因斯坦（Bose-Einstein, BE）分布，并且无法保持零点能。若赋予经典系统初始符合 BE（包括零点能）的声子能量分布（体现在格波振幅的改变上^[27]），在进行自由释放（micro-canonical ensemble, 即 NVE）后，各模式会通过非简谐声子间散射进行能量交换，逐步恢复至符合能量均分的平衡状态。即随着系统的弛豫，BE 分布（伴随零点能的逐渐泄漏^[29]）持续向经典分布演变。因此，BE 量子分布对于经典 MD 实际为非平衡分布，在本文中将其视为一种已知分布来建立非平衡系统。更为重要的是，BE 作为声子的理想分布其对应的标准系统可通过非简谐晶格动力学（ALD）方法计算求解^[30-33]，与 MD 的 PT 声子探测结果进行直接对比，以验证 PT 方法的正确性。

另外，在建立初始参考系统以及（1）、（2）式中所需的位移向量 $\mathbf{\epsilon}$ 和角频率 ω 首先使用简谐近似值，通过求解动力学特征矩阵获得，本文使用的是 General Utility Lattice Program（GULP）进行求解计算^[34]。在 MD 模拟步开始后非简谐效应即得到完整体现， $\mathbf{\epsilon}$ 与 ω 将作出自适应改变。

对于经典与 BE 两种分布下 Si 晶格的 ALD 求解通过 ALAMODE 开源软件进行^[35]，原子间作用使用与 MD 模拟相同的 EDIP 势，在得到二阶与三阶力常数后进行声子间本征散射的计算。

3 结果与讨论

3.1 PT方法声子性质探测的准确性

在将 PT 方法用于暂态非平衡系统的研究前，先对稳态平衡系统中的声子性质（弛豫时间）进行探测，与使用传统 NMA 方法获得的结果比对，以确定 PT 探测的正确性。

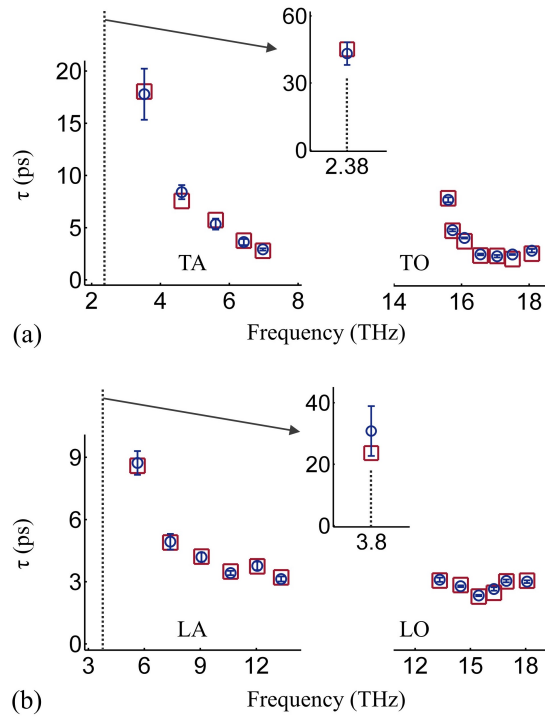


图 1 使用 PT 方法（蓝圆符号）与 NMA 方法（红方符号）获得的平衡系统中 (a) TA 与 TO 支以及 (b) LA 与 LO 支中不同模式声子弛豫时间结果对比

Fig. 1. Comparison of phonon relaxation times τ of crystalline Si obtained by the PT method (blue circles) and NMA (red squares) for different (a) TA, TO and (b) LA, LO modes.

图 1 所示为在 600 K 处于热平衡 Si 晶格系统中，通过 PT 与 NMA 两种方法得到的[100]方向上不同模式声子（本征散射）弛豫时间 τ 结果对比。PT 结果为在不同热平衡动态状态下 5 次独立探测后的平均值，误差棒为其标准差。NMA 结果则由总时长为 3 ns 的原子运动轨迹在经模式分析及能量自相关计算处理后获得，因其精度随模拟时长增加逐渐提高，故不进行不确定度的标注。

从图 1(a)中可以看到，使用 PT 方法得到的横向（TA 与 TO）各模式声子 τ 值与 NMA 所得均非常接近，偏差在 15%以内。而对于图 1(b)中的大部分纵向（LA 与 LO）模式，两种方法所得结果之差只有 5%。除最低频声学模式，因其较长声子寿命及在系统中不稳定的散射率，造成结果的衰减拟合存在一定波动外，其余各模式经 PT 多次探测得到的 τ 值均非常稳定集中（误差棒短较难分辨）。表明通过 PT 方法进行单次探测就可获得高准确度的结果。

3.2 平衡与非平衡系统及PT探测结果比较

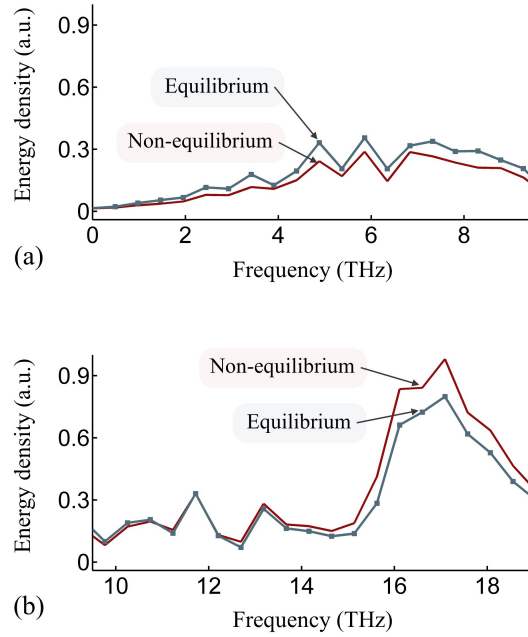


图2 本文所使用的处于平衡（经典分布）与非平衡（BE分布用于经典MD）Si晶格中声子在 (a) 低频段与 (b) 高频段的能量密度谱对比

Fig. 2. Comparison of phonon spectral energy density in a crystalline Si when the system is at equilibrium (classical distribution) and at non-equilibrium (BE distribution to the classical system), for (a) low-frequency modes and (b) mid- to high-frequency modes.

建立的平衡与非平衡系统中不同频率下声子的谱能量密度如图2所示。该为通过对两系统各自原子的速度进行自相关分析计算后再经傅里叶变换所得，直接反映MD模拟时间步开始后，Si晶格的不同能量分布下初始系统的实际状态。由图2(a)可以看到非平衡系统（对应BE分布）在低频段的能量密度均低于平衡状态（经典分布）系统中的能量密度。在10~13 THz的中频段，如图2(b)所示，二者的能量密度分布非常接近。而当进入13 THz以上的高频段，非平衡系统中的能量密度则开始高于平衡系统中的能量密度，与在低频段情况相反。

为了使在不同分布状态下的声子探测结果能够进行直接比较，初始系统均以相同的目标总内能进行建立，具体为非平衡系统按200 K的BE量子分布建立，平衡系统与之内能对应按334 K的经典分布建立。非平衡系统在经过充分MD时间步弛豫后达到约334 K的经典温度，谱能量密度曲线逐渐趋于平衡分布曲线。

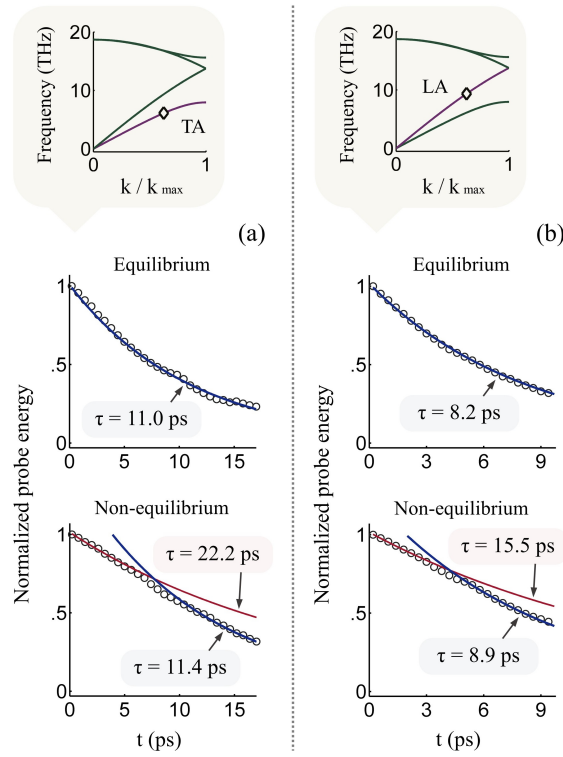


图 3 平衡系统与非平衡系统弛豫过程中 PT 探测获得的一典型 (a) TA 与 (b) LA 模式微扰的动态衰减变化及拟合对比

Fig. 3. Comparison of the decay profiles of the perturbation (probe) of a typical (a) TA mode and (b) LA mode when the system is at equilibrium and non-equilibrium, and exponential decay curves fitted to the data points with their respective τ values.

在两种初始系统开始自由弛豫过程后使用 PT 方法对其中的声子输运散射情况进行探测，部分结果如图 3 所示。其中圆形离散符号为在不同时间步微扰信号经 (11) 式计算后所得，同能量量纲（故亦称微扰能量），反映了微扰对应的被测模式中因非简谐声子间散射造成的能量衰减变化。

图 3(a)为一典型（适中的波矢及频率）TA 模式声子的微扰探测结果，该模式在 Si 声子色散关系中的位置可见最上方小图中标注。在平衡系统中（中间小图），蓝线是 0~15 ps 时间段中所有离散探测值的指数衰减拟合，在旁标注的是拟合得到的声子弛豫时间 τ （11 ps），可以看到各数据点均较好地符合该衰减曲线。在非平衡系统中（下方小图），微扰能量的衰减变化轨迹则出现了明显的不同。在初始较短时间内（~5 ps）先是缓慢衰减，对于该段中测得点的指数衰减拟合（红线）所对应的 τ 值约为 22 ps，远大于平衡系统中结果（接近 2 倍）。在 5 ps 以后，随着弛豫的逐渐进行，测得的衰减变化趋势开始偏离于前段的拟合曲线。而在经

过了约 10 ps 后，随系统进一步向平衡态恢复，衰减速度已得到了明显的提升，对之后的测得点再进行拟合（蓝线）得到的 τ 已减小至 11.4 ps，与在平衡系统中的结果非常接近。以上表明该被测 TA 模式声子的散射率会随经历暂态过程系统中能量分布的变化而动态发生改变。

类似的情况也可见于图 3(b)中的 LA 模式结果。在平衡系统中对该模式测得的整个能量衰减过程均能很好地符合指数形式衰减，而在非平衡系统暂态弛豫过程中的衰减变化则先缓后快，表现出与前面 TA 模式相同的散射率随系统向平衡态演化而逐渐增加的变化趋势。

3.3 声子散射率PT探测结果分析及ALD计算对比验证

在平衡稳定状态下可通过全程良好符合指数衰减的结果拟合得到单一弛豫时间 τ 。对于非平衡暂态过程，为能更好反映出系统能量分布改变所引起的声子间散射变化，使用散射率 $1/\tau$ 来体现瞬态特性。本节着重对在两种分布初始状态下各声子支中不同位置样点模式的声子散射率进行探测，以比较评估平衡与非平衡系统中该重要声子输运性质的差异，和对整体热导性能的影响。

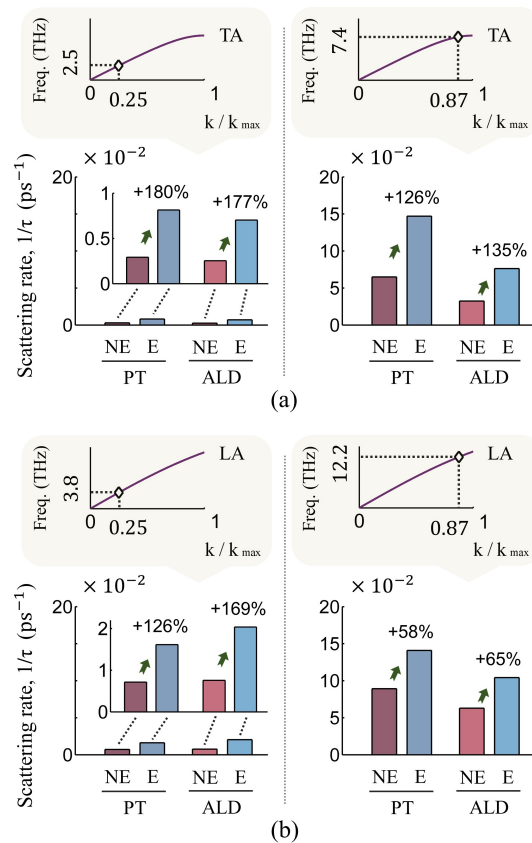


图 4 使用 PT 方法探测获得的处于非平衡与平衡系统中不同频率 (a) TA 模式与 (b) LA 模式

Fig. 4. Comparison of results of phonon scattering rates of (a) TA modes and (b) LA modes when the system is at non-equilibrium and equilibrium, obtained by the PT method and ALD calculations.

图 4 与图 5 所示为 Si[100]方向上不同模式声子在非平衡（NE 表示）与平衡（E 表示）系统中的散射率 $1/\tau$ 比较，其中通过微扰跟踪探测所得的以 PT 在横线下方进行了标注，同时也在旁并列绘制了由 ALD 计算得到的结果，与基于 MD 模拟的 PT 结果进行对比。

图 4(a)为 TA 声子支中取自色散曲线左右两侧的样点模式（见最上方小图标注）。在左图中，约化波矢为 0.25 的长波 TA 模式声子寿命较长，散射率值较小。为兼顾 NE 与 E 以及各模式间数值的比较，在有统一比例范围的主图中给出其结果的同时，也在叠加的副图中将纵轴比例适配放大后进行呈现。可以看到，通过 PT 探测得到该模式在 NE 中散射率远低于其在 E 中结果，数值上二者之比约为 2.8 倍。由于 NE 经过充分弛豫后最终将达到 E 状态，故使用从 NE 指向 E 的箭头来直观表示结果的变化，并在上方以%相对变化值进行标注。对该模式在两种分布下的 ALD 计算所得散射率均与 PT 结果非常接近。在图 4(a)分隔线右侧为一短波 TA 模式，其散射率随频率的升高有显著的提升（高于前长波模式一个量级），同时在从 NE 至 E 状态散射率值也有（PT 及 ALD 均得到）约 130%的大幅增长。由于本文 ALD 计算仅包含三声子散射，故得到的部分模式散射率略低于 MD 探测结果。

在另一起主要热导贡献^[11, 36]的 LA 支中也得到了类似的结果。略有不同的是，图 4(b)分隔线右侧的短波 LA 模式，其频率 12.2 THz 已进入中高频段。相比于其他低频声学模式，该模式在 NE 与 E 的散射率值差距已有明显减小。

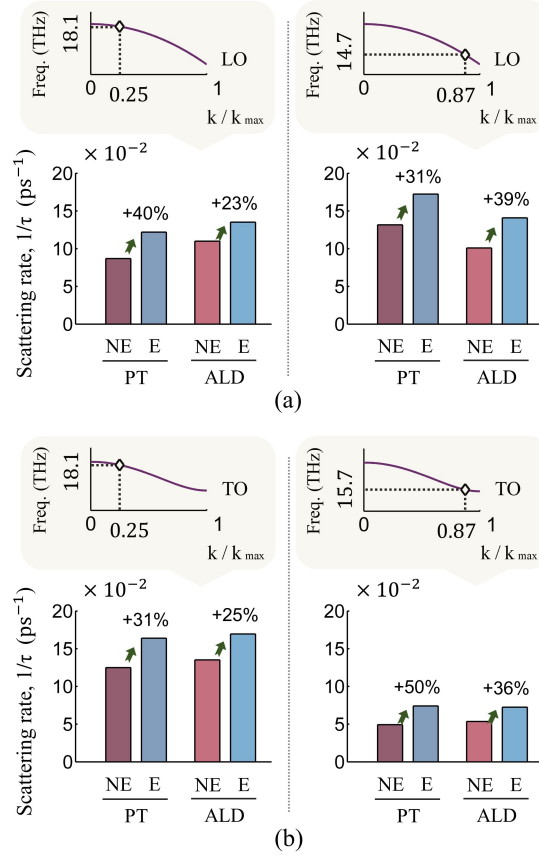


图 5 使用 PT 方法探测获得的处于非平衡与平衡系统中不同频率 (a) LO 模式与 (b) TO 模式声子散射率 $1/\tau$ 结果及 ALD 计算结果对比验证

Fig. 5. Comparison of results of phonon scattering rates of (a) LO modes and (b) TO modes when the system is at non-equilibrium and equilibrium, obtained by the PT method and ALD calculations.

图 5(a)与 5(b)分别为 LO 和 TO 光学支中不同波矢频率样点模式的 $1/\tau$ 结果，可以看到高频光学模式声子的散射率普遍较高，NE 至 E 变化值相对较小，但均有小幅提升。值得注意的是，前面中低频段的各声学模式，从 NE 到 E 状态散射率的增长与该频段中的能量密度增加变化趋势相同。而对于光学模式声子所处的高频段，NE 到 E 能量密度有所减小（与低频段变化相反，参见图 2），散射率却仍得到了提升（PT 方法与 ALD 计算得到了同样的结果）。这是因为各模式声子的散射率是由其所参与的不同散射过程及过程中的其他模式共同决定的^[31, 35]，包括所有符合条件（选择定则）可实际发生的多声子散射过程，以及所有参与模式（例如同时有低频及高频模式）的能量分布状态。因此，声子的散射及相关性质变化与所在频率的能量密度变化并不直接对应，而与系统整体的非平衡状态相

关。

综合以上结果，在总能量相同的 NE 系统中仅由部分频段中（低频 2~9 THz 与高频 14~18 THz，参见图 2）小于 25% 的相对较小能量密度分布变化即可造成声学支中声子散射率 60%~180% 以及光学支中声子散射率 25%~50% 的改变。同时注意到，在各声子支中所选取到的不同位置样点模式，在 NE 的散射率均为明显甚至大幅低于 E 的散射率，推测在非平衡状态下晶格热导率可出现较大的提升，并且低频声学模式的贡献更为显著。

4 结 论

本文使用基于能量均分定理的经典分布和玻色爱因斯坦分布作为声子能量分布，建立了平衡与非平衡状态下的硅晶格模型系统。通过 MD 模拟并采用 PT 方法，对其在由本征声子散射主导的弛豫过程中，作为关键声子性质的声子弛豫时间或散射率进行探测比较。PT 方法通过引入一初始微扰并跟踪计算其模式坐标，可得到对应被测模式中因非简谐声子间散射造成能量衰减等的变化。对于平衡系统中有着稳定散射率的各模式，经单次 PT 探测即可获得良好符合指数衰减的结果，继而准确拟合得到声子弛豫时间。对于暂态非平衡系统，由微扰提供动态信息，可实时反映系统分布状态演变对不同模式声子散射率的影响。研究发现，在总能量保持不变，仅部分频段中声子能量密度分布的相对较小改变，即可使非平衡系统全频段的声子散射率均较平衡状态出现明显差别，部分低频声学模式声子散射率可出现大幅变化，并随着暂态弛豫过程动态发生改变。此外也发现，在非平衡状态下，所有声子支中不同模式散射率同时显著降低的情况，推测晶格热导率可得到较大的提升。通过 ALD 方法对平衡与非平衡初始两种分布下的声子散射率进行计算验证，得到了与 PT 探测一致的结果。PT 方法是一种可高效获取动态声子性质，适用于 MD 模拟研究非平衡暂态过程热运输的有效方法。

参考文献

- [1] Zhou J N, Zhou F, Yue S Y 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 070806 (in Chinese) [周君年, 周烽, 岳圣瀛 2026 *物理学报* **75** 070806]
- [2] Luo T L, Ding Y F, Wei B J, Du J Y, Shen X Y, Zhu G M, Li B W 2023 *Acta*

- Phys. Sin.* **72** 234401 (in Chinese) [罗天麟, 丁亚飞, 韦宝杰, 杜建迎, 沈翔瀛, 朱桂妹, 李保文 2023 物理学报 **72** 234401]
- [3] Wu X S, Tang W T, Xu X F 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 196602 (in Chinese) [吴祥水, 汤雯婷, 徐象繁 2020 物理学报 **69** 196602]
- [4] Nomura M, Volz S, Cao B-Y, Tian Z 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 060401
- [5] Qian X, Zhou J, Chen G 2021 *Nature Materials* **20** 1188
- [6] Yang J, Zhao R L, Ong W L, Pi X D, Yang D R, Deng T Q 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 070707 (in Chinese) [杨进, 赵若琳, Ong W L, 皮孝东, 杨德仁, 邓天琪 2026 物理学报 **75** 070707]
- [7] Hu Y, Xu J, Ruan X, Bao H 2024 *Nat. Commun.* **15** 3304
- [8] Xu Y-X, Fan H-Z, Zhou Y-G 2023 *Rare Metals* **42** 3914
- [9] Feng T, Yao W, Wang Z, Shi J, Li C, Cao B, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [10] Gabourie A J, Fan Z, Ala-Nissila T, Pop E 2021 *Phys. Rev. B* **103** 205421
- [11] Henry A S, Chen G 2008 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5** 141
- [12] Feng T, Qiu B, Ruan X 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 195102
- [13] Thomas J A, Turney J E, Iutzi R M, Amon C H, McGaughey A J H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081411
- [14] Feng T, Ruan X 2014 *J. Nanomaterials* **2014** 206370
- [15] Gordiz K, Henry A 2015 *New Journal of Physics* **17** 103002
- [16] Sääskilahti K, Oksanen J, Volz S, Tulkki J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115426
- [17] Lv W, Henry A 2016 *New Journal of Physics* **18** 013028
- [18] Xu J, Hu Y, Bao H 2023 *Physical Review Applied* **19** 014007
- [19] Hu B, Wang Z, Xu K, Tang D 2025 *Int. J. Heat Mass Transfer* **241** 126679
- [20] Pop E, Sinha S, Goodson K E 2006 *Proc. IEEE* **94** 1587
- [21] Klett I, Rethfeld B 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144306
- [22] Xu J, Huang X, Sheng Y, Sun Q, Zhang H, Bao H, Yue Y 2025 *Advanced Science* **12** 2411040
- [23] Lu Z, Ruan X 2019 *ES Energy and Environment* **4** 5
- [24] Zheng Z, Li Y, Chen X, Chen Y 2020 *Phys. Rev. E* **102** 053311
- [25] Bazant M Z, Kaxiras E, Justo J F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8542

- [26] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [27] Dove M T 1993 *Introduction to Lattice Dynamics* (Cambridge University Press)
- [28] Puligheddu M, Xia Y, Chan M, Galli G 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 085401
- [29] Bedoya-Martínez O N, Barrat J-L, Rodney D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 014303
- [30] Turney J E, Landry E S, McGaughey A J H, Amon C H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064301
- [31] Feng T, Ruan X 2016 *Phys. Rev. B* **93** 045202
- [32] Bao H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186302 (in Chinese) [鲍华 2013 物理学报 **62** 186302]
- [33] Tang D S, Cao B Y 2021 *J. Eng. Thermophys.* **42** 1546 (in Chinese) [唐道胜, 曹炳阳 2021 工程热物理学报 **42** 1546]
- [34] Gale J D, Rohl A L 2003 *Mol. Simul.* **29** 291
- [35] Tadano T, Gohda Y, Tsuneyuki S 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 225402
- [36] Chen X-K, Zhang E-M, Wu D, Chen K-Q 2023 *Physical Review Applied* **19** 044052

Probing phonon properties during a transient process at non-equilibrium using the perturbation-tracking method by molecular dynamics simulations*

ZHENG Zexi^{1)†} TANG Yujun^{1)‡} LI Ruixiang¹⁾ DONG Xiangmei¹⁾
 XIANG Huazhong²⁾ JIANG Chen^{3)‡}

1) (School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

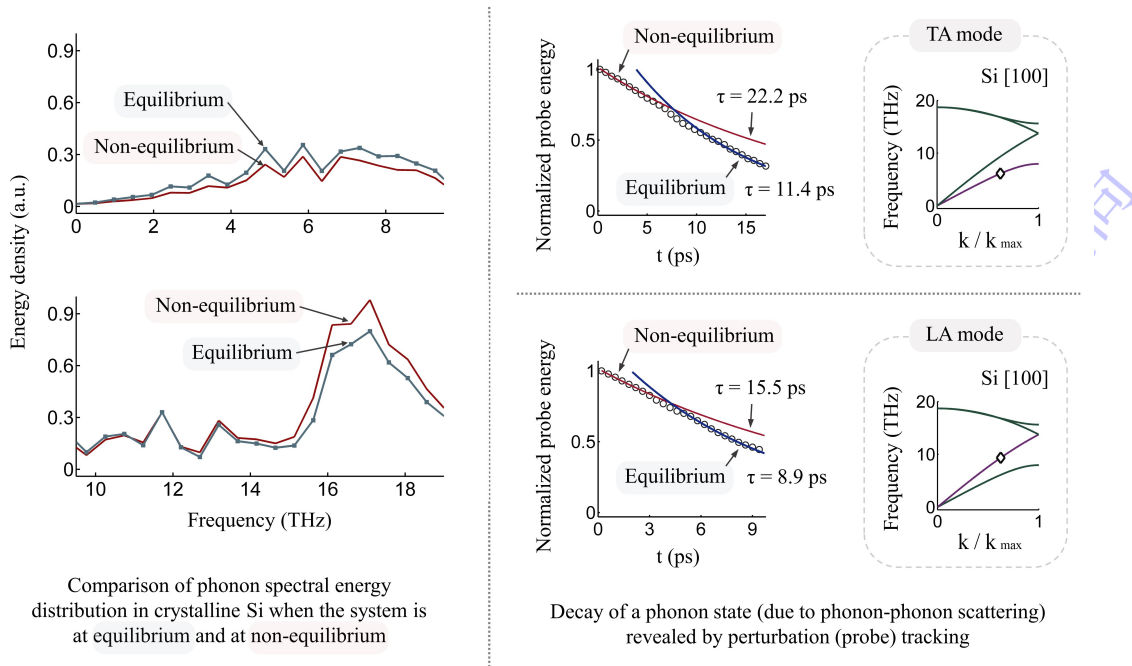
2) (School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

3) (School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract

Molecular dynamics (MD) simulation has been widely used to study phonon-mediated thermal transport problems. The most common way of extracting the spectral phonon properties from MD simulations is through statistics-based methods, such as the normal mode

analysis and spectral energy density analysis. However, these methods cannot effectively recognize the instantaneous changes in the decay of a phonon state after individual scattering events, meaning that they are unsuitable for use with systems undergoing transient processes at non-equilibrium. Previously, we have introduced a different approach called the perturbation-tracking (PT) method, and demonstrated its efficiency and accuracy in acquiring phonon properties. In this work, the PT method is employed to probe phonon scattering rates (inverse of relaxation times) in a non-equilibrium system modeled by EDIP crystalline silicon. Here we focus on anharmonic phonon-phonon scattering only so do not blend in other scattering sources. Since quantum effects are not included in classical MD simulations, the Bose-Einstein (B-E) distribution can be thought of and used as a non-equilibrium distribution. The non-equilibrium system is created with its initial phonon energy distribution complying with the B-E distribution and allowed to evolve freely after MD timesteps start; it finally reaches thermodynamic equilibrium after sufficient relaxation. We find that a non-equilibrium distribution with relatively small deviations from equilibrium can have considerable impacts on phonon-phonon interactions and markedly alter the scattering rates. And changes to the spectral energy distribution of portion frequencies affect scattering rates extensively over the whole spectrum of phonon modes. Since the PT method does not require statistical averaging for data processing, it can be used to track the variations in a phonon state and extract scattering rates in real time; this makes it a powerful tool for studying transient processes.



Keywords: non-equilibrium, phonon, intrinsic scattering, molecular dynamics

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52206102).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zexizheng@outlook.com

‡ Corresponding author. E-mail: jiangchen@usst.edu.cn