非绝热量子动力学模拟方法及其在凝聚态体系中的应用

陈大强^{1,3}, 游佩桅^{1,3}, 聂正蔚^{1,3}, 武娜^{1,3}, 廉超¹, 张萃^{1,2}, 孟胜^{1,2,3*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

2. 松山湖材料实验室, 东莞 523808;

3. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: smeng@iphy.ac.cn

2021-01-25 收稿, 2021-03-17 修回, 2021-03-18 接受, 2021-03-19 网络版发表

国家自然科学基金(91850120, 1193403, 11974400, 11774396)、国家高技术研究发展计划(2016YFA0300902)和中国科学院B类战略性先导科技专项(XDB070301)资助

摘要 密度泛函理论(density functional theory, DFT)可以准确地预测由电子和原子核组成的普通物质的基态电子结构, 而当涉及量子体系含时演化的模拟时, 比如模拟超快激光与分子或凝聚态体系相互作用的激发态动力学过程, 就需要发展实时密度泛函理论(real-time time-dependent density functional theory, rt-TDDFT)和非绝热动力学相结合的新颖计算方法. 本文介绍了基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学方法, 并结合路径积分分子动力学提出了RP-TDAP量子动力学方法. RP-TDAP方法引入了非绝热效应和原子核的量子效应, 可以对电子波函数和原子核波包构成的耦合系统进行量子化动力学模拟. 这些方法使我们不仅可以准确地理解激发态电子结构、电声相互作用、光电荷传输、光化学反应等非绝热过程的内在机理, 而且可以超越平均场理论给出一个全新的视角来描述原子核的量子行为. 本文还应用这些方法研究了几个重要的非绝热动力学现象, 说明这些方法可以广泛地用于复杂体系的量子激发超快动力学研究.

关键词 第一性原理, 非绝热动力学, 核量子效应, 光激发, 含时密度泛函理论

在求解原子核和电子组成的多体系统演化时, 因为电子的移动速度远远大于原子核, 所以人们常采用波恩-奥本海默近似, 认为电子和原子核是去耦合的, 在处理电子动力学时可以将原子核视为静止的. 使用波恩-奥本海默近似, 可以通过求解静态薛定谔方程计算出绝热势能面, 但是无法处理光化学反应^[1]、电声耦合^[2]、超快激光诱导的有序相^[3,4]等非绝热动力学过程. 使用多组态含时Hartree方法^[5]、振动多组态高斯波包方法(variational multiconfigurational Gaussian wave packet method)^[6]、multiple spawning^[7]等全量子化方法, 人们可以对含时薛定谔方程进行数值求解, 然而这

些方法需要的计算量很大, 研究受限于几到几十个原子的小体系. 因此, 发展一套针对大规模多组元体系含时薛定谔方程的解析或数值求解方法对研究非绝热动力学有重要的意义.

1 非绝热量子动力学理论框架

如果系统中原子核的量子效应不明显, 可以使用经典的分子动力学方法处理原子核的运动. 混合量子 and 经典的动力学方法就是通过求解电子薛定谔方程演化电子波函数, 采用牛顿力学的形式描述原子核的运动. 量子动力学和经典动力学的结合降低了计算成本,

引用格式: 陈大强, 游佩桅, 聂正蔚, 等. 非绝热量子动力学前沿方法及其在凝聚态体系中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3088–3099

Chen D Q, You P W, Nie Z W, et al. Advances in methods and applications of nonadiabatic quantum dynamics simulation of condensed matters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3088–3099, doi: 10.1360/TB-2021-0103

可以对真实材料进行模拟, 因此近年来受到了广泛的关注, 例如, 近期发展的量子-经典刘维尔动力学^[8]、非绝热Bohmian动力学^[9]、耦合轨迹混合量子-经典方法^[10]、最少轨迹面跳跃方法(fewest-switches trajectory surface-hopping method, FSSH)^[11]和Ehrenfest动力学^[12,13]等方法. 其中, Ehrenfest平均场方法和最少轨迹面跳跃方法不用预先计算势能面, 可以快速、大规模地进行非绝热动力学过程的模拟. 下面介绍Ehrenfest平均场方法的基本原理.

1.1 Ehrenfest平均场方法

一般地, 由电子和原子核组成的量子多体系统的哈密顿量为

$$\hat{H}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{T}_{\text{N}} + \hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (1)$$

其中, $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_{\alpha}, \alpha = 1, N_{\text{n}}\}$, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, N_{\text{e}}\}$ 分别表示 N_{n} 个原子核与 N_{e} 个电子的集体坐标; $\hat{T}_{\text{N}} = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$,

$\hat{H}_{\text{BO}}$, U_{ext} 分别表示原子核的动能、电子的哈密顿量和外势场. 电子哈密顿量 $\hat{H}_{\text{BO}}$ 由电子的动能算符

$$\hat{T}_{\text{el}} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} \text{和势能算符} \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \text{构成:}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i, \alpha} \frac{eZ_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \\ &\quad + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中, m 为电子质量, $\hat{\mathbf{p}}_i$ 是第 i 个电子的动量算符, e 和 Z_{α} 分别代表电子电荷和第 α 个原子核的核电荷数. 如文献[14,15]所讨论的, 通过把整体波函数简化为多体电子波函数 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ 和原子核波函数 $\chi(\mathbf{R}, t)$ 的乘积, 可以得到时间依赖的自洽场方程(time-dependent self-consistent field formula, TDSCF), 其中忽略了多体电子波函数相对于核坐标的Berry相位^[16,17]. 外场 $U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ 下的TDSCF方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) &= \left[\hat{T}_{\text{el}} + \int d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}, t) [\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \chi(\mathbf{R}, t) \right] \varphi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) &= \left[\hat{T}_{\text{N}} + \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \varphi(\mathbf{r}, t) \right] \chi(\mathbf{R}, t). \end{aligned} \quad (4)$$

从方程(3)和(4)可以看出, 电子和原子核分别在对方产生的平均势场上演化, 此即含时自洽场方法. 在每一个演化步长内, 使用方程(3)实时计算多体电子波函数的演化, 随后根据方程(4)计算原子核波函数的演化. 可以将方程(3)中的电子多体波函数 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ 投影到一组基(绝热基矢或透热基矢等)上进行含时求解, 然而这种方式需要的基矢数量较多且难以求解. 这里, 采用实时密度泛函理论(real-time time-dependent density functional theory, rt-TDDFT)和Ehrenfest相结合的方式, 可以高效、精确地求解分子和凝聚态体系的非绝热演化.

1.2 基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学

密度泛函理论证明, 存在相互作用的多电子系统基态电荷密度与一个辅助的无相互作用的电子系统基态电荷密度相同, 通过求解无相互作用系统满足的孔恩-沈(Kohn-Sham, KS)方程, 就可以获得相互作用系统的基态电荷密度和密度决定的所有物理性质^[18,19]. 也可以将这一定理推广到含时的情况, 即Runge-Gross定理^[20]. 使用含时演化的无相互作用电子系统描述方程(3)中多体电子波函数的演化, 无相互作用系统电子演化的含时孔恩-沈(time-dependent Kohn-Sham, TDKS)方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (5)$$

式中, $\psi(\mathbf{r}, t)$ 为单电子KS轨道. 单电子哈密顿量为 $\hat{H}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \sum_I V_I(\mathbf{r}) + V^{\text{H}}(\mathbf{r}, t) + V^{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, 其中 $V_I(\mathbf{r})$ 、 $V^{\text{H}}(\mathbf{r}, t)$ 和 $V^{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$ 分别为原子核产生的库仑势、Hartree势和交换关联势. 原子核感受到的平均势场则通过Hellmann-Feynman定理进行计算^[21]. 基态密度泛函理论已经发展出很多较准确的绝热交换关联泛函, 而含时的交换关联泛函还非常稀少, 因此在大多数应用中含时交换关联势都被近似为绝热交换关联势, 即所谓的交换关联的绝热近似. 一些采用绝热局域密度近似泛函计算的吸收光谱与实验结果吻合得非常好, 表明绝热近似在很多情况下都是适用的^[22]. 尽管如此, 传统的绝热交换关联势存在的缺陷也会被引入, 比如

低估准粒子间隙、没有考虑激子相互作用和电势的长程衰减等。为了考虑光谱中激子的相互作用, Gross课题组^[23]提出了交换关联核的bootstrap近似。因此, 总体上, 含时交换关联势仍处在不断发展的过程中。

通常采用电偶极矩近似(dipole approximation)将电磁场与物质的相互作用引入单电子哈密顿量 $\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, 这种近似忽略了磁场和自旋的作用以及电场的空间依赖性, 在通常应用中可采纳长度规范和速度规范两种形式^[21]。在速度规范中, 矢势 $\mathbf{A}$ 可以包含磁场对体系轨道角动量的影响。在模拟过程中施加左旋或右旋等带有手性的矢势 $\mathbf{A}$, 会出现不同轨道、自旋的电子选择性激发, 从而表现出方向相反的磁矩。我们自主开发的基于数值原子轨道基的TDAP(time-dependent *ab-initio* package)^[12,21]和平面波基组的TDAPW(time-dependent *ab-initio* plane wave code)^[24]程序采用电偶极矩近似, 可以在rt-TDDFT的框架下模拟分子和凝聚态体系在激光场作用下的非绝热动力学演化。图1(a)展示了TDAP进行自洽求解的过程。SALMON^[25]、ELK、OCTOPUS^[26]、GPAW^[27]、YAMBO^[28]、NECHEW^[29]等基于rt-TDDFT的程序包也可以实现电子波函数的演化。这些rt-TDDFT模拟程序的主要功能比较如表1。

需要注意的是, 平均场的性质也决定了Ehrenfest动力学的局限性。当电子和原子核之间存在较强的非绝热耦合时, 平均场动力学可能无法给出合理的结果。因

此, Ehrenfest动力学应该被限制在描述非绝热耦合比较弱的过程, 即电子态之间能量差别比较大的情况。使用Ehrenfest动力学可以计算吸收光谱、介电函数、能带结构等性质, 以及模拟强激光场下的超快动力学等过程。同时, 研究指出, Ehrenfest动力学方法不满足细致平衡条件, 经过长时间演化后可能会偏离量子玻尔兹曼分布, 这样得出的末态可能是有问题的^[30]。

Ehrenfest动力学的混合经典量子方案不需要提前计算势能面, 降低了计算消耗, 但是也会损失一些准确性。原子核的经典处理使得Ehrenfest动力学不能模拟零点振动能、量子隧穿等涉及核量子效应的问题。相比FSSH方法, Ehrenfest动力学在一些情形, 例如在势能面交叉或避免交叉势的情况下, 会损失精度^[31]或不能满足细致平衡条件。然而, FSSH也面临过相干等问题, 会导致不真实的效应^[32]。在评价非绝热动力学方法时, 可以从3个角度来看: 时间尺度、系统规模和演化的准确性。在所有的前沿方法中, 基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学方法相对于目前可用的其他方法是一种比较合理的选择, 在规模和精度之间取得了很好的平衡, 尤其是应用于计算外部光场作用下的周期性系统。

1.3 RP-TDAP量子动力学方法

在低温环境下, 量子隧穿和零点振动等原子核的量子效应不能被忽略, 特别是对含有氢、锂等轻元素

图1 (网络版彩色)RP-TDAP量子动力学方法。(a) rt-TDDFT计算流程图。(b) 电子和原子核量子动力学过程。首先激光将电子激发, 然后原子在激发态的势能面(S1)上运动。在电子激发的影响下, 原子核波包可能分裂成一系列波包, 表现出量子行为。(c) RP-TDAP算法实现流程。使用RPMD方法演化原子核波函数, rt-TDDFT实时演化电子波函数并计算相应原子核的受力

Figure 1 (Color online) RP-TDAP quantum dynamics method. (a) Flow chart of rt-TDDFT. (b) Quantum dynamics of electrons and nuclei. Electrons are excited by light, and atomic nuclei move on the excited state potential energy surface (S1). Under the influence of electron excitation, the nuclear wave packet is evolved using the RPMD method, and the force of the nucleus and the evolution of the electronic wave function are calculated in real time by rt-TDDFT

表 1 基于rt-TDDFT的常用程序和其主要功能^{a)}

Table 1 Packages based on rt-TDDFT and their main features

功能	TDAP	TDAPW	OCTOPUS	ELK	GPAW	YAMBO	NEWCHEM	SALMON
Multi-K	√	√	√	√	×	√	×	√
Dipole field	√	√	√	●	√	●	√	√
Vector field	√	√	√	√	×	√	×	√
Berry phase	√	×	×	√	×	√	×	×
MD	√	√	√	×	●	×	●	●
PIMD	√	√	×	×	×	×	×	×
Basis	NAO	PW	RSG	PW	RSG/NAO	RSG	Gaussian	RSG
Num basis(N_a)	10	10^3	10^4	10^5	$10^4/10$	10^4	10^2	10^4
Time step(as)	50	50	1	1	10	1	2.5	1

a) √: 实现; ●: 实现但是存在问题; ×: 未实现

的体系. 环聚物分子动力学(ring-polymer molecular dynamics, RPMD)基于Feynman路径积分的基本原理^[33], 通过对足够多的量子构型和路径进行采样来描述原子核的量子行为. 通过结合RPMD方法和半经典的非绝热动力学方法, 可以在非绝热动力学中考虑原子核波函数和激发态电子波函数之间的相互作用^[34]. Shushkov等人^[35]发展了一种结合RPMD和FSSH的非绝热动力学方法, 但是较大的计算量限制了它的应用. 我们结合RPMD和Ehrenfest方法提出了一种可以快速处理有限和周期性体系的RP-TDAP方法^[36].

图1(b)展示了该方法的实施过程. RPMD从精确统计量子系综的路径积分分子动力学(path integral molecular dynamics, PIMD)推广而来, 可以在动力学模拟中引入核的量子效应, 已经被广泛应用于化学反应速率计算^[37]和液态水的量子扩散^[38]等问题中. RPMD方法通过构建一个虚拟的环聚合物(ring polymer), 根据聚合物的经典运动给出量子系综的统计和动力学描述^[39]. 该环聚合物由最初系统的 n 个复制体相连组成, 每个复制体称为一个bead, 相邻bead中对应的原子通过简谐弹簧相互作用连接, 弹簧的弹性系数正比于温度的平方, $k \equiv M\omega_n^2 = M\left(\frac{nk_B T}{\hbar}\right)^2$. 结合RPMD的概念, n 个bead组成的环状聚合物的哈密顿量为

$$H_n(\mathbf{R}, \mathbf{Q}, t) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{|\mathbf{Q}_j|^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega_n^2 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j-1}|^2 \right] + \sum_{j=1}^n U_j(\mathbf{R}_j, t), \quad (6)$$

其中, $\mathbf{R}$, $\mathbf{Q}$ 分别表示所有bead的集体位置和动量坐标;

$U_j(\mathbf{R}_j, t) = \int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) [\hat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \varphi_j(\mathbf{r}, t)$ 是第 j 个bead的多体电子波函数产生的平均势场; M 和 ω_n 分别是通过弹簧相连的原子质量和简谐弹簧势的角频率. 在这种框架下, 每个bead的原子核演化满足正则方程:

$$\dot{\mathbf{R}}_j = \frac{\partial H_n(\mathbf{R}, \mathbf{Q}, t)}{\partial \mathbf{Q}_j}, \quad (7)$$

$$\dot{\mathbf{Q}}_j = -\frac{\partial H_n(\mathbf{R}, \mathbf{Q}, t)}{\partial \mathbf{R}_j}. \quad (8)$$

原子核波函数 $\chi(\mathbf{R}, t)$ 的量子演化采样为足够数量的bead经典轨迹. 对每一个bead, 方程(3)描述的电子TDSCF方程可以被转换为rt-TDDFT的形式.

虽然方程(3)和(4)中存在经典局限, 但是得益于RPMD方法的基本原理, 在原子核与电子演化过程中可以有效地处理核量子效应. 根据量子粒子和经典环状聚合物的同质性, 实时演化的bead可以被视为量子粒子可能处在的状态. 当bead的数量 n 趋于无穷时就能精确地描述核量子效应, 然而基于路径积分的动力学需要计算的势能是传统动力学的 n 倍, 计算量随着 n 线性增加. 在实际的模拟中, 体系的势能、键长、吸收光谱等物理性质会随着 n 的增加逐渐收敛, 因此通常采用足够的bead数目进行RPMD和RP-TDAP的计算, 确保基态和激发态的势能面都能被合理地采样. 最近, 基于广义朗之万方程(generalized Langevin equation, GLE)的色噪声热浴等算法可以在保证计算精度的情况下减少模拟所需的bead数目^[40], 从而减少总体的计算量. 在

RPMD的模拟过程中引入热浴,可以消除bead之间的弹簧简谐势对体系动力学的影响^[41],从而给出精确的量子化描述.

在一个RP-TDAP计算流程中,首先使用RPMD方法获得热平衡态,作为后续的RP-TDAP演化的初始构型.随后,在RPMD的框架下利用方程(7)和(8)确定原子核的运动,在rt-TDDFT的框架下求解每个bead的电子波函数演化及其产生的平均势场 $U_j(R_j, t)$.图1(c)展示了RPMD和rt-TDDFT计算的流程,rt-TDDFT计算各个bead中电子波函数的演化和处在电子平均势能面上的原子受力等信息,而RPMD计算原子核波函数的演化以及各个bead下一时刻的原子构型^[42,43].所有的量都是含时变化的,而且每一个bead的电子态演化承接自上一步对应的bead的电子态.

2 非绝热量子动力学过程模拟

上述动力学方法的开发和实现,为深入理解激光诱导下的有限和周期性体系中原子核与电子的量子行为提供了独特的视角.下面介绍这些方法针对一些复

杂凝聚态体系非绝热动力学的模拟过程和典型应用.

2.1 MoS₂中双色光调制的高次谐波产生

近年来,在超快激光制造和探测的前沿领域,人们利用高次谐波产生(high harmonic generation, HHG)的非线性效应制备了阿秒脉冲并应用于超快过程的探测^[44].HHG反映了体系内载流子在外界扰动下的动力学信息,因此实验上常通过叠加两束频率、相位和强度可调的偏振光来调制气相和凝聚态体系的HHG.二维材料因其维度的特性,其电子动力学过程常表现出气相或凝聚相特征.目前,双色光作用下二维材料的HHG和其背后的电子动力学过程仍缺乏足够的研究.我们使用rt-TDDFT方法研究了双色光强度、相位差等参数对二维材料HHG的超快调控^[45].

使用两束沿着单层MoS₂(1L-MoS₂)二维平面zigzag方向极化的线偏振光,光子能量分别为 $\hbar\omega_1=0.32$ eV, $\hbar\omega_2=2\hbar\omega_1$, $\beta=E_2/E_1$ 和 $\Delta\varphi$ 分别表示两束偏振光的相对强度和相位.图2(b)和(c)展示了3种光场的波形和其产生的HHG光谱.如图2(c)所示,双色光对应的HHG产

图2 (网络版彩色)1L-MoS₂的高次谐波产生调控^[45]. (a) 1L-MoS₂的双色光调控HHG示意图. 3种典型双色光的电场形状(b)和产生的HHG信号(c), 箭头标记了HHG高阶能量的截断位置

Figure 2 (Color online) Modulation of HHG spectra in 1L-MoS₂^[45]. (a) The illustration of two-color light modulation HHG in 1L-MoS₂. Electric field shapes (b) and corresponding HHG spectra (c) for three typical two-color lights. The cutoff position of the HHG higher order energy is marked by the arrow

率和平台的截断能相比单色光均有明显增加。我们还注意到, HHG谱线对双色光的相位差非常敏感. 当 $\Delta\varphi = 0.5\pi$ 时, HHG各阶谐波彼此分立, 平台区域在16 eV附近发生截断. 而当 $\Delta\varphi = \pi$ 时, HHG的谱线更加连续, 而且具有两个平台区, 分别在14和22 eV处截断.

进一步的研究表明, HHG平台区的截断能量与双色光的最大振幅密切相关. 通过固定双色光的相位差 $\Delta\varphi = \pi$, 调整相对强度 β , HHG的截断能与双色光的最大振幅表现出线性依赖关系. 这与在ZnO、SiO₂等凝聚态体系中发现的规律一致. 进一步研究发现, 动量空间的载流子分布可以解释双色光产生的HHG谱中的第2个平台区. 不同相位情况下, 激发的电子数具有不同的运动轨迹. 在 $\Delta\varphi = 0.5\pi$ 的双色光作用下, 电子波包在动量空间中的运动轨迹不会重复, 而当 $\Delta\varphi = \pi$ 时, 电子波包在动量空间中的运动可能出现两次相同的轨迹, 进而增强载流子在布里渊区边界处的散射, 提高高阶HHG的产率.

2.2 TiSe₂中的电子-激子-声子自放大效应

电子、声子和自旋之间的相互作用导致量子材料具备很多奇特的性质. 电荷密度波(charge density wave, CDW)材料正是这样一种有趣的量子体系. 许多年来, 关于TiSe₂中CDW的形成机制一直有所争议, 过去所提出的两种机制——电声耦合(electron-phonon coupling, EPC)和激子作用, 其主要分歧在于周期性晶格畸变

(periodic lattice distortions, PLD)在CDW形成中起到的具体作用. 为了研究超快CDW动力学中的原子机制, 我们使用最新发展的rt-TDDFT方法对激光场辐射下的TiSe₂进行了光致激发量子模拟^[46].

如图3(a), 在2×2的TiSe₂超胞中, 只有一个Ti和一个Se原子是对称不等价原子. 使用 $\mathbf{d}_i(t)$ ($i = \text{Ti, Se}$)分别表示这两个不等价原子的位移. $\mathbf{d}_i(t)$ 在初始PLD方向上的投影 $\delta_i(t) = \mathbf{d}_i(t) \cdot \mathbf{d}_i(t_0) / |\mathbf{d}_i(t_0)|$ 和夹角 θ 可以反映PLD运动的强弱和方向. 我们首先研究了动力学势能面随时间的变化. 因为总能量是守恒的: $E_{\text{tot}}(t) = E_p(t) + E_{\text{kin}}(t) + E_{\text{kout}}(t)$ ($E_p(t)$ 、 $E_{\text{kin}}(t)$ 和 $E_{\text{kout}}(t)$ 分别是势能面能量、原子的平面内动能和平面外动能), 使用 $-E_{\text{kin}}(t)$ 表示面内周期性晶格畸变的动力学势能面, $-E_{\text{kout}}(t)$ 表示由面外A_{1g}模式引起的能量改变. 如图3(c)所示, 在前20 fs, 电子在激光诱导下从成键态激发到反键态, 引起势能面上升. 在20~300 fs, 面内PLD的运动使动力学势能面降低, 同时面外的A_{1g}模式也引起了一个能量振荡. 伴随着非平衡态电子能带的剧烈变化, 最终形成具有相反PLD的晶体结构. 大约在300 fs, PLD运动完全反转, 动力学势能面减少到局域最小值, 这意味着形成了一个与初始状态具有相同的对称性但具有相反相位的新准平衡状态.

注意到光激发导致CDW序的减弱并不是周期性畸变反转的唯一驱动力, 我们提出了一种原子尺度的机制: 初始激发后的电子动力学和晶格动力学是相互促

图3 (网络版彩色)电荷密度波相变^[46]. (a) 周期性晶格畸变时对称不等价的Ti和Se原子. (b) δ 和 θ 的示意图. (c) 空心圆标记的曲线表示基态势能面, 另一条曲线表示时间依赖的非平衡态势能面

Figure 3 (Color online) Charge density wave phase transitions^[46]. (a) The nontrivial symmetrically inequivalent Ti and Se atoms with PLD. (b) Schematic diagram of δ and θ . (c) The curve marked by hollow circles and the other curve indicate the ground state potential energy surface and the non-equilibrium time-dependent potential energy surface, respectively

进的. 通过分析沿着 Γ -M方向时间依赖的电子能带结构, 发现离子运动对电子结构起重要作用, 这与实验测量的结果非常吻合. 因此, 自增强的动力学机制可以被认为是这样一个过程: 周期性晶格畸变变弱 $\rightarrow$ 带隙降低 $\rightarrow$ 光激发载流子能量降低 $\rightarrow$ 周期性晶格畸变进一步变弱.

基于上述分析, 我们提出TiSe₂中电荷序的电子-激子-声子自放大机制, 激子作用和电声耦合在不同的时间尺度上对PLD/CDW的形成起关键作用: 前20 fs内产生的激子引起CDW的初始化, EPC通过自放大过程促进随后的动力学过程.

2.3 Au₂₀纳米颗粒表面的光催化水分解

光催化水分解制氢是一种充满前景的利用太阳能获得清洁可再生能源的方式. 有效稳定的光催化材料的制备和水分解背后的微观机理一直是人们研究的热点^[47]. 光催化系统中电子和原子的行为是相互耦合的, 因此电荷转移和原子核的运动是一个包含电声耦合的

非绝热动力学过程. 随着激发态动力学的理论和程序的发展^[21], 可以对光激发反应进行模型分析和快速的数值模拟. 下面介绍我们对金纳米颗粒(Au₂₀)表面光致水分解过程的研究.

光场辐射下金属纳米颗粒产生的等离激元可以直接导致水分解, 这种分解是由等离激元金属颗粒向水分子注入热电子引起的, 电子不需要克服半导体-金属催化系统中的肖特基势垒, 从而加速了光催化反应^[48]. 金纳米颗粒稳定的化学性质和强催化活性使其非常适合用于催化反应^[49]. Au₂₀纳米簇的四面体结构具有较高的表面积和较多的配位点, 可以为水分子吸附和解提供更多的催化位点^[50]. 等离激元金属纳米颗粒的高催化活性一般被认为来自纳米结构附近的场增强效应(field enhancement, FE)和非辐射等离激元衰减引起的电子向外部分子的转移^[51]. 然而, 如何调控和增强等离激元诱导的光催化效率仍处在研究中.

图4展示了第一性rt-TDDFT计算程序模拟液态水环境中Au₂₀团簇在激光辐射下催化水分解的过程^[50,52].

图4 (网络版彩色)光催化水分解过程模拟^[50]. (a) Au₂₀团簇表面光解水模型, 箭头方向为电场极化方向. (b) 激光的参数和时域波形. (c) 光激发下Au₂₀表面水分子中的OH键长度变化. (d) 不存在Au₂₀时, 光激发后水分子OH键长变化. (e) 光催化水分解反应过程中的原子结构

Figure 4 (Color online) Simulations of photocatalytic hydrolysis^[50]. (a) Au₂₀ cluster surface photolysis water model, and the arrow direction denotes the electric field polarization direction. (b) Electric field parameters and its time-dependent envelope. (c) The OH bond lengths of water molecules on the surface of Au₂₀ under light excitation. (d) In the absence of Au₂₀, the OH bond lengths of water molecules after light excitation. (e) Atomic structure at different moments in the process of photocatalytic water splitting

图4(a), (b)分别是模拟采用的模型和激光脉冲. 图4(c)展示了 Au_{20} 团簇在强度为 $2.3 \text{ V/\AA}$ 的高斯激光脉冲作用下水分解的动态过程: 在0~10 fs, 所有的OH键处在振荡状态; 10~35 fs, 两个独立的水分子在激光场作用下出现OH键的断裂, OH键长 $d_{\text{OH1}} = 1.07 \text{ \AA}$ 和 $d_{\text{OH2}} = 0.97 \text{ \AA}$ 分别增加到 3.11 和 $3.09 \text{ \AA}$, 即两个水分子在35 fs内分解为羟基(OH)和氢原子. 作为对照, 使用激光照射不包含 Au_{20} 团簇的水分子, 如图4(d)所示, 没有出现水分解过程, 证明 Au_{20} 催化了水的分解. 图4(e)演示了水分子解离形成水合氢离子过程, 在这个过程中有明显的质子转移, 是一个类似于Grotthuss机制的过程^[53].

同时, 我们研究了FE和热电子转移在 Au_{20} 团簇催化水分解反应中的作用. 激光强度和频率可以影响水中OH键的解离数目, 表明水分解反应是由等离激元引起的. 通过分析 Au_{20} 团簇周围不同位置的FE光谱, 发现FE光谱和反应速率具有良好的相关性且与位置有关. 另一方面, 时间演化的电荷密度反映了 Au_{20} 团簇中电子向水的反键轨道转移过程, 不过电荷转移与分解速率没有很强的相关性. 所以, 我们认为电荷转移在水分解过程中的作用不大, 而等离激元诱导的场增强效应是水分解的主导因素.

2.4 电子-原子核量子动力学

结合第一性原理的rt-TDDFT和RPMD发展了RP-TDAP方法, 可以处理Ehrenfest动力学处理不了的核量子效应. 这种方法可以用于研究有限体系(如臭氧分子)和周期性体系(如石墨烯)与光的相互作用, 同时也考虑了原子核的量子效应. 电子波函数和原子核波包在RP-TDAP的模拟中往往表现出比经典分子动力学模拟更为丰富的量子特征.

我们使用RP-TDAP方法研究了强激光场辐射下的臭氧分子. 在考虑核量子效应后, 原子核的运动会发生量子分裂. 首先, 使用RPMD方法将臭氧分子置于20 K的正则系综(constant temperature ensemble, NVT)中演化2 ps得到体系的初始平衡态. 然后, 采用RP-TDAP方法模拟臭氧分子在激光照射下的量子动力学. 激光场的偏振方向与臭氧的主要跃迁偶极矩平行, 强度为 $0.25 \text{ V/\AA}$, 半峰全宽为12 fs, 光子能量为8.75 eV.

研究发现, 臭氧分子有两个能量局域最小的原子结构: 正常态结构(normal state)和环态结构(cyclic state), 环态臭氧比基态臭氧的能量高1.3 eV. 如图5(a)所示, 正常态臭氧的OO键长 $1.2\sim 1.3 \text{ \AA}$, 键角 120° , 而环态臭氧为等边结构, OO键长约为 $1 \text{ \AA}$. 图5(b), (c)展示了

图5 (网络版彩色)臭氧激发过程中的核量子效应. (a) 基态和环态臭氧的原子结构. 20 K温度下, 每个复制的臭氧分子中激发电子数量(b)和OO键长(c)随时间的变化. 根据末态结构将所有复制的分子分为基态结构(虚线)和环态(实线)结构

Figure 5 (Color online) Nuclear quantum effects in photoexcited ozone. (a) The ground and cyclic state atomic structures of ozone. The number of excited electrons (b) and OO bond lengths (c) in each replicated ozone molecule at 20 K. We divide all replicated molecules into ground state structure (dashed line) and cyclic state structure (solid line) according to the final state structure

臭氧分子在激光辐射下每个bead激发的电子数和OO键长随时间的变化. 可以发现, 激光会导致20 K低温环境下臭氧分子演化为两种不同的构型, 即图5(a)定义的正常态和环态构型. 在20 fs附近, 激光强度位于峰值右侧, 激发的bead开始向两种构型分裂, 并在70 fs形成等边的环态结构. 最终形成环态臭氧的bead在光激发过程中电子的激发量是正常态的5倍, 表明大量的电子激发是导致bead之间出现结构差异的驱动力. 波包半径反映了原子核波包的传播, 处于正常态bead的波包半径在整个激发态模拟过程中几乎保持恒定, 原子核波包是一个靠近质心的局域波包; 而最终形成环态bead的波包半径在激光脉冲结束后开始增加, 形成了远离质心的离域波包.

RPMD的核量子构型采样正是臭氧的不同bead在光激发后演化为两个不同状态的原因. 通过在rt-TDDFT动力学模拟中引入核量子效应, 可以发现光激发过程中臭氧原子核波包分裂的特征. 普通的Ehrenfest模拟等在混合势能面上演化原子核的动力学方法只能获得平均的原子轨迹, 无法描述这种量子行为.

狄拉克载流子的高迁移率和其潜在的应用使得石墨烯中光生载流子的超快动力学引起了人们的广泛关注^[54-58]. 例如, 最近的光电子能谱测量表明, 石墨烯中载流子的转移过程在50 fs内大致可以分为3个阶段: 光吸收过程(< 8 fs)、动量再分布(约10~22 fs)和电子呈费米-狄拉克分布式的弛豫过程(> 22 fs)^[4]. 石墨烯中的这种光激发动力学和随后的载流子弛豫过程主要是由电子-电子散射和电子-声子散射造成的.

我们使用RP-TDAP研究了4×4超胞石墨烯中的载流子动力学. 首先, 在50 K温度下对12个石墨烯复制体(bead)进行基态势能面上的RPMD模拟. 体系平衡后,

将两个电子从费米能级以下3.0 eV激发到费米能级以上3.0 eV的能级, 如图6(a)所示. 使用经典近似描述原子核的运动时(图6(b)), 石墨烯中空穴占据数在60 fs内减少到初值的一半. 而使用RP-TDAP方法考虑原子核的量子效应时(图6(c)), 载流子的衰减速度相比原子核经典近似情况下更快. 这是由于较强的量子耦合会促进电子-电子散射和电子-声子散射. RP-TDAP方法可以对不同的原子构型进行充分采样, 因此, 相应地包含不同的电子占据情况和电子-电子耦合情况, 从而更好地描述电子-电子散射. 通过对12个bead上平均的空穴占有率进行指数衰减拟合, RP-TDAP方法模拟的弛豫时间是14 fs, 远远小于经典情形的63 fs. 在相关的实验研究中, 石墨烯激发的电子会在前50 fs呈现费米-狄拉克分布^[4]. 在经典的模拟中, 空穴的弛豫时间(63 fs)过长, 与实验有偏差. 在考虑了核量子效应的RP-TDAP模拟中, 较快的空穴弛豫时间(14 fs)与实验结果更吻合. 需要注意的是, 在实验中空穴能级比费米能级低0.8 eV, 而在我们的模拟中空穴能级比费米能级低3.0 eV, 因此预期寿命比实验值小. 显然, 对原子核采用经典近似时, 可能由于对电子-电子和电子-声子散射的不当处理, 不能正确地描述载流子弛豫过程, 而RP-TDAP模拟可以更好地描述石墨烯中超快载流子的重新分布等涉及原子核量子效应的实验现象.

3 总结和展望

从外场存在下的含时薛定谔方程推导出电子波函数和原子核坐标耦合演化的平均场方程, 并介绍了我们自主开发的一套基于rt-TDDFT、适用于激发态动力学大规模模拟的有效计算方法. 使用这套rt-TDDFT计算方法, 能够在微扰和非微扰范围内对电子波函数和

图6 (网络版彩色)石墨烯中载流子弛豫的核量子效应. (a) 光致电子-空穴激发和弛豫过程示意图. 用经典近似下的原子核运动(b)和考虑核量子效应的RP-TDAP方法(c)模拟的空穴占据数随时间的演化(点)和指数拟合(虚线)

Figure 6 (Color online) Nuclear quantum effects on carrier relaxation in graphene. (a) Schematic diagram of the photo-induced electron-hole excitation and relaxation processes. The evolution (points) and exponential fitting (dash line) of the electron-hole occupancy over time, simulated by the classical nuclear motion (b) and RP-TDAP method (c), respectively

离子运动进行含时演化, 并跟踪研究超快动力学中新奇的现象. 分别在数值原子轨道基和平面波基组的基础上开发了基于该方法的计算程序, 确保该方法可以用于多种系统(包括各种环境中的分子、液体、固体、界面和低维材料)的精确动力学模拟.

通过将rt-TDDFT与RPMD结合, 我们发展了一种模拟电子和原子核量子行为的动力学方法RP-TDAP. 该方法使用基于路径积分的RPMD求解原子核的哈密顿量和运动方程, 而电子波函数用rt-TDDFT来处理, 并在时间依赖的Kohn-Sham轨道框架内计算原子核受到

的作用力.

应用这些方法, 对固体高次谐波产生、电荷密度波动力学、光催化水分解微观机理和电子激发过程中原子核量子效应等重要的物理化学现象进行了研究, 模拟结果与实验测量符合得很好, 说明了这些方法的可靠性, 在相应的研究领域具有明显的优势. 这些发展和应用是从第一性原理向电子和原子核耦合运动的全量子化模拟迈出的关键一步, 为理解和预测复杂材料在原子级空间尺度和阿秒时间尺度的量子相互作用与动力学行为提供了一个全新的视角.

参考文献

- 1 Ravetz B D, Pun A B, Churchill E M, et al. Photoredox catalysis using infrared light via triplet fusion upconversion. *Nature*, 2019, 565: 343–346
- 2 Schaller R D, Pietryga J M, Goupalov S V, et al. Breaking the phonon bottleneck in semiconductor nanocrystals via multiphonon emission induced by intrinsic nonadiabatic interactions. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 196401
- 3 Nicholson C W, Lücke A, Schmidt W G, et al. Beyond the molecular movie: Dynamics of bands and bonds during a photoinduced phase transition. *Science*, 2018, 362: 821–825
- 4 Rohde G, Stange A, Müller A, et al. Ultrafast formation of a Fermi-Dirac distributed electron gas. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 256401
- 5 Beck M. The multiconfiguration time-dependent hartree (MCTDH) method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys Rep*, 2000, 324: 1–105
- 6 Richings G W, Polyak I, Spinlove K E, et al. Quantum dynamics simulations using Gaussian wavepackets: The VMCG method. *Int Rev Phys Chem*, 2015, 34: 269–308
- 7 Curchod B F E, Martínez T J. *Ab initio* nonadiabatic quantum molecular dynamics. *Chem Rev*, 2018, 118: 3305–3336
- 8 Kelly A, Markland T E. Efficient and accurate surface hopping for long time nonadiabatic quantum dynamics. *J Chem Phys*, 2013, 139: 014104
- 9 Curchod B F E, Tavernelli I, Rothlisberger U. Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: An on-the-fly approach for molecular dynamics simulations. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3231–3236
- 10 Agostini F, Min S K, Abedi A, et al. Quantum-classical nonadiabatic dynamics: Coupled- vs independent-trajectory methods. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 2127–2143
- 11 Tully J C, Preston R K. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of H^+ with D_2 . *J Chem Phys*, 1971, 55: 562–572
- 12 Meng S, Kaxiras E. Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2008, 129: 054110
- 13 Meyera H D, Miller W H. A classical analog for electronic degrees of freedom in nonadiabatic collision processes. *J Chem Phys*, 1979, 70: 3214–3223
- 14 Tully J C. Mixed quantum-classical dynamics. *Faraday Disc*, 1998, 110: 407–419
- 15 Bircher M P, Liberatore E, Browning N J, et al. Nonadiabatic effects in electronic and nuclear dynamics. *Struct Dyn*, 2017, 4: 061510
- 16 Abedi A, Maitra N T, Gross E K U. Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 123002
- 17 Agostini F, Gross E K U, Curchod B F E. Electron-nuclear entanglement in the time-dependent molecular wavefunction. *Comput Theor Chem*, 2019, 1151: 99–106
- 18 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 19 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 20 Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 997–1000
- 21 Lian C, Guan M, Hu S, et al. Photoexcitation in solids: First-principles quantum simulations by real-time TDDFT. *Adv Theor Simul*, 2018, 1: 1800055
- 22 Botti S, Schindlmayr A, DelSole R, et al. Time-dependent density-functional theory for extended systems. *Rep Prog Phys*, 2007, 70: 357–407
- 23 Sharma S, Dewhurst J K, Sanna A, et al. Bootstrap approximation for the exchange-correlation kernel of time-dependent density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 186401
- 24 You P, Chen D, Lian C, et al. First-principles dynamics of photoexcited molecules and materials towards a quantum description. *Wiley Interdiscip*

- Rev: Comput Mol Sci, 2021, 11: e1492
- 25 Noda M, Sato S A, Hirokawa Y, et al. Salmon: Scalable *ab-initio* light-matter simulator for optics and nanoscience. *Comput Phys Commun*, 2019, 235: 356–365
- 26 Andrade X, Alberdi-Rodriguez J, Strubbe D A, et al. Time-dependent density-functional theory in massively parallel computer architectures: The octopus project. *J Phys-Condens Matter*, 2012, 24: 233202
- 27 Mortensen J J, Hansen L B, Jacobsen K W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys Rev B*, 2005, 71: 035109
- 28 Marini A, Hogan C, Grüning M, et al. Yambo: An *ab initio* tool for excited state calculations. *Comput Phys Commun*, 2009, 180: 1392–1403
- 29 Valiev M, Bylaska E J, Govind N, et al. Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput Phys Commun*, 2010, 181: 1477–1489
- 30 Parandekar P V, Tully J C. Mixed quantum-classical equilibrium. *J Chem Phys*, 2005, 122: 094102
- 31 Hack M D, Wensmann A M, Truhlar D G, et al. Comparison of full multiple spawning, trajectory surface hopping, and converged quantum mechanics for electronically nonadiabatic dynamics. *J Chem Phys*, 2001, 115: 1172–1186
- 32 Subotnik J E, Jain A, Landry B, et al. Understanding the surface hopping view of electronic transitions and decoherence. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67: 387–417
- 33 Feynman R P, Hibbs A R, Styer D F. Quantum Mechanics and Path Integrals. New York: Dover Publications, 2010
- 34 Markland T E, Manolopoulos D E. An efficient ring polymer contraction scheme for imaginary time path integral simulations. *J Chem Phys*, 2008, 129: 024105
- 35 Shushkov P, Li R, Tully J C. Ring polymer molecular dynamics with surface hopping. *J Chem Phys*, 2012, 137: 22A549
- 36 You P, Xu J, Lian C, et al. Quantum dynamics simulations: Combining path integral nuclear dynamics and real-time TDDFT. *Electron Struct*, 2019, 1: 044005
- 37 Craig I R, Manolopoulos D E. A refined ring polymer molecular dynamics theory of chemical reaction rates. *J Chem Phys*, 2005, 123: 034102
- 38 Miller III T F, Manolopoulos D E. Quantum diffusion in liquid water from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2005, 123: 154504
- 39 Craig I R, Manolopoulos D E. Quantum statistics and classical mechanics: Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2004, 121: 3368–3373
- 40 Ceriotti M, Manolopoulos D E, Parrinello M. Accelerating the convergence of path integral dynamics with a generalized Langevin equation. *J Chem Phys*, 2011, 134: 084104
- 41 Rossi M, Ceriotti M, Manolopoulos D E. How to remove the spurious resonances from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2014, 140: 234116
- 42 Ceriotti M, More J, Manolopoulos D E. I-PI: A python interface for *ab initio* path integral molecular dynamics simulations. *Comput Phys Commun*, 2014, 185: 1019–1026
- 43 Kapil V, Rossi M, Marsalek O, et al. I-PI 2.0: A universal force engine for advanced molecular simulations. *Comput Phys Commun*, 2019, 236: 214–223
- 44 Cocker T L, Peller D, Yu P, et al. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*, 2016, 539: 263–267
- 45 Guan M, Hu S, Zhao H, et al. Toward attosecond control of electron dynamics in two-dimensional materials. *Appl Phys Lett*, 2020, 116: 043101
- 46 Lian C, Zhang S J, Hu S Q, et al. Ultrafast charge ordering by self-amplified exciton-phonon dynamics in TiSe_2 . *Nat Commun*, 2020, 11: 1–8
- 47 Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901997
- 48 Kibria M G, Chowdhury F A, Zhao S, et al. Visible light-driven efficient overall water splitting using p-type metal-nitride nanowire arrays. *Nat Commun*, 2015, 6: 6797
- 49 Zheng J, Zhang C, Dickson R M. Highly fluorescent, water-soluble, size-tunable gold quantum dots. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 077402
- 50 Yan L, Xu J, Wang F, et al. Plasmon-induced ultrafast hydrogen production in liquid water. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 63–69
- 51 Yan L, Wang F, Meng S. Quantum mode selectivity of plasmon-induced water splitting on gold nanoparticles. *ACS Nano*, 2016, 10: 5452–5458
- 52 Yan L, Meng S. Atomistic insights into plasmon induced water splitting. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 027032
- 53 Rini M, Magnes B Z, Pines E, et al. Real-time observation of bimodal proton transfer in acid-base pairs in water. *Science*, 2003, 301: 349–352
- 54 Butscher S, Milde F, Hirtschulz M, et al. Hot electron relaxation and phonon dynamics in graphene. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 203103
- 55 Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhara M, et al. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 042116
- 56 Lui C H, Mak K F, Shan J, et al. Ultrafast photoluminescence from graphene. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 127404
- 57 Johannsen J C, Ulstrup S, Cilento F, et al. Direct view of hot carrier dynamics in graphene. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 027403
- 58 Stange A, Sohr C, Yang L X, et al. Hot electron cooling in graphite: Supercollision versus hot phonon decay. *Phys Rev B*, 2015, 92: 184303

Summary for “非绝热量子动力学模拟方法及其在凝聚态体系中的应用”

Advances in methods and applications of nonadiabatic quantum dynamics simulation of condensed matters

Daqiang Chen^{1,3}, Peiwei You^{1,3}, Zhengwei Nie^{1,3}, Na Wu^{1,3}, Chao Lian¹, Cui Zhang^{1,2} & Sheng Meng^{1,2,3*}

¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China;

³ School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: smeng@iphy.ac.cn

First-principles molecular dynamics simulations, which can reveal the microscopic mechanisms and the macroscopic properties of molecules and condensed systems, have become a significant driving force in the development of physics. In the past decades, the ground state electronic properties of various materials can be accurately described using the first-principles method based on the Born-Oppenheimer approximation. However, in nonadiabatic processes, such as the ultrafast excited-state dynamics where laser interacts with molecules and condensed matters, the Born-Oppenheimer approximation evolving nuclear wave function on the ground state potential energy plane is no longer valid because of the nonnegligible nonadiabatic couplings between electrons and nuclei.

In order to investigate the novel physical phenomena in nonadiabatic processes, many nonadiabatic molecular dynamics methods have been proposed, for instance, full quantum dynamics and mixed quantum-classical dynamics. When the nuclear quantum effects are trivial, the mixed quantum-classical dynamics is effective, which solves the time-dependent electron Schrödinger equation and describes the motion of the nuclei in the form of Newtonian mechanics. Two methods based on the mixed quantum-classical dynamics, the fewest-switches trajectory surface-hopping method (FSSH) and Ehrenfest dynamics, have accepted much attention since they could be easily implemented and combined with real-time time-dependent density functional theory (rt-TDDFT) for high-precision calculations. The combination of quantum and classical dynamics reduces the computational cost and allows the applications for real materials.

At low temperatures, the nuclear quantum effects, including quantum tunneling and zero-point vibrations, cannot be ignored. Ring-polymer molecular dynamics (RPMD) based on the imaginary-time path integral is widely used to consider the nuclear quantum effects, which describes the quantum behavior of atomic nuclei by sampling a larger number of quantum configurations and paths. By combining RPMD and mixed quantum-classical nonadiabatic dynamics, one can describe quantum motions of nuclei and the excited electrons in quantum nonadiabatic dynamics simulations.

Here, we summarize the recent progress of the rt-TDDFT methods based on numerical atomic orbital basis and plane-wave basis set, as well as highly efficient RP-TDAP method combining rt-TDDFT and RPMD towards a quantum description of electronic-nuclear dynamics. Finally, we show several representative applications employing these methods, including high harmonic generation modulated by two-color light, charge density wave dynamics, photocatalytic water decomposition as well as the quantum evolution of nuclear wave packets. These applications are in good agreement with experimental measurements, which demonstrates the reliability of these methods and their advantages in the corresponding research areas.

These developments and applications are in a significant step from ground state methods to full quantum simulation of the coupled motion of electrons and nuclei, providing a new perspective for understanding and predicting the quantum interactions and dynamical behavior of condensed materials in the degree of atomic spatial scales and attosecond time scales.

first-principles, nonadiabatic dynamics, nuclear quantum effects, optical excitation, time-dependent density functional theory

doi: [10.1360/TB-2021-0103](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0103)