



# 凝聚态体系中的激发态动力学

郑奇靖<sup>1</sup>, 张丽丽<sup>2</sup>, 褚维斌<sup>3</sup>, 赵瑾<sup>1\*</sup>, 孟胜<sup>4\*</sup>, 姜向伟<sup>5\*</sup>

1. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

2. 郑州大学物理学院, 郑州 450001

3. 复旦大学计算物质科学教育部重点实验室, 上海 200438

4. 中国科学院物理研究所, 北京 100190

5. 国家自然科学基金委员会, 数学物理科学部, 北京 100085

\*联系人, 赵瑾, E-mail: zhaojin@ustc.edu.cn; 孟胜, E-mail: smeng@iphy.ac.cn; 姜向伟, E-mail: xwjiang@semi.ac.cn

收稿日期: 2024-12-17; 接受日期: 2025-01-10; 网络出版日期: 2025-04-28

国家自然科学基金(编号: 12174363, 12125408, 12334004, 12274081, 12104411)、科技部量子通信与量子计算机重大项目(编号: 2021ZD0303306)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB0450101)资助

**摘要** 凝聚态体系中的激发态动力学是决定凝聚态物质性质的关键之一, 从时间、空间、能量、动量、自旋等多个维度来理解乃至调控凝聚态体系的超快动力学过程是现代凝聚态物理重要的新兴方向之一. 近几十年来, 基于泵浦-探测技术的时间分辨超快激光技术有了长足的发展, 人们将这种技术与各种凝聚态物理实验方法相结合, 发展了超快光谱学、时间分辨光电子能谱(TR-ARPES)、超快扫描隧道显微镜(Ultrafast STM)、超快电子衍射(UED)、超快X射线等实验方法, 用于研究晶格、电子、自旋等不同自由度的动力学行为. 与此同时, 为了得到凝聚态体系超快动力学清晰的物理图像, 在第一性原理计算领域, 将电子结构方法与各种动力学方法相结合, 人们致力于发展第一性原理实时(Real-time)动力学方法, 对多维度的晶格、电子、自旋动力学进行研究. 本文简述了该领域近几十年的发展历程, 并对未来面临的挑战与机遇进行了展望.

**关键词** 凝聚态, 激发态, 超快动力学

**PACS:** 78.47.da, 71.15.Qe, 78.47.J-, 21.60.De, 42.65.Re

## 1 引言

凝聚态物理是现代物理学中最大的分支. 经过百余年的发展, 科学家们普遍认为凝聚态物质的性质主要由其晶格、电子、自旋及其之间的相互作用来决定. 因此, 针对物质晶格结构、电子结构以及自旋性质的各种实验探测手段以及理论研究方法应运而生. 在

实验方面, 人们一方面可以利用显微或衍射手段研究晶体的晶格结构, 如透射电子显微学、X射线衍射等, 另一方面可以利用各种光谱学方法从能量维度上探测电子结构, 还可以使用具有动量、能量、自旋分辨的角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)<sup>[1]</sup>, 直接测量电子的能带及自旋信息, 或基于扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Mi-

**引用格式:** 郑奇靖, 张丽丽, 褚维斌, 等. 凝聚态体系中的激发态动力学. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 107001

Zheng Q J, Zhang L L, Chu W B, et al. Excited-state dynamics in condensed matter (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 107001, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0622

roscope, STM)直接探测实空间原子尺度波函数等; 理论方面, 结合计算机的迅猛发展, 第一性原理计算成为人们理解物质晶格、电子、自旋的重要工具, 不仅可以解释大量实验结果, 同时也成功地预测了如拓扑绝缘体等一系列具有重要科学意义的材料<sup>[2]</sup>. 总之, 人们为探究物质的晶格、电子、自旋等方面的基本性质付出了巨大的努力, 并且取得了辉煌的成就.

然而, 不得不指出, 大部分成熟的凝聚态物理研究手段都忽略了一个重要的维度, 那就是“时间”. 当我们凝聚态物质用于真实的器件中时, 物质往往处于电场、磁场、光场、温度场等外场的作用下, 此时, 凝聚态物质的晶格、电子以及自旋不再处于稳定的基态, 而是处于一个非平衡的“激发态”上. 这种非平衡的条件下, 凝聚态物质的性质往往由其激发态动力学所决定. 我们大致可以将凝聚态体系的激发态动力学根据研究的侧重点分为晶格、电子、自旋这三类. 实质上它们的动力学行为紧密地耦合在一起, 时刻相互影响, 这其实就是凝聚态体系中常见的“多体效应”. 激发态动力学在许多物理现象与过程中扮演着重要的角色. 我们可以将激发态动力学大致分为两个阶段: 首先是激发阶段, 这一阶段的核心问题是外场与物质的相互作用. 外场的出现可以改变物质的晶格结构、电子能带及电荷分布, 也有可能使自旋方向发生变化, 此时有可能可以观察到物质从一种相(态)转化为另一种相, 也就是所谓的“相变”, 这里的相变常常由外场所驱动, 因此也为人们提供了通过外场控制相变的机会. 之后是弛豫过程, 激发态将慢慢弛豫回原来的状态, 这个阶段中, 能量的转化与信息的传递是关键, 如所谓光伏

效应就是以电子为载体, 将光能转化为电能, 电子也可以携带自旋或谷动量等信息, 并通过动力学过程将这些信息进行传递, 是新兴自旋电子学与谷电子学的基础. 总之, 研究凝聚态体系中的激发态动力学是凝聚态物理中至关重要的问题, 而要研究动力学问题, 时间维度就成了不可或缺的因素.

如果深入凝聚态物质的微观世界, 会发现我们面对的“时间尺度”远远小于日常所处的宏观世界<sup>[3]</sup>. 如图1所示, 形成晶格的原子的运动常常在飞秒(fs)-皮秒(ps)量级, 而电子的动力学则常常在阿秒-飞秒量级, 这意味着我们需要所谓“超快时间分辨”的实验手段来研究载流子的动力学. 幸运的是, 基于超短脉冲激光的超快激光技术在近几十年蓬勃发展, 数次获得诺贝尔奖, 从皮秒到飞秒再到阿秒, 时间分辨的实验技术在不断进步. 尤其是, 超快激光技术可以与所有的凝聚态物理实验技术相结合, 包括侧重电子动力学的时间分辨角分辨光电子能谱(Time- and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, TR-ARPES)<sup>[1,4,5]</sup>, 超快扫描隧道显微镜(Ultrafast-STM), 超快吸收、发射谱等, 以及侧重晶格动力学的超快电子衍射(Ultrafast Electron Diffraction, UED), 超快透射电镜(Ultrafast Transmission Electron Microscope, UTEM)等.

在理论计算领域, 针对热效应驱动的晶格动力学过程, 人们发展了分子动力学方法, 这类方法有很长的发展历史. 这里人们通常将原子核处理成经典粒子, 原子核之间有某种形式的相互作用势, 基于相互作用势在牛顿力学的基础上对原子核的运动进行演化, 相互作用势可以用经典势函数来描述, 也可以用第一性

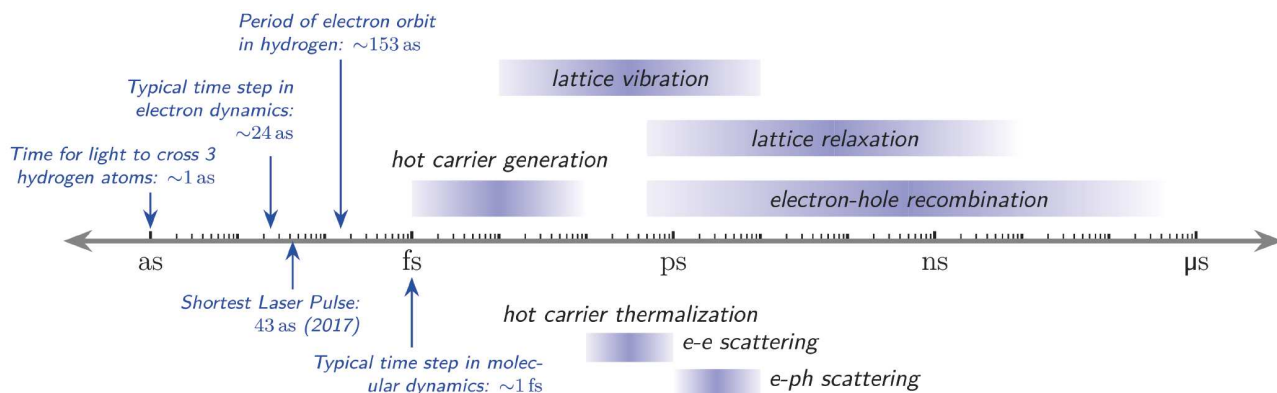


图 1 (网络版彩图)超快动力学中的涉及的各种物理过程的时间尺度

Figure 1 (Color online) Time scales of various physical processes involved in the ultrafast dynamics.

原理计算得到. 然而, 如果我们关注电子及自旋的动力学过程, 或关注激发态下与电子耦合在一起的晶格的运动过程, 牛顿力学的理论框架显然不能处理, 我们需要在量子力学的框架下进行研究, 这个方向的理论方法才刚刚起步. 最初, 人们利用微扰论的方法来研究电子及其他形式的载流子(如空穴、激子、极化子)的寿命, 格林函数的虚部可以用来估计不同相互作用下载流子的寿命. 例如, 人们通过计算电声耦合矩阵来得到电子与声子散射的时间尺度<sup>[6,7]</sup>, 通过 $GW+BSE$ 则可以计算估计电子与空穴形成激子的寿命<sup>[8,9]</sup>. 然而, 这些基于微扰论的方法只能得到某个能态上的载流子寿命, 而无法得到完整的、实时的载流子动力学信息, 也无法给出载流子弛豫的路径和通道. 最近, 人们逐步开始使用所谓实时(Real-time)动力学的方法来研究这类问题. 如果我们依然将激发态动力学问题分为“激发”和“弛豫”两个过程, 对于激发过程, 人们先后发展了含时薛定谔方程(Time-dependent Schrödinger Equation, TDSE)、半导体布洛赫方程(Semiconductor Bloch Equations, SBE)<sup>[10]</sup>、实时含时密度泛函理论(real-time Time-dependent Density Functional Theory, rt-TDDFT)、含时BSE (Time-dependent Bethe-Salpeter Equation, TDBSE), 以及TD-a $GW$  (Time-Dependent adiabatic  $GW$ )<sup>[11]</sup>等方法, 来研究光激发载流子的动力学过程、非线性光学效应以及电子-空穴形成激子后的多体效应在激发过程中的作用. 对于弛豫过程, 电子-声子相互作用则是最关键的物理机制之一, 人们基于玻尔兹曼输运方程发展了rt-BTE (real-time Boltzmann Transport Equation, rt-BTE)方法, 可以在准经典近似的框架下研究电声耦合主导的载流子弛豫<sup>[7]</sup>. 而超越准经典近似, 更加接近“量子动力学”的, 是所谓包含了非绝热效应的动力学方法. 电子动力学所研究的过程通常对应的是与原子核运动耦合在一起的电子在不同本征态之间跃迁的动力学过程, 由于涉及不只一个势能面, 显然这类动力学问题是超越玻恩-奥本海默近似的, 这就是所谓非绝热效应. 针对凝聚态体系且包含非绝热效应的动力学方法目前有两个思路<sup>[12]</sup>: 一是与Ehrenfest动力学结合, 将晶格与电子一同在平均场势能面下进行演化, 这种思路常常与rt-TDDFT方法结合, 用于研究晶格与电子耦合在一起的动力学过程<sup>[13-17]</sup>. 另一种思路是通过将含时科恩-沈吕九方程(Time-dependent Kohn-Sham Equation, TDKS)方程与面跳跃方法

相结合, 引入经典路径近似, 先求出原子核实时运动轨迹, 也就是声子激发的信息, 再在此基础上得到载流子的演化, 这类方法可以被称为非绝热分子动力学(Non-adiabatic Molecular Dynamics, NAMD)方法, 这个理论框架可以与不同层次的电子结构方法结合<sup>[18-20]</sup>, 例如, 结合自旋轨道耦合, 可以用于研究自旋动力学<sup>[21]</sup>; 与 $GW+BSE$ 方法结合, 可以用于研究激子的弛豫过程( $GW + \text{real-time BSE-NAMD}$ )<sup>[22]</sup>; 将电声耦合矩阵直接引入哈密顿量, 则可以直接在动量空间研究载流子动力学(NAMD\_k)<sup>[23]</sup>.

新兴的实验手段与尚未成熟的理论方法都为这个领域带来了巨大机遇, 然而, 我们依然需要面对凝聚态体系中广泛存在的多体问题的挑战. 以电子的动力学为例, 凝聚态体系中的电子从来不是以一个单粒子的形式在运动, 多体效应时时刻刻影响着电子动力学, 不同的物理机制之间还可能发生相互竞争. 例如, 电子在弛豫过程中一定会与声子耦合在一起, 在极性半导体材料中还有可能以极化子的形式传播; 电子也可以与一个空穴通过库仑相互作用形成激子, 从而以激子的形式运动. 要理解这些复杂的多体动力学过程, 我们需要同时了解晶格、电子、自旋的动力学信息, 以及他们之间的相互影响与耦合, 这无论对于实验手段还是理论方法来说, 都是一个巨大的挑战. 综上所述, 理解凝聚态体系中的激发态动力学这样复杂的过程, 逐渐成为科学家们最关心的, 也是最有挑战的问题之一, 并由此发展出了凝聚态中的超快动力学这一富有挑战又充满活力的新领域. 本文将介绍该领域的最新进展, 尤其将介绍我国科学家在该领域的贡献和后备力量.

## 2 研究现状

### 2.1 超快技术与凝聚态物理实验手段的结合

正如本文前面所讨论的, 想要理解凝聚态体系中晶格、电子、自旋相互耦合的激发态动力学过程, 需要超快激光技术的介入. 超快激光技术在近几十年有了长足的发展, 例如, 2018年的诺贝尔物理学奖授予Arthur Ashkin, Gérard Mourou, Donna Strickland, 以表彰他们“在激光物理领域的突破性发明”, 而2023年的诺贝尔物理学奖颁发给了Pierre Agostini, Ferenc Krausz和Anne L’Huillier, 以表彰他们“将产生阿秒脉

冲的实验方法用于研究物质的电子动力学”。截至目前, 基于泵浦-探测(Pump-Probe)的超快激光技术已经与许多凝聚态实验技术结合在一起, 为研究凝聚态体系中的各种维度的超快动力学提供了技术手段。

首先, 超快激光技术可以与各种光谱学实验手段相结合, 其中最常见的是超快吸收光谱和发射光谱, 时间分辨率通常在飞秒或皮秒级别, 最近也有阿秒分辨率的超快光谱的实验技术出现。其中, 超快吸收谱记录物质在吸收光之后的光谱的变化, 而发射谱则关注电子从激发态衰减到基态的过程, 这两种方法都可以用于研究激发态的形成和衰减过程, 能够提供电子、声子、自旋等在短时间尺度上的动态信息。由于超快光谱技术涉及的仪器设备相对简单, 基本对各种材料都可以应用, 因而在近几年成为应用最为广泛的实验手段之一, 并取得了丰富的成果。例如, 伯克利大学的王枫等人利用超快光谱手段对一系列二维材料进行了深入探讨<sup>[24-28]</sup>, 在激子动力学领域作出了一系列开创性工作, 普渡大学的黄立白则用这种手段对钙钛矿材料进行了系统研究, 为理解光电能量转化的物理机制作出了贡献<sup>[29,30]</sup>。在我国, 这个技术手段在物理化学领域取得了很多成就, 例如中国科学院大连化学物理研究所吴凯丰研究员将这种技术应用于以量子点为代表的低维材料中, 研究载流子及自旋动力学, 旨在设计新一代量子光电器件<sup>[31-33]</sup>; 南京大学张春峰教授针对有机太阳能电池材料中的光电转化机制问题进行了细致深入的研究<sup>[34,35]</sup>; 浙江大学的朱海明教授针对低维材料中的准粒子动力学的物理机制进行了研究, 并提出了新的物理机制<sup>[36,37]</sup>。

角分辨光电子能谱(ARPES)通过光照激发样品表面电子, 测量逸出电子的能量和动量, 重建材料的电子能带结构, 是凝聚态物理领域非常常见的实验手段, 具有超高的能量和动量分辨率, 可以非常直观地给出凝聚态物质费米面附近的电子能带结构, 因此, ARPES成为测量固体材料能带的最直接、也是最常用的手段之一。当 ARPES与时间分辨的泵浦-探测技术相结合, 样品首先通过泵浦光脉冲激发, 随后用探测光脉冲在时间延迟下测量被激发的电子的动量和能量, 就可以直接在动量空间内观察凝聚态物质载流子的动力学, 也能够观察能带结构在光激发情况下瞬时的变化<sup>[1,4,5]</sup>。在TR-ARPES测量中, 如果不涉及超快时间尺度, 使用的泵浦光、探测光之间没有相干性, 泵浦、探

测过程相互独立, 因此探测的过程可以认为是单光子过程; 当涉及超快时间尺度时, 还有一种被称为时间分辨多光子光电子能谱(Time-Resolved multi-Photon Photoemission Spectroscopy, TR-mPPE)的技术, 与TR-ARPES不同, 这类技术中泵浦光与探测光之间具有相干性, 人们用两个或者多个光子将电子激发到真空能级以上, 探测可以认为是一个相干的多光子过程, 此时两个光子的相干性成为技术的优势, 同时也是分析的难点。两种技术方案有许多类似的地方, 研究的物理过程也很接近<sup>[38-40]</sup>。

首先, TR-ARPES和TR-mPPE最直接的用途是可以用于探测材料被光激发到未占据态上的载流子寿命。例如, 人们利用这种手段研究了一些经典的半导体材料例如GaAs, InSb, Si中热电子弛豫在动量空间的动力学过程<sup>[41-44]</sup>。除了传统的半导体材料, 拓扑量子材料是近年来凝聚态物理中的热点之一, 科学家们利用TR-ARPES对拓扑材料中的激发态载流子弛豫进行了研究<sup>[45-50]</sup>。随着二维材料的发展, TR-ARPES也被用于二维材料的研究中。例如, 在单层过渡金属硫族化合物材料中, 由于空间反演对称性的打破和较强的自旋轨道耦合, 出现了自旋能谷锁定现象, TR-ARPES被用于测量自旋谷的寿命<sup>[51,52]</sup>。对于二维半导体材料来说, 由于缺乏三个维度上的屏蔽效应, 电子空穴可以通过库仑相互作用形成激子。TR-ARPES也可以用于探测激子的动力学过程。例如, 人们探测了 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>异质结材料中摩尔激子形成的动力学过程<sup>[53]</sup>, 也研究了WSe<sub>2</sub>材料中亮暗激子转化的过程<sup>[54]</sup>。

近年来, 随着实验技术的不断发展, ARPES的功能得到进一步的拓展, 基于高重复频率、高通量的高次谐波(High-Harmonic Generation, HHG)极紫外(XUV)光源的TR-ARPES具有光子能量高、光子能量可调谐的优点, 使得其探测范围可以覆盖到大范围布里渊区, 在电荷密度波(Charge Density Wave, CDW)材料、过渡金属二硫化物(TMD)材料的超快动力学过程研究中具有重要的作用<sup>[55]</sup>。最后, 通过结合具有自旋分辨能力的光电子分析仪, 上述所有角分辨光电子能谱技术还可以额外获得自旋自由度的信息, 有助于推动磁性材料和具有自旋结构的材料的微观物理机制的研究<sup>[56-58]</sup>。2017年, 清华大学周树云研究组利用自旋分辨的角分辨光电子能谱(Spin-ARPES), 首次在单层薄膜中实现了一种新型的自旋极化机制-导致的螺

旋状自旋结构<sup>[59]</sup>. 最近的研究表明, 光可以在几飞秒甚至阿秒的时间尺度上操控许多材料中的自旋. 例如, 在磁性材料Co<sub>2</sub>MnGe中两种元素(钴和锰)之间可以发生超快的(< 10 fs)直接光诱导自旋转移, 实现了迄今为止最快的自旋操控<sup>[60]</sup> (表1).

除了探测光激发载流子的动力学过程, TR-ARPES还可以用于探测光与物质的相互作用. 光场是一种调控物态的重要手段, 当光脉冲作用在凝聚态物质上时, 物质的晶体结构与电子结构都有可能被光场调制, 产生物质的相变, 或出现全新的电子态. 例如, 晶体中的电子在周期性光场作用下形成一种光子-电子复合态, 即所谓的弗洛凯-布洛赫态(Floquet-Bloch States), 简称弗洛凯态(Floquet States). 这可比晶体中电子在实空间周期性势场作用下的布洛赫态(Bloch States). 电子在空间周期性势场中运动, 表现出与自由电子不同的性质. 其中最为显著的特点是空间周期性势场会调制电子运动行为, 使其运动在倒易空间(动量空间)出现周期性, 形成以布里渊区(Brillouin Zone)为重复单元的布洛赫电子态. 与之类比, 如果电子处于一个时间周期性势场(例如光场)中, 其运动行为也会被调制. 如果对其能量在时间周期上进行平均, 其均值会在能量维度上出现周期性的复制, 这样的态就是弗洛凯态. 除了复制的弗洛凯能带之外, 更为重要的是通过光与物质的相互作用, 弗洛凯能带可被重整化, 表现出与平衡态不同的电子结构, 从而实现强光场对晶体中电子结构的有效调控(称为弗洛凯调控)<sup>[61]</sup>. 例

如, 弗洛凯能带可以在弗洛凯布里渊区的边界通过光与物质的相互作用打开能隙; 还可以通过含时周期势场破坏量子材料中的某些本征对称性, 使量子材料中由本征对称性保护的简并能级产生劈裂, 从而实现对能带和对称性的调控. 作为有望在超快时间尺度上调控量子材料电子结构的有效手段, 弗洛凯能带调控近年来受到了研究人员的广泛关注. 2013年, 王熠华与Gedik等人首次在拓扑绝缘体材料Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>中观察到了弗洛凯态<sup>[62]</sup>, 随后, 又在Cu(111)以及WSe<sub>2</sub>上观察到弗洛凯态的报道<sup>[63,64]</sup>. 2023年, 德国马尔堡大学的Ito等人在Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>上明确观察到了弗洛凯态<sup>[65]</sup>. 清华大学周树云教授最近在黑磷体系中看到了弗洛凯态<sup>[66]</sup>, 为这个领域作出了重要贡献. 另一个例子是电荷密度波(CDW)材料的相变. 电荷密度波是材料的一种电荷有序的状态, 其成因与电声耦合、费米面嵌套(Fermi Surface Nesting, FSN)等因素相关<sup>[67]</sup>. 当光激发产生热电子之后, 电荷密度波相有可能被破坏. 美国麻省理工学院的Zong与德国基尔大学的Hellmann等人利用 TR-ARPES观察了LaTe<sub>3</sub>与TaS<sub>2</sub>/TiSe<sub>2</sub>/TaS<sub>2</sub>等体系中电荷密度波相的“融化”过程<sup>[68,69]</sup>.

与TR-ARPES相比, TR-mPPE的优势在于多光子之间的相干性, 从而使这种方法可以用于探测时间尺度更快的物理过程. 德国马尔堡大学的Ulrich Höfer教授、匹兹堡大学的Hrvoje Petek教授、哥伦比亚大学的朱晓阳教授等人在这个领域作出了许多贡献. 我国的许多年轻学者, 例如中国科学技术大学的谭世倬教

表 1 超快实验技术、特点和优势

Table 1 Comparison of various experimental techniques used in ultrafast dynamics

| 凝聚态中超快实验技术    |                  | 优势                                   |
|---------------|------------------|--------------------------------------|
| 超快光谱学         | TR-ARPES         | 直接观察动量空间中载流子动力学和能带结构瞬时变化             |
|               | TR-mPPE          | 依赖泵浦光和探测光的多光子相干性, 适合研究时间尺度更快的动力学过程   |
|               | 瞬态吸收、发射、红外、荧光技术等 | .....                                |
| 电子衍射/透射       | UED              | 时间和空间分辨率高, 可研究晶格动力学和超快相变             |
|               | UTEM             | 综合实空间、倒空间和能量空间的成像能力, 同时具有较好的时间和空间分辨率 |
| Ultrafast-STM |                  | 原子级别的空间分辨、百飞秒级别的时间分辨、自旋分辨能力(磁性针尖)    |
| 自旋动力学         | FMR              | 利用外加磁场研究铁磁材料响应, 结合TR-XFMR可实现皮秒级时间分辨  |
|               | BLS              | 通过光与磁激元的相互作用分析磁性材料的色散关系              |
|               | TR-MOKE          | 结合泵浦-探测技术研究自旋动力学, 时间分辨率由激光脉冲宽度决定     |

授等人也在这个领域崭露头角. 例如, 崔雪峰与Petek教授利用TR-mPPE手段观察到了金属体系中瞬态激子的形成与湮灭过程<sup>[70]</sup>, 谭世倬与Petek共同研究了Ag团簇与TiO<sub>2</sub>界面热电子通过等离激元耦合的界面电荷转移过程<sup>[71]</sup>, 以及Ag团簇与石墨界面相干耦合诱导的超快电荷转移<sup>[72,73]</sup>.

STM是凝聚态物理、物理化学领域常用的一种研究表面科学的技术手段, 可以用来表征原子、电子、自旋, 空间分辨可以达到原子量级. 出于同时追求极致空间分辨率与时间分辨率的目的, 将STM与时间分辨泵浦-探测技术相结合的概念早在20世纪90年代就被提出了. 然而, 时间分辨超快STM却在很长时间内发展缓慢, 其主要难点在于飞秒脉冲激光对于STM针尖加热的效应, 会很大程度上影响超快STM的空间分辨率. 时至今日, 超快STM的实现可以归纳为以下三个思路: (1) 使用电子脉冲代替光脉冲实现泵浦-探测的过程. 这种方法可以很好地避免热效应, 还很容易实现自旋分辨率, 但是其时间分辨率不够高, 一般来说在纳秒量级<sup>[74]</sup>; (2) 与太赫兹(THz)频率的泵浦-探测光脉冲技术结合. 太赫兹光具有电场强度大、频率低的特点, 在一定程度上可以减弱热效应对针尖的影响. 然而, 由于光脉冲周期较长, 这种技术的时间分辨率最短也只能达到数百飞秒<sup>[75]</sup>; (3) 与可见光以及近红外光泵浦-探测技术相结合, 这可以使得超快STM的时间分辨率达到数飞秒<sup>[76]</sup>. 然而, 这也不可避免地引发了针尖热效应, 牺牲了STM的空间分辨率. 科学家们也在尽量发展新的技术, 降低单个脉冲的能量, 从而减弱热效应的影响<sup>[77-80]</sup>. 国内, 北京大学江颖教授通过自行制作扫描探头、真空系统、控制电路、光耦合系统等关键部件, 最终研制出了全新一代超快STM系统, 通过特殊设计的光学扫描探头和激光调制技术, 最大程度抑制了激光热效应和温度漂移的影响, 并增强了激光诱导的隧道电流信号, 大大提高了信噪比. 该系统可工作在超高真空液氦温度环境, 最高时间分辨率可达百飞秒, 最长时间延迟可达微秒量级, 相关性能参数达到国际领先水平<sup>[81]</sup>. 除了STM之外, 针尖增强拉曼的技术也有迅速的发展, 中国科学技术大学的董振超教授是这个领域的领军人物, 作出过卓越的贡献<sup>[82-88]</sup>, 将针尖增强拉曼技术与时间分辨泵浦-探测技术结合, 也是这个领域的新方向.

正如我们前面所讨论的, 凝聚态物质中的超快过

程常常与晶格(原子)、电子、自旋的动力学相关. 如果说TR-ARPES的长处在于研究电子动力学, 那么时间分辨的超快STM则对于原子、电子、自旋的动力学过程都可以进行研究, 某种意义上来说属于“全能型”工具. 首先, 人们利用超快STM研究了分子和纳米材料的振动/声子模式. 2016年, 德国雷根斯堡大学的Cocker等人首次结合太赫兹泵浦-探测技术测量了NaCl/Au(110)表面并五苯分子垂直振动的频率<sup>[89]</sup>. 2017年, 加利福尼亚大学尔湾分校的李绍巍等人研究了Cu(001)表面吡咯烷分子(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)弯曲和表面振动的频率<sup>[90]</sup>. 2020年, 德国雷根斯堡大学的Peller等人研究了NaCl/Cu(111)表面MgPC分子的面内转动模式<sup>[91]</sup>. 不仅如此, 人们还用STM针尖在Au/石英体系, 以及碳纳米条带体系中实现了相干声子的激发<sup>[80,92]</sup>.

对于电子动力学过程, 2017年, 加拿大阿尔伯塔大学的Jelic等人利用超快STM揭示了亚皮秒量级Si(111)-(7×7)表面态与体相电子态之间的电子隧穿过程<sup>[93]</sup>. 2021年, 日本筑波大学的Yoshida等人研究了Au(111)表面C<sub>60</sub>薄膜上的电荷输运动力学过程, 展示了输运过程中的各向异性<sup>[94]</sup>. 人们甚至对表面等离激元共振这种发生在几个飞秒之内的动力学过程进行了尝试. 2020年, 德国马普所的Garg等人利用近红外泵浦-探测技术与超快STM相结合, 研究了几个飞秒之内的SiC表面Au纳米棒体系中的等离激元共振过程<sup>[76]</sup>. 北京大学江颖教授与中国科学院物理研究所孟胜研究员合作, 研究了TiO<sub>2</sub>体系中光激发条件下单个极化子的动力学过程<sup>[81]</sup>.

对于自旋动力学来说, 由于人们可以通过磁性针尖来调控局域磁矩, 超快STM对于研究自旋动力学也有其独特的优势. 最初关于自旋动力学的研究工作是基于电子脉冲来实现的. 2010年, 美国IBM研究室的Loth等人利用外加磁场和很强的电脉冲, 激发了CuN/Cu(110)表面的Fe-Cu二聚体的自旋态, 并测量了其自旋寿命大约为87 ns<sup>[74]</sup>. 2015年, 德国马普所的颜世超等人成功地在Cu<sub>2</sub>N/Cu(100)表面操纵了寿命达到微秒量级的反铁磁三聚体<sup>[95]</sup>. 2017年, 美国IBM研究室的Paul等人展示了对MgO/Ag(001)表面单原子Fe超长自旋寿命的调控<sup>[96]</sup>. 之后, 人们也陆续实现了对一些不同分子和原子自旋寿命的调控<sup>[97-101]</sup>. 由于电子脉冲的时间分辨一直局限在纳秒量级以下, 因此对于一些更快的自旋弛豫过程, 例如由自旋轨道耦合诱导的自

旋弛豫过程,就显得无能为力. 针对这个问题,人们采用圆偏振光脉冲与 STM 结合的方法. 圆偏振光脉冲携带角动量,因此可以较好地激发自旋态. 2014年,日本筑波大学的Yoshida利用近红外的光脉冲与STM结合,研究了GaAs中的自旋弛豫过程<sup>[102]</sup>.

让我们再次回到主题,也就是晶格、电子、自旋的动力学问题上,如果我们更多地聚焦于晶格,就会自然而然地联想到显微与衍射两种常见的测量晶格结构的手段,其中以电子为探测头,可以同时实现电子显微镜和电子衍射两种不同的测量晶格结构的实验手段,于是人们很自然地联想到如果将这两种手段与泵浦-探测技术结合,就可以用于研究晶格动力学. 超快电子衍射(UED)的基本原理是利用超短电子脉冲(通常为飞秒级)照射样品,电子束与样品相互作用后发生衍射,通过分析衍射图样的变化,可以获得样品内部原子、分子层次的瞬时结构和动力学信息. 1982年,美国罗切斯特大学Mourou等人利用光电效应产生超短电子束脉冲的方法设计出最早具有时间分辨的UED实验装置,可以得到100 ps的电子脉冲,被应用于金属薄膜的超快动力学研究<sup>[103]</sup>. 美国加州理工大学的Zewail教授在这个领域作出了突出的贡献,他凭借在飞秒化学领域的突出贡献获得了1999年的诺贝尔奖<sup>[104]</sup>,他的课题组先后研制了几代UED,分别用于分子以及晶体的动力学研究. 然而,早期的UED采用高压静电场加速电子,电子束的能量限制在keV量级,此时存在较强空间电荷效应,对时间分辨率和空间分辨率都有比较大的影响<sup>[105]</sup>. 加拿大麦吉尔大学的Siwick、多伦多大学的Miller、荷兰Eindhoven大学的Luiten,以及美国佛罗里达州立大学的曹建明教授(现全职于上海交通大学工作)等人提出了各种技术改进的方案<sup>[106-110]</sup>. 2006年,美国布鲁克海文国家实验室的王西杰等人提出了高能UED的概念,利用加速器产生MeV (兆电子伏,  $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$ )能量的电子,从根本上削弱了电子空间电荷效应,大幅提升了UED的时间和空间分辨率<sup>[111,112]</sup>. 美国布鲁克海文国家实验室的朱溢眉和陶靖(现全职于中国科学技术大学工作)等人在这个领域作出了重要的贡献<sup>[113-116]</sup>.

2004年,中国科学院物理研究所与中国科学院西安光学精密机械研究所合作研制成我国第一台UED<sup>[117,118]</sup>,随后上海交通大学也开始展开对UED的研究<sup>[119]</sup>,测得了室温下金属中电子的格林艾森常

数<sup>[120]</sup>. 2008年,清华大学加速器实验室与美国布鲁克海文国家实验室的王西杰合作完成MeV UED实验装置搭建<sup>[121,122]</sup>. 最近,上海交通大学张杰院士、向导教授等人实现了基于MeV UED在时间和空间上的超高分辨. 2021年,他们与上海交通大学的张文涛教授合作,同时用TR-ARPES和UED对1T-TiSe<sub>2</sub>材料进行了研究,发现激光作用下晶格发生反转畸变,从而使三维电子态发生相变形成二维电子态<sup>[123]</sup>. 这项工作同时使用了主要关注的电子的TR-ARPES,以及侧重于晶格畸变的UED实验手段,给出了凝聚态材料体系中超快相变比较完整的物理图像.

另一方面,超快透射电镜(UTEM)可以认为是UED技术的孪生兄弟. UTEM结合了透射电子显微镜(TEM)与超快激光技术,通过超短激光脉冲激发样品,随后使用极短的电子束(飞秒级)照射样品,利用电子与样品相互作用产生的信号(如透射电子、散射电子等)进行成像. 得益于柏林工业大学Bostanjoglo教授、加州理工学院Zewail教授、劳伦斯利弗莫尔国家实验室Browning教授等人的开创性工作<sup>[104,124-126]</sup>,UTEM得以飞速发展. UTEM的优势在于能综合实空间、倒空间和能量空间成像能力,同时具备很好的时间和空间分辨率. 国内,中国科学院物理研究所的李建奇研究员、武汉大学的汤朝晖教授、南开大学的付学文教授、上海交通大学的陈斌研究员等几个科研院校也相继开始投入超快电镜技术研发和相关课题研究,并取得了一系列成果<sup>[127-132]</sup>.

最后,让我们关注一下自旋动力学实验技术的发展. 自旋动力学中可能涉及不同的物理机制,例如自旋轨道耦合、自旋-自旋相互作用、自旋-声子耦合等,其时间尺度范围从微秒( $\mu\text{s}$ )到飞秒不等. 为了从基础的角度理解各种时间尺度上的自旋动力学,过去几十年中发明了分别从频率域、动量域以及时间域中研究自旋动力学的技术. 铁磁共振(Ferromagnetic Resonance, FMR)是一种频域技术<sup>[133]</sup>,基于铁磁材料在外部磁场下的响应. 当外部磁场的频率与样品的铁磁共振频率匹配时,样品会吸收能量,并产生共振现象. 这种共振频率与样品的铁磁性质有关. 它是探测自旋波和自旋动力学的标准工具. 基于矢量网络分析仪(Vector Network Analyzer, VNA)的宽频带铁磁共振(VNA-FMR)也是一种频域技术,但具有非常高的频率分辨率和在宽频率范围内非常好的灵敏度<sup>[134]</sup>. 在VNA-FMR

中, 偏置场保持不变, 而激发频率在从几十MHz到几十GHz范围内变化, 以研究磁化的动态响应. 最近, 上海同步辐射光源研究团队成功研发并展示了一种皮秒级(达到13 ps)时间分辨X射线铁磁共振装置(TR-XFMR), 并成功探测到 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 样品中的Ni元素在2 GHz微波的作用下产生的电子自旋进动<sup>[135]</sup>. 布里渊散射技术(Brillouin Light Scattering, BLS)基于布里渊散射原理, 当光子与材料中的声子或磁激元发生相互作用时, 会发生能量和动量的交换, 导致散射光子的频率发生变化, 通过分析散射光可以得到声子或磁激元的色散关系, 因此BLS是一种频域和动量域技术<sup>[136,137]</sup>. 比如, 兰州大学的蒋长军利用BLS研究了FeRh材料中反铁磁(AFM)和铁磁(FM)相过程中的磁子(Magnon)动力学<sup>[138]</sup>. 光在磁性材料表面反射后其偏振或强度会发生变化, 这就是所谓的磁光克尔效应(Magneto-Optic Kerr Effect, MOKE). 将MOKE测量与超快泵浦-探测的技术结合, 则组成了时间分辨磁光克尔显微技术(Time-Resolved Magneto-Optic Kerr Effect, TR-MOKE), 是至今为止研究材料自旋动力学的最有效方法<sup>[139,140]</sup>. TR-MOKE中激光脉冲的宽度决定了其时间分辨率, 更短的激光脉冲允许更高的时间分辨率<sup>[60]</sup>.

除了上文中讨论的这些时间分辨的实验手段, 还有许多其他针对激发态动力学中的超快过程的实验方法正在日新月异的发展, 例如超快X射线方法、超快光谱学方法(瞬态吸收谱、发射、红外、荧光等), 从本质上来说, 原有的针对平衡态凝聚态物质的实验手段, 只要

能够有效地与超快飞秒激光技术结合, 便可以加上一个“时间分辨”的尺度, 用于研究超快动力学过程, 让人们来理解晶格、电子、自旋的动力学行为. 然而, 晶格、电子、自旋的动力学从来不是独立的问题, 它们很强烈地相互耦合在一起, 与原子分子体系不同, 而凝聚态体系中特有的多体效应对动力学过程至关重要, 只依赖实验的手段依然无法有效理解其激发态动力学的物理图像, 因此, 相应理论工具的发展也是必不可少的.

## 2.2 超快动力学理论方法的发展

第一性原理计算是人们理解凝聚态物质本质的重要工具, 传统的第一性原理计算关注材料基态的电子结构, 由电子结构出发, 也可以得到不同原子之间的相互作用势, 从而进行基态的分子动力学计算. 然而, 考虑到激发态下的晶格、电子、自旋动力学, 目前并没有成熟的第一性原理计算方法与软件, 因此, 这成为了第一性原理计算发展的一个新方向. 总的来说, 激发态动力学模拟的基本思路是将不同层次的电子结构方法, 例如密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)、线性响应含时密度泛函(Linear-Response Time-Dependent Density Functional Theory, LR-TDDFT)、 $GW+BSE$ 等, 与动力学的一些方法, 例如含时薛定谔方程(TDSE)、含时科恩-沈吕九方程(TDKS)、平均场动力学(Ehrenfest Dynamics)、轨迹面跳跃(Trajectory Surface Hopping)以及分子动力学等方法相结合, 来研究晶格、电子、自旋的动力学过程(表2).

表 2 理论方法、特点和典型代码举例

Table 2 Comparison of different theoretical frameworks and typical codes that implemented the corresponding methods

| 理论框架            | 简单描述                                  | 代码举例                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TDSE/SBE        | 模拟半导体在受激光激发时的光学响应, 比如固体中的高次谐波(HHG)等现象 | CUED ( <a href="https://github.com/ccmt-regensburg/CUED">https://github.com/ccmt-regensburg/CUED</a> )<br>SBE-NJUST ( <a href="https://ammpg.net/426693663/426939615">https://ammpg.net/426693663/426939615</a> )                                                                                                                                                                                                      |
| TD-aGW<br>TDBSE | 与SBE方法类似, 且考虑了激子效应, 没有考虑弛豫过程          | BerkeleyGW ( <a href="https://berkeleygw.org/">https://berkeleygw.org/</a> )<br>Yambo ( <a href="https://www.yambo-code.eu/">https://www.yambo-code.eu/</a> )                                                                                                                                                                                                                                                          |
| rt-TDDFT        | 利用含时密度泛函理论, 结合平均场动力学方法, 研究光与物质相互作用    | Octopus ( <a href="https://www.octopus-code.org/">https://www.octopus-code.org/</a> )<br>TDAP ( <a href="http://tdap.iphy.ac.cn/">http://tdap.iphy.ac.cn/</a> )<br>GPaw ( <a href="https://gpaw.readthedocs.io">https://gpaw.readthedocs.io</a> )<br>QE ( <a href="https://www.quantum-espresso.org/">https://www.quantum-espresso.org/</a> )<br>PWmat ( <a href="https://www.pwmat.com/">https://www.pwmat.com/</a> ) |
| rt-BTE          | 利用玻尔兹曼输运方程研究电声耦合诱导的热载流子弛豫过程           | EPW ( <a href="https://epw-code.org/">https://epw-code.org/</a> )<br>Perturbo ( <a href="https://perturbo-code.github.io/">https://perturbo-code.github.io/</a> )<br>ShengBTE ( <a href="https://www.shengbte.org/">https://www.shengbte.org/</a> )                                                                                                                                                                    |
| NAMD            | 基于面跳跃方法的非绝热动力学, 为减少计算量常引入经典路径近似       | PYXAID ( <a href="https://quantum-dynamics-hub.github.io/">https://quantum-dynamics-hub.github.io/</a> )<br>Libra ( <a href="https://quantum-dynamics-hub.github.io/">https://quantum-dynamics-hub.github.io/</a> )<br>Hefei-NAMD ( <a href="https://hefei-namd.org/">https://hefei-namd.org/</a> )<br>SPADE ( <a href="https://www.linjun-wang-group.com/">https://www.linjun-wang-group.com/</a> )                   |

最初, 人们发展了一系列基于微扰论的方法来研究电子及相关载流子的寿命, 在这些方法中, 通常用格林函数的虚部来估计不同准粒子相互作用下载流子的寿命. 例如, 人们通过计算电声耦合矩阵来得到电子与声子散射的时间尺度<sup>[6,7]</sup>, 通过 $GW+BSE$ 计算估计激子的寿命<sup>[8,9]</sup>. 然而, 这些基于微扰论的方法只能得到某个能级上的载流子寿命, 而无法得到完整的、实时的载流子动力学信息, 也无法给出载流子弛豫的路径和通道, 同时, 微扰的方法只适用于外界扰动不强的情况. 所谓实时(Real-time)的动力学方法是研究载流子动力学的必要手段.

我们依然将激发态动力学分为激发与弛豫两个阶段. 首先, 当我们考虑激发过程时, 光与物质的相互作用是研究的重点. 最简单的思路可以从含时薛定谔方程<sup>[10,141–144]</sup>出发. TDSE基于单作用电子近似(Single-active Electron Approximation, SAE), 即一次只考虑一个电子和强场发生作用, 能够给出直观的物理图像. 比如, 采用TDSE方法可以成功模拟和解释实验室观测到的固态气体高次谐波的多平台结构<sup>[142]</sup>, 并且复现出石墨烯高次谐波的椭圆率依赖的实验结果<sup>[144]</sup>, 然而这种方法常常是基于模型化的能带结构来进行的. 半导体布洛赫方程(SBE)<sup>[10]</sup>可以使用第一性原理计算的基态电子能带结构和跃迁偶极矩作为输入参数. 相比于TDSE, SBE的计算量更小. 此外, 在兼顾方便提取物理信息的同时, SBE还能唯象地考虑电子的退相干效应<sup>[10]</sup>. 南京理工大学陆瑞峰教授、中国科学院物理研究所翁红明研究员利用SBE研究材料的非线性光学效应, 尤其是高次谐波的产生, 在该领域作出了许多成绩<sup>[10,145,146]</sup>. 然而, 无论是TDSE还是SBE, 都没有包括动态的电子-电子相互作用, 同时在计算中需要假定电子的能带不受激光光场的影响, 也没有包含电子空穴多体相互作用.

在面对强场激光下的电子动力学时, 实时含时密度泛函(rt-TDDFT)<sup>[13–17,147]</sup>具有明显的优势, 它不仅包含了电子-电子动态相互作用, 同时考虑了电子能带结果在强场中的变化. 此外, rt-TDDFT还可以考虑电子的自旋极化、自旋轨道耦合(Spin-orbit Coupling, SOC)以及电子的强关联效应. 不仅如此, rt-TDDFT还可以和Ehrenfest动力学方法相结合, 将电子与晶格体系(原子核)一同演化, 来研究激光诱导的非热相变等现象. 基于这个框架, 中国科学院物理研究所的孟胜

研究员、中国科学院半导体研究所的汪林望研究员、德国马普所的Rubio教授等分别发展了TDAP<sup>[13,14]</sup>, PWmat<sup>[15,16]</sup>, Octopus<sup>[17]</sup>等计算软件, 针对固体材料晶格的光致相变以及载流子动力学进行了许多研究. 例如, 中国科学院物理研究所孟胜课题组研究了激光诱导的二维材料 $MoTe_2$ 结构相变的微观“电子-晶格”耦合路径, 发现选择不同的激光参数可以主动地调控结构相变过程<sup>[148]</sup>. 同时, 孟胜课题组在关联氧化物 $VO_2$ 的纯电子相变、电荷密度波反相、激光诱导的手性电荷序、谷间电荷转移、极化子动力学以及晶格调制的激子序等诸多方面进行了有益的探索, 得到许多有关激发态过程崭新见解<sup>[149–154]</sup>. 中国科学院半导体研究所的汪林望、骆军委等人也利用PWmat程序对 $VO_2$ <sup>[155]</sup>, Si上In线<sup>[156]</sup>和 $IrTe_2$ <sup>[157]</sup>等体系的光致相变, 以及超快激光脉冲辐照下的Si非热融化<sup>[158]</sup>进行了研究. rt-TDDFT也可以对光激发产生的非线性效应进行研究<sup>[153,159]</sup>.

在半导体材料中, 光激发的电子和空穴有可能通过库仑相互作用束缚在一起形成所谓激子, 在二维材料中, 由于缺乏三维屏蔽, 激子效应尤其不能被忽略. 激子效应的本质是电子空穴的多体相互作用, 在第一性原理电子结构计算中, 可以较精确地描述激子效应的计算方法是 $GW+BSE$ 方法. 人们用基于多体微扰的 $GW$ 方法得到准粒子能级, 随后用BSE方法来计算电子空穴的相互作用, 得到激子性质<sup>[160]</sup>. 2011年, 意大利Istituto Struttura della Materia的Attaccalite等人首次提出了TDBSE方法, 在含时密度演化方程中考虑了激子的多体效应, 并在Yambo程序中实现<sup>[161]</sup>. 随后, 加州大学伯克利分校的Louie等人也在Berkeley $GW$ 中实现了类似的方法<sup>[11]</sup>, 他们将这种方法命名为TD-a $GW$  (Time-Dependent adiabatic  $GW$ ), 类比于含时密度泛函理论的绝热近似. 最近, 他们用这种方法研究二维材料中的激子效应对非线性光学性质的影响<sup>[11,162]</sup>.

下面我们来讨论载流子被光激发之后的弛豫过程, 其中电子-电子与电子-声子的散射是影响载流子弛豫的重要因素. 电子-电子的散射一般来说发生在非常短的时间尺度内(例如10 fs以下), 被激发的热电子通过电子-电子的散射达到一个平衡, 随后发生的电子-声子散射则是电子-晶格之间能量交换的重要通道. 加州理工大学的Marco Bernadi发展了基于准经典近似的实时玻尔兹曼输运方程(rt-BTE)方法, 可以在玻尔兹

曼输运方程的框架下研究载流子动力学中的电声散射过程<sup>[7]</sup>. 他们还将这种方案与 $GW+BSE$ 结合, 考虑电子空穴相互作用, 研究激子的动力学过程<sup>[163]</sup>.

如果我们从更加接近“量子动力学”的理论框架来考虑, 可以用包含非绝热效应的动力学方法来研究激发态弛豫的问题. 激发态弛豫的过程实际上描述的是与原子核运动耦合在一起的电子在不同本征态之间跃迁的过程, 由于涉及不只一个势能面, 这类问题显然是超越奥本海默近似的. 在化学动力学领域, 包含非绝热效应的动力学方法有很长的发展历史, 对于模型体系或原子数非常少的小分子体系, 可以用所谓“全量子动力学”方法, 也就是将原子核与电子都作为量子力学中的波包来处理. 然而, 这种方法的计算量非常大, 无法处理凝聚态材料体系这种复杂体系. 因此, 人们往往使用量子-经典混合的非绝热动力学方法. 这其中主要的思路有两类: 一类是与Ehrenfest动力学方法相结合, 在平均场势能面上同时演化原子核与电子, 这套方案常常与rt-TDDFT方法相结合来研究问题. 另一类被笼统地称作NAMD方法, 这里人们将实时演化的Kohn-Sham方程(Real-time Time-Dependent Kohn-Sham Equation, rt-TDKS)与面跳跃(Surface Hopping)方法相结合, 引入经典路径近似(Classical-Path Approximation, CPA), 利用分子动力学得到晶格演化的实时轨迹, 以此来模拟声子的激发, 然后再在此基础上模拟载流子的弛豫过程. 这种方法最早由美国南加州大学Prezhdo教授提出, 并应用于固体体系. 他与纽约州立大学水牛城分校的Akimov教授共同发展了PYXAID程序<sup>[18]</sup>, 可以在单粒子图像下模拟电子或空穴的动力学过程. 在这个理论框架的基础上, 中国科学技术大学的赵瑾教授发展了Hefei-NAMD程序, 并用来模拟界面电荷转移、电子空穴复合等动力学过程<sup>[19]</sup>. 半导体所的汪林望研究员也在PWmat中实现了NAMD的功能<sup>[15,16,164]</sup>. 2021年, 赵瑾课题组的蒋翔博士等人将这种NAMD方法与 $GW+BSE$ 方法结合, 将单体的rt-TDKS方程替换为两体实时BSE方程(real-time Bethe-Salpeter Equation, rt-BSE), 实现了 $GW+rtBSE$ -NAMD方法, 他们同时引入了自旋轨道耦合, 可以用来研究光激发之后的自旋分辨激子弛豫动力学<sup>[22]</sup>. 用这个方法, 他们先后研究了 $MoS_2$ 体系中自旋谷激子弛豫过程<sup>[22]</sup>和锐钛矿(Anatase)  $TiO_2$ 体系中亮暗激子转化的过程<sup>[165]</sup>. 加州州立大学的吕刚教授采用另一个思路, 将

LR-TDDFT与NAMD方法结合, 利用LR-TDDFT来模拟激子效应<sup>[166]</sup>, 相比于 $GW+rtBSE$ -NAMD方法来说, 计算量较小, 适合用于较大的体系, 郭宏礼博士利用吕刚教授课题组的程序研究了转角黑磷体系中的激子动力学过程<sup>[167]</sup>.

在传统的NAMD框架中, 人们用分子动力学来模拟声子的激发, 对于固体来说, 如果使用周期性边界条件, 那么只包含了 $\Gamma$ 点的声子, 无法模拟不同 $k$ 点之间的电声散射过程. 过去为了解决这个问题, 人们一般使用超胞来进行分子动力学模拟, 这样可以将不同 $q$ 点的声子折叠到 $\Gamma$ 点. 然而这导致了模拟所包含的电声散射的 $k$ 和 $q$ 点受到超胞大小的限制, 对于电子和声子色散比较强的体系会产生较大的困难. 为了解决这个问题, 2023年, 赵瑾教授与郑镇法博士将电声耦合矩阵元引入含时演化哈密顿量, 实现了动量空间的非绝热动力学(NAMD<sub>k</sub>)方法. 他们用这种方法研究了石墨烯体系的热电子弛豫过程, 与实验得到了较为一致的结果<sup>[23]</sup>. 与此同时, 上海科技大学的郑帆教授与中国科学院半导体研究所的汪林望研究员通过引入声子的平带近似, 也实现了一种多 $k$ 点的NAMD方法<sup>[164]</sup>, 中国科学院福建物质结构研究所庄巍研究员与浙江大学王林军教授也利用电声耦合矩阵元的引入进行了思路非常类似的工作<sup>[168]</sup>.

自旋动力学也是载流子动力学的重要组成部分, 引入自旋自由度最简单的思路是在哈密顿量中引入自旋轨道耦合, Gross、Rubio、孟胜等人基于TDDFT实现了自旋动力学的框架<sup>[17,169,170]</sup>. 汪林望等人基于这个框架研究了Ni体系中的超快退磁动力学<sup>[171]</sup>. 赵瑾等人在Hefei-NAMD中引入自旋轨道耦合并研究了同样的问题<sup>[21]</sup>, 其中实现了自旋透热与自旋绝热两种不同表象. 德国布莱梅大学的He和Frauenheim、东南大学王金兰、华南师范大学蒋雪和赵纪军等人利用Hefei-NAMD研究了一系列二维材料中自旋动力学问题<sup>[172,173]</sup>. 北京师范大学崔刚龙教授也在NAMD框架中引入自旋轨道耦合, 对一些自旋动力学问题进行了研究<sup>[174]</sup>.

## 2.3 挑战和机遇

自激发态超快动力学是凝聚态物理近年来新发展的研究领域, 这个领域在蓬勃发展的同时, 也面临着诸多挑战. 首先, 对于凝聚态物理学来说, 研究的对象是

非常复杂的凝聚态物质, 多体效应一直是凝聚态物质中的难点. 尤其是, 当我们去研究晶格、电子、自旋耦合在一起的超快动力学时, 例如我们前面提到的电子-电子、电子-声子、电子-空穴、自旋-轨道等, 这些多体相互作用都会对动力学过程造成影响. 科学家们虽然发展了诸多时间分辨的实验研究手段, 然而这些方法往往有其侧重点与局限性. 例如从超快吸收或发射谱中只能得到诸如半导体能隙等非常有限的电子结构信息; TR-ARPES的优势在于可以直接看到电子能带在超快时间尺度上的变化, 然而却难以直接得到晶格变化的信息; 超快STM可以同时有空间和时间分辨, 但是一般只能用于局域成像, 同时超高的时间分辨与空间需要满足测不准原理, 因此难以兼顾; UED与TR-ARPES恰好相反, 虽然已经展示了对电子动力学信息的探测能力, 但是UED技术在目前的应用中主要还是侧重对晶格动力学研究. 这使得对凝聚态体系超快动力学的测量就像盲人摸象, 只能了解到动力学过程的某个侧面, 难以给出完整的物理图像. 正因如此, 各种实验技术的协同与合作就显得非常重要, 同时, 第一性原理计算的参与也成为必需, 人们期待材料适用性广、不依赖于参数的第一性原理计算可以提供较为完整的超快动力学物理图像.

然而, 这里我们面对第二个挑战, 那就是迄今为止, 我们并没有成熟稳定的、包含各种多体效应的、针对凝聚态物质激发态动力学的第一性原理计算软件. 例如, 针对光激发动力学与非线性光学效应的SBE, TDBSE (TD-aGW)等方法不包含载流子弛豫的动力学过程, rt-TDDFT方法包含激发与弛豫的过程, 并同时包含电子与晶格的弛豫, 然而对激子效应的描述不够准确, 需要使用特殊的泛函. 另外, 由于其采用平均场的方法来计算原子受力, 当激发态和基态势能面相差较大时会出现非物理的结构弛豫结果<sup>[20]</sup>. NAMD方法一般不包含光激发过程, 同时, 经典路径近似(CPA)的引入使得这类方法无法研究激发导致的晶

格弛豫<sup>[18]</sup>. 对于一些单电子激发的情况, 可以利用Delta-SCF方法来修正经典路径近似, 赵瑾课题组以及北京师范大学龙闰课题组都用这种方法研究了光激发极化子动力学过程<sup>[175,176]</sup>. 最近, 浙江大学王林军教授使用局域化的瓦尼尔(Wannier)基组和机器学习方法对突破经典路径近似做了一些尝试<sup>[177]</sup>, 并推出了基于Wannier哈密顿量的NAMD程序SPADE. 机遇往往与挑战共存, 相较于成熟的针对基态的第一性原理计算, 激发态动力学程序还有非常大的发展空间. 应该指出, 在这个领域中已经出现了诸如PWmat, TDAP, Hefei-NAMD以及SPADE等富有影响力的国产软件, 我们完全可以期待在未来的发展中, 国产软件将在激发态动力学这一领域中占有一席之地.

### 3 总结

受益于近几十年来超快激光技术的发展, 研究晶格、电子、自旋的激发态动力学已经逐步成为凝聚态物理的充满活力的新兴方向, 为我国科研人员提供了新的机遇. 经过讨论, 我们提出以下建议.

(1) 建议国家有关部门及时部署凝聚态激发态动力学相关研究项目, 组织研究团队进行协作, 利用各种不同超快动力学实验手段, 以及第一性原理计算模拟对固体材料的晶格、电子、自旋动力学进行协同研究, 以期获得材料超快动力学的完整物理图像, 产生一批高水平研究成果, 使我国科研人员占据“凝聚态体系的激发态动力学”这一学科前沿高地.

(2) 以国内现有的激发态动力学软件为基础, 集采众长, 率先发展成熟完善、适用性广、自主可控激发态动力学第一性原理计算软件, 并为我国计算软件的发展培养后备人才.

(3) 注重超快动力学实验技术的自主研发, 鼓励科学仪器研发“工匠精神”, 重塑高水平“工程师文化”, 为我国凝聚态物理研究提供先进的实验工具.

**致谢** 衷心感谢中国科学技术大学谭世倬教授和陶靖教授对本文的仔细勘误. 他们的宝贵建议和专业指导不仅帮助改进了文章的表达与逻辑, 也使得本文内容更加严谨和完善.

### 参考文献

- 1 Sobota J A, He Y, Shen Z X. Angle-resolved photoemission studies of quantum materials. *Rev Mod Phys*, 2021, 93: 025006

- 2 Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 2009, 5: 438–442
- 3 Zhang Y, Dai J, Zhong X, et al. Probing ultrafast dynamics of ferroelectrics by time-resolved pump-probe spectroscopy. *Adv Sci*, 2021, 8: 2102488
- 4 Huang C, Duan S, Zhang W. High-resolution time- and angle-resolved photoemission studies on quantum materials. *Quantum Front*, 2022, 1: 15
- 5 Smallwood C L, Kaindl R A, Lanzara A. Ultrafast angle-resolved photoemission spectroscopy of quantum materials. *Europhys Lett*, 2016, 115: 27001
- 6 Poncé S, Margine E R, Verdi C, et al. EPW: Electron-phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized wannier functions. *Comput Phys Commun*, 2016, 209: 116–133
- 7 Zhou J J, Park J, Lu I T, et al. Perturbo: A software package for *ab initio* electron-phonon interactions, charge transport and ultrafast dynamics. *Comput Phys Commun*, 2021, 264: 107970
- 8 Deslippe J, Samsonidze G, Strubbe D A, et al. BerkeleyGW: A massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures. *Comput Phys Commun*, 2012, 183: 1269–1289
- 9 Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev Mod Phys*, 2002, 74: 601–659
- 10 Yu C, Jiang S, Lu R. High order harmonic generation in solids: A review on recent numerical methods. *Adv Phys-X*, 2019, 4: 1562982
- 11 Chan Y H, Qiu D Y, da Jornada F H, et al. Giant exciton-enhanced shift currents and direct current conduction with subbandgap photo excitations produced by many-electron interactions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e1906938118
- 12 Tully J C. Mixed quantum-classical dynamics. *Faraday Disc*, 1998, 110: 407–419
- 13 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
- 14 Lian C, Guan M, Hu S, et al. Photoexcitation in solids: First-principles quantum simulations by real-time TDDFT. *Adved Theor Sims*, 2018, 1: 1870018
- 15 Jia W, Cao Z, Wang L, et al. The analysis of a plane wave pseudopotential density functional theory code on a GPU machine. *Comput Phys Commun*, 2013, 184: 9–18
- 16 Jia W, Fu J, Cao Z, et al. Fast plane wave density functional theory molecular dynamics calculations on multi-GPU machines. *J Comput Phys*, 2013, 251: 102–115
- 17 Tancogne-Dejean N, Oliveira M J T, Andrade X, et al. Octopus, a computational framework for exploring light-driven phenomena and quantum dynamics in extended and finite systems. *J Chem Phys*, 2020, 152: 124119
- 18 Akimov A V, Prezhdo O V. The PYXAID program for non-adiabatic molecular dynamics in condensed matter systems. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 4959–4972
- 19 Zheng Q, Chu W, Zhao C, et al. *Ab initio* nonadiabatic molecular dynamics investigations on the excited carriers in condensed matter systems. *Wires Comput Mol Sci*, 2019, 9: e1411
- 20 Tully J C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J Chem Phys*, 1990, 93: 1061–1071
- 21 Zheng Z, Zheng Q, Zhao J. Spin-orbit coupling induced demagnetization in Ni: *Ab initio* nonadiabatic molecular dynamics perspective. *Phys Rev B*, 2022, 105: 085142
- 22 Jiang X, Zheng Q, Lan Z, et al. Real-time *GW*-BSE investigations on spin-valley exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenide. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf3759
- 23 Zheng Z, Shi Y, Zhou J J, et al. *Ab initio* real-time quantum dynamics of charge carriers in momentum space. *Nat Comput Sci*, 2023, 3: 532–541
- 24 Wang F, Zhang Y, Tian C, et al. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science*, 2008, 320: 206–209
- 25 Zhang Y, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 2009, 459: 820–823
- 26 Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer  $\text{MoS}_2$ . *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- 27 Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructures. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 682–686
- 28 Li L, Kim J, Jin C, et al. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 21–25
- 29 Guo Z, Manser J S, Wan Y, et al. Spatial and temporal imaging of long-range charge transport in perovskite thin films by ultrafast microscopy. *Nat Commun*, 2015, 6: 7471

- 30 Guo Z, Wan Y, Yang M, et al. Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy. *Science*, 2017, 356: 59–62
- 31 Wu K, Park Y S, Lim J, et al. Towards zero-threshold optical gain using charged semiconductor quantum dots. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 1140–1147
- 32 Wu K, Li H, Klimov V I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots. *Nat Photon*, 2018, 12: 105–110
- 33 Lin X, Han Y, Zhu J, et al. Room-temperature coherent optical manipulation of hole spins in solution-grown perovskite quantum dots. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 124–130
- 34 Jiang K, Zhang J, Zhong C, et al. Suppressed recombination loss in organic photovoltaics adopting a planar-mixed heterojunction architecture. *Nat Energy*, 2022, 7: 1076–1086
- 35 Cai Y, Li Q, Lu G, et al. Vertically optimized phase separation with improved exciton diffusion enables efficient organic solar cells with thick active layers. *Nat Commun*, 2022, 13: 2369
- 36 Tao W, Zhang C, Zhou Q, et al. Momentarily trapped exciton polaron in two-dimensional lead halide perovskites. *Nat Commun*, 2021, 12: 1400
- 37 Li X, Wang A, Chen H, et al. Ultrafast spontaneous localization of a Jahn-Teller exciton polaron in two-dimensional semiconducting CrI<sub>3</sub> by symmetry breaking. *Nano Lett*, 2022, 22: 8755–8762
- 38 Hao Z, Dadap J I, Knox K R, et al. Nonequilibrium band mapping of unoccupied bulk states below the vacuum level by two-photon photoemission. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 017602
- 39 Sobota J A, Yang S L, Kemper A F, et al. Direct optical coupling to an unoccupied dirac surface state in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 136802
- 40 Yang S L, Sobota J A, He Y, et al. Revealing the coulomb interaction strength in a cuprate superconductor. *Phys Rev B*, 2017, 96: 245112
- 41 Kanasaki J, Tanimura H, Tanimura K. Imaging energy-, momentum-, and time-resolved distributions of photoinjected hot electrons in GaAs. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 237401
- 42 Ichibayashi T, Tanaka S, Kanasaki J, et al. Ultrafast relaxation of highly excited hot electrons in Si: Roles of the L-X intervalley scattering. *Phys Rev B*, 2011, 84: 235210
- 43 Tanimura H, Kanasaki J, Tanimura K. Ultrafast scattering processes of hot electrons in InSb studied by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev B*, 2015, 91: 045201
- 44 Sjakste J, Vast N, Barbarino G, et al. Energy relaxation mechanism of hot-electron ensembles in GaAs: Theoretical and experimental study of its temperature dependence. *Phys Rev B*, 2018, 97: 064302
- 45 Sobota J A, Yang S, Analytis J G, et al. Ultrafast optical excitation of a persistent surface-state population in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 117403
- 46 Wang Y H, Hsieh D, Sie E J, et al. Measurement of intrinsic dirac fermion cooling on the surface of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> using time-resolved and angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 127401
- 47 Crepaldi A, Ressel B, Cilento F, et al. Ultrafast photodoping and effective fermi-dirac distribution of the dirac particles in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Phys Rev B*, 2012, 86: 205133
- 48 Hajlaoui M, Papalazarou E, Mauchain J, et al. Ultrafast surface carrier dynamics in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Nano Lett*, 2012, 12: 3532–3536
- 49 Sobota J A, Yang S L, Leuenberger D, et al. Ultrafast electron dynamics in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> studied by time-resolved photoemission spectroscopy. *J Electron Spectr Relat Phenom*, 2014, 195: 249–257
- 50 Reimann J, Schlauderer S, Schmid C P, et al. Subcycle observation of lightwave-driven Dirac currents in a topological surface band. *Nature*, 2018, 562: 396–400
- 51 Mak K F, He K, Shan J, et al. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 494–498
- 52 Zeng H, Dai J, Yao W, et al. Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 490–493
- 53 Schmitt D, Bange J P, Bennecke W, et al. Formation of moiré interlayer excitons in space and time. *Nature*, 2022, 608: 499–503
- 54 Madéo J, Man M K L, Sahoo C, et al. Directly visualizing the momentum-forbidden dark excitons and their dynamics in atomically thin semiconductors. *Science*, 2020, 370: 1199–1204
- 55 Chen F, Wang J, Pan M, et al. Time-resolved ARPES with tunable 12–21.6 eV XUV at 400 kHz repetition rate. *Rev Sci Instrum*, 2023, 94: 043905

- 56 Cacho C, Crepaldi A, Battiato M, et al. Momentum-resolved spin dynamics of bulk and surface excited states in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. [Phys Rev Lett](#), 2015, 114: 097401
- 57 Fanciulli M, Volfová H, Muff S, et al. Spin polarization and attosecond time delay in photoemission from spin degenerate states of solids. [Phys Rev Lett](#), 2017, 118: 067402
- 58 Zhang H, Pincelli T, Jozwiak C, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy. [Nat Rev Methods Primers](#), 2022, 2: 54
- 59 Yao W, Wang E, Huang H, et al. Direct observation of spin-layer locking by local rashba effect in monolayer semiconducting PtSe<sub>2</sub> film. [Nat Commun](#), 2017, 8: 14216
- 60 Tengdin P, Gentry C, Blonsky A, et al. Direct light-induced spin transfer between different elements in a spintronic heusler material via femtosecond laser excitation. [Sci Adv](#), 2020, 6: eaaz1100
- 61 Bao C C H, Fan C B S, Tang C P Z, et al. Floquet engineering in quantum materials. [Acta Phys Sin](#), 2023, 72: 234202
- 62 Wang Y H, Steinberg H, Jarillo-Herrero P, et al. Observation of Floquet-Bloch states on the surface of a topological insulator. [Science](#), 2013, 342: 453–457
- 63 Reutzel M, Li A, Wang Z, et al. Coherent multidimensional photoelectron spectroscopy of ultrafast quasiparticle dressing by light. [Nat Commun](#), 2020, 11: 2230
- 64 Aeschlimann S, Sato S A, Krause R, et al. Survival of floquet-bloch states in the presence of scattering. [Nano Lett](#), 2021, 21: 5028–5035
- 65 Ito S, Schüler M, Meierhofer M, et al. Build-up and dephasing of floquet-bloch bands on subcycle timescales. [Nature](#), 2023, 616: 696–701
- 66 Zhou S, Bao C, Fan B, et al. Pseudospin-selective floquet band engineering in black phosphorus. [Nature](#), 2023, 614: 75–80
- 67 Comin R, Damascelli A. Resonant X-ray scattering studies of charge order in cuprates. [Annu Rev Condens Matter Phys](#), 2016, 7: 369–405
- 68 Zong A, Kogar A, Bie Y Q, et al. Evidence for topological defects in a photoinduced phase transition. [Nat Phys](#), 2019, 15: 27–31
- 69 Hellmann S, Rohwer T, Kalläne M, et al. Time-domain classification of charge-density-wave insulators. [Nat Commun](#), 2012, 3: 1069
- 70 Cui X, Wang C, Argondizzo A, et al. Transient excitons at metal surfaces. [Nat Phys](#), 2014, 10: 505–509
- 71 Tan S, Argondizzo A, Ren J, et al. Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface. [Nat Photon](#), 2017, 11: 806–812
- 72 Tan S, Dai Y, Zhang S, et al. Coherent electron transfer at the Ag/graphite heterojunction interface. [Phys Rev Lett](#), 2018, 120: 126801
- 73 Tan S, Liu L, Dai Y, et al. Ultrafast plasmon-enhanced hot electron generation at Ag nanocluster/graphite heterojunctions. [J Am Chem Soc](#), 2017, 139: 6160–6168
- 74 Loth S, Etzkorn M, Lutz C P, et al. Measurement of fast electron spin relaxation times with atomic resolution. [Science](#), 2010, 329: 1628–1630
- 75 Cocker T L, Jelic V, Gupta M, et al. An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. [Nat Photon](#), 2013, 7: 620–625
- 76 Garg M, Kern K. Attosecond coherent manipulation of electrons in tunneling microscopy. [Science](#), 2020, 367: 411–415
- 77 Klingsporn J M, Sonntag M D, Seideman T, et al. Tip-enhanced raman spectroscopy with picosecond pulses. [J Phys Chem Lett](#), 2014, 5: 106–110
- 78 Pozzi E A, Sonntag M D, Jiang N, et al. Ultrahigh vacuum tip-enhanced raman spectroscopy with picosecond excitation. [J Phys Chem Lett](#), 2014, 5: 2657–2661
- 79 Luo Y, Martin-Jimenez A, Gutzler R, et al. Ultrashort pulse excited tip-enhanced raman spectroscopy in molecules. [Nano Lett](#), 2022, 22: 5100–5106
- 80 Luo Y, Martin-Jimenez A, Pissarra M, et al. Imaging and controlling coherent phonon wave packets in single graphene nanoribbons. [Nat Commun](#), 2023, 14: 3484
- 81 Guo C, Meng X, Fu H, et al. Probing nonequilibrium dynamics of photoexcited polarons on a metal-oxide surface with atomic precision. [Phys Rev Lett](#), 2020, 124: 206801
- 82 Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. [Nature](#), 2013, 498: 82–86
- 83 Jiang S, Zhang Y, Zhang R, et al. Distinguishing adjacent molecules on a surface using plasmon-enhanced Raman scattering. [Nat Nanotech](#), 2015, 10: 865–869
- 84 Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, et al. Visualizing coherent intermolecular dipole-dipole coupling in real space. [Nature](#), 2016, 531: 623–627
- 85 Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, et al. Sub-nanometre control of the coherent interaction between a single molecule and a plasmonic nanocavity. [Nat Commun](#), 2017, 8: 15225
- 86 Yang B, Chen G, Ghafoor A, et al. Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging. [Nat Photon](#), 2020, 14: 693–699
- 87 Kong F F, Tian X J, Zhang Y, et al. Wavelike electronic energy transfer in donor-acceptor molecular systems through quantum coherence. [Nat](#)

- Nanotechnol, 2022, 17: 729–736
- 88 Zhang Y, Yang B, Ghafoor A, et al. Visually constructing the chemical structure of a single molecule by scanning Raman picoscopy. *Natl Sci Rev*, 2019, 6: 1169–1175
- 89 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
- 90 Li S, Chen S, Li J, et al. Joint space-time coherent vibration driven conformational transitions in a single molecule. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 176002
- 91 Peller D, Kastner L Z, Buchner T, et al. Sub-cycle atomic-scale forces coherently control a single-molecule switch. *Nature*, 2020, 585: 58–62
- 92 Sheng S, Oeter A C, Abdo M, et al. Launching coherent acoustic phonon wave packets with local femtosecond coulomb forces. *Phys Rev Lett*, 2022, 129: 043001
- 93 Jelic V, Iwaszczuk K, Nguyen P H, et al. Ultrafast terahertz control of extreme tunnel currents through single atoms on a silicon surface. *Nat Phys*, 2017, 13: 591–598
- 94 Yoshida S, Arashida Y, Hirori H, et al. Terahertz scanning tunneling microscopy for visualizing ultrafast electron motion in nanoscale potential variations. *ACS Photon*, 2021, 8: 315–323
- 95 Yan S, Choi D J, Burgess J A J, et al. Control of quantum magnets by atomic exchange bias. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 40–45
- 96 Paul W, Yang K, Baumann S, et al. Control of the millisecond spin lifetime of an electrically probed atom. *Nat Phys*, 2017, 13: 403–407
- 97 Bae Y, Yang K, Willke P, et al. Enhanced quantum coherence in exchange coupled spins via singlet-triplet transitions. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau4159
- 98 Yang K, Paul W, Phark S H, et al. Coherent spin manipulation of individual atoms on a surface. *Science*, 2019, 366: 509–512
- 99 Baumann S, Paul W, Choi T, et al. Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface. *Science*, 2015, 350: 417–420
- 100 Veldman L M, Farinacci L, Rejali R, et al. Free coherent evolution of a coupled atomic spin system initialized by electron scattering. *Science*, 2021, 372: 964–968
- 101 Willke P, Bilgeri T, Zhang X, et al. Coherent spin control of single molecules on a surface. *ACS Nano*, 2021, 15: 17959–17965
- 102 Yoshida S, Aizawa Y, Wang Z, et al. Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunnelling microscopy. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 588–593
- 103 Mourou G, Williamson S. Picosecond electron diffraction. *Appl Phys Lett*, 1982, 41: 44–45
- 104 Zewail A H. Four-dimensional electron microscopy. *Science*, 2010, 328: 187–193
- 105 Filippetto D, Musumeci P, Li R K, et al. Ultrafast electron diffraction: Visualizing dynamic states of matter. *Rev Mod Phys*, 2022, 94: 045004
- 106 Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, et al. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 2003, 302: 1382–1385
- 107 Harb M, Ernstorfer R, Hebeisen C T, et al. Electronically driven structure changes of Si captured by femtosecond electron diffraction. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 155504
- 108 Sciaini G, Miller R J D. Femtosecond electron diffraction: Heralding the era of atomically resolved dynamics. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 096101
- 109 van Oudheusden T, de Jong E F, van der Geer S B, et al. Electron source concept for single-shot sub-100 fs electron diffraction in the 100 keV range. *J Appl Phys*, 2007, 102: 093501
- 110 van Oudheusden T, Pasmans P L E M, van der Geer S B, et al. Compression of subrelativistic space-charge-dominated electron bunches for single-shot femtosecond electron diffraction. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 264801
- 111 Wang X J, Murphy J B, Rose J, et al. The first lasing of 193-nm SASE, 4th harmonic HGHG and ESASE at the NSLS SDL. In: Proceedings of the 28th International Free Electron Laser Conference (FEL 2006). Berlin, 2006. 18–21
- 112 Wang X, Xiang D, Kim T K, et al. Potential of femtosecond electron diffraction using near-relativistic electrons from a photocathode rf electron gun. *J Korean Phys Soc*, 2006, 48: 390–396
- 113 Li J, Li J, Sun K, et al. Concurrent probing of electron-lattice dephasing induced by photoexcitation in 1T-TaSeTe using ultrafast electron diffraction. *Phys Rev B*, 2020, 101: 100304
- 114 Li J, Wu L, Yang S, et al. Direct detection of V-V atom dimerization and rotation dynamic pathways upon ultrafast photoexcitation in VO<sub>2</sub>. *Phys Rev X*, 2022, 12: 021032
- 115 Wang W, Li J, Liang Z, et al. Verwey transition as evolution from electronic nematicity to trimerons via electron-phonon coupling. *Sci Adv*,

2023, 9: eadf8220

- 116 Konstantinova T, Rameau J D, Reid A H, et al. Nonequilibrium electron and lattice dynamics of strongly correlated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  single crystals. *Sci Adv*, 2018, 4: eaap7427
- 117 Tian J-S, Zhao B-S, Wu J-J, et al. Theoretical calculation of the modulation transfer function in a femto-second electron diffraction system. *Acta Phys Sin*, 2006, 55: 3368–3374
- 118 Liu Y-Q, Liang W-X, Zhang J, et al. Static properties of a femtosecond electron diffraction system. *Acta Phys Sin*, 2006, 55: 6500–6505
- 119 Liang W-X, Zhu P-F, Wang X, et al. Development and optimization on spatiotemporal resolution of ultrafast electron diffraction. *Acta Phys Sin*, 2009, 58: 5539–5545
- 120 Zhang Z-C, Zhu P-F, Li R-Z, et al. Measurement of the electronic grüneisen constant at room temperature. *Acta Phys Sin*, 2010, 59: 6412–6416
- 121 Li R, Chen H, Du Q, et al. The megaelectron-volt ultrafast electron diffraction experiment at tsinghua university. In: Proceedings of the 23rd Conference, PAC 09. Vancouver, 2010
- 122 Li R, Tang C, Du Y, et al. Experimental demonstration of high quality MeV ultrafast electron diffraction. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 083303
- 123 Duan S, Cheng Y, Xia W, et al. Optical manipulation of electronic dimensionality in a quantum material. *Nature*, 2021, 595: 239–244
- 124 Bostanjoglo O, Tornow R P, Tornow W. Nanosecond-exposure electron microscopy of laser-induced phase transformations. *Ultramicroscopy*, 1987, 21: 367–372
- 125 Dömer H, Bostanjoglo O. High-speed transmission electron microscope. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74: 4369–4372
- 126 Browning N D, Bonds M A, Campbell G H, et al. Recent developments in dynamic transmission electron microscopy. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2012, 16: 23–30
- 127 Zhu C, Zheng D, Wang H, et al. Development of analytical ultrafast transmission electron microscopy based on laser-driven Schottky field emission. *Ultramicroscopy*, 2020, 209: 112887
- 128 Sun S, Wei L, Li Z, et al. Direct observation of an optically induced charge density wave transition in 1T-TaSe<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 2015, 92: 224303
- 129 Cao G, Sun S, Li Z, et al. Clocking the anisotropic lattice dynamics of multi-walled carbon nanotubes by four-dimensional ultrafast transmission electron microscopy. *Sci Rep*, 2015, 5: 8404
- 130 Fu X, Chen B, Tang J, et al. Imaging rotational dynamics of nanoparticles in liquid by 4D electron microscopy. *Science*, 2017, 355: 494–498
- 131 Fu X, Pollard S D, Chen B, et al. Optical manipulation of magnetic vortices visualized in situ by lorentz electron microscopy. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat3077
- 132 Lu Y, Yoo B K, Ng A H C, et al. 4D electron microscopy of T cell activation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 22014–22019
- 133 Kittel C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Phys Rev*, 1948, 73: 155–161
- 134 Denysenkov V P, Grishin A M. Broadband ferromagnetic resonance spectrometer. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74: 3400–3405
- 135 Yang X, Cao J F, Li J Q, et al. Picosecond time-resolved X-ray ferromagnetic resonance measurements at Shanghai synchrotron radiation facility. *Nucl Sci Tech*, 2022, 33: 63
- 136 Borovik-Romanov A S, Kreines N M. Brillouin-mandelstam scattering from thermal and excited magnons. *Phys Rep*, 1982, 81: 351–408
- 137 Freeman R, Lemasters R, Kalejaiye T, et al. Brillouin light scattering of spin waves inaccessible with free-space light. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033427
- 138 Jin Y, Tian Y, Wu H, et al. Magnon dynamics during phase transitions in FeRh by Brillouin light scattering. *J Phys D-Appl Phys*, 2022, 55: 355301
- 139 Wang M C, Qiao S, Jiang Z, et al. Unraveling photoinduced spin dynamics in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 036601
- 140 Choi Y G, Zhung C J, Park S H, et al. Ultrafast transient photocarrier dynamics of the bulk-insulating topological insulator  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ . *Phys Rev B*, 2018, 97: 075307
- 141 Wu M, Ghimire S, Reis D A, et al. High-harmonic generation from bloch electrons in solids. *Phys Rev A*, 2015, 91: 043839
- 142 Wu M, Browne D A, Schafer K J, et al. Multilevel perspective on high-order harmonic generation in solids. *Phys Rev A*, 2016, 94: 063403
- 143 Guan Z, Zhou X X, Bian X B. High-order-harmonic generation from periodic potentials driven by few-cycle laser pulses. *Phys Rev A*, 2016, 93: 033852
- 144 Wang X Q, Bian X B. Model-potential method for high-order harmonic generation in monolayer graphene. *Phys Rev A*, 2021, 103: 053106
- 145 Yu C, Zhang X, Jiang S, et al. Dependence of high-order-harmonic generation on dipole moment in  $\text{SiO}_2$  crystals. *Phys Rev A*, 2016, 94: 013846
- 146 Qian C, Yu C, Jiang S, et al. Role of shift vector in high-harmonic generation from noncentrosymmetric topological insulators under strong laser

- fields. [Phys Rev X](#), 2022, 12: 021030
- 147 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
- 148 Guan M X, Liu X B, Chen D Q, et al. Optical control of multistage phase transition via phonon coupling in MoTe<sub>2</sub>. [Phys Rev Lett](#), 2022, 128: 015702
- 149 Xu J, Chen D, Meng S. Decoupled ultrafast electronic and structural phase transitions in photoexcited monoclinic VO<sub>2</sub>. [Sci Adv](#), 2022, 8: eadd2392
- 150 Lian C, Zhang S J, Hu S Q, et al. Ultrafast charge ordering by self-amplified exciton-phonon dynamics in TiSe<sub>2</sub>. [Nat Commun](#), 2020, 11: 43
- 151 Nie Z, Wang Y, Chen D, et al. Unraveling hidden charge density wave phases in 1T-TiSe<sub>2</sub>. [Phys Rev Lett](#), 2023, 131: 196401
- 152 Guan M, Chen D, Chen Q, et al. Coherent phonon assisted ultrafast order-parameter reversal and hidden metallic state in Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>. [Phys Rev Lett](#), 2023, 131: 256503
- 153 Wang C, Liu X, Chen Q, et al. Coherent-phonon-driven intervalley scattering and Rabi oscillation in multivalley 2D materials. [Phys Rev Lett](#), 2023, 131: 066401
- 154 Wang H M, Liu X B, Hu S Q, et al. Giant acceleration of polaron transport by ultrafast laser-induced coherent phonons. [Sci Adv](#), 2023, 9: eadg3833
- 155 Liu H W, Liu W H, Suo Z J, et al. Unifying the order and disorder dynamics in photoexcited VO<sub>2</sub>. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2022, 119: e2122534119
- 156 Liu W H, Gu Y X, Wang Z, et al. Origin of immediate damping of coherent oscillations in photoinduced charge-density-wave transition. [Phys Rev Lett](#), 2023, 130: 146901
- 157 Liu W H, Luo J W, Li S S, et al. Microscopic force driving the photoinduced ultrafast phase transition: Time-dependent density functional theory simulations of IrTe<sub>2</sub>. [Phys Rev B](#), 2020, 102: 184308
- 158 Liu W H, Luo J W, Li S S, et al. The seeds and homogeneous nucleation of photoinduced nonthermal melting in semiconductors due to self-amplified local dynamic instability. [Sci Adv](#), 2022, 8: eabn4430
- 159 Lakhota H, Kim H Y, Zhan M, et al. Laser picoscopy of valence electrons in solids. [Nature](#), 2020, 583: 55–59
- 160 Rohlfing M, Louie S G. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. [Phys Rev Lett](#), 1998, 81: 2312–2315
- 161 Attaccalite C, Grüning M, Marini A. Real-time approach to the optical properties of solids and nanostructures: Time-dependent Bethe-Salpeter equation. [Phys Rev B](#), 2011, 84: 245110
- 162 Hu C, Naik M H, Chan Y H, et al. Excitonic interactions and mechanism for ultrafast interlayer photoexcited response in van der Waals heterostructures. [Phys Rev Lett](#), 2023, 131: 236904
- 163 Chen H Y, Sangalli D, Bernardi M. Exciton-phonon interaction and relaxation times from first principles. [Phys Rev Lett](#), 2020, 125: 107401
- 164 Zheng F, Wang L. Multiple k-point nonadiabatic molecular dynamics for ultrafast excitations in periodic systems: The example of photoexcited silicon. [Phys Rev Lett](#), 2023, 131: 156302
- 165 Wang A, Jiang X, Zheng Q, et al. Ultrafast many-body bright-dark exciton transition in anatase TiO<sub>2</sub>. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2023, 120: e2307671120
- 166 Zhang X, Li Z, Lu G. First-principles simulations of exciton diffusion in organic semiconductors. [Phys Rev B](#), 2011, 84: 235208
- 167 Guo H, Zhang X, Lu G. Pseudo-heterostructure and condensation of 1D moiré excitons in twisted phosphorene bilayers. [Sci Adv](#), 2023, 9: eadi5404
- 168 Xie H, Xu X, Wang L, et al. Surface hopping dynamics in periodic solid-state materials with a linear vibronic coupling model. [J Chem Phys](#), 2022, 156: 154116
- 169 Krieger K, Dewhurst J K, Elliott P, et al. Laser-induced demagnetization at ultrashort time scales: Predictions of TDDFT. [J Chem Theor Comput](#), 2015, 11: 4870–4874
- 170 Zhang S, Pei Y, Hu S, et al. Light-induced phonon-mediated magnetization in monolayer MoS<sub>2</sub>. [Chin Phys Lett](#), 2023, 40: 077502
- 171 Chen Z, Wang L W. Role of initial magnetic disorder: A time-dependent *ab initio* study of ultrafast demagnetization mechanisms. [Sci Adv](#), 2019, 5: eaau8000
- 172 Zhou Z, Zheng Z, He J, et al. Ultrafast laser control of antiferromagnetic-ferrimagnetic switching in two-dimensional ferromagnetic semiconductor heterostructures. [Nano Lett](#), 2023, 23: 5688–5695

- 173 Gao Y, Jiang X, Qiu Z, et al. Photoexcitation induced magnetic phase transition and spin dynamics in antiferromagnetic MnPS<sub>3</sub> monolayer. [npj Comput Mater](#), 2023, 9: 107
- 174 Cui G, Thiel W. Generalized trajectory surface-hopping method for internal conversion and intersystem crossing. [J Chem Phys](#), 2014, 141: 124101
- 175 Gao C, Zhang L, Zheng Q, et al. Tuning the lifetime of photoexcited small polarons on rutile TiO<sub>2</sub> surface via molecular adsorption. [J Phys Chem C](#), 2021, 125: 27275–27282
- 176 Lu H, Long R. Photoinduced small hole polarons formation and recombination in all-inorganic perovskite from quantum dynamics simulation. [J Phys Chem Lett](#), 2022, 13: 7532–7540
- 177 Wang Z, Dong J, Wang L. Large-scale surface hopping simulation of charge transport in hexagonal molecular crystals: Role of electronic coupling signs. [J Phys-Condens Matter](#), 2023, 35: 345401

## Excited-state dynamics in condensed matter

ZHENG QiJing<sup>1</sup>, ZHANG LiLi<sup>2</sup>, CHU WeiBin<sup>3</sup>, ZHAO Jin<sup>1\*</sup>,  
MENG Sheng<sup>4\*</sup> & JIANG XiangWei<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

<sup>2</sup> School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

<sup>3</sup> Key Laboratory of Computational Physical Sciences (Fudan University), Ministry of Education, Shanghai 200438, China

<sup>4</sup> Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

<sup>5</sup> Department of Mathematical and Physical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

\*Corresponding authors (ZHAO Jin, email: [zhaojin@ustc.edu.cn](mailto:zhaojin@ustc.edu.cn); MENG Sheng, email: [smeng@iphy.ac.cn](mailto:smeng@iphy.ac.cn); JIANG XiangWei, email: [xwjiang@semi.ac.cn](mailto:xwjiang@semi.ac.cn))

Excited-state dynamics in condensed matter systems plays a crucial role in determining their properties. Understanding and controlling ultrafast dynamics across multiple dimensions—such as time, space, energy, momentum, and spin—has become a key emerging direction in modern condensed matter physics. In recent decades, time-resolved ultrafast laser technology based on pump-probe techniques has advanced significantly. This technology has been integrated with various experimental methods, leading to developments in ultrafast spectroscopy, time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (TR-ARPES), ultrafast scanning tunneling microscopy (STM), ultrafast electron diffraction (UED), and ultrafast X-ray techniques, enabling the study of lattice, electron, and spin dynamics. Meanwhile, to provide a clearer physical picture of ultrafast dynamics, real-time first-principles methods have been developed by combining electronic structure methods with dynamic approaches, allowing the study of multidimensional lattice, electron, and spin behaviors. This article reviews recent progress in the field and discusses its future challenges and opportunities.

**condensed matter, excited state, ultrafast dynamics**

**PACS:** 78.47.da, 71.15.Qe, 78.47.J-, 21.60.De, 42.65.Re

**doi:** [10.1360/SSPMA-2024-0622](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0622)