

基于原子轨道基的实时密度泛函理论: 方法及应用

关梦雪 廉超 孟胜

Real-time time dependent density functional theory with numerical atomic orbital basis set: methodology and applications

Guan Meng-Xue Lian Chao Meng Sheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 120201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180487

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180487>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[聚合物充模过程的基于高阶 Taylor 展开的改进光滑粒子动力学模拟](#)

Simulation of polymer filling process by an improved smoothed particle hydrodynamics method based on higher-order Taylor expansion

物理学报.2016, 65(22): 220202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.220202>

[锂离子电池多尺度数值模型的应用现状及发展前景](#)

Application status and future of multi-scale numerical models for lithium ion battery

物理学报.2015, 64(21): 210202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.210202>

[燃料抛撒成雾及其燃烧爆炸的光滑离散颗粒流体动力学方法数值模拟研究](#)

Numerical simulation of fuel dispersal into cloud and its combustion and explosion with smoothed discrete particle hydrodynamics

物理学报.2015, 64(11): 110202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.110202>

[气粒两相流传热问题的光滑离散颗粒流体动力学方法数值模拟](#)

Numerical simulation of heat transfer in gas-particle two-phase flow with smoothed discrete particle hydrodynamics

物理学报.2014, 63(23): 230206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.230206>

[风沙运动问题的 SPH-FVM 耦合方法数值模拟研究](#)

Simulation of aerolian sand transport with SPH-FVM coupled method

物理学报.2014, 63(13): 130202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.130202>

基于原子轨道基的实时密度泛函理论： 方法及应用*

关梦雪¹⁾ 廉超¹⁾ 孟胜^{1)2)†}

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) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年3月19日收到; 2018年4月17日收到修改稿)

实时密度泛函理论是基于含时 Kohn-Sham 方程, 从实空间实时模拟材料激发态性质的第一性原理计算方法. 本文介绍如何利用基于数值原子轨道基的含时密度泛函理论和软件 TDAP (Time Dependent Ab initio Package), 研究凝聚态物质与光场之间的相互作用. 通过引入电磁场的长度规范和速度规范, 该方法的适用范围从低维结构拓展到固体材料, 且不受微扰论的限制, 实现了对大规模、真实凝聚态体系的动力学性质的精确模拟. 文中以几个有代表性的工作为例, 说明该方法对于研究量子系统中新奇的超快量子动力学现象有着广泛的应用前景.

关键词: 实时密度泛函理论, 量子动力学, 数值原子轨道基, 激发态模拟

PACS: 02.70.-c, 71.15.Ap, 71.15.Qe

DOI: 10.7498/aps.67.20180487

1 引言

实时演化的含时密度泛函理论^[1,2](real-time time dependent density functional theory, rt-TDDFT)中, 电子密度由时间依赖的 Kohn-Sham (time-dependent Kohn-Sham, TDKS) 方程数值积分得到, 可以直接在非微扰的情况下提供电子波函数的时域演化动力学, 结合原子核的运动, 能够直观地给出电子-原子核多体量子体系随时间的演化路径. 因此, rt-TDDFT 已成为计算模拟强场物理、超快物理过程的最有效的工具之一^[3-8].

目前, rt-TDDFT 的应用范围已经从原子分子体系拓展到凝聚态物质中, 其数值实现大多基于平面波^[9]或者实空间网格点方法^[10,11]. 然而, 在以上的两种方法中, 如果要研究能量尺度在 10—100 eV 的高能电子激发, 则需要包含很高能量的平面波基矢或者很密集的网格点才能准确地描述 i 原

子内层电子的运动. 同时, 对于一个有 N_a 个原子的体系, 计算所需的基矢数目高达 $10^3 N_a$ — $10^4 N_a$, 因此无法进行有效的大规模模拟. 这些因素都将显著提高计算成本, 并大大限制了 rt-TDDFT 理论的应用范围.

鉴于上述现状, 我们发展了一套基于数值原子轨道基的 rt-TDDFT 计算方法以及软件 TDAP (Time Dependent Ab initio Package)^[12,13]. 相较于平面波和实空间展开, 用基于数值化局域原子轨道的基矢展开波函数, 要求较少的基数目就可以很好地描述系统的电子态信息, 大幅减小了计算量. 另外, 由于局域轨道只在有限空间分布, 在此空间之外严格为零, 所以对于大体系只有该空间内的原子会有波函数的重叠, 哈密顿量为准线性, 使得我们能够获得计算量随尺寸成线性增长的好处. 利用 TDAP, 能够长时间地模拟大尺寸系统的动力学演化过程, 其计算成本较于平面波和实空间网格点方法大幅降低, 并且能够保持很高的精确性. 与文献

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0300902)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB921001) 和国家自然科学基金 (批准号: 11774396, 11474328) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

中的常规方法^[9-11]相比,其优势具体体现在以下四方面.

1) 数值原子轨道基的使用极大地减小了计算量(计算量级为 $10N_a$),可以快速、准确地模拟周期性体系或者包含很大真空层的超胞.

2) 在每一电子和离子步中,电子密度都将自洽演化并通过平均场理论计算出激发态的实时轨迹,可以给出光激励下的电子和原子核超快动力学的微观图像.

3) 原子核附近的电子状态可以通过原子轨道的线性组合得到有效的处理,因此可以实现对内层电子激发的理论模拟,研究较高能量范围飞秒和亚飞秒时间尺度的电子动力学.

4) 受限于计算效率,传统的rt-TDDFT大多只能在动量空间的单点上计算,无法实现体系的动量分辨.近期我们发展了动量分辨的rt-TDDFT算法,可以用很小的单胞计算固体和表面,从而使计算成本降低了几个数量级.此外,我们还发现体系激发状态在动量空间上的不同区域存在明显差异,表明该方法有利于揭示深入细致的微观机制.

因此,该方法能够在广泛的量子系统中精确、有效地处理各类超快动力学过程,成为解释并预测新奇量子现象的强大工具.本文简单介绍TDAP软件的核心算法,并结合一些实例,介绍软件的主要特色和部分已经实现的功能.

2 计算方法

rt-TDDFT算法的主要框架继承于较早版本的TDAP^[13],基于开源软件包SIESTA^[14,15].图1描述了在给定离子步时对激发态模拟的流程图.与早期版本略有不同的是,本文方法能够进行动量分辨的时间演化,从而能够适用于有限尺寸低维体系和周期性体系.下面均以这种一般性的动量分辨rt-TDDFT算法为例.

2.1 哈密顿量及交迭矩阵

在周期性边界条件下,晶格矢量用 \mathbf{R}_s ($s = 1, 2, 3, \dots$)表示,单胞中的原子 i 的位置为 \mathbf{b}_i .每个原子都有一套数值原子轨道 $\{\xi_{i\alpha}\}$ 与之对应,其中原子态的轨道和角量子数均用 α 表示,用多重径向基函数 ζ 展开^[14].为了简化方程形式,本文使用原子单位 $\hbar = m_e = e = 1$.同时,除非特别说明,只有显式依赖于时间 t 的算符才以 $f(t)$ 的形式标记.

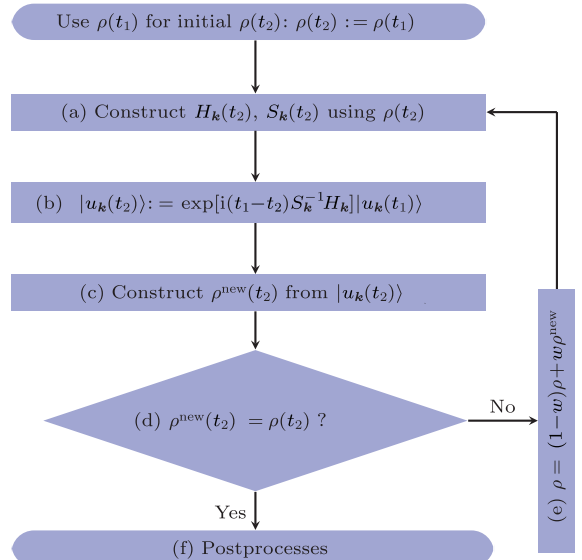


图1 动量分辨的TDDFT算法流程图

Fig. 1. Flowchart of \mathbf{k} -resolved TDDFT algorithm.

在每个 \mathbf{k} 点的交迭矩阵 $\mathbf{S}_\mathbf{k}$ 及哈密顿量 $H_\mathbf{k}$ 用原子轨道基表示为

$$S_{i\alpha,j\beta,\mathbf{k}} = \sum_s e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} \langle \xi_{i\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_s + \mathbf{b}_i) | \xi_{j\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{b}_j) \rangle, \quad (1)$$

$$H_{i\alpha,j\beta,\mathbf{k}} = \sum_s e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} \langle \xi_{i\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_s + \mathbf{b}_i) | \hat{H} | \xi_{j\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{b}_j) \rangle. \quad (2)$$

哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum V_I^{\text{local}}(\mathbf{r}) + \sum V_I^{\text{KB}} + V^{\text{H}}(\mathbf{r}) + V^{\text{XC}}(\mathbf{r}) + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

其中 $\hat{T} = \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2$ 为动能算符; V_I^{local} 及 V_I^{KB} 分别是原子 I 赝势的局域及非局域部分, V^{H} , V^{XC} 及 V^{ext} 分别是Hartree、交换关联及外部电场的势能.目前,我们主要采用绝热局域密度近似或者绝热广义梯度近似作为交换关联泛函.关于 $\langle \xi_{i\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_s + \mathbf{b}_i) | \hat{H} | \xi_{j\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{b}_j) \rangle$ 的详细计算方法已有文献提及^[15],在此不再赘述.

为了模拟光与各种材料之间的相互作用,时间依赖的电场 $\mathbf{E}(t)$ 以两种形式体现在哈密顿量中:长度或者速度规范.在长度规范下,电场 $\mathbf{E}(t)$ 由标量势 V^{ext} 引入:

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}. \quad (4)$$

为了防止哈密顿量的平移对称性被电场 $\mathbf{E}(t)$ 破坏, 可以在空间方向 $\mu \in x, y, z$ 上施加一个锯齿状的电场:

$$E_{\mu}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} E_{\mu}(t), & \varepsilon < x_{\mu} < L_{\mu} - \varepsilon, \\ -E_{\mu}(t)L_{\mu}/2\varepsilon, & -\varepsilon < x_{\mu} < +\varepsilon, \end{cases} \quad (5)$$

其中 L_{μ} 是沿着 μ 方向的原胞长度, 并且 $\varepsilon \rightarrow 0$. 因此需要保证 $\rho(x_{\mu})$ 在 $-\varepsilon < x_{\mu} < +\varepsilon$ 的范围内消失, 否则由于 $-E_{\mu}(t)L_{\mu}/2\varepsilon \rightarrow \infty$, 能量将会发散. 在这种情况下, 系统将会被预先限定在一个沿着方向 μ 存在真空层的超胞中, 这限制了该方法只能在有限尺寸的体系中应用 [7, 16].

为了弥补上述不足, 通过度规变换

$$A = -c \int E dt, \quad E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} \quad (6)$$

可以将 TDKS 方程用速度规范表达, 用于对无限大周期性体系的动力学描述. 此时哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m} \left(\hbar \mathbf{k} - \frac{e}{c} A \right)^2 = \frac{1}{2m} \left(\hbar \mathbf{k} + e \int E dt \right)^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{k}_A)^2, \quad (7)$$

$$\mathbf{k}_A = \frac{e}{\hbar} \int E dt. \quad (8)$$

此外, $\mathbf{E}(t)$ 的波形在这两种情形下均可任意调节. 例如, 可采用高斯波包形式:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi f t + \phi) \times \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (9)$$

其中 f 为激光频率, t_0 为峰值时间, ϕ 为附加相位.

2.2 电子态演化

有了随时间演化的哈密顿量以及交迭矩阵后, 利用 TDKS 方程就可以由上一个时间步的状态数据得到新时刻的波函数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$:

$$|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2)\rangle = \exp[-iS_{\mathbf{k}}^{-1}(t')H_{\mathbf{k}}(t')\Delta t]|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_1)\rangle, \quad (10)$$

其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 是布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$ 的空间周期性部分, 而 $t' \approx (t_1 + t_2)/2$,

$\Delta t = t_2 - t_1$ 为时间的步长. 通常, Δt 是个小量 (< 0.05 fs), 离子位置 \mathbf{b}_i 在 t_1 到 t_2 的时间段内几乎不变, 所以对 $S_{\mathbf{k}}(t)$ 能够保证 $S_{\mathbf{k}}(t') = S_{\mathbf{k}}(t_2)$ 这一假设的合理性. 然而, 由于电子态迅速演化, $H_{\mathbf{k}}(t)$ 在不同时刻有很大差异, 此时有两个选择:

$$H_{\mathbf{k}}(t') = H_{\mathbf{k}}(t_2), \quad (11)$$

$$H_{\mathbf{k}}(t') = \frac{1}{2}H_{\mathbf{k}}(t_2) + \frac{1}{2}H_{\mathbf{k}}(t_1). \quad (12)$$

目前已有文献指出, 哈密顿算符在 0.2—0.5 fs 几乎线性变化, 所以当 $\Delta t < 0.05$ fs 时后者给出的结果更加准确 [17, 18]. 另外, 对于 TDKS 方程, 当采用 ν 表示时, 尽管 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})(t_2)$ 并不显式地依赖其他的 TDKS 轨道 $u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r})(t_1)$ ($n' \neq n$ 或者 $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$), 但是由于 $H_{\mathbf{k}}$ 由电荷密度决定, 为所有被占据轨道的加权求和, 所以能带间的散射已经被考虑 [1].

数值实现上, 可用一阶 Crank-Nicholson 形式展开方程 (10) 中的演化算符 $\exp(-iS_{\mathbf{k}}^{-1}H_{\mathbf{k}}\Delta t)$:

$$|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2)\rangle = \frac{1 - iS_{\mathbf{k}}^{-1}H_{\mathbf{k}}\Delta t/2}{1 + iS_{\mathbf{k}}^{-1}H_{\mathbf{k}}\Delta t/2} |u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_1)\rangle. \quad (13)$$

在技术层面上, 方程 (13) 的计算速度可以通过两方面加速: 首先, 采用 ScaLAPACK 做并行的矩阵求逆以及矩阵乘法; 其次, 为了缩短计算时间, $S_{\mathbf{k}}^{-1}$ 的数值只在离子位置 \mathbf{b}_i 改变时才进行更新, 所以, 当离子位置固定时, 只在第一个离子步计算 $S_{\mathbf{k}}^{-1}$.

2.3 电荷密度以及自洽计算

电荷密度矩阵 $\rho_{i\alpha, j\beta}(t_2)$ 可通过方程 (10) 计算出的 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2)$ 得到:

$$\rho_{i\alpha, j\beta}(t_2) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} q_{n, \mathbf{k}} c_{n, i\alpha, \mathbf{k}}(t_2) c_{n, j\beta, \mathbf{k}}(t_2), \quad (14)$$

其中, $q_{n, \mathbf{k}}$ 为第 n 个能带在动量空间 \mathbf{k} 点的占据数; $c_{n, j\beta, \mathbf{k}}(t_2)$ 为数值原子轨道基中各个基矢对 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2)$ 的贡献,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2) = \sum_{j\beta} c_{n, j\beta, \mathbf{k}}(t_2) \xi_{j\beta}(\mathbf{r}). \quad (15)$$

在波函数演化过程中, 采用电子密度自洽演化能够显著地提高计算结果的稳定性 [19]. 以电荷密度差作收敛判定标准为例, 当

$$\max\{|\rho_{i\alpha,j\beta}^{\text{new}} - \rho_{i\alpha,j\beta}|\} < \eta, \quad (16)$$

且 $\eta \approx 10^{-4}$ 时可认为达到收敛标准. 若未达到, 则需要使用密度矩阵的线性组合来生成下一个循环的输入量 ρ_{next} :

$$\rho = (1 - w)\rho + w\rho_{\text{new}}, \quad (17)$$

其中 ρ , ρ_{new} 分别为输入、输出的密度矩阵; w 为混合比例, 通常为 0.1—0.5. 值得指出的是, TDAP 与 SIESTA 软件开发的所有收敛测试标准都兼容.

2.4 数据处理

有效数据的提取将在自洽过程结束后进行, 其中包括对总能量、Hellmann-Feynman 力等物理量的计算. 本文只介绍部分独特的分析方法.

首先, 本文方法可以计算不同能态之间跃迁的概率 [20]:

$$P_{nn'\mathbf{k}} = |C_{nn'\mathbf{k}}|^2 = |\langle v_{n\mathbf{k}} | S_{\mathbf{k}} | u_{n'\mathbf{k}} \rangle|^2, \quad (18)$$

其中 $v_{n\mathbf{k}}$ 为绝热基矢,

$$H_{\mathbf{k}} | v_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = E_{n\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}} | v_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (19)$$

绝热态 $n\mathbf{k}$ 上的电子占据数 $q_{n\mathbf{k}}$ 由 TDKS 轨道上的投影得到:

$$q_{n\mathbf{k}} = \sum_{n' \in n_{\mathbf{k}, \text{occ}}} q_{n'\mathbf{k}} P_{nn'\mathbf{k}}, \quad (20)$$

其中 $n_{\mathbf{k}, \text{occ}}$ 为在 \mathbf{k} 点的占据态.

其次, 对于不同种类的模拟体系采用不同的响应函数, 代表系统对外界刺激 (比如光场) 的响应. 对于有限大小的结构, 在有真空层的方向计算与时间相关的电偶极矩:

$$\mathbf{D} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}, \quad (21)$$

其中 $\rho(\mathbf{r})$ 为电荷密度. 然而, 对于具有周期性的体系, 偶极矩的定义失效, 此时, 则采用含时的微观电流作为响应函数:

$$\mathbf{j} = -i \frac{e\hbar}{m} \sum_n \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla | u_{n\mathbf{k}} \rangle - \langle u_{n\mathbf{k}}^* | \nabla | u_{n\mathbf{k}}^* \rangle. \quad (22)$$

3 计算实例

目前, 我们已将基于原子轨道基的 rt-TDDFT 方法应用到一些典型系统的超快动力学研究中. 研究重点在于低维体系中电子-光子、声子-光子及电子-声子的相互作用. 下面给出应用 TDAP 计算的

几个具体例子, 包括石墨烯纳米带的光吸收性质、超快激光诱导的硅晶体非热熔化、MoS₂/WS₂ 界面间的电荷传输以及双色光调制下的高次谐波产生.

3.1 石墨烯纳米带的光吸收谱及电子动力学模拟

首先介绍如何利用 rt-TDDFT 方法计算椅式石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbons, AGNRs) 的光吸收, 并根据动量分辨的优势监控其激发细节. 对于 AGNRs [21,22], 由于纳米带平面存在真空层, 所以可以采用光场的长度规范. 同时, 沿着 $\mu \in (x, y, z)$ 方向的光吸收强度可定义为介电函数的虚部:

$$S_{\mu}(\omega) = \text{Im}\{\alpha_{\mu,\mu}(\omega)\}, \quad (23)$$

其中 $\alpha_{\mu,v}$ 代表在频域偶极矩 $P_{\mu}(\omega)$ 对电场 $E_v(\omega)$ 的响应,

$$P_{\mu}(\omega) = \alpha_{\mu,v}(\omega) E_v(\omega). \quad (24)$$

在 rt-TDDFT 的计算中, 首先向体系施加电场来获得偶极矩在时域上的变化, 然后进行傅里叶变换:

$$\alpha_{\mu,v}(\omega) = \frac{\int P_{\mu}(t) \exp(i\omega t) dt}{\int E_v(t) \exp(i\omega t) dt}, \quad (25)$$

其中 $E_v(t)$ 可选作单位阶跃函数,

$$E_v^{\theta}(t) = E_v^0 [1 - \theta(t)] = \begin{cases} E_v^0(t), & t \leq 0, \\ 0, & t > 0. \end{cases} \quad (26)$$

如图 2(a) 所示, $E_v(t)$ 沿着纳米带的宽度方向. 图 2(b) 显示了不同宽度纳米带从红外到紫外光波段 (1—7 eV) 的吸收光谱. 我们观察到在不同的能量范围内存在两种不同的激发模式, 其峰值分别位于可见光波段 (1—4 eV) 以及紫外波段 (6—7 eV). 随着纳米带宽度的增加, 这两种模式都有明显的红移和收敛趋势, 这与已有的实验事实高度一致 [23,24]. 对于紫外波段的激发模式, 单调的红移 (随着宽度从 6.064 Å 增加到 60.36 Å, 峰值由 6.7 eV 红移至 5.6 eV) 可以外推到单层石墨烯的 π - π 跃迁 (红色虚线) [25,26], 这说明了该演变对应于一维纳米带向二维石墨烯能带结构的转变. 这与使用 GW 准粒子近似但是不考虑激子效应计算石墨烯光吸收谱得到的结果相符合 [25], 表明 rt-TDDFT 方法具有很高的精确性.

另一方面, 对于可见光区域的激发模式, 当纳米带的宽度达到无穷大时, 尖锐的吸收峰将扩展为一个平滑等高的吸收区域, 对应于单层石墨烯 2.3% 的吸收平台区 [27]. 同时, 以上现象在电场强度变化时仍保持不变, 说明了两种激发模式的普遍性.

为了得到更细致的动力学信息, 借助 TDAP 对动量的分辨能力, 图 3 展示了宽度为 6.064 Å 的纳米带的不同吸收模式在激发过程中, 能带上不同 k 点的电子占据情况. 对于可见光模式, 电子激发主要集中在个别独立的 k 点上. 相比之下, 高能吸收模式中, 电子的激发趋向于集体性质的 k 点分布.

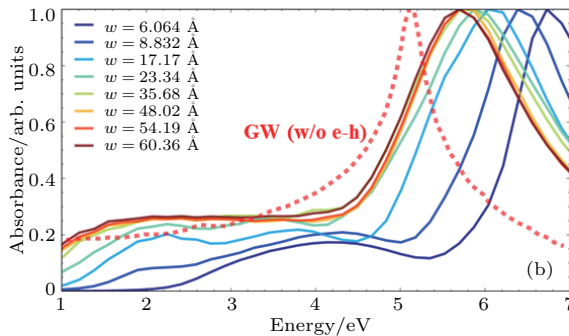
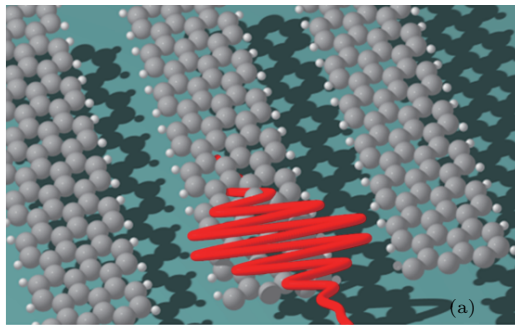


图2 (a) 光场沿着宽度方向激发椅型纳米带; (b) 不同宽度纳米带的光吸收谱

Fig. 2. (a) Schematic showing AGNRs under an external electric field polarized long the ribbon width; (b) optical absorption spectra of AGNRs with different sizes.

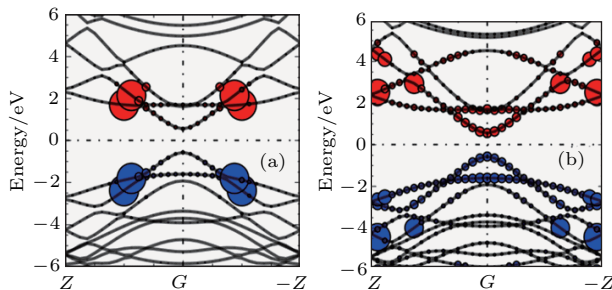


图3 两种激发模式下的电子占据 (a) 可见光区; (b) 紫外光区

Fig. 3. Snapshot of electron population distribution of two modes: (a) Visible light (3.9 eV); (b) ultraviolet (6.73 eV) excitation.

因此, 可见光吸收模式有着个体激发的特征, 而高能模式则包含更多集体激发的特点.

3.2 超快激光诱导的单晶硅的非热熔化

激光激发能够产生诸多超快现象以及新的物质凝聚态 [28]. 在皮秒时间尺度下, 光激励导致的熔化过程已经在很多半导体 [29–31] 和二维材料 [32,33] 中被观察到. 然而, 超快熔化的原子机制仍然处于争议之中. 由此, 我们模拟了在实验条件下硅的激光熔化 [33,34]. 基于含时密度泛函以及分子动力学相结合的模拟结果表明, 在没有激光时, 由于热扰动, 晶格温度在 300 K 左右振荡. 我们用激发到导带上电子的百分比 η 来代表激光强度, 光场持续时间为 25 fs. 图 4(a) 和图 4(b) 显示了在 $\eta = 10.16\%$ 以及 $\eta = 0\%$ 两种情况下由激光诱导的结构差异. 图 4(b) 展现的结构畸变显然由光诱导并显示出熔化的特征. 图 4(c)–(f) 为在光场结束后, Si—Si 键的径向分布函数在 $t = 25, 50, 100, 300$ fs 不同时刻的分布. 可以看出第一个峰值逐渐向右移动, 这意味着最近邻距离的增加; 同时所有的峰均变得更宽, 表征晶体结构正在被破坏.

为了进行更定量的描述, 我们采用 Lindemann 熔化标准 (Lindemann criterion): 当硅原子平均平方位移的根 $\langle u^2(t) \rangle^{1/2}$ (root mean square displacement, RMSD) 大于临界点 $R_c = 0.35$ Å 时则认为熔化发生 [35]. 从图 5(a) 可以看出: 在没有激光 ($\eta = 0\%$) 时, RMSD 的极大值仅为 R_c 的一半; 然而, 当激光的强度为 $\eta = 10.16\%$ 时, RMSD 在 100 fs 内就到达 R_c 并且持续增大, 显示出很明显的熔化行为. 另一方面, RMSD 与衍射强度 $I(t)$ 通过 Debye-Waller 方程相关联:

$$I(t) = \exp[-Q^2 \langle u^2(t) \rangle / 3], \quad (27)$$

其中, Q 为被探测晶体平面的倒易晶格矢量; $\langle u^2(t) \rangle$ 为平均平方位移, 即为 RMSD 的平方. 在图 5(b) 中, 我们模拟 (220) 晶面的 $I_{\eta=10.16\%}(t)$ 以及 $I_{\eta=0\%}(t)$, 同时将已有实验数据列出作为比较. 可以看出, 模拟结果和实验数据的特征基本一致: $I_{\eta \sim 11\%}(t)$ 的数值在硅熔化后降低至 0.2, 然而 $I_{\eta \sim 0\%}(t)$ 只在 0.95 附近振荡. 由于在整个模拟过程中晶格的温度远远小于热熔化温度 (图 5(c)), 说明该过程为激光诱导的非热熔化. 非热熔化可以归因于电子从成键态到反键态之间的转移, 导致随后熔化势垒的降低.

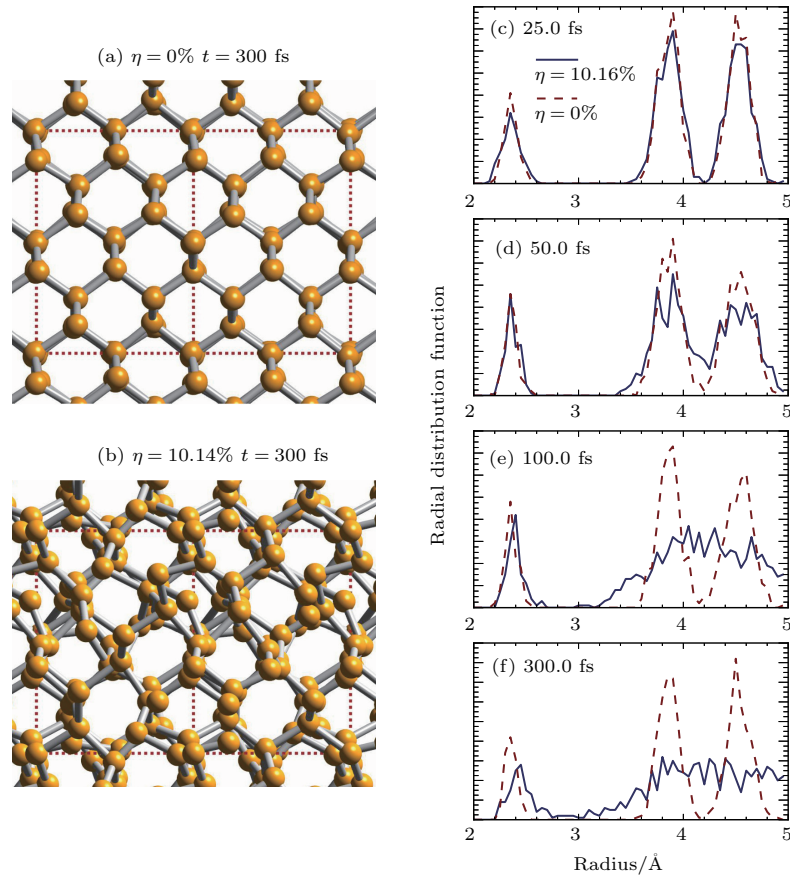


图4 硅的非热熔化^[34] (a), (b) 不同光场强度下原子结构的变化; (c)—(f) 径向分布函数的时间演化
 Fig. 4. Nonthermal melting of silicon^[34]: (a), (b) The atomic structures during laser melting; (c)–(f) time evolution of radial distribution function under two laser intensity η .

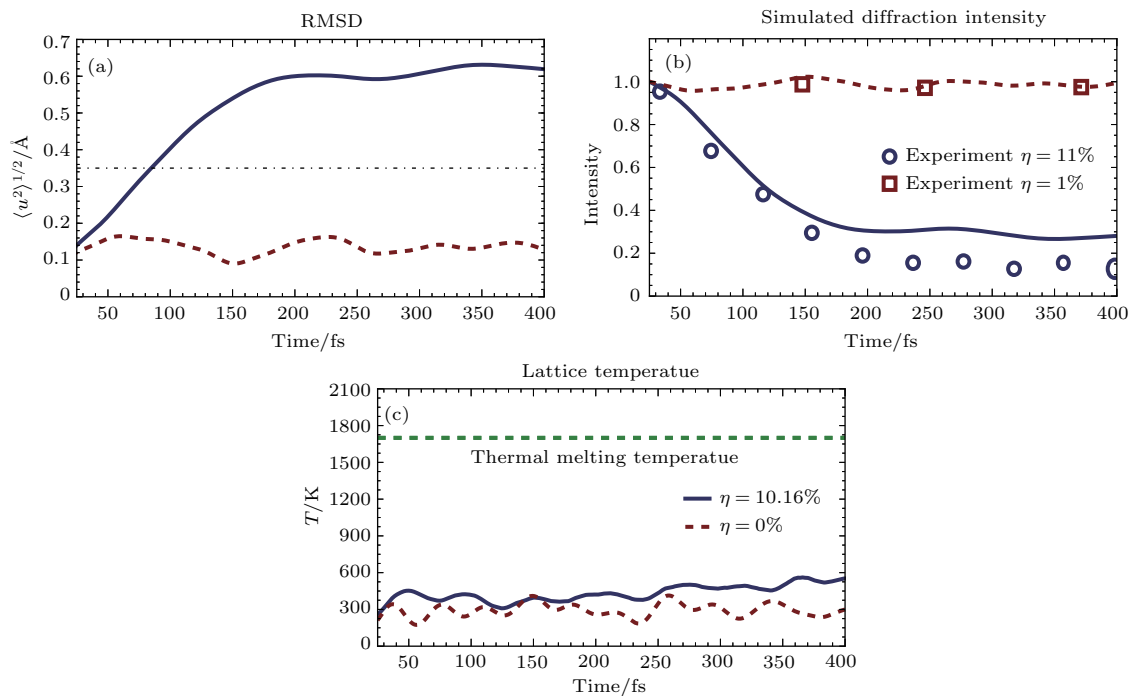


图5 (a) RMSD 随时间的变化; (b) 硅 (220) 晶面衍射强度随时间的变化; (c) 晶体的温度变化^[34]
 Fig. 5. (a) RMSD as a function of time; (b) simulated and experimental electron diffraction intensity of (220) reflection as a function of time; (c) time evolution of ionic temperature^[34].

3.3 MoS₂/WS₂ 界面间的电荷传输

激光诱导的层间超快的电荷传输在决定电荷分离的速度和效率方面起着非常重要的作用, 为光电器件的应用提供了新的平台 [36,37]. 如图 6 (a) 所示, 以 MoS₂/WS₂ 双层体系为例, 展示该方法如何被用来监控这种范德瓦耳斯异质结构的电子动力学 [38]. 通过选择光子的能量恰好等于 MoS₂ 的带隙大小, 电子将从特定的态上激发并在 MoS₂ 留下空穴, 随后空穴会进一步传递到 WS₂. 通过同时求解 TDKS 方程以及离子的运动, 可以得到界面间电子的动力学演化. 结果表明, 通过施加扭转、平移、改变层间距等结构调制方法, 能够非常有效地调节电荷传输的动力学过程. 在图 6 (b) 和图 6 (c) 中, AB₁-2H 与 AA₁-3R 均是 MoS₂/WS₂ 双层体系的稳定结构, 且层间距离相同 (6.3 Å), 但

两层间旋转 180° [39]. 统计受光场激发后 WS₂ 轨道空穴 (电子) 密度的时间演化 χ , 并用指数函数 $\chi = a + b \times \exp(-t/\tau)$ 拟合 [40], 其中 τ 为电荷传输的寿命. 如图 6 (b) 和图 6 (c) 所示, τ_{AB_1} 及 τ_{AA_1} 分别在 100 fs 及 1000 fs 的时间尺度. 进一步的分析表明, 层间的电荷转移只与某些特定层间态之间的耦合相关, 在该情形下, 为布里渊区的 K 点的 $|-2\rangle$ 及 $|-1\rangle$ 态. 用偶极跃迁矩阵元 $M = \langle -2|\hat{Z}|-1\rangle$ 来衡量这两个态之间的耦合强度, 其中 \hat{Z} 为沿着垂直 MX_2 平面方向的位置算符. 发现 $M_{AB_1} \gg M_{AA_1}$ 且 $1/\tau$ 指数依赖于 M . 根据以上发现就能够从微观机制上理解两种结构间电荷传输动力学过程的差异, 并且为控制电荷传输的量子动力学过程提供了新的途径, 从而促进二维异质结构在新奇光电器件中的应用.

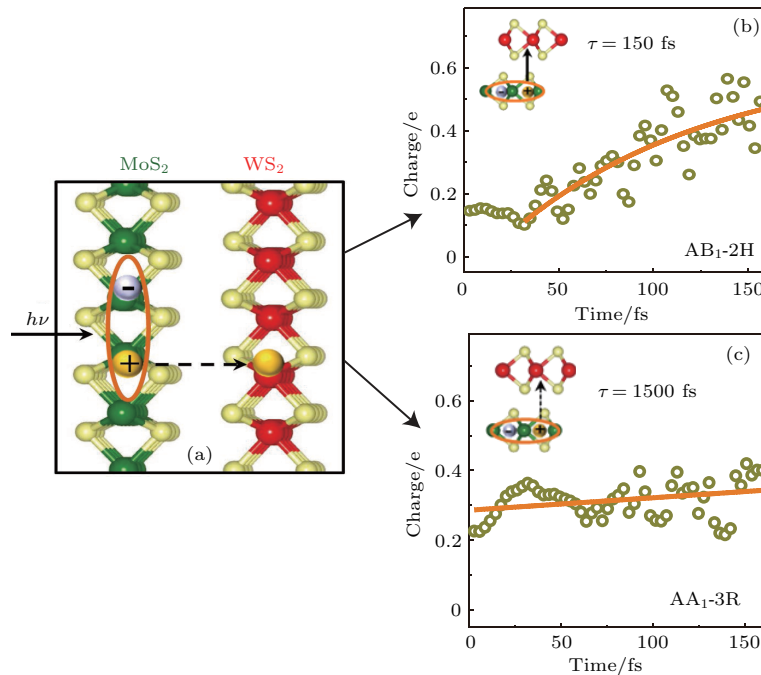


图 6 MoS₂/WS₂ 双层之间的超快电荷传输 [38] (a) MoS₂/WS₂ 双层结构的侧视图; (b), (c) 两种 MoS₂/WS₂ 结构下电荷传输过程, 内插图为对应的原子结构

Fig. 6. Ultrafast charge transfer in MoS₂/WS₂ bilayer [38]: (a) Side view of MoS₂/WS₂ bilayer; (b), (c) hole transfer dynamics for MoS₂/WS₂ in two stacking modes, the insets show the schematic atomic structure.

3.4 双色光调制的高次谐波产生

强激光辐照下, 固体能够产生高度非线性的电子和光学行为. 在非线性光学中, 一个最基本和重要的方面即是在凝聚态系统中的高次谐波产生 (high harmonic generation, HHG) [41-44]. 通过 HHG 可以重构电子运动的微观图像并产生更高能

的超短脉冲. 然而, HHG 的应用却一直受限于其较低的产率, 所以如何提高脉冲的强度已成为当今超快科学领域中非常重要的课题.

如图 7 (a), 采用双色光来调控单层 MoS₂ 中电子的动力学过程. 光与 MoS₂ 之间的相互作用通过求解速度规范下的 TDKS 方程 (方程 (6)) 得到. 双色激光场表示为高斯波包包络的正弦函数:

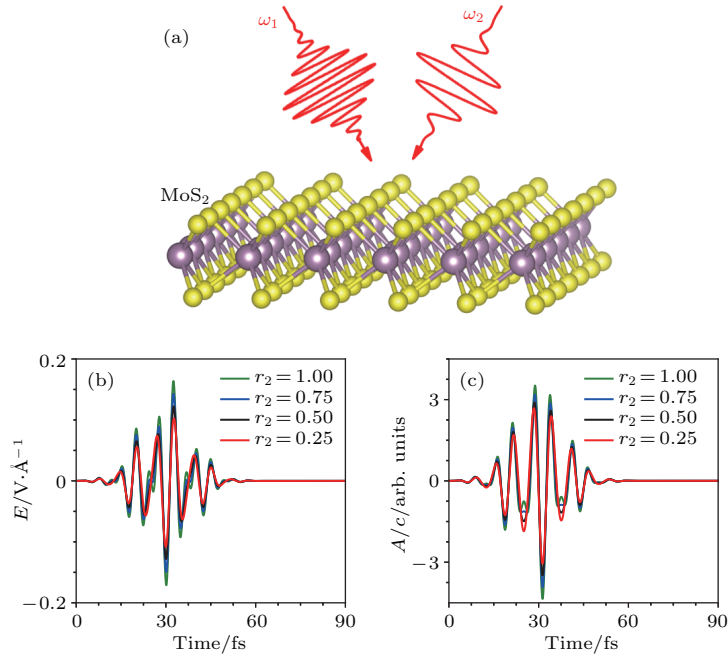

 图7 (a) 模拟体系示意图; (b) 不同 r_2 下的电场波形和 (c) 矢势波形

 Fig. 7. (a) Schematic showing high harmonic generation in monolayer MoS₂ under two-color fields; (b) the electric field and (c) the vector potential of four representative laser pulses with various r_2 .

$$E(t) = [E_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + E_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2)] \times \exp[-(t - t_0)^2 / 2\sigma^2], \quad (28)$$

其中, E_i , φ_i 及 ω_i ($i = 1, 2$) 为两束光的电场峰值大小、相位及频率; 两者之间的相对强度比用 r_2 表示, $r_2 = E_2/E_1$. 在我们的模拟中, 激光的极化方向沿着 MoS₂ 的 zigzag 方向并且设定 $E_1 = 0.07 \text{ V/\AA}$, $\omega_1 = 1/3E_{\text{gap}}$, $\omega_2 = 1/2E_{\text{gap}}$ ($E_g = 1.94 \text{ eV}$), $\varphi_i = 0$, 脉冲峰值时间 $t_0 = 30 \text{ fs}$, 半高宽 $\sigma = 8.5 \text{ fs}$. 在图 7(b) 和图 7(c) 给出了不同 r_2 下的激光波形.

图 8 所示的 HHG 谱可以通过方程 (7) 及 (22)

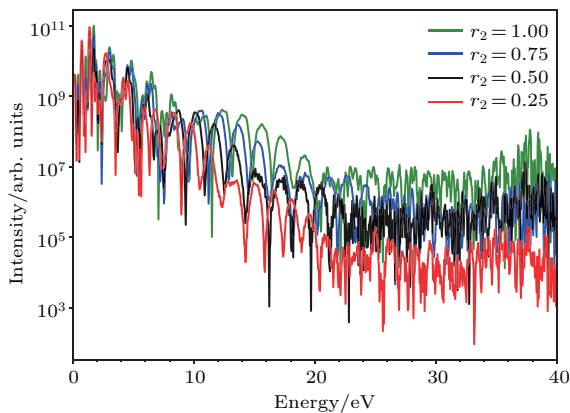

 图8 不同 r_2 下的高次谐波产生谱

 Fig. 8. HHG spectra under two-color fields with different relative intensity ratio r_2 between two laser pulses.

计算出的电流 $J(t)$ 做傅里叶变换得到:

$$I(\omega) = \left| \int_0^T \omega^2 J(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2. \quad (29)$$

可以很明显地看出, 通过简单的控制第二束光的强度, 在适当的双色场中, 高阶谐波的强度在 $E > 10 \text{ eV}$ 的能量范围内可以提高 10—100 倍. 与此对比, 输入光的总强度在峰值处的变化仅为 40% (0.0525 V/\AA). 同时, 平台区的截断能也得到了扩展, 提供了生成孤立的阿秒脉冲的可能^[45,46]. 以上现象归因于第二束激光脉冲的参与可以获得更大的矢势.

4 结 论

本文介绍了一种自主发展的基于数值原子轨道基的 rt-TDDFT 模拟方法, 用于对凝聚物质激发态的动力学过程进行大规模、精确的模拟. 电磁场的长度和速度规范的有效使用, 保证了该方法在处理固体、界面以及二维材料中各类超快过程时的灵活性和可靠性. 作为实例, 把该方法应用于几个典型的体系, 如石墨烯纳米带的光吸收性质、单晶硅的非热熔化、MoS₂/WS₂ 界面间的电荷传输、双色光调制的高次谐波产生等, 它们均代表着超快光学领域中的研究热点. 通过模拟可以得到与实验事实

和其他高精度计算方法高度一致的结果,并且能从微观电子结构的角度解释其工作机理. 我们希望该方法可以扩展到更广阔的研究领域,成为物理学家、化学家和材料学家研究工作中的有效工具.

参考文献

- [1] Runge E, Gross E K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [2] Ullrich C A 2011 *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts And Applications* (Oxford: Oxford University Press)
- [3] Sato S, Yabana K, Shinohara Y, Otake T, Lee K M, Bertsch G 2015 *Phys. Rev. B* **92** 205413
- [4] Takimoto Y, Vila F, Rehr J 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 154114
- [5] Sánchez-Portal D, Hernandez E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235415
- [6] Lopata K, Govind N 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 1344
- [7] Yabana K, Sugiyama T, Shinohara Y, Otake T, Bertsch G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045134
- [8] Castro A, Werschnik J, Gross E K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 153603
- [9] Yost D C, Yao Y, Kanai Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 115134
- [10] Andrade X, Strubbe D, de Giovannini U, Larsen A H, Oliveira M J, Alberdi-Rodriguez J, Varas A, Theophilou I, Helbig N, Verstraete M J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 31371
- [11] Sato S A, Yabana K 2014 *J. Adv. Simulat. Sci. Eng.* **1** 98
- [12] Meng S, Kaxiras E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 054110
- [13] Ma W, Zhang J, Yan L, Jiao Y, Gao Y, Meng S 2016 *Comp. Mater. Sci.* **112** 478
- [14] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Garcia A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2745
- [15] Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441
- [16] Yabana K, Nakatsukasa T, Iwata J I, Bertsch G 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 1121
- [17] Wang Z, Li S S, Wang L W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 063004
- [18] Ren J, Vukmirović N, Wang L W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205117
- [19] Ren J, Kaxiras E, Meng S 2010 *Mol. Phys.* **108** 1829
- [20] Rohringer N, Peter S, Burgdörfer J 2006 *Phys. Rev. A* **74** 042512
- [21] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [22] Yang L, Park C H, Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 186801
- [23] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P, Xia F 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 330
- [24] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M, Hao Z, Bechtel H A, Liang X, Zettl A, Shen Y R 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 630
- [25] Yang L, Deslippe J, Park C H, Cohen M L, Louie S G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 186802
- [26] Trevisanutto P E, Holzmann M, Côté M, Olevano V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 121405
- [27] Gomez C V, Pisarra M, Gravina M, Pitarke J M, Sindona A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 116801
- [28] Ostrikov K K, Beg F, Ng A 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 011001
- [29] Shank C, Yen R, Hirlimann C 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 454
- [30] Harb M, Ernstorfer R, Hebeisen C T, Sciaini G, Peng W, Dartigalongue T, Eriksson M A, Lagally M G, Kruglik S G, Miller R D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 155504
- [31] Sokolowski-Tinten K, Blome C, Dietrich C, Tarasevitch A, von Hoegen M H, von der Linde D, Cavalleri A, Squier J, Kammler M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 225701
- [32] Porer M, Leierseder U, Ménard J M, Dachraoui H, Mouchliadis L, Perakis I, Heinzmann U, Demsar J, Rossnagel K, Huber R 2014 *Nat. Mater.* **13** 857
- [33] Hellmann S, Beye M, Sohr C, Rohwer T, Sorgenfrei F, Redlin H, Kalläne M, Marczyński-Bühlow M, Hennies F, Bauer M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 187401
- [34] Lian C, Zhang S, Meng S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 184310
- [35] Zijlstra E S, Kalitsov A, Zier T, Garcia M E 2013 *Phys. Rev. X* **3** 011005
- [36] Falke S M, Rozzi C A, Brida D, Maiuri M, Amato M, Sommer E, de Sio A, Rubio A, Cerullo G, Molinari E 2014 *Science* **344** 1001
- [37] Rozzi C A, Falke S M, Spallanzani N, Rubio A, Molinari E, Brida D, Maiuri M, Cerullo G, Schramm H, Christoffers J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1602
- [38] Zhang J, Hong H, Lian C, Ma W, Xu X, Zhou X, Fu H, Liu K, Meng S 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700086
- [39] van der Zande A M, Kunstmann J, Chernikov A, Chenet D A, You Y, Zhang X, Huang P Y, Berkelbach T C, Wang L, Zhang F 2014 *Nano Lett.* **14** 3869
- [40] Long R, Prezhdo O V 2016 *Nano Lett.* **16** 1996
- [41] Ndabashimiye G, Ghimire S, Wu M, Browne D A, Schafer K J, Gaarde M B, Reis D A 2016 *Nature* **534** 520
- [42] Luu T T, Garg M, Kruchinin S Y, Moulet A, Hassan M T, Goulielmakis E 2015 *Nature* **521** 498
- [43] Vampa G, Hammond T J, Thire N, Schmidt B E, Legare F, McDonald C R, Brabec T, Corkum P B 2015 *Nature* **522** 462
- [44] Liu H, Li Y, You Y S, Ghimire S, Heinz T F, Reis D A 2016 *Nat. Phys.* **13** 262
- [45] Li J B, Zhang X, Yue S J, Wu H M, Hu B T, Du H C 2017 *Opt. Express* **25** 18603
- [46] Shiner A D, Trallero-Herrero C, Kajumba N, Bandulet H C, Comtois D, Legare F, Giguere M, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 073902

Real-time time dependent density functional theory with numerical atomic orbital basis set: methodology and applications*

Guan Meng-Xue¹⁾ Lian Chao¹⁾ Meng Sheng^{1)2)†}

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

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

(Received 19 March 2018; revised manuscript received 17 April 2018)

Abstract

Real-time time dependent density functional theory (rt-TDDFT) approach directly provides the time domain evolution of electronic wave functions together with ionic movements, presenting a versatile way of real time tracking ultrafast dynamics and phenomena either in perturbative regime or in non-perturbative regime. Thus, rt-TDDFT is a unique *ab initio* quantum method applicable for the exploration of strong field physics that is beyond the linear response theory. Numerical implementations of the rt-TDDFT based on planewaves and real-space grids have been demonstrated in recent years. However, the above two methods are suitable for the efficient treatment of low energy excitation on the scale of a few electron volts in a small size system. In this paper, we present a state-of-the-art real-time TDDFT approach as implemented in the time dependent *ab initio* package (TDAP). By employing atomic orbital basis sets, which are small in size and fast in performance, we are able to simulate a large-size system for long electronic propagation time with less computational cost while maintaining relatively high accuracy. The length and velocity-gauge of electromagnetic field are both implemented, showing the flexibility and credibility in applying our methods to various laser induced phenomena in diverse systems including solids, interfaces and two-dimensional materials. Furthermore, recently developed \mathbf{k} -resolved algorithm ensures the possibility of handling the problems with a unit cell approach, which significantly reduces the formidable computational costs of traditional rt-TDDFT simulations. Detailed flow and implementation of this method are discussed in this paper, and several quintessential examples for applications are introduced. First, we use the present method to calculate the photoabsorption properties of armchair graphene nanoribbons and monitor the excitation details with momentum resolution. Then, we simulate laser melting of silicon, which captures the most important features of nonthermal melting observed in experiment, and further reveals that it can be attributed to drastic laser-induced change in bonding electron density and subsequent decrease in the melting barrier. After that, a model MoS₂/WS₂ bilayer system is used as an example to show how our method can be used to monitor the electronic dynamics in such a van der Waals heterostructure. Finally, we show the possibility of controlling the electron dynamic process to enhance high harmonic generation intensity and generate isolated attosecond pulse in monolayer MoS₂ via two-color field. Most of the above examples present new ideas in their respective areas and demonstrate that our method has a great potential application in studying interesting ultrafast dynamics phenomena in a wide range of quantum systems.

Keywords: real-time time dependent density functional theory, quantum dynamics, numerical atomic basis, excited-state simulation

PACS: 02.70.-c, 71.15.Ap, 71.15.Qe

DOI: 10.7498/aps.67.20180487

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0300902), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921001), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774396, 11474328).

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