

绝热表象下非绝热分子动力学方法*

孙震^{1)2)†} 吕项¹⁾ 李盛¹⁾²⁾ 安忠^{3)‡}

1) (浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 金华 321004)

2) (浙江光电子研究院, 金华 321004)

3) (河北师范大学物理学院, 石家庄 050024)

(2024年3月21日收到; 2024年5月13日收到修改稿)

基于 SSH (Su-Schriffer-Heeger) 哈密顿的非绝热分子动力学方法广泛应用于模拟有机共轭聚合物中光激发过程和极化子运动. 目前, 该方法中电子波函数的演化是在透热表象中进行的, 本文对该方法进行扩展, 让电子波函数的演化在绝热表象下进行, 给出了详细的公式推导过程. 分别利用新、旧方法模拟了一条共轭聚合物链中光激发动力学过程, 两种方法得到的数值计算结果相符. 新方法可以加深对非绝热分子动力学方法的理解, 提供激发态弛豫过程中不同分子轨道之间非绝热耦合强度等重要信息.

关键词: 非绝热分子动力学, 绝热表象, 共轭聚合物, Su-Schriffer-Heeger 模型**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.73.20240401

1 引言

非绝热分子动力学方法近些年得到了飞速发展, 广泛应用于研究有机半导体分子和生物大分子的激发态弛豫、电荷输运和激子转移等过程. 例如, Stafström^[1] 发展了基于 SSH (Su-Schriffer-Heeger) 哈密顿的非绝热分子动力学方法, 研究有机共轭聚合物中极化子运动问题; Wang 等^[2] 发展了超大尺度体系的非绝热分子动力学方法, 研究有机分子晶体、量子点等超大尺度体系的电荷输运问题; 郑镇法等^[3] 开发了非绝热分子动力学方法的 Hefei-NAMD 软件包, 研究凝聚态体系中载流子和激子的运动问题; Sun^[4-7] 研究了非绝热分子动力学中广义 Hellmann-Feynman 定理、反冲项 (recoil term) 和非绝热耗散 (dis-adiabatic dispersion) 等问题, 夯实了非绝热分子动力学的理论基础. 迄今为止,

非绝热分子动力学方法还在不断发展和完善.

非绝热分子动力学方法可分为量子-经典混合方法和全量子方法: 量子-经典混合方法中, 电子的运动用量子力学处理, 原子核的运动用经典牛顿力学处理; 全量子方法则全部用量子力学处理电子和原子核的运动^[8]. 体系演化过程中, 由于原子核的运动导致电子波函数之间发生强烈耦合, 系统在不同的电子态之间发生跃迁. 根据算法不同, 量子-经典混合方法又可分为 Ehrenfest 方法和面跳跃 (surface hopping) 方法^[9]. Ehrenfest 方法中, 电子波函数一般从某一量子本征态出发, 逐渐演化为不同量子本征态的混合态, 此时认为体系在由此混合态确定的平均势能面上演化, 核的受力由平均势能面确定, 因此也称为平均场方法. 面跳跃方法中, 体系始终处于某一量子本征态对应的势能面上演化, 核的受力由该势能面决定, 但体系可以在不同的势能面之间跳跃, 在各个势能面之间跃迁的概率

* 浙江省自然科学基金 (批准号: LY19A040007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhensun@zjnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zan@hebtu.edu.cn

由不同量子本征态之间的非绝热耦合强度和含时薛定谔方程决定. 本文限于讨论 Ehrenfest 方法.

模拟有机共轭聚合物中极化子运动和聚合物的光激发过程, 大多采用基于 SSH 模型或 SSH+Hubbard 模型的非绝热分子动力学方法结合单电子近似^[10-18], 这是由于有机共轭聚合物材料涉及的分子体系都比较大, 一般有几百甚至几千个原子, 物理模型结合单电子近似可以大大降低计算量. 单电子近似下, 体系的电子波函数用分子轨道描述, 电子波函数的演化是通过每一条分子轨道单独进行. 第 i 个分子轨道波函数可以在格点表象下展开, 即 $\psi_i(r, t) = \sum_n C_{ni}(t)\varphi_n(r)$, 其中 $\{\varphi_n(r)\}$ 为格点原子波函数, 近似构成正交、归一且完备系. 格点原子波函数不是体系的本征态, 且不随时间变化, 因此体系演化过程中非绝热耦合项 $\langle \varphi_m(r) | \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(r) \rangle = 0$. 可以看出, 格点表象其实是一种透热表象. 另外, 第 i 个分子轨道波函数也可以在绝热表象下展开, 即 $\psi_i(r, t) = \sum_k a_{ki}(t)\phi_k(r)$, 其中 $\{\phi_k(r)\}$ 为体系哈密顿的瞬时本征波函数, 构成严格的正交、归一且完备系. 由于原子核的运动, 体系哈密顿的本征函数将随时间变化, 即非绝热耦合项 $\langle \phi_i(r) | \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(r) \rangle \neq 0$.

当前, 在基于 SSH 或 SSH+Hubbard 模型的非绝热分子动力学方法中, 研究者们采用的都是透热表象下非绝热分子动力学方法, 尚未见绝热表象下非绝热分子动力学方法. 然而, 绝热表象下的非绝热分子动力学方法能直接提供不同分子轨道之间非绝热耦合强度等重要信息, 对我们理解电子在实空间和能量空间的转移非常重要. 另外, 表象选择对模拟结果有多大影响也是一个有趣的问题. 本文旨在发展绝热表象下基于 SSH 模型的非绝热分子动力学方法, 加深和拓展对该方法的理解和应用.

2 模型和计算方法

在本节开始之前, 为利于清楚表达公式含义, 约定 m, n, \dots 表示分子中原子核部分 (也称为格点) 指标, i, j, k, \dots 表示分子轨道指标.

2.1 SSH 哈密顿和绝热表象下的非绝热分子动力学方法

考虑一条顺式聚乙炔链, 采用 SSH 哈密顿描

述该顺式聚乙炔分子模型^[19]:

$$H = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] \times (c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + c_{n,s}^+ c_{n+1,s}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (1)$$

式中, t_0 表示无电子晶格作用时最近邻电子的跃迁, t_e 为简并破缺项, α 为电子-晶格耦合参数, u_n 为聚乙炔链第 n 个原子基团 (格点) 离开平衡位置的位移, C_n^+ (C_n) 为第 n 个位置上的电子产生 (湮灭) 算符, K 为原子基团间弹性力常数, M 为原子基团的质量. 对于顺式聚乙炔^[20], 选取参数 $t_0 = 2.5$ eV, $\alpha = 4.1$ eV/Å, $K = 21$ eV/Å², $t_e = 0.05$ eV, $M = 1349.14$ eV·fs²/Å².

单电子近似下, 体系的电子波函数的演化用一套分子轨道描述 $\{\psi_k(r, t)\}$, k 为分子轨道指标, 也称为能级指标, r 是电子坐标. 这些分子轨道波函数的演化遵守含时薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(r, t)}{\partial t} = H \psi_k(r, t). \quad (2)$$

在绝热表象下求解此含时薛定谔方程, 把第 k 个分子轨道波函数用该时刻体系的本征态展开, 即

$$\psi_k(r, t) = \sum_i a_{ik}(t) |\phi_i(r)\rangle. \quad (3)$$

本征态 $\{\phi_i(r)\}$ 通过求解 SSH 哈密顿电子部分的本征值方程得到

$$H |\phi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(r)\rangle, \quad (4)$$

$\{\varepsilon_i\}$ 为本征值, SSH 哈密顿矩阵为^[21]

$$H_{nn'} = \begin{cases} -t_0 + \alpha(u_n - u_{n'}) + (-1)^n t_e, & n' = n \pm 1, \\ 0, & \text{其他情况.} \end{cases} \quad (5)$$

将 (3) 式展开代入含时薛定谔方程 (2), 可得到

$$i\hbar \frac{\partial \sum_i a_{ik}(t) |\phi_i\rangle}{\partial t} = H \sum_i a_{ik}(t) |\phi_i\rangle. \quad (6)$$

展开方程左边, 可得到

$$i\hbar \sum_i \left(\frac{\partial a_{ik}(t)}{\partial t} |\phi_i\rangle + a_{ik}(t) \frac{\partial |\phi_i\rangle}{\partial t} \right) = H \sum_i a_{ik}(t) |\phi_i\rangle. \quad (7)$$

将 (7) 式两边左乘 $\langle \phi_j |$, 利用式本征波函数的正交性和 (4) 式, 可得到:

$$i\hbar \frac{\partial a_{jk}(t)}{\partial t} = \sum_i \left(\varepsilon_j \delta_{ji} - i\hbar \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \rangle \right) a_{jk}(t), \quad (8)$$

(8) 式中令 $\sigma_{ji} = \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \rangle$, 为分子轨道 j 和 i 的非绝热耦合强度.

采用演化算符方法求解含时薛定谔方程 (8), 为方便书写, 将其改写为矩阵形式:

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{A}_k}{\partial t} = \mathbf{H} \mathbf{A}_k, \quad (9)$$

其中 $H_{ij} = \varepsilon_j \delta_{ji} - i\hbar \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \rangle$. 方程 (9) 的解写为

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k(\Delta t) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\Delta t} \mathbf{H}(t) dt\right) \mathbf{A}_k(0) \\ &\approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \Delta t\right) \mathbf{A}_k(0). \end{aligned} \quad (10)$$

矩阵指数:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \Delta t} = \sum_k \mathbf{X}_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \xi_k \Delta t\right) \mathbf{X}_k^t, \quad (11)$$

\mathbf{X}_k 和 ξ_k 分别是矩阵 \mathbf{H} 的本征矢和本征值:

$$\mathbf{H} \mathbf{X}_k = \xi_k \mathbf{X}_k. \quad (12)$$

采用绝热表象求解含时薛定谔方程过程中, 需要计算非绝热耦合强度 σ_{ji} , 下文推导如何解析求解非绝热耦合强度. 根据求导的链式法则:

$$\sigma_{ji} = \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \rangle = \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_i \rangle \cdot \dot{u}_n. \quad (13)$$

令 $d_{ji} = \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_i \rangle$ 为非绝热耦合强度矢量. 由于 $\langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle = 0$ ($i \neq j$), 因此

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u_n} \langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle &= \langle \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle \\ &+ \langle \phi_i | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{H} | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_j \rangle \\ &= \varepsilon_j \langle \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_i | \phi_j \rangle + \varepsilon_i \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_j \rangle \\ &+ \langle \phi_i | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \phi_j \rangle = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

由于本征函数的正交性, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ ($i \neq j$), 所以有:

$$\frac{\partial}{\partial u_n} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_j \rangle = 0. \quad (15)$$

结合 (14) 式和 (15) 式, 有

$$(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial u_n} \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \phi_j \rangle = 0. \quad (16)$$

最后得到非绝热耦合强度矢量的解析表达式:

$$d_{ij} = \frac{\langle \phi_i | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \phi_j \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}. \quad (17)$$

若将本征波函数 $|\phi_i\rangle$ 展开为原子轨道波函数的线性组合, $|\phi_i\rangle = \sum_n C_{ni}(t) |\varphi_n(r)\rangle$, 则 (17) 式变为

$$\begin{aligned} d_{ij} &= \frac{\sum_{mn} C_{mi} C_{nj} \frac{\partial H_{mn}}{\partial u_n}}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \\ &= \frac{2\alpha(C_{n-1,i} C_{nj} - C_{ni} C_{n+1,j})}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}. \end{aligned} \quad (18)$$

至此, 推导得到了非绝热耦合强度的解析表达式.

其实, 也可通过差分方法求非绝热耦合强度^[22], 只需计算相邻时刻两分子轨道波函数的重叠积分即可:

$$\begin{aligned} &\langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \rangle \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2\Delta t} (\langle \phi_j(t) | \phi_i(t + \Delta t) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_j(t + \Delta t) | \phi_i(t) \rangle). \end{aligned} \quad (19)$$

以上解决了如何求解含时薛定谔方程的问题, 接下来讨论如何求解原子核运动的牛顿第二定律方程. t 时刻, 第 n 个格点所受的力来自于两部分, 一部分来自于相邻格点, 另一部分来自于所有电子:

$$M\ddot{u}_n = F_n(t) = F_{\text{lat}}(t) + F_e(t), \quad (20)$$

其中

$$F_{\text{lat}}(t) = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (21)$$

Ehrenfest 算法下, 体系在平均势能面上演化, 因此

$$\begin{aligned} F_e(t) &= -\frac{\partial}{\partial u_n} \sum_k^{\text{occ}} f_k \langle \psi_k | \mathbf{H} | \psi_k \rangle \\ &= -\sum_k^{\text{occ}} f_k \langle \psi_k | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \psi_k \rangle \\ &= -\sum_k^{\text{occ}} \sum_{ij} f_k a_{ik}^* a_{jk} \langle \phi_i | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial u_n} | \phi_j \rangle \\ &= -\sum_k^{\text{occ}} \sum_{ij} \sum_{mn} f_k a_{ik}^* a_{jk} C_{mi} C_{nj} \frac{\partial H_{mn}}{\partial u_n} \\ &= \sum_{ij} \rho_{ij} [2\alpha(C_{ni} C_{n+1,j} - C_{n-1,i} C_{nj})] \\ &= 2\alpha(\rho_{n,n+1}^t - \rho_{n-1,n}^t), \end{aligned} \quad (22)$$

(22) 式中定义了 $\rho_{ij} = \sum_k^{\text{occ}} f_k a_{ik}^* a_{jk}$ 以及 $\rho_{mn}^t = \sum_{ij} C_{mi} \rho_{ij} C_{nj}$, f_k 为第 k 轨道的电子占据数, occ 表示对电子占据态求和. 给定初始条件, 联立求解方程 (10) 和 (20), 便可得到体系的演化过程.

2.2 透热表象下的非绝热分子动力学方法

在透热表象下求解含时薛定谔方程, 把第 k 个分子轨道波函数用格点原子波函数 $\{\varphi_n(r)\}$ 展开:

$$\psi_k(r, t) = \sum_n c_{nk}(t) |\varphi_n(r)\rangle. \quad (23)$$

将 (23) 式代入含时薛定谔方程 (2), 可得到:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \left(\frac{\partial c_{nk}(t)}{\partial t} |\varphi_n\rangle + c_{nk}(t) \frac{\partial |\varphi_n\rangle}{\partial t} \right) \\ & = H \sum_n c_{nk}(t) |\varphi_n\rangle, \end{aligned} \quad (24)$$

将 (24) 式两边左乘 $\langle \varphi_m |$, 可得到:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \frac{\partial c_{mk}(t)}{\partial t} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \\ & + i\hbar \sum_n c_{nk}(t) \langle \varphi_m | \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n \rangle \\ & = \sum_n c_{nk}(t) \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

利用格点原子波函数的正交性以及不随时间变化, (25) 式变为

$$i\hbar \frac{\partial c_{mk}(t)}{\partial t} = \sum_n c_{nk}(t) H_{mn}. \quad (26)$$

此方程的解法可参照 2.1 节求解含时薛定谔方程的方法.

第 n 个格点所受的力为

$$M\ddot{u}_n = F_n(t) = F_{\text{latt}}(t) + F_e(t), \quad (27)$$

其中 $F_{\text{latt}}(t)$ 为相邻格点施加给格点 n 的力, 表达式

与 (21) 式相同, $F_e(t)$ 为电子部分施加给格点 n 的力:

$$\begin{aligned} F_e(t) &= -\frac{\partial}{\partial u_n} \sum_k^{\text{occ}} f_k \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle \\ &= -\sum_k^{\text{occ}} f_k \langle \psi_k | \frac{\partial H}{\partial u_n} | \psi_k \rangle \\ &= -\sum_k^{\text{occ}} \sum_{mn} f_k c_{mk} c_{nk} \frac{\partial H_{mn}}{\partial u_n} \\ &= 2\alpha (\rho_{n,n+1} - \rho_{n-1,n}), \end{aligned} \quad (28)$$

其中定义了电荷密度矩阵 $\rho_{mn} = \sum_k^{\text{occ}} f_k c_{mk}^* c_{nk}$, f_k 为第 k 个分子轨道的电子占据数. 给定初始条件, 联立求解方程 (26) 和 (27), 便可得到整个体系的演化过程.

3 结果与讨论

本节将分别采用绝热表象和透热表象的非绝热分子动力学方法模拟聚合物的光激发过程. 考虑一条含有 200 个格点的顺式聚乙炔链, 首先在基态下进行初始晶格位形优化, 基态晶格位形优化方法可参考文献 [23]. 基态下, 聚乙炔链发生二聚化, 打开能隙, 形成价带和导带, 价带中的每一条能级都占据了自旋相反的两个电子, 导带为空. 此时, 假定聚乙炔链中一个电子吸收光子能量, 从价带被激发到了导带, 考虑 3 种情况: HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO+1, HOMO-2→LUMO+2, 分别如图 1(a)–(c) 所示. 价带中的电子被激发到导带后, 由于价带能级波函数和导带能级波函数不同, 导致电荷在聚合物链中的分布发生改变, 格点的受力平衡被破坏, 产生运动, 格点的运动会导致电子从高能级轨道向低能级轨道弛豫, 又进一步改变格点的受力. 周而复始, 直到格点受力达到新的平衡, 形成了整个演化过程.

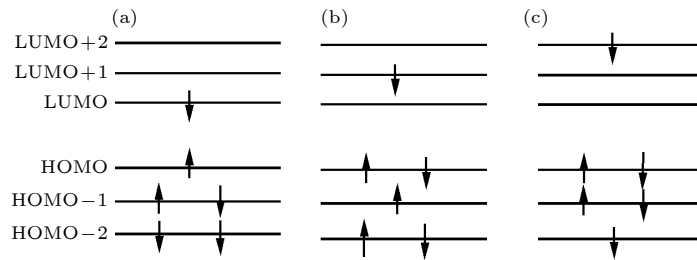


图 1 电子从价带激发到导带示意图 (a) HOMO→LUMO; (b) HOMO-1→LUMO+1; (c) HOMO-2→LUMO+2

Fig. 1. The diagram of electronic excitation from valence band to conduction band: (a) HOMO→LUMO; (b) HOMO-1→LUMO+1; (c) HOMO-2→LUMO+2.

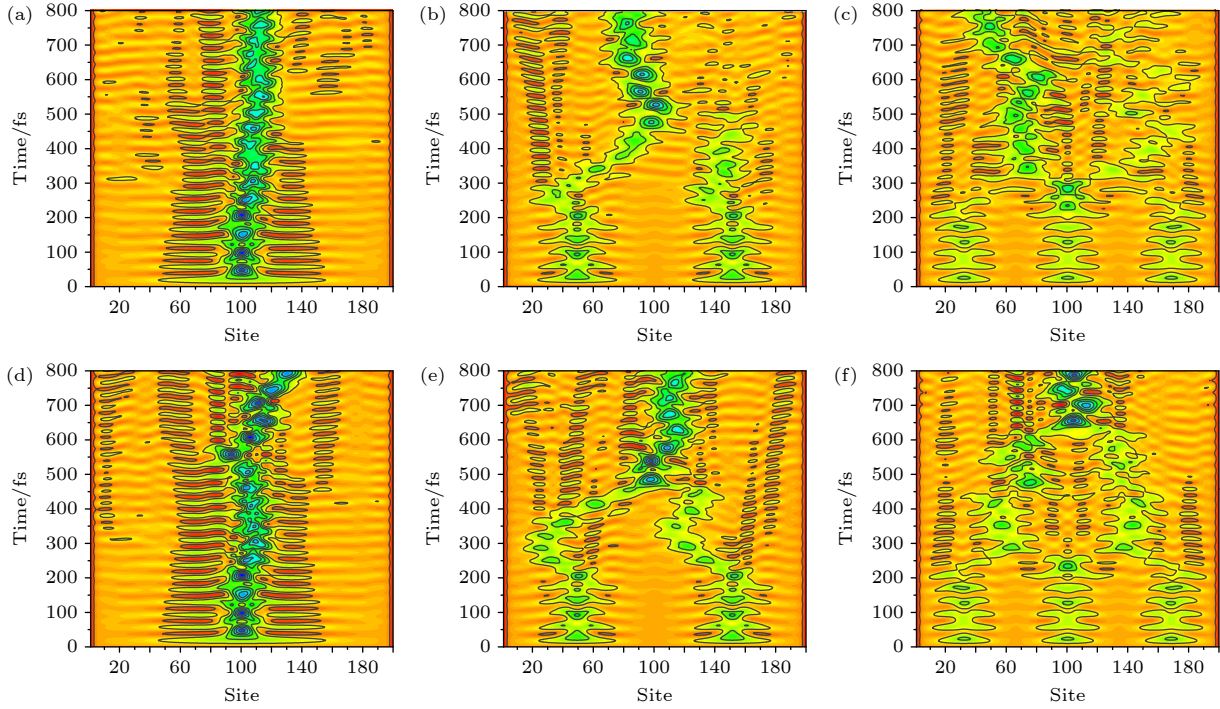


图2 绝热表象(a)–(c)和透热表象(d)–(f)下晶格位形随时间的演化,从左到右对应的光激发过程分别为HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO+1和HOMO-2→LUMO+2

Fig. 2. Lattice configuration evolution under adiabatic representation (a)–(c) and diabatic representation (d)–(f). From left to right, the photoexcitation dynamical processes are HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO+1 and HOMO-2→LUMO+2, respectively.

对应以上3种光激发过程,图2展示了电子被激发后晶格位形的演化过程,其中晶格位形用晶格序参量 $\delta_n = (-1)^n(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$ 描述, δ_n 的大小表示格点偏离平衡位置的位移大小,图中颜色的深浅表示 δ_n 的大小,黄色部分表示没有发生晶格畸变的地方,深色部分表示发生晶格畸变的地方,颜色越深表示晶格的形变越大.图2(a)–(c)显示的是绝热表象下的模拟结果,图2(d)–(f)显示的是透热表象下的模拟结果.可以发现,两种表象下数值模拟结果大致相同,但并不完全相同.差别可能与两个原因有关:首先,我们研究的体系是由200个格点和200个 π 电子组成,每个格点的运动轨迹由它们相邻格点施加的力和所有电子占据分子轨道波函数的演化过程决定.体系演化过程中,在不同表象下数值计算所得格点受力的细微差别,经过时间积累会被放大,导致格点的运动轨迹长时间演化后会有较大区别.从图2可以看出,前200 fs内绝热表象和透热表象的模拟结果高度一致,200 fs后模拟结果才出现不一致,这与我们的分析一致;其次,在体系演化过程中不可避免会发生能级简并,发生平凡面交叉(trivial crossing)现象,如图3所示,图中箭头显示的是发生能级简并

的情况.绝热表象下,平凡面交叉问题会导致两个轨道波函数之间的非绝热耦合强度发散,给波函数的演化带来非常大影响,但在透热表象下,由于含时薛定谔方程中不含非绝热耦合强度项,因此不会对波函数演化带来影响.

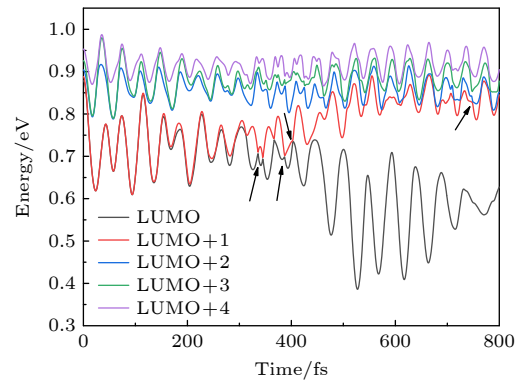


图3 绝热表象下HOMO-1→LUMO+1光激发过程中导带中最低五条能级随时间的演化

Fig. 3. Time evolution of the lowest energy levels in conduction band under adiabatic representation, corresponding to the photoexcitation of HOMO-1→LUMO+1.

图2显示不同的电子激发过程会导致不同的晶格演化过程,下面详细分析形成不同晶格演化过程的原因.电子被激发到导带后,在很短时间内

(0—30 fs) 就会形成晶格缺陷, 初期形成晶格缺陷的形状与相应轨道波函数的形状有关. 图 4 显示了 LUMO, LUMO+1 和 LUMO+2 轨道波函数的形状, 根据量子力学知识, 波函数模的平方表示电子在某位置出现的概率. 从图 4 可以看出, 波函数节点个数随能级的升高而增加. 结合图 2 和图 4, 可以发现晶格缺陷的数量与被激发电子所占据的轨道波函数的节点数量相同. 例如, LUMO 轨道波函数没有节点, 形成一个大晶格缺陷, LUMO+1 轨道波函数有一个节点, 形成两个晶格缺陷, LUMO+2 轨道波函数有两个节点, 形成 3 个晶格缺陷. 因此, 初期形成的晶格缺陷正是在这些轨道波函数的诱导下形成的.

从图 2 还可以发现, 经过一段时间后, 初期形成的小的晶格缺陷会发生合并, 最终合并为一个大的晶格缺陷, 例如在图 2(b), (e) 中, 在大约 500 fs 时, 两个小晶格缺陷合并为一个大的; 在图 2(c), (f) 中, 在大约 300 fs 时, 3 个晶格缺陷首先合并为两个, 在 650 fs 左右两个合并为一个. 晶格缺陷合

并的现象是由被激发到导带的电子从高能级轨道向低能级轨道跃迁导致的. 缺陷存在时间的长短取决于分子轨道之间的非绝热耦合强度, 当被激发到导带的电子占据的轨道与临近空轨道之间耦合较弱时, 该电子不容易发生跃迁, 晶格缺陷合并需要较长时间, 当该电子占据的轨道与临近空轨道之间耦合较强时, 电子很容易发生跃迁, 晶格缺陷合并需要的时间就会比较短.

图 5 显示的是采用解析和数值两种方法计算 HOMO 和 LUMO、LUMO+1 和 LUMO、LUMO+2 和 LUMO+1 之间的非绝热耦合强度在体系演化过程中随时间变化情况. 首先可以看出, 解析和数值计算结果基本符合, 这也验证了前面公式推导的正确性. 其次, 可以发现不同能级之间非绝热耦合强度差别非常大, 这也是不同电子激发过程导致不同晶格演化过程的根本原因之一. 例如, 图 5(a) 中解析计算结果显示 HOMO 和 LUMO 之间的非绝热耦合强度来回振荡, 但最大值不过 0.002, 这是由于 HOMO 和 LUMO 的能级差非常大, 导致

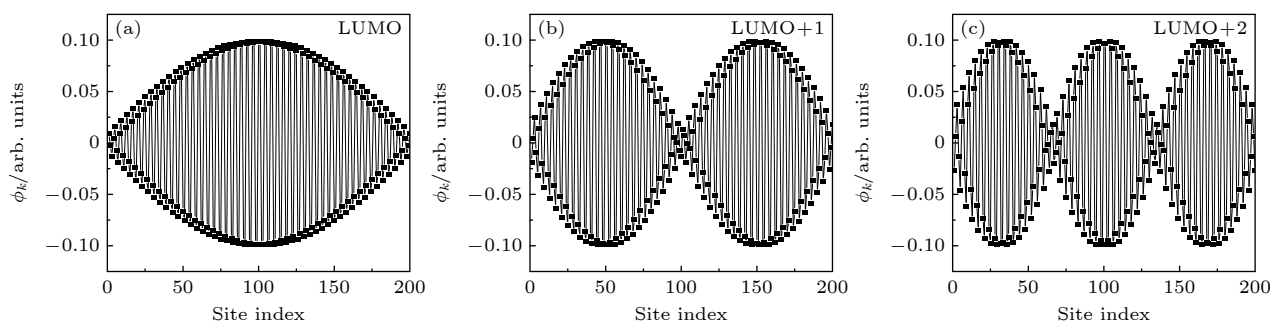


图 4 (a)–(c) 分别对应 LUMO, LUMO+1 和 LUMO+2 的轨道波函数

Fig. 4. (a)–(c) Correspond to the wave functions of LUMO, LUMO+1 and LUMO+2, respectively.

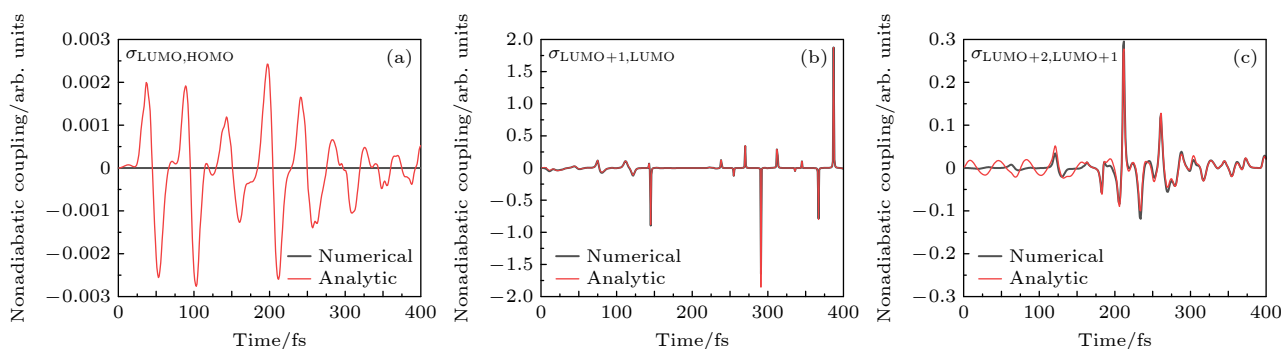


图 5 在光激发过程 (a) HOMO→LUMO, (b) HOMO-1→LUMO+1 和 (c) HOMO-2→LUMO+2 中, 不同能级间的非绝热耦合强度随时间的演化, 其中黑线和红线分别代表数值和解析计算结果

Fig. 5. Time dependence of nonadiabatic coupling between different molecular orbitals in the photoexcitation processes: (a) HOMO→LUMO, (b) HOMO-1→LUMO+1 and (c) HOMO-2→LUMO+2, the black and red lines denote the numerical and analytic results, respectively.

它们的非绝热耦合强度非常小, 因此电子很难从 LUMO 跃迁回到 HOMO, 这就解释了在图 2(a), (d) 中这个缺陷在整个模拟时间内都没有消失的原因. 图 5(b) 显示 LUMO+1 和 LUMO 的非绝热耦合强度变化剧烈, 最大值可接近 2.0, 但由于峰值持续时间很短, 因此图 2(b), (e) 中两个小晶格缺陷合并成为一个大晶格缺陷仍需约 500 fs. 图 5(c) 显示 LUMO+2 和 LUMO+1 的非绝热耦合强度虽然峰值不是很大, 但平均值较 LUMO+1 和 LUMO 的非绝热耦合强度大很多, 因此图 2(c), (f) 中 3 个晶格缺陷合并为两个只用了大约 250 fs.

这里指出, 对价带中的空穴也可做同样的分析, 由于 SSH 哈密顿具有电子-空穴对称性, 空穴的运动和电子是完全一样的, 同样, 价带中能级之间的非绝热耦合强度和导带中相应能级之间的非绝热耦合强度也是完全一样的, 因此这里省略对空穴的分析.

4 结 论

本文发展了绝热表象下基于 SSH 哈密顿的非绝热分子动力学方法, 该工作能够加深对非绝热分子动力学方法的理解, 并拓展它的应用. 绝热表象下的分子动力学方法可以提供不同电子本征态之间的非绝热耦合强度, 进而了解电子在不同本征态之间的转移情况, 对电子在实空间的运动进行预测和描述. 用我们发展的新方法模拟了一条聚乙炔链几个不同光激发弛豫过程, 并与透热表象下的模拟结果进行了对比, 结果相符.

参考文献

- [1] Stafström S 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 2484
- [2] Wang L, Trivedi D, Prezhdo O V 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 3598
- [3] Zheng Z F, Jiang X, Chu W B, Zhang L L, Guo H L, Zhao C Y, Wang Y N, Wang A L, Zheng Q J, Zhao J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 177101 (in Chinese) [郑镇法, 蒋翔, 褚维斌, 张丽丽, 郭宏礼, 赵传禹, 王亚南, 王傲雷, 郑奇靖, 赵瑾 2021 物理学报 **70** 177101]
- [4] Sun X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 123601
- [5] Sun X 2018 *Commun. Theor. Phys.* **69** 308
- [6] Sun X 2021 *Chem. Phys.* **543** 111089
- [7] Sun X 2022 *Comput. Theor. Chem.* **1212** 113698
- [8] Scheit S, Goswami S, Meyer H, Köppel H 2019 *Comput. Theor. Chem.* **1150** 71
- [9] Lan Z G, Shao J S 2012 *Prog. Chem.* **24** 1106 (in Chinese) [兰峥岗, 邵久书 2012 化学进展 **24** 1106]
- [10] An Z, Wu C Q, Sun X 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216407
- [11] Wu C Q, Qiu Y, An Z, Nasu K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125416
- [12] Sun Z, Li Y, Xie S J, An Z, Liu D S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 201310(R)
- [13] Sun Z, Stafström S 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115420
- [14] Li Y, Gao K, Sun Z, Yin S, Liu D S, Xie S J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014304
- [15] Gao K, Liu X J, Liu D S, Xie S J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205412
- [16] Johansson Å, Stafström S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [17] Lima M P, Silva G M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224304
- [18] Miranda R P, Fisher A J, Stella L, Horsfield A P 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 244102
- [19] Su W P, Schrieffer J, Heeger A J 1980 *Phys. Rev. B* **22** 2099
- [20] Sun X, Wu D C 1987 *Solitons and Polarons in Polymers* (Chengdu: Sichuan Education Press) (in Chinese) [孙鑫, 吴大诚 1987 高聚物中的孤子和极化子 (成都: 四川教育出版社)]
- [21] Su W P, Schrieffer J R 1980 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77** 5626
- [22] Ryabinkin I G, Nagesh J, Izmaylov A F 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4200
- [23] Sun Z, An Z, Li Y, Liu W, Liu D S, Xie S J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4150 (in Chinese) [孙震, 安忠, 李元, 刘文, 刘德胜, 解士杰 2009 物理学报 **58** 4150]

Nonadiabatic molecular dynamics under adiabatic representation*

Sun Zhen^{1)2)†} Lü Xiang¹⁾ Li Sheng¹⁾²⁾ An Zhong^{3)‡}

1) (*Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*)

2) (*Zhejiang Institute of Photoelectronics, Jinhua 321004, China*)

3) (*College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

(Received 21 March 2024; revised manuscript received 13 May 2024)

Abstract

In this paper, we develop a nonadiabatic molecular dynamics method based on Su-Schriffer-Heeger (SSH) Hamiltonian, and this method is widely used to study the photoexcitation dynamics and polaron motion in conjugated polymers. However, in this method, the time-dependent Schrödinger equation has so far been solved in a diabatic representation, also known as site representation. In order to provide a deeper insight into the nonadiabatic molecular dynamics method, we solve the time-dependent Schrödinger equation in an adiabatic representation. The new method can directly provide the important information about the strength of nonadiabatic couplings between different molecular orbitals in the excited-state relaxation process, helping us to predict the electron and energy transfer within or between polymer chains.

Solving the time-dependent Schrödinger equation in an adiabatic representation is much more complicated, it is mainly because we need to calculate the nonadiabatic couplings between different molecular orbitals. In this paper, the detailed formula derivation and actual calculation process of the nonadiabatic molecular dynamics method in an adiabatic representation are given. Using this new method, we simulate three photoexcitation processes in a conjugated polymer chain, HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO+1 and HOMO-2→LUMO+2. We analyze in detail the time evolutions of lattice configuration for these three photoexcitation processes, and compare these results with those obtained by diabatic representation (site representation) showing that the results obtained from these two representations are consistent with each other.

Keywords: nonadiabatic molecular dynamics, adiabatic representation, conjugated polymer, Su-Schriffer-Heeger model

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.73.20240401

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY19A040007).

† Corresponding author. E-mail: zhensun@zjnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zan@hebtu.edu.cn



绝热表象下非绝热分子动力学方法

孙震 吕项 李盛 安忠

Nonadiabatic molecular dynamics under adiabatic representation

Sun Zhen Lü Xiang Li Sheng An Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 140201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240401

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240401>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ge/Sn合金化对CsPbBr₃钙钛矿热载流子弛豫影响的非绝热分子动力学研究

Nonadiabatic molecular dynamics study on effect of Ge/Sn alloy on hot carrier relaxation of CsPbBr₃ perovskite

物理学报. 2024, 73(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231061>

凝聚态体系中激发态载流子动力学研究

Investigation of *ab initio* nonadiabatic molecular dynamics of excited carriers in condensed matter systems

物理学报. 2021, 70(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210626>

共轭聚合物链中光激发过程的无序效应

Effects of intrachain disorder on photoexcitation in conjugated polymer chains

物理学报. 2021, 70(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201801>

MoS₂中S原子空位形成的非绝热动力学研究

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂

物理学报. 2023, 72(22): 226101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787>

五氟吡啶激发态非绝热弛豫过程中的分子结构

Molecular structures in the non-adiabatic relaxation processes of excited states of pentafluoropyridine

物理学报. 2024, 73(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231570>

电路量子电动力学中基于超绝热捷径的控制相位门实现

Implementation of controlled phase gate based on superadiabatic shortcut in circuit quantum electrodynamics

物理学报. 2022, 71(15): 150301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220248>