

有机分子结中激光脉冲诱导的瞬态响应性质*

霍静怡 卢秋霞 张毛毛 刘晓静[†] 安忠[‡]

(河北师范大学物理学院, 河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050024)

(2025年8月21日收到; 2025年10月14日收到修改稿)

研究分子结中电流对入射激光脉冲的时间依赖响应是获取分子结构及其激发态信息的重要途径. 本文构建了一个由金属电极/聚乙炔分子/金属电极构成的有机分子结, 采用 Su-Schrieffer-Heeger 模型描述分子结构, 结合非平衡格林函数方法和级联运动方程, 求解了高斯型激光脉冲作用下分子结的瞬态响应特性. 研究发现, 激光脉冲的中心频率是影响瞬态电流响应特性的关键因素之一. 仅当电子与光场发生共振时, 才能引起大量电荷的激发. 由于电子-声子耦合作用, 被激发的电子引发晶格弛豫并形成激子态, 导致能量转移, 使得电流振幅显著增大, 频谱中特征峰分布区域变宽. 冻结晶格原子运动后, 发现电流振幅减小, 电流频谱变得简洁, 验证了电子-声子耦合是分子结内光诱导电流的另一个关键因素. 这些发现有助于理解分子对外部光刺激的动态响应机制, 也为设计新型光电分子器件提供理论基础.

关键词: 分子结, 电子-声子耦合, 瞬态输运, 光诱导电流

DOI: 10.7498/aps.75.20251125

CSTR: 32037.14.aps.75.20251125

1 引言

将单个分子连接到电极上形成的分子结^[1-4]是分子光电器件的基本构建单元. 通常, 分子结对外部环境的变化表现出高度敏感性. 研究表明, 光激发可显著调控分子结的电子结构, 从而影响其电导特性, 并同时展现出快速响应与高选择性的突出优势. 这些特性赋予分子结在光学调控下成为高可控性开关型纳米器件的潜力^[5,6].

近年来, 大量实验工作揭示了光场作用下分子结表现出的丰富物理现象. 例如, 光照能够驱动分子结构的异构化反应^[7-12]. 多个研究组发现, 选用二芳基乙烯分子连接于电极之间构成分子结, 在光照条件下可以实现开环和闭环两种同分异构体之间的可逆转换^[7-10], 从而在分子与电极之间形成电导变化, 实现单分子开关功能. 类似地, 反式异构

体与顺式异构体之间的导电差异同样构成了光驱动分子开关的核心机制. Cao 等^[11]首次实现了在紫外光和可见光交替照射下, 单个偶氮苯分子在顺式和反式两种导电状态之间的可逆电导切换. 通过优化电极结构以及选择合适的锚定基团, 可以有效提高分子开关的稳定性与可逆性, 实现高效的光控开关功能^[12].

另一类实验发现, 光与分子间的耦合还可以通过光电导机制显著改变分子结电导率^[13-17]. Battacharyya 等^[13]发现, 在可见光照射下, 由于光诱导电子转移, 卟啉-富勒烯分子的电导率增大, 而在暗条件下恢复初始状态. 在结构完全对称的分子结中, Zhou 等^[14]测量了在暗和光照条件下的电导, 证实了光激发可通过激子态的生成使电导率提升约 40%. 此外, 光场还能诱导光辅助隧穿效应^[15,16], 表现出对入射光波长的高度敏感性^[17]. 最近, Lee

* 国家自然科学基金 (批准号: 12304215, 12204145)、河北省自然科学基金 (批准号: A2023205022) 和河北省高等学校科学技术研究项目 (批准号: BJ2025054) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xjliu@hebtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zan@hebtu.edu.cn

等^[18,19]在有机场效应晶体管的玻璃侧引入单色光照射,发现漏电流随光强增强而增大.这表明光生电荷促进了源漏间的电子传输,使器件即便在较低栅压下也具备良好输出特性.进一步研究显示,光强升高导致电导率增大、阈值电压降低,从而实现了光电流与暗电流的有效调制.这些实验结果表明,分子结在光场驱动下具有优异的快速响应性和高度选择性,使其成为探索单分子光电功能的重要平台.

在理论方面,研究人员基于量子力学框架开展了大量工作,以揭示光与分子结相互作用的微观机制. Galperin 等^[20-23]基于分子的 HOMO(the highest occupied molecular orbital)/LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)模型描述激发过程中偶极矩发生显著变化的分子,指出光激发可在无外加偏压下诱导光电流. Cao 等^[24]利用第一性原理结合非平衡格林函数(non-equilibrium Green's function, NEGF)方法,模拟了金-苯-金分子结中在高斯激光脉冲下的瞬态电流,发现共振区的电流振幅最大且衰减最慢. Zhou 等^[14]通过构建简单分子结运输模型,指出当光频接近分子的 HOMO-LUMO 能隙时,激子态的形成会改变能级位置并增强电学响应. Beltako 等^[25]研究了供体-受体界面体系,揭示激子态和电荷转移态可显著影响光诱导电流.此外, Selzer 和 Peskin^[26]通过多脉冲激发实现了瞬态电流的倍增.这些研究从不同角度揭示了光场下分子结中电子激发与电荷传输的多样机制.然而,关于光场驱动下的量子运输过程仍存在若干认识不足.多数研究集中于稳态条件下的量子运输^[14,20-22],而在快速变化的光场作用下,分子结往往处于非平衡瞬态区,电流发生剧烈波动,稳态分析不足以完全捕捉这一动态过程.此外,大多数有机分子呈准一维结构,强电子-声子耦合对输运动力学影响显著.已有研究表明,电子-声子相互作用不仅决定分子结在稳态下的电流特性,还可能在瞬态动力学中引发电流振荡和局域态形成^[27].尽管 NEGF 与分子动力学结合的方法可在一定程度上处理分子与电极耦合及耗散效应^[24-26],但在强电子-声子作用下对非平衡电荷传输的描述仍具挑战.因此,构建能够同时考虑非平衡动力学、电子-声子相互作用及强场激发效应的理论框架,对于揭示光场驱动下分子结的量子运输机制具有重要意义.

基于上述背景,本文构建了由金属-聚乙炔-金属组成的有机分子结体系,采用 Su-Schrieffer-Heeger (SSH)模型刻画有机分子中的电子-声子耦合.结合 NEGF 和级联运动方程(hierarchical equations of motion, HEOM)求解电子态和晶格的演化,并引入非绝热分子动力学方法,模拟并分析高斯型激光脉冲激发下体系的瞬态响应特性,从而揭示光激发与电子-声子耦合之间的协同作用机制.

2 开放体系瞬态量子运输的哈密顿量与计算方法

2.1 量子运输体系的哈密顿量

激光脉冲作用下,分子结的哈密顿量包含以下 4 部分:

$$H = H_S + H_B + H_{SB} + H_{ext}, \quad (1)$$

其中,哈密顿量 H_S 用于描述聚乙炔分子链的电子结构.为解释反式聚乙炔的导电机制, Su 等^[28]于 1979 年提出了 SSH 模型,该模型充分考虑了电子-声子耦合效应,并在有机聚合物电学性质的理论研究中取得了广泛成功.为进一步刻画具有非简并基态的有机分子体系,本文引入简并破缺项^[29],采用扩展的 SSH 模型来描述有机分子,表示为

$$H_S = - \sum_n [t_0 - \beta(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_e] (a_{n+1}^\dagger a_n + \text{h.c.}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (2)$$

其中 t_0 为原子等间距排列时近邻原子间的跃迁积分, u_{n+1} 和 u_n 分别为第 $n+1$ 个、第 n 个晶格原子偏离平衡位置的位移, β 为电子-声子耦合强度, t_e 为简并破缺参数, a_{n+1}^\dagger (a_n) 为电子的产生(湮灭)算符, K 为弹性系数, M 为晶格原子的质量, \dot{u}_n 为第 n 个晶格原子的速度.

(1) 式中第 2 项 H_B 代表电极的哈密顿量,本文用无相互作用的费米子模型进行描述,具体形式为

$$H_B = \sum_{\alpha=L,R} \sum_k [\varepsilon_{\alpha k} + \Delta_{\alpha}(t)] d_{\alpha k}^\dagger d_{\alpha k}, \quad (3)$$

其中 α 代表左/右电极, $\varepsilon_{\alpha k}$ 为平衡态下电极 α 中动量为 k 的电子的化学势, $\Delta_{\alpha}(t)$ 代表电极中单电子能量的含时部分, $d_{\alpha k}^\dagger$, $d_{\alpha k}$ 分别表示电极 α 中电子的产生和湮灭算符.

(1) 式中的第 3 项 H_{SB} 代表分子-电极耦合的

哈密顿量, 具体形式为

$$H_{\text{SB}} = \sum_{\alpha} \sum_{k,n} \left(V_{\alpha k,n} d_{\alpha k}^{\dagger} a_n + \text{h.c.} \right), \quad (4)$$

其中 $V_{\alpha k,n}$ 是中间分子与电极的耦合系数. 在数值模拟中, 认为左电极只与分子第一个原子 ($n=1$) 耦合, 而右电极只与分子最后一个原子 ($n=N$) 耦合, 即 $V_{Lk,1} = V_{Rk,N} \neq 0$.

采用高斯包络近似模拟激光脉冲在分子中产生的电场^[30], 其形式如下:

$$E(t) = E_0 e^{-[(t-\tau_0)/\tau]^2} \sin(\omega t), \quad (5)$$

其中, τ_0 为施加激光脉冲的中心, τ 为持续时间, 即高斯函数的半宽, 光脉冲的中心频率为 ω , 强度为 E_0 .

光场的方向设置为平行于分子结, 施加光场后光与分子中电子、晶格相互作用的哈密顿量可表示为

$$H_{\text{ext}} = eE(t) \sum_n (na + u_n) (a_n^{\dagger} a_n - 1), \quad (6)$$

其中 a 为晶格常数, 即原子等间距排列时的原子间距.

2.2 级联运动方程

在研究开放量子系统中电子的动力学演化时, 最关键的部分是系统的约化密度矩阵. 通过 NEGF 方法, 并结合 HEOM^[31-33], 可以得到分子结约化密度矩阵的运动方程, 从而有效描述系统的动力学行为.

系统约化密度矩阵 $\rho(t)$ 与格林函数 $\mathbf{G}^<(t, t')$ 之间存在如下关系:

$$\dot{\rho}(t) = -i\hbar \dot{\mathbf{G}}^<(t; t). \quad (7)$$

根据 Dyson 方程和 Keldysh 方程^[34] 可得到格林函数 $\mathbf{G}^<(t, t')$ 对时间的导数:

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{G}^<(t, t')}{\partial t} = \mathbf{h}(t) \mathbf{G}^<(t, t') + \int_{-\infty}^{\infty} [\boldsymbol{\Sigma}^<(t, t_1) \times \mathbf{G}^{\text{a}}(t_1, t') + \boldsymbol{\Sigma}^{\text{r}}(t, t_1) \mathbf{G}^<(t_1, t')] dt_1, \quad (8)$$

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{G}^<(t, t')}{\partial t'} = -\mathbf{G}^<(t, t') \mathbf{h}(t') - \int_{-\infty}^{\infty} [\mathbf{G}^{\text{r}}(t, t_1) \times \boldsymbol{\Sigma}^<(t_1, t') + \mathbf{G}^<(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}^{\text{a}}(t_1, t')] dt_1, \quad (9)$$

其中 $\boldsymbol{\Sigma}^{\text{a}/<}(t, t_1)$ 为电极的自能, $\mathbf{h}(t)$ 为分子中电子部分哈密顿量的矩阵, 包括有机分子的电子部分以及光场部分. 将 (8) 式、(9) 式代入 (7) 式中得到

约化密度矩阵的演化方程为

$$i\hbar \dot{\rho}(t) = [\mathbf{h}(t), \rho(t)] - \sum_{\alpha} [\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t) - \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{\dagger}(t)], \quad (10)$$

其中 $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t)$ 为一阶伴随密度矩阵, 其具体形式为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t) &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} [\mathbf{G}^{\text{r}}(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t_1, t) \\ &\quad + \mathbf{G}^<(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^{\text{a}}(t_1, t)] dt_1, \\ \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{\dagger}(t) &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} [\boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t, t_1) \mathbf{G}^{\text{a}}(t_1, t) \\ &\quad + \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^{\text{r}}(t, t_1) \mathbf{G}^<(t_1, t)] dt_1. \end{aligned} \quad (11)$$

利用关系式 $X^{r/a}(t, \tau) = \pm \theta[\pm(t-\tau)] [X^>(t, \tau) - X^<(t, \tau)]$, 其中 X 代表 \mathbf{G} 或 $\boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}$, 代入 (11) 式得 $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t)$ 和 $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{\dagger}(t)$ 的具体形式为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t) &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t_1) [\mathbf{G}^<(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^>(t_1, t) \\ &\quad - \mathbf{G}^>(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t_1, t)] dt_1, \\ \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{\dagger}(t) &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t_1) [\boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^>(t, t_1) \mathbf{G}^<(t_1, t) \\ &\quad - \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t, t_1) \mathbf{G}^>(t_1, t)] dt_1, \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $\theta(t-t_1)$ 为阶跃函数.

宽带近似下认为展宽函数与电极中电子的能量无关, 自能可表示为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t_1, t) &= \mathbf{J}^{\alpha} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^t \Delta_{\alpha}(\tau) d\tau \right] \\ &\quad \times \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} f_{\alpha}(\varepsilon) e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon(t-t_1)} d\varepsilon, \\ \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^>(t_1, t) &= -2\pi i \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^t \Delta_{\alpha}(\tau) d\tau \right) \\ &\quad \times \delta(t-t_1) + \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t_1, t), \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $f_{\alpha}(\varepsilon)$ 为费米分布函数, \mathbf{J}^{α} 为展宽函数的矩阵, 其矩阵元表示为 $J_{nm}^{\alpha}(\varepsilon_{\alpha k}) = \rho(\varepsilon_{\alpha k}) V_{\alpha k,n}^* V_{\alpha k,m}$, $\rho(\varepsilon_{\alpha k})$ 为一维电极中电子的态密度. 将 (13) 式代入 (12) 式, 得到一阶伴随密度矩阵形式如下:

$$\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(t) = i\pi \rho(t) \mathbf{J}^{\alpha} + \int_0^{\infty} \boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(\varepsilon, t) d\varepsilon, \quad (14)$$

其中

$$\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(\varepsilon, t) = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{G}^{\text{r}}(t, t_1) \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<(t_1, t, \varepsilon) dt_1. \quad (15)$$

再利用 \mathbf{G}^{r} 和 $\boldsymbol{\Sigma}_{\alpha}^<$ 对时间的演化, 求得 $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}(\varepsilon, t)$ 及 $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}^{\dagger}(\varepsilon, t)$ 的演化方程为

$$\begin{aligned}
 i\hbar\dot{\varphi}_\alpha(\varepsilon, t) &= \mathbf{J}^\alpha f_\alpha(\varepsilon) + [\mathbf{h}(t) - \varepsilon - \Delta_\alpha(t) \\
 &\quad - i\pi(\mathbf{J}^L + \mathbf{J}^R)] \varphi_\alpha(\varepsilon, t), \\
 i\hbar\dot{\varphi}_\alpha^\dagger(\varepsilon, t) &= -f_\alpha(\varepsilon) \mathbf{J}^\alpha - \varphi_\alpha^\dagger(\varepsilon, t) [\mathbf{h}(t) - \varepsilon \\
 &\quad - \Delta_\alpha(t) + i\pi(\mathbf{J}^L + \mathbf{J}^R)]. \quad (16)
 \end{aligned}$$

至此, (10) 式、(14) 式与式 (16) 组成的电子态的演化方程组达到封闭, 联立可求得电子密度随时间的演化.

由此可进一步计算从电极 α 流向聚乙炔分子的瞬态电流, 其表达式为

$$I_\alpha(t) = \frac{d\langle N_\alpha \rangle}{dt} = \frac{ie}{\hbar} \sum_{n,\varepsilon} [\varphi_{n,\alpha n}(\varepsilon, t) - \varphi_{n,\alpha n}^\dagger(\varepsilon, t)], \quad (17)$$

其中 $\langle N_\alpha \rangle$ 为电极 α 内的电子数, $\varphi_{n,\alpha n}(\varepsilon, t)$ 为 (15) 式 $\varphi_\alpha(\varepsilon, t)$ 的矩阵元.

晶格原子的演化采用经典力学处理, 其运动方程可由牛顿第二定律给出:

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_n(t) &= -K[2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}] \\
 &\quad + \beta[\rho_{n,n+1} + \rho_{n+1,n} - \rho_{n-1,n} - \rho_{n,n-1}] \\
 &\quad - eE(t)(\rho_{n,n} - 1), \quad (18)
 \end{aligned}$$

其中 $\rho_{n,n+1}$, $\rho_{n,n-1}$ 及 $\rho_{n,n}$ 为约化密度矩阵元.

由于系统演化中电子态与晶格态耦合, 所以通过联立电子运动方程 (10), (14), (16) 及晶格演化方程 (18), 可求解电子与晶格在任意时刻的运动状态, 从而获得聚乙炔分子在激光脉冲作用下的瞬态响应特性. 本文数值计算利用 MATLAB 平台, 采用 ode45 算法对耦合动力学演化的微分方程进行积分, 以获得电子态与晶格随时间的演化行为.

3 结果与讨论

为使聚乙炔分子链的能带结构与实验数据和第一性原理计算结果相符, 确定哈密顿量中各参数取值如下: $t_0 = 2.5$ eV, $\beta = 4.1$ eV/Å, $K = 21.0$ eV/Å², $M = 1349.14$ eV · fs²/Å², $t_e = 0.01$ eV, $a = 1.22$ Å. 选取含有 24 个 (CH) 基团的聚乙炔分子链为研究对象, 并将其桥接于两个半无限大的金属电极之间. 电极充当费米子库, 系统温度设定为室温 ($T = 300$ K), 由于电极只与分子链的第一个原子和最后一个原子耦合, 展宽函数 \mathbf{J}^α 中非零的矩阵元取值为 $J_{11} = J_{NN} = 0.05$ eV. 如图 1(a) 所示, 桥接分子呈现典型的长短键交替结构, 这是电

子-声子耦合导致一维分子链发生二聚化的结果, 从而产生能隙. 图 1(b) 展示了分子的本征能谱, 其中 HOMO 由蓝色实线表示, LUMO 由红色实线表示, 二者能量差为 1.76 eV, 即为带隙宽度. 由于 SSH 模型哈密顿量具有电子-空穴共轭对称性, 因此能带关于 $E = 0$ eV 对称分布.

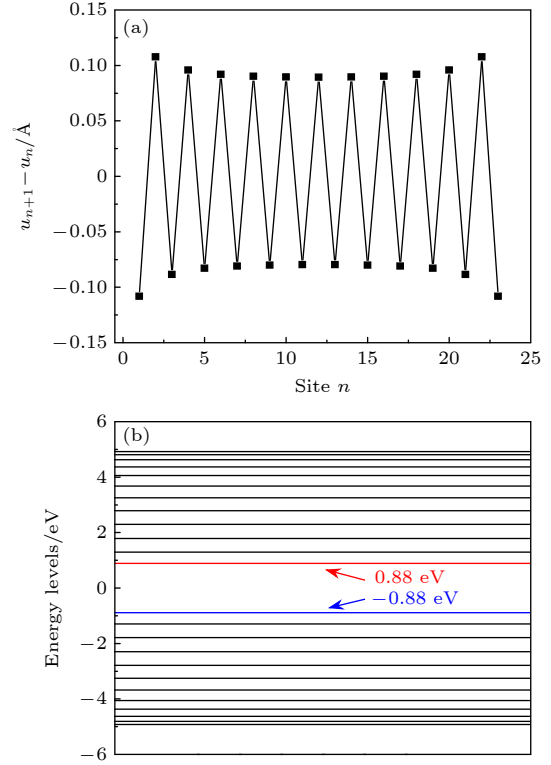


图 1 桥接分子的 (a) 晶格位形和 (b) 电子态的本征能级
Fig. 1. (a) The lattice configuration and (b) energy levels of the bridged molecule.

当入射光场能量恰好等于材料带隙 E_g 时, 定义该条件下对应的光脉冲中心频率 ω 为临界频率 ω_C . 基于前文所设定的参数, 聚乙炔材料的带隙和对应的临界频率分别为 $\hbar\omega_C = E_g = 1.76$ eV $\rightarrow \omega_C = 2.67$ rad/fs. 设定光脉冲中心 $\tau_0 = 150$ fs、持续时间 $\tau = 50$ fs, 峰值振幅 $E_0 = 0.05$ V/Å. 接下来模拟分子结在不同中心频率激光脉冲作用下的瞬态响应行为.

图 2 展示了在不同中心频率光脉冲激发下, 分子结电流的时间演化 (图 2(a1)–(d1)) 及对应频谱分布 (图 2(a2)–(d2)). 当入射光中心频率较低, $\omega = 0.7\omega_C$ 时 (图 2(a1)), 其对应能量 ($0.7E_g$) 小于材料带隙, 电流与光场几乎同步, 振幅较小, 且在光脉冲结束后迅速衰减. 对应频谱图 2(a2) 中, 仅出现与入射光频率一致的单一峰, 强度较弱, 反映

系统响应微弱,表明体系处于线性响应区.当激发频率增至 $\omega = 0.8\omega_C$ 时(图 2(b1)),对应能量达到 $0.8E_g$,电流幅值明显增强.值得注意的是,在约130 fs后,电流的时间演化偏离高斯光脉冲包络的形状,出现滞后与复杂振荡,表明已不再与光场严格同步.即使当光脉冲衰减为零后,电流仍存在振荡.对应频谱图(图 2(b2))中,主峰增宽且伴随次级峰,幅值显著增强,表明电流信号中包含了更丰富的频率成分,反映系统在更宽频率范围内发生强烈共振响应.进一步增大中心频率至 $1.0\omega_C$,如图 2(c1)所示,电流波形与光场差异加大,电流衰减到零所需时间更长.与图 2(b1)相比,尽管光子能量更高,但最大电流幅值反而有所下降.相应频谱图 2(c2)中的特征峰更加尖锐,侧峰相对于图 2(b2)明显减弱,暗示系统频谱响应更加集中.当激发频率对应能量高于带隙,如图 2(d1)所示,电流再次与光场同步且幅值减小,频谱中仅保留单一尖峰(图 2(d2)),振幅进一步减小.综上,分子结的瞬态电流对光频的响应表现出明显的非线性行为:当激发频率接近带隙时,电流响应最为强烈,

呈现明显共振特性;而在远离共振区时,体系主要表现为与光场同步的线性响应.

为揭示图 2 中电流响应差异的物理机制,图 3 展示了不同中心频率光脉冲作用下分子的本征能级及其电子占据数的时间演化.当光脉冲能量较低或较高时(图 3(a), (d)),分子能级随时间变化较小,仅在脉冲中心附近出现轻微靠拢,激发电子数量极少,因而电流响应较弱.但当光脉冲中心频率与分子能隙接近共振时(图 3(b)),能级移动最为显著,HOMO 和 LUMO 在约 148 fs 处最接近,对应电子激发数达到最大.此时被激发的电子-空穴对在电子-声子耦合作用下引起晶格弛豫,从而改变了 HOMO, LUMO 位置.由于光脉冲包含多种频率的电磁波,晶格弛豫进一步调节本征能级位置,形成正反馈,使更多电子被激发.部分电子还可能跃迁至更高能级(如 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1),导致能级出现持续振荡.虽然光场在 300 fs 后衰减,但在所追踪的 1000 fs 内这种振荡不会随着电场衰减而衰减,反映出体系内部的电子-声子耦合动态过程.光场衰减后($t > 150$ fs),部分电子经电

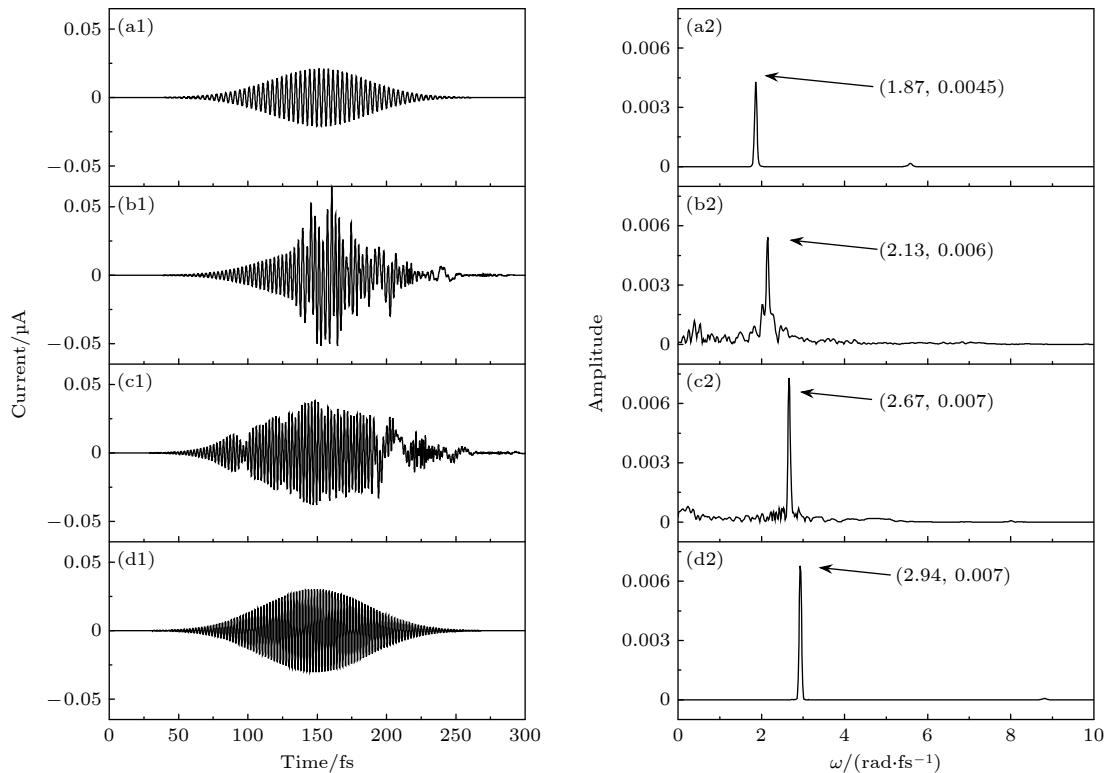


图 2 不同光脉冲中心频率的光脉冲作用下系统电流随时间的演化及对应的频谱分布 (a) $0.7\omega_C$; (b) $0.8\omega_C$; (c) $1.0\omega_C$; (d) $1.1\omega_C$

Fig. 2. Response of the transient current in the molecule junction to the laser pulse with various central frequencies (a) $0.7\omega_C$; (b) $0.8\omega_C$; (c) $1.0\omega_C$; (d) $1.1\omega_C$.

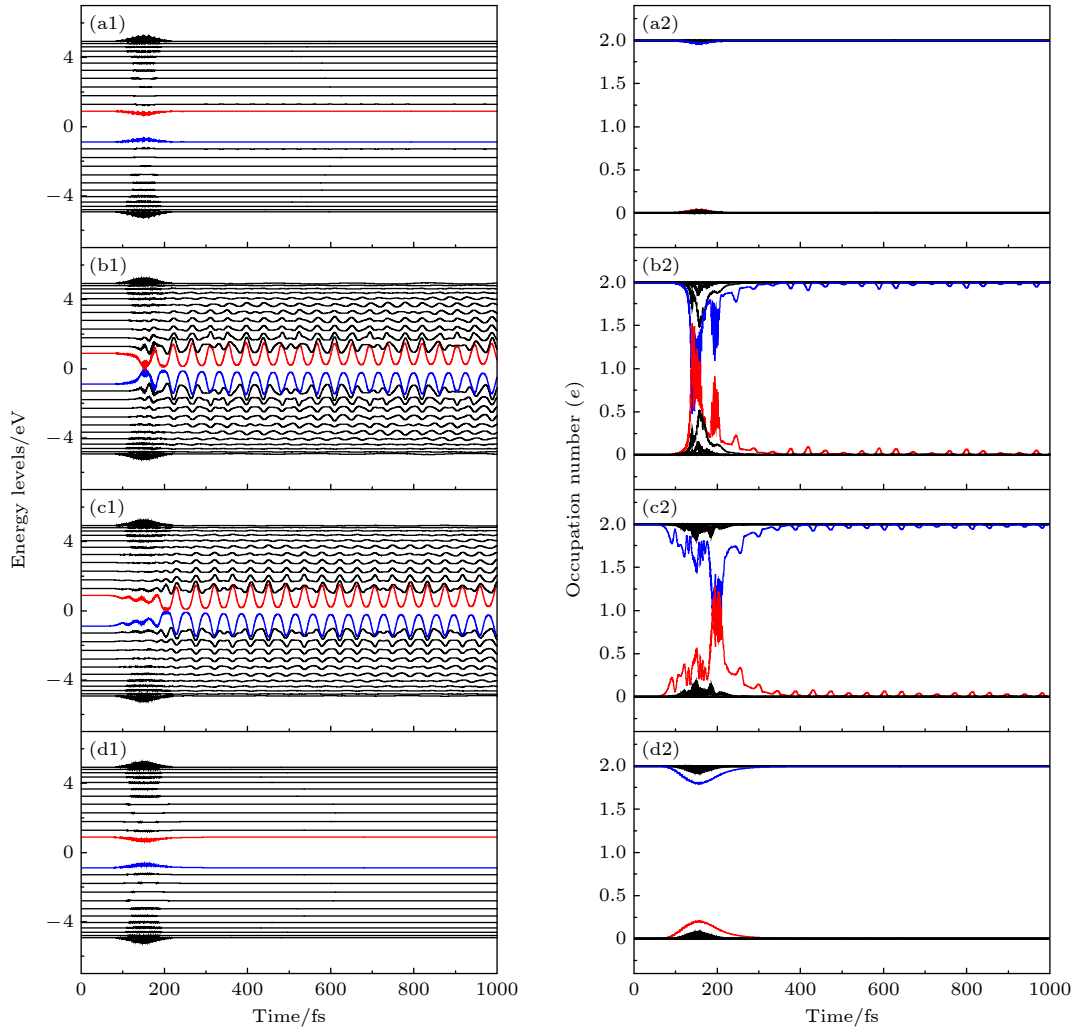


图3 不同光脉冲中心频率的光脉冲作用下分子本征能级随时间的演化及本征能级上电子占据数随时间演化 (a) $0.7\omega_C$; (b) $0.8\omega_C$; (c) $1.0\omega_C$; (d) $1.1\omega_C$

Fig. 3. Time evolution of the molecular energy levels and the corresponding electron occupation number under varying laser pulses: (a) $0.7\omega_C$; (b) $0.8\omega_C$; (c) $1.0\omega_C$; (d) $1.1\omega_C$.

极流出, LUMO 上的电子数目开始减少, 电流振幅逐渐减弱. 但由于晶格振荡仍旧存在, HOMO 和 LUMO 在 195 fs 再次靠近时出现电子的再次激发, 对应电流小幅回升. 随着光场继续衰减, 不会有大量电子的再次被激发. 在光脉冲结束后, HOMO 和 LUMO 上的电子占据数逐渐恢复至激发前的分布, 系统电流也衰减为零. 若入射光的中心频率进一步升高至 $1.0\omega_C$ (图 3(c)), 共振条件被破坏, 电子激发效率降低, 电流响应随之减弱. 总体来看, 电流响应的强弱取决于光场能量与分子能隙的匹配程度. 共振条件下, 光激发增强了 HOMO 与 LUMO 之间的耦合, 使能级动态靠近, 促进电子跃迁; 而电子-声子相互作用进一步调制能级位置, 形成协同效应, 从而显著放大电流响应.

被激发的电子在电子-声子耦合作用下发生弛

豫, 从而引起晶格位形变化. 图 4 展示了中心频率为 $0.8\omega_C$ 的激光脉冲作用下, 4 个特定时刻的晶格位形. 其中, 用 $y_n = (-1)^n (u_{n+1} - u_n)$ 表示晶格畸变程度, 并与初始时刻位形 (黑色点线) 进行对比. 如图 4(a) 所示, 在光脉冲峰值附近, 分子链中央出现显著畸变, 恰好对应于 HOMO 和 LUMO 的首次靠近以及电子激发最强的时刻. 此时, 在电子-声子耦合作用下, 电子在分子中央区域发生局域化, 导致该区域晶格畸变较深. 随着时间推移, 在 $t = 180$ fs 时, 如图 4(b) 所示, 电子和空穴向电极流动, HOMO 和 LUMO 逐渐远离, 晶格位形恢复至初始状态. 当体系再次出现能级靠近时, 如图 4(c) 所示, 部分电子重新被激发并诱导畸变, 但幅度明显减弱, 说明电子激发强度下降. 最终 $t = 300$ fs, 如图 4(d) 所示, 随着光场衰减和 HOMO 和 LUMO

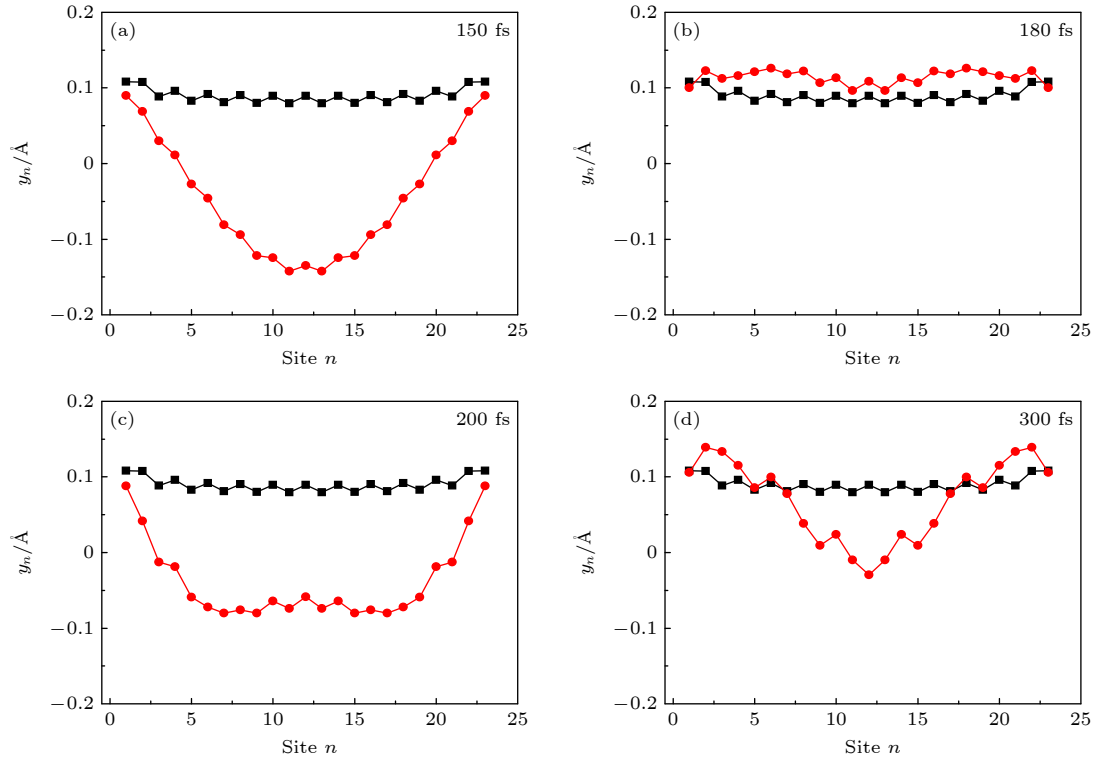


图 4 中心频率为 $0.8\omega_C$ 光脉冲作用下在特定时刻 $t = 150, 180, 200, 300$ fs 的分子晶格位形图

Fig. 4. Transient lattice deformation at specific moments $t = 150, 180, 200, 300$ fs under the action of optical pulses with a central frequency $0.8\omega_C$.

再次远离, 电子占据逐步恢复, 晶格畸变亦随之减小. 需要指出的是, 在图 4(a) 对应时刻, 分子内的净电荷为零. 结合图 3(b1), (b2), 此时有 1.5 个电子被激发, 引发晶格畸变, 且 HOMO 和 LUMO 在带隙中形成深能级. 电子-空穴对被局域化并伴随晶格畸变的状态特征表明, 系统在该时刻形成了典型的激子态, 这是光激发与电子-声子耦合共同作用的结果.

为进一步探究电子-声子耦合对光激发瞬态响应的的作用, 图 5 展示了在冻结晶格原子运动条件下分子结的电流与能谱演化. 如图 5(a) 所示, 当晶格振动被抑制后, 电流响应明显减弱, 其时间演化与光场包络几乎同步, 最大值约出现在 150 fs 处. 对应的频谱如图 5(b) 所示, 仅出现一个与入射光中心频率一致的单一特征峰, 缺乏图 2(b2) 中出现的多频成分和宽频谱响应. 这表明在未冻结原子振动条件下, 电子-声子相互作用起到了关键作用: 晶格畸变通过反馈调制分子能谱, 引入额外的频率成分和非线性振荡, 进而影响后续电子激发和光电流. 从能级演化进一步观察, 如图 5(c), (d), 冻结晶格后分子本征能级及电子占据数随时间变化极小. 这

表明刚性晶格无法响应激发电子的能量反馈, 导致体系能谱缺乏动态调制能力, 不能形成带隙内的自陷激子态, 从而显著抑制了电子进一步激发和光电流强度. 综上, 电子-声子耦合通过动态晶格畸变实现了能谱调制与非线性激发, 是分子结对光场强瞬态响应的主要物理机制.

在前述模拟中, 光脉冲的峰值振幅均取为 $E_0 = 0.05$ V/Å. 为了进一步探讨光脉冲强度对分子结瞬态电流响应的的影响, 在保持光脉冲中心时间和持续时间不变的条件, 分析振幅变化带来的响应差异. 图 6(a), (b) 展示了峰值振幅分别为 $E_0 = 0.1$ V/Å, $E_0 = 0.2$ V/Å 分子结内的瞬态响应电流. 其中, 图 6(a1), (b1) 对应中心频率为 $0.8\omega_C$, 图 6(a2), (b2) 对应中心频率为 $1.0\omega_C$. 从图中看出, 随着光脉冲场峰值振幅的增大, 响应电流的振幅也随之增强. 这表明在光脉冲作用期间, 增加 E_0 会提高系统中实现共振激发所需的有效光子数, 从而激发出更多电子. 在电子-声子耦合作用下, 电子-空穴对更易形成自陷激子态, 而这种光诱导激子态的辅助机制在后续演化过程中发挥作用, 有助于进一步提升系统的电流响应强度.

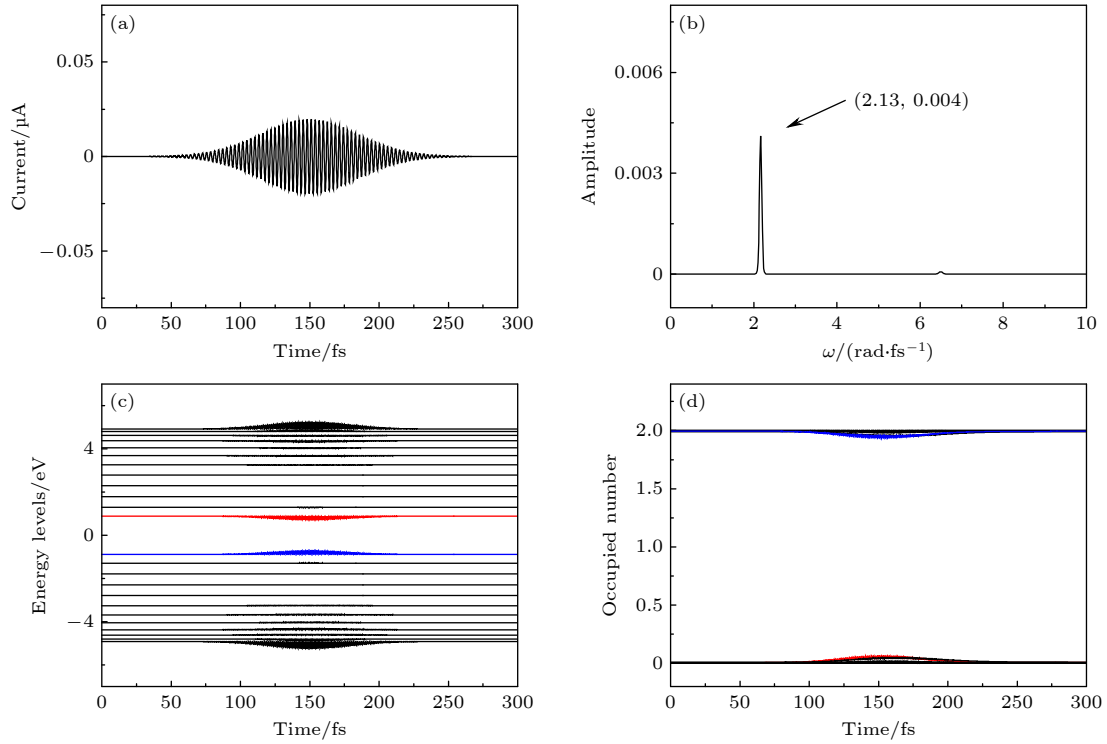


图 5 冻结晶格原子运动, 中心频率为 $0.8\omega_C$ 的光脉冲作用下 (a) 系统电流随时间的演化图; (b) 对应电流频谱分布图; (c) 分子本征能级随时间的演化图; (d) 本征能级上电子占据数随时间演化图

Fig. 5. Time evolution of (a) the current in the molecular junction; (b) frequency spectrum distribution of the time-domain current; (c) the molecular energy levels; (d) the electron occupation number under laser pulse of $0.8\omega_C$ with the motion of the lattice atoms frozen.

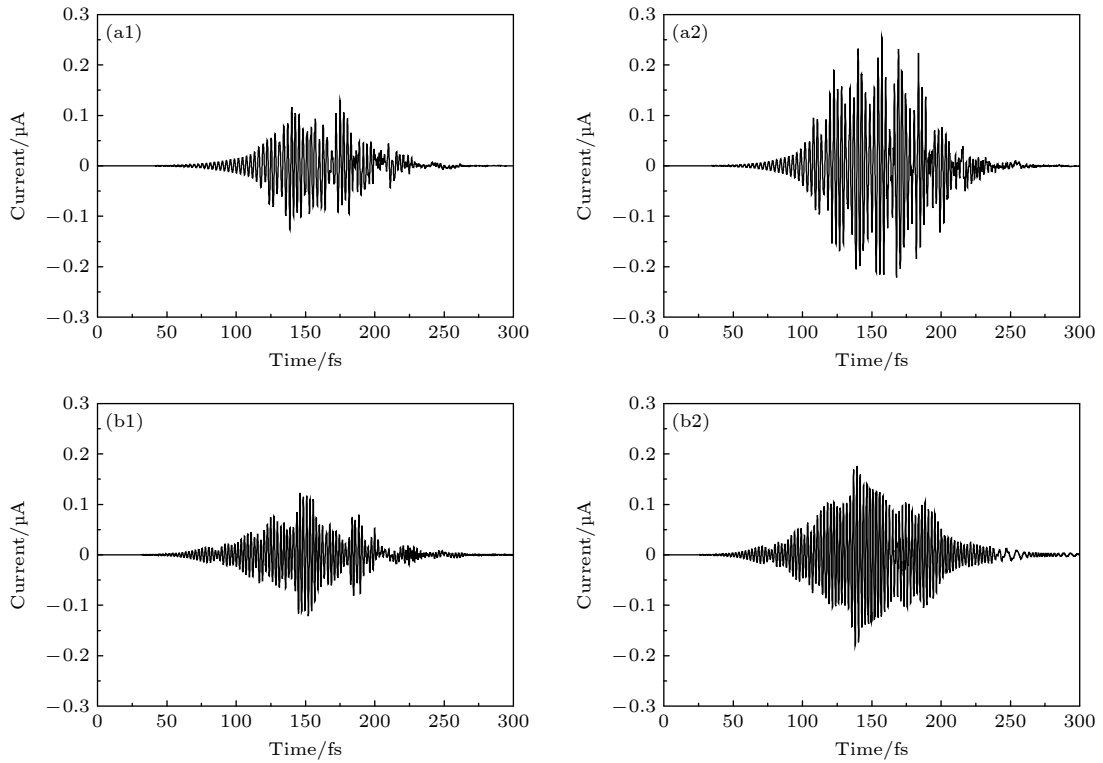


图 6 不同峰值振幅作用下系统电流随时间的演化图 (a) $E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$; (b) $E_0 = 0.2 \text{ V/\AA}$

Fig. 6. Response of the transient current in the molecule junction to the laser pulse with various maximum amplitudes: (a) $E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$; (b) $E_0 = 0.2 \text{ V/\AA}$.

4 结 论

本文模拟了光脉冲作用下有机分子结的瞬态响应特性, 重点探讨了无偏置条件下共振辐射诱导电流的产生机制. 主要考察了光脉冲的中心频率和电子-声子耦合作用两个关键因素对瞬态电流的影响. 研究表明, 光脉冲诱导电流在非共振区和共振区呈现出显著不同的行为特征: 在非共振区, 被激发的电子数量有限, 电流响应与光场的变化同步; 而在共振区, 激发电子显著增多, 导致电流幅值显著增强, 其衰减过程也更为缓慢, 并呈现出与光场不同步的复杂演化行为. 通过进一步冻结晶格原子运动的对比模拟发现, 电子-声子相互作用起着至关重要的作用. 激发电子与晶格耦合引发晶格动力学弛豫, 进而导致本征能级随时间呈现周期性振荡. 这种动态调制不会随着脉冲作用的停止而减弱, 为持续电子激发提供了通道. 高斯型光脉冲包含多种频率成分, 与晶格畸变引起的本征能谱变化协同作用, 增强了分子链对光脉冲的吸收能力, 拓宽了电子激发的频率范围. 在共振区域, 这种耦合过程形成自陷激子态, 导致电流响应与激光脉冲电场失去同步性. 此外, 适当增大光场的峰值强度可显著提升激发电子的数量, 进而提升瞬态电流幅值. 由于分子结中的电流是实验可获得的主要信号, 期望从这些瞬态电流对入射激光脉冲的响应研究中为获得分子结激发态的性质提供有用信息, 并进一步为揭示光与物质相互作用的物理机制提供理论支持.

参考文献

- [1] Akkerman H B, Blom P W M, Leeuw D M, Boer B 2006 *Nature* **441** 69
- [2] Shekhawat A S, Krishnan N, Diwan A, Murugan D, Chithravel A, Daukiya L, Shrivastav A M, Srivastava T, Saxena S K 2025 *Nanoscale* **17** 8363
- [3] Xie Z X, Yu X, Jia P Z, Chen X K, Deng Y X, Zhang Y, Zhou W X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 124401 (in Chinese) [谢忠祥, 喻霞, 贾聘真, 陈学坤, 邓元祥, 张勇, 周五星 2023 *物理学报* **72** 124401]
- [4] Zhang H X, Zhu Y X, Duan P, Shiri M, Yelishala S C, Shen S C, Song Z Q, Jia C C, Guo X F, Cui L J, Wang K 2024 *Appl. Phys. Rev.* **11** 041312
- [5] Gao Q H, Zhang Z Z, Zhao C, Wang Z X, Huo Y N, Xiang D, Jia C C, Guo X F 2024 *Adv. Photonics* **6** 064002
- [6] Zhang Y, Wang L X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047304 (in Chinese) [张元, 王鹿霞 2011 *物理学报* **60** 047304]
- [7] Whalley A C, Steigerwald M L, Guo X F, Nuckolls C 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 12590
- [8] Jia C C, Migliore A, Xin N, Huang S Y, Wang J Y, Yang Q, Wang S P, Chen H L, Wang D M, Feng B Y, Liu Z R, Zhang G Y, Qu D H, Tian H, Ratner M A, Xu H Q, Nitzan A, Guo X F 2016 *Science* **352** 1443
- [9] Xin N, Hu C, Sabea H A, Zhang M, Zhou C G, Meng L N, Jia C C, Gong Y, Li Y, Ke G J, He X Y, Selvanathan P, Norel L, Ratner M A, Liu Z R, Xiao S X, Rigaut S, Guo H, Guo X F 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 20811
- [10] Gao M X, Wu R M, Zhang Y W, Meng Y S, Fang M M, Yang J, Li Z 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 2653
- [11] Cao Y, Dong S H, Liu S, Liu Z F, Guo X F 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 3906
- [12] Tan M, Sun F, Zhao X Y, Zhao Z B, Zhang S R, Xu X N, Adijiang A, Zhang W, Wang H Y, Wang C K, Li Z L, Scheer E, Xiang D 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 6856
- [13] Battacharyya S, Kibel A, Kodis G, Liddell P A, Gervaldo M, Gust D, Lindsay S 2011 *Nano Lett.* **11** 2709
- [14] Zhou J F, Wang K, Xu B Q, Dubi Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 70
- [15] Yoshida K, Shibata K, Hirakawa K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 138302
- [16] Zhao Z K, Guo C Y, Ni L F, Zhao X Y, Zhang S R, Xiang D 2021 *Nanoscale Horiz.* **6** 386
- [17] Liu H J, Chen L J, Zhang H, Yang Z Q, Ye J Y, Zhou P, Fang C, Xu W, Shi J, Liu J Y, Yang Y, Hong W J 2023 *Nat. Mater.* **22** 1007
- [18] Lee S, Kim T, Kim H, Kim Y 2021 *ACS Appl. Polym. Mater.* **3** 6056
- [19] Park C, Kim T, Kim H, Kim Y 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 16543
- [20] Galperin M, Nitzan A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 206802
- [21] Galperin M, Nitzan A 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 234709
- [22] Fainberg B D, Jouravlev M, Nitzan A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245329
- [23] Fainberg B D, Sukharev M, Park T H, Galperin M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205425
- [24] Cao H, Zhang M D, Tao T, Song M X, Zhang C Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 084705
- [25] Beltako K, Cavassilas N, Lamoo M, Michelini F 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30885
- [26] Selzer Y, Peskin U 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22369
- [27] Hao Y T, Lu Q X, Zhang Y L, Zhang M M, Liu X J, An Z 2024 *J. Chem. Phys.* **160** 184113
- [28] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [29] Brazovskii S, Kirova N 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 2453
- [30] Zhang M M, Lu Q X, Liu X J, Gao K, An Z 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 151102
- [31] Zhang D C, Zuo L J, Ye L, Chen Z H, Wang Y, Xu R X, Zheng X, Yan Y J 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 014106
- [32] Li Z H, Tong N H, Zheng X, Hou D, Wei J H, Hu J, Yan Y J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 266403
- [33] Jin J H, Zheng X, Yan Y J 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 234703
- [34] Kubis T, Vogl P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195304

Transient transport properties induced by laser pulses in organic molecular junctions^{*}

HUO Jingyi LU Qiuxia ZHANG Maomao LIU Xiaojing[†] AN Zhong[‡]*(Hebei Advanced Thin Film Laboratory, Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)*

(Received 21 August 2025; revised manuscript received 14 October 2025)

Abstract

The time-dependent response of transient current to incident laser pulses in molecular junctions is an important method to obtain the information about molecular structures and excited-state dynamics. In this work, the transient charge transport is studied theoretically through a model polyacetylene molecular junction driven by Gaussian-type femtosecond laser pulses. The molecule is described by the extended Su-Schrieffer-Heeger model, which explicitly includes electron-phonon interactions and involves both electronic and lattice degrees of freedom. The transient transport dynamics are calculated by combining the non-equilibrium Green's function formalism with the hierarchical equations of motion, enabling a fully non-adiabatic description of the coupled electron-lattice evolution.

The results show that the central frequency of the incident laser pulse is one of the key factors affecting the transient current response. When electrons resonate with the optical field, the current amplitude is significantly enhanced, and the temporal profile becomes asynchronous with the laser field, indicating strong non-linear response. The corresponding current spectra exhibit broadened main peaks accompanied by multiple sidebands, suggesting the coexistence of various frequency components due to dynamic coupling between electrons and lattice vibrations.

Further analysis of the evolution of instantaneous energy levels demonstrates that, under resonant excitation, electrons are efficiently excited from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The excited electrons induce lattice relaxation through electron-phonon coupling, resulting in local structural distortion and the formation of self-trapped excitonic states. These excitonic effects lead to additional energy transfer channels, thus amplifying the current response and broadening the frequency spectrum.

In contrast, when the lattice motion is artificially frozen, both the current amplitude and frequency broadening are greatly suppressed, and only a single sharp spectral peak corresponding to the laser frequency is observed. This comparison clearly demonstrates that electron-phonon coupling is a key factor governing the transient transport behavior in molecular junctions under optical excitation.

This study reveals the microscopic mechanism of light-induced transient transport in organic molecular junctions and highlights the essential role of lattice dynamics in modulating non-equilibrium charge transfer. These findings provide theoretical guidance for designing novel optoelectronic molecular devices and contribute to the fundamental understanding of non-adiabatic transport processes in low-dimensional quantum systems.

Keywords: molecule junction, electron-phonon coupling, transient transport, light-induced current

DOI: [10.7498/aps.75.20251125](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251125)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251125](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251125)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12304215, 12204145), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2023205022), and the Science and Technology Project of Hebei Education Department, China (Grant No. BJ2025054).

[†] Corresponding author. E-mail: xjliu@hebtu.edu.cn

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