



部分典型量子材料中准粒子超快动力学的第一性原理研究

周亚梅, 关梦雪*

北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构与测量教育部重点实验室, 北京 100081

*联系人, E-mail: mxguan@bit.edu.cn

收稿日期: 2024-08-23; 接受日期: 2024-10-31; 网络出版日期: 2024-11-28

国家自然科学基金(编号: 12304536)和北京理工大学青年教师学术启动计划资助项目

摘要 准粒子作为对单粒子激发背后复杂多体现象的有效描述, 在理解量子材料的宏观性质中扮演着重要角色. 近年来, 结合超快激光技术与各类探测手段, 实现了对量子态及其动力学过程的高精度监测和操纵. 这不仅加深了对准粒子激发机制的理解, 还有助于驱动物质进入非平衡态, 从而揭示出新的物理现象, 促进新型功能材料的设计和应用开发. 基于实时演化含时密度泛函理论(rt-TDDFT)的计算方法, 可以超越线性响应理论的限制, 第一性地模拟强耦合准粒子在非平衡状态下的动力学响应, 揭示由强激光诱导的高度非线性现象及其物理机制, 为优化光电器件性能提供了重要的理论支持. 本文通过介绍基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学方法的理论基础和激光激发条件下多种准粒子演化的案例研究, 展示了超快激光在量子材料物性探索和操控中的巨大潜力, 同时凸显了动力学模拟在非平衡态及其时域性质研究方面的关键作用.

关键词 准粒子, 含时密度泛函理论, 量子材料物性调控

PACS: 71.38.-k, 78.47.-p, 63.20.kd, 42.50.Hz, 71.15.Qe

1 引言

量子材料是指具有显著量子效应和新型量子态的材料. 对量子材料的研究旨在利用和控制其量子效应, 以开发新型功能材料, 如超导材料、拓扑材料、量子自旋液体等, 应用于电子器件、量子计算、光电子学等领域^[1-3]. 其宏观性质取决于构成它的微观粒子的种类、结构及其运动状态. 因此, 深入理解材料中粒子及

准粒子(如电子、声子、光子、极化子等)的动力学行为及其相互作用, 并开发超高时空分辨率的测量与控制技术, 对于揭示和应用与之相关的物性至关重要^[4-6]. 微观粒子运动的特征时间大多处于皮秒(ps, 10^{-12} s)、飞秒(fs, 10^{-15} s)甚至阿秒(as, 10^{-18} s)的范围. 要测量这些超快的微观过程, 就需要具备相应时间分辨能力的工具. “超快科学”以超快光源和超快探测为主要研究手段, 为在原子级空间尺度和阿秒时间尺度

引用格式: 周亚梅, 关梦雪. 部分典型量子材料中准粒子超快动力学的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 214204
Zhou Y M, Guan M X. First-principles study of ultrafast quasiparticle dynamics in typical quantum materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 214204, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0346

上动态解耦和操纵量子相互作用提供了一条行之有效的路径^[7]. 其核心是希望通过研究不同自由度(如电子、晶格和自旋等)在时间演化中的相互作用, 来揭示物质如何获得其特殊性能. 这样的时域研究覆盖了从电子运动的亚飞秒尺度到原子核运动的几皮秒尺度, 使我们能够捕捉到关键线索, 了解在物质性质瞬间变化时, 哪些自由度发挥了决定性作用. 另一方面, 超短、超强脉冲激光还可作为电子结构及物态的有效调控手段, 实现平衡态所不具有的新物态、新效应.

在过去的十几年中, 控制量子材料的手段经历了爆炸式增长, 形成了一个多样化的参数调控工具箱. 超快科学通过特定的激光脉冲精确调控材料物性, 因此成为传统晶体生长、材料合成或设备制造以外, 重要的物质性质设计方法之一. 其关键优势在于具有额外的时间轴, 能够对物质进行动态和可逆的调控^[8,9]. 目前, 在光源优化上, 极紫外(Extreme Ultraviolet, XUV)^[10]辐射产生的超短脉冲(数十阿秒)提高了时间和空间分辨率. 同时, 高能量激光脉冲及高重复频率超快激光系统的实现, 为加速探索高强度激光与物质相互作用的研究提供了技术支持. 在探测技术上, 时间分辨角分辨光电能谱(Time- and Angle-resolved Photoemission Spectroscopy, tr-ARPES)^[11]、时间分辨X射线衍射(Time-resolved X-Ray Diffraction, tr-XRD)^[12,13]和时间分辨超快电子衍射(Time-resolved Ultrafast Electron Diffraction, tr-UED)^[14]等技术的逐步发展, 为深入了解光和物质作用后超快响应的时间窗口以及不同准粒子的动态变化, 进而为研究光诱导隐藏(亚稳)态的出现、超快磁性转换、激子散射等关键科学问题提供了重要工具^[15].

尽管利用实验手段研究超快动力学响应已经取得了显著进展, 但仍然存在一些尚待解决的问题. 例如: (1) 时间及空间分辨能力不足, 无法实时观察电子相互作用施加的影响, 对电子结构的变化不敏感; 理想情况下, 应同时具有能量、动量和自旋分辨能力; (2) 对于包含多种材料的复杂样品环境, 实验手段在不同样品条件和环境下的兼容性有限; (3) 多种实验探测系统集成困难, 难以同时分析材料系统中不同自由度对所观察行为的贡献. 这导致由激光驱动的诸多非平衡动力学过程的微观机制尚不明确.

量子材料对激光场, 特别是高强度的超短脉冲的响应已经不能再用简单的线性响应理论来解释^[16]. 发

展一套能够描述非微扰区域下各种自由度动力学演化的理论方法成为众多研究者的目标. 其中, 实时演化的含时密度泛函理论(Real-time Time-Dependent Density Functional Theory, rt-TDDFT)^[17]通过求解含时Kohn-Sham (TDKS)方程, 可以完全第一性地处理多粒子的相互作用及其含时演化. 因此, rt-TDDFT成为研究光致动力学的一种有效方法, 适用于探索广泛的强场物理及解码实验探测信号背后的微观机制.

在求解电子与原子核组成的多体系统演化时, 原子核的质量远远大于电子质量, 导致两者的运动速率相差多个量级. 因此, 人们常采用玻恩-奥本海默近似^[18], 认为电子与原子核是去耦合的, 在处理电子动力学时将原子核视为静止. 使用该近似可以通过求解静态薛定谔方程得到绝热势能面, 准确地预测由电子和原子核组成的物质基态电子结构. 然而, 在超快激光激发下, 电子与原子核在百飞秒时间尺度内的运动呈现出强耦合, 原子核的运动将导致电子在不同本征态之间跃迁. 此时, 绝热近似失效, 无法处理电声耦合、激光诱导的有序相及化学反应等非绝热动力学过程. 利用全量子化方法, 例如振动多组态高斯波包方法、多组态含时Hartree方法等^[19,20], 可以对含时薛定谔方程进行数值求解. 然而, 受限于巨大的计算量, 该类方法只适用于研究包含几个到十几个原子的小体系.

当原子核的量子效应不明显时, 可以采用混合的量子-经典动力学方法, 即对电子动力学通过求解薛定谔方程演化电子波函数, 而原子核的动力学则利用牛顿力学进行经典演化. 该方法可以在计算成本与计算精度之间取得较好的平衡, 有助于对真实材料进行模拟, 因此受到广泛关注. 基于该方法, 发展了量子-经典刘维尔动力学^[21]、非绝热Bohmian动力学^[22]、耦合轨迹混合量子-经典方法^[23]、最少轨线面跳跃方法^[24,25]和Ehrenfest动力学^[26,27]等方法. 其中, 最少面跳跃方法和Ehrenfest平均场方法不用预先计算势能面, 可以快速、大规模地进行非绝热动力学过程的模拟. 最少面跳跃方法适用于不同量子态势能面之间差别显著的情况, 并常与经典路径近似方法(Classical Path Approximation, CPA)相结合. 认为原子核的运动轨迹对量子化的电子行为不敏感, 可以通过基态的分子动力学来事先演化出原子核的运动轨迹, 之后再每个时刻原子核的位置和动量去演化电子的薛定谔方程以及跃迁概率. 因此, 比较适合研究大尺寸体系中的载流

子动力学过程^[28]. 当不同量子态势能面之间差异较小时, Ehrenfest动力学是一种有效的选择. 这种方法对量子表象的选择具有不变性, 通常能较好地描述跃迁概率, 在平均场框架下模拟电子和原子核相互作用.

本文简要回顾了基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学方法的理论基础. 通过介绍该方法针对一些复杂量子材料非绝热动力学的模拟过程和典型应用, 说明了其可以从多个维度(时间、空间、动量、能量)描述粒子及准粒子的动态演化, 适用于研究激发态下载流子与光子、声子、磁振子、极化子等的相互作用. 该方法的发展对于理解光催化微观机理、设计光伏及光电器件、阿秒脉冲的合成与应用等诸多领域中的激发态问题很有帮助, 为理解和预测复杂材料的非平衡动力学行为提供了一个有效的工具.

2 基于rt-TDDFT的Ehrenfest动力学方法

对于电子和原子核组成的量子多体系统, 需要求解时间相关的Schrödinger方程(Time-Dependent Schrödinger Equation, TDSE)^[29,30]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\psi(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t), \quad (1)$$

其中, $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_\alpha, \alpha = 1, \dots, N_n\}$ 及 $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N_e\}$ 分别为 N_n 个原子核及 N_e 个电子的集体坐标. 在外势场 $V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$ 下的哈密顿量定义为

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (2)$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i, \alpha} \frac{eZ_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (3)$$

其中, $\hat{T}_{el} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ 和 $\hat{T}_N = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ 分别是电子和原子核的动能. 这里 m 和 M_α 为电子和原子核的质量, e 和 Z_α 分别代表电子电荷和第 α 个原子核的核电荷数.

通过把整体波函数 $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ 简化为多体电子波函数 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ 和原子核波函数 $\chi(\mathbf{R}, t)$ 的乘积, 当忽略多体电子波函数相对于核坐标的Berry相位时, 可以得到时间依赖的自洽场方程(Time-Dependent Self-Consistent Field, TDSCF)^[31,32]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r}, t) = \left\{ \hat{T}_{el} + \int d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}, t) [V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \chi(\mathbf{R}, t) \right\} \varphi(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{R}, t) = \left\{ \hat{T}_N + \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{T}_{el} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \varphi(\mathbf{r}, t) \right\} \chi(\mathbf{R}, t). \quad (5)$$

从上述方程可以看出, 电子和原子核分别在对方产生的平均势场上演化, 两者相互自洽反馈, 共同演化. 在每一个演化步里, 可以将方程(4)的电子多体波函数投影到一组绝热基矢或者透热基矢上进行含时求解, 然后根据方程(5)计算原子核的波函数. 当在自洽场方程中引入经典近似, 即 $\chi(\mathbf{R}, t) \approx \sum_\alpha \delta(\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_\alpha(t))$ 时, 电子满足的含时演化方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}_l) = \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}_l), \quad (6)$$

其中, 电子体系的有效哈密顿量为

$$\hat{H}_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{T}_{el} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (7)$$

原子核自洽场方程中电子势能记为

$$U(\mathbf{R}, t) = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \varphi(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

因此, 电子波函数参数化地依赖于经典原子核的位置. 原子核在牛顿定律下的运动方程为

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha \int [\varphi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H}_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \varphi(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}, \quad (9)$$

即原子核运动在各个电子态组成的平均势能面上. 方程(8)及(9)共同构成含时自洽场的经典极限结果, 称为Ehrenfest方法.

根据Runge-Gross定理^[17], 可以使用无相互作用电子系统来描述方程(4)中多体电子波函数的演化, 方程(6)可简化为无相互作用系统的电子TDKS方程:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\varphi_i(\mathbf{r}, t), \quad (10)$$

其中, $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ 是单电子TDKS轨道, 哈密顿量为

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{T}_{el} + V_I + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{XC}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (11)$$

其中, V_I , $V_H(\mathbf{r}, t)$ 和 $V_{XC}(\mathbf{r}, t)$ 分别为原子核产生的库仑势、Hartree势和含时交换关联势. 与DFT类似, 含时交换关联泛函的具体解无法直接给出, 并且依赖于演化历史上各个时刻的电子密度. 在实际计算中, 通常

采用“绝热近似”的方法简化处理, 但这里的“绝热”是指忽略演化历史中电子的密度对泛函的影响, 认为泛函只与当前时刻电子密度相关, 即 $V_{XC}(\mathbf{r}, t) \approx V_{XC}^{ad}(\mathbf{r})$. 在TDDFT研究领域, 使用最广泛的绝热近似有绝热局域密度近似(Adiabatic Local Density Approximation, ALDA)^[33]与绝热广义梯度近似(Adiabatic Generalized Gradient Approximation, AGGA)^[34]. 绝热近似下的泛函难以对典型半导体中长程的多体作用进行有效描述, 此外, 高阶泛函的引入还可能会引起强场下含时动力学演化的数值不稳定性. 为了更精确地描述周期性体系中的多体效应, 通常需要更高层次的泛函. 近年来, 有两种rt-TDDFT交换关联泛函的理论框架取得了显著进展. 一种是基于交换关联矢量势的含时密度泛函, 可以在与ALDA相当的计算成本下, 半经验地描述激子动力学, 从而提高激发态计算的准确性^[35]. 另一种直接使用考虑了长程精确交换作用的含时杂化泛函, 可以对体系中多体作用有较好描述, 但是计算量巨大. 针对这一挑战, 研究者们从不同方面进行了优化. 例如, 利用介电函数作为含时杂化泛函中精确交换项的前置因子, 能够以较小的计算成本实现与Bethe-Salpeter方程相媲美的激子能谱精度^[36]. 中国科学院计算技术研究所贾伟乐教授、中国科学院半导体研究所汪林望教授、美国劳伦斯-伯克利实验室林霖教授以及中国科学技术大学杨金龙教授、胡伟教授等人对实时演化杂化泛函的计算效率都做出了较大改进^[37,38]. 这些理论方法的发展, 使得在超快动力学中使用杂化泛函变得不再遥不可及.

类比Kohn-Sham方程中所描述的无自旋量子体系, 当考虑自旋时, 具有自旋的多电子体系可以等效为一个具有相同自旋密度的无相互作用单电子系统. 体系的波函数可以分为上自旋和下自旋两部分

$$\varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \varphi_{\gamma, \uparrow}(\mathbf{r}, t) \\ \varphi_{\gamma, \downarrow}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \gamma \text{ 为能带指标, 自旋密度为}$$

$$\mathbf{m}_{\gamma}(\mathbf{r}) = \left(\varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) \right) \cdot \sigma_i \begin{pmatrix} \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \\ \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) \end{pmatrix}, \quad (12)$$

其中, σ 为泡利矩阵:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

由公式(12)和(13)可得各个方向的自旋密度为

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_x(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_{\gamma} \left[\varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) + \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \right], \\ \mathbf{m}_y(\mathbf{r}) &= -i\mu_B \sum_{\gamma} \left[\varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) - \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \right], \\ \mathbf{m}_z(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_{\gamma} \left[\left| \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \uparrow) \right|^2 - \left| \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}, \downarrow) \right|^2 \right], \end{aligned} \quad (14)$$

其中, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ 为玻尔磁子. TDKS方程中描述磁性体系的哈密顿量可以写作:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_{el} + V_I + V_H + V_{XC} + V_{ext} + V_{SOC} + \frac{1}{2}\sigma \cdot \mathbf{B}, \quad (15)$$

$$\hat{T}_{el} = \sum_i \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla_i + \mathbf{A}(t))^2, \quad (16)$$

其中, V_{SOC} 为自旋-轨道项, $\mathbf{A}$ 和 $\mathbf{B}$ 是激光的矢势和磁场. 由方程(14)及(15)可得到时间依赖的局域磁矩:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mu_B \sum_{n, \mathbf{k}} \varphi_{\gamma, \mathbf{k}}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) \cdot \sigma_i \cdot \varphi_{\gamma, \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t), \quad (17)$$

其中, $\mathbf{k}$ 是周期性体系中 k 点的指标. 对上式进行空间积分, 即可得到总的磁矩随时间的演化:

$$\mathbf{M}(t) = \int \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

由于使用的激光波长通常比模拟的超胞尺寸大很多, 因此忽略电磁场的空间依赖而采用偶极近似, 即忽略光场的高阶项. 在应用的时候可以采用长度规范和速度规范两种^[39-41]. 在长度规范下, 体系被预先设置在包含真空层的超胞中, 这使得该方法仅适用于有限尺寸的非周期性体系. 通过度规变换, 求解速度规范下的TDKS方程, 可以克服这一限制, 有效地描述无限大周期性体系的动力学行为. 在速度规范下, 矢势 $\mathbf{A}$ 可以包含磁场对体系角动量的影响, 通过施加带有手性的矢势 $\mathbf{A}$, 会出现不同自旋、轨道的电子选择性激发, 从而表现出方向相反的磁矩. 目前, 已经发展了较多基于rt-TDDFT实现电子波函数演化的软件包, 比如, OCTOPUS^[42], PWmat^[43], SALMON^[44], YAMBO^[45], Hefei-NAMD^[28]等, 这些软件包在处理激发态动力学问题时都表现出强大的能力. 例如, PWmat软件能够较为准确地描述退相干过程, 可以用于解释热载流子冷却和断键等过程^[46]. 在Hefei-NAMD软件中通过GW+rt-BSE-NAMD的方法, 研究含时激子动力学^[47]. 本文主要介绍应用中国科学院物理研究所孟胜课题组自主开发的TDAP程序^[48-52]研究超快激光作用下非平衡现象的计算实例.

3 准粒子超快动力学的实时跟踪及调控

在超快激光脉冲的激发下, 量子材料在恢复平衡前经历了几个阶段的弛豫. 光场能量首先转移给电子, 然后转移到晶格自由度. 在大约100 fs内, 光子-载流子和载流子-载流子相互作用是决定非线性行为的主要因素. 载流子的激发、散射和复合导致高能光子、光电子的产生及磁性的转变^[53,54]. 在较长的时间尺度(几皮秒)内, 能量通过载流子-声子耦合传递给晶格, 导致自发声子的发射并引起复杂的结构动力学, 包括相变、新量子态的出现和材料熔化等^[55-57]. 在超快时间尺度上, 可以通过灵活、可逆的非热方式实现对量子材料物性的控制, 这对于设计具有理想功能的新材料至关重要. 第一性原理计算在研究超快激光与物质的相互作用中发挥着关键作用. 它有助于深入揭示材料在激发、弛豫过程中的微观机制, 以及非平衡态下所产生的新奇物态. 这为利用超快激光调控材料性质和设计相关器件提供了坚实的理论基础. 本节详细介绍了几个典型的例子, 以展示rt-TDDFT方法在研究量子材料中准粒子超快动力学及其相互作用方面的可靠性. 涉及到的准粒子包括光子、电子、声子、激子、极化子和磁振子等.

3.1 高次谐波产生与超快光电子发射

在超快科学领域, 产生更短的激光脉冲以获得更高的时间分辨能力, 并开发基于超短光脉冲的下一代超快表征技术, 是当前最具挑战性和关键性的课题之一. 这需要深入理解飞秒甚至阿秒时间尺度的光子-电子动力学过程.

通过超短超强激光与物质之间的极端非线性相互作用产生高次谐波, 是获得阿秒脉冲的唯一途径. 自2011年首次实现固体材料中的高次谐波产生(Solid-state High Harmonic Generation, sHHG)^[58]以来, 量子材料为阿秒脉冲的生成提供了全新的平台. 由于sHHG对微观电子结构高度依赖, 其已成为一种全光学的探测手段, 能够为研究材料的量子效应和动态行为提供宝贵的信息^[59]. 例如, 利用高压可以诱导材料进入新的状态, 能够快速且剧烈地调制晶体及电子结构、磁性状态及机械性质等, 其中最具有代表性的发现是高压氢化物H₃S中的近室温超导性. 然而, 实验中缺乏有效手段探测高压下的电子结构. 通过高次谐波产生的方

法可以实现对高压量子态电子能带结构的探测, 并帮助证实超导的机制.

固体中高次谐波产生的机制通常依赖于数值求解含时薛定谔方程或半导体布洛赫方程来解释^[60]. 然而, 这类方法需要先验性地选取合适的输入参数, 增加了结果的不确定性, 同时削弱了理论方法的预测能力. 基于第一性原理的计算能够从原子、电子的层次深入理解其动力学过程, 提供更为精确和可靠的理论支持. 为了重构Im-3m H₃S超导体(图1(a))在费米能级附近不同动量方向的多能带色散, 在rt-TDDFT计算中向H₃S施加不同光子能量的线偏振光^[61]. 通过实时演化的波函数得到时变电流:

$$\mathbf{j}(t) = \frac{1}{2i} \int d\mathbf{r} [\varphi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t) + c.c.], \quad (19)$$

再对 $\mathbf{j}(t)$ 进行傅里叶变换可得到sHHG光谱:

$$\text{sHHG}(\omega) = \left| \int \omega \mathbf{j}(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2. \quad (20)$$

图1(b)及(c)分别展示了在中红外(~0.4 eV)和可见光(~2.0 eV)两种光子能量下sHHG光谱对光场幅值 F_0 的依赖. 由于Im-3m H₃S的空间反演对称性, 这里只得奇数次谐波. 结合高次谐波产率对 F_0 的依赖以及谐波发射的时频特征(谐波无啁啾且产生于电场的峰值), 证明了低阶谐波的产生由带内散射机制为主导. 在该机制下, 电子波包在强场作用下在能带内振荡. 由于能带色散的非线性特性, 电子波包会发生散射. 因此高次谐波信号(I_n)可以用于重构能带色散:

$$I_n \propto (n\omega)^2 \left| \sum_m m \beta_m J_n \left(\frac{eF_0 m a}{\hbar \omega} \right) \right|^2, \quad (21)$$

其中, β_m 是能带色散 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 的傅里叶级数展开系数:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_m \beta_m \cos(m\mathbf{k}a). \quad (22)$$

根据sHHG及电子速度 $\nabla_k \varepsilon(k)$ 的方向依赖性, 在0.4及2.0 eV光场作用下, sHHG主要来源于第2和第3条价带的带内散射. 因此, 基于偏振分辨的sHHG谱, 可以重构这两条能带在动量空间不同方向的色散关系. 通过sHHG谱重建的能带与DFT计算结果高度吻合, 证明了sHHG在探测能带结构方面的可靠性(图1(e)). 此外, 研究表明, 通过分析不同声子模式激发下的sHHG谱变化, 可以获得与密度泛函微扰理论(Density Functional Perturbation Theory, DFPT)高度一致的

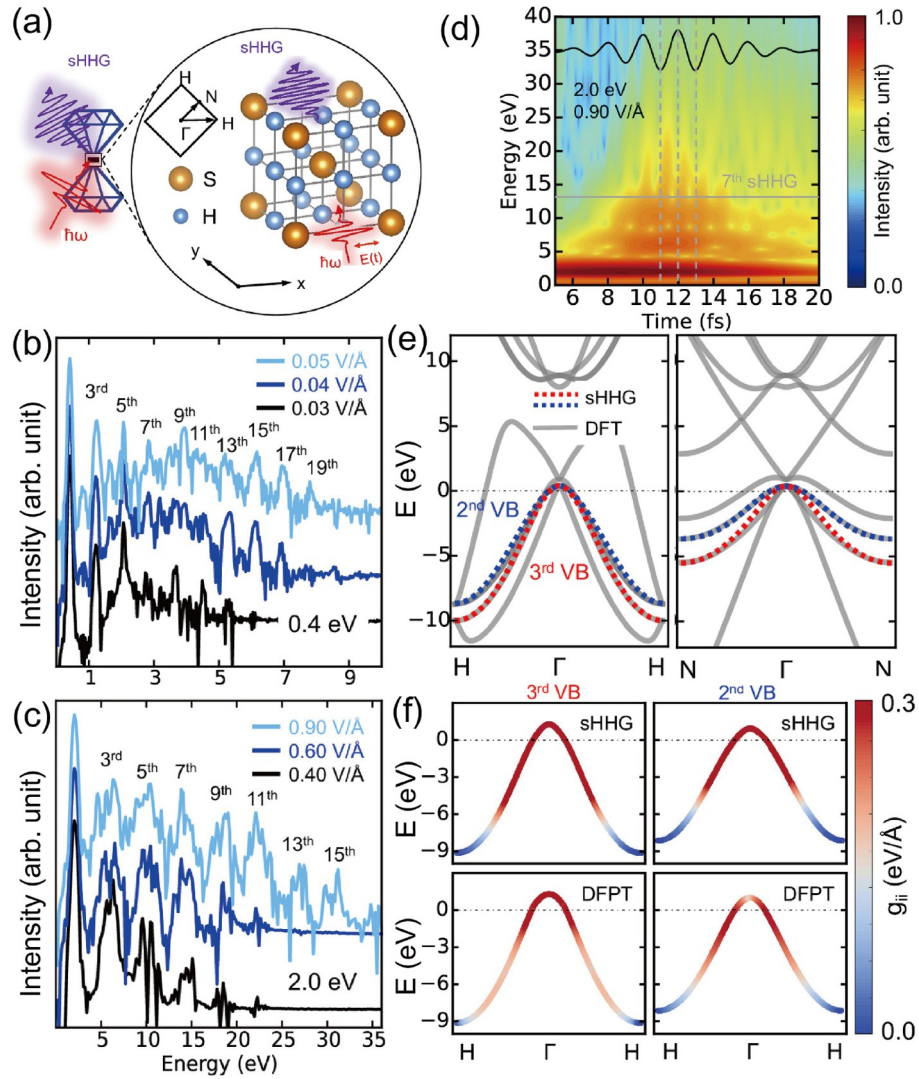


图 1 (网络版彩图) (a) 高压超导体Im-3m H₃S的sHHG过程示意图. (b), (c) H₃S在中红外(~0.4 eV)和可见光(~2.0 eV)两种光子能量下sHHG光谱对光场幅值 F_0 的依赖性. (d) 2.0 eV光子能量下, H₃S谐波发射的时频谱图. (e) H₃S沿 Γ -H和 Γ -N方向的能带结构. 灰线是DFT结果, 红色和蓝色虚线为根据sHHG谱重构得到的第2和第3条价带. (f) 沿 Γ -H方向电声耦合矩阵元 g_{ii} 的分布. 图片摘自文献[61]并获得授权

Figure 1 (Color online) (a) Schematics showing the sHHG process of high-pressure superconductor Im-3m H₃S. (b), (c) The sHHG spectra of Im-3m H₃S for photon energies of (b) 0.4 eV and (c) 2.0 eV as a function of the field amplitude F_0 . (d) The time-frequency spectrograms of sHHG in H₃S with 2.0 eV photon energy. (e) The band structure of H₃S along the Γ -H and Γ -N directions. The gray lines are the DFT results, while the red and blue dashed lines represent the 2nd and 3rd valence bands retrieved from the sHHG spectra. (f) The distributions of band and mode-resolved electron-phonon coupling matrix elements g_{ii} along the Γ -H direction. Pictures are taken from ref. [61] with permission.

电声耦合矩阵元(图1(f)). 声子耦合的sHHG结果揭示了多体电声相互作用对费米能级附近电子行为的显著影响, 并在一定程度上支持了基于声子介导的高压超导机制. 该工作表明, sHHG是一种表征高压金属性量子态中电声耦合强度及能带色散的潜在有力工具, 有助于深入了解超导体的产生机制.

与超快光脉冲相比, 超快电子脉冲不仅具有高时间分辨率, 还在高空间分辨率上表现优越. 然而, 传统材料的能级分布限制了光电场驱动的场发射电子的性能. 单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNs), 因其高电导、高损伤阈值和化学稳定性等优点, 成为极具潜力的电子发射源. 近期研究表明, 半

导体型SWCNs在极强光场下可实现高达40阶的非线性光电子发射($I \propto F^{40}$), 显示出电子结构对强场隧穿电子动力学的调控潜力, 但其微观机制尚不清楚. 由此, 我们模拟了不同手性SWCNs中电子发射的动力学过程^[62].

在强场条件下, 半导体型(10, 0)管及金属型(6, 6)管的隧穿电流对光场的响应表现出明显差异. 当激光场达到最大强度时, 在(10, 0)管中的光电流产率急剧增加, 而在(6, 6)管中, 光电流产率则接近饱和(图2(a)和(b)). 半导体型SWCNs中这种显著的高阶非线性归因于电子从最高占据态的隧穿. 然而, 在金属型纳米管中, 由于光学跃迁禁阻和更强屏蔽效应下稳健Kohn-Sham势的协同作用, 这些态的光电子发射概率较低(图2(c)和(d)). 这些发现可以推广到具有不同手性指标的其他SWCNs, 以更好地理解它们在强场驱动下的独特发射行为.

3.2 光致相变

高次谐波产生及光电子发射对应的时间尺度通常在亚飞秒到十飞秒量级. 当时间尺度延长时, 凝聚态物质的声子自由度将参与到与光子和电子的耦合中, 可能引发诸如光致材料熔化、结构相变等新奇的物理现象. 通过对电子和声子子系统的相干激发, 可以控制相变, 而能量的耗散则会导致声子复杂的弛豫路径, 可能涉及不同声子模式之间的散射^[63]. 理解这些复杂的相互作用有助于解码实验观测到的谱学信息并基于此设计新型光电器件.

在过渡金属硫化化合物(Transition-Metal Dichalcogenides, TMDs)家族中, 单层MoTe₂(1L-MoTe₂)的稳定2H相与亚稳金属1T'相之间的能量差很小, 可以通过施加应变、高温或光场等方法实现两相之间的转变. 然而, 在研究光致相变的实验中, 大多数基于拉曼光谱的分析仅能探测到布里渊区中心的光学声子, 且分辨

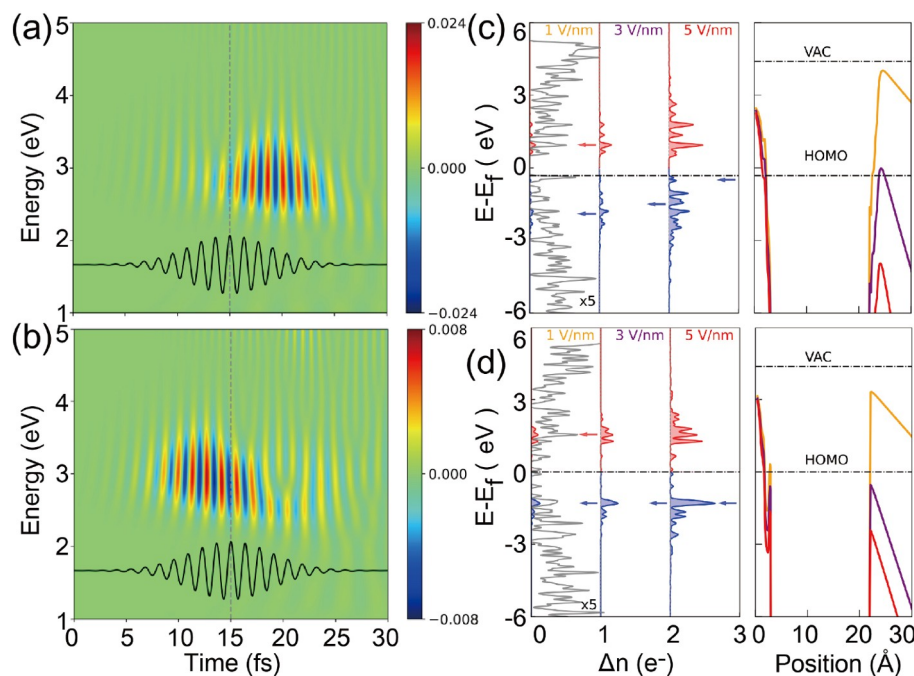


图 2 (网络版彩图) (a), (b) 在强光场条件下(10, 0)和(6, 6) SWCNs中隧穿电流的时频分析. 图中黑线表示激光波形, 在 $t = 15$ fs 时达到最大强度. (c), (d) 不同光场强度照射下(10, 0)和(6, 6) SWCNs中激发电子(红色)和空穴(蓝色)的能量分布及空间分辨的Kohn-Sham势. 灰色实线表示两种SWCNs的电子态密度分布图, 蓝色箭头表示受激空穴的最高占据态, 红色箭头表示由受激电子为主导的局域态. 图片摘自文献^[62]并获得授权

Figure 2 (Color online) (a), (b) Time-frequency analysis of microscopic currents in (10, 0) and (6, 6) SWCNs under strong-field illumination. The black line in each panel represents the laser waveform, which reaches its maximum strength at $t = 15$ fs. (c), (d) Energy distributions of the excited electrons (red) and holes (blue) in (10, 0) and (6, 6) SWCNs under different optical field intensities. The spatially resolved Kohn-Sham potentials are shown in the right panels. The gray solid lines represent the density of states distributions for the two types of SWCNs. The blue arrows indicate the highest occupied states of the excited hole, and the red arrows show the dominant localized states of the excited electrons. Pictures are taken from ref. ^[62] with permission.

率不足以揭示完整的微观动力学过程^[64]. 因此, 相变的具体路径仍然存在争议. 通过向 $2H$ 相的 $1L$ - MoTe_2 施加不同强度的激光脉冲, 发现材料在弱场情况会在其平衡位置附近做简谐振荡. 然而, 在强激光场照射下, 晶格结构的动力学演化可分为三个阶段^[65]. 第一阶段($0 \sim 0.4$ ps), 尽管激光脉冲导致了结构畸变, 但不足以破坏 $2H$ 相的几何特征, 材料仍保持其原有的结构稳定性. 在第二阶段($0.4 \sim 0.7$ ps), 随着 Mo-Mo 键长在平面内的快速交替变化, Te 原子沿面外方向的位移也同时增强, 符合 Mo-Te-Mo-Te 平行四边形的几何关系和泊松比. 这表明, 一种新的声子模式开始参与到电子-声子耦合中. 第三阶段(0.7 ps后), 两层 Te 原子沿晶体的 b 轴反向运动, 显示出晶格结构的进一步复杂演化(图3(a)和(b)).

不同时间尺度下的结构演化表明, 声子散射在相变过程中起着关键作用. 通过将原子位移投射到振动本征矢上, 可以区分不同声子在相变过程中的相对贡献(图3(c)). 在高激发能量下, 初始激发的 A_1' 和 E' 模式幅度较大, 导致晶体结构偏离 $2H$ 相. 随后, 这些模式将

能量转移到其他模式, 特别是 LA(M) 和 E'' 模式. 新声子模式的激发推动了后续的动力学变化. 相比电子基态, A_1' 和 E' 模式的频率降低, 表明声子软化和势能面变形. $2H$ 相是TMDs中最常见的基态结构, 也是多层及块体材料的重要组成部分. 声子散射路径的相似和差异性将为更多的TMDs材料提供明确的相变调控策略. 以 $1L$ - MoTe_2 为例, 光掺杂可以选择性地激发特定声子模式, 其振幅由激光光子能量和强度决定(图3(d)). 在这一过程中, 对载流子分布的控制至关重要.

在电荷有序的材料中, 电荷密度的周期性调制通常伴随着离子晶格的重排, 形成电荷密度波(Charge Density Wave, CDW). CDW破坏了体系的平移对称性, 并且电子和离子畸变的耦合可能更进一步, 导致多种自由度的对称性破缺以及新奇量子相的产生. 获得广泛研究的CDW材料 $1T$ - TiSe_2 , 在无手性晶格中表现出螺旋电子序, 为人们在凝聚态物质中研究手性这一自然界常见的对称性破缺提供了独特的研究平台. 然而, 前期研究对形成手性CDW的微观机制仍未有定论.

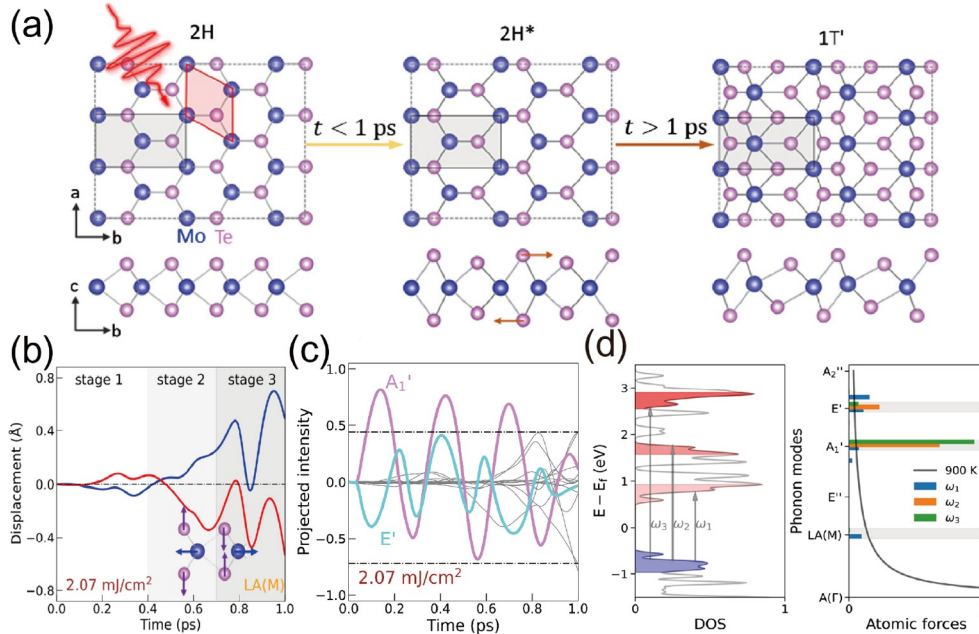


图 3 (网络版彩图) (a) 初态($2H$)、中间态($2H^*$)和终态($1T'$) $1L$ - MoTe_2 的原子结构. (b) 在强激光(2.07 mJ cm^{-2})下 $1L$ - MoTe_2 的原子位移. (c) 将图(b)瞬态原子位移投射到振动本征模上. (d) 左: 利用不同光子能量的激光激发 $2H$ - MoTe_2 中载流子示意图. 右: 光激发和热平衡情况下将原子受力投影到振动本征模式上. 图片摘自文献^[65]并获得授权

Figure 3 (Color online) (a) Atomic structure of initial ($2H$), intermediate ($2H^*$), and final ($1T'$) states of $1L$ - MoTe_2 . (b) Atomic displacements of $1L$ - MoTe_2 under strong laser field excitation (2.07 mJ cm^{-2}). (c) Transient atomic displacements projected onto vibrational eigenmodes. (d) Left: Schematic of carrier excitation in $2H$ - MoTe_2 under different laser photon energies. Right: Atomic forces projected onto vibrational eigenmodes under photoexcitation and thermal equilibrium conditions. Pictures are taken from ref. ^[65] with permission.

图4(a)展示了单层1T-TiSe₂单胞的声子色散, 在 M 点处出现了声子软模, 晶格沿 M 点的光学声子模式畸变, 构成了1T-TiSe₂ 2×2 周期的电荷序以及与电荷序相耦合的周期性晶格畸变^[66]. M_i ($i=1, 2, 3$)在 2×2 的超胞中被折叠到 Γ^* 点, 具有三重简并性. 这三支等效的声子模叠加构成了实验上观测到的能量最低模式(Triple- q Mode).

线偏振光能够破坏材料内禀的三重旋转对称性, 诱导出单一 M 点声子模式主导的Single- q 模式, 进而操纵在三个亚稳CDW态之间的跃迁. 为了定量研究瞬态电荷序, 将实时的Kohn-Sham波函数投影到基态波函数基组. 当施加了一束偏振方向沿着 M_1 平面的线偏振光, 电子沿着 M_2 和 M_3 方向被激发, 倒易空间中电子激

发同样呈现各向异性的分布, 其中更多的电子沿着 Γ - M_2 和 Γ - M_3 路径被激发, 说明在动量空间, 线偏振光更倾向于激发正交于其电荷密度波矢量方向的电子(图4(b)). 各向异性的电荷序又进一步诱导了势能面的重整化, 驱动系统沿着激发态能量更低的方向运动, 证实了非平衡态电子系统与晶格自由度之间的耦合.

进一步, 圆偏振光激发或许可以成为通过相变产生手性的有效手段. 利用Single- q 模式的层间堆垛, 提出了手性电荷密度波的模型结构(图4(c)). 每一个多层都近似独立地对外部光场产生响应. 所以, 多层之间旋转的光场会诱导产生一个手性序, 进而驱动产生一个手性的耦合电荷-晶格体系. 为了说明激发强度和该模型结构稳定性之间的关系, 计算了不同载流子浓度下

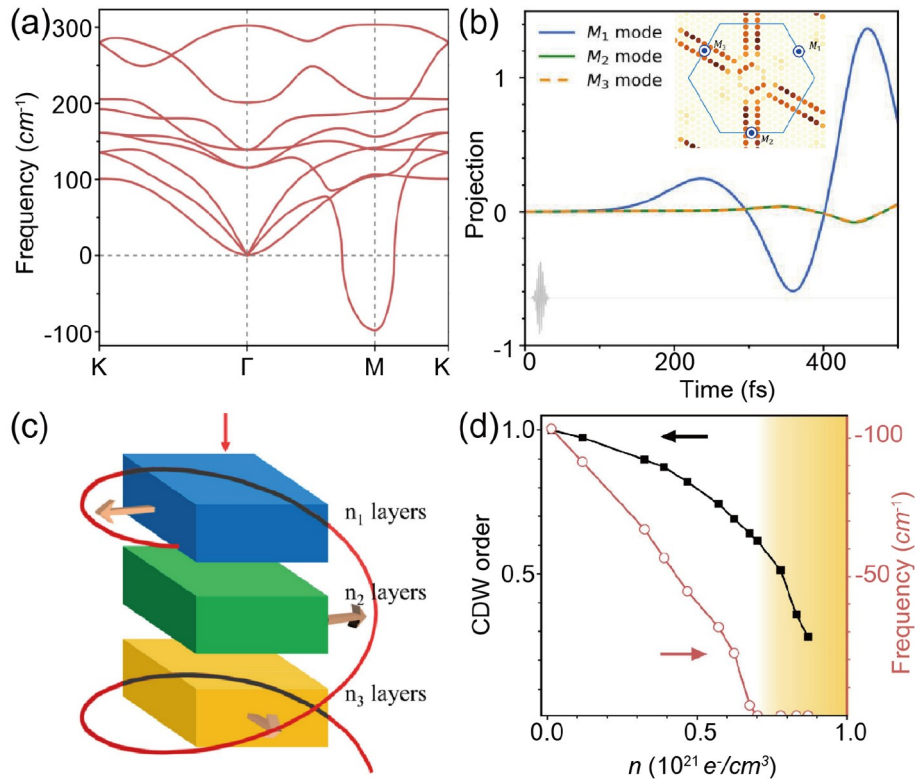


图 4 (网络版彩图) (a) 单层TiSe₂单胞的声子色散. (b) 由超快激光脉冲(灰色曲线)驱动的, 沿 M_1 , M_2 和 M_3 声子模式方向投影的振动强度. 插图激光辐照结束后倒空间的电子激发. (c) 圆偏振光诱导TaSe₂手性相变的示意图. 当圆偏振光沿着材料的面外方向传播时, 由于激光在层间的相移, 不同的层受到不同方向的电场. (d) 电荷密度波序与热力学稳定性对激发强度的依赖性. 图片摘自文献^[66]并获得授权

Figure 4 (Color online) (a) Phonon dispersion of the unit cell of monolayer TiSe₂. (b) Projected vibrational amplitude of M_1 , M_2 , and M_3 phonon modes driven by the ultrafast laser pulse (gray curve). The inset shows the momentum space distribution of the excited electrons after the laser pulse. (c) Schematic illustration of the chiral phase transition driven by circularly polarized light in TiSe₂. When circularly polarized light propagates along the out-of-plane direction of the material, different layers experience electric fields with varying directions due to the phase shift of the laser between layers. (d) The dependence of both the charge density wave order and thermodynamic stability on the excitation intensity. Pictures are taken from ref. ^[66] with permission.

的声子谱. 在弱激发时, 体系存在较大的虚频 ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$), 是热力学不稳定的; 而随着激发强度增加, 虚频声子消失. 说明只要调节恰当的激光强度, 一个手性的电荷密度波相可以被圆偏振光诱导并稳定下来(图4(d)).

关于结构相变的物理机制, 还存在其他不同角度的理解^[67-71]. 例如, 在 IrTe_2 和 VO_2 的相变研究中, 不同的轨道占据会引发不同的原子驱动力, 通过调控特定电子轨道的选择性光激发, 可以实现或抑制结构相变, 为设计光诱导结构相变策略提供了新思路^[70,71].

3.3 激子态的淬灭及转移

在固体中, 电子和空穴通过库仑相互作用形成的束缚态称为激子, 其广泛存在于半导体、绝缘体和部分半金属中, 对材料的光学性质和电子传输具有重要影响. 随着理论方法的不断发展, 第一性地研究激子动力学过程成为可能^[47,72-75]. 当导带电子和价带空穴之间的吸引力足够强时, 即使没有外部光子激发, 也能自发形成激子, 显著增加电子-空穴对的密度, 进而形成一种新的基态, 即激子绝缘体. 激子绝缘体的性质对体系的电子、晶格结构高度敏感. 因此, 容易受到多种手段调控, 例如晶格畸变、温度变化等.

Ta_2NiSe_5 被认为是潜在的激子绝缘体材料之一, 其晶体沿着 b 轴呈层状结构, 层间由范德瓦尔斯作用力结合. Ta及Ni沿 a 轴形成准一维结构, 并贡献费米能级附近的原子轨道(图5(a)). 在临界温度($\approx 328 \text{ K}$)以下, 由于电子和空穴口袋之间的杂化效应, 最高价带顶部将经历反常的平坦化, 伴随着一个窄能隙($\approx 0.16 \text{ eV}$)的形成, 这被认为是发生激子的玻色-爱因斯坦凝聚并形成激子绝缘体态的证据^[76]. 然而, 关于能隙打开仅由激子效应引起的观点受到了挑战, 因为与此同时还将发生从正交到单斜晶系的结构畸变, 晶格不稳定性也可能通过电子-声子耦合导致能隙的形成. 由于电子和晶格子系统之间的序参数线性耦合, 主导机制难以确定. 通过研究不同准粒子在光场作用下的响应时间以及它们对能隙的影响, 有望解决这一问题.

为了厘清两种潜在机制的相对贡献, 我们重点研究了晶格畸变在激子绝缘态形成和淬灭过程中的作用^[77]. 在晶格子系统中, 与激子绝缘态形成相关的序参量可以定义为晶格对称性从正交相降低到单斜相时, Ta链沿 a 轴的原子位移(X). 而较强光场激发下, 将

在百飞秒内发生稳定的序参量反转(X 到 $-X$), 导致长寿命($\sim 600 \text{ fs}$)的金属亚稳态产生. 其结构特征为两条Ta链沿着剪切运动方向交换位置, 而中间的Ni链则围绕其基态平衡位置微小振荡(图5(b)和(c)). 为了揭示激子能隙对晶格畸变的响应, 采用GW方法计算了不同实时演化下的原子构型对应的电子结构. 结果显示, 随着稳定的晶格序参量反转, 能隙逐渐关闭. 这表明超快泵浦实验里观察到的金属相可能是由于相干晶格畸变引起的, 至少这不是一个纯粹的电子过程. 当进一步分析声子的激发效应, 发现与序参量强耦合的声子 (2 THz)和普通相干声子 (3 THz)之间的非简谐相互作用导致非平衡势能面的变化和声子频率上转换, 加速了晶格的序参量反转并导致能隙关闭. 由于声子耦合与分布在费米面附近的光生载流子的动力学密切相关, 晶格结构的变化与非平衡激子效应相互交织, 可能导致激子凝聚的完全淬灭(图5(d)). 根据研究结果, 提出了两种切实可行的实验策略, 以阐明电子关联性的确切作用. 这些发现为理解 Ta_2NiSe_5 中潜在激子绝缘态的产生机制提供了独特的视角, 并为其操纵提供了新的途径.

二维过渡金属硫族化合物因其多谷结构, 成为研究激子相互作用的重要平台. 理解谷退极化机制对于谷电子器件的设计至关重要. 目前, 大多数研究聚焦于热声子介导的谷间散射动力学, 其中电子-声子耦合强度决定了散射速率和电子动力学. 通过超快激光可以选择性地激发特定的振动模式, 从而实现高效的激子散射. 以单层 WSe_2 为例, 研究发现, 相干激发 M 点的纵向声学声子模式[LA(M)]可以诱导激发态电子从 K 谷散射到 Q 谷, 形成谷间激子^[78]. 此外, 这一散射过程具有高度可调性, 为调控激子动力学提供了新的可能.

单层 WSe_2 的电子结构具有一个间接带隙, 其中价带最高点和导带最低点分别位于 K 点和 Q 点(图6(a)). 通过施加与 K 谷直接带隙(1.74 eV)共振的线偏振光, 可以在 K 点形成光学“亮激子”, 而它随后向“暗” Q 态的弛豫则可以在具有一定动量补偿的声子[LA(M)]的帮助下实现. 图6(b)展示了激光脉冲结束后载流子在两个谷的动态分布, 在初始阶段($t=40 \text{ fs}$), 只有“亮”的 K 谷存在明显的电子占据. 随后, K 谷信号减弱, “暗” Q 谷的电子数量明显增加, 直到 $t=500 \text{ fs}$ 时, Q 谷载流子占据主导. 通过计算 K 及 Q 谷电子占据的相对比例, 发现整个散射过程对应的时间约为 400 fs , 与先前热声子条件

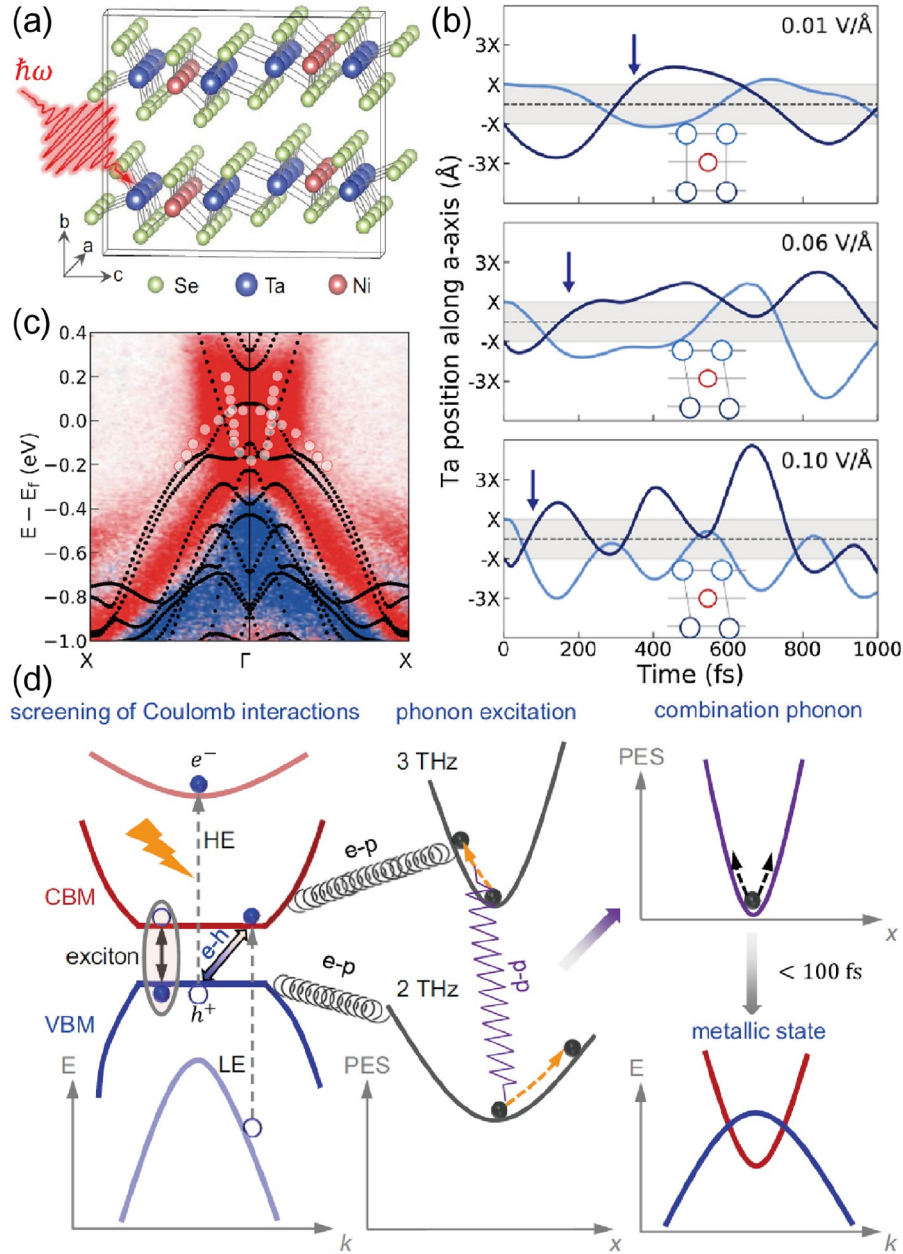


图 5 (网络版彩图) (a) Ta₂NiSe₅的晶体结构. (b) 两个相邻的Ta链沿*a*轴的实时位置. 图中箭头表示晶格序参量(OP)反转的时间. (c) 瞬时金属态的能带结构. (d) Ta₂NiSe₅中光致超快激子-声子动力学原理图. 电子-空穴、电子-声子和声子-声子相互作用分别缩写为e-h, e-p和p-p. 图片摘自文献[77]并获得授权

Figure 5 (Color online) (a) Crystal structure of Ta₂NiSe₅. (b) Real-time positions of two adjacent Ta chains along the *a*-axis. The arrows indicate the times of the lattice order parameter (OP) reversal. (c) Band structure of the transient metallic state. (d) Schematic of the photoinduced ultrafast exciton-phonon dynamics in Ta₂NiSe₅. The electron-hole, electron-phonon, and phonon-phonon interactions are abbreviated as e-h, e-p, and p-p, respectively. Pictures are taken from ref. [77] with permission.

下实验观测的结果相符^[79], 但这是通过相干晶格激发实现的. 两者之间时间长度的相似性可以归因于LA (M)模式与谷态的内在强耦合.

为了验证相干声子是否能够调控K到Q的谷间散射, 研究定义了载流子的跃迁速率为半个Rabi振荡周期内从K谷转移到Q谷的电子数量, 并分析了其对LA

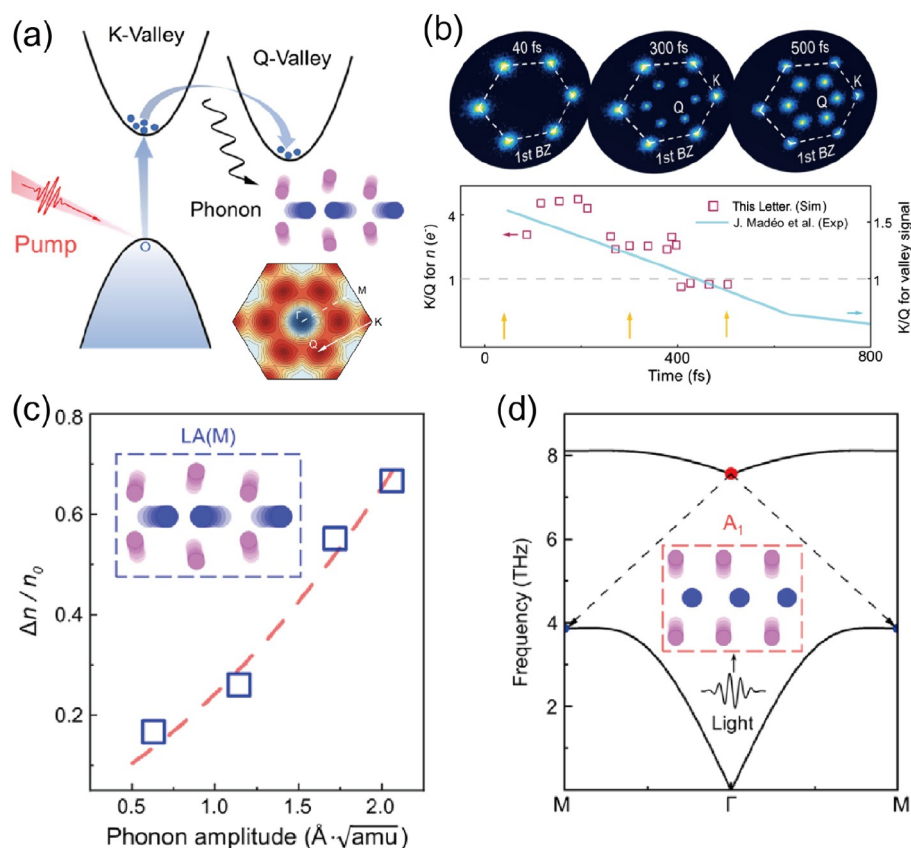


图 6 (网络版彩图) (a) 光激发下声子介导的谷间散射示意图. 布里渊区边界 M 点的纵向声学声子 [LA(M)] 提供动量补偿. (b) 载流子在动量空间的动态分布. (c) 声子振幅变化对电子跃迁速率的调制. (d) 基于非线性声子耦合机制, 设计 A_1 声子下转换为一对 LA(M) 声子. 图片摘自文献[78]并获得授权

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of phonon-mediated intervalley scattering upon photoexcitation. The momentum compensation is provided by the longitudinal acoustic phonon [LA(M)] at the M point of the Brillouin zone boundary. (b) Dynamical distribution of carriers in momentum space. (c) Modulation of electron transition rate by tuning phonon amplitude. (d) Down-conversion decay channel of A_1 phonon into a pair of LA(M) phonons. Pictures are taken from ref. [78] with permission.

(M) 声子振幅的依赖性. 结果表明, 当声子振幅从 0.6 增加到 $1.7 \text{ \AA} \cdot \sqrt{\text{amu}}$ 时, 被散射的电子比例超过 40% (图 6(c)). 因此, 除电声耦合强度外, 增加声子振幅是有效调控谷退极化的关键手段. 尽管可以通过光学驱动直接激发相干声子, 但由于主导 K 至 Q 谷散射的相干模式的动量较大, 这并非最优选择. 另一可行策略是通过激发相干声子的非谐耦合驱动布里渊区边界处的声子, 这种机制称为非线性声子. 如图 6(d) 所示, 激光可直接激发布里渊区中心的 A_1 模式, 随后通过 A_1 模式的能量下转换间接驱动 LA(M) 模式.

3.4 激光加速极化子传输

极化子是由虚声子云修饰的电子(或空穴)组成的

准粒子, 起源于光和物质激发之间的强共振耦合, 在极短的时间范围内演化, 在多种新奇的物理性质中起着核心作用, 如超导性、热电性和光催化等. 然而, 极化子形成时, 周围的晶格畸变导致载流子迁移率降低, 从而损害光电器件的性能. 例如, 在锂空气电池工作过程中, 中间产物过氧化锂 (Li_2O_2) 中形成的极化子会降低电池的电导率和增加过电势, 进而导致能量损耗增加并缩短电池寿命.

为了解决上述问题, 尝试通过光驱动的相干声子加速极化子的传输^[80]. 以 Li_2O_2 为例, 电子掺杂使电荷局域在一对 O-O 二聚体 (O-O Dimers, ODs) 附近, 导致 ODs 沿面外拉伸并发生键断裂, 形成初始的极化子态. 当向晶体施加光子能量为 2.0 eV 的线偏振光后, 晶格振动被激发, 尤其是同步的面外拉伸模式, 从而晶格

畸变向另一对ODs迁移, 并引发局域电荷的重分配, 称为转移极化子态(图7(a)).

通过分析随时间变化的声子激发强度, 发现上述过程可以分为两个阶段(图7(b)). 在第一阶段, 光结束后($25 < t < 220$ fs), 布里渊区中心($\mathbf{q} = 0$)的横向光学模式TO1@ Γ 的激发强度最大, 这是因为该模式和光激发带边载流子之间存在最强的电声相互作用, 导致所有ODs在其平衡位置附近沿面外同步拉伸振荡. 同时, $\mathbf{q} = M$ 的两个模式(TO1@M和TO2@M)则表现出小幅度振荡, 对应的结构畸变为相邻ODs沿面外反向的拉伸. 在第二阶段($220 < t < 250$ fs), 由于极化子体系显著的非绝热效应增加了声子的非谐性, 导致从TO1@ Γ 到TO1@M和TO2@M模式的声子-声子散射, 驱动晶格畸变在不同原胞之间迁移. 初始的极化子态与转移极化子态之间的能量差, 称为极化子传输的能垒(E_H). 这三个声子模式的共同特点是其本征矢量与极化子晶格畸变模式相重叠, 能有效降低 E_H , 且 E_H 降低的幅度与声子振幅线性相关. 因此, 通过调节激光参数增大被

激发相干声子的振幅, Li_2O_2 中载流子的迁移率可以提升8个数量级^[81](图7(d)). 这一发现为设计具有高通断比、超快响应速度的新一代光电器件拓宽了思路.

3.5 铁磁体中的超快退磁

近年来, 多频段、高场强、高重频的超快激光技术的发展为实现飞秒尺度的自旋操控开拓了崭新方向. 激光脉冲可以引起电子自旋的瞬时翻转, 进而影响材料的宏观磁性. 在凝聚态物质中, 磁性材料结合了多个自由度(电子、声子、自旋等), 是研究这些自由度及其相互作用的重要平台. 二维铁磁体 Fe_3GeTe_2 (FGT)就是一个被广泛研究的例子. FGT在飞秒激光脉冲泵浦下会表现出一些有趣的现象, 如光诱导室温铁磁性、超快退磁和相干声子调制等^[82-84]. 然而, 二维铁磁体中超快自旋动力学的主要相互作用机制和微观起源尚未完全了解. 其中, 三温模型是一种重要的理论工具, 用于描述磁性动力学过程中不同自由度间的相互作用^[85]. 然而, 该模型通常基于对超快磁性动力学实

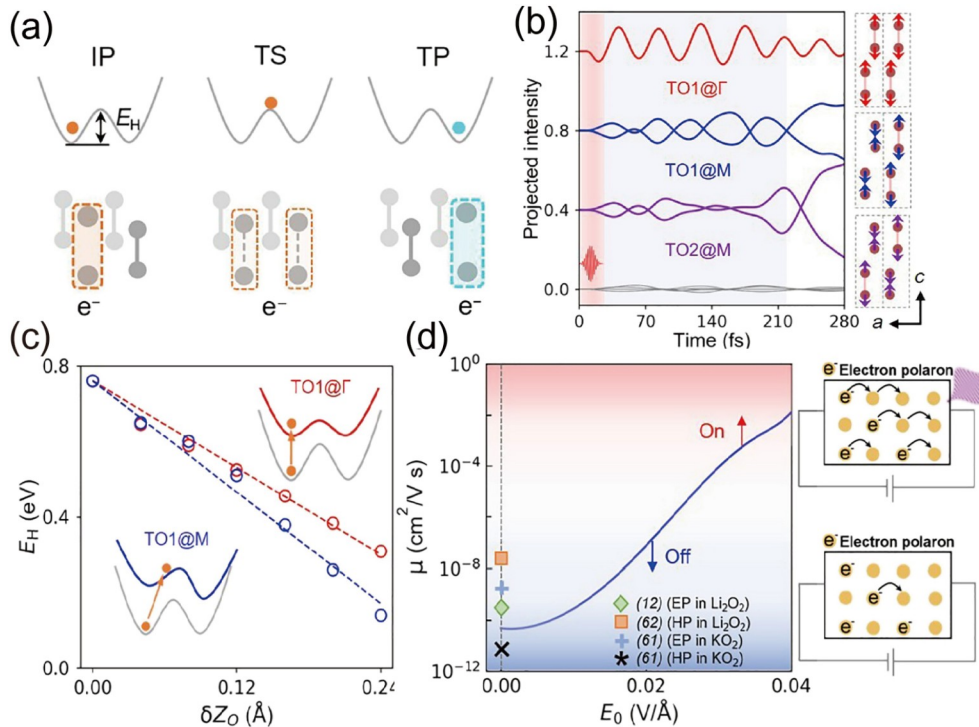


图 7 (网络版彩图) (a) 平衡态下极化子传输的势能面. (b) 声子激发强度随时间的变化及三种主要模式的特征矢量. (c) E_H 对 ODs 拉伸长度的线性依赖. (d) 电子迁移率(μ)随光场幅值 E_0 的变化而呈指数增长. 图片摘自文献[80]并获得授权

Figure 7 (Color online) (a) Potential energy surface for polaron transport in the equilibrium state. (b) Time-dependent phonon excitation strength and the eigenvectors of three dominant modes. (c) Linear dependence of E_H on the stretching length of ODs bonds. (d) Exponential increase of electron mobility (μ) with varying laser amplitude E_0 . Pictures are taken from ref. [80] with permission.

验结果的拟合, 因此无法先验性地预测非平衡态下的磁性动力学过程及各微观自由度之间的具体作用机制. 相比之下, 基于第一性原理的含时薛定谔方程求解, 能够为理解非平衡态下的磁性动力学提供更为深入的微观视角.

通过研究单层FGT中线偏振光诱导的超快磁性动力学, 发现飞秒尺度的退磁表现出由不同微观机制主导的“三步”特征^[86], 如图8(a)所示. 第一阶段对应于时间范围在飞秒激光辐照后的100 fs内, 光激发电子借助自旋-轨道耦合作用, 将电子的能量转移到自旋自由度, 自旋进而发生热化, 导致体系面外方向(z 方向)超快且大量的退磁; 在第二阶段(200–800 fs), 电子自由度将能量通过电子-声子耦合作用传递给声子自由度, 产生的 A_{1g} 相干声子与自旋自由度之间强耦合, 驱动 z 方向磁矩相对温和的相干振荡, 振幅约为 $0.08\mu_B/\text{f.u.}$;

在第三阶段(800 fs后), 由面外声子与面内声子之间的高阶非线性作用驱动产生手性声子, 从而引起磁矩向 x - y 方向倾斜, 类似于经典的自旋进动行为.

为了理解各自由度的相对贡献及其在自旋动力学中的协同效应, 进一步比较了包含不同相互作用的磁性动力学过程(图8(b)). (1) 当体系哈密顿量中不考虑自旋轨道耦合项时, 磁矩没有变化, 证实了非自旋守恒相互作用对于调节受激电子自旋的必要性. (2) 仅存在面外 A_{1g} 声子的情况下, z 方向的磁矩 M_z 保持振荡特征, 没有进一步的退磁, 只有当所有振动模式都存在时, 才会发生在800 fs后大幅度的退磁现象, 这表明退磁现象涉及面内外声子的协同贡献. 800 fs后发生了额外的30%的退磁, 但从图8(c)中可以看出, M_z 进一步减小, 而 M_{tot} ($M_{\text{tot}} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$)没有变化, 证明了

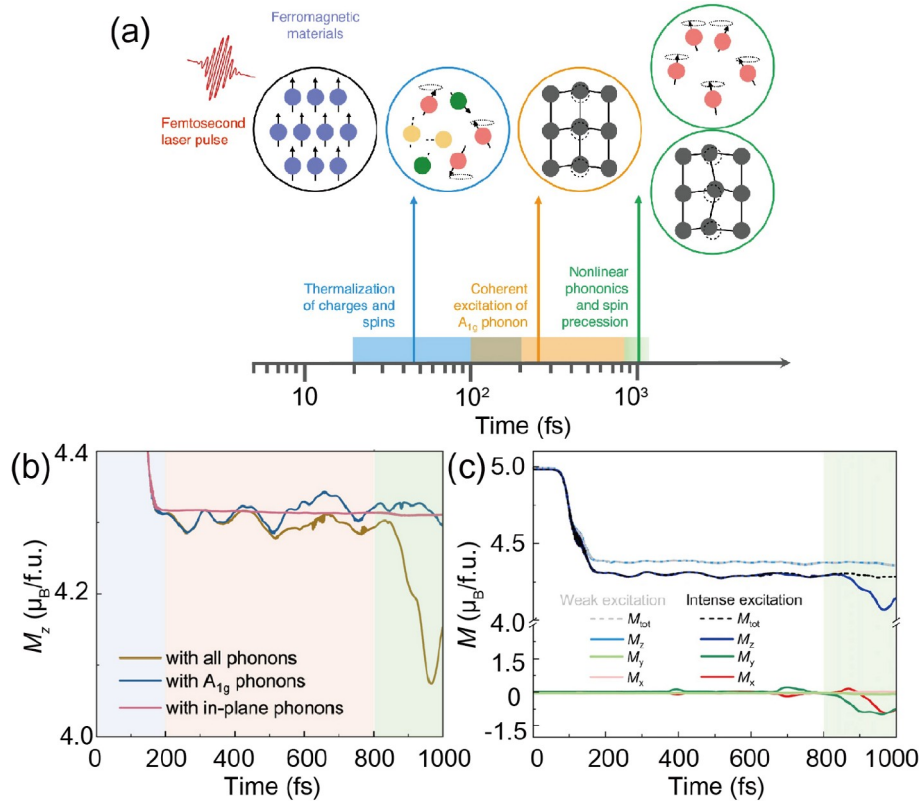


图 8 (网络版彩图) (a) 单层FGT中三阶段超快退磁动力学过程. (b) 在具有仅相干 A_{1g} 模式, 仅面内声子以及所有声子的不同晶格振动下, 第二和第三阶段磁性动力学的变化. (c) 当光子能量为1.5 eV时, 在弱激发强度(1.71 mJ cm^{-2})和强激发强度(1.93 mJ cm^{-2})下, 瞬态磁化总强度及其 x , y , z 分量的时间演化. 图片摘自文献^[86]并获得授权

Figure 8 (Color online) (a) Three-stage ultrafast demagnetization dynamics in monolayer FGT. (b) Changes in the magnetic dynamics during the second and third stages for different lattice vibrations: only coherent A_{1g} modes, only in-plane phonons, and all phonon modes. (c) Temporal evolution of the total and x -, y -, and z -components of the transient magnetization at a photon energy of 1.5 eV for the weak (1.71 mJ cm^{-2}) and strong (1.93 mJ cm^{-2}) excitation intensities. Pictures are taken from ref. ^[86] with permission.

存在横向自弛豫现象,即磁矩旋转但振幅不衰减.光驱动 A_{1g} 模式后,通过非线性声子诱导出面内红外 E_{2u} 模式,这些模式叠加产生了手性声子,相当于一个有效磁场,使FGT的磁矩沿 z 轴进动,主导了800 fs后的自旋动力学.手性声子诱导磁矩进动这一现象,不仅揭示了超快磁性动力学中的角动量转移,还展示了光驱动相干声子是激发以磁矩进动为特征的磁振子(Magnon)的有效途径.

对FGT中光致超快退磁动力学过程中电子-自旋-晶格之间的耦合,强调了晶格自由度的关键作用,有望推动超快、低耗散磁性器件的发展.针对自旋动力学,其他的研究结果同样值得关注^[87-91].例如,针对金属Ni在300 K下的超快退磁现象,研究人员发现电声耦合和自旋轨道耦合分别提供了不同的自旋弛豫通道,这两者之间的竞争引发了超扩散自旋转移的现象.这些发现有助于理解光控超快自旋电子器件的工作原理,为器件设计提供了新思路^[91].

4. 总结

量子材料中准粒子及其相互作用的调控一直是固体物理领域的重要研究热点.本文简要介绍了基于rt-TDDFT的Ehrenfest平均场动力学的理论基础.该

方法通过实时追踪光子、电子、声子等准粒子的演化,能够第一性地描述量子材料中的非平衡动力学现象.对于固体高次谐波产生、光电子发射、超快光致相变、激子态操控、极化子输运以及光致退磁等重要问题的研究,证明了该方法的可靠性,并为理解和预测材料在原子级空间尺度和阿秒时间尺度的动力学行为提供了全新的视角.

如本文讨论,当原子核的量子效应不显著时,量子-经典混合动力学方法已能提供可靠的结果.然而,为了更深入地考虑量子隧穿和零点振动等核量子效应,一种超越Ehrenfest动力学的实用计算方案已被开发出来,该方法结合了rt-TDDFT和环状聚合物分子动力学(Ring-Polymer Molecular Dynamics, RPMD),实现了电子-核状态的完整量子描述^[92].此外,为了进一步提升计算精度和效率,开发高精度泛函、构建高效并行和跨尺度模拟技术至关重要.同时,在rt-TDDFT框架下发展能够描述多体相互作用的非平衡理论和方法也是关键所在.例如,为了处理强关联体系中的激发态问题,已经提出了多种先进的理论方法,包括适用于描述准粒子和局域动态行为的GW+DMFT^[93,94],改进时间依赖响应的TDDFT+U^[95,96], TDDFT+DMFT^[97,98]以及结合非平衡格林函数的TDDFT方法^[99]等.这些进展为处理更大尺度系统中的复杂多体相互作用提供了更精确的工具.

致谢 全体作者对南京理工大学孙久雨副教授和中国科学院物理所廉超副研究员在论文准备过程中给予的帮助深表感谢.

参考文献

- de la Torre A, Kennes D M, Claassen M, et al. *Colloquium: Nonthermal pathways to ultrafast control in quantum materials*. *Rev Mod Phys*, 2021, 93: 041002, arXiv: [2103.14888](#)
- Basov D N, Averitt R D, Hsieh D. Towards properties on demand in quantum materials. *Nat Mater*, 2017, 16: 1077–1088
- Luo H, Yu P, Li G, et al. Topological quantum materials for energy conversion and storage. *Nat Rev Phys*, 2022, 4: 611–624, arXiv: [2309.03488](#)
- Rivera N, Kammerer I. Light-matter interactions with photonic quasiparticles. *Nat Rev Phys*, 2020, 2: 538–561, arXiv: [2004.07748](#)
- Orenstein J. Ultrafast spectroscopy of quantum materials. *Phys Today*, 2012, 65: 44–50
- Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 163–234
- Calegari F, Sansone G, Stagira S, et al. Advances in attosecond science. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2016, 49: 062001
- Zong A, Nebgen B R, Lin S C, et al. Emerging ultrafast techniques for studying quantum materials. *Nat Rev Mater*, 2023, 8: 224–240
- Disa A S, Nova T F, Cavalleri A. Engineering crystal structures with light. *Nat Phys*, 2021, 17: 1087–1092
- Dudovich N, Smirnova O, Levesque J, et al. Measuring and controlling the birth of attosecond XUV pulses. *Nat Phys*, 2006, 2: 781–786

- 11 Lv B, Qian T, Ding H. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 609–626, arXiv: [2106.09797](#)
- 12 Rose-Petruck C, Jimenez R, Guo T, et al. Picosecond-milliångström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction. *Nature*, 1999, 398: 310–312
- 13 Zhang H, Pincelli T, Jozwiak C, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy. *Nat Rev Methods Primers*, 2022, 2: 54
- 14 Srinivasan R, Lobastov V A, Ruan C, et al. Ultrafast electron diffraction (UED). A new development for the 4D determination of transient molecular structures. *ChemInform*, 2003, 34: chin.200340299
- 15 Dong T, Zhang S J, Wang N L. Recent development of ultrafast optical characterizations for quantum materials. *Adv Mater*, 2022, 35: 2110068
- 16 Dombi P, Pápa Z, Vogelsang J, et al. Strong-field nano-optics. *Rev Mod Phys*, 2020, 92: 025003
- 17 Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 997–1000
- 18 Born M, Oppenheimer R. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann Phys*, 2006, 389: 457–484
- 19 Beck M H, Jäckle A, Worth G A, et al. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys Rep*, 2000, 324: 1–105
- 20 Curchod B F E, Martínez T J. *Ab initio* nonadiabatic quantum molecular dynamics. *Chem Rev*, 2018, 118: 3305–3336
- 21 Kelly A, Markland T E. Efficient and accurate surface hopping for long time nonadiabatic quantum dynamics. *J Chem Phys*, 2013, 139: 014104, arXiv: [1306.4313](#)
- 22 Curchod B F E, Tavernelli I, Rothlisberger U. Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: An on-the-fly approach for molecular dynamics simulations. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3231–3236
- 23 Agostini F, Min S K, Abedi A, et al. Quantum-classical nonadiabatic dynamics: Coupled- vs independent-trajectory methods. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 2127–2143
- 24 Tully J C, Preston R K. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of H^+ with D_2 . *J Chem Phys*, 1971, 55: 562–572
- 25 Tully J C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J Chem Phys*, 1990, 93: 1061–1071
- 26 Meyera H D, Miller W H. A classical analog for electronic degrees of freedom in nonadiabatic collision processes. *J Chem Phys*, 1979, 70: 3214–3223
- 27 Parandekar P V, Tully J C. Detailed balance in ehrenfest mixed quantum-classical dynamics. *J Chem Theor Comput*, 2006, 2: 229–235
- 28 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
- 29 Van Leeuwen R. Key concepts in time-dependent density-functional theory. *Int J Mod Phys B*, 2001, 15: 1969–2023
- 30 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 31 Abedi A, Maitra N T, Gross E K U. Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 123002, arXiv: [1006.2638](#)
- 32 Agostini F, Gross E K U, Curchod B F E. Electron-nuclear entanglement in the time-dependent molecular wavefunction. *Comput Theor Chem*, 2019, 1151: 99–106
- 33 Maitra N T. Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory. *J Chem Phys*, 2016, 144: 220901
- 34 Singh N, Elliott P, Nautiyal T, et al. Adiabatic generalized gradient approximation kernel in time-dependent density functional theory. *Phys Rev B*, 2019, 99: 035151
- 35 Sun J, Lee C W, Kononov A, et al. Real-time exciton dynamics with time-dependent density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 077401, arXiv: [2102.01796](#)
- 36 Sun J, Yang J, Ullrich C A. Low-cost alternatives to the Bethe-Salpeter equation: Towards simple hybrid functionals for excitonic effects in solids. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 013091
- 37 Jia W, An D, Wang L W, et al. Fast real-time time-dependent density functional theory calculations with the parallel transport gauge. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 5645–5652
- 38 Li J, Wan L, Jiao S, et al. Low-rank approximations to accelerate hybrid functional enabled real-time time-dependent density functional theory within plane waves. *Electron Struct*, 2023, 5: 014008
- 39 Yabana K, Nakatsukasa T, Iwata J I, et al. Real-time, real-space implementation of the linear response time-dependent density-functional theory.

- Physica Status Solidi B*, 2006, 243: 1121–1138
- 40 Yabana K, Sugiyama T, Shinohara Y, et al. Time-dependent density functional theory for strong electromagnetic fields in crystalline solids. *Phys Rev B*, 2012, 85: 045134, arXiv: [1112.2291](#)
 - 41 Guan M X, Lian C, Meng S. Real-time time dependent density functional theory with numerical atomic orbital basis set: Methodology and applications (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 120201 [关梦雪, 廉超, 孟胜. 基于原子轨道基的实时密度泛函理论: 方法及应用. 物理学报, 2018, 67: 120201]
 - 42 Andrade X, Alberdi-Rodriguez J, Strubbe D A, et al. Time-dependent density-functional theory in massively parallel computer architectures: The octopus project. *J Phys-Condens Matter*, 2012, 24: 233202
 - 43 Ye Y K, Weng M Y, Zhang W T, et al. Calculating electron-phonon coupling matrix: Theory introduction, code development and preliminary application. *Sci China Tech Sci*, 2022, 66: 204–214
 - 44 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, arXiv: [1804.01404](#)
 - 45 Marini A, Hogan C, Grüning M, et al. yambo: An *ab initio* tool for excited state calculations. *Comput Phys Commun*, 2009, 180: 1392–1403, arXiv: [0810.3118](#)
 - 46 Kang J, Wang L W. Nonadiabatic molecular dynamics with decoherence and detailed balance under a density matrix ensemble formalism. *Phys Rev B*, 2019, 99: 224303
 - 47 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
 - 48 Lian C, Guan M, Hu S, et al. Photoexcitation in solids: First-principles quantum simulations by real-time TDDFT. *Adved Theor Sims*, 2018, 1: 1800055
 - 49 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
 - 50 Lian C, Zhang S J, Hu S Q, et al. Ultrafast charge ordering by self-amplified exciton-phonon dynamics in TiSe_2 . *Nat Commun*, 2020, 11: 43, arXiv: [1901.00610](#)
 - 51 Guan M, Chen D, Hu S, et al. Theoretical insights into ultrafast dynamics in quantum materials. *Ultrafast Sci*, 2022, 2022: 2022/9767251
 - 52 Chen D Q, You P W, Nie Z W, et al. Advances in methods and applications of nonadiabatic quantum dynamics simulation of condensed matters (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 3088–3099 [陈大强, 游佩桅, 聂正蔚, 等. 非绝热量子动力学前沿方法及其在凝聚态体系中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3088–3099]
 - 53 Kang Y, Yang K, Fu J, et al. Selective interfacial excited-state carrier dynamics and efficient charge separation in borophene-based heterostructures. *Adv Mater*, 2023, 36: 2307591
 - 54 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
 - 55 Beaud P, Caviezel A, Mariager S O, et al. A time-dependent order parameter for ultrafast photoinduced phase transitions. *Nat Mater*, 2014, 13: 923–927
 - 56 Stojchevska L, Vaskivskyi I, Mertelj T, et al. Ultrafast switching to a stable hidden quantum state in an electronic crystal. *Science*, 2014, 344: 177–180, arXiv: [1401.6786](#)
 - 57 Calogero G, Raciti D, Acosta-Alba P, et al. Multiscale modeling of ultrafast melting phenomena. *npj Comput Mater*, 2022, 8: 36
 - 58 Ghimire S, Dichiara A D, Sistrunk E, et al. Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal. *Nat Phys*, 2010, 7: 138–141
 - 59 Li J, Lu J, Chew A, et al. Attosecond science based on high harmonic generation from gases and solids. *Nat Commun*, 2020, 11: 2748
 - 60 Yu C, Jiang S, Lu R. High order harmonic generation in solids: A review on recent numerical methods. *Adv Phys-X*, 2019, 4: 1562982
 - 61 Hu S Q, Chen D Q, Du L L, et al. Solid-state high harmonic spectroscopy for all-optical band structure probing of high-pressure quantum states. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2316775121
 - 62 Guan M X, Yan L, Hu S Q, et al. Strong field driven extreme nonlinear photoemission from individual single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2023, 107: 075426
 - 63 Waldecker L, Bertoni R, Hübener H, et al. Momentum-resolved view of electron-phonon coupling in multilayer WSe_2 . *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 036803, arXiv: [1703.03496](#)

- 64 Cho S, Kim S, Kim J H, et al. Phase patterning for ohmic homojunction contact in MoTe₂. *Science*, 2015, 349: 625–628
- 65 Guan M X, Liu X B, Chen D Q, et al. Optical control of multistage phase transition via phonon coupling in MoTe₂. *Phys Rev Lett*, 2022, 128: 015702
- 66 Nie Z, Wang Y, Chen D, et al. Unraveling hidden charge density wave phases in 1T–TiSe₂. *Phys Rev Lett*, 2023, 131: 196401
- 67 Song C, Yang Q, Liu X, et al. Electronic origin of laser-induced ferroelectricity in SrTiO₃. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 576–583
- 68 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
- 69 Zhang Q, Zhang Y, Gao G, et al. Potential-driven semiconductor-to-metal transition in monolayer transition metal dichalcogenides. *Adv Funct Mater*, 2022, 33: 2208736
- 70 Liu W, Liu H, Wang Z, et al. Inverse design of light manipulating structural phase transition in solids. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 6647–6657
- 71 Liu H W, Liu W H, Suo Z J, et al. Unifying the order and disorder dynamics in photoexcited VO₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2122534119, arXiv: [2112.02463](#)
- 72 Wang A, Jiang X, Zheng Q, et al. Ultrafast many-body bright-dark exciton transition in anatase TiO₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2307671120
- 73 Chu W, Tan S, Zheng Q, et al. Ultrafast charge transfer coupled to quantum proton motion at molecule/metal oxide interface. *Sci Adv*, 2022, 8: eabo2675
- 74 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
- 75 Chu W, Saidi W A, Zheng Q, et al. Ultrafast dynamics of photogenerated holes at a CH₃OH/TiO₂ rutile interface. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13740–13749
- 76 Mazza G, Rösner M, Windgätter L, et al. Nature of symmetry breaking at the excitonic insulator transition: Ta₂NiSe₅. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 197601, arXiv: [1911.11835](#)
- 77 Guan M, Chen D, Chen Q, et al. Coherent phonon assisted ultrafast order-parameter reversal and hidden metallic state in Ta₂NiSe₅. *Phys Rev Lett*, 2023, 131: 256503
- 78 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
- 79 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, arXiv: [2005.00241](#)
- 80 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
- 81 Radin M D, Siegel D J. Charge transport in lithium peroxide: Relevance for rechargeable metal-air batteries. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2370
- 82 Wang H, Liu Y, Wu P, et al. Above room-temperature ferromagnetism in wafer-scale two-dimensional van der Waals Fe₃GeTe₂ tailored by a topological insulator. *ACS Nano*, 2020, 14: 10045–10053
- 83 Fei Z, Huang B, Malinowski P, et al. Two-dimensional itinerant ferromagnetism in atomically thin Fe₃GeTe₂. *Nat Mater*, 2018, 17: 778–782, arXiv: [1803.02559](#)
- 84 Deng Y, Yu Y, Song Y, et al. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂. *Nature*, 2018, 563: 94–99, arXiv: [1803.02038](#)
- 85 Beaupaire E, Merle J C, Daunois A, et al. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 4250–4253
- 86 Wu N, Zhang S, Chen D, et al. Three-stage ultrafast demagnetization dynamics in a monolayer ferromagnet. *Nat Commun*, 2024, 15: 2804
- 87 Lu H, Long R. *Ab initio* nonadiabatic molecular dynamics of ultrafast demagnetization in iron. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 5403–5409
- 88 Corb   P, Ciocys S, Varjas D, et al. Observation of spin-momentum locked surface states in amorphous Bi₂Se₃. *Nat Mater*, 2023, 22: 200–206, arXiv: [1910.13412](#)
- 89 Chen Z, Luo J W, Wang L W. Light-induced ultrafast spin transport in multilayer metallic films originates from *sp-d* spin exchange coupling. *Sci Adv*, 2023, 9: eadi1618
- 90 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
- 91 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
- 92 Zhao R, You P, Meng S. Ring polymer molecular dynamics with electronic transitions. *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 166401
- 93 Werner P, Casula M, Miyake T, et al. Satellites and large doping and temperature dependence of electronic properties in hole-doped BaFe_2As_2 . *Nat Phys*, 2012, 8: 331–337, arXiv: [1107.3128](#)
- 94 Biermann S, Aryasetiawan F, Georges A. First-principles approach to the electronic structure of strongly correlated systems: Combining the *GW* approximation and dynamical mean-field theory. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 086402, arXiv: [cond-mat/0207419](#)
- 95 Xu J, Chen D, Meng S. Decoupled ultrafast electronic and structural phase transitions in photoexcited monoclinic VO_2 . *Sci Adv*, 2022, 8: eadd2392
- 96 Beaulieu S, Dong S, Tancogne-Dejean N, et al. Ultrafast dynamical Lifshitz transition. *Sci Adv*, 2021, 7: eabd9275, arXiv: [2003.04059](#)
- 97 Acharya S R, Turkowski V, Zhang G P, et al. Ultrafast electron correlations and memory effects at work: Femtosecond demagnetization in Ni. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 017202
- 98 Acharya S, Turkowski V, Rahman T. Towards TDDFT for strongly correlated materials. *Computation*, 2016, 4: 34
- 99 Kurth S, Stefanucci G, Almladh C O, et al. Time-dependent quantum transport: A practical scheme using density functional theory. *Phys Rev B*, 2005, 72: 035308, arXiv: [cond-mat/0502391](#)

First-principles study of ultrafast quasiparticle dynamics in typical quantum materials

ZHOU YaMei & GUAN MengXue*

Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education), School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Corresponding author (email: mxguan@bit.edu.cn)*

Quasiparticles are fundamental in describing the complex many-body interactions underlying single-particle excitations, playing a key role in understanding the macroscopic properties of quantum materials. Recent advancements in ultrafast laser technology, combined with various detection methods, have enabled precise monitoring and manipulation of quantum states and their dynamic processes. These developments not only enhance our comprehension of quasiparticle excitation mechanisms but also facilitate driving materials into non-equilibrium states, uncovering novel physical phenomena and advancing the design and application of innovative functional materials. The computational approach based on real-time time-dependent density functional theory (rt-TDDFT) transcends the limitations of linear response theory, enabling first-principles simulations of the dynamic response of strongly coupled quasiparticles under non-equilibrium conditions. The proposed method provides accurate predictions of highly nonlinear phenomena induced by strong laser fields, offering deeper insights into the underlying physical mechanisms. These theoretical insights are crucial for optimizing the performance of optoelectronic devices. This paper introduces the theoretical foundations of Ehrenfest dynamics within the framework of rt-TDDFT and presents case studies on the evolution of various quasiparticles under laser excitation. The results demonstrate the significant potential of ultrafast lasers for probing and controlling the properties of quantum materials, while also underscoring the vital role of dynamic simulations for studying non-equilibrium states and their time-domain characteristics.

quasiparticles, time-dependent density functional theory (TDDFT), quantum material property control

PACS: 71.38.-k, 78.47.-p, 63.20.kd, 42.50.Hz, 71.15.Qe

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0346](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0346)