

一种基于哈密顿矩阵的电子波函数演化算法

王涛¹, 张国桢¹, 杨丽¹, 江俊²

(1. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026; 2. 中国科学技术大学化学物理系, 安徽合肥 230026)

摘要: 电子的运动与演化是贯穿许多物理化学过程的主线, 而对这一过程的精确模拟和分析是发展有效的电子调控方法和应用的关键. 传统方法, 如 TDHF (time-dependent Hartree-Fock)、TDDFT (time-dependent density functional theory) 等, 在模拟小尺度体系内的电子演化时表现优异, 然而, 在模拟大尺度体系时计算复杂度偏高, 成本较大. 在一些大尺度体系内, 原子核位置相对固定, 并且微扰对整体相互作用的哈密顿量影响较小, 为此提出了一种简单有效的基于哈密顿矩阵的电子波函数演化方法, 这一方法能处理远远大于 TDDFT 计算尺度的大体系. 通过将该方法应用于四个不同的体系进行测试分析, 验证了这一方法在处理大体系时的可行性, 并为相关的电子调控应用提供了新的思路.

关键词: 电子演化; TDHF; TDDFT; 大尺度体系; 演化算法

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.06.013

引用格式: 王涛, 张国桢, 杨丽, 等. 一种基于哈密顿矩阵的电子波函数演化算法[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(6):811-818.

WANG Tao, ZHANG Guozhen, YANG Li, et al. A Hamiltonian matrix based algorithm for simulating evolution of electronic wave functions[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(6):811-818.

A Hamiltonian matrix based algorithm for simulating evolution of electronic wave functions

WANG Tao¹, ZHANG Guozhen¹, YANG Li¹, JIANG Jun²

(1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Accurate simulation and analysis of electronic motion and evolution are the key to developing efficient electron modulation methods for practical applications. Some traditional methods, such as TDHF (time-dependent Hartree-Fock) and TDDFT (time-dependent density functional theory), work well when dealing with small scale systems. However, they are not suitable enough for large scale systems, in terms of computational complexity and costs. Considering that in some large systems the relative position of atoms are quite stable, and perturbations have limited effect on inner interaction Hamiltonian, a simple yet effective method is proposed capable of quickly simulating the evolution of electronic wave function based on Hamiltonian matrix. The method is applied in four different systems and the results demonstrate the applicability of this algorithm to treat the charge evolution behavior in large systems, providing a new perspective for the development of electron modulation.

Key words: electron evolution; TDHF; TDDFT; large scale system; evolutionary algorithm

0 引言

从宏观到微观, 大量物理化学过程中都伴随着电子演化. 如日光灯通电后, 灯管内侧荧光粉吸收汞蒸气中激发态电子跃迁辐射出的光子, 发出荧光^[1]; Pump-probe 技术中, probe 光探测体系受到 pump 光作用后, 体系内不同电子态布居随时间变化过程^[2-3]. 电子演化的研究手段主要分为两大类: 一类是以飞秒激光^[4]、多维光谱^[5-6]等为代表的实验

方法; 另一类是以 TDHF^[7]、TDDFT^[8]等为代表的计算模拟. 两类方法相辅相成, 互为补充, 在实际研究中发挥重要作用. 其中, 高性能的计算模拟基于体系遵循的基本物理化学定律来解析体系性质, 可以从原子分子尺度输出实验测量无法直接得到的有效信息, 成为分子光谱、材料设计和挖掘等研究领域的重要工具.

在大尺度体系的计算模拟上, 计算效率是制约研究者的最常见的因素之一. 这方面, 依赖电子密

收稿日期: 2020-03-10; 修回日期: 2020-06-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21803063)资助.

作者简介: 王涛, 男, 1991年生, 硕士生. 研究方向: 理论与计算化学. E-mail: wto42@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 杨丽, 博士/副教授. E-mail: yangli91@mail.ustc.edu.cn

度的 TDDFT 比依赖电子波函数的 TDHF 有天然优势. 随着计算体系尺度的不断增加, 传统 TDDFT 计算效率仍然不足以满足需求. 这促使研究者们着手发展计算效率更高的方法, 比如 low-scaling TDDFT 方法开发. 在 low-scaling TDDFT 方法开发过程中, 常见的思路是将电子结构计算部分的计算消耗降低到低标度甚至是线性标度的水平, 并通过将计算过程并行化, 实现高效率计算^[9]. 而我们的方法专门针对原子位置相对固定的体系, 在比较特殊的条件下, 节省了大部分计算电子结构的时间, 并且以解析的形式表达电子演化过程, 获得了更高的计算效率.

我们基于两点近似提出了一种简单有效的电子演化方法, 应用于大尺度且原子核位置相对固定的体系中. 近似一: 对于原子核位置几乎固定的体系, 整个电子演化过程中, 原子核的运动可忽略. 近似二: 对于原子核相对固定的大尺度体系, 单电子注入对体系整体相互作用哈密顿量的影响可忽略.

通过该简化方法对四种大尺度体系的电子演化模拟, 验证了这一方法在大体系电子演化模拟时的可行性, 这为进一步的电子演化算法提升和电荷调控提供了新的途径.

1 计算方法

1.1 传统的 TDDFT 方法

传统的 TDDFT 计算进行电子演化模拟的依据是微观尺度体系遵循含时薛定谔方程. 如果知道体系初始状态, 基于含时薛定谔方程, 体系状态随时间的变化过程就可以求解出来. 电子与电子、电子与核、核与核之间的多体相互作用, 由于计算复杂度太大, 至今都没有严格解析解. 一种可行的解决方案是, 简化含时薛定谔方程, 通过数值解的方式求解体系状态变化过程, 从 HF(Hartree-Fock)方法衍生而来的 DFT(密度泛函理论)和 TDDFT(含时密度泛函理论), 就属于这些简化方法.

DFT 和 TDDFT 相对于 HF 最重要的简化, 就是将电子波函数的求解简化成了电子密度的求解. Hohenberg 和 Kohn 提出并证明了 Hohenberg-Kohn 定理^[10], 指出了体系电子密度与体系状态之间一一对应的关系. 依据这一定理, Kohn 和 Sham 提出了 Kohn-Sham 方程^[11], 具体如下:

$$H\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (1)$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \quad (2)$$

式中, ρ 为电子密度, V_{Ne} 为核与电子的相互作用势能, V_{xc} 为交换相关能. 求解体系波函数, 需要知道体系哈密顿量 H , 哈密顿量 H 是体系电子密度 ρ 的函数, 而电子密度 ρ 又是体系波函数 φ_i 的函数. 这种看似矛盾的关系, 大多数情况下可以通过 SCF 自洽场迭代不严格的求解, 收敛得到体系哈密顿量和电子密度. 在 Kohn-Sham 方程基础上, Runge 和 Gross 进一步推导出了含时 Kohn-Sham 方法^[12],

发展了 TDDFT 方法:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}, t) + V_{xc}(\vec{r}, t) \right] \right\} \varphi_i(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\vec{r}, t) \quad (3)$$

与 DFT 一样, TDDFT 在进行求解时, 哈密顿量的表达式中包含电子密度, 电子密度的表达式中包含电子波函数, 而求解电子波函数又需要有体系哈密顿量. 这种循环关系使得 TDDFT 也需进行 SCF 自洽场迭代. 另一方面, 体系在演化过程中, 需要更新哈密顿矩阵和密度矩阵.

由于电子波函数的自由度要大于电子密度的自由度, 因此整体上, 在处理大尺度体系的模拟时, DFT 和 TDDFT 相对于 HF 有天然的优势. 尽管如此, 在实际应用中, 各种跨尺度耦合效应的复杂性使得 DFT 和 TDDFT 所能处理的体系尺度越来越无法满足当前的电子演化模拟需求. 人们需要在保证误差范围可控的前提下对计算方法进一步简化, 实现高效的电荷动力学演化模拟.

1.2 新提出的简化方法

如果将要计算模拟的体系范围限制在原子核相对位置固定的大尺度体系中, 则可进一步简化计算方法. 原子核位置相对固定, 意味着在整个计算模拟过程中, 电子对原子核的影响可忽略. 这样的体系有很多, 如原子间存在共价结合的石英晶体^[13]以及体系内有离域共轭 π 键^[14]的富勒烯^[15]、石墨烯^[16]等. 其次, 体系尺度大于一定阈值, 使得单电子注入对体系整体相互作用哈密顿量的影响可忽略. 这是由于体系整体相互作用哈密顿量描述的是每个电子、原子核、电子与原子核之间相互作用, 如果体系尺度足够大, 则体系已有的电子和原子核数量也会足够大, 再新增一个电子带来的影响就可以忽略不计.

基于这两点假设, 我们推导简化的体系电子演化方法, 具体过程如下:

假设体系哈密顿量 \hat{H}_0 是个常量, 分子轨道波函数为 $\Psi(t)$, 则 TDSE(含时薛定谔方程)为

$$\hat{H}_0 \Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \quad (4)$$

分子轨道波函数用原子轨道 φ_i 的线性组合表示为

$$\Psi(t) = \sum_{k=1}^n C_k(t) \varphi_k \quad (5)$$

将式(5)代入式(4), 并且两边同时乘以 φ_j 得到

$$\sum_{k=1}^n C_k(t) \varphi_j \hat{H}_0 \varphi_k = i \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n C_k(t) \varphi_j \varphi_k \quad (6)$$

令 $H_{jk} = \langle \varphi_j | \hat{H}_0 | \varphi_k \rangle$, $S_{jk} = \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle$, 则

$$HC(t) = iS \frac{\partial}{\partial t} C(t) \quad (7)$$

通过 Lowding 正交化, 令 $C'(t) = S^{-\frac{1}{2}} C(t)$ 代

入式(7)得

$$S^{-\frac{1}{2}}HS^{-\frac{1}{2}}C'(t) = i \frac{\partial}{\partial t}C'(t) \quad (8)$$

$S^{-\frac{1}{2}}HS^{-\frac{1}{2}}$ 正交化处理得 $S^{-\frac{1}{2}}HS^{-\frac{1}{2}} = PAP^{-1}$, 其中 A 为对角阵.

分别用数值解和解析解两种方式求解, 可知, 数值解:

$$PAP^{-1}C'(t) = i \frac{C'(t + \Delta t) - C'(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

即

$$C(t + \Delta t) = C(t - \Delta t) - 2i\Delta tS^{-1}HC(t) \quad (9)$$

解析解:

$$PAP^{-1}C'(t) = i \frac{\partial}{\partial t}C'(t)$$

即

$$C(t) = S^{-\frac{1}{2}}Pe^{-iAt}P^{-1}S^{\frac{1}{2}}C(0) \quad (10)$$

我们只处理原子核位置相对固定, 并且尺度较大的体系, 体系的哈密顿量可以近似为常量, 这使得解析解成为可能. 由于计算过程中不用考虑体系整体相互作用哈密顿量的变化, 采用式(9)计算相对于 TDDFT 存在速度上的优势, 而式(10)的计算速度将会比式(9)会更快. 这是因为要想获得比较可靠的结果, 采用式(9)计算要求迭代的时间步长足够小, 而式(10)的计算结果则不受时间步长的影响. 对于某个时间段内电子的演化过程, 采用式(10)比采用式(9)需要计算的步骤数量小得多. 因此, 在我们的工作中, 基于两种假设条件下, 我们采用式(10)来进行相应的计算. 整体上, 因为演化过程中没有更新体系哈密顿量, 所以几乎省略了传统 TDDFT 里计算电子结构的时间. 而结果以解析的形式展示, 意味着不需要为了最终演化结果去迭代计算最终演化结果时刻前的中间状态.

1.3 可观测量的计算

简化算法中, 体系分子轨道波函数由体系原子轨道线性叠加^[17], 数值解和解析解计算的是分子轨道表达式中原子轨道系数 C_i . 获得系数 C_i 后, 即可得到确定的体系分子轨道波函数的表达式, 进而计算可观测量. 在一般的可观测量中, 体系的电荷最容易计算. 体系的电荷包括 Mulliken 电荷^[18]、Bader 电荷^[19]等, 其中 Mulliken 电荷的表达式最简单直接, 虽然 Mulliken 电荷可能会出现虚部和负数值的情况, 但是当计算 Mulliken 电荷所选取的体系部位足够大, 并且电子演化过程中电子密度不出现大幅度的剧烈变化(即只存在微扰)时, 就可以有效避免出现虚部和负数. 因此在我们的工作中, 我们选取了 Mulliken 电荷为我们的计算可观测量.

计算过程中, 将体系分子轨道表达式中原子轨

道系数向量归一化:

$$C(t) = (C_1(t), C_2(t), C_3(t), \dots, C_k(t)).$$

针对体系某个部位的 Mulliken 电荷, 我们对 $C(t)$ 进行如下处理: 对任意一个元素, 如果这个元素对应的原子轨道在我们关注的部位上, 那么这个元素保留, 否则取零. 处理后的向量记为 $C_p(t)$, 这个部位的 Mulliken 电荷计算方式为:

$$Q_m(t) = (C_p(t)) * S(C(t))^T$$

实际计算过程中, 只有体系原子轨道系数向量需要更新, 其他部分都是常数. 哈密顿矩阵和重叠矩阵, 可以通过 Gaussian 直接计算体系基态得到, 在算法的假设条件下, 这两个矩阵在微扰前后几乎不变, 因此微扰后及电子演化过程中可以作为常量处理, 不需要动态更新. 微扰的方式有很多, 如分子轨道电子注入、空穴注入、单周期外场等, 目前我们的算法尚未考虑到外场对体系哈密顿量的影响, 所以我们将体系局部部位轨道上注入电子作为对体系的微扰. 我们选择了 b3lyp/6-31g 作为 Gaussian 基组泛函来计算体系哈密顿矩阵和重叠矩阵, 信息输出参数设置为 IOP(6/7=3, 3/33=1, 5/33=3).

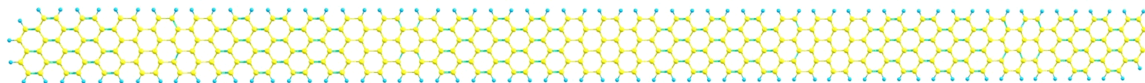
2 结果与讨论

2.1 长方形石墨烯条带 $C_{376}H_{130}$

我们首先将这一简化方法应用于一个长方形石墨烯条带上进行电子演化模拟. 石墨烯作为一种结构最简单的二维材料, 本身具有电子传输速度快、导热能力强、稳定性高等多种优异的物理化学特性, 因此成为许多领域的研究热点.

我们选取了包含 506 个原子的石墨烯条带 $C_{376}H_{130}$ 作为我们的研究对象, 这一结构长 131Å, 有 376 个碳原子, 边缘的 130 个氢原子用于使材料边界处电子结构稳定, 中性条件下共有 2386 个电子(图 1). 其中, 石墨烯片层内的离域共轭 π 键使得原子核位置相对固定. 此外, 相同原子数目的情况下, 相比圆形和正方形, 狭长的结构中不同部位的原子在空间上距离更远. 这一点对于追踪电子演化过程极为重要, 因为电子演化并不仅仅局限于相邻原子间, 如果体系不同部位的原子在空间上距离不够远, 那么电子注入后, 会迅速直接演化到不同原子上, 此时将很难解析电子的演化路径. 我们选取的石墨烯条带结构, 同时满足算法要求的两个假设, 即较大的体系尺度和相对固定的原子核位置, 是十分合适的研究对象.

为了便于对体系的电子演化进行具体的分析和描述, 我们将体系分为 16 个部分, 两端的 4 个部分(1, 2 和 15, 16)原子数目较少, 成为电子注入的初始部位, 中间的 12 个部分大小一样(图 2). 在模拟过程中, 通过实时计算出不同部位的 Mulliken 电荷



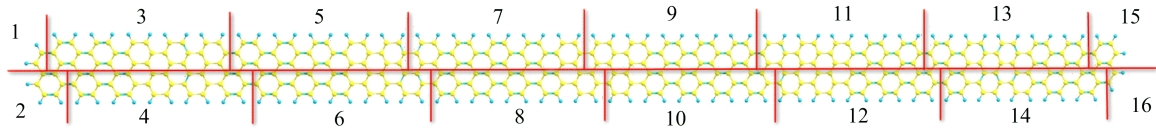
黄色为 C 原子, 边缘蓝色是 H 原子.

图 1 $C_{376}H_{130}$ 的结构

Fig. 1 Molecular structure of $C_{376}H_{130}$

总量,比较它们之间的相对大小更替关系,我们可以分析出电子的演化过程.需要指出的是,对体系进行分块时,每一块的原子数目不能太小也不能太大,如果太小,计算出来的 Mulliken 电荷很容易出

现负数或者虚部;太大,则一个部位的电荷需要较长时间演化才能进入下一个部位,影响电子演化的实时观察.



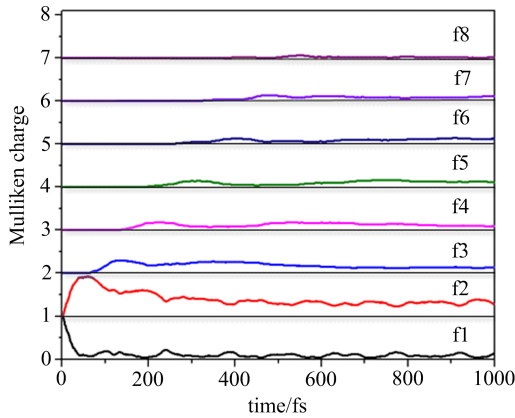
电子注入时以一块为一个整体进行电子注入.

图 2 C₃₇₆H₁₃₀ 的分块编号

Fig. 2 Numbered blocks of C₃₇₆H₁₃₀

我们先从部位 2 的 LUMO 轨道注入,此时电子会沿着狭长的条带向另一端传输,2 上的电子逐渐减少,而其他部位的电子总量则会依次地

每扩散到一个新部位,这个部位的 Mulliken 电荷就会在较短时间内上升到一个峰值,随后迅速衰减,当电子继续演化到新的其他部位后,原来部位的电子由于保留了一部分残余电荷,并没有完全衰减为零.



其中 f1 组为 1、2 片段, f2 组为 3、4 片段, f3 组为 5、6 片段, f4 组为 7、8 片段, f5 组为 9、10 片段, f6 组为 11、12 片段, f7 组为 13、14 片段, f8 组为 15、16 片段. 对于 f1 组, 每一时刻的实际 Mulliken charge 等于当前值; 对于其他组, 每一时刻的实际 Mulliken charge 等于当前值减去初始值.

图 3 C₃₇₆H₁₃₀ 结构的电子演化模拟

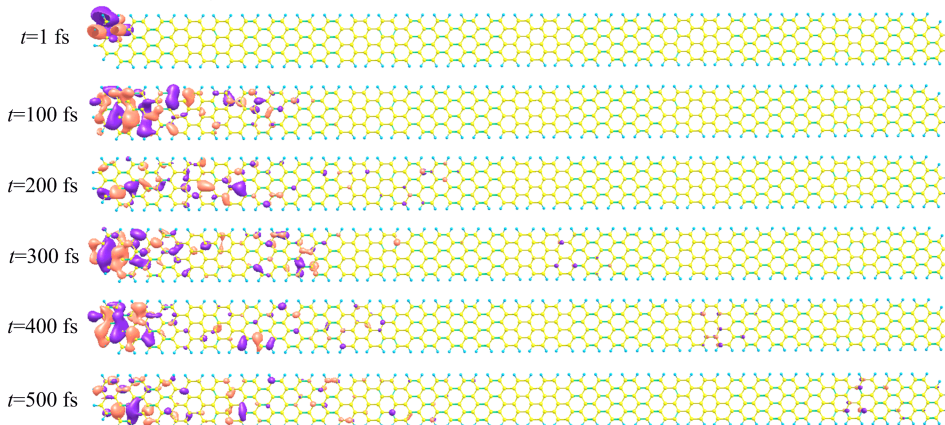
Fig. 3 Time evolution of Mulliken charge in C₃₇₆H₁₃₀

先增加后降低. 电子分布的演化曲线反映了这一运动过程,从图 3 可以看出,随着时间的演化, f1 上的 Mulliken 电荷迅速衰减至极低,而 f2~f8 则按时间顺序依次上涨,说明电荷从 f1 部位沿着狭长条带演化到了 f8,电子从注入部位向其他部位扩散. 电子

我们按照电子演化顺序截取了几个时间点的波函数图像,以更加清晰地看到这一变化过程. 从图 4 可以看出,随着时间的演化,电子分布从注入位点逐渐向其他部位扩散,而注入位点的电子分布也不会完全衰减到零. 在电子向右扩散的某些时刻上,由于电子演化过程中速度不同,之前扩散过的一些部位电子分布非常少,电子运动分成几波. 可能的原因是传播较慢的电子,动量沿传播方向垂直的分量不为零,而传播较快的电子,其动量从一开始就完全沿着传播的方向,与传播方向垂直的分量为零.

2.2 长方形石墨烯条带 C₁₈₄H₆₆

上述的计算中我们证实了电子在石墨烯条带 C₃₇₆H₁₃₀ 上的传输和演变,然而,电子在传播过程中的演化速度是否发生了变化并不清楚. 为此,我们选取了体系相对较小的石墨烯条带——C₁₈₄H₆₆,来研究电子演化速度的变化. C₁₈₄H₆₆ 共有 250 个原子,1170 个电子,其宽度与 C₃₇₆H₁₃₀ 一样,且边缘也添加了 H 原子来稳定边界处电子结构(图 5). C₁₈₄H₆₆ 更小的长度,允许电子在演化结束前在条带来回循环传播,此时,通过对单向传播消耗时间的测量可以得到传播速度的信息,进而进行相应的监测.



橙色和紫色仅代表波函数实数部分的正负取值,复数部分的取值相对可忽略.

图 4 电子波函数演化图

Fig. 4 Wave function evolution in C₃₇₆H₁₃₀

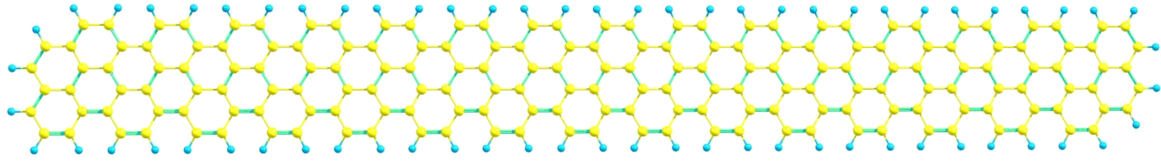


图 5 $C_{184}H_{66}$ 石墨烯条带的结构
Fig. 5 Molecular structure of $C_{184}H_{66}$

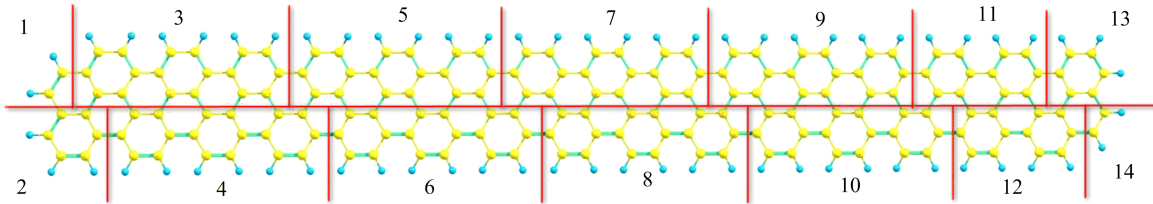


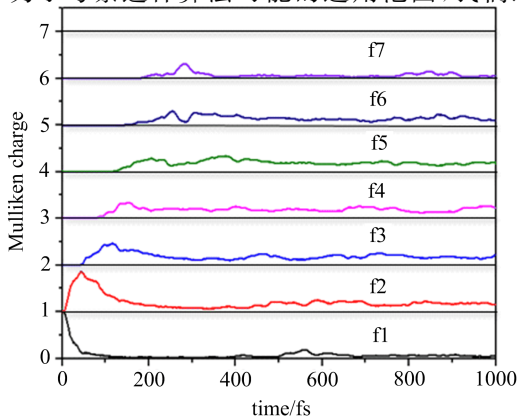
图 6 $C_{184}H_{66}$ 石墨烯条带不同局部结构的编号
Fig. 6 Numbered blocks of $C_{184}H_{66}$

为了方便具体地分析,与 $C_{376}H_{130}$ 一样, $C_{184}H_{66}$ 也被分为了几个不同的部分(图 6). 在记录电子传播过程中,通过对不同部位间 Mulliken 电荷相对强弱变化趋势的观察,我们可以分析电子演化的规律.

如图 7 所示,电子演化分为三个阶段: $0 \sim 282\text{fs}$, $282 \sim 557\text{fs}$ 和 $557 \sim 843\text{fs}$. 在第一个阶段中,电荷峰值的位置从最左边的部位 f1 依次传播到最右边的部位 f7,耗时 282fs . 第二个阶段,电荷峰值从最右边的部位 f7 依次传播到最左边的部分 f1,耗时 275fs . 第三个阶段,电荷峰值继续从最左边的部位 f1 传播到最右边的部位 f7,耗时 286fs . 三个阶段传播的距离都等于石墨烯条带的长度,且演化时间基本保持在 280fs 左右. 因此,我们可以推断出,电子在 $C_{184}H_{66}$ 上的演化速度基本保持稳定. 此外,我们还发现,每个阶段中,起始部位电荷的峰值最高,随着电荷的依次传播,峰值逐渐降低,到末端部位时,电荷的峰值最低,经过三个阶段的演化,电子在体系内部不同局部的分布趋于平衡.

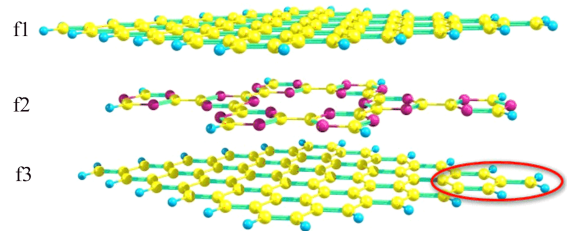
2.3 三明治结构

为了考察这种算法可能的适用范围,我们还将



其中 f1 组为 1,2 片段, f2 组为 3,4 片段, f3 组为 5,6 片段, f4 组为 7,8 片段, f5 组为 9,10 片段, f6 组为 1,12 片段, f7 组为 13,14 片段.

图 7 $C_{184}H_{66}$ 结构的电子演化模拟
Fig. 7 Electron evolution in $C_{184}H_{66}$



从上到下三层分别标记为 f1、f2 和 f3,并且 f3 右侧红线圈出的部分是电子初始注入位置

图 8 三明治结构

Fig. 8 Molecular structure of sandwich system

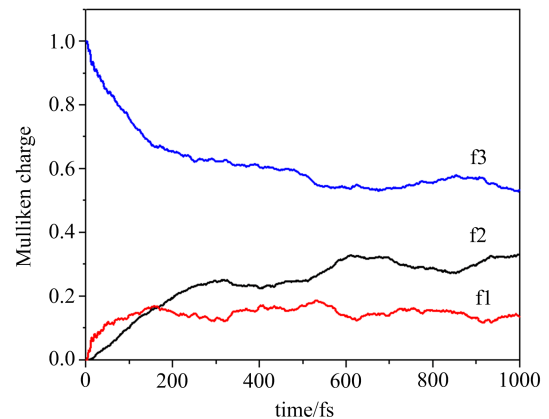


图 9 三明治结构三个片层 Mulliken 电荷随时间的变化曲线
Fig. 9 Time evolution of Mulliken charge on layers f1, f2 and f3 of sandwich structure

其应用于范德华异质结中,观察电子演化规律. 我们选取了石墨基复合三明治结构体系作为我们的研究对象. 在这种结构中,碳氮材料夹在两层石墨烯片层中,可以有效吸收可见光和紫外光,实现光解水制氢与安全储氢一体化^[20]. 这种三明治结构共有 248 个原子,其中 C 原子 168 个, N 原子 24 个, H 原子 56 个,中性条件下体系电子数为 1232 个(图 8). 与长方形石墨烯条带一样,较大的体系尺度使得单个电子注入对体系相互作用哈密顿量的影响较小,且石墨基材料原子位置相对固定,满足简化方法的两个假设.

为了便于分析层间电子演化过程,我们将三个片层从上到下依次标记为 f1(上层石墨烯)、f2(碳氮材料)和 f3(下层石墨烯). 初始时,我们把电子注入 f3 片层尖端 11 个原子(7 个 C 原子,4 个氢原子,如图 8 圈出部分所示)的 LUMO 轨道中,通过监测分析我们可以看到,随着时间的增加,f3 上的电荷逐渐衰减,而 f1 与 f2 上的电荷逐渐增加. 与之前的体系对比发现,三明治结构的电子演化速度要慢于狭长的石墨烯条带(图 9). 这是由于石墨烯条带中原子间通过离域共轭 π 键相连,电子在层内传输,而三明治结构中层内虽然通过 π 键相连,但层间却是较弱的范德华弱相互作用,这种较弱的相互作用限制了电子在层间的传播速度.

文献[20]报道,单电子注入体系后,中间尺度 CN 层携带的负电荷数在 0.32~0.33 之间,整体体系从微扰开始到重新平衡的时间在 3ps 内. 我们的模拟数据,中间 CN 层电子接近 0.3,体系从微扰开始到重新平衡的时间大约 1ps 左右. 我们的数据与文献结果在电荷和时间上均存在可比性,验证了我们方法的有效性.

2.4 Carotenoid-Porphyrin-C₆₀ 复合分子结构

Carotenoid-Porphyrin-C₆₀ (CPC₆₀) 复合分子,

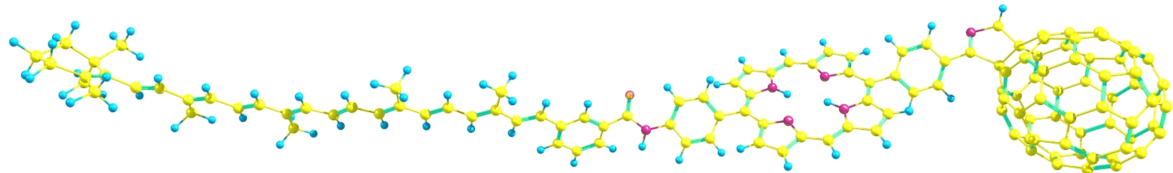


图 10 CPC₆₀ 结构示意图

Fig. 10 molecular structure of CPC₆₀

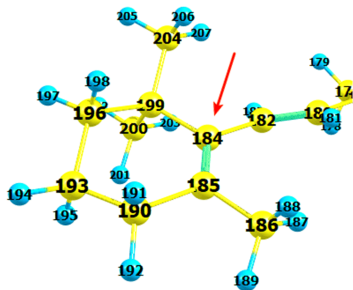


图 11 类胡萝卜素片段上电子初始注入 C184 原子

Fig. 11 Electron injection into atom C184 of carotenoid fragment

我们选取了三种不同的电子注入状态作为研究模型. 首先我们将电子注入类胡萝卜素片段上的 C184 原子上(图 11),由于 C184 原子的 $2p_z$ 轨道上已经有一个电子,而将电子注入能量更高的轨道会促进电子的传播,因此我们将电子分别注入到 C184 的 $3s$ 、 $3p_z$ 轨道上. 基于同样的机制,当将电子注入卟啉环片段的原子上时,我们将电子注入能量更高的 C103 的 $3s$ 、 $3p_z$ 轨道(图 12),而当将电子注入富勒烯片段的原子上时,我们将电子注入能量更高的 C6 的 $3s$ 、 $3p_z$ 轨道(图 13).

在三种不同的初始注入状态下,我们进行了三个不同的电子演化模拟,得到电子分布随时间变化

是人工光合作用研究常用的体系^[21],对其分子内电子传输的监测将有利于解析电子演化规律,实现光学过程调控. 因此,我们也将简化方法应用于 CPC₆₀ 分子中,进行相应的电子演化模拟. CPC₆₀ 分子由类胡萝卜素、卟啉环和富勒烯三个片段组成,这三个片段内部均存在离域共轭 π 键,且片段之间结构的取向限制其只能通过共价键连接. 计算结果表明,在有离域共轭 π 键的石墨烯条带上,电子的演化速度较快,而对于只有弱相互作用的三明治结构,层间的电子传输速率则较慢. 因此,我们可以推断, CPC₆₀ 分子中由于只有共价键连接,没有连续的离域共轭 π 键,片段间的电子演化速度将会低于片段内部.

CPC₆₀ 复合分子的化学表达式为 C₁₃₂H₆₈ON₆, 分子内共有 207 个原子,910 个电子. 由于分子柔性较好,三个片段之间相连的 σ 键可以旋转,因此存在很多可能的构象. 在我们的计算中,为了简化计算模型,我们选取了三个片段空间上几乎成一条直线排布的构象作为我们的研究对象(图 10),我们将 CPC₆₀ 分子分为三个片段,从左到右依次为 f1(类胡萝卜素)、f2(卟啉环)和 f3(富勒烯衍生物).

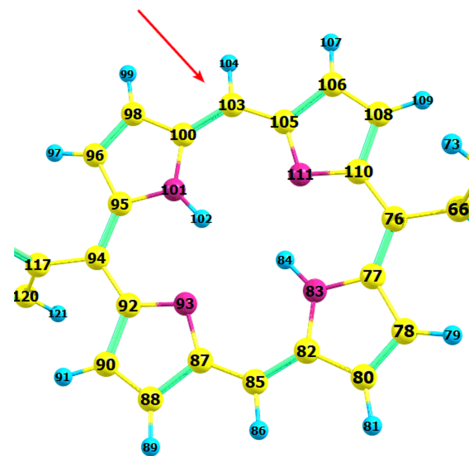


图 12 卟啉环片段上电子初始注入 C103 原子

Fig. 12 Electron injection into atom C103 of porphyrin fragment

的曲线(图 14~16). 结果发现,无论从三个片段中的哪一个先注入电子,到达平衡状态的速度都慢于狭长的石墨烯条带(图 9). 由于片段内部存在离域共轭 π 键,因此电子在片段内部的分布会很快达到均匀分布. 如果片段间的电子演化效率接近于片段内部,那么最终演化达到平衡花费的时间应该远远小于 1ps,而这与实际的模拟结果不符合. 这一结果

表明在简化方法的框架下,电子在片段间的演化效率非常低,远低于片段内的电子演化效率.

此外,不管电荷在哪一个片段注入,最终平衡状态时起始注入片段的电荷占比都超过 50%. 这说明每个片段对电荷的容纳能力都有限,导致初始片段能转移出去的电荷有限. 电子注入卟啉环后,最终卟啉环电荷占比远小于另外两种情况,表明卟啉环在电荷容纳能力上与另外两者有明显差距. 这与真实的卟啉环在光合作用中扮演电子供体的性质相符^[22].

值得注意的是,这个体系有效的演化时长只是前面 5ps 以内的数据. 在简化的框架下,拉长演化时长到 100ps 后体系只会在平衡态持续振荡.

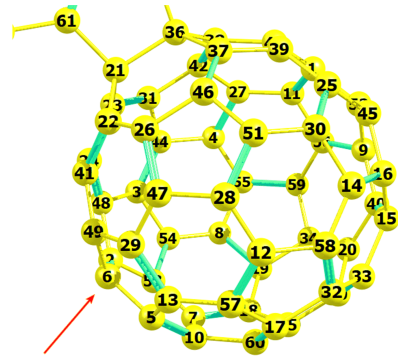


图 13 富勒烯片段上电子初始注入 C6 原子
Fig. 13 Electron injection into atom C6 of C₆₀ fragment

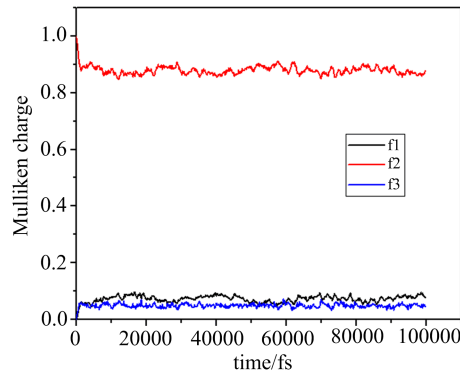
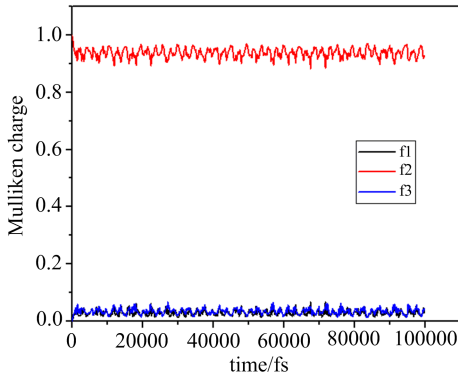


图 14 类胡萝卜素片段上电子注入 C184 原子后的演化曲线(左 3s 轨道,右 3 p_z 轨道)
Fig. 14 Time evolution of Mulliken charge after electron injecting into atom C184 of carotenoid fragment(3s orbital at left, 3 p_z orbital at right)

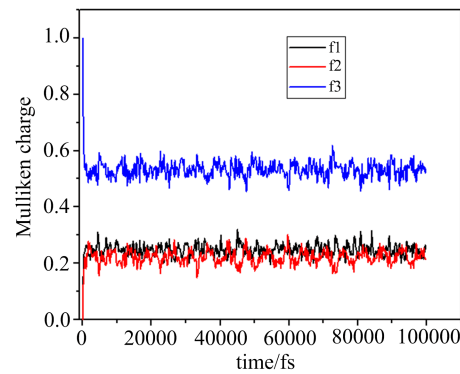
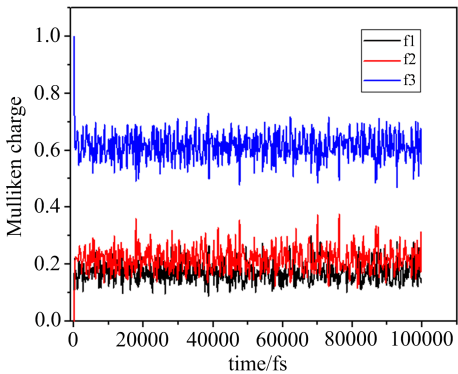


图 15 卟啉环片段上电子注入 C103 原子后的演化曲线(左 3s 轨道,右 3 p_z 轨道)

Fig. 15 Time evolution of Mulliken charge after electron injecting into atom C103 of porphyrin fragment.(3s orbital at left, 3 p_z orbital at right)

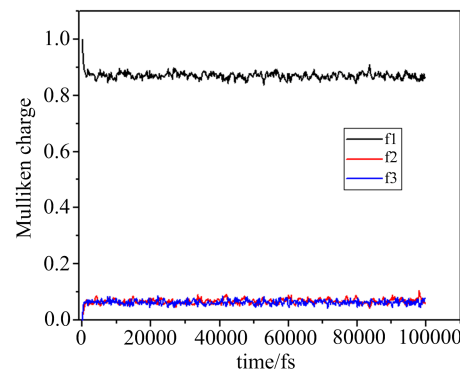
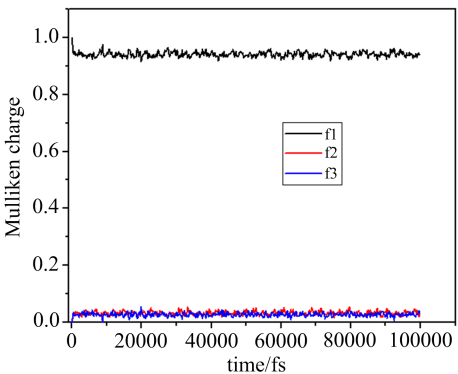


图 16 富勒烯片段上电子注入 C6 原子后的演化曲线(左 3s 轨道,右 3 p_z 轨道)

Fig. 16 Time evolution of Mulliken charge after electron is injected onto atom C6 of C₆₀ fragment(3s orbital at left, 3 p_z orbital at right)

3 结论

在这一工作中,我们探讨了一种简单有效的基于哈密顿矩阵的电子波函数演化方法,用来处理远大于 TDDFT 计算尺度的大体系.传统的 TDDFT 虽然采用平均场近似极大地降低了 TDSE 求解的时间复杂度,但在计算大尺度体系时仍然需要消耗大量的计算资源,限制了其在大尺度体系的广泛应用.基于此,我们沿用了 TDDFT 算法中的哈密顿量,将微扰限制在单电子注入,计算体系限制在原子位置相对固定的大尺度体系中的电子演化过程.在这样的限制条件下体系哈密顿量可以当成一个常量,在模拟过程中不需要进行实时更新,进而可以直接求得体系波函数的解析解,相对于传统的 TDDFT,极大地提高了电子演化模拟的计算速度.通过具体地对四种大尺度体系的电子演化模拟,验证了方法在几个不同体系上的可行性,以及相应体系下的电子演化规律,为发展有效的电子调控进而影响物理化学性能应用提供了新的思路.当然,新算法依然有很多可以发展的空间,如加入辐射机制,允许电子从高能轨道跃迁到低能轨道;保持原子位置相对稳定,但加入微弱的振动,允许电子能量弛豫到声子当中,引入原子振荡等.维持算法在计算速度上优势的同时,在提高计算精度上我们还有很多后续的工作,这些工作对于研究大尺度体系上的电子演化以及进一步的电子演化应用具有重要意义.

参考文献(References)

- [1] NGUYEN V, NGUYEN T, BACH L, et al. Effective photocatalytic activity of mixed Ni/Fe-base metal-organic framework under a compact fluorescent daylight lamp[J]. *Catalysts*, 2018, 8(11): 487.
- [2] FISCHER M C, WILSON J W, ROBLES F E, et al. Invited review article: pump-probe microscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(3): 031101.
- [3] PICÓN A, LEHMANN C S, BOSTEDT C, et al. Hetero-site-specific X-ray pump-probe spectroscopy for femtosecond intramolecular dynamics [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11652.
- [4] HERINK G, JALALI B, ROPERS C, et al. Resolving the build-up of femtosecond mode-locking with single-shot spectroscopy at 90 MHz frame rate[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 321-326.
- [5] MUKAMEL S, BAKKER H J. Preface: Special topic on multidimensional spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 212101.
- [6] SAURABH P, MUKAMEL S. Two-dimensional infrared spectroscopy of vibrational polaritons of molecules in an optical cavity [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(12): 124115.
- [7] TSUCHIMOCCHI T, VAN VOORHIS T. Time-dependent projected Hartree-Fock[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(12): 124103.
- [8] MAITRA N T. Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(22): 220901.
- [9] MORRISON A F, HERBERT J M. Low-scaling quantum chemistry approach to excited-state properties via an ab initio exciton model: Application to excitation energy transfer in a self-assembled nanotube[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 4390-4396.
- [10] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136: B864.
- [11] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140: A1133.
- [12] RUNGE E, GROSS E K U. Density-functional theory for time-dependent systems [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52(12): 997-1000.
- [13] LAGER G A, JORGENSEN J D, ROTELLA F J. Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO_2 at low temperatures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(10): 6751-6756.
- [14] SHI A, LI H, YIN S, et al. Effect of conjugation degree and delocalized π -system on the photocatalytic activity of single layer g- C_3N_4 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 137-146.
- [15] DAVID W I F, IBBERTSON R M, MATTHEWMAN J C, et al. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} [J]. *Nature*, 1991, 353(6340): 147.
- [16] GEIM A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [17] PIPEK J, MEZEY P G. A fast intrinsic localization procedure applicable for abinitio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(9): 4916-4926.
- [18] HUZINAGA S, SAKAI Y, MIYOSHI E, et al. Extended Mulliken electron population analysis [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 93(5): 3319-3325.
- [19] YU M, TRINKLE D R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(6): 064111.
- [20] YANG L, LI X, ZHANG G, et al. Combining photocatalytic hydrogen generation and capsule storage in graphene based sandwich structures [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 16049.
- [21] MANNA A K, BALAMURUGAN D, CHEUNG M S, et al. Unraveling the mechanism of photoinduced charge transfer in carotenoid-porphyrin- C_{60} molecular triad[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(7): 1231-1237.
- [22] GARG V, KODIS G, CHACHISVILIS M, et al. Conformationally constrained macrocyclic diporphyrin-fullerene artificial photosynthetic reaction center [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(9): 2944-2954.