arXiv:2301.02387v1 [quant-ph] 6 Jan 2023

# 强激光脉冲作用下分子中多电子动力学的高效模拟：

# 基于自适应有限元方法的多组态含时 Hartree-Fock 方法的实现

Yuki Orimo，*,† Takeshi Sato，†,‡,¶ 和 Kenichi L. Ishikawa†,‡,¶

†东京大学工学研究生院核工程与管理系，日本东京文京区本乡 *7-3-1*，邮编 *113-8656*

‡东京大学光子科学与激光技术研究所，日本东京文京区本乡 *7-3-1*，邮编 *113-0033*

¶东京大学工学研究生院光子科学中心，日本东京文京区本乡 *7-3-1*，邮编 *113-8656*

电子邮箱：ykormhk@atto.t.u-tokyo.ac.jp

**摘要**

我们提出了一种基于自适应有限元方法的含时多组态 Hartree-Fock 方法实现，用于模拟强激光脉冲作用下分子的多电子动力学。为实现高效模拟，我们采用基于短迭代 Arnoldi 方案的稳定传播器推进轨道函数，并针对分布式内存计算对该实现进行了并行化。通过模拟水分子的高次谐波产生验证了该方法；与我们此前的工作相比，该方法以显著更少的计算时间实现了多电子动力学的模拟。

## 关键词

从头算 模拟、分子中的多电子动力学、强激光场、含时多组态自洽场方法

## 引言

强场物理和阿秒科学所研究的多电子动力学是一种复杂现象，其中包含非微扰和非线性效应，以及由超短脉冲激发的多个态或路径。[1–3] 从头算 模拟对于理解和预测这些物理现象具有重要作用。尽管求解含时薛定谔方程（TDSE）可以精确描述非相对论范围内的动力学，但由于计算成本呈指数级增长，几乎不可能直接求解多体系统的 TDSE。为克服这一问题，人们发展了含时多组态自洽场方法（TD-MCSCF）。[4–13] 在这些方法中，总波函数通过含时轨道函数的组态相互作用（CI）展开来表示，其灵活性有效减少了所需的组态数。多组态含时 Hartree-Fock（MCTDHF）方法[5–7]是针对费米子系统最一般的方法。它考虑给定轨道函数数目下所有可能的组态。作为进一步发展的方法，含时完备活性空间自洽场方法、[10] 含时限制活性空间自洽场方法[9] 以及含时占据数限制多活性空间方法[13] 也相继提出。通过对轨道函数分类并限制电子激发，这些方法可以大幅减少组态数。如今，得益于含时多组态自洽场方法对波函数的高效描述，我们能够准确模拟在强激光脉冲／超短激光脉冲作用下含有数十个电子的原子。[14]

然而，由于缺乏简单高效的离

散化方法，分子系统仍然难以处理。对于原子系统，可采用极坐标等方式对三维空间进行简单高效的离散化，但若不依赖系统的对称性，这种方法便无法用于分子。要在避免高昂计算成本的同时模拟分子，一种精细的离散化方法是使用多分辨率网格。该方法的基本思路是：仅在原子核附近的区域采用精细网格，而在其他区域采用较粗但仍足以描述电离波包的网格。我们此前基于多分辨率笛卡尔网格实现了多组态含时 Hartree–Fock 方法，并成功计算了水分子的高次谐波产生。[15]

在本研究中，我们在先前工作的基础上进一步扩展，实现了基于自适应生成的多分辨率网格的有限元方法（自适应有限元方法）的多组态含时 Hartree–Fock 方法。与先前的实现一样，我们只对网格中心部分进行细化，以适应波函数的剧烈变化；而在外部区域，网格则逐渐变粗，如图 1 所示。由于每个单元中都使用有限元基函数，我们还可以轻松控制精度阶数。此外，我们引入了一种基于短迭代 Lanczos/Arnoldi 传播子的高稳定性传播子[16]，以解决高空间分辨率引起的不稳定问题。我们的模拟代码针对分布式内存环境进行了并行化，因此模拟速度提升了百倍以上。

本文结构如下：第二节定义问题设置，并简要回顾多组态含时 Hartree–Fock 方法。第三节介绍我们如何使用自适应有限元方法实现空间离散化，如何采用短迭代 Arnoldi 传播子进行波函数的时间演化，以及并行化。第四节展示水分子高次谐波产生的数值结果。第五节给出结论。除非另有说明，以下均使用原子单位。

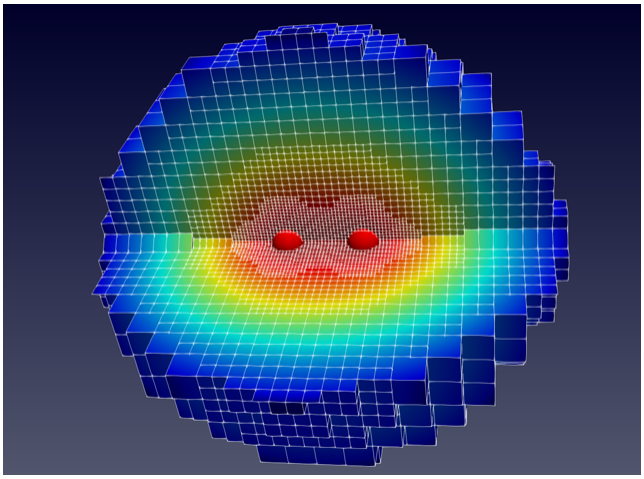

图1：氢分子的自适应有限元网格局部图。红色球体表示原子核的位置，单元颜色表示电子密度。

# 分子系统与多组态含时 Hartree–Fock 方法

激光场作用下分子中电子的哈密顿量可描述如下。

$$H = \sum_i H_1(\boldsymbol{r_i}) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} H_2(\boldsymbol{r_i}, \boldsymbol{r_j}) \tag{1}$$

$$H_1(\boldsymbol{r_i}) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_a \frac{Z_a}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_a|} - i\boldsymbol{A}(t)\cdot\nabla_i \tag{2}$$

$$H_2(\boldsymbol{r_i},\ \boldsymbol{r_j}) = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{3}$$

其中， $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_a$ 分别表示第 $i$个电子和第 $a$个原子核的位置， $Z_a$ 表示第 $a$个原子核的电荷。 $\boldsymbol{A}(t) = -\int_\infty^t \boldsymbol{E}(t')dt'$ 表示施加于模拟系统的激光场的矢势，其中 $\boldsymbol{E}(t)$表示该激光场的电场。

采用多组态含时 Hartree–Fock（MCTDHF）方法对电子波函数进行建模。[5–7] 这里，我们仅简要介绍该方法，并给出运动方程（EOM）。关于运动方程的详细说明和推导，请参见参考文献。[10]

多组态含时 Hartree–Fock 方法用由给定含时空间轨道

设置 $\{\phi_p\}$。

$$|\Psi\rangle = \sum_I C_I(t)\,|I\rangle \tag{4}$$

$C_I(t)$ 是组态相互作用（CI）系数，$|I\rangle$ 是由轨道组成的电子组态（斯莱特行列式）。通过含时变分原理，可以推导出用于变分演化多组态含时 Hartree–Fock 波函数的运动方程。[17]含时变分原理要求作用量积分 $S[\Psi]$,

$$S[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt\,\langle\Psi|\,\hat{H} - i\frac{\partial}{\partial t}\,|\Psi\rangle\,, \tag{5}$$

对于任意无穷小波函数变分 $\delta\Psi$，保持驻定,

$$\frac{\delta S}{\delta \Psi} = 0. \tag{6}$$

作为驻定条件（式（6））的解，CI 系数和轨道的运动方程（EOM）如下。

$$i\dot{C}_I = \sum_J \langle I|\hat{H} - i\hat{X}|J\rangle\, C_J \tag{7}$$

$$i\,|\dot{\phi}_p\rangle = \hat{Q}\left[\hat{H}_1\,|\phi_p\rangle + \sum_{oqrs}(D^{-1})^o_p P^{qs}_{or}\hat{W}^r_s\,|\phi_q\rangle\right] + i\sum_q |\phi_q\rangle\, X^q_p \tag{8}$$

$\hat{X}$ 是任意反厄米算符，可确定为

$$\hat{X} = \sum_{pq} X^p_q \sum_\sigma \hat{a}^\dagger_{q\sigma}\hat{a}_{p\sigma}, \tag{9}$$

其中，$a_{p\sigma}(a^\dagger_{p\sigma})$ 是空间轨道 $\phi_p$ 上自旋（上自旋或下自旋）的湮灭（产生）算符，$X^p_q$ 是任意反厄米矩阵。在本工作中，我们令 $X^p_q$为零。$Q$ 是投影到占据轨道正交补上的投影算符,

$$\hat{Q} = 1 - \sum_{q} |\phi_q\rangle\langle\phi_q| \,. \tag{10}$$

$D$ 和 $P$ 分别是一体和二体约化密度矩阵，其矩阵元定义为

$$D_q^p = \sum_{\sigma} \langle\Psi|\hat{a}_{q\sigma}^{\dagger}\hat{a}_{p\sigma}|\Psi\rangle \tag{11}$$

$$P_{sr}^{pq} = \sum_{\sigma\tau} \langle\Psi|\hat{a}_{s\sigma}^{\dagger}\hat{a}_{r\tau}^{\dagger}\hat{a}_{q\tau}\hat{a}_{p\sigma}|\Psi\rangle \,. \tag{12}$$

$\hat{W}_s^r$ 是电子间平均场势，其表达式为

$$W_s^r(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \frac{\phi_r^*(\boldsymbol{r}')\phi_s(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}. \tag{13}$$

# 实现

本节介绍本文开发的模拟代码的实现，该代码将方程（7）和（8）作为初值问题求解。分子系统的模拟需要高效的空间离散化，以便在保持精度的同时，以合理的计算成本模拟电子动力学。我们采用自适应有限元方法[18,19]，基于开源有限元库 deal.II 对轨道进行高效离散化。[20,21]如下文所述，尽管自适应有限元方法能够实现局部高空间分辨率，但也可能导致时间演化不稳定。为使波函数能够稳定传播较长时间，我们采用短迭代 Arnoldi 传播子。尽管短迭代 Lanczos 传播子常用于许多应用中，[16, 22–24] 但由于系统矩阵不是厄米矩阵，本应用采用 Arnodi 算法而非 Lanczos 算法。将此方案同时应用于所有轨道后，我们实现了更稳定的时间演化。本节余下部分将介绍这些数值计算方案。

## 自适应有限元方法

本文采用的自适应有限元方法（AFEM）是一种通过局部网格细化生成多分辨率网格，从而提高需要局部高分辨率模拟精度的方法。有限元网格的生成过程是：首先用粗略的均匀立方单元离散整个模拟盒，然后将需要更高分辨率区域内的这些单元细分为原来的一半大小。重复第二个过程，即可生成自适应多分辨率网格。生成多分辨率网格及单元后，其余大部分过程与常规有限元方法相同。

网格尺寸的设定应确保每个单元中的误差小于某个阈值。该误差由 Kelly 误差指标 [25] 给出，用于根据目标函数梯度的跳跃估计每个单元中的误差。本研究采用分子中原子核的库仑势作为误差估计的目标函数。此外，我们还限制了网格尺寸的最小值和最大值，以避免生成过小或过大的单元。

每个单元中的基函数是由一维拉格朗日多项式构成的直积，这些多项式经过该单元中的高斯-洛巴托求积点。每个单元中的求积点也由一维高斯-洛巴托求积点构成直积。该基函数可视为有限元离散变量表示（FEDVR）基函数的三维版本。[26,27]

令 $f_{I,i}(\boldsymbol{r})$ 表示第 $i$ 个单元中的第 $I$ 个基函数，并令 $L_{I,j_x}(x)$、$L_{I,j_y}(y)$ 和 $L_{I,j_z}(z)$ 分别表示第 $I$ 个单元中各维度上的第（$j_x, j_y, j_z$）个拉格朗日多项式。那么，函数 $f_{I,i}(\boldsymbol{r})$ 可表示为

$$f_{I,i}(\boldsymbol{r}) = L_{I,j_x}(x) L_{I,j_y}(y) L_{I,j_z}(z). \tag{14}$$

这些函数仅在第 $I$ 个单元中定义，在其他区域的值均为零。

有限元基集合 $\{b_k(\boldsymbol{r})\}$由基函数 $f_{I,\ i}(\boldsymbol{r})$构成，这些基函数

在每个单元的边界上取零值，以及在相邻单元边界上两个单元共享的求积点处具有非零值、用于连接两个基的桥接函数构成。桥接函数是确保离散函数连续性所必需的。网格生成和基函数的构造均使用 deal.II 函数完成。

任意函数 $h(\boldsymbol{r})$ 用此有限元基离散化如下 .

$$h(\boldsymbol{r}) = \sum_k c_k b_k(\boldsymbol{r}) \tag{15}$$

$$c_k = \sum_l (\tilde{M}^{-1})_{k,l} \int d\boldsymbol{r} b_l(\boldsymbol{r}) h(\boldsymbol{r}) \tag{16}$$

˜矩阵 $M$ 是基组 $\{b_k(\boldsymbol{r})\}$的重叠矩阵，在有限元方法中称为质量矩阵，其定义为

$$\tilde{M}_{k,l} = \int d\boldsymbol{r} b_k(\boldsymbol{r}) b_l(\boldsymbol{r}). \tag{17}$$

所有空间积分均用高斯-洛巴托求积近似如下。

$$\int d\boldsymbol{r} h(x,y,z) \simeq \sum_I \sum_{j_x,j_y,j_z} w^x_{I,j_x} w^y_{I,j_y} w^z_{I,j_z} h(x_{I,j_x}, y_{I,j_y}, z_{I,j_z}), \tag{18}$$

其中 $w^d_{I,\ j_d}(d = x,\ y,\ z)$ 和 $(x_{I,\ j_x},\ y_{I,\ j_y},\ z_{I,\ j_z})$ 分别是第 $I$ 个单元的求积权重和求积点。

基于这一离散化方案，运动方程（方程（8））被转换为矩阵-向量方程，

$$i\tilde{M}\dot{\boldsymbol{c}}_p = (1 - \tilde{M}\sum_q \boldsymbol{c}_q \boldsymbol{c}_q^\dagger)\left[\tilde{H}_1 \boldsymbol{c}_p + \tilde{M}\sum_{oqrs}(D^{-1})^o_p P^{qs}_{or} \boldsymbol{W}^r_s \circ \boldsymbol{c}_q\right] + i\tilde{M}\sum_q \boldsymbol{c}_q X^q_p \tag{19}$$

其中 $\boldsymbol{c}_p$ 表示轨道 $\phi_p$（$\boldsymbol{r}$）的系数向量，定义为：

$$(\boldsymbol{c}_p)_k = \int d\boldsymbol{r} b_k(\boldsymbol{r})\phi_p(\boldsymbol{r}) \tag{20}$$

~ ^ 和矩阵 $H_1$ 被定义为算符 $H_1$的矩阵形式，

$$(\tilde{H}_1)_{k,l} = \int d\boldsymbol{r} b_k(\boldsymbol{r}) H_1(\boldsymbol{r}) b_l(\boldsymbol{r}). \tag{21}$$

$\boldsymbol{W}_s^r$是平均场势 $W_s^r(\boldsymbol{r})$ 的系数向量，逐元素乘积记为“∘”。

我们通过求解以下泊松方程来计算平均场势，而不是直接计算式（13）：

$$\Delta W_s^r(\boldsymbol{r}) = -4\pi\phi_r^*(\boldsymbol{r})\phi_s(\boldsymbol{r}) \tag{22}$$

其边界条件为

$$W_s^r(\boldsymbol{r})\Big|_{\boldsymbol{r}\in\Omega} = \int d\boldsymbol{r}' \frac{\phi_r^*(\boldsymbol{r}')\phi_s(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{23}$$

其中，Ω 表示模拟盒的边界。我们使用共轭梯度法求解该方程，并采用开源并行线性代数库 Trilinos[28] 中实现的代数多重网格预条件，该库通过 deal.II 接口调用。

## 短迭代 Arnoldi 传播子

短迭代 Lanczos/Arnoldi 传播子是一种时间演化方法，它通过 Lanczos/Arnoldi 算法在 Krylov 子空间中近似哈密顿量，并在该子空间中迭代进行波函数的短时间传播。[16] 当哈密顿量为厄米时，这种方法能够保持波函数的范数，并实现无条件稳

定的时间演化。还可以根据误差估计采用自适应时间步或可变的 Krylov 子空间维数。[16] 然而，我们无法将其直接应用于轨道的运动方程，因为它仅适用于线性方程。

尽管在一些应用中，多组态自洽场方法的轨道运动方程是非线性的，因此使用指数积分器[29–31]，即使仅针对运动方程的线性部分，也能享受短迭代 Lanczos/Arnoldi 传播子的稳定性；但在我们的应用中，我们发现，对非线性部分进行显式时间传播会导致数值不稳定，这可能是由于自适应有限元方法的网格相当精细所致。为避免这一问题，本文提出一种方法，将所有轨道的整个运动方程近似视为一个线性系统，从而应用短迭代 Lanczos/Arnoldi 传播子。

所有轨道的运动方程（式（8））可以整理成矩阵-向量形式，其元素为算符和右矢。

$$i\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\phi} = \hat{G}\boldsymbol{\phi} \tag{24}$$

$$\boldsymbol{\phi} = \begin{bmatrix} |\phi_1\rangle \\ |\phi_2\rangle \\ \vdots \\ |\phi_n\rangle \end{bmatrix}, \quad G = \begin{bmatrix} \hat{G}_{11} & \hat{G}_{12} & \cdots & \hat{G}_{1N} \\ \hat{G}_{21} & \hat{G}_{22} & \cdots & \hat{G}_{2N} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \hat{G}_{N1} & \hat{G}_{N2} & \cdots & \hat{G}_{NN} \end{bmatrix} \tag{25}$$

ˆ 矩阵元 $G_{ij}$ 是一个定义如下的算符

$$\hat{G}_{ij} = \delta^i_j \hat{H}_1 + \sum_{osr} (D^{-1})^o_i P^{js}_{or} \hat{W}^r_s - \langle\phi_j| \left[ \hat{H}_1 |\phi_i\rangle + \sum_{oqrs} (D^{-1})^o_i P^{js}_{or} \hat{W}^r_s |\phi_q\rangle \right] + iX^j_i. \tag{26}$$

如果可以假设算符中的轨道在较短的时间 $\Delta t$内保持不变，则方程（24）近似为线性，此时轨道的时间演化可表示为

$$\boldsymbol{\phi}(t + \Delta t) = \exp\Big(-i\hat{G}\Delta t\Big)\boldsymbol{\phi}(t). \tag{27}$$

我们采用短迭代 Arnoldi 方案实现这一时间演化。虽然该方案ˆ的精度为一阶，因为未考虑算符 $G$ 在一个时间步 $\Delta t$ 内的时间依赖性，但它能够实现高度稳定的传播（包括非线性部分），并且适用于我们基于自适应有限元方法（AFEM）并使用细网格的实现。我们通过调整 Arnoldi 算法的 Krylov 子空间维数，使参考文献[16,23] 中所述方法估算的误差低于阈值；本工作中该阈值设为 $10^{-10}$ 。我们还调整时间步长（在模拟过程中保持固定），使维数最大不超过 10–15。

## 并行化

上述空间离散化和时间演化旨在高效模拟激光场中的多电子动力学。然而，描述激光诱导电离的三维空间计算成本极高，因此分布式内存并行计算必不可少。模拟中的自由度（DOF）总数 $N_{\mathrm{DOF}}$ 可简单写为 $N_{\mathrm{DOF}} = N_{\mathrm{orbital}} \times N_{\mathrm{space}} + N_{\mathrm{CI}}$，其中 $N_{\mathrm{orbital}}$、$N_{\mathrm{space}}$ 和 $N_{\mathrm{CI}}$分别表示轨道数、与空间离散化相关的自由度数以及组态相互作用系数。 $N_{\mathrm{orbital}}$ 通常为几到几十，而 $N_{\mathrm{space}}$ 通常会增加到数百万。 $N_{\mathrm{CI}}$ 则因问题而异，因为它会随电子和轨道的数量呈指数增长。为了在各种情况下高效利用大量处理器，我们的策略是针对轨道数量以及自适应有限元方法（AFEM）中的自由度数量，对轨道函数进行并行化。

我们将轨道函数集 $\{|\phi_p\rangle\}$ 划分为 $K$ ，并创建 $K$ 个MPI 组来处理它们。每个MPI 组包含 $L$ 个独立进程，用于利用deal.II函数划分模拟盒。模拟盒及其伴随自由度的划分由p4est完成，[20,32] p4est是一个用于在多个处理器之间分配八叉树结构的开源库，并与deal.II进行了接口连接。这样可以实现负载均衡和模拟盒的最优划分，从而减少处理器之间的MPI 通信（图2）。

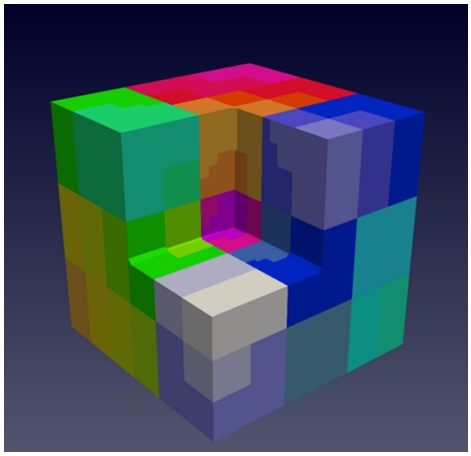

图 2：划分后的模拟盒示例。不同颜色的单元对应 MPI 进程的分布。

## 应用

我们模拟水分子的高次谐波产生，通过与先前的工作进行比较来展示我们的实现效率。[15] 对于水分子的原子位置，水分子的两个氢原子分别位于（$\pm 1.42994$，1.10718，0），而一个氧原子位于原点。该模拟中使用的激光脉冲波长为 $2\pi c/\omega = 400\text{nm}$（$c$ 为真空光速），峰值强度为$I_0 = 8 \times 10^{14}\,\text{W/cm}^2$,，并沿 $x$轴线偏振。脉冲持续时间为2个光学周期，采用三角形包络。激光脉冲电场的形状定义为（另见图3）：

$$E(t) = E_0 f_{\text{env}}(t) \sin(\omega t) \tag{28}$$

$$f_{\text{env}}(t) = \begin{cases} \dfrac{\omega t}{2\pi} & (0 \le \omega t \le 2\pi) \\ \dfrac{4\pi - \omega t}{2\pi} & (2\pi \le \omega t \le 4\pi) \end{cases}, \tag{29}$$

其中， $E_0$ 是由峰值强度得出的峰值电场。实时演化的时间步长为 0.01 a.u..

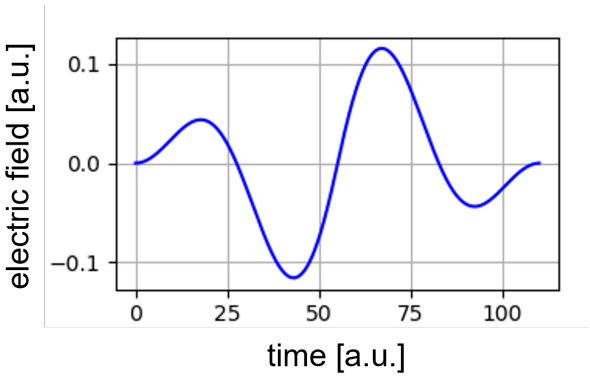


图 3：本次模拟所用激光脉冲的电场。

模拟盒是定义在区域 $[-70, 70] \times [-30, 30] \times [-30, 30]$ 内的一个长方体。我们在区域 $[-35, 35] \times [-10, 10] \times [-10, 10]$之外采用外复数缩放（ECS）作为吸收边界。有关 ECS 的详细信息，请参阅参考文献。[33–35]

生成有限元网格时，需确保每个单元中的误差小于 0.005。网格包含 6 种不同尺寸，范围从 0.125 a.u. </*style*到 *4*.0 a.u.。在距离分子最远的区域，使用边长为 4.0 a.u. 的最大单元，以充分描述轨道函数；而在分子附近，则使用边长为 0.125 a.u. 的最小单元。图 4 展示了本次模拟所用的有限元网格。有限元基由一阶拉格朗日多项式构成，因此每个有限元单元中有 8 个求积点。虽然可以根据含时轨道函数动态调整网格，但我们没有采用这类方法，因为它会增加计算成本。如果研究的是更大的系统，这种方法将有助于提高计算效率。

在模拟开始时，我们通过虚时间演化计算了基态，其电子能量为 -76.905 a.u. 在图 5 中，我们将模拟结果与先前计算的结果进行了比较。由于在三维系统中，要使空间分辨率达到完全收敛极其困难，因此这些光谱并不完全一致。尽管如此，整体光谱形状相当相似。与先前的计算结果一样，采用 5 个轨道和 6 个轨道进行的模拟所得光谱几乎相同。

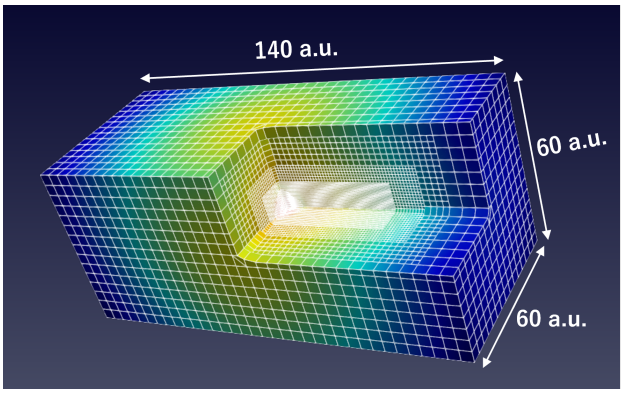


图 4：为水分子自适应生成的有限元网格。最大的单元是边长为 4.0 a.u. 的立方体，用于离散外部区域；最小的单元是边长为 0.125 a.u. 的立方体，仅用于原子核附近。

本研究采用 6 个轨道进行的模拟，使用 240 个核心耗时 6.5 小时（6 个节点，每个节点配备 2 个英特尔至强金牌处理器，主频为 2.40 GHz，每个处理器含 20 个核心）。值得注意的是，这比先前耗时 28 天才完成模拟的工作快了约 100 倍。我们的成果之一是成功利用规模大 20 倍的资源实现了分布式并行计算。此外，除并行化因素外，我们还获得了至少 5 倍的加速。高度稳定的传播子是实现这一提速的主要因素，它使时间演化能够采用比先前大 4 倍的时间步长。

# 结论

我们实现了基于自适应有限元方法的多组态含时 Hartree–Fock 方法，用于模拟激光场作用下分子的多电子动力学。我们还在有限元方法框架下，采用先前实现中使用的多分辨率网格，实现了更精细的离散化。得益于有限元方法，我们可以利用 Kelly 误差指标自动生成自适应网格，并通过改变基函数的多项式阶数轻松控制精度阶数。虽然局部加密网格能够实现高效且准确的模拟，但也可能导致时间演化不稳定。

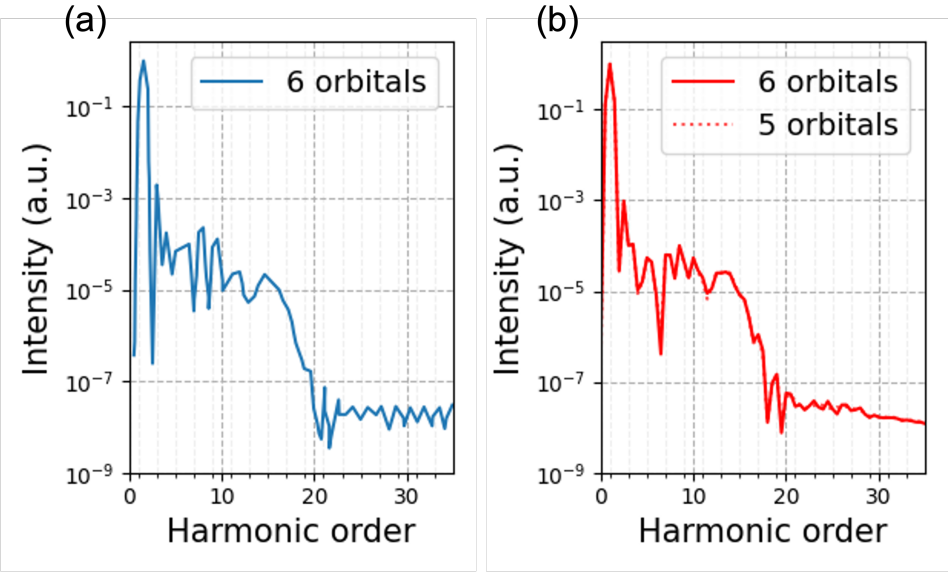


图 5：水分子暴露于波长为 400nm、峰值强度为 $8 \times 10^{14}$ W/cm$^2$ 的激光脉冲时产生的高次谐波光谱。(a) 取自参考文献 [15] 的光谱。数据已归一化，使最大值为 1。(b) 本研究计算得到的光谱。

我们基于短迭代 Arnoldi 方案开发了一种比指数积分器更加稳定的传播子。该传播子利用短迭代 Arnoldi 方案，将所有轨道函数作为一个向量整体进行演化。此外，我们的模拟代码已针对分布式内存计算进行并行化，可并行处理轨道集合和空间自由度。

我们将本研究实现的方法应用于模拟水分子在强可见光激光脉冲下产生的高次谐波，并与我们此前的工作进行比较，[15]所得光谱吻合良好，而计算时间则大幅缩短。并行化对缩短计算时间的贡献最大；在本研究中，我们成功使用了比以往多 20 倍的计算资源。还值得注意的是，得益于稳定的传播子，我们得以将时间步长增大 4 倍。

本研究根据原子核库仑势的离散误差构建了自适应网格

因此，模拟过程中网格保持固定，但也可以在每个时间步根据波函数或原子核位置动态调整网格。我们认为，当需要更大的模拟盒或原子核可能移动时，这种做法能够提高效率。未来的研究中，我们将结合本研究与更先进的理论（如 TD-ORMAS 方法[13] 和含时耦合簇理论.[36]），展示对更复杂分子系统的从头算模拟，以及考虑原子核动力学的模拟。

## 数据可用性

本研究中使用的数据和源代码可在合理请求后提供。

## 利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

## 资助信息

本研究部分获得了日本文部科学省（MEXT）科学研究补助金（项目编号：JP19H00869、JP21K18903 和 JP22H05025）以及青年科学家研究补助金（项目编号：JP22K14616）的资助。此外，本研究还部分获得了 JST CREST（项目编号：JPMJCR15N1）和文部科学省量子飞跃旗舰计划（文部科学省 Q-LEAP，项目编号：JPMXS0118067246）的资助。

## 参考文献

(1) Brabec, T.; Krausz, F.《现代物理评论》2000年, 72, 545–591.

(2) Chang, Z.《阿秒光学基础》；CRC出版社，2011年。(3) Calegari, F.; Ayuso, D.; Trabattoni, A.; Belshaw, L.; De Camillis, S.; Anumula, S.; Frassetto, F.; Poletto, L.; Palacios, A.; Decleva, P.; Greenwood, J. B.; Mart´ín, F.; Nisoli, M.《科学》2014年, 346, 336–339。(4) Ishikawa, K. L.; Sato, T. IEEE《量子电子学精选主题期刊》2015年, 21, 8700916。(5) Zanghellini, J.; Kitzler, M.; Fabian, C.; Brabec, T.; Scrinzi, A.《激光物理》2003年, 13, 1064。(6) Kato, T.; Kono, H.《化学物理快报》2004年, 392, 533–540。(7) Caillat, J.; Zanghellini, J.; Kitzler, M.; Koch, O.; Kreuzer, W.; Scrinzi, A.《物理评论A辑》2005年, 71, 012712。(8) Nguyen-Dang, T. T.; Peters, M.; Wang, S.-M.; Sinelnikov, E.; Dion, F.《化学物理杂志》2007年, 127, 174107。(9) Miyagi, H.; Madsen, L. B.《物理评论A辑》2013年, 87, 062511。(10) Sato, T.; Ishikawa, K. L.《物理评论A辑》2013年, 88, 023402。(11) Miyagi, H.; Madsen, L. B.《物理评论A辑》2014年, 89, 063416。(12) Haxton, D. J.; McCurdy, C. W.《物理评论A辑》2015年, 91, 012509。(13) Sato, T.; Ishikawa, K. L.《物理评论A辑》2015年, 91, 023417。(14) Wahyutama, I. S.; Sato, T.; Ishikawa, K. L.《物理评论A辑》2019年, 99, 063420。(15) Sawada, R.; Sato, T.; Ishikawa, K. L.《物理评论A辑》2016年, 93, 023434。(16) Park, T. J.; Light, J. C.《化学物理杂志》1986年, 85, 5870。(17) Frenkel, J.《波动力学：高级通论》；牛津，英国：克拉伦登出版社

出版社，1934。

(18) Bangerth, W.; Rannacher, R. 微分方程的自适应有限元方法；巴塞尔：Birkh¨auser，2003年。

(19) Bangerth, W.; Hartmann, R.; Kanschat, G. 《*ACM* 数学软件汇刊》**2007年**, *33*.
(20) Bangerth, W.; Burstedde, C.; Heister, T.; Kronbichler, M. 《*ACM* 数学软件汇刊》**2011年**, *38*, 14:1–14:28.

(21) Arndt, D.; Bangerth, W.; Davydov, D.; Heister, T.; Heltai, L.; Kronbichler, M.; Maier, M.; Pelteret, J.-P.; Turcksin, B.; Wells, D. 《计算机与应用数学》**2021年**, *81*, 407–422.

(22) Braun, M.; Sofianos, S.; Papageorgiou, D.; Lagaris, I.《计算物理学杂志》**1996**, *126*, 315–327.

(23) Beck, M.; J¨ackle, A.; Worth, G.; Meyer, H.-D. 《物理学报告》**2000**, *324*, 1 – 105.

(24) Feist, J.; Nagele, S.; Pazourek, R.; Persson, E.; Schneider, B. I.; Collins, L. A.; Burgd¨orfer, J.《物理评论*A*辑》**2008**, *77*, 043420.

(25) Kelly, D. W.; De S. R. Gago, J. P.; Zienkiewicz, O. C.; Babuska,I. 《国际工程数值方法杂志》**1983**, *19*, 1593–1619.

(26) Rescigno, T. N.; McCurdy, C. W. 《物理评论*A*辑》**2000**，*62*，032706. (27) McCurdy, C. W.; Baertschy, M.; Rescigno, T. N.*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2004年**，*37*，R137. (28) Trilinos项目团队，Trilinos项目网站。 `https://trilinos.github.io`。
(29) Hochbruck, M.; Ostermann, A. 《数值数学年刊》**2010**，*19*，209–286.

(30) Auzinger, W.; Grosz, A.; Hofst¨atter, H.; Koch, O. 载于大规模科学计算；Lirkov, I., Margenov, S., 编；Springer International Publishing：沙姆，2020年；第557–565页。(31) G´omez Pueyo, A.; Marques, M. A. L.; Rubio, A.; Castro, A. 《化学理论与计算杂志》**2018**，*14*，3040–3052。(32) Burstedde, C.; Wilcox, L. C.; Ghattas, O. 《*SIAM*科学计算杂志》**2011年**，*33*，1103–1133。(33) McCurdy, C. W.; Stroud, C. K.; Wisinski, M. K.《物理评论*A*辑》**1991**，*43*，5980–5990。(34) Scrinzi, A. 《物理评论*A*辑》**2010**，*81*，053845。(35) Orimo, Y.; Sato, T.; Scrinzi, A.; Ishikawa, K. L. 《物理评论*A*辑》**2018**，*97*，023423。(36) Sato, T.; Pathak, H.; Orimo, Y.; Ishikawa, K. L. 《化学物理杂志》**2018**，*148*，051101.