从实时含时电子结构理论中绝热提取非线性光学性质

Benedicte Sverdrup Ofstad，[1, a)] Håkon Emil Kristiansen，[1] Einar Aurbakken，[1] Øyvind Sigmundson Schøyen，[2]Simen Kvaal，[1] 和 Thomas Bondo Pedersen[1, b)]1)*Hylleraas*量子分子科学中心，化学系，奥斯陆大学，挪威 2)物理系，奥斯陆大学，挪威

（日期：2023年2月7日）

激光驱动电子动力学的实时模拟包含响应理论各阶次的分子光学性质信息。假设诱导电和磁多极矩的幂级数展开收敛，即可提取这些性质。然而，由于诱导多极矩在时域中存在高频振荡，对于高阶响应，相较于响应理论的解析结果，准确性会迅速下降。这一问题被归因于缺少高阶修正。本文表明，这些偏差是由外部激光场从零强度渐升至全强度所需的有限时间引发的非绝热效应造成的。本文研究了三种从实时含时电子结构模拟中提取电学性质的方法，其中两种使用渐升波，另一种使用脉冲波。我们将标准线性渐升与二次斜坡进行比较，发现后者能够以约一半的计算成本获得极为准确的极化率以及一阶和二阶超极化率结果。本文还给出了三阶超极化率的结果，并提出了一种简单、可计算的可靠性度量。

arXiv:2302.02779v1 [physics.chem-ph] 6 Feb 2023

I. 引言

近年来，人们越来越多地从实时含时电子结构模拟中提取分子的频率依赖非共振线性和非线性光学性质[1–16]，以取代传统的响应理论[17,18]。一个可能的原因是，随着响应阶数的增加，响应理论的实现会变得越来越繁琐，而含时方法则相对容易实现。

响应理论基于微扰展开，而实时方法则是在外部激光场作用下传播初始基态波函数（或密度或密度矩阵），自动包含微扰理论中所有阶的响应。因此，原则上可以从实时模拟过程中记录的感生多极矩中提取任意阶光学响应性质。如果波函数传播的总时间步数能够控制在足够低的水平，那么对于二阶超极化率等高阶非线性性质，实时方法在计算上可能比响应方法更具优势。

实时模拟所需的时间，除了取决于波函数参数运动方程固有的计算复杂度外，还取决于其他几个参数。该方程通常写作$\dot{y} = f(y, t)$，其中点号表示时间导数。积分器的选择会影响在不牺牲准确性的前提下可采用的时间步长以及每个时间步对函数$f(y, t)$进行高成本求值的次数。然而，对于给定的电子结构模型和合适的积分器，决定提取属性的计算成本和准确性的关键参数是外部时变场所采用的形式。

近年来，人们提出了两种提取响应性质的通用方法。尽管 Uemoto等人[12] 使用了脉冲波（即持续时间有限的波），Ding 等人[6] 使用单色连续波，并在有限时间间隔内将其从零渐增至全强度，以模拟响应理论所要求的绝热开启。在这两种情况下，都是通过采用不同场强进行模拟来区分电子系统响应的各阶贡献，随后通过曲线拟合提取各阶对应的特定频率相关性质。因此，准确性和总模拟时间本质上取决于脉冲波或连续波的持续时间；对于后者，还包括斜坡时间。

在本研究中，我们考察了提取的响应性质（极化率、一阶和二阶超极化率）随脉冲波（PW）持续时间变化时，向响应理论结果的收敛情况。对于渐增连续波（RCW）方法，我们同样研究了其随绝热渐增时间和渐增后时间变化时的收敛情况。

Ding 等人报告的结果[6] 表明，线性极化率可以从误差低于 $\sim 1\%$ 的模拟中提取出来；然而，对于超极化率，百分比误差在每个非线性阶数上都大约增加十倍。这些误差的来源在于，高阶时域

a)电子邮件：b.s.ofstad@kjemi.uio.no b)电子邮件：t.b.pedersen@kjemi.uio.no

偶极信号与频率依赖响应理论所预期的形式存在显著偏差。图 1 展示了氖原子的一个示例：我们使用 Ding 等人[6] 所推荐的方法，从含时耦合簇单激发与双激发（TDCCSD）模拟中提取了三阶诱导偶极矩。也就是说，我们

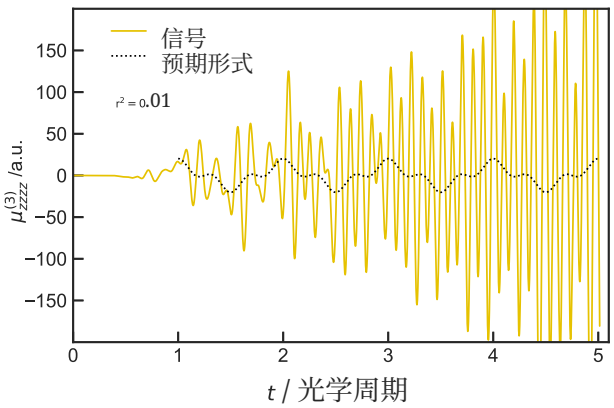


图1：将从氖原子的 TDCCSD 模拟中提取的三阶诱导偶极矩，与通过最小二乘拟合得到的响应理论预期形式进行比较。

我们采用连续波，并在一个光学周期内线性递增，随后以全场强度进行波函数传播，持续四个光学周期。显然，计算所得偶极矩与拟合结果之间的偏差过大，无法准确确定二阶超极化率；决定系数 $r^2 = 0.01$ 也印证了这一点。

这类偏差被归因于高阶截断误差。[6] 在本研究中，我们探讨能否通过采用更平缓的绝热渐变来减小这些偏差，同时维持或降低含时模拟的总计算成本。

本文其余部分安排如下。在第II 节中，我们回顾用于提取至三阶超极化率的 RCW 和 PW 方法，并提出一种替代方案，以取代Ding 等人[6] 的线性斜坡方案，旨在减轻非绝热效应。第III节介绍测试系统及其他计算细节，随后在第IV节展示并讨论结果。最V后给出总结性意见。

II. 理论

电磁场诱导的电子动力学由含时薛定谔方程支配，

$$\mathrm{i}\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi(t), \quad \Psi(0) = \Psi_0, \tag{1}$$

其中 Ψ_0 为初始条件，此处选为归一化的、与时间无关的基态波函数。含时哈密顿量 $H(t)$ 为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \tag{2}$$

ˆ其中， H_0 是固定核玻恩–奥本海默近似下的分子电子哈密顿量，而ˆ物质场相互作用算符 $V(t)$在长度规范电偶极近似下表示为

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot E(t). \tag{3}$$

其中，ˆμ 是电偶极算符， $E(t)$ 是均匀的经典电场。含时偶极矩的时间演化由显式进行时间传播的波函数得到，如下所示

$$\mu(t) = \langle \Psi(t)| \hat{\mu} |\Psi(t)\rangle . \tag{4}$$

若外场足够弱且以绝热方式开启，则含时偶极矩 $\mu_i(t)$ 的每个笛卡尔坐标都可以展开为关于电场 $E_j(t)$ 的幂级数。将电场分量 $E_j(t) = E_j F(t)$ 分解为恒定振幅 E_j 和含时函数 $F(t)$ $|F(t)| \leq 1$，我们可以写作 [19]

$$\begin{aligned}\mu_i(t) = \mu_i^0 &+ \sum_j \mu_{ij}^{(1)}(t)E_j + \sum_{jk} \mu_{ijk}^{(2)}(t)E_jE_k \\ &+ \sum_{jkl} \mu_{ijkl}^{(3)}(t)E_jE_kE_l \\ &+ \sum_{jklm} \mu_{ijklm}^{(4)}(t)E_jE_kE_lE_m + \cdots .\end{aligned} \tag{5}$$

时变偶极响应 $\mu^{(n)}(t)$ 可以用时域或频域表示。

在时域中，偶极响应可以写成含时极化率和超极化率与电场因子 $F(t)$,[19] 的卷积

$$\mu_{ij}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{ij}^{(1)}(t-t_1)F(t_1)\mathrm{d}t_1, \tag{6a}$$

$$\mu_{ijk}^{(2)}(t) = \iint_{-\infty}^{\infty} \alpha_{ijk}^{(2)}(t-t_1, t-t_2)F(t_1)F(t_2)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2, \tag{6b}$$

$$\begin{aligned}\mu_{ijkl}^{(3)}(t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} &\alpha_{ijkl}^{(3)}(t-t_1, t-t_2, t-t_3) \\ &\times F(t_1)F(t_2)F(t_3)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3,\end{aligned} \tag{6c}$$

$$\begin{aligned}\mu_{ijklm}^{(4)}(t) = \iiiint_{-\infty}^{\infty} &\alpha_{ijklm}^{(4)}(t-t_1, t-t_2, t-t_3, t-t_4) \\ &\times F(t_1)F(t_2)F(t_3)F(t_4)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3\mathrm{d}t_4.\end{aligned} \tag{6d}$$

根据因果性，当任一自变量 $t-t_n < 0$时，随时间变化的（超）极化率张量 $\alpha^{(n)}$ 均为零。

在频域中，采用响应理论的惯例，[17]

$$\mu_{ij}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{ij}(-\omega;\omega)\tilde{F}(\omega)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}\omega, \tag{7a}$$

$$\mu_{ijk}^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\iint_{-\infty}^{\infty} \beta_{ijk}(-\omega^{(2)};\omega_1,\omega_2) \times \tilde{F}(\omega_1)\tilde{F}(\omega_2)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_1+\omega_2)t}\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2, \tag{7b}$$

$$\mu_{ijkl}^{(3)}(t) = \frac{1}{6}\iiint_{-\infty}^{\infty} \gamma_{ijkl}(-\omega^{(3)};\omega_1,\omega_2,\omega_3) \times \tilde{F}(\omega_1)\tilde{F}(\omega_2)\tilde{F}(\omega_3)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_1+\omega_2+\omega_3)t} \times \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\mathrm{d}\omega_3, \tag{7c}$$

$$\mu_{ijklm}^{(4)}(t) = \frac{1}{24}\iiiint_{-\infty}^{\infty} \delta_{ijklm}(-\omega^{(4)};\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4) \times \tilde{F}(\omega_1)\tilde{F}(\omega_2)\tilde{F}(\omega_3)\tilde{F}(\omega_4)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_1+\omega_2+\omega_3+\omega_4)t} \times \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\mathrm{d}\omega_3\mathrm{d}\omega_4, \tag{7d}$$

其中 $\omega^{(n)} = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n$ 和

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} F(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t. \tag{8}$$

采用Olsen 和 Jørgensen的记号，[17] 频率相关的（超）极化率是线性和非线性响应函数，

$$\alpha_{ij}(-\omega;\omega) = -\langle\langle\hat{\mu}_i;\hat{\mu}_j\rangle\rangle_{\omega}, \tag{9a}$$

$$\beta_{ijk}(-\omega^{(2)};\omega_1,\omega_2) = \langle\langle\hat{\mu}_i;\hat{\mu}_j,\hat{\mu}_k\rangle\rangle_{\omega_1,\omega_2}, \tag{9b}$$

$$\gamma_{ijkl}(-\omega^{(3)};\omega_1,\omega_2,\omega_3) = -\langle\langle\hat{\mu}_i;\hat{\mu}_j,\hat{\mu}_k,\hat{\mu}_l\rangle\rangle_{\omega_1,\omega_2,\omega_3}, \tag{9c}$$

$$\delta_{ijklm}(-\omega^{(4)};\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4) = \langle\langle\hat{\mu}_i;\hat{\mu}_j,\hat{\mu}_k,\hat{\mu}_l,\hat{\mu}_m\rangle\rangle_{\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4}. \tag{9d}$$

右侧的响应函数原则上可以利用响应理论，通过多种量子化学方法进行解析计算，[20] 尽管据我们所知，除了三次响应——即除了二阶超极化率 γ_{ijkl}——尚无更高阶的实现。

当电场沿特定轴（例如 j）偏振时，可使用中心差分公式从模拟过程中记录的 $\mu_i(t)$ 中提取偶极响应的“对角”分量 $\mu_{ijj\cdots j}^{(n)}(t)$，

模拟中使用中心差分公式，

$$\mu_{ij}^{(1)}(t) \approx \frac{8\Delta_i^-(t,E_j) - \Delta_i^-(t,2E_j)}{12E_j}, \tag{10a}$$

$$\mu_{ijj}^{(2)}(t) \approx \frac{16\Delta_i^+(t,E_j) - \Delta_i^+(t,2E_j) - 30\mu_i^0}{24E_j^2}, \tag{10b}$$

$$\mu_{ijjj}^{(3)}(t) \approx \frac{-13\Delta_i^-(t,E_j) + 8\Delta_i^-(t,2E_j) - \Delta_i^-(t,3E_j)}{48E_j^3}, \tag{10c}$$

$$\mu_{ijjjj}^{(4)}(t) \approx \frac{1}{144E_j^4}\Big(- 39\Delta_i^+(t,E_j) + 12\Delta_i^+(t,2E_j) - \Delta_i^+(t,3E_j) + 56\mu^0\Big). \tag{10d}$$

在每种情况下，截断误差为 $\mathcal{O}(E_j^4)$，并且

$$\Delta_i^{\pm}(t,E_j) = \mu_i(t,E_j) \pm \mu_i(t,-E_j), \tag{11}$$

是采用相反极化方向和相同场强计算得到的时变偶极矩之和/差 E_j。现在可以对 $F(t)$ 作出不同选择，以获得频率相关的响应函数，既可以使用频域表达式（7），也可以使用时域表达式（6）。

A. 连续波渐增方法

正如其名称所示，RCW 方法采用连续波，即 $F(t) = \cos(\omega t)$。这一选择使我们能够对式（7）进行傅里叶变换，从而解析地得到

$$\mu_{ij}^{(1)}(t) = \alpha_{ij}(-\omega;\omega)\cos(\omega t), \tag{12a}$$

$$\mu_{ijj}^{(2)}(t) = \frac{1}{4}[\beta_{ijj}^{\mathrm{SHG}}(\omega)\cos(2\omega t) + \beta_{ijj}^{\mathrm{OR}}(\omega)], \tag{12b}$$

$$\mu_{ijjj}^{(3)}(t) = \frac{1}{24}[\gamma_{ijjj}^{\mathrm{THG}}(\omega)\cos(3\omega t) + 3\gamma_{ijjj}^{\mathrm{DFWM}}(\omega)\cos(\omega t)], \tag{12c}$$

$$\mu_{ijjjj}^{(4)}(t) = \frac{1}{192}[\delta_{ijjjj}^{\mathrm{FHG}}(\omega)\cos(4\omega t) + 4\delta_{ijjjj}^{\mathrm{FSHG}}(\omega)\cos(2\omega t) + 3\delta_{ijjjj}^{\mathrm{HOR}}(\omega)], \tag{12d}$$

其中假设（超）极化率为实数，这是一个有效的假设，因为 H_0 不包含静态

磁场，以及

$$\beta_{ijj}^{\mathrm{SHG}}(\omega) = \beta_{ijj}(-2\omega, \omega, \omega), \tag{13a}$$
$$\beta_{ij}^{\mathrm{OR}}(\omega) = \beta_{ijj}(0, \omega, -\omega), \tag{13b}$$
$$\gamma_{ijjj}^{\mathrm{THG}}(\omega) = \gamma_{ijjj}(-3\omega; \omega, \omega, \omega), \tag{13c}$$
$$\gamma_{ijjj}^{\mathrm{DFWM}}(\omega) = \gamma_{ijjj}(-\omega; \omega, \omega, -\omega), \tag{13d}$$
$$\delta_{ijjjj}^{\mathrm{FHG}}(\omega) = \delta_{ijjj}(-4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega), \tag{13e}$$
$$\delta_{ijjjj}^{\mathrm{HSHG}}(\omega) = \delta_{ijjj}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega), \tag{13f}$$
$$\delta_{ijjjj}^{\mathrm{HOR}}(\omega) = \delta_{ijjj}(0; \omega, \omega, -\omega, -\omega). \tag{13g}$$

上标表示以下非线性光学过程：二次谐波产生（SHG）、光学整流（OR）、三次谐波产生（THG）、简并四波混频（DFWM）、四次谐波产生（FHG）、高阶二次谐波产生（HSHG）和高阶光学整流（HOR）。通过方程（10）可从模拟中获得左侧项，方程（12）则通过曲线拟合得出频率相关的（超）极化率。

然而，频率依赖响应理论要求将场绝热地开启。[17] 这可以通过对连续波进行平滑调制来实现，使其在 $t \to -\infty$ 开始开启，并在 $t \to \infty$ 达到满强度。当然，这种做法并不实际，因此必须以有限时间将场从零逐渐增强至满强度，并尽可能减少非绝热效应；提取偶极响应时只使用斜坡结束后的信号 $\mu^{(n)}(t)$。在参考文献 6 中，绝热开启通过持续一个光学周期的线性斜坡来模拟，即斜坡时间为 $t_r = t_c$，其中周期时间为 $t_c = \frac{2\pi}{\omega}$。我们将这种方法称为线性 RCW（LRCW）方法，其满足

$$F^{\mathrm{LRCW}}(t) = \begin{cases} \frac{t}{t_r}\cos(\omega t) & 0 \le t < t_r \\ \cos(\omega t) & t_r \le t \le t_{\mathrm{tot}}. \end{cases} \tag{14}$$

在渐变阶段之后，Ding 等人[6] 将系统继续传播了四个光学周期，因此模拟总时间为 $t_{\mathrm{tot}} = 5t_c$。本文将考察更长斜坡时间的影响，该时间由 n_r 个光学周期组成，$t_r = n_r t_c$。需要指出的是，线性斜坡在 $t = 0$ 和 $t = t_r$ 处不可连续微分。

除了将斜坡时间延长至一个以上的光学周期外，我们还研究了二次斜坡，以实现电场更加绝热的开启。我们将这种方法称为二次 RCW（QRCW）方法。具体而言，

$$F^{\mathrm{QRCW}}(t) = \begin{cases} \frac{2t^2}{t_r^2}\cos(\omega t) & 0 \le t < \frac{t_r}{2} \\ \frac{t_r^2 - 2(t-t_r)^2}{t_r^2}\cos(\omega t) & \frac{t_r}{2} \le t < t_r \\ \cos(\omega t) & t_r \le t \le t_{\mathrm{tot}} \end{cases} \tag{15}$$

在两处均连续可微 $t = 0$ 和$t = t_r$。如图2所示，与线性斜坡相比，二次斜坡使电场的增加更加平缓——

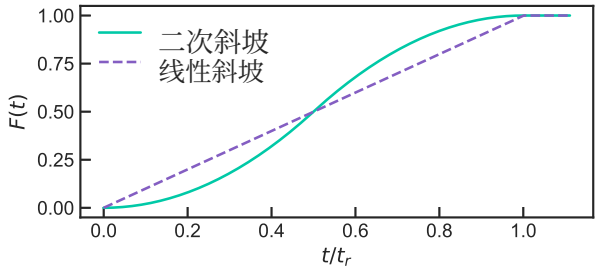


图 2： F^{LRCW}和 F_{QRCW}的时间轮廓，其中$\omega = 0$。

在较小的 t 值以及接近 $t = t_r$时，尽管在$t = \frac{t_r}{2}$附近增加得更快。类似的 sigmoid（类费米）函数曾用于通过绝热地开启电子相互作用来获得电子基态，从而为虚时间传播提供了一种替代方法。[21]

B. 脉冲波方法

Uemoto 等人[12] 提出了一种替代方法，用于从激光脉冲驱动的电子动力学模拟中提取线性和非线性性质，而不是通过连续波驱动。我们将这种方法称为脉冲波（PW）方法，它从时域响应开始，即方程（6）。忽略延迟效应，因此极化被视为时间上的局域量，即

$$\begin{aligned} \mu^{(n)}(t) &= \iint\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \alpha^{(n)}(t-t_1, t-t_2, \cdots, t-t_n) \\ &\quad \times F(t_1)F(t_2)\cdots F(t_n)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\cdots\mathrm{d}t_n \\ &\approx \alpha^{(n)}(t)F(t)^n, \end{aligned} \tag{16}$$

其中，为了记号简便，省略了笛卡尔指标。按照Uemoto等人的工作，[12] 有限激光脉冲的时间依赖性使用三角函数包络描述，该包络为实验工作中通常使用的高斯包络提供了定义明确的近似，[22]

$$F^{\mathrm{PW}}(t) = \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_{\mathrm{tot}}}\right)\cos(\omega t), \qquad 0 \le t \le t_{\mathrm{tot}}. \tag{17}$$

激光脉冲的持续时间有限，这意味着频率分布会在载波频率 ω 附近展宽。进而，这意味着 $\alpha^{(n)}(t)$ 包含一系列频率范围内的（超）极化率，因此必须采用滤波过程，才能提取频域中的适当非线性响应函数。如果激光脉冲的频率分布集中在载波频率附近且足够窄——也就是说，脉冲持续时间足够长——

线性极化率在时间信号中占主导地位，可以通过将信号直接拟合到脉冲的时间轮廓来求得，

$$\mu_{ij}^{(1)}(t) = \alpha_{ij}(-\omega;\omega)F^{\mathrm{PW}}(t). \tag{18}$$

这本质上与单色连续波所使用的相同，见上文方程（12a）。

对于超极化率，当信号中包含多个频率分量时，可通过傅里叶滤波过程将各个频率分量分离：将 $\mu^{(n)}(t)$ 傅里叶变换至频域，得到

$$\tilde{\mu}^{(n)}(\omega') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mu^{(n)}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega' t}\mathrm{d}t, \tag{19}$$

随后，使用适当选取的频率窗口将其变换回时域，该窗口指定为载波频率的正整数倍 $k\,\omega$:

$$\begin{aligned}\mu^{(n)}(t;k\omega) = &\int_{-(k+1)\omega}^{-(k-1)\omega}\tilde{\mu}^{(n)}(\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' t}\mathrm{d}\omega' \\ &+\int_{(k-1)\omega}^{(k+1)\omega}\tilde{\mu}^{(n)}(\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' t}\mathrm{d}\omega'.\end{aligned} \tag{20}$$

对 $F^{\mathrm{PW}}(t)$ 采用相同的过程:

$$\begin{aligned}F^{\mathrm{PW}}(t;k\omega) = &\int_{-(k+1)\omega}^{-(k-1)\omega}\tilde{F}^{\mathrm{PW}}(\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' t}\mathrm{d}\omega' \\ &+\int_{(k-1)\omega}^{(k+1)\omega}\tilde{F}^{\mathrm{PW}}(\omega')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' t}\mathrm{d}\omega',\end{aligned} \tag{21}$$

随后，通过求出使 $\mu^{(n)}(t;\,k\omega)$ 拟合 $[F^{\mathrm{PW}}(t;\,k\omega)]^n$ 所需的系数，得到频率依赖的超极化率。因此，首先通过曲线拟合求得超极化率:

$$\mu_{ijj}^{(2)}(t;0) = \frac{1}{4}\beta_{ijj}^{\mathrm{OR}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;0)]^2, \tag{22a}$$

$$\mu_{ijj}^{(2)}(t;2\omega) = \frac{1}{4}\beta_{ijj}^{\mathrm{SHG}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;2\omega)]^2, \tag{22b}$$

根据二阶超极化率

$$\mu_{ijjj}^{(3)}(t;\omega) = \frac{1}{8}\gamma_{ijjj}^{\mathrm{DFWM}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;\omega)]^3, \tag{23a}$$

$$\mu_{ijjj}^{(3)}(t;3\omega) = \frac{1}{24}\gamma_{ijjj}^{\mathrm{THG}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;3\omega)]^3, \tag{23b}$$

以及根据三阶超极化率

$$\mu_{ijjjj}^{(4)}(t;0) = \frac{1}{64}\delta_{ijjjj}^{\mathrm{HOR}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;0)]^4, \tag{24a}$$

$$\mu_{ijjjj}^{(4)}(t;2\omega) = \frac{1}{48}\delta_{ijjjj}^{\mathrm{HSHG}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;2\omega)]^4, \tag{24b}$$

$$\mu_{ijjjj}^{(4)}(t;4\omega) = \frac{1}{192}\delta_{ijjjj}^{\mathrm{FHG}}(\omega)[F^{\mathrm{PW}}(t;4\omega)]^4. \tag{24c}$$

III. 计算细节

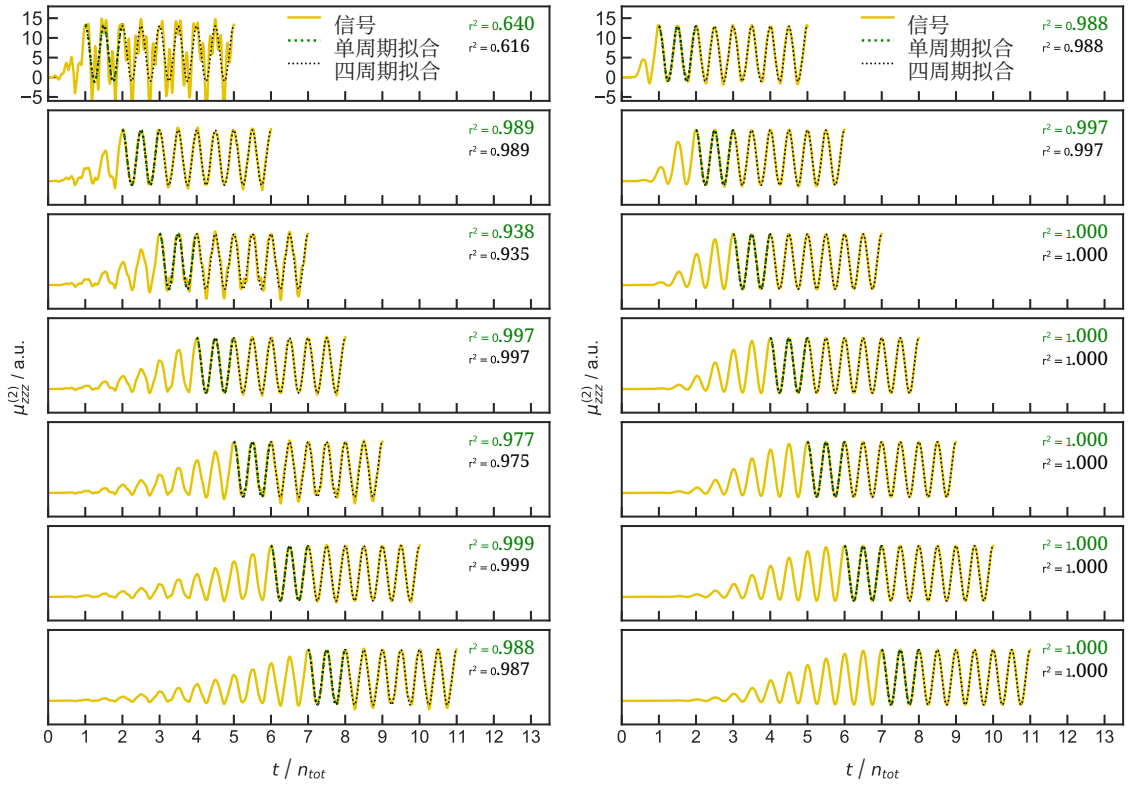
含时薛定谔方程（1）采用含时组态相互作用单激发（TDCIS）[23,24] 方法、含时耦合簇单激发和双激发（TD-CCSD）[25] 方法、二阶近似含时耦合簇（TDCC2）[15,26] 模型以及含时轨道优化二阶 Møller-Plesset（TDOMP2）[15,27] 模型进行近似求解。对于非变分方法，偶极矩采用参考文献25 和28中提出的本质上为实数的期望值泛函计算。

我们使用与参考文献15中相同的十电子体系，即氖、氟化氢、氢$_2$氧、亚胺$_3$, 和 CH_4，检验 RCW 和 PW 方法。这些分子的几何结构见补充材料。氖采用 d-aug-cc-pVDZ[29] 基组，其余四个体系采用 aug-cc-pVDZ[30]基组。基组定义取自基组交换。[31]载波频率的选取与参考文献15一致 $\omega = 0.1$：氖： $\omega = 0.1$, 氟化氢：$_2$，氢 $\omega = 0.0428$氧：$_3$，亚胺$\omega = 0.0428$：$_4$, 以及 CH $\omega = 0.0656$：原子单位。这些频率均低于各体系第一偶极允许激发能的三分之一，因此能够可靠地提取直至（至少）三阶超极化率的性质。

Hartree-Fock 参考轨道和哈密顿积分使用基于 Python 的 Simulations of Chemistry Framework[32] (PySCF)计算，梯度范数收敛阈值设为 10^{-10}a.u.

基态由本地开发的闭壳层自旋限制代码计算[33], , 所有计算均采用残差范数收敛标准 10^{-12}a.u.。运动方程采用六阶（三阶段， $s = 3$）辛 Gauss-Legendre 积分器进行积分[34] , 如参考文献 25 所述，时间步长为 $\Delta t = 0$。01a.u.，隐式方程的残差范数收敛标准设为 10^{-10} a.u.。使用 Levenberg-Marquardt 算法进行最小二乘曲线拟合（由 *optimize* SciPy 模块[35] 实现）, 以提取（超）极化率。

耦合簇响应数据使用 Dalton 量子化学软件包计算[36–42] , 收敛所采用的梯度/残差范数标准如下：Hartree-Fock 参考轨道为 10^{-10} a.u.，耦合簇基态残差范数为 10^{-10} a.u.，响应方程为 10^{-8} a.u.。CIS 响



(a) 线性斜坡　　(b) 二次斜坡

图 3：对于 NH_3，采用线性斜坡 (a) 或二次斜坡 (b) 进行$n_r =$（从上到下）1、2、3、4、5、6、7 个周期的 TDCCSD模拟，并在此后传播四个斜坡后周期，所得二阶偶极响应。黑色拟合使用全部四个斜坡后周期，绿色拟合使用一个斜坡后周期。所有图的比例尺相同。

应数据使用态求和表达式计算。[17,43]

所有模拟均使用电场强度 E =±0.001、±0.002、±0.003 a.u.，以降低高阶性质的数值噪声。电场强度应处于这样的范围：数值噪声导致的误差和数值截断及非绝热效应导致的误差均较小。*Ding* 等人[6] 考察了 0.0005 a.u. 至 0.005a.u. 范围内的场强，并发现 E = 0.002a.u. 可提供最准确的结果。Uemoto等人[12] 使用了从 $E \approx$ 0.0002a.u. 到$E \approx$ 0.002a.u. 的场强，并发现 PW 方法在此范围内不敏感。

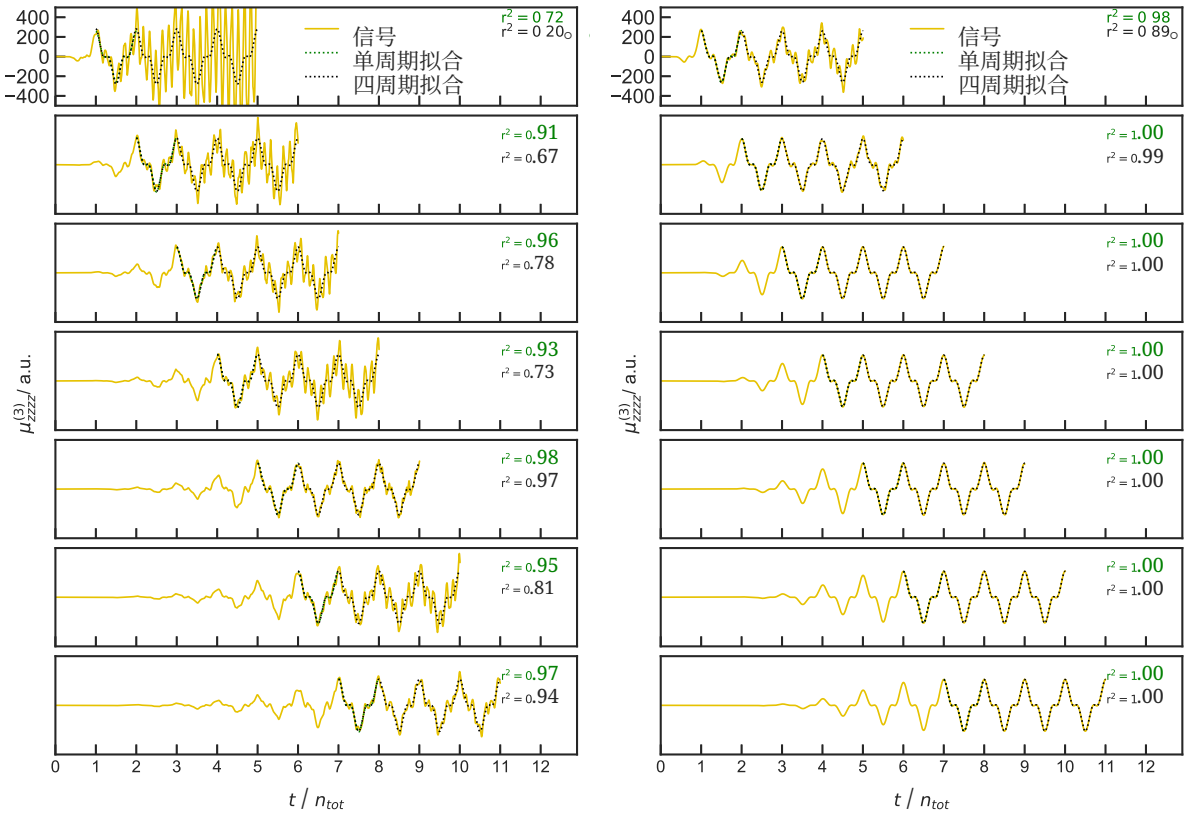
由方程（12a）–（12d）表示的预期形式。因此，我们首先比较线性斜坡和二次斜坡后提取的信号。这样做有两个原因：首先，我们希望探究先前观察到的[6] 非线性性质时间信号偏差，能否通过更接近绝热的二次斜坡得到改善。其次，我们希望考察改变斜坡时间 $t_r = n_r t_c$ 和传播时间 $t_p = n_p t_c$的影响，并评估它们的相对重要性，确定n_r 与 n_p 之间最合适的比值。明确指定时间参数时，该方法记作 RCW(n_r, n_p)。本文将展示并讨论采用 TDCCSD 方法得到的结果；采用 TDCC2、T DOMP2 和 TDCIS 方法得到的类似结果见补充材料。

IV. 结果

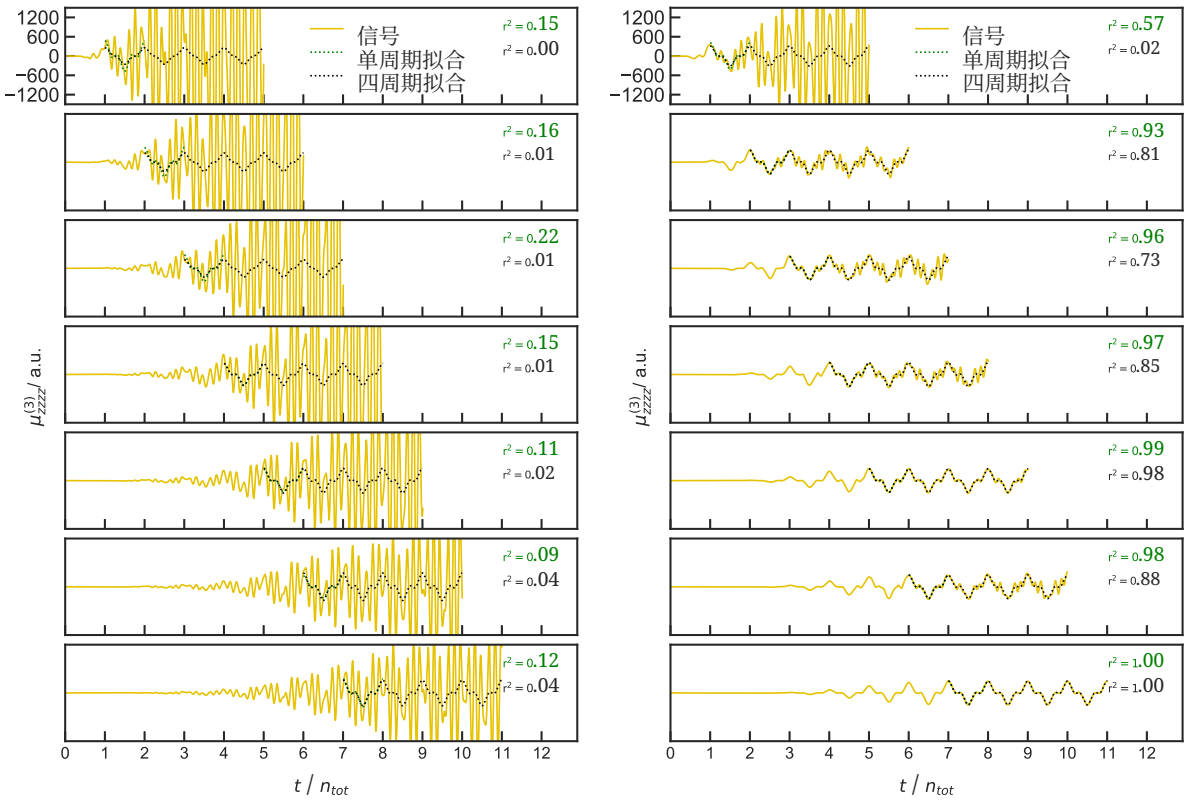
A. RCW 方法中的非线性偶极响应的时间演化

使用 RCW 方法得到的（超）极化率的准确性，取决于时域偶极响应 $\mu^{(n)}(t)$ 是否确实接近其

系统采用线性斜坡曲线 F^{LRCW} [方程（14）] 或二次斜坡曲线F^{QRCW} [方程（15）]进行斜坡变化。斜坡持续时间以一个光学周期为增量增加，最多达到七个光学周期（$n_r = 1、2、\cdots、7$），随后进行四个光学周期的传播（$n_p = 4$）。收集二阶和三阶时变偶极响应 $\mu^{(n)}(t)$ 、$n = 2、3$，并拟合至预期的形状



(a) 氢$_2$氧：线性斜坡　　(b) 氢$_2$氧：二次斜坡



(c) CH_4：线性斜坡　　(d) CH_4：二次斜坡

图4：采用 TDCCSD 模拟得到的三阶偶极响应。从上到下，$n_r = (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)$ 个线性斜坡 (a) 或二次斜坡 (b) 周期后，针对 H_2O 和 Ne 进行四个斜坡后周期的传播。黑色拟合使用全部四个斜坡后周期，绿色拟合使用一个斜坡后周期。每种体系的四幅图均采用相同的刻度。

在方程（12b）和（12c）中。

亚胺 $\mu^{(2)}_{zzz}(t)$ 分子的时域偶极响应显示于图3 中。最上方的面板展示了单周期斜坡，而对于每个向下的面板，斜坡周期数增加一个。对斜坡后四个周期范围内的解析形式进行拟合所得的函数以黑色显示，同时给出其决定系数 r^2。对一个斜坡后周期进行拟合所得的函数以绿色绘制。

采用线性轮廓进行斜坡时，我们观察到了此前在参考文献 6 和15 中报道的高频振荡。随着线性斜坡时间增加至两个和三个光学周期，信号与预期形式之间的对应关系显著改善。将线性斜坡时间增加到三个光学周期以上只能带来有限的改进。相比之下，使用二次斜坡进行的模拟在单周期斜坡阶段似乎就已经表现正确。显然，可以通过切换至二次斜坡或延长线性斜坡的持续时间来改善信号。使用一个斜坡后周期拟合的曲线通常具有 r^2 略高于使用四个斜坡后周期拟合所得结果的值。

二阶超极化率对总诱导偶极矩的贡献小得多，因此对时间信号中的误差高度敏感。三阶响应信号 $\mu^{(3)}_{zzz}(t)$ 同时呈现出一阶超极化率中观察到的高频振荡，以及振幅随时间推移而增加的特征。对这些效应最不敏感的分子是 H_2O，其结果见图 4a–4b。最敏感的分子是 CH_4，，其结果见图 4c–4d。对于这两种分子，线性单周期斜坡显然不足以描述二阶超极化率，这表明即使少量的非绝热误差也会显著降低信号与其预期形式之间的一致性。将斜坡时间增加到两个或三个光学周期可以大幅改善信号；但与一阶超极化率中观察到的情况类似，超过三个周期后继续增加并不能改善信号。即使增加了斜坡时间，线性斜坡仍无法准确描述三阶响应信号；对于 CH $r^2 = 0.22$，其结果至多为 $_4$。二次斜坡曲线的表现明显更好，尽管高频

当采用单周期斜坡时，可以观察到 CH_4 分子的振荡和振幅漂移——也就是说，与前面观察到的第一超极化率不同，单周期二次斜坡似乎并不足够。增加斜坡周期数会迅速实现收敛；当 CH_4 分子采用七个周期时，可得到 $r^2 = 0.99998$ 。

逐渐提升电场强度可以减少信号误差，这表明误差的主要来源是非绝热效应，而非高阶响应贡献。此外，显然二次斜坡比线性斜坡更有助于

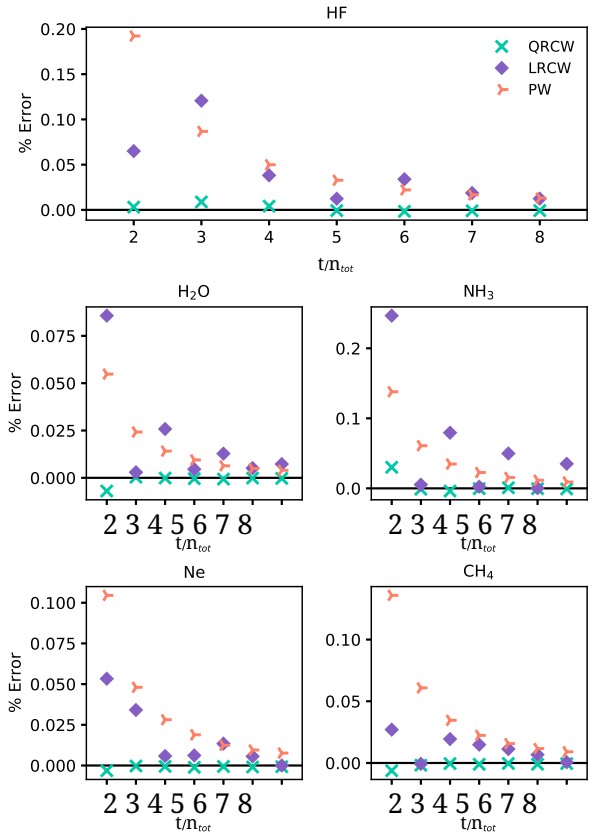


图 5：使用 LRCW($n_{\mathrm{tot}}-1$,1)、QRCW($n_{\mathrm{tot}}-1$,1) 和 PW(n_{tot}) 方法，从 TDCCSD模拟中提取的极化率 α_{zz} 向 CCSD线性响应结果的收敛。

更快地达到绝热描述。当模拟以足够绝热的方式逐渐提升场强时，只需一个斜坡后周期的信号来拟合预期函数便是合理的。基于这些观察，我们将采用一个斜坡后周期比较 RCW 方法与 PW 方法。

B. 极化率

为了评估不同方法的准确性，我们将使用 LRCW、QRCW 和 PW 方法提取的极化率与响应理论计算结果进行比较。通过评估实时方法在不同总模拟时间 $t_{\mathrm{tot}} = (n_r + n_p)t_c = n_{\mathrm{tot}}t_c$ 下与响应理论结果的接近程度，我们可以比较这三种方法在相近计算成本下所达到的准确性。

RCW模拟采用 $n_{\mathrm{tot}} = n_r + 1$，即使用 LRCW($n_r$, 1) 和 QRCW($n_r$, 1)方法，与第 IVA节中的讨论一致。对于所有方法，均使用有限差分公式（10）将一阶偶极响应从时间信号中分离出来。根据点群对称性，极化率

表I：一阶超极化率，$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$，采用 LRCW($n_r$,$n_p$) 和 QRCW($n_r$,$n_p$) 方法从 TDCCSD模拟中提取，并与 CCSD线性响应结果进行比较。

	HF	H_2O	NH_3
LRCW(1,4)	14.428	-9.683	29.330
QRCW(1,4)	14.372	-9.588	28.022
二次响应耦合波（1,1）	14.375	-9.603	27.941
QRCW(2,1)	14.368	-9.590	28.005
QRCW(3,1)	14.371	-9.590	28.027
QRCW(4,1)	14.372	-9.591	28.020
QRCW(5,1)	14.370	-9.591	28.020
响应	14.370	-9.591	28.020

氖和 CH_4 的张量在所有笛卡尔方向上都相同，因此只计算 zz 分量。对于亚胺$_3$ 和 HF 分子，xx和 yy 极化率分量根据对称性相同，而 H_2O 的三个笛卡尔方向上的极化率张量分量均予以计算。图 zz 展示了五个体系在5方向上的 CCSD 级极化率。其他独立的 CCSD 级极化率分量以及 CC2 结果见补充材料。

QRCW 方法始终能以最高准确性计算极化率，在总模拟时间仅为两个周期时便达到 0.03% 的准确性，$n_r = 1$，$n_p = 1$。PW 方法需要更长的计算时间，才能达到与 QRCW 相同准确性的极化率，但随着模拟时间周期增加，其结果始终收敛至正确值。尽管收敛行为不规则，LRCW 方法仍实现了与 PW 方法相当的准确性，如图 5 所示，其中展示了亚胺$_3$ 和氢$_2$氧5中的分子。

无论采用何种渐变方式，三种方法提取的极化率总体误差都很小。对于最短的渐变长度和性能最差的提取方法，极化率仍然准确到 0.25%。对于所有分子，使用 QRCW(7,1) 方法可将这一适度误差降低至 0.0009% 以下。

C. 一阶超极化率

二阶偶极响应信号对非绝热效应较为敏感，如图 3 所示。因此，预计绝热渐变将显著提高准确性。

由于对称性，Ne 和 CH_4分子的超极化率所有对角分量均为零。H_2O 和 HF 分子在 zzz方向上具有非零的对角一阶超极化率，而 NH_3 分子在 yyy和 zzz方向上的超极化率不为零。$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$和 $\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$ 分

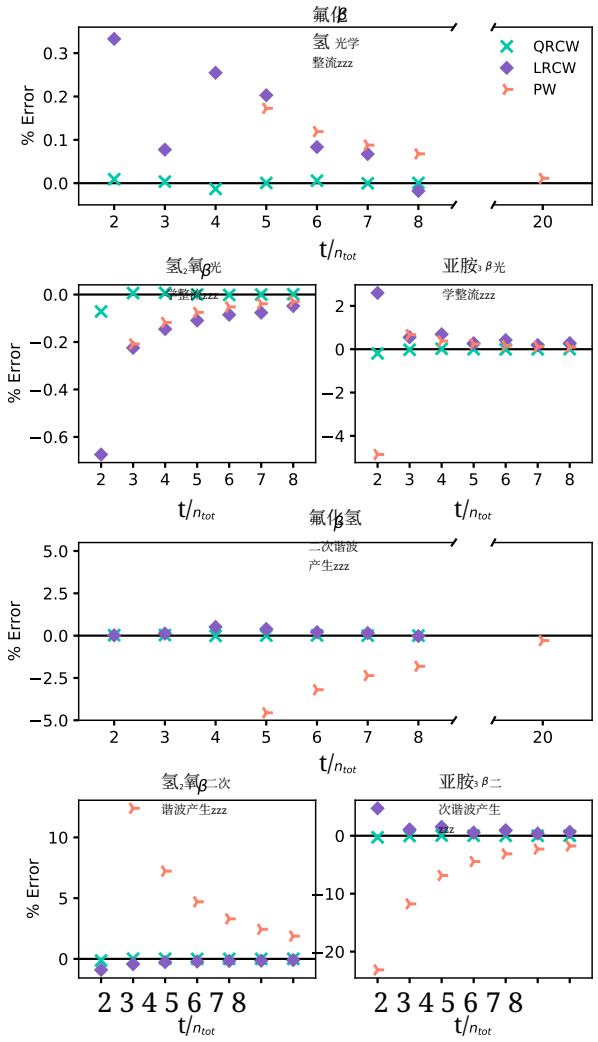


图 6：使用 LRCW(n_{tot} − 1,1)、QRCW(n_{tot} − 1,1) 和 PW(n_{tot}) 方法从 TDCCSD模拟中提取的一阶超极化率向 CCSD 二次响应结果的收敛。

从 TDCCSD 模拟中提取的分量展示于图6中。$\beta^{\mathrm{SHG}}_{yyy}$和 $\beta^{\mathrm{OR}}_{yyy}$ NH_3的分量，以及 CC2 水平下所有非零对角一阶超极化率，均可参见补充材料。

提取的一阶超极化率误差约比使用 $n_{\mathrm{tot}} = 2$ 得到的极化率误差高一个数量级。使用 LRCW(1,1)方法提取 $\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$ 分量，得到以下百分比误差：HF 0.33%、H_2O 0.33%，以及 NH_3 2.6%。使用 QRCW(1,1)方法可将误差降至：HF 0.01%、H_2O 0.07%，以及 NH_3 0.2%。采用 QRC W(7,1)时，我们得到相对误差最小的超极化率，其精度如下：对于$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$分量，HF 为 0.0006%、$H_2O$ 为 0.001%、NH_3 0.003%；对于 $\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$ 分量，HF 为 0.003%、H_2O 为 0.002%、NH_3 0.005%。误差降低后，一阶超极

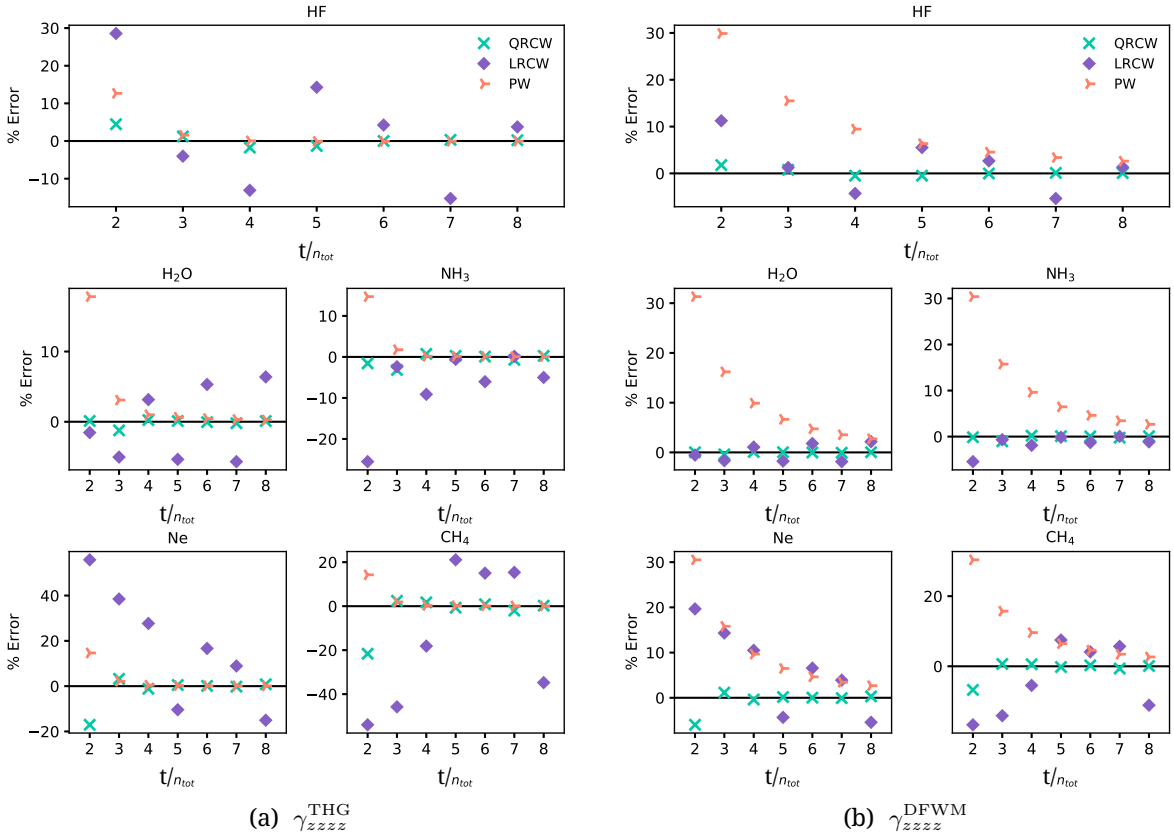


图 7：使用 LRCW($n_{\mathrm{tot}}-1$,1)、QRCW($n_{\mathrm{tot}}-1$,1) 和 PW(n_{tot}) 方法，从 TDCCSD 模拟中提取的二阶超极化率向 CCSD 三阶响应结果收敛。

化率张量的精度与提取的极化率张量相当。

如图 6所示，PW 方法在提取第一超极化率方面的表现出乎意料地差。对于最短的模拟时间，$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$分量的一些误差超出了图表的显示范围，HF 分子尤其如此。为检查收敛情况，我们将 HF 分子的总传播时间延长至 PW(20)，使误差从0.07% 降至 0.01% （$\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$ 分量），并从 -1.8% 降至 0.29% （$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$分量）。尽管有所改善，PW(20) 结果的准确性仍明显低于 RCW(7,1) 结果；后者的0.0006% 误差对应 $\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$ 分量，误差为0.004% 的则对应 $\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$分量。

使用 QRCW(n_r, 1) 结合n_r =(1, 2、3、4、5) 所达到的准确性与 LRCW(1,4) 和 QRCW(1,4) 的结果进行了比较，见表 I。根据对计算成本和准确性的要求，值得注意的是，仅传播两个光学周期（$n_r = n_p = 1$）可能就已足够：QRCW(1,1) 方法的准确性高于 LRCW(1,4) 方法。

本节给出的一阶超极化率误差，可以与其所提取信号的拟合优度（r^2）进行比较。以 NH_3 为例，使用 LRCW 方法时，n_r 从 1 增至 7 所得误差依次为 (4.68, 1.08, 1.50, 0.53, 0.93, 0.34, 0.65)%。正如预期，误差与提取所依据的信号的决定系数高度相关；r^2 值依次为 (0.640, 0.989, 0.938, 0.997, 0.977, 0.999, 0.988)。这种相关性适用于所有分子，证实了 r^2 值可用作准确性的粗略指标。

D. 二阶超极化率

众所周知，准确提取二阶超极化率颇具挑战，其误差比一阶超极化率的误差高出一个数量级。[6] 因此，提高 r^2 三阶偶极响应信号中的数值，将显著增强人们对从实时模拟中提取的二阶超极化率的信心。

.....的误差 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$分量随模拟时间变化的情况，在图中对不同方法进行了比较。7a 结果为 CCSD 理论水平。其他笛卡尔分量的结果可见补充材料，其中还包括采用其他理论水平进行模拟所得的结果。

表 II：Ne、HF、H_2O、NH 和 CH 的二阶超极化率的三次谐波产生分量 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{jjjj}$，由 TDCCSD、TDOMP2、TDCC2 和 TDCIS 模拟中提取，并与三次响应理论的结果进行比较。

		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS
HF		$\gamma^{\mathrm{THG}}_{xxxx}$					$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$			
	PW(3)	−718	−912	−1180	−236		−509	−531	−685	−329
	LRCW(2,1)	−834	−997	−1050	−196		−539	−426	−588	−321
	QRCW(2,1)	−570	−700	−1010	−227		−511	−524	−643	−332
	响应	−625		−949	−230		−517		−653	−332
NH_3		$\gamma^{\mathrm{THG}}_{yyyy}$					$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$			
	PW(3)	−1180	−1260	−1380	10.3		−7710	−8930	−9770	−4030
	LRCW(2,1)	−770	−1850	−2010	−470		−8030	−9500	−11000	−4310
	QRCW(2,1)	−1260	−1300	−1450	−2.40		−8100	−9070	−9990	−4110
	响应	−1220		−1420	13.8		−7850		−9950	−4130
H_2O		$\gamma^{\mathrm{THG}}_{xxxx}$					$\gamma^{\mathrm{THG}}_{yyyy}$			
	PW(3)	−1750	−2000	−2320	−796		−546	−562	−653	−14.1
	LRCW(2,1)	−1980	−1930	−2390	−866		−475	−1040	−766	−174
	QRCW(2,1)	−1820	−2050	−2380	−831		−559	−584	−668	−23.2
	响应	−1800		−2380	−820		−565		−675	−13.8
		$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$								
	PW(3)	−1040	−1150	−1320	−469					
	LRCW(2,1)	−1130	−1050	−1310	−531					
	QRCW(2,1)	−1090	−1180	−1360	−491					
	响应	−1080		−1360	−483					
Ne		$\gamma^{\mathrm{THG}}_{jjjj}$				CH_4	$\gamma^{\mathrm{THG}}_{jjjj}$			
	PW(3)	−119	−129	−148	−61.3		−2670	−2750	−2910	19.2
	LRCW(2,1)	−74.6	−189	−120	−63.5		−3950	−3020	−4140	−720
	QRCW(2,1)	−118	−128	−153	−65.5		−2650	−2800	−2910	2.03
	响应	−122		−151	−62.8		−2720		−2960	46.0

模拟时间为两个周期时，LRCW(1,1) 方法得到的 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$结果误差在不同体系间差异很大，范围从$-1.5\%$（氢$_2$氧）到 $+56\%$ （氖）。将斜坡时间增加至七个光学周期（LRCW(7,1)）并未降低误差，此时误差范围为 -34% （CH_4）到 -16% （氖）。这种缺乏改善的情况凸显了 LRCW 方法的收敛问题，在图$_4$ 7a 中 CH_2和氢7a氧的面板中清晰可见。收敛性差的同时，偶极响应信号$\mu^{(3)}_{zzz}(t)$ 也未呈现预期形式。例如，CH_4 的决定系数随着斜坡周期数的增加，范围从$r^2 = 0.09$ 到 $r^2 = 0.22$ 。

PW(2)方法的结果为$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$，不同体系间的误差变化较小；HF的误差最小，为13%，H_2O的误差最大，为17.8%。随着模拟时间的增加，这些性质也以系统的方式收敛。在模拟时间达到最大值时，PW(8)方法的误差可低至HF的 -0.02%，且H_2O的误差不超过 -0.25%。

QRCW 方法得出的 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$结果误差最小。与其他方法相比，当模拟时间仅涵盖几个光学周期时，其改进最为显著。采用 QRCW (1,1) 时，HF、H_2O 和 NH_3 的 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$结果误差小于 1.6%，而氖和 CH_4的误差则略高。增加一个渐增周期后，QRCW(2,1)方法将氖的误差从 -17%降至 3%，将 CH_4 的误差从 -21%降至 2.0%。因此，QRCW(2,1)方法有望在计算成本与准确性之间取得折中。采用 QRCW(7,1) 方法可获得最准确的$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$结果，所有系统的误差均低于 0.8%。然而，$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$的最低误差仍比极化率和$\beta^{\mathrm{OR}}_{zzzz}$的误差高出千倍，这表明准确性有所损失

表 III：从 TDCCSD、TDOMP2、TDCC2 和 TDCIS 模拟中提取的氖、氟化氢、H_2O、NH_3 和 CH_4 的二阶超极化率的简并四波混频分量 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{jjjj}$，并与三次响应理论的结果进行比较。

		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS
HF		$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{xxxx}$					$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$			
	PW(3)	−254	−284	−342	−109		−303	−312	−397	−184
	LRCW(2,1)	−326	−360	−397	−134		−354	−334	−424	−219
	QRCW(2,1)	−290	−324	−393	−128		−356	−365	−439	−215
	响应	−298		−387	−128		−358		−441	−217
NH_3		$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{yyyy}$					$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$			
	PW(3)	−913	−955	−1050	64.2		−4940	−5550	−6100	−2690
	LRCW(2,1)	−948	−1310	−1430	−71.9		−5900	−6540	−7350	−3240
	QRCW(2,1)	−1100	−1140	−1260	73.9		−5930	−6570	−7230	−3190
	响应	−1090		−1260	78.8		−5870		−7240	−3200
H_2O		$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{xxxx}$					$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{yyyy}$			
	PW(3)	−1260	−1420	−1640	−590		−438	−449	−521	5.67
	LRCW(2,1)	−1550	−1660	−1950	−715		−495	−681	−651	−44.3
	QRCW(2,1)	−1510	−1690	−1950	−706		−522	−538	−621	4.39
	响应	−1510		−1950	−703		−524		−623	7.44
		$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$								
	PW(3)	−803	−877	−1010	−349					
	LRCW(2,1)	−975	−1010	−1180	−431					
	QRCW(2,1)	−963	−1050	−1200	−419					
	响应	−959		−1200	−417					
Ne		$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{jjjj}$				CH_4	$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{jjjj}$			
	PW(3)	−79.3	−84.7	−95.7	−41.8		−1730	−1750	−1870	313
	LRCW(2,1)	−80.6	−114	−105	−51.3		−2330	−2130	−2500	192
	QRCW(2,1)	−93.1	−99.7	−114	−50.4		−2030	−2080	−2200	373
	响应	−94.2		−114	−49.7		−2050		−2210	384

对于高阶响应而言，这种损失是可以预期的。

提取出的 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$结果与$\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$的表现相似。模拟时间为两个周期时，误差通常较大：LRCW(1,1)为 20%，PW(2)为 31%，QRCW(1,1)为 −6.7%。采用 QRCW 方法时，增加模拟时间很快就能得到非常准确的结果；PW 方法的效果稍逊，而 LRCW 方法的表现则会随着模拟时间变化而持续波动。$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$与 $\gamma^{\mathrm{THG}}_{zzzz}$结果的主要差异在于，随着模拟时间增加，PW 方法的收敛速度较慢。PW 在 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$中的表现较差，这与 β^{SHG}中发现的较差表现相似。采用 QRCW(7,1) 方法时，所有系统的 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$结果误差均在 0.3% 以内。

此外，对于二阶超极化率，我们发现拟合的 r^2 值与所观察到的误差之间存在关系，这证实了只有当 r^2 值接近 1 时，才能可靠地提取结果。采用 TDCCSD、TDOMP2、TDCC2 和 TDCIS 方法，在总模拟时间为三个光学周期时，结果列于表II。 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{xxxx}$、$\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{yyyy}$和 $\gamma^{\mathrm{DFWM}}_{zzzz}$的结果列于表III。总体而言，我们观察到，无论采用哪种电子结构方法，QRCW(2,1)方法所得的二阶超极化率都比 LRCW(2,1) 和 PW(3)方法更准确。顺便指出，与文献15中的观察结果一致，TDOMP2 方法所得的光学性质介于 TDCC2 和 TDCCSD 方法所得的结果之间。尽管目前没有 OMP2 方法的响应数据，但根据 TDCCSD、TDCC2 和 TDCIS 方法所观察到的准确度，我们可以假定，采用 QRCW 方法得到的 TDOMP2 数值的误差在1% 以内。

正如预期，[44] TDCIS 层级的模拟所得到的光学性质与其他三种方法大不相同，这是由于缺乏电子相关。由于四阶偶极信号非常微弱，通过数值微分进行分离更具挑战性。尽管选择最佳电场强度超出了本文的讨论范围，但我们指出，提高

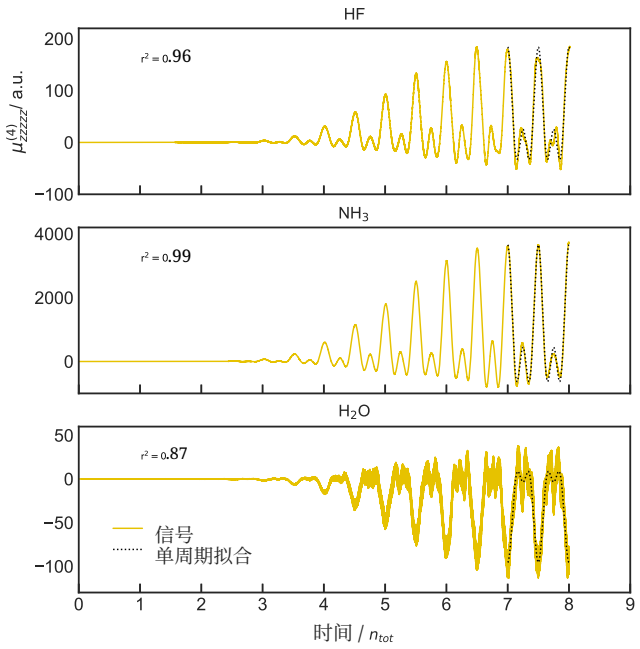


图 8：使用 QRCW(7,1) 得到的 HF、NH_3和 H_2O 分子的 TDCCSD 模拟四阶偶极响应函数。

表 IV：通过 QRCW(2,1)、QRCW(7,1)、PW(3) 和 PW(8) 的 TDCCSD 模拟提取的三阶超极化率 δ_{zzzzz}。

		$\delta^{\mathrm{FHG}}_{zzzzz}$	$\delta^{\mathrm{HSHG}}_{zzzzz}$	$\delta^{\mathrm{HOR}}_{zzzzz}$
HF				
	QRCW(2,1)	10 636	3 863	2 726
	QRCW(7,1)	11 948	3 808	2 705
	PW(3)	14 795	3 082	2 641
	PW(8)	12 512	3 699	2 724
NH_3				
	QRCW(2,1)	324 317	76 998	56 012
	QRCW(7,1)	231 482	81 326	53 906
	PW(3)	244 356	62 355	52 571
	PW(8)	240 228	74 587	54 103
H_2O				
	QRCW(2,1)	−5 067	−2 271	−1 694
	QRCW(7,1)	−4 520	−2 208	−1 662
	PW(3)	−4 452	−1 748	−1 608
	PW(8)	−4 536	−2 129	−1 665

电场强度从 $E = 0.001$ 提高到 $E = 0.004$ 似乎能减小 TDCIS 方法的数值微分误差。

E. 三阶超极化率

RCW 和 PW 方法可以直接扩展以计算更高阶性质，此处以三阶超极化率为例——第四阶超极化率的提取示例可见补充材料。

据我们所知，目前尚无已实现的三阶超极化率解析响应函数。因此，我们将采用 r^2 拟合所得的四阶偶极响应函数 $\mu^{(4)}(t)$ 的值来评估提取出的三阶超极化率的准确性。图8展示了 $\mu^{(4)}_{zzzzz}(t)$ 在 TDCCSD 理论水平下的计算结果，以及采用 QRCW(7,1) 方法进行的相应曲线拟合。拟合曲线的 r^2 值介于0.87 至0.99之间，这表明只有 NH_3 ($r^2 = 0.99$) 和 HF ($r^2 = 0.96$) 的三阶超极化率结果完全可靠，而 H_2O 的结果是较为合理的估算。

HF、NH_3, 和 H_2O 的三阶超极化率列于表IV中。PW 与 RCW 方法之间的差异较小，通常对于 $\delta^{\mathrm{FHG}}_{zzzzz}$ 为 0.5% ，而对于 $\delta^{\mathrm{HSHG}}_{zzzzz}$，总模拟时间为八个光学周期时，差异为 3%。延长总模拟时间（即在 QRCW 方法中增加 n_r ）可能会进一步提高准确性，这与前文观察到的低阶响应的收敛行为相一致。

V. 总结

我们比较了三种从电子动力学模拟中提取线性和非线性光学性质的方法，考察其相对于响应理论结果的准确性以及计算开销。LRCW 和 QRCW 方法基于单色连续波扰动，其强度分别以线性和二次方式从零逐渐增加至最大值；PW 方法则利用傅里叶滤波，从电子与有限激光脉冲相互作用期间记录的信号中提取给定频率下的性质。这三种方法都依赖数值（有限差分）微分，在时域中分离不同阶次的响应，随后通过曲线拟合获得给定频率下关注的性质。

随着斜坡时间增加，结果显示其向响应理论结果收敛时呈现不规则的收敛行为，因此 LRCW 方法难以可靠地用于较高阶非线性响应。此前建议使用一个光学周期进行斜坡处理，[6] 但我们发现这并不足够。另一方面，我们发现，斜坡处理后的模拟时间可以缩短至一个周期而不会损失准确性；相比之下，Ding 等人提出了四个斜坡周期。[6]

本文提出的 QRCW 方法通过减少非绝热效应，带来了明显改进。尽管收敛行为仍有些不规则，但线性和非线性响应性质的误差已显著降低。我们的测试表明，QRCW 方法只需

短至两个光学周期的模拟时间，即一个斜坡周期和一个斜坡后周期，便可提取所关注的响应性质。不过，要可靠地提取三次响应性质，还应增加一个斜坡周期。因此，与Ding 等人提出的 LRCW 方法相比，QRCW 方法以约一半的计算成本实现了显著更高的准确度。[6]

我们发现，曲线拟合得到的决定系数（r^2）可用作准确性的指标，以替代响应理论的解析结果。在本文研究的所有情形中，增加 QRCW 方法的斜坡时间都能提高 r^2 值。

PW 方法是 QRCW 方法的另一种选择。随着模拟时间增加，PW 方法的结果会单调地趋近响应结果，但通常收敛较慢。若要达到相当的准确性，PW 方法通常需要远长于 QRCW 方法的模拟时间。因此，我们推荐使用 QRCW 方法，以可靠、高效地提取线性和非线性响应性质。

虽然我们的测试基于 TDCC 和 TDCIS 方法，但我们预计，所得结论对其他电子结构方法同样适用，例如实时含时密度泛函理论。

补充材料

本文所用的 HF、H_2O、NH_3, 和 CH_4 几何结构见补充材料第一节。第五阶超极化率的求取步骤以及 HF 分子的计算示例见第二节。第三节列出了采用 QRCW(7,1)、LRCW(7,1) 和 PW(8) 提取的极化率、一阶超极化率和二阶超极化率表格，涵盖 CC2、OMP2、CIS 和 CCSD 各理论水平下所有不同的对角方向。最后，第四节提供了图表，展示 CC2 和 CCSD 理论水平下所有对角方向的极化率、一阶超极化率和二阶超极化率相对误差随n_{tot} =(2，3，4，5，6，7，8)的变化。

致谢

本研究获挪威研究理事会通过其卓越中心计划资助，项目编号为 262695。计算使用了 Sigma2——挪威国家高性能计算与数据存储基础设施提供的资源。资助编号：NN4654K。S. K. 和 T. B. P. 感谢挪威奥斯陆高级研究中心的支持；该中心资助并承办了 CAS 研究项目超越玻恩-奥本海默近似的阿秒量子动力学玻恩-奥本海默近似在 2021—2022 学年期间。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据可根据合理请求向通讯作者获取。

[1]K. Yabana 和 G. F. Bertsch，“实时间域中的含时局域密度近似”，Phys. Rev. B 54, 4484–4487 (1996)。[2]A. Argyrios Tsolakidis、D. Sánchez-Portal 和 R. M. Martin，“使用含时密度泛函理论和局域轨道计算原子团簇的光学响应”，Phys. Rev. B 66, 235416 (2002)。[3]K. Yabana、T. Nakatsukasa、J.-I. Iwata 和 G. F. Bertsch，“线性响应含时密度泛函理论的实时间、实空间实现”，Phys. Status Solidi B 243, 1121–1138 (2006)。[4]F. Wang、C. Y. Yam、G. Chen 和 K. Fan，“基于密度矩阵的含时密度泛函理论及其在线性响应实时间域中的求解”，《化学物理学杂志》126, 134104 (2007)。[5]F. Wang、C. Y. Yam 和 G. Chen，“用于动态超极化率的含时密度泛函理论/局域化密度矩阵方法”，《化学物理学杂志》126, 244102 (2007)。[6]F. Ding、B. E. Van Kuiken、B. E. Eichinger 和 X. Li，“利用实时含时密度泛函理论计算动态超极化率的高效方法”，《化学物理学杂志》138, 064104 (2013)。[7]M. Yamaguchi 和 K. Nobusada，“非均匀光学近场诱导的二次谐波产生的巨大超极化率”，J. Phys. Chem. C 120, 23748–23755 (2016)。[8]L. Konecny、M. Kadek、S. Komorovsky、O. L. Malkina、K. Ruud 和 M. Repisky，“通过 X2C变换加速相对论性电子动力学：在非线性光学性质计算中的应用”，J. Chem. Theory Comput. 12, 5823–5833 (2016)。[9]T. Yatsui、M. Yamaguchi 和 K. Nobusada，“基于非均匀光学近场的纳米尺度化学反应及其应用”，Prog. Quantum Electron. 55, 166–194 (2017)。[10]P. J. Lestrange、M. R. Hoffmann 和 X. Li，“利用图形酉群方法的含时组态相互作用：非线性电学性质”，载于《量子化学进展：新型电子结构理论：一般创新与强关联体系》第76卷，P. E. Hoggan 编（Academic Press，2018），第295–313页。[11]J. J. Goings、P. J. Lestrange 和 X. Li，“实时含时电子结构理论”，WIREs Comput. Mol. Sci. 8, e1341 (2018)。[12]M. Uemoto、Y. Kuwabara、S. A. Sato 和 K. Yabana，“利用含时密度泛函理论研究非线性极化演化”，《化学物理学杂志》150, 094101 (2019)。[13]X. Li、N. Govind、C. Isborn、A. E. DePrince 和 K. Lopata，“实时含时电子结构理论”，《化学评论》120, 9951–9993 (2020)。[14]A. Baiardi，“利用含时密度矩阵重整化群研究电子动力学”，J. Chem. Theory Comput. 17, 3320–3334 (2021)。[15]H. E. Kristiansen、B. S. Ofstad、E. Hauge、E. Aurbakken、Ø. S. Schøyen、S. Kvaal 和 T. B. Pedersen，“TDOMP2理论的线性和非线性光学性质”，J. Chem. Theory Comput. 18, 3687–3702 (2022)。[16] H. E. Kristiansen、B. S. Ofstad、E. Hauge、E. Aurbakken、Ø. S. Schøyen、S. Kvaal 和 T. B. Pedersen，“对《TDOMP2理论的线性和非线性光学性质》的更正”，J. Chem. Theory Comput. 18, 5755–5757（2022）。

[17]J. Olsen 和 P. Jørgensen，“精确态和 MCSCF态的线性与非线性响应函数”，《化学物理学杂志》82，3235–3264（1985）。[18]O. Christiansen、P. Jørgensen 和 C. Hättig，“应用于时间平均准能量的傅里叶分量变分微扰理论的响应函数”，Int. J. Quantum Chem. 68，1–52（1998）。[19]P. N. Butcher 和 D. Cotter，《非线性光学要素》，剑桥现代光学研究丛书（剑桥大学出版社，剑桥，1990）。[20]T. Helgaker、S. Coriani、P. Jørgensen、K. Kristensen、J. Olsen 和 K. Ruud，“基于波函数的分子性质计算方法的最新进展”，《化学评论》112，543–631（2012）。[21]S. Hermanns、K. Balzer 和 M. Bonitz，“使用广义Kadanoff–Baym假设处理非均匀量子多体系统的非平衡格林函数方法”，Phys. Scr. T151，014036（2012）。[22]I. Barth 和 C. Lasser，“激光驱动量子动力学的三角脉冲包络”，J. Phys. B 42，235101（2009）。[23]J. B. Foresman、M. Head-Gordon、J. A. Pople 和 M. J. Frisch，“迈向激发态的系统分子轨道理论”，J. Phys. Chem. 96，135–149（1992）。[24]T. Klamroth，“金属–绝缘体–金属接触中的激光驱动电子转移：均匀电子气模型的含时组态相互作用单激发计算”，Phys. Rev. B 68，245421 2003( )。[25]T. B. Pedersen 和 S. Kvaal，“含时耦合簇理论的辛积分与物理解释”，《化学物理学杂志》150，144106（2019）。[26]O. Christiansen、H. Koch 和 P. Jørgensen，“二阶近似耦合簇单双激发模型 CC2”，Chem. Phys. Lett. 243，409–418（1995）。[27]H. Pathak、T. Sato 和 K. L. Ishikawa，“多电子动力学的含时优化耦合簇方法。III. 二阶多体微扰近似”，《化学物理学杂志》153，034110（2020）。[28]T. B. Pedersen 和 H. Koch，“重新审视耦合簇响应函数”，《化学物理学杂志》106，8059–8072（1997）。[29]D. E. Woon 和 T. H. Dunning，“用于相关分子计算的高斯基组。IV. 静态电响应性质的计算”，《化学物理学杂志》100，2975–2988（1994）。[30]R. A. Kendall、T. H. Dunning 和 R. J. Harrison，“重新研究第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数”，《化学物理学杂志》96，6796–6806（1992）。[31]B. P. Pritchard、D. Altarawy、B. Didier、T. D. Gibson 和 T. L. Windus，“全新的基组交换：面向分子科学界的开放式最新资源”，J. Chem. Inf. Model. 59，4814–4820（2019）。[32]Q. Sun、T. C. Berkelbach、N. S. Blunt、G. H. Booth、S. Guo、Z. Li、J. Liu、J. D. McClain、E. R. Sayfutyarova、S. Sharma、S. Wouters 和 G. K. L. Chan，“PySCF：基于 Python 的化学模拟框架”，WIREs Comput. Mol. Sci. 8，e1340（2018）。[33]Aurbakken, E. 和 Kristiansen H. E.，以及 Kvaal, S.、Ofstad, B. S.、Pedersen, T. B. 和 Schøyen, Ø. S.，“HyQD”，（2023-02-04），URL：https://github.com/HyQD。[34]E. Hairer、G. Wanner 和 C. Lubich，“几何数值积分”，载于《施普林格计算数学丛书》第31卷（施普林格出版社，柏林、海德堡，2006）第2版。

[35]P. Virtanen、R. Gommers、T. E. Oliphant、M. Haber- land、T. Reddy、D. Cournapeau、E. Burovski、P. Peterson、W. Weckesser、J. Bright、S. J. van der Walt、M. Brett、J. Wilson、K. J. Millman、N. Mayorov、A. R. J. Nelson、E. Jones、R. Kern、E. Larson、C. J. Carey、İ. Polat、Y. Feng、E. W. Moore、J. Vander- Plas、D. Laxalde、J. Perktold、R. Cimrman、I. Henriksen、E. A. Quintero、C. R. Harris、A. M. Archibald、A. H. Ribeiro、F. Pe- dregosa、P. van Mulbregt，以及 SciPy 1.0 Contributors，《SciPy 1.0：Python 科学计算基础算法》，《自然方法》17，261–272（2020）。[36]K. Aidas、C. Angeli、K. L. Bak、V. Bakken、R. Bast、L. Bo- man、O. Christiansen、R. Cimiraglia、S. Coriani、P. Dahle、E. K. Dalskov、U. Ekström、T. Enevoldsen、J. J. Eriksen、P. Ettenhu- ber、B. Fernández、L. Ferrighi、H. Fliegl、L. Frediani、K. Hald、A. Halkier、C. Hättig、H. Heiberg、T. Helgaker、A. C. Hen- num、H. Hettema、E. Hjertenaes、S. Høst、I.-M. Høyvik、M. F. Iozzi、B. Jansík、H. J. A. Jensen、D. Jonsson、P. Jørgensen、J. Kauczor、S. Kirpekar、T. Kjaergaard、W. Klopper、S. Knecht、R. Kobayashi、H. Koch、J. Kongsted、A. Krapp、K. Kristensen、A. Ligabue、O. B. Lutnaes、J. I. Melo、K. V. Mikkelsen、R. H. Myhre、C. Neiss、C. B. Nielsen、P. Norman、J. Olsen、J. M. H. Olsen、A. Osted、M. J. Packer、F. Pawlowski、T. B. Pedersen、P. F. Provasi、S. Reine、Z. Rinkevicius、T. A. Ruden、K. Ruud、V. V. Rybkin、P. Sałek、C. C. M. Samson、A. Sánchez de Merás、T. Saue、S. P. A. Sauer、B. Schimmelpfennig、K. Sneskov、A. H. Steindal、K. O. Sylvester-Hvid、P. R. Taylor、A. M. Teale、E. I. Tellgren、D. P. Te w、A. J. Thorvaldsen、L. Thøgersen、O. Vahtras、M. A. Watson、D. J. D. Wilson、M. Ziolkowski，以及 H. Ågren，《Dalton 量子化学程序系统》，《WIREs 计算与分子科学》4，269–284（2014）。[37]J. M. H. Olsen、S. Reine、O. Vahtras、E. Kjellgren、P. Reinholdt、K. O. Hjorth Dundas、X. Li、J. Cukras、M. Ringholm、E. D. Hedegård、R. Di Remigio、N. H. List、R. Faber、B. N. Cabral Tenorio、R. Bast、T. B. Pedersen、Z. Rinkevicius、S. P. A. Sauer、K. V. Mikkelsen、J. Kongsted、S. Coriani、K. Ruud、T. Helgaker、H. J. A. Jensen，以及 P. Norman，《Dalton 项目：用于复杂系统分子结构和电子结构模拟的 Python 平台》，《化学物理学杂志》152，214115（2020）。[38]H. Koch、A. Sánchez De Merás、T. Helgaker，以及 O. Christiansen，《积分直接耦合簇单双激发模型》，《化学物理学杂志》104，4157–4165（1996）。[39]A. Halkier、H. Koch、O. Christiansen、P. Jørgensen，以及 T. Hel- gaker，《积分直接耦合簇单双激发模型中的一阶单电子性质》，《化学物理学杂志》107，849 866 1997–（）。[40]O. Christiansen、A. Halkier、H. Koch、P. Jørgensen，以及 T. Hel- gaker，《利用耦合簇二次响应理论计算频率依赖的极化率、跃迁概率和激发态性质》，《化学物理学杂志》108，2801–2816（1998）。[41]C. Hättig、O. Christiansen、H. Koch，以及 P. Jørgensen，《利用耦合簇二次响应理论计算频率依赖的一阶超极化率》，《化学物理通讯》269，428–434（1997）。[42]C. Hättig、O. Christiansen，以及 P. Jørgensen，《利用耦合簇三次响应理论计算频率依赖的二阶超极化率》，《化学物理通讯》，139–146（1998）。[43]B. J. Orr 和 J. F. Ward，《孤立系统非线性光学极化的微扰理论》，《分子物理学》20，513–526（1971）。[44]H. Larsen、J. Olsen、C. Hättig、P. Jørgensen、O. Christiansen，以及 J. Gauss，《利用全组态相互作用和耦合簇计算 HF、Ne 和 BH 的极化率与一阶超极化率》，《化学物理学杂志》111，1917–1925（1999）。

arXiv:2302.02779v1 [physics.chem-ph] 6 Feb 2023

《实时含时电子结构理论中非线性光学性质的绝热提取》的补充材料

Benedicte Sverdrup Ofstad, [1, a)] Håkon Emil Kristiansen, [1] Einar Aurbakken, [1] Øyvind Sigmundson Schøyen, [2] Simen Kvaal, [1] 以及 Thomas Bondo Pedersen[1, b)]

1)*Hylleraas*量子分子科学中心，奥斯陆大学化学系，挪威 2)奥斯陆大学物理系，挪威

（日期：2023年2月7日）

I. 分子几何结构

计算所用的分子几何结构输入列于表I。

表I：以玻尔为单位的笛卡尔坐标。

		x	y	z
Ne				
	Ne	0	0	0
HF				
	H	0	0	0
	F	0	0	1.7328795
H_2O				
	O	0	0	−0.1239093563
	H	0	1.4299372840	0.9832657567
	H	0	−1.4299372840	0.9832657567
NH_3				
	N	0	0	0.2010
	H	0	1.7641	−0.4690
	H	1.5277	−0.8820	−0.4690
	H	−1.5277	−0.8820	−0.4690
CH_4				
	C	0	0	0
	H	1.2005	1.2005	1.2005
	H	−1.2005	−1.2005	1.2005
	H	−1.2005	1.2005	−1.2005
	H	1.2005	−1.2005	−1.2005

a)电子邮件：b.s.ofstad@kjemi.uio.no b)电子邮件：t.b.pedersen@kjemi.uio.no

II. 四阶超极化率

为获得四阶超极化率，将含时偶极矩展开至五阶

$$\begin{aligned}\mu_i(t) = \mu_i(0) &+ \sum_j \mu_{ij}^{(1)}(t)\mathcal{E}_j + \sum_{jk} \mu_{ijk}^{(2)}(t)\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k + \sum_{jkl} \mu_{ijkl}^{(3)}(t)\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k\mathcal{E}_l \\ &+ \sum_{jklm} \mu_{ijklm}^{(4)}(t)\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k\mathcal{E}_l\mathcal{E}_m + \sum_{jklmn} \mu_{ijklmn}^{(5)}(t)\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k\mathcal{E}_l\mathcal{E}_m\mathcal{E}_n + \cdots . \end{aligned} \tag{1}$$

用于提取 $\mu_{ijjjjj}^{(5)}(t)$ 的中心差分公式为

$$\mu_{ijjjjj}^{(5)}(t) = \frac{29\Delta_i^-(t;\mathcal{E}_j) - 26\Delta_i^-(t;2\mathcal{E}_j) + 9\Delta_i^-(t;3\mathcal{E}_j) - \Delta_i^-(t;4\mathcal{E}_j)}{720\mathcal{E}_j^5} + O(\mathcal{E}_j^4). \tag{2}$$

五阶响应表示为

$$\begin{aligned}\mu_{ijjjjj}^{(5)}(t) = \frac{1}{120}\iiiiint_{-\infty}^{\infty} &\epsilon_{ijjjjj}(-\omega^{(5)};\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4,\omega_5) \\ &\times \tilde{F}(\omega_1)\tilde{F}(\omega_2)\tilde{F}(\omega_3)\tilde{F}(\omega_4)\tilde{F}(\omega_5)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_1+\omega_2+\omega_3+\omega_4+\omega_5)t} \\ &\times \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\mathrm{d}\omega_3\mathrm{d}\omega_4\mathrm{d}\omega_5. \end{aligned} \tag{3}$$

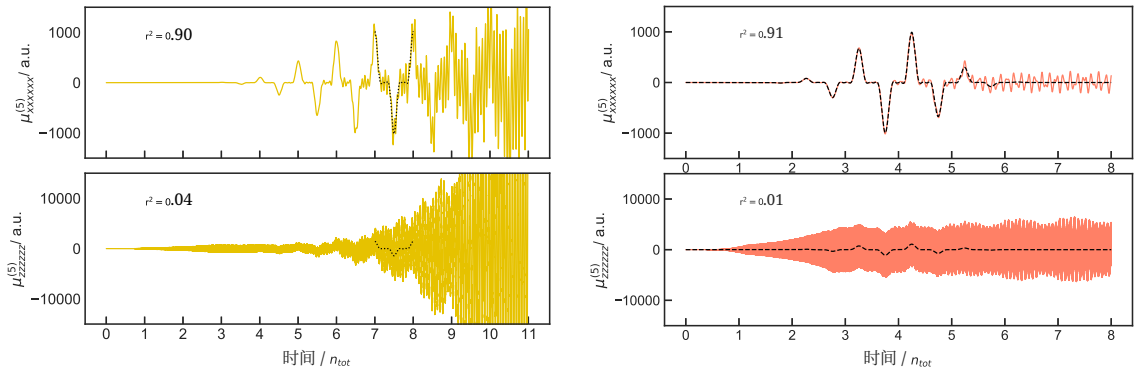
令 $F(t) = \cos(\omega t)$，可得

$$\begin{aligned}\mu_{ijjjj}^{(5)}(t) &= \frac{1}{1920}\big[\epsilon_{ijjjjj}(-5\omega;\omega,\omega,\omega,\omega,\omega)\cos(5\omega t) \\ &\quad + 5\epsilon_{ijjjjj}(-3\omega;\omega,\omega,\omega,\omega,-\omega)\cos(3\omega t) \\ &\quad + 10\epsilon_{ijjjjj}(-\omega;\omega,\omega,\omega,-\omega,-\omega)\cos(\omega t)\big] \\ &= \big[\epsilon_{ijjjjj}^{\mathrm{5HG}}(\omega)\cos(5\omega t) \\ &\quad + 5\epsilon_{ijjjjj}^{\mathrm{HTHG}}(\omega)\cos(3\omega t) \\ &\quad + 10\epsilon_{ijjjjj}^{\mathrm{D6WM}}(\omega)\cos(\omega t)\big]. \end{aligned} \tag{4}$$

对于 HF 分子，我们采用 $\omega = 0.05$，其值低于第一激发能的四分之一。采用 RCW 和 PW 方法提取的五阶偶极信号分别绘于图 1a 和1b中，并同时给出了最小二乘拟合及其 r^2 值。四阶超极化率的相关性在对角 x-方向上相当不错，但在对角 z-方向上则很差。这可能是数值微分公式（2）不稳定所致；我们尚未研究其对场强的收敛性。HF 分子在 x-方向上的结果列于表 II中。PW 和 QRCW 的数值相差不超过 8%。

表 II：在 CCSD 理论水平下，提取了 HF 分子四阶超极化率沿对角线 $x-$ 和 $y-$ 方向的 ϵ^{5HG}、ϵ^{HTHG} 和 ϵ^{D6WM} 分量

	ω	$\epsilon^{\mathrm{5HG}}_{xxxxxx}$	$\epsilon^{\mathrm{HTHG}}_{xxxxxx}$	$\epsilon^{\mathrm{D6WM}}_{xxxxxx}$	$\epsilon^{\mathrm{5HG}}_{zzzzzz}$	$\epsilon^{\mathrm{HTHG}}_{zzzzzz}$	$\epsilon^{\mathrm{D6WM}}_{zzzzzz}$
HF							
QRCW(7,1)	0.05	216238	135160	106098	408 000	183 000	142 000
PW(8)	0.05	234506	137296	102577	203 365	146 188	119 526



(a) RCW (b) PW

图1：采用 TDCCSD 模拟得到的 HF 五阶偶极响应，使用 $n_r = 7$二次渐变周期，随后 $n_p = 1$ 斜坡后周期，见1a 和 $n_{tot} = 8$ 脉冲波周期，见1b。

III. TDCCSD、TDOMP2、TDCC2 得到的极化率和一阶超极化率 ， 以及 TDCIS 模拟

表中列出了极化率的所有唯一对角笛卡尔分量III ， 以及一阶超极化率的所有唯一对角笛卡尔分量，见表 IV ， 这是在采用 LRCW(1,1)、二次响应耦合波（1,1）和 PW（2）方法经过总计两个光学周期后得到的结果。

表 III：极化率

		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS
HF				α_{xx}					α_{zz}	
	平面波（2）	4.4534	4.5696	4.7192	4.2274		6.4199	6.5036	6.7898	6.4934
	LRCW(1,1)	4.4450	4.5657	4.7210	4.2238		6.4159	6.4913	6.7752	6.4884
	二次响应耦合波（1,1）	4.4405	4.5571	4.7077	4.2199		6.4080	6.4908	6.7757	6.4839
	响应	4.4419		4.7048	4.2208		6.4076		6。7759	6。4833
NH3				α_{yy}					α_{zz}	
	平面波（2）	13.108	13.236	13.567	14.203		15.062	15.625	15.882	14.557
	LRCW(1,1)	13.105	13.233	13。564	14。199		15.077	15.615	15.879	14.553
	二次响应耦合波（1,1）	13.101	13.229	13.559	14.197		15.046	15.602	15.860	14.542
	响应	13.101		13.560	14.197		15.041		15.858	14.544
H2O				α_{xx}					α_{yy}	
	平面波（2）	8.7901	9.1625	9.4244	8.1642		9.9359	10.063	10.436	10.461
	LRCW(1,1)	8.7941	9.1534	9。4151	8。1665		9.9337	10.059	10.433	10.461
	二次响应耦合波（1,1）	8.7810	9.1544	9。4161	8。1602		9.9318	10.058	10.431	10.457
	响应	8.7825		9.4150	8.1599		9.9318		10.431	10.458
				α_{zz}						
	平面波（2）	9.1164	9.3398	9。6315	9。2544					
	LRCW(1,1)	9.1194	9.3342	9.6251	9.2557					
	二次响应耦合波（1,1）	9.1108	9.3343	9.6260	9.2507					
	响应	9.1114		9.6257	9.2506					
Ne				α_{jj}		CH4			α_{jj}	
	平面波（2）	2.7392	2.7756	2.8592	2.5773		17.074	17.200	17。514	19。104
	LRCW(1,1)	2.7383	2.7743	2。8563	2。5747		17.055	17.184	17.495	19.095
	二次响应耦合波（1,1）	2.7363	2.7724	2.8558	2.5751		17.049	17.176	17.489	19.083
	响应	2.7364		2.8560	2.5752		17.050		17.490	19.081

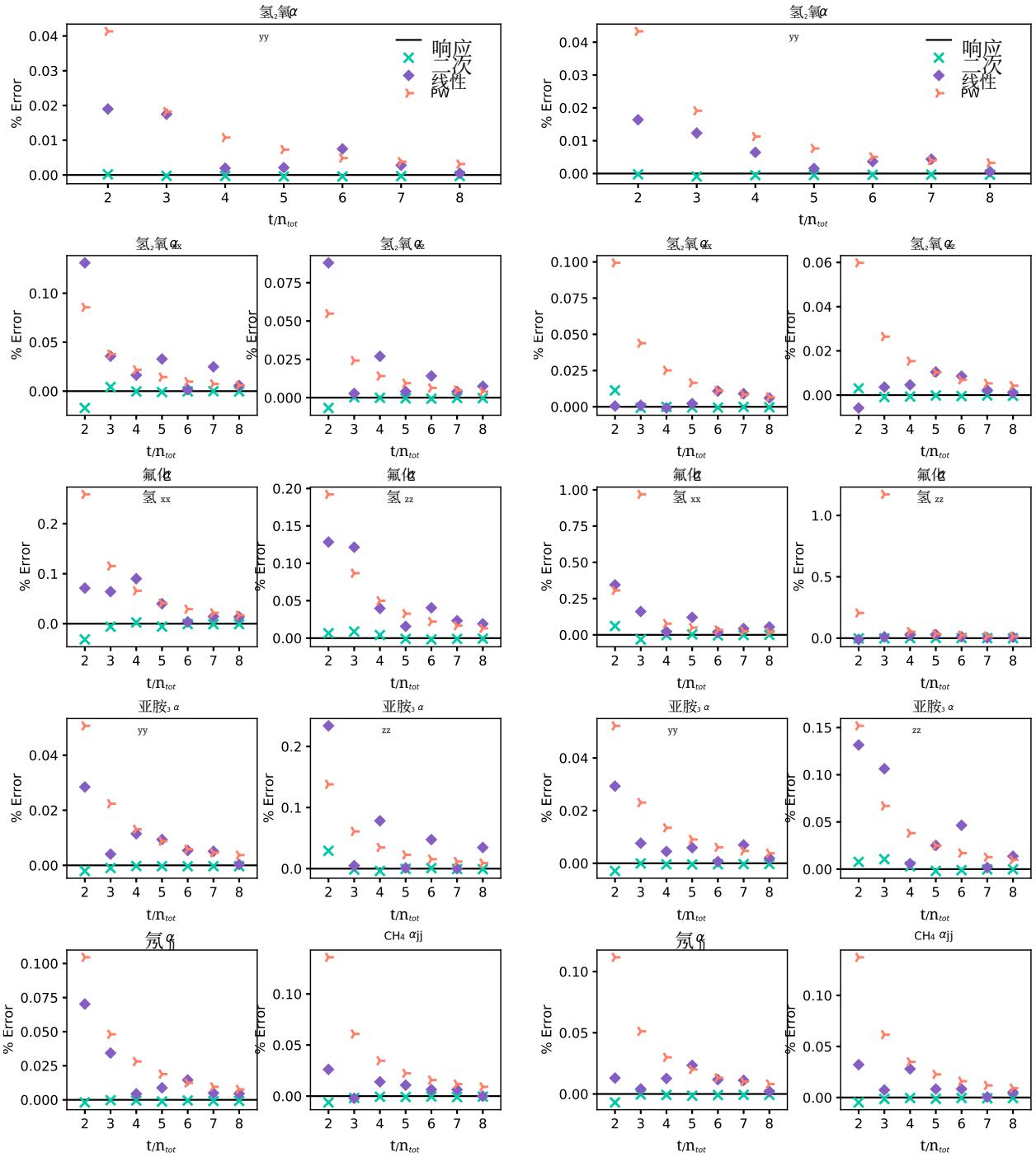
表 IV：一阶超极化率

		TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS	TDCCSD	TDOMP2	TDCC2	TDCIS
HF		$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$				$\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$			
	平面波（2）	10.960	11.139	13.378	15.121	12.138	12.311	14.712	17.222
	LRCW(1,1)	14.295	14.702	17.832	19.774	12.816	13.066	15.676	18.177
	二次响应耦合波（1,1）	14.354	14.613	17.543	19.893	12.803	12.998	15.529	18.210
	响应	14.370		17.520	19.916	12.812		15.519	18.222
NH3		$\beta^{\mathrm{SHG}}_{yyy}$				$\beta^{\mathrm{OR}}_{yyy}$			
	平面波（2）	−11.680	−12.202	−13.109	−11.828	−14.017	−14.611	−15.707	−14.291
	LRCW(1,1)	−15.782	−16.556	−17.817	−15.870	−15.032	−15.700	−16.894	−15.274
	二次响应耦合波（1,1）	−15.490	−16.160	−17.364	−15.719	−14.892	−15.511	−16.677	−15.200
	响应	−15.504		−17.397	−15.714	−14.898		−16.693	−15.198
		$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$				$\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$			
	平面波（2）	21.531	27.849	30.677	23.919	22.742	29.020	32.178	27.590
	LRCW(1,1)	29.330	37.006	41.003	31.871	24.518	30.942	34.395	29.421
	二次响应耦合波（1,1）	27.944	36.114	39.798	31.643	23.859	30.445	33.764	29.271
	响应	28.020		39.869	31.558	23.904		33.801	29.228
H2O		$\beta^{\mathrm{SHG}}_{zzz}$				$\beta^{\mathrm{OR}}_{zzz}$			
	平面波（2）	−7.2372	−7.8969	−9.9052	−13.725	−8.5816	−9.3123	−11.679	−16.687
	LRCW(1,1)	−9.6829	−10.483	−13.158	−18.271	−9.1759	−9.9075	−12.422	−17.782
	二次响应耦合波（1,1）	−9.5993	−10.479	−13.134	−18.239	−9.1164	−9.8935	−12.403	−17.752
	响应	−9.5909		−13.117	−18.247	−9.1119		−12.394	−17.756

IV. 随模拟时间的收敛性

现给出一组完整图表，展示提取的性质准确性随总模拟时间的变化。图中展示了使用 TDCC2 和 TDCCSD 方法计算的极化率所有不重复的对角笛卡尔分量，见图2；一阶超极化率中不重复的 SHG 和 OR 分量见图 3。二阶超极化率的 DFWM 分量见图4 ，二阶超极化率的 THG 分量见图 5。

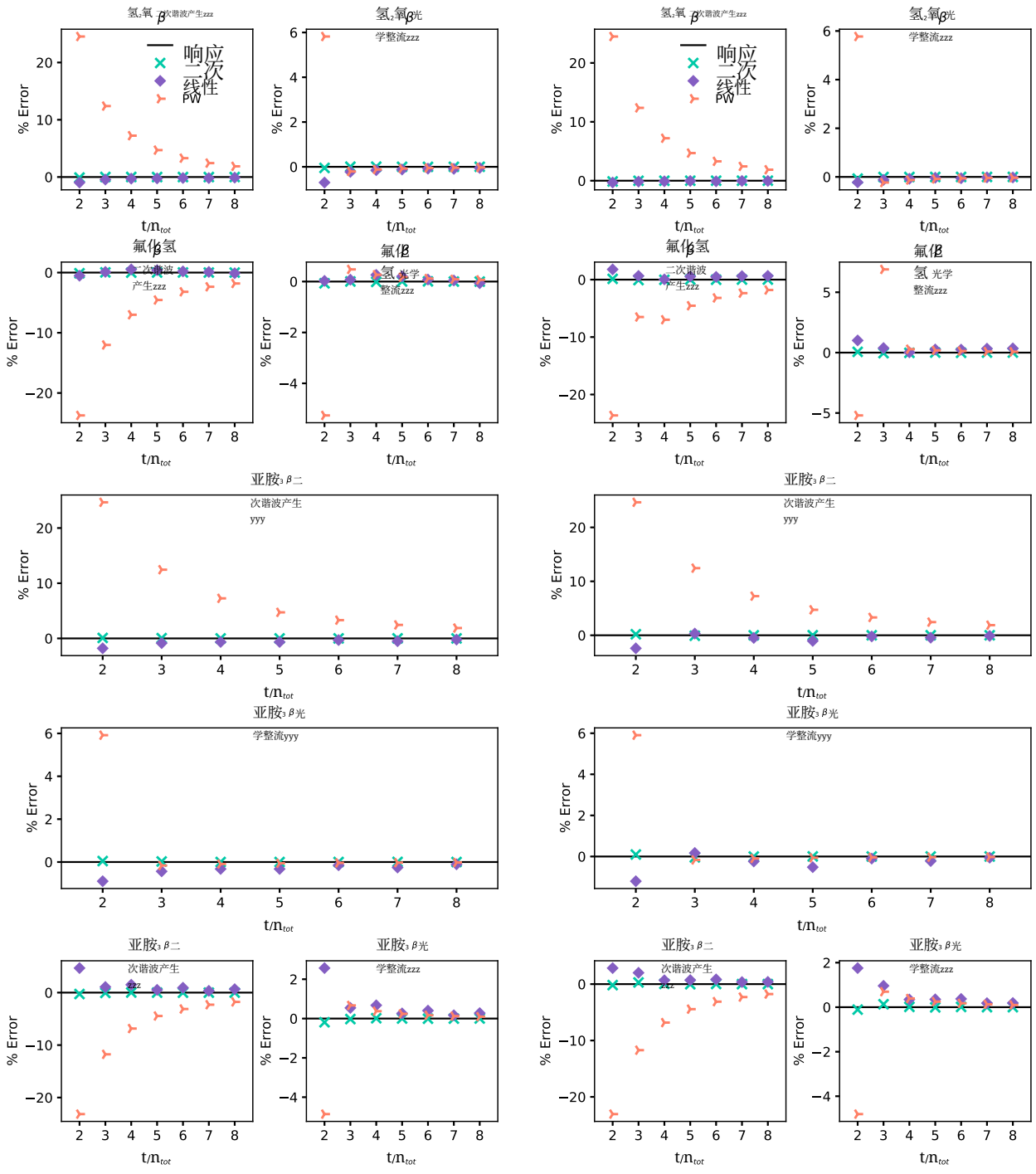
由于缺少可用的响应数据，未绘制使用 TDOMP2 方法得到的性质；而使用 TDCIS 方法得到的性质也未绘制，因为该方法缺乏电子相关，因此不适用。此处图中呈现的趋势总体上与正文中展示和讨论的趋势一致。



(a) TDCCSD

(b) TDCC2

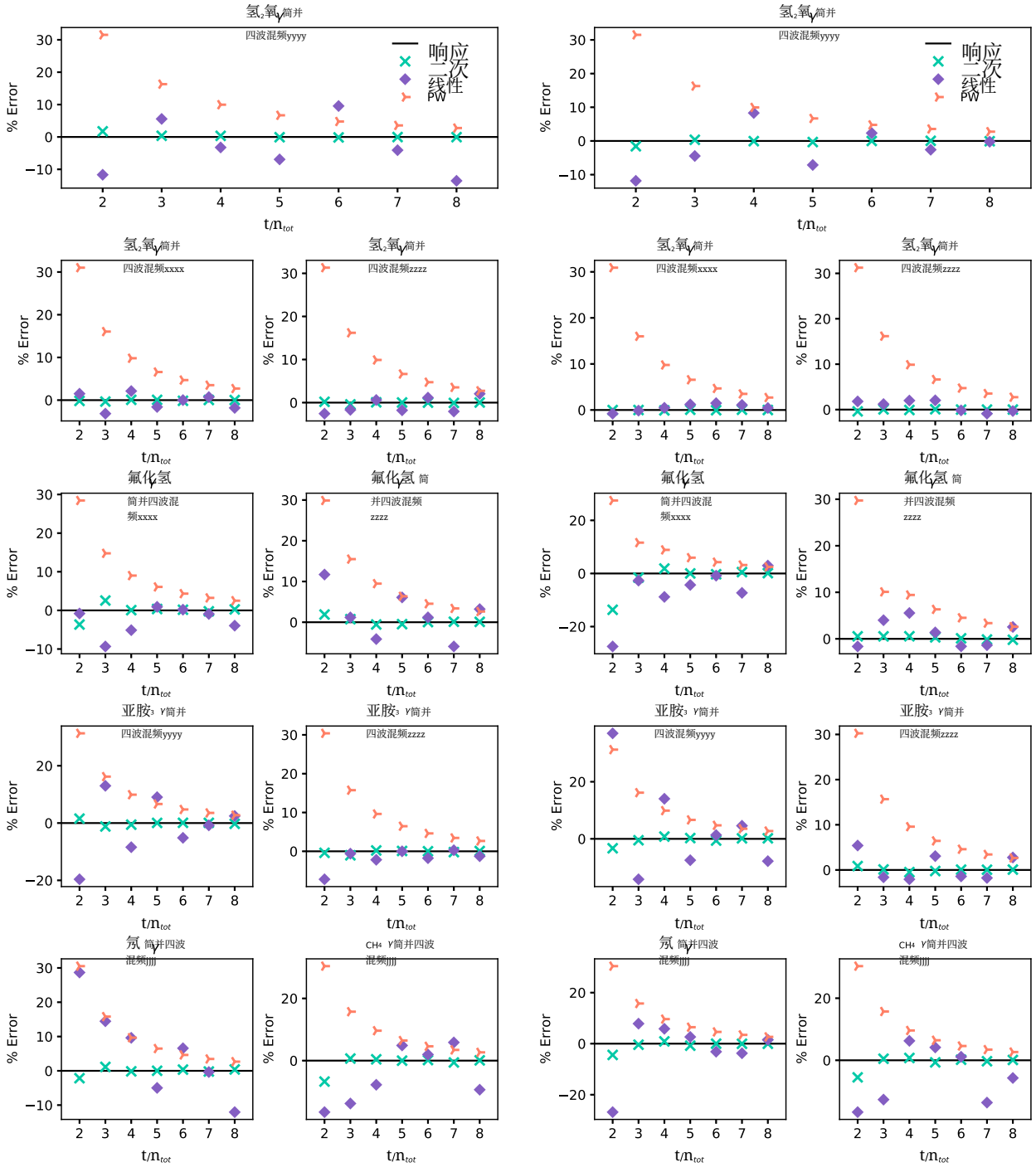
图 2：极化率



(a) TDCCSD

(b) TDCC2

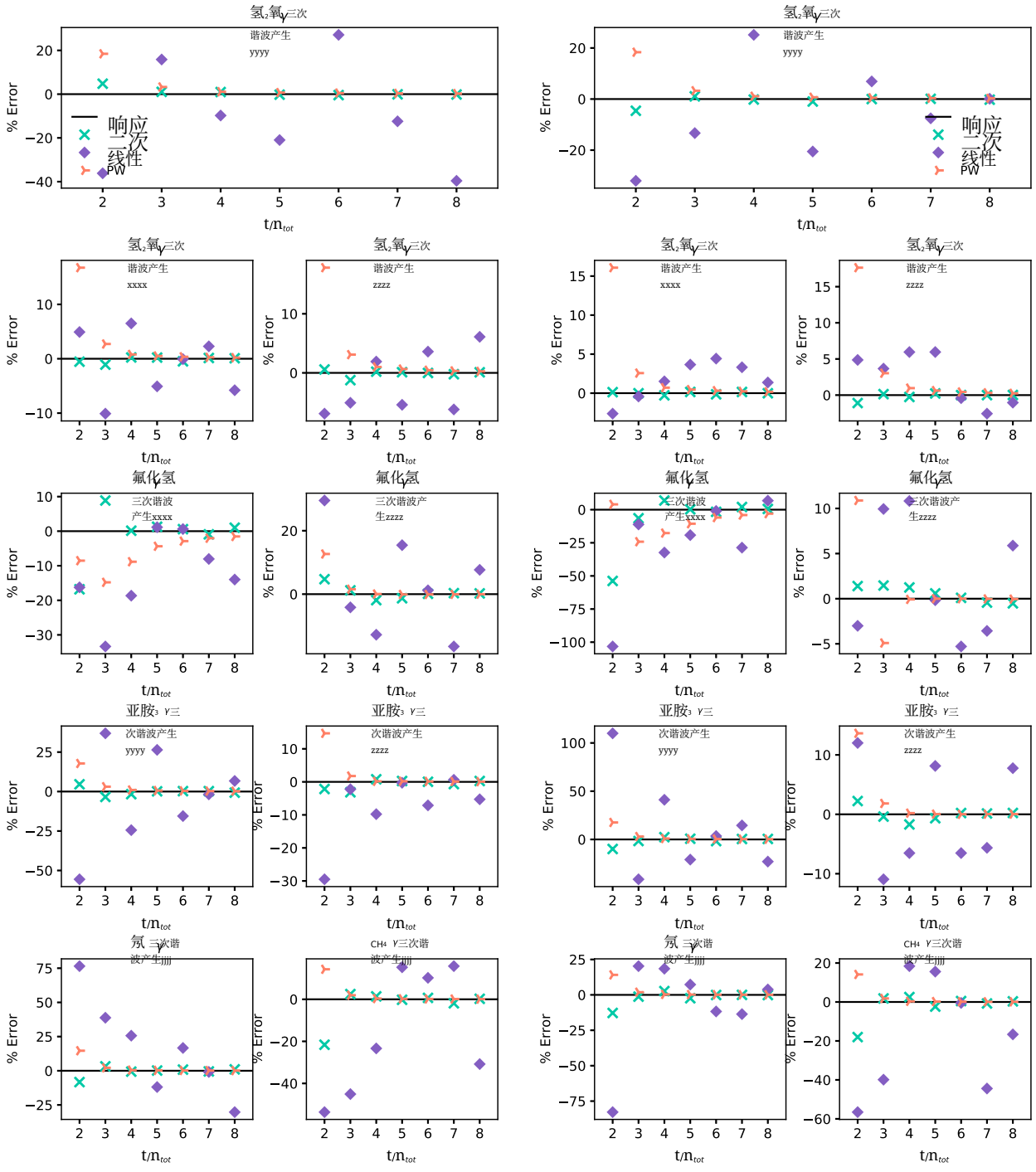
图 3：一阶超极化率



(a) TDCCSD

(b) TDCC2

图4：简并四波混频的二阶超极化率



(a) TDCCSD

(b) TDCC2

图 5：三次谐波产生的二阶超极化率