arXiv:2603.10271v1 [quant-ph] 10 Mar 2026

扩展系统中超越偶极近似的光-物质相互作用：无需多极展开

Rishabh Dora,[1] Roman Korol,[1,2] Vishal Tiwari,[1,3] Rahul Chourasiya,[1] 和 Ignacio Franco[1, 4, 5, *]

[1] *Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY, USA*

[2] *Current address: Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada*

[3] *Current address: Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington 98195, USA*

[4] *Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, Rochester, NY, USA*

[5] *The Institute of Optics, University of Rochester, Rochester, NY, USA*(日期：2026年3月12日)

我们提出了一个通用理论框架，用于描述超越电偶极近似的光-物质相互作用。该框架适用于与空间结构化电场相互作用的扩展纳米和微米尺度材料，且无需在有限多极阶处截断。该方法基于描述光与物质相互作用的 Power-Zieneau-Woolley（PZW）哈密顿量，以及以最大局域化 Wannier 函数（MLWFs）为基组表示的材料哈密顿量；这些函数可通过第一性原理电子结构计算获得。我们利用这一新方法阐明了普遍采用的偶极近似的局限性。为此，我们考察了由光产生的电场，其强度分布既有均匀也有非均匀的情况，并考虑了多种系统尺寸与光波长之比。通过这一分析，我们确定了偶极近似失效的确切条件，以及由此导致的光诱导动力学显著误差。与传统看法相反，我们发现，对于均匀照明的一维或二维材料，如果光沿垂直于材料的方向传播，偶极近似具有出乎意料的稳健性。对于三维材料，或低维材料受到非垂直照明的情况，传统观点仍然成立：当光波长与系统尺寸相当时，偶极近似便开始失效。此外，当材料受到局部或非均匀照明时，偶极近似无法描述光-物质相互作用。对于缓慢变化的场强分布，可以通过有限阶多极修正弥补这一缺陷。然而，对于在系统空间范围内显著变化的电场，采用有限阶多极项进行修正在计算上并不切实际。相比之下，我们的方法能够以标准偶极计算的计算成本，描述超越偶极近似的光-物质相互作用。这一高效性为纳米器件、量子材料和界面中空间结构化光-物质动力学的精确第一性原理模拟铺平了道路。

I. 引言

光与物质相互作用是物理学、化学、材料科学、生物学以及新兴量子技术的基础。它们提供了用于探测和理解自然的光谱技术手段，并能在超快时间尺度 [1–18] 上有力地光学控制物质的行为。近年来的进展带来了具有前所未有分辨率的光谱技术 [19–25], ，以及在飞秒到阿秒时间尺度上探测和控制物质的能力 [26–35], 、Floquet 工程化材料的涌现 [36–43], 、拍赫兹电子学 [44–49],以及光诱导涌现现象 [50–55]。

绝大多数理论和实验研究中的一个核心近似是电偶极近似（EDA），在该近似中，假设入射电场在整个样品范围内空间均匀，并认为磁效应可以忽略[2, 8, 9, 56]。形式上，电场空间部分的展开式， $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \ldots$，可截断于$\mathbf{k}$的零阶项，其中$\mathbf{k}$是模长为 $k = |\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ 的波矢， ω 是角频率， λ 是电场的波长， c是光速，而$\mathbf{r}$ 是位置矢量 [2]。当$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \ll 1$时，电偶极近似成立，这是因为系统相对于电磁波波长的空间尺度较小（长波极限） [2, 8, 57]。

为了超越偶极近似，通常会在光-物质相互作用哈密顿量中，连同偶极项一起纳入有限阶多极修正。此类修正已在X射线光电离的背景下得到研究 [58–62] ，此时波长可能与分子尺度相当；也已应用于双光子电离 [63] ，其中需要电四极相互作用；此外，还应用于探测旋光性的手性光谱学，此时电偶极子和磁偶极子均可能发挥作用 [64–66]。非偶极效应已在强场光-物质相互作用的背景下得到广泛研究，其中考虑了领先阶的磁场效应 [67–77]。尽管有限阶多极修正可用于扩展电偶极近似，但由此得到的相互作用哈密顿量取决于展开点的选择 [59, 78]。对于分子系统，人们已经探索了超越偶极近似的光谱响应 [59, 61, 79, 80]，并发展了无需截断的最小耦合且与原点无关的方法。最近，超越-

* ignacio.franco@rochester.edu

偶极效应已在量子电动力学框架下得到探索，其中还将辐射反作用纳入了对量子系统的考虑 [81]。与此同时，人们还利用完整的多极哈密顿量研究分子尺度上的近场相互作用，以描述纳米粒子发射的高度结构化光对分子的光激发 [82–88]。

然而，现有的超越偶极近似框架要么局限于有限阶多极修正，这类修正会受到原点依赖性 [78] 以及在非均匀场中的缓慢收敛 [89], 的影响；要么采用完整的最小耦合和多极方法，而其计算成本迄今为止使应用仅限于小型分子系统[61, 88]和模型量子材料 [81]。在此，我们提出了一种用于与空间结构化远场相互作用的真实扩展系统的超越偶极近似框架。该框架避免了任何多极截断及其原点依赖性，同时保留标准偶极近似计算的数值效率，并定量解析了纳米与微米尺度材料中空间场非均匀性与偶极近似失效之间的相互作用。

为了考虑任意电场完整的空间结构，我们采用半经典多极 Power-Zieneau-Woolley（PZW）哈密顿量 [8, 90, 91]。该哈密顿量以紧凑形式表示光-物质相互作用项，可描述为空间积分，其中包含系统总极化与所施加电场的点积（见式 1）。尽管这一哈密顿量广为人知，并且能够捕捉电场的完整空间依赖性，但在不引入多极展开的情况下将其用于原子级精细计算，仍然是一个尚未解决的挑战。在此，我们通过使用最大局域 Wannier函数（MLWFs） [92, 93] 作为描述材料哈密顿量及其与光相互作用的基组，开发了一种利用多极 PZW 哈密顿量进行量子动力学计算的实用计算框架。最大局域Wannier函数具有高度局域性，可用于构建位置算符的对角表示，从而大幅简化 PZW 哈密顿量矩阵元以及各阶多极展开项的计算。这种方法使我们能够在不显著增加计算成本的情况下，准确捕捉扩展系统中光与物质相互作用的空间结构。此外，只要所得轨道能够实现局域化，我们的计算方案就可以与任意电子结构计算程序结合使用。因此，我们提出的方法能够利用原子级精细模型研究超越偶极近似的光-物质相互作用。

为了演示该方法，我们在一个简单的一维反式-聚乙炔（*t*PA）链模型中进行模拟。此外，为了聚焦新出现的物理学并探究电偶极近似的极限，我们允许自己改变晶胞长度。具体而言，我们研究考虑场的完整时空轮廓对激光诱导动力学的影响，并评估偶极近似的有效性，方法是相对于受照面积和波长改变系统尺寸。为了在真实场景中演示该方法，我们进一步分析超越偶极效应，所采用的非均匀电场由电动力学模拟产生，即在复杂电磁环境中用时域有限差分（FDTD）方法求解麦克斯韦方程组。对比多极结果与偶极结果，我们可以识别因多极效应而出现的物理学，并量化电偶极近似的适用性极限。我们的研究不仅推进了对光与物质相互作用的理论认识，还为在真实材料和器件中模拟这些现象提供了实用的计算工具。

本文结构如下：第 II A 节介绍超越偶极近似的光-物质相互作用理论；第 II B 和 II C 节用最大局域 Wannier函数表示多极 PZW 哈密顿量；运动方程的详细内容见第 II D 节。第 III 节介绍模型系统、光的电动力学模拟以及量子动力学模拟参数；第 IV 节呈现并讨论主要发现。我们在第 V 节总结本文工作。

II. 理论

A. 一般哈密顿量

考虑一种材料与激光相互作用，激光具有随空间$\mathbf{r}$和时间 t 变化的电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}\ t)$。总哈密顿量为 $\hat{}H = \hat{}H_{\mathrm{M}} + \hat{}H_{\mathrm{LM}}(t)$，其中 $\hat{}H_{\mathrm{M}}$ 描述物质哈密顿量，而

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}} = -\int d^3\mathbf{r}\ \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \tag{1}$$

它表示光-物质相互作用；较弱得多的磁场相互作用项 [8] 未予显式考虑，但也可以加入此分析。$\hat{}\ \hat{}$ 量 $\mathbf{P(r)} = \sum_j \mathbf{P}_j\mathbf{(r)}$ 是由 j 标记的电荷系统的总极化算符。单个电荷 q_j 位于位置 $\hat{}\mathbf{r}_j$ 时，其极化为

$$\hat{\mathbf{P}}_j(\mathbf{r}) = \int_0^1 du\ q_j \hat{\mathbf{r}}_j \delta[\mathbf{r} - u\hat{\mathbf{r}}_j]. \tag{2}$$

式（2）中对 u 的积分确保了泰勒级数展开中系数的正确性，从而得到偶极、四极及更高阶的多极项[2, 8]。现在我们沿用多极展开的标准推导 [8]。式（2）右侧的狄拉克 δ 分布$\delta[\mathbf{r}\ - u\hat{}\mathbf{r}_j]$ 可围绕原点 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$，对小位移 $u\hat{}\mathbf{r}_j$作泰勒级数展开

$$\hat{\mathbf{P}}_j(\mathbf{r}) = \int_0^1 du\ q_j \hat{\mathbf{r}}_j \left[1 - u(\hat{\mathbf{r}}_j \cdot \nabla) + \frac{u^2}{2!}(\hat{\mathbf{r}}_j \cdot \nabla)^2 + \cdots\right]\delta(\mathbf{r}),$$

其中， ∇ 是梯度算符。将极化算符的这一展开形式代入式（1），得到

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}} = -\sum_j \int_0^1 du\; q_j \int d^3\mathbf{r}\; \hat{r}_j^{\nu}\big[1 - u(\hat{\mathbf{r}}_j\cdot\nabla) + \frac{u^2}{2!}(\hat{\mathbf{r}}_j\cdot\nabla)^2\cdots\big]\delta(\mathbf{r})E_\nu(\mathbf{r},t), \tag{3}$$

其中 $E_\nu(\mathbf{r}\ t)$ 是沿第 ν 方向的电场。这里，我们对希腊指标 $\nu\,\epsilon\,\{x,y,z\}$ 采用爱因斯坦求和约定来表示点积 $a^\nu b_\nu = \sum_\nu a^\nu b_\nu$。我们可以利用狄拉克δ分布的恒等式 $-\int d^3\mathbf{r}(\hat{\mathbf{r}}_j\cdot\nabla)\ \delta(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = (\hat{\mathbf{r}}_j\cdot\nabla)f(\mathbf{0})$ 等，代入式 (3) 并得到

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}} = -\sum_j \int_0^1 du\; q_j\hat{r}_j^{\nu}\big[1 + u(\hat{r}_j^{\kappa}\nabla_\kappa) + \cdots\big]E_\nu(\mathbf{0},t). \tag{4}$$

对变量 u 积分后可得 [8]

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{LM}} = &-\sum_j\left[q_j\hat{r}_j^{\nu}E_\nu(\mathbf{0},t) + \frac{1}{2!}q_j\hat{r}_j^{\nu}\hat{r}_j^{\kappa}\nabla_\kappa E_\nu(\mathbf{0},t) + \cdots\right]. \\ \equiv &-\hat{\mu}^\nu E_\nu(\mathbf{0},t) - \hat{Q}^{\nu\kappa}\nabla_\kappa E_\nu(\mathbf{0},t) + \ldots,\end{aligned} \tag{5}$$

其中 $\hat{}\mu^\nu$ 和 $Q^{\nu\kappa}$ 分别表示偶极矩和四极矩。相互作用哈密顿量的偶极近似来自将式 (5) 中的级数截断至第一项:

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}}^{\mathrm{dipole}} = -\hat{\mu}^\nu E_\nu(\mathbf{0},t). \tag{6}$$

高阶多极项可用于修正偶极项，但对于高度结构化场，展开的收敛可能很慢，在最坏情况下需要展开中的无穷多项 [89]。

此外，超出最低阶的各个多极矩取决于泰勒级数中的展开点选择 [78]。因此，级数的有限阶截断可能因展开点的选择而异，尽管完整的无穷级数表示相同的物理场。将展开式（5）替换为式（1），即可避免收敛性和展开点带来的问题，从而能够利用场的完整空间结构分析非均匀光与物质相互作用。

与有限阶多极展开不同，电中性系统的完整相互作用哈密顿量本质上与原点无关。一般而言，电子自由度和核自由度都通过各自的电荷分布与电磁场耦合。总相互作用项可分为电子贡献和离子贡献：前者源于辐射场与电子密度的耦合，后者源于带正电离子的运动，这些离子由原子核和紧束缚的芯电子组成。然而，在计算光与物质相互作用时，通常考虑“固定”或“冻结”原子核，此时外场仅影响系统的电子自由度。我们在此采用这一方法，因为它易于与现代电子结构计算对接，从而对模型进行参数化。为确保系统呈电中性且与原点无关，我们减去参考电子密度（见第 IIIB 节）。

B. Wannier基

利用式（1）计算光诱导动力学，一直受限于每个时刻都需要计算空间积分这一难题。为此，我们提出采用位置算符为对角形式的基组。具体而言，为了高效捕捉光-物质相互作用的空间依赖性，并与第一性原理哈密顿量衔接，我们采用最大局域Wannier函数（MLWFs）作为基组 [93]。这些最大局域Wannier函数通常通过Boys局域化程序从固体的第一性原理计算中提取，并用于构建广义紧束缚哈密顿量；在广泛的能量范围内，其精度可与完整的平面波计算相当 [92]。在这种方法中，每个元胞使用 N 个Wannier 函数来描述具有 N 条能带的固体。这些基函数 $\{|n\mathbf{R}\rangle\}$ 的标签为 $n = 1,\ \ldots,\ N$，位于晶格矢量为$\mathbf{R}$的元胞中，具有高度局域且正交归一的基组这一优点，即$\langle m\mathbf{R}'|n\mathbf{R}\rangle = \delta_{mn}\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$。在这个基组中，位置算符的矩阵元具有非常简单的形式

$$\langle m\mathbf{R}'|\hat{\mathbf{r}}|n\mathbf{R}\rangle = \mathbf{R}\delta_{mn}\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} + \langle m(\mathbf{R}'-\mathbf{R})|\hat{\mathbf{r}}|n\mathbf{0}\rangle. \tag{7}$$

这里，第一项是 Wannier 表象中的晶格矢量 $\mathbf{R}$ ，它是对角的；第二项则包含 Wannier 函数之间的胞间和胞内位置矩阵元。这些 Wannier 函数的局域化表明，属于不同元胞的这些轨道之间的重叠会随 $|\mathbf{R}'-\mathbf{R}|$ 指数衰减。因此，我们通常可以忽略 $\hat{}\mathbf{r}$ 的胞间矩阵元，只考虑胞内贡献 $D_{mn} = \langle m\mathbf{0}|\hat{}\mathbf{r}|n\mathbf{0}\rangle$ ，从而简化式 7。我们强调，这一假设只是为了方便，并非我们所提策略的必要组成部分；补充材料（图 S1）明确展示了这一点。现在需要指出的是，在这一假设下，所得矩阵是分块对角的。此外，通常无法找到一个幺正变换，使式 7 沿所有笛卡尔坐标同时对角化。不过，可以使用幺正变换 U^ξ，沿给定方向 ξ 对位置算符 7 对角化。

因此，该变换定义了修正后的 最大局域Wannier函数$|\alpha_\xi\mathbf{R}\rangle = \sum_n U^\xi_{\alpha n}|n\mathbf{R}\rangle$。在这一修正后的 最大局域Wannier函数基组中，位置算符的笛卡尔分量 ξ 是对角的，其表示为

$$\langle\beta_\xi\mathbf{R}'|\hat{\xi}|\alpha_\xi\mathbf{R}\rangle = (R_\xi + \xi_\alpha)\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}\delta_{\alpha_\xi\beta_\xi}, \tag{8}$$

ˆ其中 $\xi|\alpha_\xi \mathbf{0}\rangle = \xi_{\alpha_\xi}|\alpha_\xi \mathbf{0}\rangle$。这种表示方法的优点在于，它大大简化了任意阶多极展开的计算，因为对角矩阵的幂可以直接计算为 $\hat{}\langle\beta_\xi \mathbf{R}'|\xi^n|\alpha_\xi \mathbf{R}\rangle = (R_\xi + \xi_\alpha)^n \delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} \delta_{\alpha_\xi \beta_\xi}$。我们利用这一性质高效地计算多极PZW光-物质相互作用哈密顿量的矩阵元，具体细节将在下一节中介绍。

C. 空间依赖的光-物质相互作用

利用修正后的 最大局域Wannier函数，可以直接计算式（1）中的光-物质相互作用项。通过适当的基展开，任意物理电场$(\mathbf{r}\ t)$都可以在数值上精确分解为有限个空间可分离函数之和，如下所示:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \sum_i E_{ix}(x,t) E_{iy}(y,t) E_{iz}(z,t) \mathbf{e}_i, \tag{9}$$

其中，$\mathbf{e}_i$ 表示与第 i项对应的偏振单位矢量。因此，将式（9）代入式（1），我们可以用二次量子化形式写出 H_{LM}：

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}} = |e| \sum_i \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} \left(\langle m\mathbf{R}'| \int_0^1 du \int d^3\mathbf{r}\ (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}_i) \delta(x - u\hat{x}) E_{ix}(x,t) \delta(y - u\hat{y}) E_{iy}(y,t) \delta(z - u\hat{z}) E_{iz}(z,t) |n\mathbf{R}\rangle \hat{c}^\dagger_{m\mathbf{R}'} \hat{c}_{n\mathbf{R}} \right), \tag{10}$$

其中，$-|e|$ 是电子电荷，$\hat{}c^\dagger_{m\mathbf{R}'}$ $(\hat{c}_{n\mathbf{R}})$在态 $|m\mathbf{R}'\rangle$ （从态$|n\mathbf{R}\rangle$）中产生（湮灭）一个费米子。具体而言，我们考虑沿 x 方向偏振的电场，使得$\mathbf{e}_i = \mathbf{e}_x$，且$\hat{}\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_x = \hat{}x$。此外，我们在上述方程中插入修正后的 基底上的恒等算符完备性关系$\mathbf{I} = \sum_{\alpha_\xi \mathbf{R}} |\alpha_\xi \mathbf{R}\rangle\langle\alpha_\xi \mathbf{R}|$，并选择 ξ 以简化位置算符沿各个 x, y 和 z 坐标方向的作用。因此，我们可以用二次量子化形式写出式（1）中的光-物质相互作用项:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{LM}} = \quad & |e| \sum_i \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} \Bigg(\int_0^1 du \int dx \sum_{\alpha_x,\mathbf{R}_1} \langle m\mathbf{R}'|\hat{x}\ \delta(x - u\hat{x})|\alpha_x \mathbf{R}_1\rangle E_i(x,t) \\
& \times \langle \alpha_x \mathbf{R}_1| \int dy \sum_{\alpha_y,\mathbf{R}_2} \delta(y - u\hat{y})|\alpha_y \mathbf{R}_2\rangle E_i(y,t) \\
& \times \langle \alpha_y \mathbf{R}_2| \int dz \sum_{\alpha_z,\mathbf{R}_3} \delta(z - u\hat{z})|\alpha_z \mathbf{R}_3\rangle E_i(z,t) \langle \alpha_z \mathbf{R}_3|n\mathbf{R}\rangle \Bigg) \hat{c}^\dagger_{m\mathbf{R}'} \hat{c}_{n\mathbf{R}} \\
= \quad & |e| \sum_i \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} \Bigg(\int_0^1 du \sum_{\alpha_x,\mathbf{R}_1} \langle m\mathbf{R}'|\alpha_x \mathbf{R}_1\rangle (R_{1x} + x_\alpha) \int dx\ \delta\big(x - u(R_{1x} + x_\alpha)\big) E_i(x,t) \\
& \times \sum_{\alpha_y,\mathbf{R}_2} \langle \alpha_x \mathbf{R}_1|\alpha_y \mathbf{R}_2\rangle \int dy\ \delta\big(y - u(R_{2y} + y_\alpha)\big) E_i(y,t) \\
& \times \sum_{\alpha_z,\mathbf{R}_3} \langle \alpha_y \mathbf{R}_2|\alpha_z \mathbf{R}_3\rangle \int dz\ \delta\big(z - u(R_{3z} + z_\alpha)\big) E_i(z,t) \langle \alpha_z \mathbf{R}_3|n\mathbf{R}\rangle \Bigg) \hat{c}^\dagger_{m\mathbf{R}'} \hat{c}_{n\mathbf{R}}.
\end{aligned} \tag{11}$$

为进一步简化，我们可以利用狄拉克δ函数的性质，$\int ds\ \delta(s-a) f(s) = f(a)$。由此可得

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{LM}} = \quad & |e| \sum_i \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} \sum_{\substack{\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z \\ \mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_3}} \Bigg(\int_0^1 du \langle m\mathbf{R}'|\alpha_x \mathbf{R}_1\rangle (R_{1x} + x_\alpha) E_i\big[u(R_{1x} + x_\alpha), t\big] \langle \alpha_x \mathbf{R}_1|\alpha_y \mathbf{R}_2\rangle \\
& \times E_i\big[u(R_{2y} + y_\alpha), t\big] \langle \alpha_y \mathbf{R}_2|\alpha_z \mathbf{R}_3\rangle E_i\big[u(R_{3z} + z_\alpha), t\big] \langle \alpha_z \mathbf{R}_3|n\mathbf{R}\rangle \Bigg) \hat{c}^\dagger_{m\mathbf{R}'} \hat{c}_{n\mathbf{R}},
\end{aligned} \tag{12}$$

其中，$\langle \alpha_z \mathbf{R}_3|n\mathbf{R}\rangle$ 对应于 Wannier 基与对角基沿 z方向的重叠积分，依此类推。方程（12）定义了最大局域Wannier函数基组中的一般光-物质相互作用，其中电场的形式以紧凑的方式包含了所有多极项，便于直接用于计算。类似地，对于沿 x方向极化的电场，电偶极近似中的光-物质相互作用项为 [方程（6）]

可用最大局域Wannier函数表示为

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}}^{\mathrm{dipole}} = |e| \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} \langle m\mathbf{R}'|\hat{x}\ E(0,t)|n\mathbf{R}\rangle \hat{c}^{\dagger}_{m\mathbf{R}'}\hat{c}_{n\mathbf{R}} = |e| \sum_{m,n,\mathbf{R}} (R_x\delta_{mn} + \langle m\mathbf{0}|\hat{x}|n\mathbf{0}\rangle) E(0,t)\hat{c}^{\dagger}_{m\mathbf{R}}\hat{c}_{n\mathbf{R}}. \tag{13}$$

我们注意到，若磁场效应显著，则可将最低阶磁多极展开项独立地加入方程（12）。在 PZW表述中，磁化算符 $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) \sim \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ [8], 使得磁相互作用同时依赖于位置算符和动量算符。由于$\hat{\mathbf{r}}$ 和$\hat{\mathbf{p}}$ 不对易，因此无法同时对角化。因此，与方程 1 中对极化算符的处理不同，无法为磁相互作用项构造局域基组。虽然磁多极展开项可以直接用最大局域化Wannier函数表示来表达，但对多极展开进行有限阶截断可能会重新引入原点依赖性 [78]。

D. 运动方程

对于由密度泛函理论得到的有效单粒子哈密顿量等，电子性质完全由单粒子电子约化密度矩阵决定

$$\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(t) = \langle \Psi(t)|\hat{c}^{\dagger}_{n\mathbf{R}}\hat{c}_{m\mathbf{R}'}|\Psi(t)\rangle \equiv \langle \hat{c}^{\dagger}_{n\mathbf{R}}\hat{c}_{m\mathbf{R}'}\rangle, \tag{14}$$

其中 $|\Psi(t)\rangle$ 是多体波函数。$\rho_{n\mathbf{R},\ m\mathbf{R}'}(t)$ 的动力学由刘维尔–冯·诺依曼方程支配

$$i\hbar\frac{d}{dt}\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(t) = \langle [\hat{c}^{\dagger}_{n\mathbf{R}}\hat{c}_{m\mathbf{R}'}, \hat{H}(t)]\rangle, \tag{15}$$

with $\langle\Psi(0)|\hat{c}^{\dagger}_{n\mathbf{R}}\hat{c}_{m\mathbf{R}'}|\Psi(0)\rangle$。在量子动力学中，采用轨道分解来表示$\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(t)$很有用。令$|\epsilon\rangle$ 为材料的本征轨道，即$\hat{H}_{\mathrm{M}}|\epsilon\rangle = \epsilon|\epsilon\rangle$。利用基变换$\hat{c}^{\dagger}_{n\mathbf{R}} = \sum_{\epsilon}\langle\epsilon|n\mathbf{R}\rangle\hat{c}^{\dagger}_{\epsilon}$，初始时刻的单粒子电子约化密度矩阵可表示为

$$\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(0) = \sum_{\epsilon,\epsilon'}\langle\epsilon|n\mathbf{R}\rangle\langle m\mathbf{R}'|\epsilon'\rangle\langle\Psi(0)|\hat{c}^{\dagger}_{\epsilon}\hat{c}_{\epsilon'}|\Psi(0)\rangle, \tag{16}$$

其中$\hat{c}^{\dagger}_{\epsilon}$ （$\hat{c}_{\epsilon}$）在能量为 ϵ 的轨道 $|\epsilon\rangle$ 中产生（从该轨道湮灭）一个费米子。对于初始单行列式波函数 $\langle\Psi(0)|\hat{c}^{\dagger}_{\epsilon}\hat{c}_{\epsilon'}|\Psi(0)\rangle = \delta_{\epsilon,\epsilon'}f(\epsilon)$，其中 $f(\epsilon) = 1$ 对已占据能级成立，否则为 0。该量表征单粒子态上的初始电子分布。经时间演化后，矩阵元$\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(t)$保持如下形式

$$\rho_{n\mathbf{R},m\mathbf{R}'}(t) = \sum_{\epsilon}\langle\epsilon(t)|n\mathbf{R}\rangle\langle m\mathbf{R}'|\epsilon(t)\rangle f(\epsilon). \tag{17}$$

采用轨道分解的好处在于，若含时轨道 $|\epsilon(t)\rangle$满足单粒子Schr¨odinger方程

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\epsilon(t)\rangle = \hat{H}(t)|\epsilon(t)\rangle, \tag{18}$$

在初始条件为 $|\epsilon(0)\rangle$时，单粒子电子约化密度矩阵自动满足正确的运动方程 [式（15）]。

III. 计算方法

A. 模型系统

为研究偶极近似之外的光与物质相互作用，我们采用一维固体的紧束缚模型哈密顿量，其参数根据*trans*-聚乙炔（*t*PA）的电子结构计算获得。具体而言，为获得最大局域Wannier函数（MLWFs），我们使用 Quantum ESPRESSO（QE） [94] 进行密度泛函理论计算，交换-相关泛函采用 Perdew-Zunger 参数化 [95], 并使用超软赝势[96], 和 100 Ry 的平面波截断能。我们采用参考文献 [97], 中报道的*t*PA结构，其键长交替为 1.34/1.54 ˚A，晶胞长度为$a = 2.496$ ˚A。随后，我们使用 Wannier90 软件包 [98]对 DFT 电子结构进行 Wannier 插值。我们为体相*t*PA的最高价带和最低导带参数化，并构建一个广义紧束缚模型，其中每个晶胞包含 2 个最大局域Wannier函数，并具有 6 个最近邻耦合。广义紧束缚哈密顿量可写为

$$\hat{H}_{\mathrm{M}} = \sum_{\substack{m,n \\ \mathbf{R}',\mathbf{R}}} h^{mn}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}\ \hat{c}^{\dagger}_{m\mathbf{R}'}\hat{c}_{n\mathbf{R}}, \tag{19}$$

其中$h^{mn}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}$ 是由Wannier90得到的矩阵元。哈密顿量参数使一个有限但延展的系统在最高占据分子轨道（最高占据分子轨道）与最低未占据分子轨道（最低未占据分子轨道）之间产生1.68电子伏特的能隙。我们对物质哈密顿量（19）进行对角化，以获得本征轨道。随后将该系统初始化为平衡态，费米能以下的轨道被填充，能隙以上的轨道为空。单粒子密度矩阵依照式（18），采用具有自适应时间步长的Adams-Moulton预测-校正法随时间传播，在

SUNDIALS 软件包 [99]。

B. 纳入电荷平衡

我们现在说明式（1）中光与物质相互作用的性质。该纳米结构总体上呈电荷中性，负的电子电荷由正的核电荷所平衡。然而，最大局域Wannier函数基仅由电子轨道组成，这些轨道是在固定原子核的假设下由电子结构问题得到的。因此，核对电荷中性的贡献并未在最大局域Wannier函数中显式表示

描述。为在算符层面实现电荷中性并确保动力学与原点无关，我们从式（12）中减去与初始单粒子约化密度矩阵 [式（16）]对应的参考电子密度。此减法在式（20）中实现，它从场耦合中去除了静态背景电荷，使相互作用仅取决于相对于中性参考态的电荷涨落。所得动力学在坐标原点平移下保持不变，这一点已在补充材料中明确验证（图 S2）。

随后，可直接使用沿偏振方向的修正最大局域Wannier函数基底 $\{|\alpha_x\mathbf{R}\rangle\}$，将式（12）中的电荷中性多极光-物质相互作用哈密顿量写为

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{LM}} = \quad & |e|\int_0^1 du \sum_i \sum_{\substack{\alpha_x,\beta_x \\ \mathbf{R}_1,\mathbf{R}_1'}} \sum_{\substack{\alpha_y,\alpha_z \\ \mathbf{R}_2,\mathbf{R}_3}} \Big((R_{1x}'+x_\beta) E_{ix}\big[u(R_{1x}'+x_\beta),t\big] \langle \beta_x \mathbf{R}_1' | \alpha_y \mathbf{R}_2\rangle E_{iy}\big[u(R_{2y}+y_\alpha),t\big] \\ & \times \langle \alpha_y \mathbf{R}_2 | \alpha_z \mathbf{R}_3\rangle E_{iz}\big[u(R_{3z}+z_\alpha),t\big] \langle \alpha_z \mathbf{R}_3 | \alpha_x \mathbf{R}_1\rangle \Big) \Big[\hat{c}^\dagger_{\beta_x \mathbf{R}_1'} \hat{c}_{\alpha_x \mathbf{R}_1} - \rho_{\beta_x \mathbf{R}_1', \alpha_x \mathbf{R}_1}(0) \delta_{\beta_x,\alpha_x} \delta_{\mathbf{R}_1',\mathbf{R}_1} \Big]. \end{aligned} \tag{20}$$

在全文中，我们在模拟中均采用式（20）。在偶极近似下，式（20）化简为

$$H_{\mathrm{LM}}^{\mathrm{dipole}} = |e| \sum_{\alpha_x \mathbf{R}} (R_x + x_\alpha) E(0,t) \Big[\hat{c}^\dagger_{\alpha_x \mathbf{R}} \hat{c}_{\alpha_x \mathbf{R}} - \rho_{\alpha_x \mathbf{R}, \alpha_x \mathbf{R}}(0) \Big]. \tag{21}$$

C. 数值细节

在局域Wannier基中，当忽略晶胞间相互作用时（如第 II B 节所述），每个由晶格矢量 $\mathbf{R}$ 标记的晶胞对应的相互作用哈密顿量呈分块对角结构。

对于每个晶胞有 2 个最大局域Wannier函数的最简情形，可直接计算式 (20)。对于每个晶胞有多于 2 个最大局域Wannier函数的情形，可使用高斯–勒让德求积 [100, 101]对式 (20) 中关于 u的积分进行数值计算。将积分域 $u \in [0,1]$ [102]映射后，相互作用哈密顿量式 (20) 可化简为

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{LM}}^{\mathrm{GQ}} \approx \quad & |e| \sum_{k=1}^{N_q} \sum_i \sum_{\substack{\alpha_x,\beta_x \\ \mathbf{R}_1,\mathbf{R}_1'}} \sum_{\substack{\alpha_y,\alpha_z \\ \mathbf{R}_2,\mathbf{R}_3}} w_k \Big((R_{1x}'+x_\beta) E_{ix}\big[u_k(R_{1x}'+x_\beta),t\big] \langle \beta_x \mathbf{R}_1' | \alpha_y \mathbf{R}_2\rangle E_{iy}\big[u_k(R_{2y}+y_\alpha),t\big] \\ & \times \langle \alpha_y \mathbf{R}_2 | \alpha_z \mathbf{R}_3\rangle E_{iz}\big[u_k(R_{3z}+z_\alpha),t\big] \langle \alpha_z \mathbf{R}_3 | \alpha_x \mathbf{R}_1\rangle \Big) \Big[\hat{c}^\dagger_{\beta_x \mathbf{R}_1'} \hat{c}_{\alpha_x \mathbf{R}_1} - \rho_{\beta_x \mathbf{R}_1', \alpha_x \mathbf{R}_1}(0) \delta_{\beta_x,\alpha_x} \delta_{\mathbf{R}_1',\mathbf{R}_1} \Big], \end{aligned} \tag{22}$$

其中 u_k 和 w_k 分别为求积节点与权重，而N_q 是控制数值精度的求积点数目。节点 u_k 由勒让德多项式 $P_{N_q}(u)$ 的根给出，相应权重 w_k 则根据参考文献 [102]中给出的标准表达式计算。该求积的引入仅是为了数值上的便利，并不改变理论的形式结构。

为了探究偶极近似的极限，我们希望在链的总长度与入射波长 λ或受照面积相当的参数范围内进行计算。挑战在于，这需要目前尚无法实现的计算。例如，对于 $\hbar\omega = 1.68$ 电子伏特的共振激发（对应于波长 $\lambda = 738$ nm），我们需要约 3200 个晶

胞，从而得到维度为 6400×6400、晶胞长度为 $a=2.496$ Å的哈密顿量。因此，为了进入所关注的参数范围，我们人为地将位置矩阵元（$R_\xi+\xi_\alpha$）按因子 $\gamma>1$进行缩放。相应地，场振幅除以同一因子 $E_0\to E_0/\gamma$，以确保哈密顿量 [式 21]中光-物质相互作用项的偶极分量保持不变。

我们通过分析平均能量$\langle \hat{H}(t)\rangle = \mathrm{Tr}\big[\hat{H}(t)\,\hat{\rho}(t)\big]$，以及沿激光极化方向的光致极化 $\langle \hat{P}(t)\rangle = \mathrm{Tr}\big[\hat{x}\,\hat{\rho}(t)\big]$，来刻画光-物质相互作用所引起的动力学。我们还监测轨道占据，即能量基底中单粒子密度矩阵的布居数$\rho_{\epsilon\epsilon}$。为比较多极 PZW 与 EDA哈密顿量产生的动力学，我们计算系统从激光场吸收的能量差 $\Delta\langle \hat{H}\rangle = \big(\langle \hat{H}(t_\mathrm{f})\rangle - \langle \hat{H}(t_0)\rangle\big)$，其中 t_0 和 t_f分别表示激光脉冲前后的时间。最终时刻选在脉冲结束很久之后，此时哈密顿量中的光-物质项为零。

为量化偶极近似和低阶多极修正的性能，我们还计算了由近似项和完整多极光-物质相互作用项产生的极化之间的保真度。该保真度的计算公式为

$$F(f(t),g(t)) = \frac{\left|\int_0^T f^*(t)g(t)dt\right|}{||f||\;||g||}, \tag{23}$$

其中，T是总持续时间，$||f|| = \sqrt{\int_0^T |f(t)|^2 dt}$是归一化常数 [103]。该量的取值介于 0 和 1 之间，用于量化两个随时间变化的函数在时间区间 T内的重叠程度，从而衡量偶极近似下得到的极化与多极 PZW 解的吻合程度。

D. 所考虑的光-物质相互作用情形

1. *Non-uniform illumination*

为考察偶极近似在描述非均匀电场分布方面的局限性，我们考虑一条部分受到照射的链，如图 1(a) 所示。该链受到沿 z 方向传播、极化方向与链的方向一致（沿 x）的高斯光束照射。该激光束产生的电场为

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(x,y,z,t) \quad &= \mathrm{Re}\Bigg\{E_0\exp\left[-\frac{((t-t_0)-z/c)^2}{\sigma^2}\right]\\ &\exp\left[-\frac{x^2+y^2}{w(z)^2}\right]\exp\big[i(kz-\omega t)\big]\mathbf{e}_x\Bigg\}\end{aligned} \tag{24}$$

其中，ω 是激光的中心频率，E_0 是其振幅，σ 是激光包络的时间宽度，t_0 是时间包络的中心，$w(z)$ 是光束半径，c 是光速，而 $\mathbf{e}_x$ 是偏振单位矢量[104]。量 $k=2\pi/\lambda$ 是波矢的大小，其中 λ 是波长，$\omega=kc$。

链位于 xy 平面内，其中 $z=0$，且沿 z 方向没有偶极矩阵元。因此，式（24）可简化为

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(x,y,z=0,t) = \quad &E_0\exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}\right]\exp\left[-\frac{x^2+y^2}{s^2}\right]\\ &\cos\big(\omega(t-t_0)\big)\mathbf{e}_x,\end{aligned} \tag{25}$$

其中，$s=w(0)$ 是光束在 $z=0$ 处的光斑尺寸。方便的是，该场可写成求和 [式（9）] 中的单项，其中 $E_x(x)=\exp[-x^2/s^2]$与时间无关，$E_y(y)=\exp[-y^2/s^2]$，且不依赖于 $zE(t)=E_0\exp\big[-(t-t_0)^2/\sigma^2\big]\cos\big(\omega(t-t_0)\big)$。

模拟中使用的高斯光束参数如下。中心频率设定为与材料的带隙相匹配，即 $\hbar\omega=1.68$ 电子伏特，对应波长为 $\lambda=738$ 纳米。脉冲的时间宽度为 $\sigma=20$ 飞秒，中心位于 $t_0=80$飞秒处。在第 IVA 节所示的计算中，光斑尺寸保持恒定，为 $s=800$ 纳米，大于衍射极限 [104]。元胞的缩放参数设为 $\gamma=10$，因此由 N 个格点组成的链长为 $L=N\gamma a$。

2. *Pushing the long-wavelength limit*

为探究长波长条件的适用极限，我们考虑图 1(b) 所示的广义情形：一维链相对于电场的传播方向倾斜，角度为 θ。在这种情况下，高斯脉冲沿 y 方向传播，极化方向沿 x 轴，链则位于 xy 平面内（$z=0$）。因此，电场可表示为

$$\mathbf{E}(x,y,z=0,t) = E_0\exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}\right]\cos\big(ky-\omega(t-t_0)\big)\mathbf{e}_x, \tag{26}$$

与第 III D 1 节中的情况一样，它可以用求和式 (9) 中的单项表示。除了改变链的方向以及电场相对于第 III D 1 节中的传播方向外，还移除了电场的空间包络，这对应于光斑尺寸远大于系统尺寸的情况。其他所有参数均与第 III D 1 节中的相同。

3. *Beyond-dipole effects with a realistic electric field*

最后，如图 1(c)所示，我们考虑一个真实电场问题：用激光照射蝴蝶结形金属结构

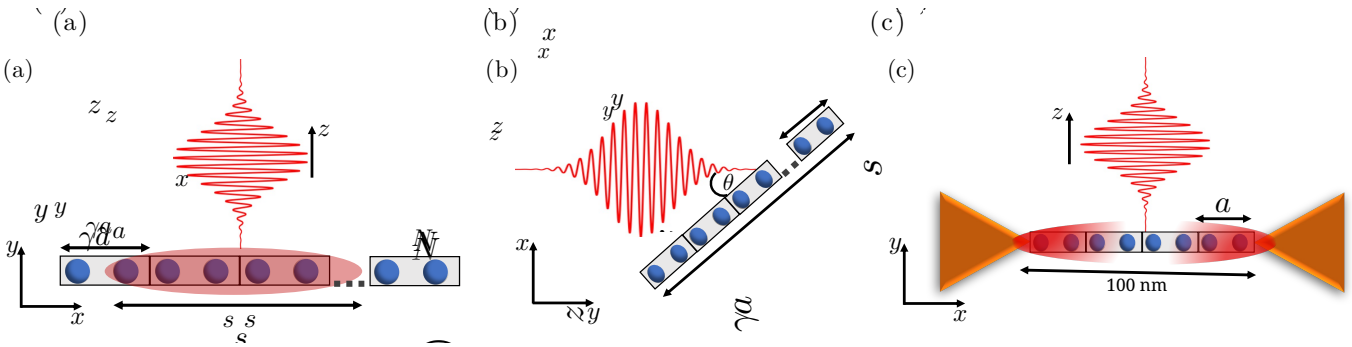

图1. 本文所考虑的三种光-物质相互作用情形示意图。一维链：(a) 由高斯（空间和时间）光束照射，该光束的传播方向垂直于链，且光斑尺寸 s小于链长 $L = N\gamma a$；(b) 相对于高斯（时间）脉冲的 y 传播方向倾斜一个角度 θ，脉冲沿 x 轴偏振；(c) 放置在蝴蝶结形金属-介电质-金属结区的 100 nm 间隙中，并由传播方向垂直于链的高斯（时间）脉冲照射。

结区，并使用高斯激光脉冲。蝴蝶结天线的几何结构因能在纳米尺度间隙中产生强烈增强且空间分布不均匀的局域电磁场而广为人知 [105, 106]。为获得电场，我们使用时域有限差分法（FDTD），在 Yee网格上进行空间离散化[107]，并利用 MEEP（MIT 电磁方程传播）软件包进行麦克斯韦方程组的数值求解 [108]。电磁场模拟的具体设置如下：我们考虑一个波长为 $\lambda = 738$ nm、具有时间宽度为 ~ 20.8 fs 的高斯包络的平面波，使其与蝴蝶结形金属－电介质－金属纳米结相互作用。激光脉冲沿 z 方向传播，并沿结区的 x方向线性偏振。网格分辨率设为每 μm 100 个网格点，并采用时间步长 $\Delta t = S\Delta x/c$，其中 Δx 为网格点间距，c为光速，而 $S = 0.3$ 为时域有限差分模拟中用于保证数值稳定性的库朗因子。

蝴蝶结天线由两个完全导电且完全相同的金属三棱柱组成，二者以尖端相对的方式对称排列，间隙为 $w = 100$ nm。该结构的主轴穿过棱柱尖端，垂直镜面则平分结区中心。每个棱柱在xy平面上由三个顶点定义：一个尖端位于（$\pm w/2$，0），另外两个底边顶点沿y方向延伸至仿真区域的整个宽度，形成等腰三角形。棱柱沿z方向拉伸至高度 3 μm，对应于结构在仿真中的物理厚度。计算单元为边长 3 μm 的立方体，四周设有厚度为 1.5 μm 的完美匹配层（PML） [109]，用于吸收出射辐射，并防止仿真单元边界引起非物理反射。棱柱之间的介电区域被建模为相对介电常数为 $\varepsilon_r = 1$ 的均匀介质，对应于真空。在这种情况下，由于金属尖端的增强作用，间隙中会产生高度不均匀的场，这凸显了金属-介电质界面处超越偶极效应的重要性。

与第 III D 1 节至第 III D 2 节不同，晶格常数未进行缩放（$\gamma = 1$）。链由 $N = 400$ 个元胞组成，链长为 $L = Na \sim 100$ nm。利用三次样条插值，将从仿真网格中获得的电场空间分布 $E(x,\ t)$ 插值到元胞格点的位置。我们比较由完整的 PZW 哈密顿量（式（20））及其偶极近似 [（式（21）]）产生的动力学，以及低阶多极修正（最高至八极项）所产生的动力学。展开以原点为基准，因此偶极项及其低阶修正均在结区中心计算。

IV. 结果

A. 非均匀照明

首先，我们考虑如图 1(a) 所示的部分受光照链，考察偶极近似在描述非均匀电场分布方面的局限性。此类模拟的结果见图 2。链的总长度 $L = 1000$ nm大于光斑尺寸 $s = 800$ nm，对应于 $L/s = 1.25$。我们通过吸收的总能量 $\Delta\langle\hat{H}\rangle$，监测共振光激发所引发的光诱导动力学。激光的时间分布见图 2(a)。我们在图 2(b) 中证明，偶极近似高估了系统吸收的能量。这是意料之中的，因为高斯光束被假定具有均匀的空间强度，而实际上，链的边缘所受到的照射比链的中部弱。图 2(c) 所示沿链轴的光诱导极化，在考虑光的空间结构时，其振幅小于偶极近似下的振幅。因此，通过图 2，我们

证明，当材料仅部分受到照射时，偶极近似并不准确。

为证明所提出的方案继承了偶极近似下长度规范在希尔伯特空间维度方面理想的收敛特性，我们明确验证了结果相对于 Wannier 轨道数量的收敛性。具体而言，对于第 III D 1 节所述的一维链的非均匀照明情形（见补充材料中的图 S3），我们比较了每个晶胞含有两个和六个最大局域Wannier函数的模型所得到的激光诱导动力学，发现结果完全相同。这与速度规范下的计算形成对比：后者通常需要大量能带才能得到收敛结果 [56, 110]。

为进一步刻画偶极近似的这一局限性，我们研究了系统尺寸各异的链的光诱导动力学 L ，同时保持光斑尺寸 s不变。我们还研究了低阶多极项（最高至 32 极）是否足以修正动力学（具体形式见补充材料）。如补充材料第 IV 节所示，对于这一激光场，由于光束中心周围的对称性，四极项及其他偶数阶项均消失。图 3(a) 显示了光激发后的净吸收能量，(b) 图显示了总时长为 $T = 400$ 飞秒期间，偶极及高阶近似相对于完整多极 PZW 哈密顿量的极化保真度 [式 (23)] 。

对于$L < \frac{1}{2}s$，近似结果预测吸收相同，并表明极化保真度大于92%。当系统尺寸 L与光斑尺寸 s相当时，偶极近似的局限性变得明显。对于 $L > s$，偶极近似开始显著高估能量的净吸收（图3a），并对动力学给出不准确的描述（图3b）。加入高阶修正项后，对于较大的 L/s值，可以恢复正确的能量吸收和动力学。

图4显示了200飞秒时的轨道布居，即在高斯光束共振光激发之后很久。图4(a)关注与图 2中相同的系统。偶极近似定性地捕捉了激发轮廓，布居数峰在带隙附近以$\hbar\omega$ 和 $2\hbar\omega$ 间隔分布，但高估了布居转移量。在图4(b)中，我们绘制了

多极PZW与有限阶近似之间的布居数差异，作为 L/s 的函数，针对能量略高于HOMO-LUMO能隙的两个轨道。未显示HOMO和HOMO-1的布居数差异，因为它们分别与LUMO和LUMO+1的布居数差异互为镜像。与图3的结果一致，在 $L \approx s/2$ 之前，布居数差异都很小；更高阶修正通常能提高偶极近似的准确性。

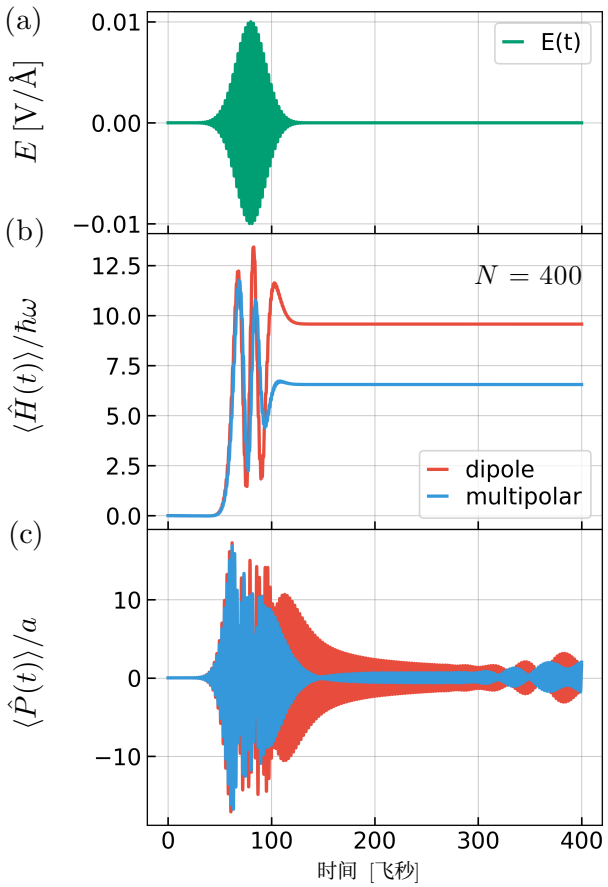

图 2. 在图 1(a) 所示的几何构型中，用高斯光束 [式 (25)] 照射一条长度为 μ 米的一维链，光斑尺寸为 s 0.8 μ 米时的共振激发。(a) 激光场 $E(t)$ 的时间轮廓。(b) 含有 $N = 400$ 个晶胞的链的平均能量，以及 (c) 极化；将多极PZW（蓝色）哈密顿量产生的真实动力学与偶极近似哈密顿量（红色）进行比较。

B. 电偶极近似的有效性

电偶极近似假设存在空间均匀场。因此，预计当（i）样品受到均匀且同时的照射，（ii）光波长 λ远大于样品尺寸（长波极限） [2]时，该近似成立。在上一节中，我们探讨了条件（i）不满足时电偶极近似为何失效。本节则确保条件（i）成立，并考察电偶极近似在条件（ii）下的有效性。

然而，违反条件（ii）并不一定会使偶极处理失效。例如，对于周期性固体，只要波长 λ 相对于晶胞长度 a 足够长（即 $\lambda \gg a$），电偶极近似便成立，而无需相对于材料尺寸 [8, 9, 57]足够长。这里我们表明，对于纳米材料，只要 λ显著大于材料沿光传播方向的尺寸，电偶极近似便成立。至关重要的是，另外两个维度可以任意大，而不会影响——

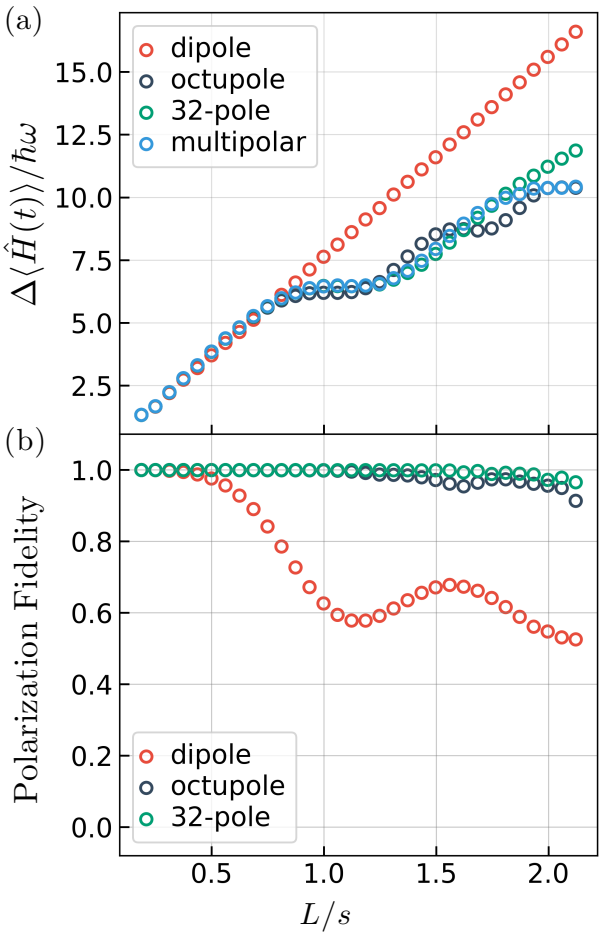

图3. (a) 光激发后吸收的净能量 $\Delta\langle\hat{H}\rangle$，以及 (b) 极化保真度 [式 (23)]，随链长 L 变化的情况；光斑尺寸 s 固定，几何结构如图 1(a) 所示。多极结果以蓝色表示，偶极以红色表示，八极以黑色表示，32极以绿色表示。模拟参数与图 2 相同，但 N 可在 80 至 700 个晶胞之间变化。

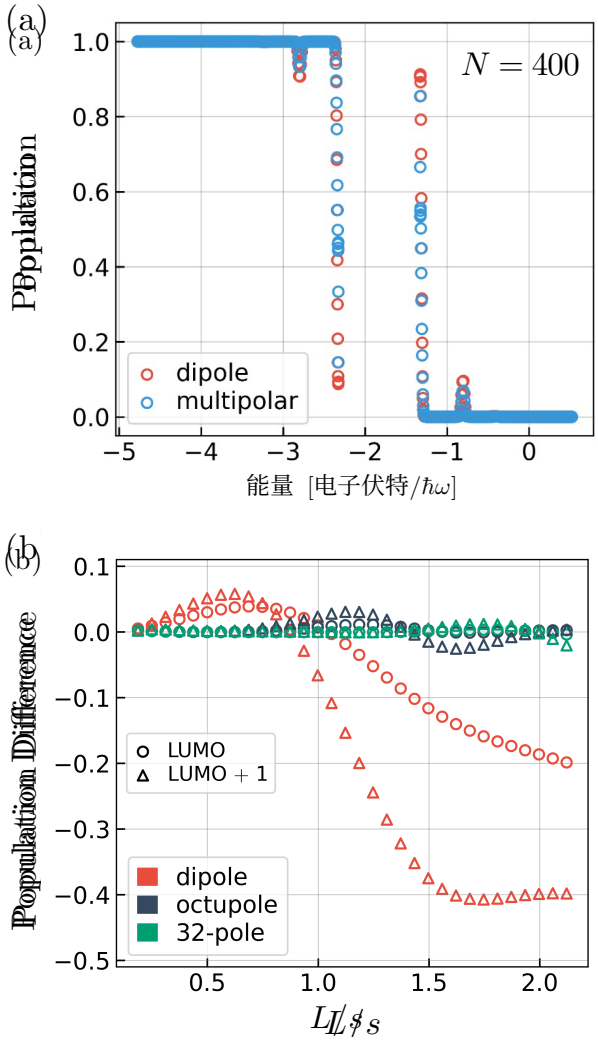

图4. 在图 1(a)所示的几何结构中，对比 PZW多极（蓝色）与其有限阶近似在共振激发后的轨道布居。(a) 链长为 $N = 400$ 时的轨道布居。(b) HOMO-LUMO能隙附近各态的多极哈密顿量完整形式与有限阶修正之间的布居数差异随链长的变化。颜色编码和模拟参数与图3相同。

电偶极近似。

图5通过数值计算展示了这一情形。光斑尺寸 $s = 10\ \mu$m 远大于系统尺寸$L = 1\ \mu$m，因此链受到均匀照射。波长 $\lambda = 738$ nm 小于链长，但远大于链沿光传播方向的厚度（$L_z \sim a$）。在这种情况下，我们观察到，多极 PZW 哈密顿量产生的动力学与偶极近似产生的动力学完全相同。

为什么波长只需要相对于材料沿光传播方向的尺寸较长仅？ 偶极近似这一较弱的有效性条件直接源于光是横波这一事实。因此，光的波动性质导致的电场空间变化完全由相位因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 描述。需要足够小的是该相位因子的大小，才能

要使偶极近似成立，要求为$|\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}| \ll 1$。然而，$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ 项的大小仅由$\mathbf{r}$ 在$\mathbf{k}$ 上的投影决定，其变化也仅取决于沿$\mathbf{k}$方向的坐标。样品在垂直于传播方向的维度上的尺寸，并不影响偶极近似是否成立。对于由垂直光束照射的一维或二维材料，这一区别尤为重要。在这种情况下，正如我们的分析所示，无论材料尺寸多大，电偶极近似都准确。我们在第 IV A 节中利用了这一点，以单独考察非均匀照明的影响。

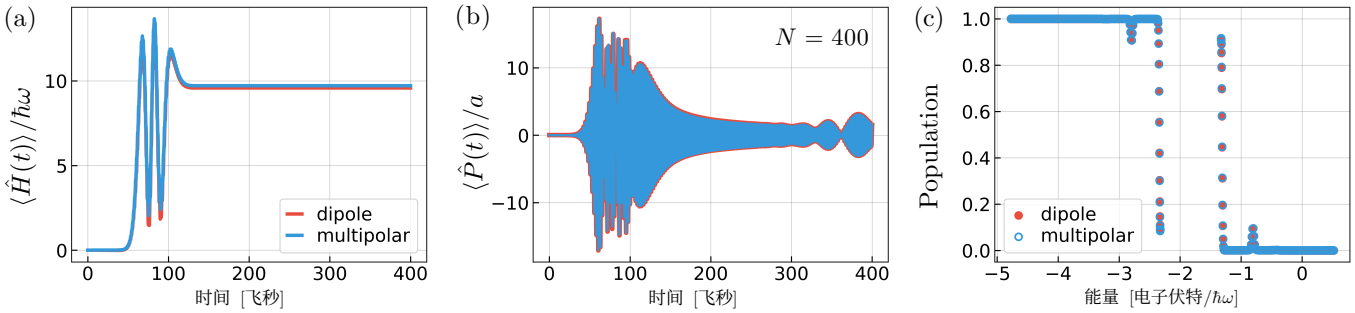

图5. 比较由多极PZW（蓝色）哈密顿量产生的动力学与采用偶极近似（红色）得到的动力学，展示了含有 $N = 400$ 个晶胞的链的平均能量（a）、极化（b）和布居数（c）。模拟参数与图 2 中相同，唯一区别是 $s = 10$ μ米。

C. 推进长波极限

因此，要凸显低维系统中超出长波极限的效应，就需要使其相对于电场的传播方向倾斜一个角度 θ。图6展示了将我们的一维链倾斜角度 $\theta = \pi/6$后的结果，如图1(b)所示。图6 (a)和(b)分别展示了共振激发期间吸收的总能量和极化保真度，它们是材料沿光传播方向的线性尺寸（L_y）相对于波长（λ）的函数。当电场在系统内发生变化、从而违反长波长条件时，偶极近似便会变得不准确。

更具体地说，计算结果表明，当沿传播方向的系统尺寸 L_y 为 $\sim$ 30% 的波长时，电偶极近似能够在早期阶段较为合理地捕捉光诱导动力学。为清楚地说明这一点，图6(b)展示了在三个不同时间区间内计算得到的极化。具体而言，结果表明，早期阶段的极化动力学（橙色）能够被极好地捕捉，直到 L_y/λ为 $\sim$ 30%。还值得注意的是，极化保真度不会随 L_y/λ 单调下降。保真度的衰减似乎受到周期为 1 的振荡调制。通过比较偶极情形和多极情形下的诱导极化，我们得出结论：随着接近 $L_y \sim \lambda$，多极情形下的极化相对于偶极情形逐渐发生相位偏移。对于$\lambda < L_y < 1.5\lambda$，由于振荡幅度更加接近，偶极极化与多极极化之间的重叠增大，但随后又因多极极化的幅度减小而再次降低。我们指出，在实验条件下，可能很难在激光脉冲结束很久之后仍保持相干动力学。相反，不可避免的退相干将迅速阻尼极化振荡，使得在 $T = 120$ 飞秒内计算的保真度最具实验相关性。因此，我们预计，在假设已考虑退相干效应的情况下，偶极近似能够对激光诱导动力学提供极佳的描述，直至 L_y/λ 为 $\sim$ 30%，前提是退相干效应能够阻尼极化振荡。

接下来，我们展示由极化加速度 $\mathcal{F}\{\langle \ddot{P}(t) \rangle\}|^2 = |-\omega^2 P(\omega)|^2$ 的傅里叶变换得到的功率谱（图7），以证明我们的方法能够预测超越电偶极近似的谐波产生。如图 7(a) 所示，两种方法得到的第一和第三谐波峰相当。相比之下，图 7(c) 清楚表明，多极动力学捕捉到了显著的二次谐波峰，而电偶极近似中不存在该峰。这是因为在电偶极近似下，反演对称系统（如我们的系统）中禁止出现偶次谐波。然而，实际上，由于电场存在空间变化，反演对称性会被有效打破，这一效应可由多极框架自然捕捉。此外，如图 7(b) 所示，偶极近似会强烈抑制 $\omega \approx 0$ 附近的低频响应。相比之下，多极动力学呈现出显著的低频峰，反映了相邻光学频率分量之间差频产生的出现。这些低频分量源于相干的带内电子运动，对应于共振光激发后太赫兹辐射的发射。

这些发现与先前研究的结论相呼应：光学近场产生的空间结构化场[82, 85]，或在强场发射中纳入非偶极高阶修正 [69, 77]，均可恢复偶极近似中缺失的偶次谐波产生。我们强调，我们的方法能够捕捉弱强度远场光中的这些超越偶极近似的现象，且计算效率高，所需成本与偶极计算相当。

我们还注意到，关于电偶极近似在扩展系统中的有效性，仍存在一个尚待解决的问题。对于本文研究的有限纳米和微米尺度结构，相关长度尺度是系统总尺寸 L，而长波极限要求 $L \ll \lambda$。相比之下，在由布洛赫定理描述的周期性材料中，元胞尺寸 a会成为材料的相关长度尺度 [8, 9, 57]，，从而使偶极近似

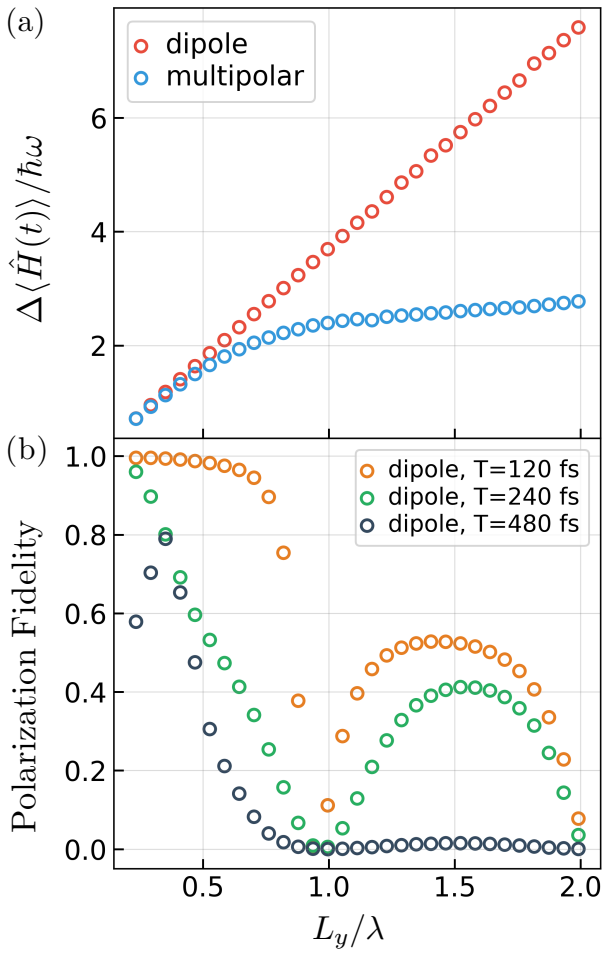

图6. 链倾斜 $\theta = \pi/6$ （图1b）时，链长变化且 N 在80至680个晶胞之间变化的平均能量（a）和极化保真度（b）。x轴基于沿极化方向的系统尺寸（L_y）。脉冲光斑尺寸 s 取为无限大，以确保空间照明均匀。其他模拟参数与图3相同。

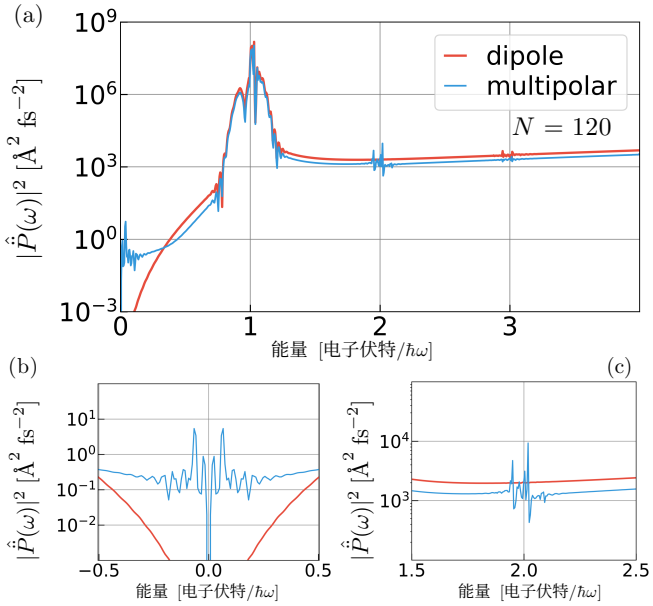

图7. $N = 120$ 个元胞的极化加速度功率谱，对应于 $L_y = 260$ 纳米，其他模拟参数与图6相同。面板（a）显示完整频谱，而（b）和（c）分别放大显示零频率峰和二次谐波峰。

在块体固体中继续有效。在我们的模拟中，这意味着随着图 6 中 L_y 的增大，偶极近似最终应收敛到精确结果，这表明系统正从有限尺寸扩展系统过渡到周期性块体区域。然而，要达到这一渐近区域，仍超出了我们当前的计算能力。

D. 真实电场下的超越偶极效应

前几节所述计算采用了理想化模型来描述电场，其空间和时间分量由解析形式给出 [方程（25）和（26）]。此处，我们考虑一种更贴近实际的电场，该电场来自对照射蝴蝶结结区的脉冲进行的电动力学模拟，如第三节 D 3 和图 1(c) 所述。我们强调，这种装置常用于表征激光驱动的拍赫兹电子学 [47, 106, 111, 112]。通常，这类基于结的装置会使电场呈现出一种空间结构，与光在真空中的传播有显著差异。这是因为尖锐的金属尖端会显著扭曲入射光。此处，我们探讨这种额外的电场空间结构对普遍采用的偶极近似性能的影响。

图 8(a) 清楚地显示了蝴蝶结结区尖锐尖端附近电场的增强 E/E_0，其中 $E_0 = 0.1\,\mathrm{V/\mathring{A}}$ 是来自光源的入射场强，E 是 $t_0 = 80$飞秒时的场振幅。模拟参数详见第三节 D。图 8(b) 比较了偶极近似（红色）给出的时间 t_0 电场，以及其低阶多极修正与完整空间分布（蓝色）。由于结区中心附近的电场几乎对称，因此通常将此处用作电偶极近似中的展开点。低阶修正无法再现完整电场中的空间非均匀性。在该展开点，一阶导数为零。因此，采用四极修正 [图 8(c-d)] 得到的能量和布居动力学，与仅采用偶极近似得到的结果基本相同。八极修正能够捕捉展开点附近电场的特征，但仍无法准确再现动力学。图 8(c) 和 (d) 表明，与有限阶近似相比，多极描述下的最终能量更高，布居峰值也更强，这说明有限阶近似严重低估了激发强度。

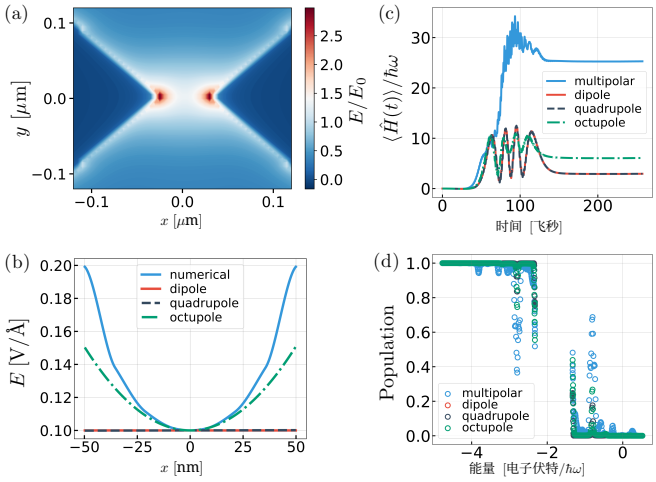

图 8. 位于蝴蝶结形金属-介电质-金属结间隙中的一维链，在垂直入射的高斯（时间）脉冲照射下的动力学。(a) $z = 0$ 截面图显示了时间 $t_0 = 80$ 飞秒时电场的大小，并展示了尖锐金属边缘带来的增强效果。(b) 一维链上的电场振幅（$y = 2.5$, $z = 0, t = t_0$）以蓝色显示，同时展示了其采用截至给定有限阶多极项的近似。(c) 随时间变化的平均能量，以及 (d) 脉冲结束后的激发态布居数。这条长 100 nm 的链包含 $N = 400$ 个晶胞。

阶近似，表明它们严重低估了激发强度。

在总结之前，我们希望强调有限阶展开的一个关键局限：偶极及其修正项对泰勒级数中所选的展开点十分敏感。图9 (a) 展示了离中心点处偶极近似（红色）及其有限阶多极修正的电场分布，以及真实电场的完整空间分布（蓝色）。图9 (b) 和 (c) 展示了展开点处由此产生的能量和布居动力学，与图8有很大不同。正如这个例子所示，选择不同的展开点会大幅改变近似电场分布，进而导致明显不一致的动力学预测。相比之下，完整的多极哈密顿量避免了有限阶展开的数值问题，且无需显著增加相对于偶极近似的计算成本，便能给出正确的光诱导动力学。

V. 结论

我们建立了一个通用的光与物质相互作用理论框架，使其适用于超越偶极近似的情形，可用于与任意电场相互作用的纳米与微米尺度材料，且不受有限多极阶截断的限制。完整的多极PZW相互作用哈密顿量以修正的最大局域Wannier函数基组表示，该基组可对角化位置算符，从而便于计算。该框架为模拟扩展系统中的量子动力学提供了一种计算高效的方法，适用于这些系统与具有任意空间结构的电场相互作用的情形。

我们运用这一新开发的框架，刻画了普遍采用的偶极近似的适用极限。通过分别考察照明不均匀性与长波极限失效所产生的影响，我们量化了二者各自的适用范围。当材料的相关线性尺寸达到光波长 λ 的 $\sim 30\%$ 时，长波极限便会失效。对于低维材料的研究至关重要的是，我们发现，只要光沿垂直于低维材料的方向传播，即使系统在受限维度上的尺寸远大于光的波长，对于均匀照明的一维和二维材料，偶极近似仍然准确。独立于长波极限，若系统受到的照明不均匀，偶极近似也会失效。以高斯光束为例，当材料尺寸与光斑尺寸相当时，这种失效便会显现。加入有限阶修正项，可以恢复平滑变化的高斯场中的正确动力学，但对于高度非均匀的金属-分子结情形则完全失效，且结果对展开点敏感。我们还观察到由对称性决定的超越偶极效应，例如具有反演对称性的系统与空间结构化光相互作用时，会产生偶次谐波和零频峰。

总之，我们新开发的超越偶极近似的光与物质相互作用形式体系，能够以与标准偶极计算相同的计算成本，纳入电场的完整空间结构，从而计算纳米尺度和微观尺度扩展系统中的光诱导动力学，包括具有复杂空间结构的电场，例如异质结中的电场。这种高效性为在纳米器件、量子材料和界面中，对空间结构化的光与物质动力学进行精确的第一性原理模拟铺平了道路。

致谢

本研究基于美国国家科学基金会在资助号 CHE-2416048 下支持的工作。

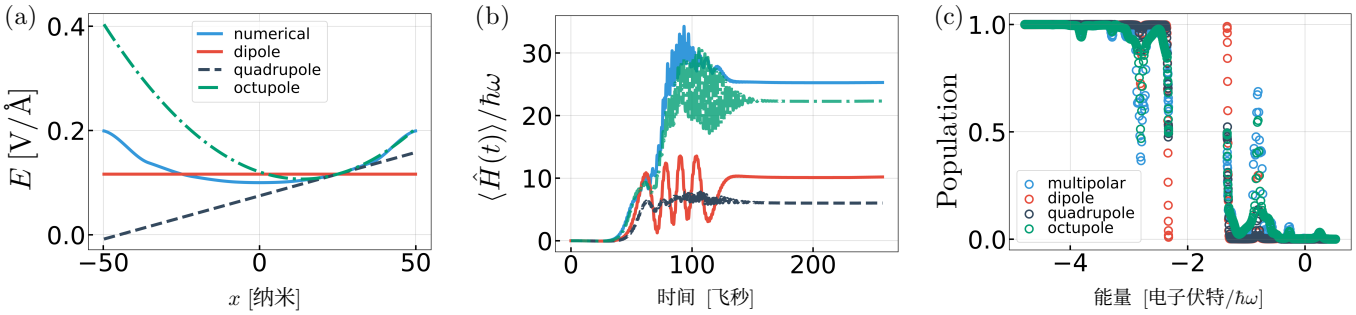

图9. (a) 一维链在偏离中心的展开点（$x = 25$ 纳米）处的电场振幅。(b) 随时间变化的平均能量，以及 (c) 脉冲结束后 $N = 400$ 个晶胞的激发态布居数。

[1] L. Mandel 和 E. Wolf，*Optical Coherence and Quantum Optics* 1995 （剑桥大学出版社，）。[2] C. Cohen-Tannoudji、J. Dupont-Roc 和 G. Grynberg，*Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics* 1997 （Wiley，）。

[3] T. Brabec 和 F. Krausz，强场少周期激光场：非线性光学的前沿，《现代物理评论》**72**，545（2000）。[4] W. E. Moerner，物理学、化学和生物物理学中的单分子光谱学十二年，《物理化学杂志B》**106**，910（2002）。[5] M. Cho，相干二维光学光谱学，《化学评论》**108**，1331（2008）。[6] H. Haug 和 A.-P. Jauho，编，*Quantum Kinetics inTransport and Optics of Semiconductors*，SpringerLink（Springer-Verlag Berlin Heidelberg，2008）。[7] F. Krausz 和 M. Ivanov，阿秒物理学，《现代物理评论》**81**，163（2009）。[8] S. Mukamel，*Principles of nonlinear optical spec-troscopy*，牛津光学与成像科学丛书第6卷（牛津大学出版社，2009）。[9] P. Y. Yu 和 M. Cardona，*Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*（Springer Berlin Heidelberg，2010）。[10] P. W. Milonni 和 J. H. Eberly，*Laser Physics*（Wiley，2010）。[11] M. Shapiro，*Quantum Control of Molecular Processes*，第2版，P. Brumer 编（John Wiley & Sons，Incorporated，2012）。[12] D. P. Craig，*Molecular Quantum Electrodynamics*，T. Thirunamachandran 编，多佛化学丛书（Dover Publications，2012）。[13] S. Y. Kruchinin、F. Krausz 和 V. S. Yakovlev，综述：周期系统中的强场现象，《现代物理评论》**90**，021002（2018）。[14] S. Ghimire 和 D. A. Reis，固体中的高次谐波产生，《自然·物理》**15**，10（2018）。[15] P. Dombi、Z. P´apa、J. Vogelsang、S. V. Yalunin、M. Sivis、G. Herink、S. Sch¨afer、P. Groß、C. Ropers 和 C. Lienau，强场纳米光学，《现代物理评论》**92**，025003（2020）。[16] A. de la Torre、D. M. Kennes、M. Claassen、S. Gerber、J. W. McIver 和 M. A. Sentef，综述：量子材料中通往超快控制的非热路径，《现代物理评论》**93**, 041002（2021年）。[17] E. Goulielmakis 和 T. Brabec，凝聚态物质中的高次谐波产生，《自然·光子学》**16**, 411（2022年）。[18] C. Heide、Y. Kobayashi、S. R. U. Haque 和 S. Ghimire，固体的超快高次谐波光谱学，《自然·物理》**20**, 1546（2024年）。[19] L. Xiao 和 Z. D. Schultz，纳米尺度光谱成像：技术与近期应用，《分析化学》**90**, 440（2017年）。[20] P. M. Kraus、M. Z¨uerch、S. K. Cushing、D. M. Neumark 和 S. R. Leone，化学动力学中超快 X 射线光谱学的变革，《自然综述：化学》**2**, 82（2018年）。[21] S. Biswas、J. Kim、X. Zhang 和 G. D. Scholes，相干二维与宽带电子光谱学，《化学评论》**122**, 4257（2022年）。[22] H. Zhang、T. Pincelli、C. Jozwiak、T. Kondo、R. Ernstorfer、T. Sato 和 S. Zhou，角分辨光电子能谱，《自然综述：方法入门》**2**, 10 1038 43586 022 00133 7 2022 . /s - - - ( )。[23] S. Kim、T.-I. Jeong、J. Park、M. F. Ciappina 和 S. Kim，超快等离激元学的最新进展：从强场物理学到超高精度光谱学，《纳米光子学》**11**, 2393（2022年）。[24] A. Zong、B. R. Nebgen、S.-C. Lin、J. A. Spies 和 M. Zuerch，研究量子材料的新兴超快技术，《自然综述：材料》**8**, 224（2023年）。[25]F. Boschini、M. Zonno 和 A. Damascelli，量子材料的时间分辨 ARPES 研究，《现代物理评论》**96**, 015003（2024年）。[26] I. Franco、M. Shapiro 和 P. Brumer，通过斯塔克位移实现分子导线中的稳健超快电流，《物理评论快报》**99**, 126802（2007年）。[27] I. Franco、M. Shapiro 和 P. Brumer，沿分子导线结区的激光诱导电流，《化学物理学杂志》**128**, 10.1063/1.2940796（2008年）。[28] S. Ghimire、A. D. DiChiara、E. Sistrunk、P. Agostini、L. F. Di Mauro 和 D. A. Reis，在块体晶体中观测到高阶谐波产生，《自然·物理》**7**, 138（2010年）。[29] M. Schultze、E. M. Bothschafter、A. Sommer、S. Holzner、W. Schweinberger、M. Fiess、M. Hofstet-

ter、R. Kienberger、V. Apalkov、V. S. Yakovlev、M. I. Stockman 和 F. Krausz，用光的电场控制电介质，《自然》493, 75（2012年）。[30] T. Higuchi、C. Heide、K. Ullmann、H. B. Weber 和 P. Hommelhoff，石墨烯中的光场驱动电流，《自然》550, 224（2017年）。[31] M. F. Ciappina、J. A. P´erez-Hern´andez、A. S. Landsman、W. A. Okell、S. Zherebtsov、B. F¨org、J. Sch¨otz、L. Seiffert、T. Fennel、T. Shaaran、T. Zimmermann、A. Chac´on、R. Guichard、A. Za¨ır、J. W. G. Tisch、J. P. Marangos、T. Witting、A. Braun、S. A. Maier、L. Roso、M. Kr¨uger、P. Hommelhoff、M. F. Kling、F. Krausz 和 M. Lewenstein，纳米尺度阿秒物理学，《物理学进展报告》80, 054401（2017年）。[32] A. J. Garz´on-Ram´ırez 和 I. Franco，界面电子斯塔克效应控制（SCELI）中的对称性破缺，《化学物理学杂志》153, 10.1063/5.0013190（2020年）。[33] D. Hui、H. Alqattan、S. Yamada、V. Pervak、K. Yabana 和 M. T. Hassan，电介质中的阿秒电子运动控制，《自然·光子学》16, 33（2021年）。[34] S. M. Cavaletto、K. M. Kowalczyk、F. O. Navarrete 和 J. Rivera-Dean，强场驱动固体的阿秒科学，《自然综述：物理》7, 38（2024年）。[35] A. L'Huillier，诺贝尔奖演讲：通往阿秒脉冲之路，《现代物理评论》96, 030503（2024年）。[36] T. Oka 和 S. Kitamura，量子材料的 Floquet工程，《凝聚态物理年度评论》10, 387（2019年）。[37] J.-Y. Shan、M. Ye、H. Chu、S. Lee、J.-G. Park、L. Balents 和 D. Hsieh，Floquet工程对光学非线性的巨大调制，《自然》600, 235（2021年）。[38] S. Zhou、C. Bao、B. Fan、F. Wang、H. Zhong、H. Zhang、P. Tang、W. Duan 和 S. Zhou，带隙以下泵浦黑磷实现的Floquet工程，《物理评论快报》131, 116401（2023年）。[39] S. Ito、M. Sch¨uler、M. Meierhofer、S. Schlauderer、J. Freudenstein、J. Reimann、D. Afanasiev、K. A. Kokh、O. E. Tereshchenko、J. G¨udde、M. A. Sentef、U. H¨ofer 和 R. Huber，Floquet–Bloch能带在亚周期时间尺度上的形成与退相干，《自然》616, 696（2023年）。[40] V. Tiwari、R. Korol 和 I. Franco，激光着装晶体中Floquet态稳健的纯光学特征，《物理评论快报》135, 10.1103/5ywx-7dbs（2025年）。[41] V. Tiwari、L. Sierra-Ossa、P. Wojcik 和 I. Franco，激光着装材料非平衡光学响应从纳米尺度到体相的转变，《物理化学快报》17, 214（2025年）。[42] D. Choi、M. Mogi、U. De Giovannini、D. Azoury、B. Lv、Y. Su、H. H¨ubener、A. Rubio 和 N. Gedik，单层石墨烯中Floquet–Bloch态的观测，《自然·物理》21, 1100（2025年）。[43] M. Merboldt、M. Sch¨uler、D. Schmitt、J. P. Bange、W. Bennecke、K. Gadge、K. Pierz、H. W. Schumacher、D. Momeni、D. Steil、S. R. Manmana、M. A. Sentef、M. Reutzel 和 S. Mathias，石墨烯中Floquet态的观测，《自然·物理》21, 1093（2025年）。[44] J. Schoetz、Z. Wang、E. Pisanty、M. Lewenstein、M. F. Kling 和 M. F. Ciappina，关于拍赫兹电子学与阿秒纳米成像的展望，《ACS Photonics》6, 3057（2019年）。[45] T. Boolakee、C. Heide、A. Garz´on-Ram´ırez、H. B. Weber、I. Franco 和 P. Hommelhoff，实电荷载流子与虚电荷载流子的光场控制，《自然》605, 251（2022年）。[46] M. T. Hassan，光波电子学：阿秒光学开关，ACS Photonics **11**，334（2024年）。[47] C. Heide、P. D. Keathley 和 M. F. Kling，拍赫兹电子学，Nature Reviews Physics **6**，648（2024年）。[48] M. Sennary、J. Shah、M. Yuan、A. Mahjoub、V. Pervak、N. V. Golubev 和 M. T. Hassan，石墨烯中的光诱导量子隧穿电流，《自然通讯》**16**，10.1038/s41467-025-59675-5（2025年）。[49] B. Feh´er、V. Hanus、W. Li、Z. P´apa、J. Budai、P. Paul、A. Szeghalmi、Z. Wang、M. F. Kling 和 P. Dombi，光场控制本征金属中的拍赫兹电流，Science Advances **11**，10.1126/sciadv.adv5406（2025年）。[50] J. W. McIver、B. Schulte、F.-U. Stein、T. Matsuyama、G. Jotzu、G. Meier 和 A. Cavalleri，石墨烯中的光诱导反常霍尔效应，《自然·物理》**16**，38 2019( )。[51] Z. Zhang、F. Y. Gao、J. B. Curtis、Z.-J. Liu、Y.-C. Chien、A. von Hoegen、M. T. Wong、T. Kurihara、T. Suemoto、P. Narang、E. Baldini 和 K. A. Nelson，太赫兹场诱导反铁磁体中两种磁振子模式的非线性耦合，《自然·物理》**20**，801（2024年）。[52] A. J. Uzan-Narovlansky、L. Faeyrman、G. G. Brown、S. Shames、V. Narovlansky、J. Xiao、T. Arusi-Parpar、O. Kneller、B. D. Bruner、O. Smirnova、R. E. F. Silva、B. Yan、A. Jim´enez-Gal´an、M. Ivanov 和 N. Dudovich，观测到激光驱动晶体中的带间贝里相位，《自然》**626**，66（2024年）。[53] S. Beaulieu、S. Dong、V. Christiansson、P. Werner、T. Pincelli、J. D. Ziegler、T. Taniguchi、K. Watanabe、A. Chernikov、M. Wolf、L. Rettig、R. Ernstorfer 和 M. Sch¨uler，手性光学激子跃迁中的贝里曲率特征，Science Advances**10**，10.1126/sci- adv.adk3897（2024年）。[54] Z. Zhang、Y.-C. Chien、M. T. Wong、F. Y. Gao、Z.-J. Liu、X. Ma、S. Cao、E. Baldini 和 K. A. Nelson，太赫兹激发反铁磁体中磁振子模式的参量下转换，Science Advances **11**，10.1126/sciadv.adv3757（2025年）。[55] I. Keren、T. A. Webb、S. Zhang、J. Xu、D. Sun、B. S. Y. Kim、D. Shin、S. S. Zhang、J. Zhang、G. Pereira、J. Yao、T. Okugawa、M. H. Michael、E. Vi¯nas Bostr¨om、J. H. Edgar、S. Wolf、M. Julian、R. P. Prasankumar、K. Miyagawa、K. Kanoda、G. Gu、M. Cothrine、D. Mandrus、M. Buzzi、A. Cavalleri、C. R. Dean、D. M. Kennes、A. J. Millis、Q. Li、M. A. Sentef、A. Rubio、A. N. Pasupathy 和 D. N. Basov，腔调控超导，《自然》**650**，864（2026年）。[56] M. Sch¨uler、J. A. Marks、Y. Murakami、C. Jia 和 T. P. Devereaux，第一性原理紧束缚模型中光与物质相互作用的规范不变性，物理评论B **103**，155409（2021年）。[57] V. Chernyak 和 S. Mukamel，分子电动力学与多极哈密顿量的规范不变表述，Chem. Phys. **198**，133（1995年）。[58] D. W. Lindle 和 O. Hemmers，软X射线光电子发射中的偶极近似失效，J. Electron Spectrosc. **100**，297（1999年）。[59] S. Bernadotte、A. J. Atkins 和 C. R. Jacob，X 射线光谱学中四极强度的原点无关计算，《化学物理学杂志》**137**，10 1063 1 4766359 2012 . / . ( )。[60] P. V. Demekhin，关于硬X射线光电离截面中电偶极近似的失效——

tion，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**47**, 025602 (2014). [61] N. H. List, J. Kauczor, T. Saue, H. J. A. Jensen, and P. Norman，超越电偶极近似：用于描述电磁场辐射吸收的分子响应理论的表述与实现，《化学物理学杂志》**142**, 10 1063 1 4922697 2015 . / . ( ). [62] A. V. Mohan and C. Serrat，超越电偶极近似的二阶非线性X射线响应双能级理论，《物理化学杂志A辑》**130**, 823 (2026). [63] J. Hofbrucker, A. V. Volotka, and S. Fritzsche，直接双光子电离中库珀极小值处电偶极近似的失效，《科学报告》**10**, 10.1038/s41598-020-60206-z (2020). [64] E. U. Condon，旋光能力理论，《现代物理评论》**9**, 432 (1937). [65] D. Ayuso, A. F. Ordonez, and O. Smirnova，超快手性：实现高效手性测量之路，《物理化学：化学物理》**24**, 26962 (2022). [66] M. van Horn, T. Saue, and N. H. List，通过完整的半经典光与物质相互作用探测电磁波谱中的手性，《化学物理学杂志》**156**, 10.1063/5.0077502 (2022). [67] M. Førre, J. P. Hansen, L. Kocbach, S. Selstø, and L. B. Madsen，超强高频阿秒脉冲中原子的非偶极电离动力学，《物理评论快报》**97**, 043601 (2006). [68] A. D. Bandrauk and H. Z. Lu，强激光场中的分子：超越偶极近似，《物理评论A辑》**73**, 013412 (2006). [69] R. Mishra, D. Kalita, and A. Gupta，偶极近似的失效及其对高次谐波产生的影响，《欧洲物理杂志D辑》**66**, 10.1140/epjd/e2012- 20750-0 (2012). [70] A. Ludwig, J. Maurer, B. Mayer, C. Phillips, L. Gallmann, and U. Keller，强场电离中偶极近似的失效，《物理评论快报》**113**, 243001 2014( ). [71] S. Brennecke and M. Lein, 超越电偶极近似的高阶阈上电离，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**51**, 094005 (2018). [72] S. V. B. Jensen, M. M. Lund, and L. B. Mad- sen，非偶极强场近似哈密顿量，《物理评论A辑》**101**, 043408 (2020). [73] M. Førre，红外光强场电离中的非偶极效应与光电子动量位移，《物理评论A辑》**106**, 013104 (2022). [74] S. V. B. Jensen and L. B. Madsen，传播时间与带内高次谐波产生中的非偶极贡献，《物理评论A辑》**105**, l021101 (2022). [75] M. C. Suster, J. Derlikiewicz, K. Krajewska, F. C. V´elez, and J. Z. Kami´nski，电离和高次谐波产生中的非偶极特征，《物理评论A辑》**107**, 053112 2023( ). [76] R. Della Picca, J. M. Randazzo, S. D. L´opez, M. F. Ciappina, and D. G. Arb´o，超越偶极近似的激光辅助光电离，《物理评论A辑》**107**, 053104 (2023). [77] S. V. B. Jensen, N. Tancogne-Dejean, A. Rubio, and L. B. Madsen，超越材料中光与物质相互作用的电偶极处理：体硅中的非偶极谐波产生

196902（2025年）。[78] P. J. Lestrange、F. Egidi 和 X. Li，超越电偶极近似时错误描述振子强度的后果，《化学物理学杂志》**143**，10.1063/1.4937410（2015年）。[79] L. K. Sørensen、E. Kieri、S. Srivastav、M. Lundberg 和 R. Lindh，采用高斯-埃尔米特求积实现半经典光-物质相互作用：多极展开的一种简单替代方案，《物理评论A辑》**99**，013419（2019年）。[80] E. Aurbakken、B. S. Ofstad、H. E. Kristiansen、Ø. S. Schøyen、S. Kvaal、L. K. Sørensen、R. Lindh 和 T. B. Pedersen，无需多极展开的含时电子结构理论瞬态光谱，《物理评论A辑》**109**，013109（2024年）。[81] F. P. Bonaf´e、E. I. Albar、S. T. Ohlmann、V. P. Koshel- eva、C. M. Bustamante、F. Troisi、A. Rubio 和 H. Ap- pel，完整的最小耦合麦克斯韦含时密度泛函理论：一种用于研究超越偶极近似的光-物质相互作用的从头算框架，物理评论B**111**，085114（2025年）。[82] T. Iwasa 和 K. Nobusada，用于近场诱导电子动力学的非均匀光-物质相互作用理论，《物理评论A辑》**80**，043409（2009年）。[83] M. Yamaguchi、K. Nobusada、T. Kawazoe 和 T. Yatsui，光学近场电场梯度诱导的双光子吸收及其在光刻中的应用，Appl. Phys. Lett. **106**，10 1063 1 4921005 2015 . / . ( )。[84] M. Yamaguchi 和 K. Nobusada，非均匀光学近场诱导的巨大二次谐波产生超极化率，物理化学杂志C**120**，23748（2016年）。[85] M. Noda、M. Yamaguchi 和 K. Nobusada，多孔材料中产生的光学近场激发乙炔产生二次谐波，《物理化学杂志C》**121**，11687（2017年）。[86] M. Noda、K. Iida、M. Yamaguchi、T. Yatsui 和 K. Nobusada，利用光学近场在硅这一间接带隙半导体中实现直接波矢激发，《物理评论A辑》**11**，044053（2019年）。[87] T. Iwasa，利用近场光对激发态进行最优控制的广义跃迁矩和振子强度，《物理化学快报》**15**，4775（2024年）。[88] D. Nishizawa、T. Taketsugu 和 T. Iwasa，近场诱导局域激发动力学的理论研究，化学快报**54**，10.1093/chemle/upaf109（2025年）。[89] M. van Horn、N. H. List 和 T. Saue，超越电偶极近似的跃迁矩：可视化与基组要求，《化学物理学杂志》**158**，10.1063/5.0147105（2023年）。[90]Power，非相对论量子电动力学中的库仑规范与光谱线形状，《伦敦皇家学会哲学汇刊》A辑：数学与物理科学**251**，427（1959年）。[91] R. WOOLEY，分子量子电动力学，《伦敦皇家学会会刊》A辑：数学与物理科学**321**，557（1971年）。[92] N. Marzari 和 D. Vanderbilt，复合能带的最大局域化广义 Wannier 函数，物理评论B**56**，12847（1997年）。[93] N. Marzari

，《物理评论快报》**134**　　，　　，A. A. Mostofi　，J. R. Yates　，I. Souza　，and

D. Vanderbilt, 《最大局域化 Wannier 函数：理论与应用》, 《现代物理评论》**84**, 1419（2012年）。[94] P. Giannozzi、S. Baroni、N. Bonini、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、G. L. Chiarotti、M. Cococcioni、I. Dabo、A. Dal Corso、S. de Giron- coli、S. Fabris、G. Fratesi、R. Gebauer、U. Gerst- mann、C. Gougoussis、A. Kokalj、M. Lazzeri、L. Martin- Samos、N. Marzari、F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、P. Umari 和 R. M. Wentzcovitch, 《Quantum ESPRESSO：用于量子材料模拟的模块化开源软件项目》, 《凝聚态物理杂志》**21**, 395502（2009）。[95] J. P. Perdew 和 A. Zunger, 《多电子系统密度泛函近似的自相互作用修正》, 物理评论B **23**, 5048（1981）。[96] A. Dal Corso, 《赝势元素周期表：从氢到钚》, Nato. Sc. S. Ss. Iii. C. S. **95**, 337（2014）。[97] A. Ferretti、G. Mallia、L. Martin-Samos、G. Bussi、A. Ruini、B. Montanari 和 N. M. Harrison, 《共轭聚合物的从头算复能带结构：杂化密度泛函理论和 GW 方案的影响》, 物理评论B **85**, 235105（2012）。[98] A. A. Mostofi、J. R. Yates、G. Pizzi、Y.-S. Lee、I. Souza、D. Vanderbilt 和 N. Marzari, 《Wannier90 的更新版本：用于获得最大局域化 Wannier 函数的工具》, 《计算物理通讯》**185**, 2309（2014）。[99] A. C. Hindmarsh、P. N. Brown、K. E. Grant、S. L. Lee、R. Serban、D. E. Shumaker 和 C. S. Woodward, 《Sundials：非线性和微分/代数方程求解器套件》, ACM Transactions on Mathematical Software **31**, 363（2005年）。[100] G. H. Golub 和 J. H. Welsch, 《高斯求积公式的计算》, 《计算数学》**23**, 221（1969）。[101] N. Hale 和 A. Townsend, 《快速准确地计算高斯–勒让德和高斯–雅可比求积节点与权重》, SIAM Journal on Scie ntific Computing **35**, A652（2013年）。[102] M. Abramowitz 和 I. A. Stegun, 编者, *Handbook of mathematical functions*, 第9版, 多佛数学丛书（多佛出版社, 纽约州纽约市, 2013年）。[103] M. A. Nielsen 和 I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information* 10 , 第版（剑桥大学出版社, 2012年）。[104] A. E. Siegman, *Lasers*（University Science Books, 米尔谷, 加利福尼亚, 1986年）。[105] L.-W. Nien、S.-C. Lin、B.-K. Chao、M.-J. Chen、J.-H. Li 和 C.-H. Hsueh, 通过优化轮廓领结纳米天线实现巨大的电场增强和局域表面等离激元共振, 《物理化学杂志C》**117**, 25004（2013年）。[106] U. K. Khalil、W. Farooq、J. Iqbal、S. Z. Ul Abideen Kazmi、A. D. Khan、A. Ur Rehman 和 S. Ayub, 面向电磁场增强的领结纳米天线设计与优化, 《欧洲物理学报Plus》**136**, 10 1140 13360 021 01702 7 2021 . /epjp/s - - - ( )。[107] A. Taflove、S. C. Hagness 和 M. Piket-May, 计算电磁学：有限差分时域方法, 载于*book* 2005 629 670 *The Electrical Engineering Hand-*（爱思唯尔, ）第–页。[108] A. F. Oskooi、D. Roundy、M. Ibanescu、P. Bermel、J. Joannopoulos 和 S. G. Johnson, Meep：一种基于时域有限差分方法进行电磁仿真的灵活免费软件包, 《计算机物理通讯》**181**, 687（2010年）。[109] J.-P. Berenger, 一种用于吸收电磁波的完全匹配层, 《计算物理学杂志》**114**, 185（1994年）。[110] V. Tiwari 和 I. Franco, 速度规范下基于第一性原理的固体 Floquet 工程, 《物理评论B》**112**, 10.1103/2k9g-r77f（2025年）。[111] P. Dombi、A. H¨orl、P. R´acz、I. M´arton、A. Tr¨ugler、J. R. Krenn 和 U. Hohenester, 等离激元纳米颗粒的超快强场光发射, 《纳米快报》**13**, 674（2013年）。[112] T. Rybka、M. Ludwig、M. F. Schmalz、V. Knittel、D. Brida 和 A. Leitenstorfer, 单电子区纳米隧穿的亚周期光学相位控制, 《自然·光子学》**10**, 667（2016年）。

补充材料

SI. 纳入胞间矩阵元

如正文第二节B所述，位置矩阵元$D_{m\mathbf{R}'n\mathbf{R}} = \langle m(\mathbf{R}' - \mathbf{R})|\hat{\mathbf{r}}|n\mathbf{0}\rangle$ 中对于$\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ 的胞间贡献通常可以忽略。因此，在正文中，我们只保留了胞内矩阵元 $D_{mn} = \langle m\mathbf{0}|\hat{\mathbf{r}}|n\mathbf{0}\rangle$，从而简化了公式（7）。这里，我们明确评估纳入胞间贡献的影响。图S1比较了正文公式（20）仅使用胞内矩阵元时产生的多极动力学，以及同时保留胞内和胞间项时得到的结果。我们考虑正文第三节D1中介绍的非均匀照明方案。两种情况下的动力学无法区分，这证实了改进的最大局域Wannier函数策略具有稳健性。为简化计算，在同时考虑胞内和胞间项时，我们使用正文公式（22） $N_q = 6$，因为纳入胞间贡献会使相互作用哈密顿量 [公式（20）]失去分块对角结构。

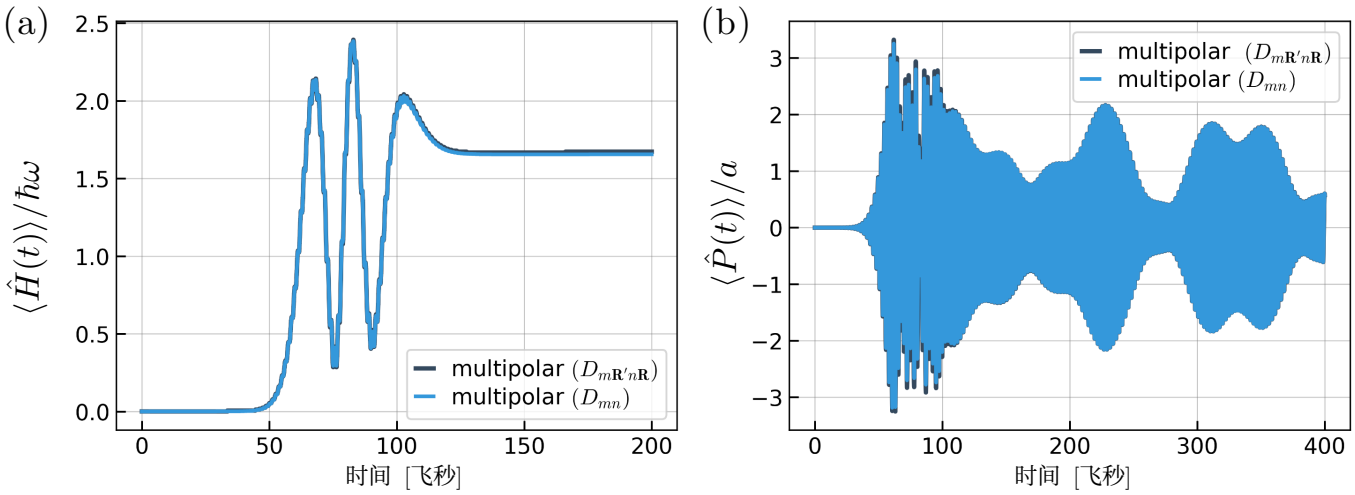

图 S1. 对比包含胞间和胞内贡献的多极 PZW 哈密顿量（黑色）与仅包含胞内贡献（蓝色）所产生的动力学，含有 $N = 80$ 个晶胞的链的平均能量 (a) 和极化 (b)。模拟参数与正文中的图 2 相同，但链长为 0.2-μ 米。

SII. 电荷中性与原点无关性

如正文第三节 B 所述，我们从光与物质相互作用哈密顿量中减去参考电子密度，使电场与电中性系统耦合，从而确保动力学与原点无关。为明确展示这一点，我们考虑正文第三节 D1 中介绍的链的非均匀照明，并将正文式 (20) 生成的多极动力学进行比较：一组减去了参考电子密度 [图 S2(b)]，另一组未减去 [图 S2(a)]。将坐标原点平移一个晶胞长度 a后，我们发现式 (20) 生成的动力学保持不变，证实了原点无关性。尽管电场存在期间的瞬时平均能量有所不同，但脉冲结束后的净能量变化在两种情况下完全相同。

SIII. 每个元胞含 2 个和 6 个最大局域Wannier函数时的收敛性检验

为证明超越偶极近似的光与物质相互作用随能带数量的增加而收敛，其方式类似于第 III A 节中每个晶胞包含 2 个最大局域化Wannier函数的情况，我们现在对体相tPA 的三个最高价带和三个最低导带进行参数化，并构建一个每个晶胞包含 6 个最大局域Wannier函数、具有 6 个最近邻耦合的紧束缚模型。我们按照第 III D1 节所述，对链进行非均匀照明，明确检查动力学的收敛性。对于包含 6 个最大局域Wannier函数的情况，我们使用公式 (22) 和 $N_q = 6$ 计算动力学，而对于包含 2 个最大局域Wannier函数的情况，则使用公式 (20)。图 S3 显示，2 个和 6 个最大局域Wannier函数情况下的动力学

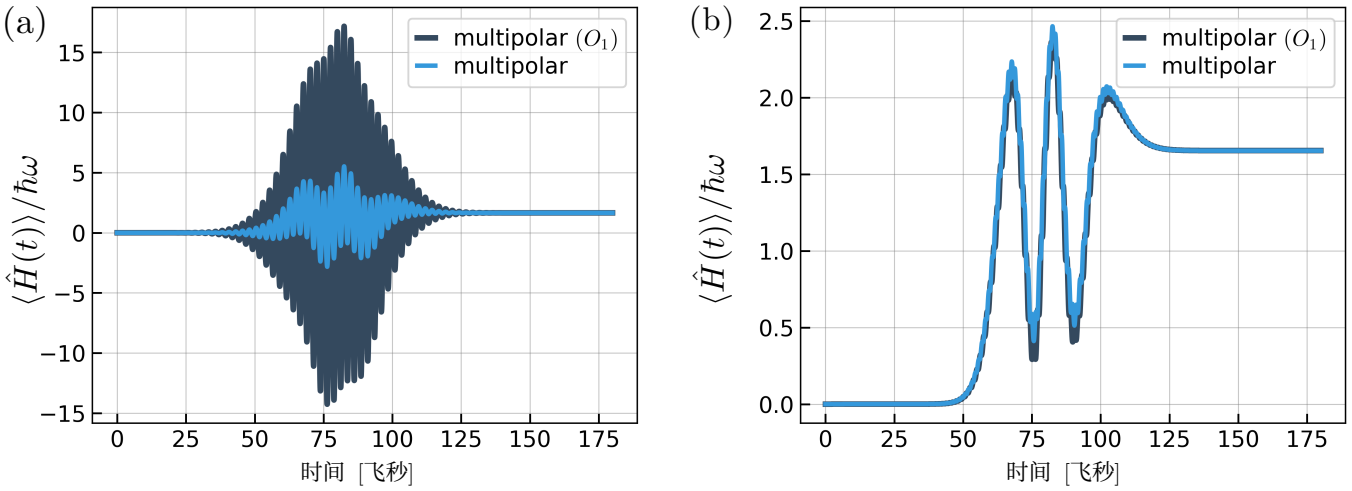

图 S2. 具有 $N = 80$ 个晶胞的链在两种不同坐标原点下的平均能量。该图比较了多极 PZW 哈密顿量生成的动力学：(a) 未进行电荷密度扣除；(b) 进行了电荷密度扣除，从而保证式（20）中的电荷中性。电荷中性确保光-物质相互作用保持与原点无关。模拟参数与正文中的图 2 相同，但链长为 0.2-μ 米。

无法区分，表明随着能带数量增加，计算结果能够以较低的计算成本实现收敛。这与速度规范计算形成对比，后者通常需要许多能带才能收敛。

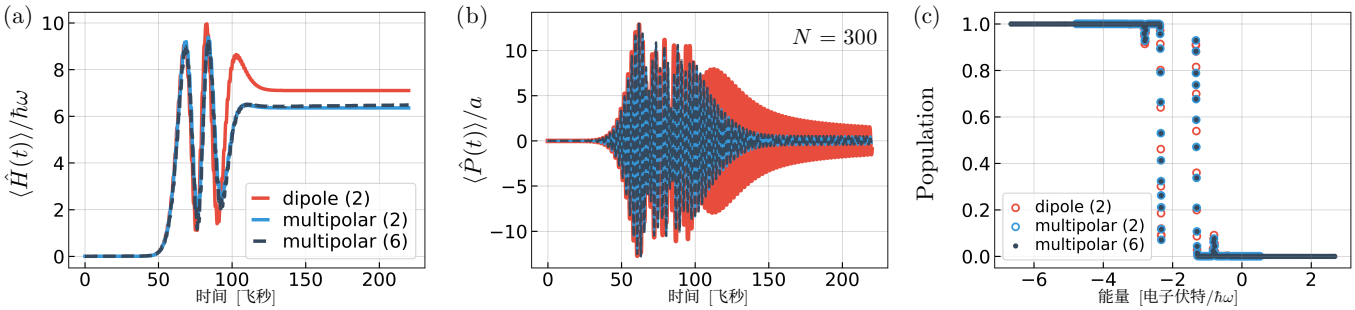

图 S3. 含有 $N = 300$ 个晶胞的链的平均能量 (a)、极化 (b) 和布居数 (c)：比较由正文中的多极PZW（蓝色）哈密顿量 [式（20）] 与每个元胞含有 2 个最大局域Wannier函数的偶极近似（红色）产生的动力学，以及由正文中的多极PZW（黑色）哈密顿量 [式（22）] 与每个元胞含有 6 个最大局域Wannier函数得到的动力学。模拟参数与正文中的图 2 相同，但链长为 0.75-μ 米。

SIV. 高斯光束的高阶展开项

式（5）中以多极展开形式表示的一般光-物质相互作用项，利用爱因斯坦求和约定可简洁地写为

$$\hat{H}_{\mathrm{LM}} = -\sum_j \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} q_j \, \hat{r}_j^{\nu_1} \ldots \hat{r}_j^{\nu_n} \nabla_{\nu_2} \ldots \nabla_{\nu_n} E_{\nu_1}(\mathbf{0}, t), \tag{S1}$$

第 n 阶展开项用多极算符 $\hat{}M^{\nu_1 \ldots \nu_n} \equiv q_j \hat{}r_j^{\nu_1} \ldots \hat{}r_j^{\nu_n}$表示为

$$\hat{H}^{(n)}(t) = -\frac{1}{n!} \hat{M}^{\nu_1 \ldots \nu_n} \nabla_{\nu_2} \ldots \nabla_{\nu_n} E_{\nu_1}(\mathbf{0}, t). \tag{S2}$$

$\hat{}\hat{}$此处 $n = 1$，2，3，.....以及 $n = 1$：偶极 $\propto M^{\nu_1} E_{\nu_1}$、 $n = 2$：四极 $\propto M^{\nu_1 \nu_2} \nabla_{\nu_2} E_{\nu_1}$，等等。对于 n 阶多极项，在选定的展开点处，通过其 $(n-1)^{\text{th}}$ 空间导数对电场进行计算。

在正文的第四节 A 中，我们考虑高斯光束 [式（25）]，并为了计算导数，在光束中心（x，y）$=$（0，0）附近进行展开。由于高斯光束关于光束中心或原点具有对称性，奇数阶导数为零。因此，四极（$n=2$）或十六极（$n=4$）等偶数阶多极项不会产生贡献。需要注意的是，对于任何其他展开点，反演对称性将不再满足，偶数阶多极贡献也不一定会消失。

我们可以直接计算原点处的八极项（$n=3$），如下所示。

$$\hat{H}^{(3)}_{\text{octupole}}(t) = -\frac{1}{3!}\sum_j q_j\ \hat{r}_j^{\nu_1}\hat{r}_j^{\nu_2}\hat{r}_j^{\nu_3}\nabla_{\nu_2}\nabla_{\nu_3}E_{\nu_1}(\mathbf{0},t). \tag{S3}$$

如正文第三节 D1 所示，我们可以将高斯光束分解为 $\mathbf{E}(x,y,z=0,t) = E_x(x)E_y(y)E(t)\hat{e}_x$。平面 $z=0$ 中不存在对 z 的依赖，因此任何涉及 ∂_z 的导数都为零。因此，方程 S3 可简化为

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(3)}_{\text{octupole}}(t) = &\quad -\frac{1}{3!}E(t)\sum_j q_j(\hat{r}_j\cdot\hat{e}_x)\Big[E_y\hat{x}_j^2\partial_x^2E_x + \hat{y}_j^2E_x\partial_y^2E_y + 2\hat{x}_j\hat{y}_j\partial_xE_x\partial_yE_y\Big]_{(0,0)}\\
= &\quad \frac{1}{3s^2}E(t)\sum_j q_j\hat{x}_j\big[\hat{x}_j^2+\hat{y}_j^2\big]\\
= &\quad \frac{1}{3s^2}E(t)\sum_j q_j\hat{x}_j\ \hat{r}_j^2,
\end{aligned} \tag{S4}$$

其中，由于关于光束中心的对称性，$E_y(0)\partial_x^2E_x(0) = E_x(0)\partial_y^2E_y(0) = -2/s^2$ 和 $\partial_xE_x(0) = \partial_yE_y(0) = 0$，且$\hat{r}_j^2 \equiv \hat{x}_j^2+\hat{y}_j^2$。类似地，可以利用原点处的四阶导数计算 32极（$n=5$）修正项：$E_y(0)\partial_x^4E_x(0) = E_x(0)\partial_y^4E_y(0) = 12/s^4$ 和 $\partial_x^2E_x(0) = \partial_y^2E_y(0) = 4/s^4$，

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(5)}_{32-\text{pole}}(t) = &\quad -\frac{1}{5!}E(t)\sum_j q_j(\hat{r}_j\cdot\hat{e}_x)\Big[E_y\hat{x}_j^4\partial_x^4E_x + \hat{y}_j^4E_x\partial_y^4E_y + 6\hat{x}_j^2\hat{y}_j^2\partial_x^2E_x\partial_y^2E_y\Big]_{(0,0)}\\
= &\quad -\frac{1}{10s^4}E(t)\sum_j q_j\hat{x}_j\big[\hat{x}_j^4+\hat{y}_j^4+2\hat{x}_j^2\hat{y}_j^2\big]\\
= &\quad -\frac{1}{10s^4}E(t)\sum_j q_j\hat{x}_j\ \hat{r}_j^4.
\end{aligned} \tag{S5}$$

因此，超越偶极近似的 在光束中心对高斯光束进行展开时，多极项为 y:

$$\hat{H}^{(2m+1)}(t) = \frac{(-1)^{m+1}}{(2m+1)m!}E(t)\frac{1}{s^{2m}}\sum_j q_j\hat{x}_j\hat{r}_j^{2m}. \tag{S6}$$

请注意，这些表达式中没有出现光波长；当光斑尺寸 s 远大于材料的尺寸时，高阶项相对于偶极项可以忽略。因此，这一结果从形式上表明，当高斯光束垂直照射一维或二维材料时，必然满足长波极限。这就是为什么在正文的第 I V A 节中，我们单独考察非均匀照明的影响。

现在，我们可以像正文第 IIIB 节中所做的那样，在修正的 最大局域Wannier函数基组中写出公式 S4 和 S5。八极项为

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(3)}_{\text{octupole}}(t) = &\quad -|e|\frac{E(t)}{3s^2}\sum_{\substack{\alpha_x,\beta_x\\ \mathbf{R}_1,\mathbf{R}_1'}}(R_{1x}'+x_\beta)\Big((R_{1x}'+x_\beta)^2 + \sum_{\alpha_y\mathbf{R}_2}\langle\beta_x\mathbf{R}_1'|\alpha_y\mathbf{R}_2\rangle(R_{2y}+y_\alpha)^2\langle\alpha_y\mathbf{R}_2|\alpha_x\mathbf{R}_1\rangle\Big)\\
&\times\Big[\hat{c}^\dagger_{\beta_x\mathbf{R}_1'}\hat{c}_{\alpha_x\mathbf{R}_1} - \rho_{\beta_x\mathbf{R}_1',\alpha_x\mathbf{R}_1}(0)\delta_{\beta_x,\alpha_x}\delta_{\mathbf{R}_1',\mathbf{R}_1}\Big],
\end{aligned} \tag{S7}$$

32极项为

$$\hat{H}^{(5)}_{32-\mathrm{pole}}(t) = |e|\frac{E(t)}{10s^4}\sum_{\substack{\alpha_x,\beta_x\\ \mathbf{R}_1,\mathbf{R}_1'}}(R_{1x}'+x_\beta)\Bigg((R_{1x}'+x_\beta)^4+\sum_{\alpha_y\mathbf{R}_2}\langle\beta_x\mathbf{R}_1'|\alpha_y\mathbf{R}_2\rangle(R_{2y}+y_\alpha)^4\langle\alpha_y\mathbf{R}_2|\alpha_x\mathbf{R}_1\rangle+$$
$$2(R_{1x}'+x_\beta)^2\sum_{\alpha_y\mathbf{R}_2}\langle\beta_x\mathbf{R}_1'|\alpha_y\mathbf{R}_2\rangle(R_{2y}+y_\alpha)^2\langle\alpha_y\mathbf{R}_2|\alpha_x\mathbf{R}_1\rangle\Bigg)\Bigg[\hat{c}^\dagger_{\beta_x\mathbf{R}_1'}\hat{c}_{\alpha_x\mathbf{R}_1}-$$
$$\rho_{\beta_x\mathbf{R}_1',\alpha_x\mathbf{R}_1}(0)\delta_{\beta_x,\alpha_x}\delta_{\mathbf{R}_1',\mathbf{R}_1}\Bigg]. \tag{S8}$$

我们使用方程（S7）和（S8），分别计算第 IV A 节中偶极项 [方程（21）]直至八极项和32极项的修正。