

►—— 计算化学虚拟实验室核心专家西北大学文振翼教授向从事计算化学的科研工作者介绍了Xian-CI的基本背景知识，并详细讲解了程序结构、功能、编译安装、使用方法等，为参培人员使用此软件进行科学研究打下了坚实的基础。

5. 发展远景

以用户在计算化学方面的需求为引导，与实验室现有基础设施、智力资源和专家库方面的优势相结合，在完成中科院信息化项目以及国家各类其他科研项目过程中培养计算化学研究和高性能计算化学科研信息化的支撑

队伍，推进我国计算化学和自主计算化学应用软件的发展。

在“十一五”期间，实验室的首要目标是做好中科院科研信息化这部复杂机器上的计算化学科研信息化部件。在此基础上，结合国家863计划项目，进行深层次的技术研究和软件开发，进一步增强自身的实力，争取到2010年，至少实现一个可利用千以上个计算核(Core)的应用，计算化学应用平台具备提供服务的能力，计算化学家可在以院计算网格和现代超级计算机为核心的信息化科研平台上进行新型的科学研究活动。

“十二五”到“十三五”期间，实验室的领域科学家与信息

科学家形成密切的交流与合作，并且联合实验化学家，努力实现实验仪器的信息化和联网化，并力争成为国家级虚拟科学研究组织及国际知名组织。

计算化学虚拟实验室是新型的虚拟研究组织，体现了现代计算机技术、网络技术与计算化学的融合，凝聚了思维活跃、研究水平高、成果累累的精英计算化学家。我们相信在中科院、网络中心和超算中心领导的大力支持和指引下，在实验室一线科学家的努力下，通过实验室信息化支撑人员的扎实工作，该实验室将为中科院科研信息化工作开辟出新的模式，并为计算化学研究提供更强大的科研支撑!

来稿时间:2008年11月6日

作者信息



陆忠华

中国科学院计算机网络信息中心，研究员、博士生导师，主要研究方向为生物数学，并行算法。



金 钟

中国科学院计算机网络信息中心，博士、副研究员，主要研究方向为计算化学。



孙衍华

中国科学院计算机网络信息中心，硕士、助研，主要研究方向为并行计算与应用。



迟学斌

中国科学院计算机网络信息中心，研究员、博士生导师，主要研究方向为并行计算、网格计算。

并行计算 在阿秒动力学领域的应用

陆瑞峰 贺海翔 韩克利
中国科学院大连化学物理研究所, 116023

摘 要

当激光场强度很强时，其作用的时间尺度可以达到亚飞秒（也就是阿秒级别），使得无论的实验上还是理论上都能够真实的观测到电子的运动。强激光场作用于原子或分子体系，产生了许多超快动力学现象，这些现象都属于非微扰理论范畴，需要对其在现有的超级计算条件下用精确的数值方法求解含时薛定谔方程。现有的方法计算比较耗时，我们开发了一套处理这类情况的量子波包程序LZH-DICP，对原有的方法进行了优化，运用OpenMP并行工具处理所有矩阵的相关操作，大大节约了CPU时间。

关键词:

阿秒动力学; 薛定谔方程; LZH-DICP; OpenMP

Applications of the Parallel Computing for Attosecond Dynamics

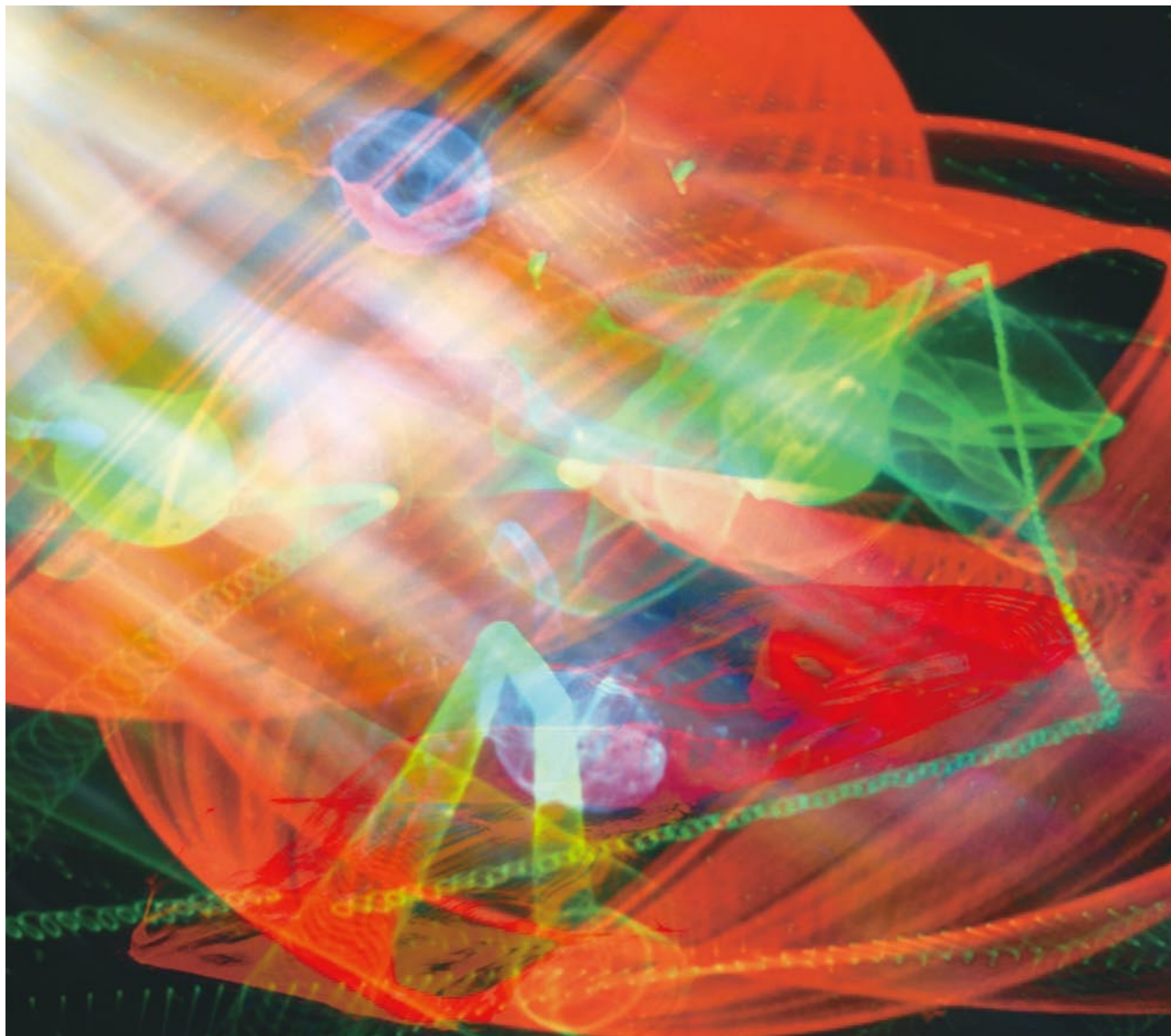
Ruifeng Lu, Haixiang He, Keli Han
Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian, 116023

Abstract:

In the areas of strong laser, a substantial effort is being dedicated to producing sub-femtosecond (that is, attosecond) pulses and real-time observation of the motion of electrons for experimentalists and theorists alike. When atoms or molecules exposed in a strong laser field, a lot of ultrafast dynamics phenomena can be generated. From a theoretical point of view, investigating these nonlinear phenomena relies on exact numerical solutions of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) on recently available super-computers. Actually, numerous theoretical researches, not only for atoms but also for molecules, have been carried out up to date, but CPU time is long. We developed a parallel quantum electron and nuclei wave packet computer code, LZH-DICP, to study laser-atom/molecule interaction in the nonperturbative regime with attosecond resolution and tested the efficiency of the code.

Keywords:

attosecond dynamics; Schrödinger equation; LZH-DICP; OpenMP



1. 引言

近些年的研究表明, 由于新型光源尤其是超强超短脉冲的持续发展^[1-2], 使得原子和分子与激光场的作用成为一个热门话题。当激光场强度很强时, 其作用的时间尺度可以达到亚飞秒 (也就是阿秒级别, 使得无论是实验上还是理论上都能够真实的观测到

电子的运动。理论上, 研究发现了一些非线性现象诸如阈上解离 (ATD)、阈上电离 (ATI)、高次谐波产生 (HHG) 以及动力学稳态现象。对于原子、分子在强激光场中的这些现象的研究, 需要用精确的数值方法求解含时薛定谔方程。

除了经典解释^[3]外, 人们对强场作用提出了许多量子模型以

及数值计算方法, 有些基于Born-Oppenheimer (BO) 近似^[4-10], 特别对于分子体系, 多电子态模型已被广泛使用^[11, 12]; 其他的一些计算方法则考虑了电子和核运动相关 (即不采用BO近似)^[13-21]; 也有人考虑的是简化的非BO模型^[22, 23]。

普遍地, 人们选择软化库仑势来减小维度, 使问题的处理容易

一些。时间传播子方面, 人们发展了各种形式的Crank-Nicholson (CN) 方法^[24]。虽然CN方法有着无条件的稳定性以及交换方向不变性 (ADI) 的优点, 能够缓解多维问题计算的低效率, 但是在计算矩阵倒置时仍然很耗时。而且人们发现ADI方法并非严格单调。基于格点表象, 快速傅立叶变换 (FFT) 也是一个不错的选择, 但是它需要相关数量的格点数。为此, 我们开发了一套处理阿秒动力学现象的量子波包程序LZH-DICP, 选用的是一种非常有用的基于离散变量表象 (DVR)^[25]的分裂算法方法, 用sine基函数来展开波函数径向部分, 并且运用OpenMP并行工具对所有矩阵的相关操作 (矩阵对角化、矩阵-矩阵相乘以及矩阵-矢量相乘等等) 进行处理, 从而大大节约了计算时间。

2. LZH-DICP程序

当激光场强度大于 $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 原子或分子与激光场作用时, 会吸收多个光子而使束缚电子被电离, 产生各种现象, 譬如阈上电离、阈上解离、高次谐波和库仑爆炸等等, 研究这些非线性光学效应有赖于精确求解非线性的含时含外场的薛定谔方程。

采用单电子和偶极近似, 原子体系中电子的薛定谔方程可以如下表达:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = [H_0(r) + H_{\text{int}}(r, t)] \psi(r, t)$$

$$H_0(r) = T + V = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r)$$

在时间传播方面, 采用分裂算符方法:

$$\psi(t + \delta t) = e^{-iT\delta t/2} e^{-iV\delta t} e^{-iT\delta t/2} \psi(t) + O(\delta t^3)$$

或者CN差分方法:

$$\psi(t + \delta t) \approx [1 + i\frac{\delta t}{4}T]^{-1} [1 - i\frac{\delta t}{4}T] e^{-iV\delta t} [1 + i\frac{\delta t}{4}T]^{-1} [1 - i\frac{\delta t}{4}T] \psi(t)$$

分子体系中电子的薛定谔方程则需要考虑到核运动对电子运动的影响, 并且利用核和电子运动时间尺度的不同, 将他们的传播子分开得到:

$$e^{-iH\delta t} \approx e^{-iT_R\delta t/2} \left\{ U_e^{SPO}(\delta t/M) \right\}^M e^{-iT_e\delta t/2}$$

$$U_e^{SPO}(\Delta t) = e^{-iT_e\Delta t/2} e^{-iV\Delta t} e^{-iT_e\Delta t/2}$$

U_e^{SPO} 代表电子部分, T_R 和 T_e 分别是核和电子的动能算子, V 包括库仑势及外加激光电场。 $M = \sqrt{\mu_N/\mu_e}$, 我们测试表明是合适的。

初始波包可以由两种方法构建, 一种是在虚的时间上对含时薛定谔方程积分, 另一种是对角化离散化的哈密顿量。构建均是在无激光场条件下。然后再在激光场条件下进行时间上的传播, 从而得到末态波包, 对其进行研究就可以得到许多非线性现象的信息。

我们采用了一种非常有效的基于离散变量表象 (DVR) 的分裂算符方法, 在径向部分选用的是sine基函数来定义DVR, 这种方法的主要优点

► 在于二阶微分的动能算符的本征函数仍然是sine基函数，并且可以直接得到本征值，从而非常方便有效地应用于标准的二阶分裂算符传播中，它已经成功的应用于反应散射和能量转移过程中。

为了验证程序的正确性，我们对氢原子进行了一些动力学计算。在图1中，我们给出了H原子在线偏振激光场中用不同方法计算得出的光电子谱（ATI谱）。激光为14个光周期的梯形脉冲（包括两个周期上升沿和两个周期下降沿），强度为 1.7×10^{14} W/cm²，频率为0.2 a. u.。考虑到对称性，我们采用球坐标，将电子波函数用 $m=0$ 的球谐函数展开，使得含时薛定谔方程直接简化到二维空间求解，最后可以转化成一组耦合的偏微分方程。在波包传播中，我们选择了13个角分波，格点范围是0-400，步长为0.2，时间步长为0.1 a. u.（即2.4阿秒）。在边界反射问题上，同时运用了径向和角向吸收函数。得到的ATI谱由一系列的峰组成，峰间隔为一个激光光子能量，而且随能量的增加而指数递减。我们运用不同方法（通过傅立叶变换到动量空间；投影方法；窗算符方法；流算符方法）得到的ATI谱基本重合，与文献^[26]中结果相同。另外我们对一维H₂⁺体系也进行了模拟，得到了体系的各种几率随时间变化以及核动能谱图，与理论值也是符合的相当

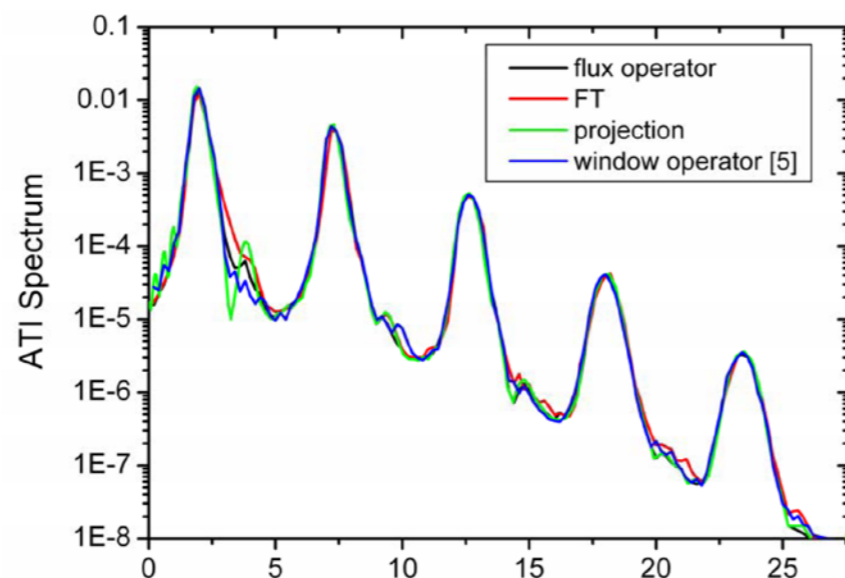


图1 氢原子光电子能谱

好，由此证明了我们程序的正确性。

对于这种方法的优越性，我们将它与目前流行的CN有限差分方法进行了比较。图2显示的是两种串行LZH-DICP程序在我们机群上得到收敛的结果所耗费的总CPU时间，例子1是HCL分子光解，基本条件同文献^[27]，检验收敛的物理量是吸收谱和最终波函数。CN方法为了得到收敛需要采用更小的空间格点间隔和时间间隔，而DVR方法则不需要那么小的空间和时间间隔，而且测试结果强烈表明DVR方法要远远好与CN方法。在例2和例3也同样采用的是串行版本，分别计算了H原子和一维H₂⁺模型，同样显示方法要远远优于CN方法。在这三个例子中，我们选用的空间和时间间隔大约是CN方法的2倍，尤其是

在例1中，空间和时间间隔是CN方法的5倍，在这样的条件下，我们采用的方法就可以达到收敛，同时，所耗费的CPU时间要远远小于CN方法。

在以上的计算过程中，初始波包构建方面不论采用哪种方法都需要对矩阵进行计算，而时间传播方面，无论是分裂算符方法还是CN差分方法，也都需要对波函数进行矩阵计算，虽然比较于CN方法是很优越的，但是仅用串行计算仍然是非常耗时的，因此需要我们对它进行并行化来节省计算时间。

3. OpenMP并行及其测试

在LZH-DICP的并行化中，我们运用OpenMP并行工具处理了所有矩阵的相关操作，如矩阵对角

	Ex. I			Ex. II			Ex. III			
	Photodissociation for HCl			For H atom			1D model for H ₂ ⁺			
	ΔR	Δt	T_{CPU}	Δr	Δt	T_{CPU}	ΔR	Δz	Δt_e	T_{CPU}
sine-DVR	0.05	10	2 s	0.2	0.1	2 h 47 m 29 s	0.1	0.4	0.2	5 h 2 m 33 s
CN	0.01	2	3 m 28 s	0.15	0.05	3 d 7 h 20 m 6 s	0.05	0.2	0.1	8 d 12 h 11 m 57 s

图2 在3.2 GHz Pentium 4D 机器上采用sine-DVR以及CN两种串行方案的计算参数和总CPU时间。格点大小和时间步长均为原子单位。

化、矩阵-矩阵相乘以及矩阵-矢量相乘等等。OpenMP指令很容易实现并行，按照预先设好的块大小，线程共享所有的循环迭代，即对所有循环的变量分配并行区域。将全部的变量分布至各个处理机，权衡每个CPU上的算法操作数量以及相邻CPU的通讯次数，LZH-DICP的并行执行在计算机上就能够大大节约CPU时间。

为了检验LZH-DICP的并行效率，我们对H₂⁺体系进行一维计算，在Intel(R) Xeon(R) CPU 2.60GHz四核处理器上做了简单的测试，图3中表示的是核运动一次和电子运动M次的CPU耗时。这里M选取的是10。我们观察到从串行到并行，如果加倍CPU的数目，其运动速度增长大约1.5倍。说明LZH-DICP程序的并行效率是非常高的（图3）。

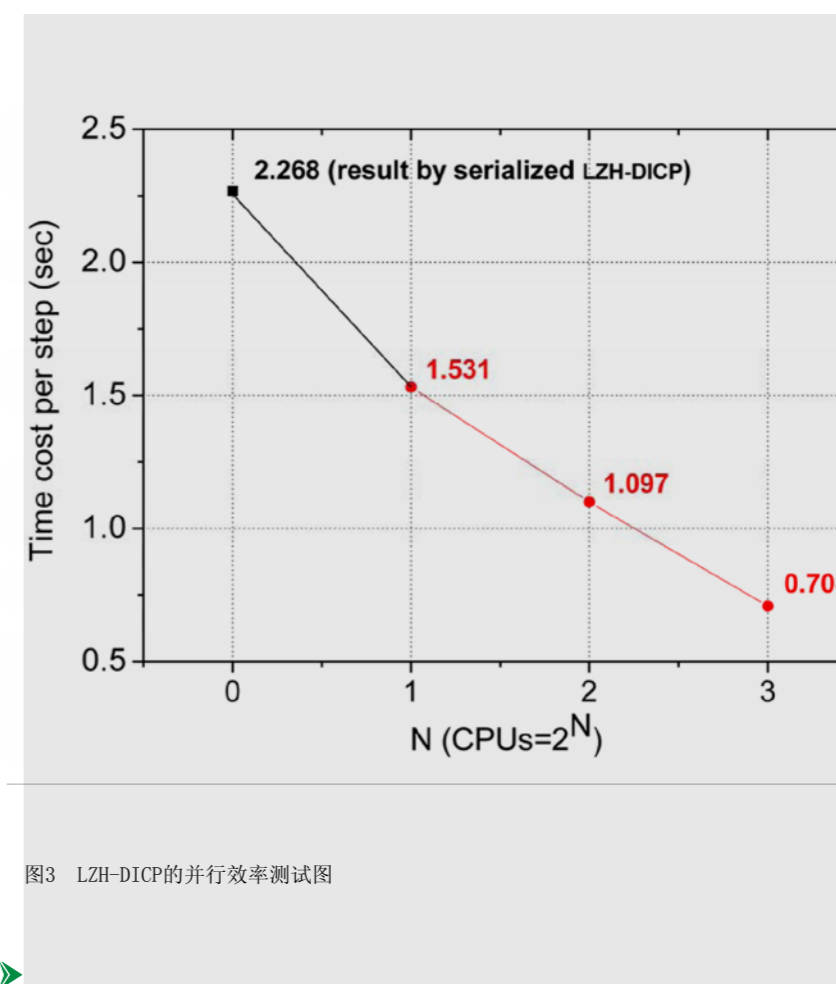


图3 LZH-DICP的并行效率测试图

4. 结论

LZH-DICP程序集成了很多有效的数值算法和物理手段, 运用

LZH-DICP并行化程序, 我们可以很好的研究原子和分子在强激光场作用下产生的各种现象。对程序的并行化测试说明并行化效率是非常高

的, 由于其高效性, 我们容易将程序推广到多维处理, 对与实验的定量比较以及阿秒脉冲的研究提供了很好的理论基础。

参考文献

- [1] J. H. Posthumus, The dynamics of small molecules in intense laser fields, Rep. Prog. Phys. 2004 (67): 623-665.
- [2] P. Agostini and L. F. DiMauro, The physics of attosecond light pulses, Rep. Prog. Phys. 2004 (67): 813-855.
- [3] P. B. Corkum, Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization, Phys. Rev. Lett. 1993 (71): 1994-1997.
- [4] X. Chen, A. Sanpera, and K. Burnett, Angular momentum in harmonic generation and above-threshold ionization, Phys. Rev. A. 1995 (51): 4824-4834.
- [5] H. G. Muller, Numerical simulation of high-order above-threshold-ionization enhancement in argon, Phys. Rev. A. 1999 (60): 1341-1350.
- [6] R. Wiehle, B. Witzel, H. Helm, and E. Cormier, Dynamics of strong-field above-threshold-ionization of argon: Comparison between experiment and theory, Phys. Rev. A. 2003 (67): 063405(1)-063405(7).
- [7] Z. Chen, T. Morishita, Anh-Thu Le, M. Wickenhauser, X. M. Tong, and C. D. Lin, Analysis of two-dimensional photoelectron momentum spectra and the effect of the long-range coulomb potential in single ionization of atoms by intense lasers, Phys. Rev. A. 2006 (74): 053405(1)-053405(11).
- [8] S. X. Hu and L. A. Collins, Attosecond pump probe: Exploring ultrafast electron motion inside an atom, Phys. Rev. Lett. 2006 (96): 073004(1)-073004(4).
- [9] H. Yu and A. Bandrauk, Three-dimensional Cartesian finite element method for the time dependent Schrödinger equation of molecules in laser fields, J. Chem. Phys. 1995 (102): 1257-1265.
- [10] L. Y. Peng, D. Dundas, J. F. McCann, K. T. Taylor, and I. D. Williams, Dynamic tunneling ionization of H₂⁺ in intense fields, J. Phys. B. 2003 (36): L295-L302.
- [11] Q.-T. Meng, G.-H. Yang, H.-L. Sun, K.-L. Han and N.-Q. Lou, Theoretical study of the femtosecond-resolved photoelectron spectrum of the NO molecule, Phys. Rev. A. 2003 (67): 063202(1)-063202(4).
- [12] A. Staudte et al., Attosecond strobing of two-surface population dynamics in dissociating H₂⁺, Phys. Rev. Lett. 2007 (98): 073003(1)-073003(4).
- [13] C. Ruiz, L. Plaja, L. Roso, and A. Becker, Ab initio calculation of the double ionization of Helium in a few-cycle laser pulse beyond the one-dimensional approximation, Phys. Rev. Lett. 2006 (96): 053001(1)-053001(4).
- [14] S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. Bandrauk, Dissociation, ionization, and Coulomb explosion of H₂⁺ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation, Phys. Rev. A. 1996 (52): 2977-2983.
- [15] K. C. Kulander, F. H. Mies, and K. J. Schafer, Model for

studies of laser-induced nonlinear processes in molecules, Phys. Rev. A. 1996 (53): 2562-2570.

[16] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, Adiabatic and diabatic responses of H₂⁺ to an intense femtosecond laser pulse: Dynamics of the electronic and nuclear wave packet, J. Chem. Phys. 1999 (110): 11152-11165.

[17] W. Qu, Z. Chen, Z. Xu, and C. H. Keitel, Nuclear correlation in ionization and harmonix generation of H₂⁺ in short intense laser pulses, Phys. Rev. A. 2002 (65): 013402(1)-013402(10).

[18] B. Feuerstein and U. Thumm, Fragmentation of H₂⁺ in strong 800-nm laser pulses: Initial-vibrational-state dependence, Phys. Rev. A. 2003 (67): 043405(1)-043405(8).

[19] B. Feuerstein and U. Thumm, Mapping of coherent and decohering nuclear wave-packet dynamics in D₂⁺ with ultrashort laser pulses, Phys. Rev. A. 2003 (67): 063408(1)-063408(4).

[20] G. L. Ver Steeg, K. Bartschat, and I. Bray, Time-dependent model calculations for a molecular hydrogen ion in a strong ultra-short laser pulse, J. Phys. B. 2003 (36): 3325-3336.

[21] V. Roudnev, B. D. Esry, and I. Ben-Itzhak, Controlling HD⁺ and H₂⁺ dissociation with the carrier-envelope phase

difference of an intense ultrashort laser pulse, Phys. Rev. Lett. 2004 (93): 163601(1)-163601(4).

[22] J. Hu, K. L. Han, and G. Z. He, Correlation Quantum Dynamics between an Electron and D₂⁺ Molecule with Attosecond Resolution, Phys. Rev. Lett. 2005 (95): 123001(1)-123001(4); J. Hu, M. S. Wang, K. L. Han, and G. Z. He, Attosecond resolution quantum dynamics between electrons and H₂⁺ molecules, Phys. Rev. A. 2006 (74): 063417(1)-063417(5).

[23] M. Lein, Attosecond probing of vibrational dynamics with high-harmonic generation, Phys. Rev. Lett. 2005 (94): 053004(1)-053004(4).

[24] A. Askar and A. S. Cakmak, Explicit integration method for the time-dependent Schrodinger equation for collision problems. J. Chem. Phys. 1978 (68): 2794-2798.

[25] O. Sharafeddin and J. Z. H. Zhang, A DVR based time-dependent wave packet treatment for reactive scattering. Chem. Phys. Lett., 1993 (204): 190-196.

[26] X. Chen, A. Sanpera, and K. Burnett, Angular momentum in harmonic generation and above-threshold ionization, Phys. Rev. A. 1995 (51): 4824-4834.

[27] B. Feuerstein and U. Thumm, Phys. Rev. A. 2003 (67): 043405.

来稿时间: 2008年11月14日

作者信息



陆瑞峰

南洋理工大学理学院化学与生物化学系博士后, 理学博士, 研究方向为理论与计算化学研究, 包括分子势能面的构造、并行非绝热含时量子波包计算方法研究激光与原子、分子作用等。