

文章编号: 0258-7025(2009)02-0356-06

激光诱导化学反应的并行计算机模拟

李鸿健^{1,2} 豆育升² 唐红² 孙世新¹

(¹电子科技大学计算机科学与工程学院, 四川 成都 610054; ²重庆邮电大学生物信息学院, 重庆 400065)

摘要 激光与分子的相互作用是研究光化学反应的关键因素, 是激光控制化学反应的一个重要课题。基于一种半经典分子动力学模型模拟超快飞秒激光脉冲诱导的光化学反应, 该模型通过含时的派耳斯(Peierls)替代把激光脉冲辐射场的矢势与电子进行耦合, 明确引入激光脉冲和分子的相互作用; 基于该模型实现了激光诱导化学反应模拟程序, 通过环丁烷及 C₆₀ 的光裂解反应的计算机模拟与实验结果进行对比, 结果表明该模拟程序能够真实地重复实验结果, 并能够得到许多实验上得不到的细节。为提高大分子光化学反应模拟的效率, 对模拟算法进行并行设计并实现; 在大型计算机系统中进行测试, 该方法可高效模拟激光脉冲对光化学反应结果的影响, 为激光控制化学反应的试验提供信息。

关键词 激光化学; 光化学反应; 并行计算机模拟; 半经典动力学近似

中图分类号 O644.18 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093602.0356

Parallel Computer Simulation of Photochemical Reactions

Li Hongjian^{1,2} Dou Yusheng² Tang Hong² Sun Shixin¹

(¹College of Computer, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)
(²College of Biological Information, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract The interreaction between laser pulses and molecules is the key point of researching photochemical reactions, it is also an important issue of laser control of chemical reactions. A model for realistic parallel simulations of photochemical reactions induced by an ultrashort laser pulses is developed. In this model, the electrons are coupled to the vector potential of the radiation field through the time-dependent Peierls substitution. The interaction between laser pulses and molecules is unambiguously. The simulation program is realized. It is proved that the simulation program can repeat the experiments of photochemical reactions and provides many details that could not be observed experimentally by comparing the simulations with the experimental results of photodissociation of cyclobutane and C₆₀. The efficiency of the program is improved by parallel design, and tested on super computer system, the result shows that the parallel program can simulate the photochemical reactions high-efficiently and provide information for controlling the photochemical reactions.

Key words laser chemistry; photochemical reaction; parallel computer simulation; semi-classical dynamics simulation

1 引言

超短激光脉冲技术的发展^[1,2], 使得对光化学反应的研究进入到核运动(分子振动、化学键的离解和生成)的微观世界^[3]。应用飞秒激光脉冲, 许多传统方法上不能发生的化学反应得以实现。其中详细

了解超快分子过程的机制, 如分子内振动能量的重分配、量子态的选择激发以及与脉冲性质的相互关系是实现控制化学反应的关键^[4~7]。光化学反应模拟是指利用计算机模拟激光脉冲诱导的光化学反应过程, 该方法可以在原子水平上观察化学反应, 追踪分子的变化细节, 为实验提供激光控制化学反应的

收稿日期: 2007-12-25; 收到修改稿日期: 2008-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(20773168)资助项目。

作者简介: 李鸿健(1981-), 男, 重庆人, 博士研究生, 主要从事并行计算在激光化学模拟中的应用研究。

E-mail: Richardlee@uestc.edu.cn

导师简介: 孙世新(1940-), 男, 湖北人, 教授, 博士生导师, 目前主要从事并行计算应用方面的研究。

E-mail: sunsx@uestc.edu.cn

直接信息。由于光化学反应的试验设备十分昂贵，在抽运-探针(Pump-Probe)实验中使用的飞秒激光仪，价值昂贵，因而利用计算机模拟技术研究光化学反应是一种重要的补充手段。

光化学反应模拟中最精确的方法是量子动力学计算，量子动力学模拟研究涉及含时薛定谔方程的求解。但是对于典型的有机分子光诱导反应，体系一般包括多原子分子，并且非绝热跃迁涉及到多重电子态、外加和外电磁场的强相互作用，所有这些因素使得量子动力学模拟在现有计算能力上难以实现。相对而言，经典分子动力学计算量较小，但经典分子动力学模拟仅能描述原子核之间的相互作用，不能引入激光脉冲和分子的相互作用，也不能处理电子激发态结构。对较大体系的光化学反应模拟，半经典动力学近似^[8]是一个比较可行的方法。在半经典动力学近似中，电子运动由量子力学描述，而核运动则由经典力学表征。尽管半经典动力学模拟比量子动力学模拟的计算量小，由于需要引入激光脉冲和分子的相互作用，处理电子激发态结构，当原子和价电子数量增加时，半经典动力学模拟比经典动力学模拟需要的计算量大很多，模拟十分费时。因此，迫切需要提高半经典动力学模拟计算速度，加快光化学反应模拟进程。

本文基于一种激光诱导光化学反应的半经典动力学模型，在模型中通过含时的派耳斯(Peierls)替代把激光脉冲辐射场的矢势与电子进行耦合，明确引入激光脉冲和分子的相互作用。基于该模型实现光化学反应模拟，该技术能够研究激光的性质，包括激光脉冲的形状、持续时间、强度、极化和相位对不同产物相对产率的影响，通过环丁烷和 C₆₀ 的光裂解反应的计算机模拟与实验结果进行对比，表明该模拟程序能够真实地重复实验结果。同时，通过并行设计模拟算法提高模拟大分子光化学反应模拟的效率，并在大型计算机系统中进行测试，结果表明该并行模拟程序可高效模拟超快飞秒激光脉冲诱导的光化学反应。

2 光化学反应计算模型

2.1 计算模型

使用半经典动力学近似模拟 Pump-Probe 实验，即电子运动由量子力学描述，而核运动则由经典力学表征。模拟激光化学反应是从选择分子构型开始到形成稳定理想的产物为止。和实验室中的运作一样，模拟激光化学反应的一个重要任务是调节激

光脉冲参数从而得到预想的实验结果。一套理想的激光脉冲参数往往需要经过很多次模拟才能得到。和实际实验不同的是，计算机模拟除显示详细的反应过程外，也提供有关电子结构变化的详细信息。

在该模型中，核动力学由 Ehrenfest 动力学方法处理，电子结构由 DFTB (Density Functional based Tight Bonding) 方法计算，通过 Peierls 替代明确引入激光与分子的相互作用。下面分别描述模拟时需要的计算。

2.1.1 核动力学

原子核运动的力 F 由广义的 Ehrenfest 方程来描述，而 Ehrenfest 方程中设计到求取哈密顿矩阵 H ，重叠矩阵 S ，和离子-离子排斥势 U 相对于每一个原子位置的梯度。所有的梯度矩阵元可经过数值求解法确定。原子位置由经典的牛顿方程由所受的力 F ，牛顿方程由 Velocity Verlet 方法^[9]求解。

2.1.2 电子运动

电子运动由含时薛定谔方程描述，该方程可以通过基于演化时间算符的酉算法迭代方案^[7]求解。在强场激光作用下，分子中的化学键会经历断裂和重建过程。为了正确处理这些远离平衡构型的情况，模型采用非正交基函数来构成电子波函数。

哈密顿矩阵元 H_{ij} 是原子核位置向量的函数，而驱动原子核运动的力由分子的电子状态确定，因此电子运动和原子核运动相互耦合。哈密顿矩阵元 H_{ij} 的积分应用 DFTB 近似数值求解获得^[10]。模拟计算中最费时的计算是确定哈密顿矩阵元 H_{ij} ，快速计算这些矩阵元是本模型能够用于大体系和较长时间反应过程的关键。

2.1.3 激光脉冲与电子耦合

激光脉冲辐射场的矢势 A 用一个向量函数表示，全面地描述激光脉冲，其中包括脉冲时宽、光子频率、脉冲强度和光子激化等，其值为

$$A = A(x, t) = A_0 \cos \left[\frac{\pi \left(t - \frac{t_0}{2} \right)}{t_0} \right] \cos(\omega t), \quad (1)$$

式中 t_0 是脉冲宽度， ω 是角频率， A_0 是一常数。

激光脉冲辐射场的矢势 A 通过含时的 Peierls 替代与电子耦合^[11]

$$H_{ab}(X - X') = H_{ab}^0(X - X') \exp \left[\frac{iq}{\hbar c} A \cdot (X - X') \right], \quad (2)$$

式中 $H_{ab}^0(X - X')$ 和 $H_{ab}(X - X')$ 是原子 a 和 b 的基函数在 Peierls 替代前后的矩阵元， $q = -e$

是电子电荷。

2.2 模型分析

半经典动力学模型在国际上已被用于研究光化学反应的动力学过程,典型的模型包括美国伊利诺斯大学的 Martinez 研究组提出的 AIMS(ab initio multiple spawning)模型^[5]和英国帝国理工学院的 Robb 研究组提出的 MM/QM 模型^[6]。二模型都没有明确地引进激光脉冲和分子的相互作用,而是通过人为地提升电子到某一未占据轨道来描述分子从基态到某一确定激发态的激发。

而本模型中,激光脉冲与分子的相互作用通过外辐射矢势 \mathbf{A} 的 Peierls 替代被明确地引入到分子的哈密顿矩阵中。对于超短激光脉冲辐射,Peierls 替代能够较为准确地计算激光激发的过程并且能够有效地处理激光脉冲的一系列性质,其中包括波长、强度、脉冲宽度和激光激化。外电磁场辐射的 Peierls 替代忽略了光子的瞬时辐射,但是光子的瞬时辐射并不明显地影响分子的超短动力学过程。这一处理可以对光化学反应的模拟从激光激发电子跃迁开始,并能够对不同性质的激光脉冲对光化学反应产物的影响进行模拟研究,从而提供优化激光化学反应条件的可行性。

3 并行算法设计与实现

3.1 串行模拟实现

计算从输入分子构型和激光参数开始,到输出本次反应的产物为止。共分为三大过程。

1)激光辐射前分子构型平衡的计算。输入分子构型、激光脉冲的各种参数。然后对此构型在预先设立的温度下进行一定时间的模拟以使分子达到该理论基础上的平衡。

2)激光与分子相互作用的计算。这一过程的计算根据输入的激光参量首先计算激光脉冲向量。然后将该向量在矩阵元计算后耦合到电子的哈密顿矩阵中,这个过程的一般持续到激光脉冲结束为止。

3)激光源关闭后分子反应的计算。这一计算过程类似 2)中的计算,但是将激光脉冲辐射场的场势设为零。

基于上节中给出的模型,用 FORTRAN90 语言实现了串程序。然而当模拟的体系中原子数量大量增加时,整个计算量迅速膨胀,模拟花费的时间也迅速增多。为了提高程序运算速度,加快模拟分子体系进程,在上述程序基础上设计并实现并行化。

3.2 并行化设计

分析上述模型中模拟算法,计算哈密顿矩阵十分费时,而每一步需要重复计算这些量来确定原子新的位置。基于算法的特点,采用分解算法来设计并行算法。每个处理器被指定一个计算子集,基于主从模式设计并行,主节点负责任务分配,广播计算所需数据和收集各节点的计算结果,以及打印输出结果等。从节点接受主服务器的数据,并在本地存储,将计算结果传回主节点。

例如计算 \mathbf{H} 矩阵, \mathbf{H} 矩阵行数为 N ,共有 P 个处理器,每个处理器被分配 N/P 行子矩阵。从节点通过与主节点通信获得计算 \mathbf{H} 矩阵需要原子的坐标信息以及非正交基函数。因为每个处理器必须从主节点获得其他节点的信息,因而该分解算法有全局通信要求,其通信量为 N 。

将 \mathbf{H} 矩阵进行行分割实际上是将价电子进行分割,而分割原子核之间作用势矩阵 \mathbf{U} 则是将原子分配到各处理器。 \mathbf{S} 矩阵计算与 \mathbf{H} 矩阵计算同理。同一行的矩阵元的计算具有较大相关性,因而在计算时为了避免节点之间通信量的增加影响速度,通常采用的行分块算法划分矩阵。由于模拟中计算的矩阵 $\mathbf{H}, \mathbf{S}, \mathbf{U}$ 均是对称矩阵,因此计算时仅需要计算上三角或下三角矩阵中的值,常用的行块划分会导致分配得到第一个任务的节点负载最重,最后一个节点负载最轻,导致负载不均衡,影响计算速度。

为了解决负载均衡的问题,可以采用另一种行

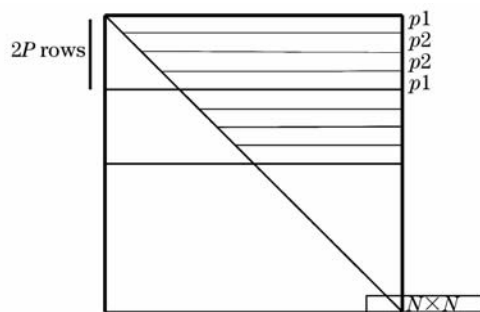


图 1 矩阵的分割

Fig. 1 Division of matrix

划分法,如图 1 所示,假设共有 P 个处理器,首先将矩阵按 $2P$ 行划分成矩阵块,再将矩阵块按行划分,处理器 i 在块 n 中被分配的的行为 $2(n-1)P+i$ 和 $2nP+i$ 。假设有 2 个处理器,即 $P=2$, p_1, p_2 为处理器,将 $N \times N$ 矩阵划分成 $2P$ 行的块,每一块内的数据分配结果。由于在大小为 $2P$ 的块内,每个处理器需要计算的矩阵元的数量是相同的,整个系统的任务分配也已较为均衡。

3.3 并行实现

在 FORTRAN90 语言实现的串行程序基础上, 基于 MPI 并行编程接口实现程序平行化, 利用 MPI 可以方便地对任务进行分割、广播和收集数据。程序流程如图 2 所示。

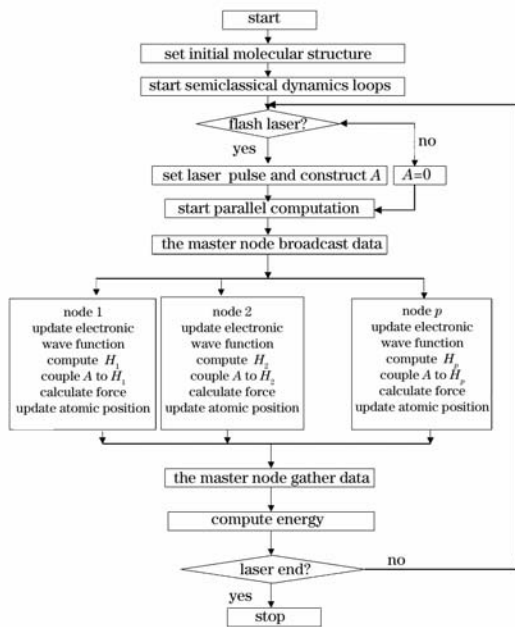


图 2 光化学反应并行模拟流程图

Fig. 2 Flow chart of photochemical reactions parallel simulation

4 测试与结果分析

4.1 计算机模拟测试

为了测试模拟程序的可靠性, 利用该程序模拟环丁烷离解生成两个乙烯分子的反应^[12]以及 C₆₀ 的光裂解反应。

4.1.1 环丁烷光离解反应

对于环丁烷的光离解形成两个乙烯分子的反应, 化学家提出两种不同的历程以解释这一反应。第一种机制称为步反应机制, 认为光激发后的分子直接通过位于能量势垒上的过渡态而形成产物。第二种机制认为该反应分两步进行: 环丁烷分子首先断裂一个 C—C 键而形成四亚甲基双自由基, 四亚甲基双自由基通过过渡态而形成最后两个乙烯分子。1999 年诺贝尔化学奖的五大发现之一便是 Zewail 由光化学反应实现证明存在四亚甲基双自由基并测定了基的寿命是 340~840 fs, 其具体数值取决于所用的激光能量^[13]。

利用上述程序对这一重要反应进行计算机模拟^[12]。图 3 显示了环丁烷光离解反应在不同时间

的快照, 图 4 是模拟得到的一个乙烯分子 C—C 键距随时间的变化图, C—C 键从 190 fs 开始缩短, 形成双自由基, 大约 400 fs 后, C—C 键变成双键, 形成两个乙烯分子。这些模拟结果表明该反应首先形成双自由基, 后形成乙烯分子。由此测定的 400 fs 自由基寿命和实验测量值相符, 这一结果正确地反映了该反应的两步反应机制。

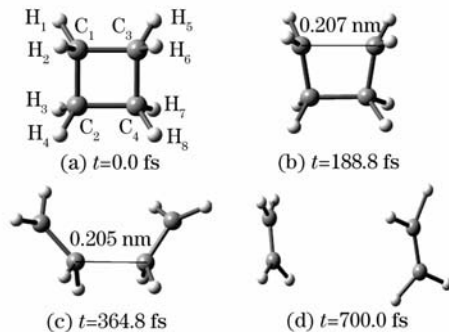


图 3 计算机模拟的环丁烷光离解反应在不同时间的快照。激光脉冲的持续时间为 100 fs, 能量密度为 0.90 kJ/m², 波长对应的光子能量为 6.50 eV

Fig. 3 Snapshots from semiclassical dynamics simulation of the photodissociation of cyclobutane at different time. Duration of laser pulse is 100 fs, energy density is 0.90 kJ/m², and corresponding photon energy is 6.50 eV

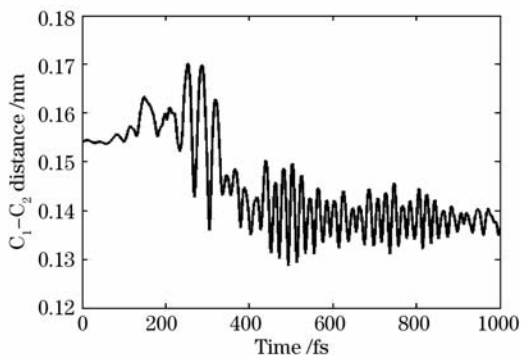


图 4 计算机模拟的乙烯分子 C—C 键距随时间的变化
Fig. 4 Time dependence of a C—C bond of ethylene molecule

4.1.2 C₆₀ 光裂解反应

C₆₀ 由于其特殊的结构, 对于激光辐射表现出相当敏感的反应, 因而成为研究激光诱导反应的一个典型化合物。C₆₀ 在激光作用下分解成碎片是该研究领域的一个重要课题。实验表明在超短激光作用下, C₆₀ 可裂解产生 C, C₂, C₃ 的小片段^[14], 通过该模拟程序验证了 C₆₀ 裂解产生 C, C₂, C₃ 的现象, 如图 5 所示。

4.2 并行加速比分析

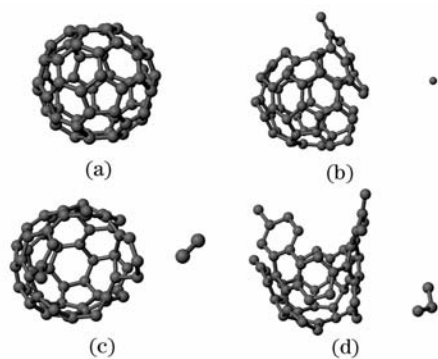


图 5 计算机模拟 C_{60} 在激光作用下的裂解反应。激光脉冲的持续时间为 80 fs, 波长对应的光子能量为 2.00 eV。(a) 激光作用前 C_{60} 的状态; (b)~(d) 分别在能量密度为 1.86 kJ/m², 1.88 kJ/m², 1.90 kJ/m² 的激光作用下裂解产生 C, C₂, C₃

Fig. 5 Snapshots from semiclassical dynamics simulation of the photofragmentation of C_{60} . The laser pulse was taken to have a duration of 80 fs and a wavelength corresponding to a photon energy of 2.00 eV. (a) C_{60} state before laser excited; (b)~(d) snapshots of separately ejected C, C₂, C₃ under different energy densities of 1.86 kJ/m²,

1.88 kJ/m², 1.90 kJ/m²

在美国德州大学 SGI Altix 3700 超级计算机上进行测试, SGI Altix 3700 超级计算机拥有 128 个 64 位处理器, 256 G 主存, 基于 DSM 体系结构设计, 主存被 32 个计算块分布式共享, 每个计算块有 4 个 CPU。每个处理器能够通过高带宽低延迟的系统网络采用 NUMA 方式访问存储设备。

利用上述程序对 C_{60} 的激光诱导光化学反应模拟效率进行测试。在 C_{60} 的光裂解反应中, C_{60} 含有 60 个 C 原子, 240 个价电子, 每一步都需要计算哈密顿矩阵 H 为 240×240 矩阵, 重叠矩阵 S 也是 240×240 矩阵。模拟步长设为 0.05 fs, 即 0.05 fs 对体系重复计算一次, 模拟时间持续 1000 fs。在经典分子动力学模拟中, 仅仅需要计算原子之间的作用势矩阵 U 为 60×60 矩阵, 因此该半经典分子动力学模拟方法比经典分子动力学模拟所需计算量大得多。

模拟 1000 fs 超快激光 C_{60} 反应的加速比如表 1 所示, 随着处理器数量增加模拟时间大幅减少, 对于更大的分子体系反应, 模拟时间十分漫长, 因而程序运行效率更加重要。为了准确研究并行计算部分的效率, 将串行部分的计算时间扣除, 结果如表 1 所示, 该并行模拟算法有效提高了光诱导化学反应的模拟效率, 为高效模拟大分子体系的激光诱导光化

学反应提供了保证。

表 1 模拟 1000 fs 超快激光 C_{60} 反应的加速比

Table 1 Speedup of simulation of C_{60} photochemical reactions within 1000 fs

Computer type	Number of processor	Calculation time/h	Speedup
SGI Altix 3700	1	9.76	1
SGI Altix 3700	2	5.10	1.91
SGI Altix 3700	3	3.82	2.55
SGI Altix 3700	4	3.01	3.24

5 结 论

基于一种半经典分子动力学模型模拟超快飞秒激光脉冲诱导的光化学反应, 该模型明确引入激光脉冲和分子的相互作用, 通过并行处理技术设计模拟算法提高计算效率。测试表明该技术可用于研究具体的光化学反应过程, 并提供激光与电子结构作用的详细信息。进一步的工作将研究光化学反应的可视化与自动化模拟。

参 考 文 献

- 1 Zhizhan Xu, Ruxin Li. Recent progress in the development of high intensity ultrashort pulse lasers at SIOM [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(s1): 1~4
- 2 Zhou Bing, Jiang Yongliang, Chen Xiaowei *et al.*. Numerical simulation on propagation of ultra-short laser pulse in photonic crystal fibers with different group velocity dispersion parameters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 323~328
周冰, 姜永亮, 陈晓伟等. 超短激光脉冲在不同色散参量光子晶体光纤中传输的数值模拟[J]. *光学学报*, 2007, **27**(2): 323~328
- 3 Zheng Li, Wang Cheng, Li Shaohui *et al.*. Size dependence of maximum energy of protons produced in the intense femtosecond laser interaction with hydrogen clusters [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7): 910~913
郑莉, 王成, 李邵辉等. 飞秒强激光脉冲与氢团簇相互作用产生的最大质子能量与团簇尺寸的相关性[J]. *中国激光*, 2006, **33**(7): 910~913
- 4 A. Assion, T. Baumert, M. Bergt *et al.*. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses [J]. *Science*, 1998, **282**(5390): 919~922
- 5 Wusheng Zhu, J. Botina, H. Rabitz. Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(5): 1953~1963
- 6 Wusheng Zhu, H. Rabitz. Potential surfaces from the inversion of time dependent probability density data [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(2): 472~480
- 7 H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus *et al.*. Whither the future of controlling quantum phenomena? [J]. *Science*, 2000, **288**(5467): 824~828
- 8 Victor S. Batista, Paul Brumer. Semiclassical dynamics in the coherent control of nonadiabatic ICN photodissociation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**(12): 2591~2598
- 9 M. D. Hack, D. G. Truhlar. Nonadiabatic trajectories at an

- exhibition [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104** (34), 7917 ~ 7926
- 10 J. C. Tully . Mixed quantum - classical dynamics [J]. *Faraday Discuss*, 1998, **110**:407~419
- 11 Donald L. Thompson. Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry [M]. Singapore ; World Scientific, 1998. 85~86
- 12 Yusheng Dou, Yibo Lei, Zhenyi Wen *et al.* . Effect of C—C—C bond bending vibration on the photodissociation of cyclobutane [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(15):6400~6403
- 13 S. Pedersen, J. L. Herek, A. H. Zewail. The validity of the " diradical " hypothesis: direct femtosecond studies of the transition-state structures [J]. *Science*, 1994, **266**(5189): 1359 ~1364
- 14 M. Boyle, T. Laarmann, I. Shchatsinin *et al.*. Fragmentation dynamics of fullerenes in intense femtosecond-laser fields: Loss of small neutral fragments on a picosecond time scale [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**(18):181103