

На правах рукописи



Завалий Максим Владимирович

**СОЗДАНИЕ СРЕДСТВ
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФОТОХИМИЧЕСКИХ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

02.00.04 - физическая химия,
02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в лаборатории молекулярного моделирования
и спектроскопии Института геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Научные руководители:

член-корреспондент РАН

Грибов Л.А.

доктор физико-математических наук,
профессор

Баранов В.И.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН

Чибисов А.К.

доктор физико-математических наук,
профессор

Юхневич Г.В.

Ведущая организация:

ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"

Защита состоится < 03.03.05 > в < 14 > час. на заседании диссертационного
совета Д.002.109.01 в Институте геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Автореферат разослан «01» февраля 2005 г.

Учёный секретарь совета
доктор химических наук



Кубракова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Сегодня оптическая спектроскопия, благодаря открытиям в области техники коротких и сверхкоротких лазерных импульсов, дала в руки химикам качественно новый инструмент - импульсы света фемтосекундной длительности. Они принесли в химию новые возможности и стали толчком для развития нового направления науки - фемтосекундной спектроскопии, основанной на резонансном возбуждении отдельных высоколежащих уровней энергии молекул с последующим наблюдением их высветивания. Это позволило получать очень развитые спектры с временным разрешением, в которых можно наблюдать как изменения интенсивностей излучения или поглощения во времени на определенных длинах волн, так и сразу весь спектр в определенные интервалы времени.

Фемтосекундная технология позволяет изучать химические реакции с высоким временным и пространственным разрешением. Стало возможным наблюдение динамики реакций и целенаправленное управление их ходом с высоким временным разрешением, что открывает значительные перспективы в области качественного и количественного анализа, синтеза новых химических соединений и предсказания их реакционной способности. Импульсы фемтосекундной длительности дают мощный инструмент для исследования элементарных превращений на уровне процессов разрыва и образования связей, переноса заряженных частиц в мономолекулярных (например, фото диссоциация, изомеризация) и бимолекулярных реакциях. Фемтосекундная спектроскопия позволяет регистрировать временные зависимости интенсивностей излучения или поглощения света молекулой в ходе протекания внутримолекулярных и межмолекулярных процессов (в том числе и безызлучательных), что дает возможность изучать изомеризомерные преобразования, а они служат основой для передачи энергии и информации, сигнала во внутримолекулярном пространстве.

Применение техники фемтосекундной спектроскопии в аналитической и физической химии является нетривиальной и мало изученной задачей. Высокая сложность интерпретации динамических спектров, которые имеют не только тонкую структуру вдоль шкалы частот, но и сложным образом зависят от времени. При этом вероятны случаи изменения интенсивности излучения или поглощения света молекулой в ходе протекания внутримолекулярных и межмолекулярных процессов. Для выбора подходящих условий принципиально использовать возможности компьютерных экспериментов, так как только с их помощью можно заранее, варьируя заданную ситуацию, выбрать наиболее оптимальный путь постановки натуральных экспериментов.

Попыток проведения моделирования динамики фотохимических изомеризомерных молекулярных преобразований, возникающих в результате облучения молекулы короткими фемтосекундными лазерными импульсами, для реальных моделей сложных молекул никогда раньше не предпринималось. Между тем такая задача весьма актуальна и есть все основания для ее постановки. Успех работ по расчету динамических спектров для одиночных молекул без возможных их фотохимических преобразований и по применению этих спектров к вопросам

качественного и количественного анализа в аналитической химии (в частности, без применения стандартных образцов состава), а также теоретических работ по описанию межизомерных превращений, подтверждает это [1,2].

Цель настоящей работы состоит в создании средств моделирования динамики фотохимических процессов, связанных с изомерными превращениями молекул, применимых в физической и аналитической химии.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Развитие теории и разработка методов компьютерного моделирования фотохимических изомерных преобразований и квантовых биений состояний сложных молекул на базе детального описания их моделей, обеспечивающих проведение предсказательных расчетов в масштабе реального времени
2. Проведение на основе разработанных методов модельных расчетов и анализ получаемой спектральной картины и кинетики образования продуктов фотохимической реакции с целью выявления общих закономерностей спектральных проявлений процесса передачи сигнала и энергии внутри сложных молекул с учетом изомеризации.

Научная новизна работы состоит в создании теоретической базы качественного и количественного анализа в фотохимии:

1. Развита теория и разработано эффективное программное обеспечение для моделирования динамики фотохимических изомер-изомерных преобразований.
2. Выявлены общие закономерности межизомерных преобразований, в том числе:
 - зависимость кинетики межизомерных преобразований и их спектральных проявлений от начальных условий;
 - условия возможности наблюдения спектров флуоресценции образующихся изомеров и специфика проявления квантовых биений в колебательной структуре спектров;
 - временные и количественные характеристики образования изомеров.
3. Впервые исследованы процессы цепочечных изомер-изомерных перестроек, связанные с передачей сигналов и энергии во внутримолекулярном пространстве.
4. Проанализирована возможность применения развитых методов и программ для качественного и количественного спектрального анализа

Практическая значимость. Разработан сервисный, пригодный для широкого использования программный комплекс, обеспечивающий проведение моделирования динамики фотохимических процессов, включающих межизомерные переходы, и их спектральных проявлений в масштабе реального времени для сложных молекулярных систем. Создан теоретический базис для проведения компьютерных экспериментов в физической и аналитической химии, опережающих натурный эксперимент и позволяющих осуществлять его целенаправленное планирование.

На защиту выносятся:

1. Формулировка и решение задачи о моделировании фотохимических межизомерных превращений молекул, возникающих в результате произвольного воз-

мушения, действующего на молекулу и приводящего к начальному заселению ее возбужденных электронно-колебательных уровней энергии.

2. Вычислительные методы, алгоритмы и программы для персонального компьютера и суперкомпьютера, обеспечивающие проведение моделирования рассматриваемых процессов в масштабе реального времени.
3. Результаты конкретных расчетов для изомер-изомерных преобразований сложных молекул (пентадиен, гептадиенилбензол) с демонстрацией и анализом динамики населенностей уровней и динамических спектров.
4. Прогноз возможности расширения методов спектрального анализа и распространения их в область фотохимических превращений вещества.

Апробация работы.

Материалы диссертации доложены на 3-й Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (г. Москва, 2003 г.) и на Конференции «Информационно-вычислительные технологии в фундаментальных и прикладных физико-математических исследованиях» (г. Москва, 2004 г.).

Публикации.

Основное содержание диссертации опубликовано в трех научных статьях и двух тезисах докладов на научных конференциях.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из Введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Общий объём работы составляет 239 страниц текста, включая 29 рисунков, 3 таблицы, список литературы, содержащий 136 наименований, приложения А и Б, объём которых составляет 92 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновываются актуальность и новизна темы исследования, формулируются основные задачи диссертационной работы и положения, выносимые на защиту, кратко излагается содержание диссертации.

Глава 1. Обзор литературы

На основе обзора литературы и проведенного анализа современных методов экспериментальной и теоретической электронно-колебательной спектроскопии и состояния теории качественного и количественного спектрального анализа выяснено следующее.

1. В экспериментальной спектроскопии разработан новый метод регистрации вибронных спектров сложных молекул с временным разрешением, использующий в качестве возбуждающего излучения фемтосекундные лазерные импульсы. Применение метода имеет огромное значение в фотохимии, поскольку становится возможным наблюдение динамики реакций с высоким временным разрешением и целенаправленное управление их ходом. Фемтосекундная технология позволяет управлять выходом продуктов элементарной химической реакции, исследовать элементарные превращения на уровне процессов разрыва и образования связей, переноса заряженных частиц в мономолекулярных и бимолекулярных реакциях.

2. Существуют все предпосылки для создания методов моделирования динамики фотохимических превращений и их спектральных проявлений. Базовыми являются теоретические разработки по определению вероятностей безызлучательных и межизомерных переходов, путей химических реакций, а также развитые методы моделирования динамических вибронных спектров без учета фотохимических превращений. Для решения этих задач вполне приемлем параметрический метод расчета тонкоструктурных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул и определения моделей молекул в возбужденных состояниях [3].

3. Сложность постановки динамического фотохимического эксперимента с пико- и фемтосекундным временным разрешением требует его разумного планирования, выбора оптимальных условий и т. д. Это может быть осуществлено только на основе компьютерных экспериментов предсказательного характера (более дешевых и быстрых). Необходимо развитие соответствующих методов моделирования, компьютерных программ, призванных обеспечить проведение такого вычислительного эксперимента.

4. Применение теоретических методов динамической вибронной спектроскопии с учетом межмолекулярных преобразований сложных молекул для решения аналитических задач является весьма перспективным, может существенно расширить возможности анализа вещества и распространить эти методы в область фотохимических превращений веществ.

Показано, что моделирование динамики фотохимических процессов является весьма актуальной научной проблемой, для решения которой необходимо, во-первых, развитие теории, разработка компьютерных методов предсказательного, в масштабе реального времени моделирования изомерных преобразований сложных молекул с учетом квантовых биений, во-вторых, выявление закономерностей спектральных проявлений процесса передачи сигнала и энергии внутри сложных молекул с учетом изомеризации и анализа получаемой спектральной картины и кинетики образования продуктов фотохимической реакции.

Собственно оригинальный материал диссертации изложен в главах 2-4.

Глава 2. Развитие теории моделирования фотохимических межизомерных преобразований с учетом квантовых биений для сложных молекул

Развит подход к описанию изомер-изомерных преобразований многоатомных молекул, основывающийся на том, что оно становится возможным и наиболее вероятным при резонансе уровней изомеров. Под изомерами могут пониматься и структуры, образующиеся на первой стадии реакции разложения. В результате резонанса появляются дублеты с разностью энергетических состояний $\Delta E = 2E_n S_n$, где E_n - энергия резонирующих электронно-колебательных состояний подсистем и S_n - интеграл перекрытия соответствующих волновых функций. При наложении на систему возмущения возникают квантовые биения и формируется волновой пакет, который при ΔE значительно меньшей энергии любого перехода передается функцией $\Psi = \exp(-i\omega_0 t)(\psi_1 \cos \Delta\omega t - i\psi_2 \sin \Delta\omega t)$.

Здесь функции ψ_1 и ψ_2 относятся к стационарным состояниям резонирующих подсистем, множитель $\exp(-i\omega_0 t)$ обеспечивает возможность резонансного поглощения световой энергии или спонтанного излучения, величины $\Delta\omega = \Delta E / 2\hbar$, $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2) / 2$, $\omega_i = E_i / \hbar$ и $E_1 = E_2$ (резонанс уровней). Этот волновой пакет, несмотря на осциллирующие во времени множители, в хорошем приближении (ΔE мало) отвечает стационарному по энергии состоянию. Величина $\Delta\omega$ характеризует частоту квантовых биений между состояниями ψ_1 и ψ_2 комбинирующих подсистем (в дальнейшем для упрощения записи будем обозначать ее просто ω), значения частот квантовых биений для конкретных структур сложных молекул могут быть вычислены прямыми методами.

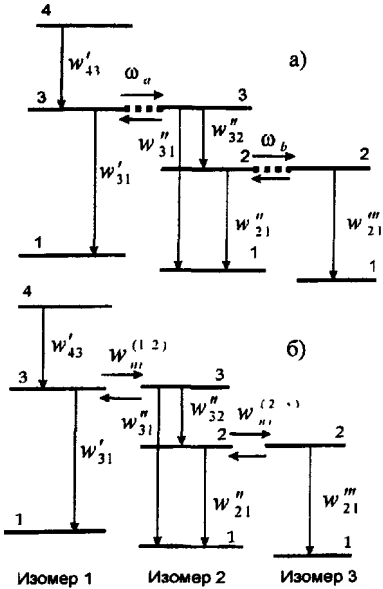


Рис 1 Пример системы уровней и переходов для трех изомерных форм молекулы для моделей изомеризации общего характера (модель 1) (а) и в форме безызлучательного перехода (модель 2) (б).

а) б)

Сказанное позволяет ввести модельное представление, согласно которому обобщенная задача рассматривается для системы уровней не взаимодействующих состояний пар изомеров, определяемых обычным образом, дополненной общими уровнями, соответствующими резонансам и объединяющими пары изомеров (см рис 1а). Если для резонирующих уровней $S_{ev} = 0$, то $\Delta E = 0$ и биения, т.е. переходы из одной резонансной формы в другую наблюдаться не будут. Если же $S_{ev} \neq 0$, то $\Delta\omega \neq 0$ и возникнет состояние, которое будет характеризовать безызлучательный (и без изменения энергии) переход от начальной изомерной формы (состояние $|\psi_1|^2$) к другой (состояние $|\psi_2|^2$) Квадрат модуля волновой функции Ψ этого состояния имеет вид:

$$|\Psi|^2 = (\psi_1^2 \cos^2 \omega t + \psi_2^2 \sin^2 \omega t) \quad (1)$$

Опираясь на данный теоретический подход, предложен способ решения задачи о динамике населенностей состояний и интенсивностей спектров сложных молекул с учетом межизомерных преобразований.

Ансамбль не взаимодействующих совершенно одинаковых молекул можно рассматривать как квантовую систему, обладающую тем же, что и одиночная молекула, набором уровней энергии, но характеризующихся еще и их заселенностью. При возбуждении (поглощение света) молекул ансамбля или их высвечивании (люминесценция) будут совершаться переходы между уровнями энергии, совпадающими с уровнями одиночной молекулы, приводящие к изменению их заселенностей. Кинетические уравнения для населенностей уровней $n_i(t)$, пред-

ставляющие собой дифференциальные уравнения первого порядка и образующие систему дифференциальных уравнений, будут иметь вид:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\bar{w}_i n_i + \sum_{j=i+1}^N \bar{w}_{ji} n_j, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где $\bar{w}_i = \sum_{j=1}^{i-1} \bar{w}_{ij} + \bar{w}_{i,0}$ — полные суммарные вероятности переходов из i -го состояния во все нижележащие возбужденные и основное ($\bar{w}_{i,0}$); некоторые коэффициенты \bar{w}_{ij} могут зависеть от времени осцилляторно. Начальные условия $(n_i(0), i = 1, 2, \dots, N)$ могут быть различными в зависимости от характера возбуждения молекулы (резонансное, широкополосное и др.), вероятностей поглощения и спектрального состава падающего излучения.

Предположим, что импульс возбуждения обладает длительностью, меньшей характерных времен релаксации возбужденных состояний (обратных значениям полных суммарных вероятностей \bar{w}_i) и достаточно малой интенсивностью, позволяющей не принимать во внимание нелинейные эффекты. При этом после окончания акта импульсного фотовозбуждения создается неравновесное распределение населенностей, характеризуемое начальными условиями $n_i(0)$, временная динамика которого при отсутствии внешнего поля при $t > 0$ описывается системой (2).

Для решения системы дифференциальных уравнений (2), прежде всего, необходимо определить величины вероятностей переходов (поглощения, излучения и безызлучательных). Ограничимся моделью изолированной молекулы (разреженный газ, сверхзвуковая струя), учитывая переходы в другие изомерные формы и не принимая во внимание межмолекулярные взаимодействия (и обусловленные ими безызлучательные переходы). Следует отметить, что принятые допущения носят чисто модельный характер и не лишают сам метод расчёта спектров с временным разрешением общности, а лишь отвечают современному состоянию теории и позволяют решать задачу о вычислении вероятностей в рамках хорошо отработанных методов.

Данная модель (модель 1) содержит лишь стационарный набор уровней; возможны оптические переходы на общий уровень с других уровней с вероятностями w_{ij} , определяемыми квадратами обычных матричных элементов дипольных переходов $(\langle \mu \rangle_{ij})$ между внутренними для каждого из изомеров состояниями, умноженными на $\cos^2 \omega t$ и/или $\sin^2 \omega t$.

На основе этой модели общего характера (смешанные состояния изомеров) построена вторая модель, интерпретирующая эффект квантовых биений состояний как безызлучательный переход (модель 2). Получено выражение для вероятности безызлучательного перехода w_{ii} . Например, для $w_{ii}^{(1,2)}$ (см. рис. 1б) оно принимает вид:

$$w_{nr}^{(1,2)} = \omega_a \sin 2\omega_a t \left\{ 1 + 0.25 \left(\frac{(w_{31}'' + w_{32}'') - w_{31}'}{\omega_a} + \frac{w_{41}' n_4}{\omega_a (n_1^{(1)} + n_1^{(2)})} \right) \sin 2\omega_a t \right\}. \quad (3)$$

Вероятность безызлучательного перехода, будучи прямо пропорциональной частоте биений, что отражает физический смысл этой частоты как характеристики времени перехода системы между связанными состояниями, зависит от времени осцилляторно, моделируя таким образом эффект биений, и включает в себя вероятности оптических внутримолекулярных переходов, что обеспечивает согласованность заселенностей связанных состояний в процессе квантовых биений. Качественно новые особенности вероятности безызлучательного перехода по сравнению с обычными подходами ($w_{nn} = const$) обусловлены учетом в данной модели взаимосвязи резонирующих уровней, внутренне им присущей. Собственно величина вероятности безызлучательного перехода не является параметром модели молекулярной системы. В качестве такового выступает лишь частота биений, непосредственно связанная с параметром, характеризующим внутримолекулярные межизомерные взаимодействия (соответствующий недиагональный элемент энергетической, матрицы).

Данная модель 2 адекватна более общей модели 1. Вопрос о степени эквивалентности этих моделей и выборе наиболее оптимальной для моделирования сложных многоуровневых и многоизомерных молекулярных структур может быть решен на основе модельных расчетов реальных систем.

Зная вероятности электронно-колебательных переходов и величины частот квантовых биений, можно решить систему кинетических уравнений для населенностей уровней молекул и определить динамику системы, а также построить электронно-колебательный спектр флуоресценции с временным разрешением, который может быть представлен в виде трехмерной поверхности - зависимости интенсивности / от частоты излучения ω^{nr} и времени наблюдения t :

$$I_y(\omega_y^{nr}, t) = \hbar \omega_y^{nr} \cdot w_y \cdot n_y(t). \quad (4)$$

Показано, что в рамках данного подхода для решения задачи о динамике населенностей состояний и интенсивностей спектров сложных молекул с учетом межизомерных преобразований можно построить соответствующие вычислительные методы на базе уже существующих в теории традиционных (стационарных) и динамических электронно-колебательных спектров молекул. Тем самым обеспечивается необходимая преемственность в теории вибронных (и колебательных) спектров, основанная на единых общепринятых и наиболее полных молекулярных моделях. Соответствующие средства моделирования динамических фотохимических межизомерных преобразований включаются в единый программный комплекс.

Результаты выполненного анализа составляют необходимую базу для программной реализации средств моделирования динамики фотохимических межизомерных преобразований и их спектральных проявлений и проведения соответ-

ствующих компьютерных экспериментов для моделей реальных молекул, чему посвящены главы 3 и 4

Глава 3. Создание средств моделирования фотохимических превращений сложных молекул

Моделирование динамики фотохимических превращений основывается на решении самостоятельных фундаментальных задач молекулярной спектроскопии, а именно нахождение электронных уровней молекулярных моделей изомеров, определение колебательных подуровней молекулярных моделей в основном и электронно возбужденных состояниях, вычисление вероятностей электронно-колебательных переходов. Только решив все эти задачи, можно переходить к моделированию динамики фотохимических превращений (формированию и решению систем кинетических уравнений, расчету и построению многомерных динамических спектров и временных зависимостей населенностей уровней изомеров). Общая схема расчета показана на рис. 2

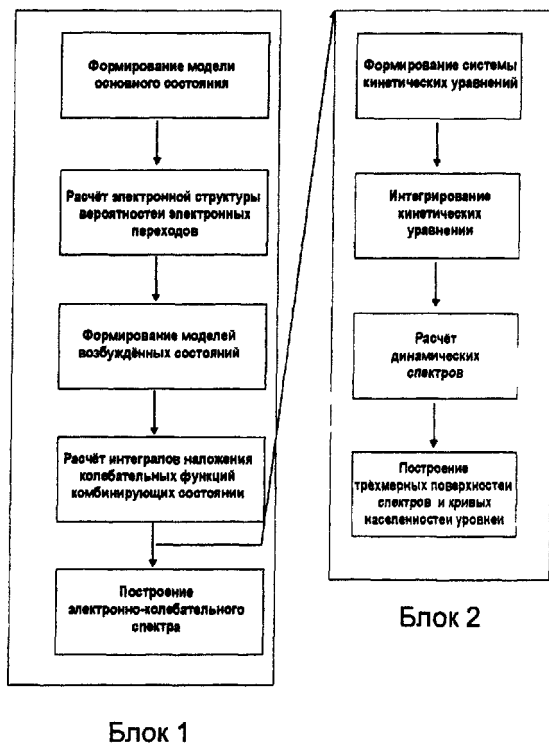


Рис 2 Схема моделирования динамики фотохимических изомер-изомерных превращений

На основе разработанных методов и алгоритмов создан комплекс программ сервисного типа для моделирования межизомерных фотохимических преобразований сложных молекул на ПК и суперкомпьютере. В программном комплексе реализовано два модельных подхода к описанию изомер-изомерных преобразований. Комплекс обеспечивает построение временных зависимостей заселенностей всех электронно-колебательных уровней многоизомерной молекулярной системы и полных трехмерных (частота, интенсивность, время) спектров поглощения и флуоресценции, а также любых их двумерных сечений при любом (резонансном, широкополосном и др) характере возбуждения системы.

Возможности комплекса характеризуются следующими параметрами: размер молекул - до 52 атомов, число нормальных колебаний каждого типа симметрии не более 80, число блоков симметрии не более 15; число изомерных форм не ограничено; число электронно-колебательных состояний не ограничено; количество переходов не ограничено. Ограничения на размер молекул не принципиальны и легко снимаются при использовании программного комплекса LevWindows для подготовки исходных данных об уровнях энергии и вероятностях переходов между ними. Такая возможность предусмотрена.

Временные затраты на моделирование динамики процессов изомеризации и их спектральных отображений во многом определяются сложностью конкретной решаемой задачи и характеризуются следующими величинами - количество изомеров в задаче, количество электронно-колебательных уровней молекулярной модели, частоты квантовых биений, различия времен «экспоненциальной» релаксации состояний и периодов квантовых биений. Типичное время расчета для крупных молекул (40-50 атомов) колеблется в пределах от нескольких секунд (для одного электронно-возбужденного состояния и без учета колебательной релаксации) до нескольких минут. Заложенные в основу комплекса специальные алгоритмы позволяют решать задачу в масштабе реального времени на персональных компьютерах, а в более сложных случаях - на суперкомпьютерах типа МВС-1000.

Отметим некоторые особенности разработанных алгоритмов и программ.

Использовались приближенные численные методы для интегрирования систем кинетических уравнений очень высокой размерности (10^4 и более) - метод Эйлера для модели 1 и метод Рунге-Кутты 4-го порядка для модели 2. Это обеспечило возможность решения задачи в общем случае и дало существенный выигрыш по времени.

Заметим, что число электронно-колебательных состояний велико (заведомо $N > 10^4$ для молекул, содержащих порядка 30 и более атомов), а при моделировании динамики межизомерных преобразований, и в особенности при решении обратных задач, необходимо многократно осуществлять расчет при различных параметрах молекулярных моделей, вероятностях электронно-колебательных переходов и безызлучательных, частотах квантовых биений, начальных условиях, временных интервалах и т.д. Поэтому метод решения кинетических уравнений должен обладать высокой скоростью для проведения быстрых расчетов в случае достаточно сложных систем. Видно, что задача сложна и требует оптимизаций и разработки специальных программных алгоритмов.

Проведенный ранее анализ показал, что наиболее перспективным является приближенный численный метод интегрирования кинетических уравнений. Для решения может быть использован простейший метод Эйлера (при условии выбора достаточно малого шага интегрирования). Он хорошо зарекомендовал себя при моделировании динамических спектров одиночных молекул. Однако учет межизомерных переходов приводит к качественному изменению системы кинетических уравнений - появляются дополнительные осциллирующие во времени (из-за квантовых биений) коэффициенты, причем временные характеристики ос-

цилляций и релаксации возбужденных состояний могут различаться на порядки величин. В ряде случаев (модель 2) это приводит к расходимости алгоритма даже при относительно малом шаге итераций и требует поиска иного, более точного метода, который снял бы возникающую проблему и не приводил бы к существенному уменьшению эффективности метода моделирования (прежде всего по затратам времени). Показано, что этим требованиям удовлетворяет метод Рунге-Кутты высокого порядка. Именно он был реализован в программном комплексе при использовании модели 2 описания изомеризации. Для первой модели изомеризации, как следует из выполненного анализа, вполне приемлем (при соответствующем выборе шага итерационной процедуры) более простой метод Эйлера

Особенность моделирования многомерных спектров и решения обратных спектральных задач заключается в необходимости многократно осуществлять расчет при различных параметрах молекулярной модели. В ходе решения задачи о моделировании межизомерных превращений молекул на персональном компьютере было выяснено, что такое моделирование возможно, но для многоатомных молекул и большого числа изомеров время расчета значительно возрастает, что не позволяет производить анализ и оценку результатов с высокой скоростью. Поэтому была поставлена и решена задача создания версии программ комплекса для суперкомпьютера (типа МВС-1000). Это потребовало принципиального изменения программ и перехода к параллельным вычислениям. При распараллеливании вычислений принято, что каждый из зарезервированных процессоров проводит вычисления только для одной изомерной формы, закрепленной за ним. Как было показано, такой подход является оптимальным, поскольку физика моделируемого процесса такова, что все участвующие в задаче изомеры имеют почти одинаковое количество активных уровней и, следовательно, все процессоры будут приходить почти одновременно к точке синхронизации (обмен информацией о заселенностях резонансных уровней) независимо от особенностей конкретной физической модели.

Реализован специальный разработанный алгоритм автоматического исключения уравнений с нулевыми решениями, основанный на имитации физического процесса распада возбужденного состояния. Такая процедура крайне актуальна в случае цепочечной изомеризации. Это позволило существенно понизить размерность задач и увеличить быстродействие метода.

Использована специальная форма представления данных в виде структурированных списков, которые по ходу решения задачи заполняются и хранятся в оперативной памяти многопроцессорного вычислителя, минуя длительную процедуру записи во внешнюю память. В результате достигнута существенная экономия вычислительных ресурсов и сняты ограничения на число изомеров в цепи межизомерных преобразований и размеры молекул.

Разработана специальная процедура автоматического определения оптимального шага при численном интегрировании системы кинетических уравнений. Он основан на анализе вероятностей всех переходов, величин частот квантовых биений и выборе шага и времени наблюдений, оптимальных с точки зрения точности и производительности расчета и информативности получаемых

спектральных и кинетических характеристик. Тем самым сняты ограничения, возникающие из-за возможных существенных (на порядки величин) различий во временных характеристиках экспоненциальной релаксации возбужденных состояний изомеров и квантовых биений их состояний.

Алгоритмическим путем преодолена проблема возможного возникновения расходящихся решений для модели 2 (в критических точках, отвечающих нулевым заселенностям уровней-акцепторов) из-за ошибок округления при вычислениях.

Разработанный комплекс программ обеспечивает построение временных зависимостей заселенностей всех вибронных уровней многоизомерных молекулярных систем, полных трехмерных спектров поглощения и флуоресценции каждого изомера и суммарных, а также любых (по времени и частоте) их двумерных сечений. Показано, что в силу сложности решаемых задач, с одной стороны, и оптимально решенной в программном комплексе проблемы распараллеливания вычислений с учетом специфики задач, с другой, суперкомпьютер становится инструментом очень высокой эффективности при моделировании фотохимических превращений. Многие из большой совокупности модельных задач, поставленных в процессе отладки методики, алгоритмов и программ и при анализе закономерностей изомеризации, удалось решить именно благодаря использованию суперкомпьютера. Эта версия комплекса программ не имеет каких-либо ограничений по размерности задачи; ограничения накладывает только быстродействие ЭВМ, поэтому выигрыш за счет использования суперкомпьютера весьма велик (см. табл. 1).

Таблица 1. Время полного расчета (мин.) фотохимических превращений ряда моделей молекул

Тип компьютера	Модельные примеры *		
	1 (2; 100; 100)	2 (4; 800; 1000)	3 (4; 800; 5000)
Стандартный ПК базовой конфигурации	1	15	100
Суперкомпьютер типа МВС-1000	1	1	5

* В скобках приведены характеристики примеров модельных расчетов - число изомеров; число уравнений; число итераций.

Например, на решение системы, состоящей из 5000 уравнений, с использованием суперкомпьютера потребовалось менее 1 часа, в то время как на ПК временные затраты для этой же задачи почти на два порядка больше и составляют около 3-х недель. Весьма существенно, что разработанный программный комплекс позволяет осуществлять моделирование очень сложных процессов изомеризации (для длинных цепочек изомерных превращений, многоуровневых молекулярных систем) в масштабе реального времени. На основе испытаний можно утверждать, что разработаны эффективные средства моделирования межизомерных фотохимических преобразований достаточно сложных соединений, обеспечи-

вающие проведение массовых компьютерных экспериментов в масштабе реального времени. Тем самым можно ставить и решать задачи выбора оптимальных условий натурального эксперимента методами компьютерного моделирования. Разработанный комплекс в совокупности с современными возможностями спектрального эксперимента с фемтосекундным временным разрешением (включая и случай межизомерных перестроек) делает возможным и весьма перспективным применение методов высокоскоростной динамической спектроскопии при качественном и количественном химическом анализе.

Глава 4. Моделирование фотохимических превращений сложных молекул

Разработка комплекса программ позволила перейти к моделированию фотохимических межизомерных превращений достаточно сложных систем. Представляло интерес, в частности, изучение зависимости кинетики межизомерных превращений и ее спектральных проявлений от начальных условий задачи (характер возбуждения, начальная изомерная форма и ее возбужденное состояние и др.); определение условий, при которых возможно наблюдение спектров флуоресценции для образовавшихся изомерных форм, по интенсивности сравнимых со спектром исходного изомера; выявление условий, обеспечивающих проявление эффекта квантовых биений в структуре спектров и его особенностей; исследование временных и количественных характеристик образования изомеров. Особенно интересовали процессы цепочечных изомер-изомерных перестроек, связанные с передачей сигналов и энергии во внутримолекулярном пространстве. Анализировались способы применения развитых методов и реализованных программ к качественному и количественному анализу.

Отдельной задачей является определение критериев выбора наиболее оптимальной с точки зрения эффективности моделирования модели описания межизомерных переходов, а также аппаратных средств решения задач (ПК или суперкомпьютера).

В качестве примеров, иллюстрирующих эти закономерности, остановимся на модельных расчетах изомер-изомерных преобразований пентадиена (пентадиен-1,3 \leftrightarrow пентадиен-1,4, соответственно, изомеры 1, 2) и гептадиенилбензола (гепта-1,6-диенилбензол \leftrightarrow гепта-1,5-диенилбензол \leftrightarrow гепта-1,4-диенилбензол \leftrightarrow гепта-1,3-диенилбензол, соответственно, изомеры 1, 2, 3, 4) при различных начальных условиях и параметрах моделей.

Результаты компьютерных экспериментов показали следующее. Вид графиков временного поведения интенсивностей колебательной структуры вибронных спектров (см. рис. 3) во многом зависит от соотношения вероятностей электронно-колебательного перехода и межизомерного (частоты квантовых биений); его изменения весьма значительны даже при относительно небольших изменениях ω . При $\omega \gg \omega$ (ω - вероятность оптического электронно-колебательного перехода) и $\omega \approx \omega$ спектры изомеров подобны и отличаются лишь частотой биений, которая явно выражена во временной зависимости интенсивностей обоих изомеров. При этом интенсивности спектров изомеров близки по величине.

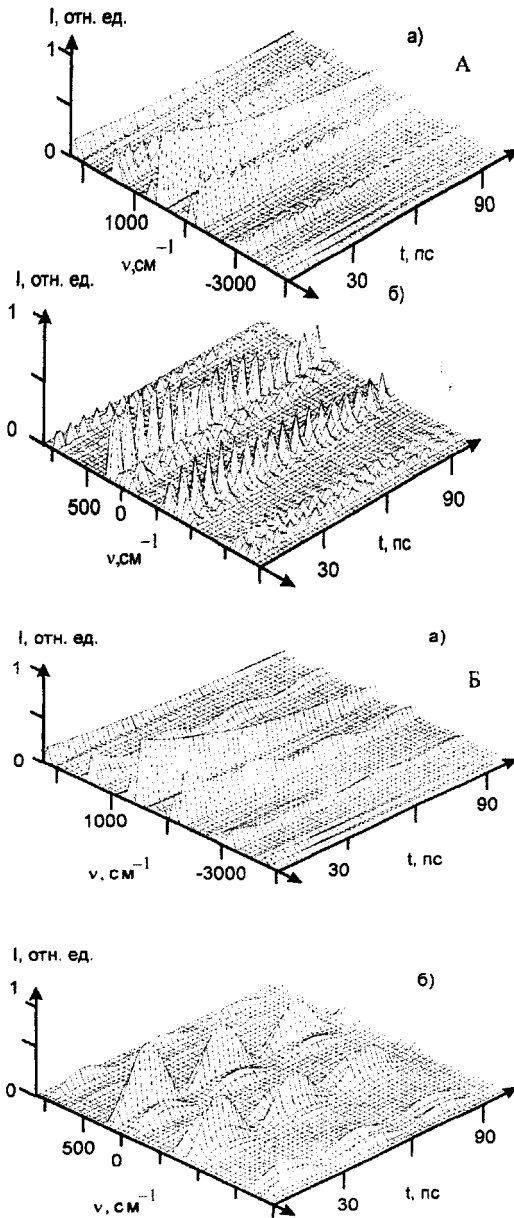


Рис. 3. Рассчитанные спектры флуоресценции моделей молекул пентадиена-1,3 (а) и пентадиена-1,4 (б) с учетом межизомерного перехода при широкополосном возбуждении пентадиена-1,3: А - $\omega \gg \nu$, Б - $\omega \approx \nu$.

отличаются менее чем на 1%, в то время как при $\omega \ll \nu$ интенсивность для изомера 2 на 4 порядка меньше, чем для изомера 1. Условия возможности наблюдения спектра изомера 2 на фоне 1-го - $\omega > 0,7 \cdot \nu$. Осцилляции интенсивностей линий неполные (коэффициент модуляции $< 15\%$; рис. 3. 4). что связано с их сложным характером (суперпозиция нескольких). Такая особенность, появляющаяся даже при полном смешивании взаимодействующих уровней при резонансе, очень важна, поскольку этот эффект наблюдается в эксперименте и его интерпретация неоднозначна. В модельных расчетах проявляется смещение во времени максимума спектра люминесценции, что связано с постепенным образованием изомерных форм (см., например, рис. 4).

Графики временных зависимостей населенностей (рис. 5) демонстрируют! общий характер уменьшения их величин для первоначально возбужденных электронно-колебательных уровней энергии изомера 1 и увеличения для основных состояний всех изомеров. Суммарная населенность колебательных уровней основного электронного состояния 1-го изомера не достигает значения первоначального заселения этого изомера из-за пе-

рехода молекул в изомерные формы 2, 3 и 4. Количество молекул в разных изомерных формах, образовавшихся в результате межизомерных переходов, при цепочечной изомеризации существенно зависит от параметров моделей.

Временная зависимость населенностей уровней изомеров носит сложный характер. Отличие суммарных вероятностей переходов с резонирующего уровня двух изомеров на уровни каждого из них приводит к модуляции монотонной

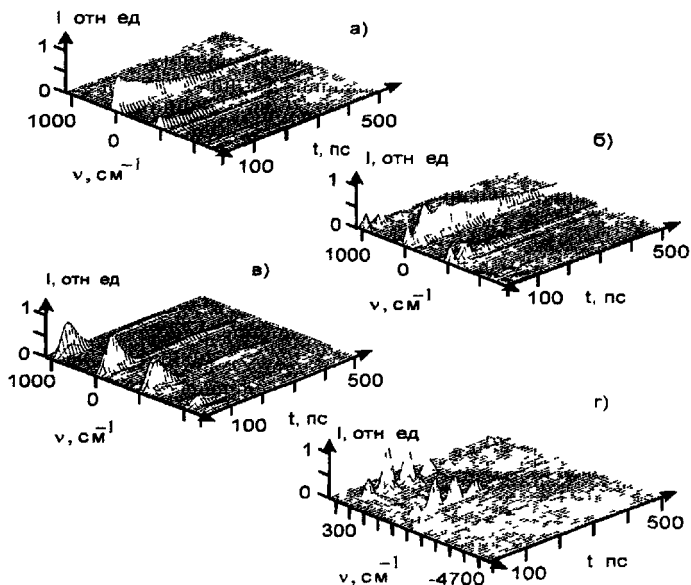


Рис 4 Рассчитанные спектры флуоресценции изомеров 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) гептадиенилбензола с учетом межизомерных переходов при широкополосном возбуждении изомера 1

временной зависимости заселенности этого уровня в виде хорошо выраженных «ступенек» (см., например, кривые 3 на рис. 5). Если происходит также и заселение этих резонансных уровней за счет переходов молекулярной системы из более высоких по энергии состояний, то модуляция временной зависимости заселенности приобретает осцилляторный характер, причем тем более ярко выраженный (коэффициент модуляции), чем сильнее различия в суммарных вероятностях переходов (см., например, кривые 4, 5 на рис. 5). В целом обнаруживается существенная не только количественная, но и качественная зависимость трехмерных спектров и заселенностей уровней изомеров от условий постановки эксперимента и параметров молекулярных моделей. Сложность получаемой картины натуральных спектров однозначно указывает, что интерпретация крайне затруднена (даже невозможна) без проведения компьютерного эксперимента. Его задача состоит, с одной стороны, в определении оптимальных условий постановки натурального эксперимента для выявления и качественной регист-

рации искомым эффектов, а с другой. - в интерпретации натурального эксперимента (в частности, идентификация продуктов фотохимических реакций, оценка времени их накопления, определение квантовых выходов и т.д.) и определении величин и параметров молекулярных моделей, адекватных реальным внутримолекулярным взаимодействиям

Важнейшим является вопрос о цепочечной изомеризации в сложных молекулах. Специфика процесса цепочечной (последовательной) изомеризации изучалась на примере последовательной изомеризации гептадиенилбензола

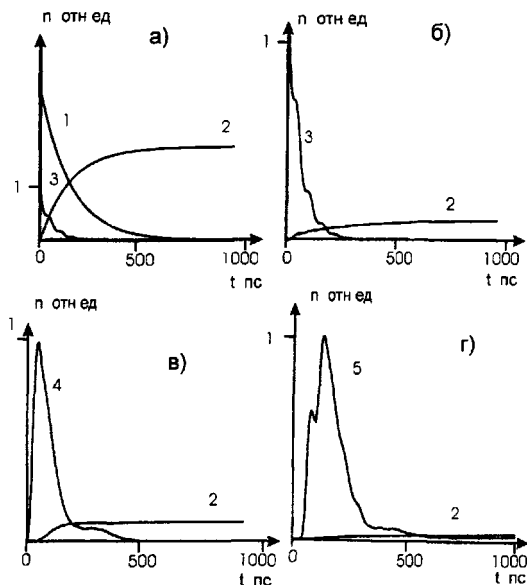


Рис 5 Рассчитанные изменения населенностей уровней изомеров 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) гептадиенилбензола с учетом межизомерных переходов при широкополосном возбуждении изомера 1 / - населенность первого возбужденного чисто электронного состояния изомера 1, 2 — основных состояний изомеров, 3-5 — резонансных уровней, соответственно, 1-го и 2-го, 2-го и 3-го, 3-го и 4-го изомеров Населенности нормированы на максимальное значение для соответствующих резонансных уровней

ошибочно интерпретирован как прямой переход через возбужденное состояние изомера 1 в форму 4 с весьма существенной структурной перестройкой. Временная характеристика данного процесса изомеризации, как показывает вычислительный эксперимент, мало зависит от длины цепочки изомерных преобразований. Процессы заселения возбужденных состояний изомеров 2-4 носят практически синхронный характер. Эти состояния промежуточных изомерных форм 2 и 3 выполняют роль "передаточного звена" изомерного преобразования 1 -> 4 поч-

На рис 6 приведена зависимость конечных заселенностей основных состояний изомеров от величины вероятности оптических внутриизомерных переходов. Хорошо видно быстрое возрастание доли четвертого изомера, т.е. конечного в цепи и наиболее сильно структурно отличающегося от первого. Принципиально важно, что качественные изменения ситуации - доля 4-го изомера увеличивается от пренебрежимо малой до преобладающей - наблюдаются при сравнительно незначительных (в пределах одного порядка) изменениях вероятностей переходов. Возникает вполне выраженный эффект, который в химическом эксперименте по внешним признакам (без детального анализа во времени заселенностей возбужденных состояний изомеров цепочки) может быть

ти без задержки во времени и "потери сигнала", т.е. без образования устойчивых состояний изомеров 2, 3. Такая ситуация характерна для изомерных превращений через триплетные состояния.

Рисунок 7 иллюстрирует «инверсию» количеств 3-го и 4-го изомеров при малых изменениях вероятности оптической релаксации четвертого. Обнаружение этой своеобразной неустойчивости направления хода фотохимической реакции представляется очень важным, так как типичным для фотохимических процессов, особенно сложных, является как раз их мобильность и довольно сильная зависимость от межмолекулярных взаимодействий. Известно, что именно последние часто приводят к существенным перераспределениям интенсивностей в спектрах и, следовательно, изменениям вероятностей оптических переходов. Отсюда - большая неопределенность в интерпретации натуральных экспериментов. Видно, что компьютерное моделирование может очень помочь в этом. Кроме планирования спектральных экспериментов с временным разрешением и интерпретации их результатов можно также изучать процессы передачи сигналов и энергии во внутримолекулярном пространстве за счет последовательных структурных перестроек и процессы, связанные с логической переработкой информации, лежащие в основе нового научного направления, иногда называемого молекулярной логикой.

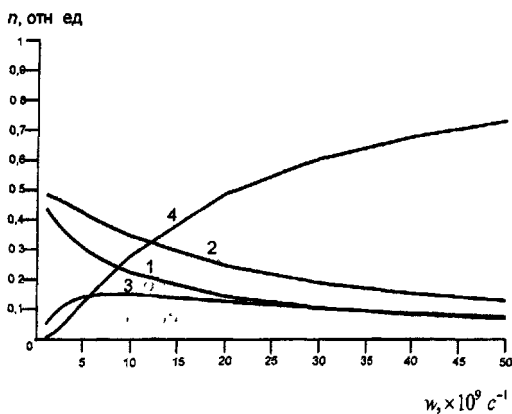


Рис. 6. Конечные заселенности основных состояний изомеров 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) гептаденилбензола при компьютерном эксперименте, отвечающем варьированию вероятностей оптических переходов.

Выше отмечалось, что для моделирования фотохимических межизомерных преобразований были предложены две модели изомеризомерных преобразований. Проведенные модельные расчеты для сложных многоуровневых, многоизомерных систем показали их полную эквивалентность. Различия в получаемых кинетических и спектральных кривых пренебрежительно малы, менее 1%. Они обусловлены ошибками округления при компьютерных вычислениях. Выбор наиболее приемлемого подхода при молекулярном

моделировании определяется личными пристрастиями исследователя, наглядностью и удобством описания молекулярной модели и интерпретации результатов. Следует, однако, заметить, что расчеты с использованием модели 2 требуют несколько больших временных затрат, чем для модели 1. В тоже время, модель 2, возможно, более предпочтительна с точки зрения наглядности и привычности описания молекулярных моделей.

Обратим внимание на общие закономерности, обнаруженные в эксперименте:

1. при очень коротких импульсах возбуждения наблюдается периодические изменения на фоне общего временного поведения спектральных линий
2. Временные зависимости отдельных линий могут сильно различаться даже качественно.
3. При развитии спектральной картины наблюдаются запаздывания, связанные с фотоизомерией.
4. Накопление изомерных форм при фотоизомеризации очень чувствительно к особенностям структуры объекта и условиям проведения эксперимента

Все эти закономерности и другие эффекты чётко воспроизводятся в компьютерных экспериментах. Это позволяет утверждать, что развитые методы моделирования адекватно описывают реальные природные процессы.

Остановимся, на возможных аналитических приложениях динамической спектроскопии изомерных превращений молекул и, соответственно, разработанных средств их компьютерного моделирования.

Прежде всего, временная спектроскопия сложных молекул высокого разрешения может быть использована как эффективный инструмент при количественном анализе молекул и их смесей. Это было ранее показано для случая отсутствия межизомерных переходов при фотовозбуждении молекул [1] Фотохимические превращения существенно усложняют динамику спектров, появляются дополнительные параметры, характеризующие вероятности (и динамику) межизомерных переходов. Разработанный ранее [1] метод анализа применим в полной мере, поскольку эти дополнительные параметры молекулярных моделей (частоты квантовых биений)

легко определяются по осцилляторной модуляции интенсивностей линий в экспериментальных спектрах. Единственное требование к эксперименту - это выбор таких условий его проведения, чтобы биения проявлялись в спектрах. Таким образом, в данной работе сделан следующий, очень важный шаг в теории молекулярного качественного и количественного спектрального анализа - по-

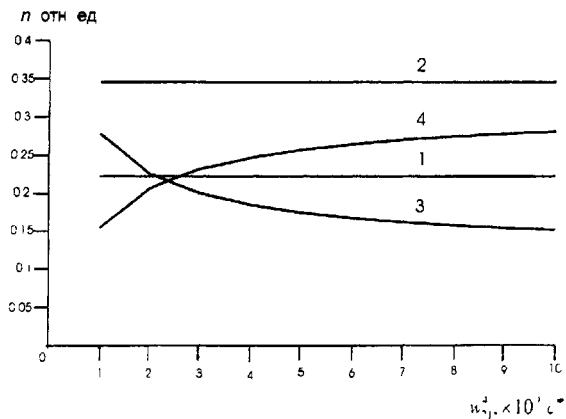


Рис 7 Конечные заселенности основных состояний изомеров 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) гептадиенилбензола, при компьютерном эксперименте, отвечающем варьированию вероятности релаксации w_{21}^4 из возбужденного состояния изомера 4

казаны возможности распространения метода на случай структурных фотохимических превращений.

Динамическая спектроскопия фотохимических преобразований молекул и разработанные средства их компьютерного моделирования открывают новые, существенные и очень важные возможности. Появляется новый спектральный сигнал для химического анализа. Таковым может служить, во-первых, сам факт появления другой изомерной формы молекулы и соответствующего спектра и, во-вторых, частота квантовых биений и соответствующая осцилляторная модуляция интенсивностей спектральных линий. Эта вторая характеристика уже используется в литературе для анализа. Разработанные средства моделирования позволяют провести этот анализ на более корректный и количественный уровень. Надо заметить, что экспериментальные методы фемтосекундной спектроскопии и были развиты для наблюдения процессов фотохимических превращений, химических реакций при фотовозбуждении. Разработанные средства компьютерного моделирования восполняют пробел в теоретической части этой области и создают теоретическую базу количественных методов анализа в фотохимии.

Другое важное аналитическое приложение разработанных теоретических методов - это изучение процессов передачи сигнала во внутримолекулярном пространстве, например, при цепочечной изомеризации, рассмотренной выше. Как следствие, - возможность создания аналитических реагентов нового типа с разделением области реакции и области образования аналитического сигнала с существенным повышением чувствительности и избирательности [4]. Для поиска молекулярных систем с такими свойствами необходим целенаправленный компьютерный эксперимент. Разработанные средства моделирования как раз и являются базовыми для постановки задач таких задач.

Проведённые исследования показали перспективы и реальные возможности применения новейших методов фемтосекундной спектроскопии в физической и аналитической химии.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод моделирования фотохимических изомерных превращений сложных молекул при произвольном по спектральной форме возбуждающем импульсе света и для двух модельных подходов для описания межизомерных переходов. Показано, что эти модели изомеризации полностью эквивалентны. На этой основе предложена новая система кинетических уравнений, полностью описывающая развитие процессов во времени.

2. На базе развитых методов решения систем кинетических уравнений очень высокого порядка с зависящими от времени коэффициентами, разработанных алгоритмов оптимизации и распараллеливания вычислений, создан программный комплекс сервисного типа, реализующий разработанный метод в двух версиях - на ПК и суперкомпьютере. Комплекс программ не имеет принципиальных ограничений на характеристики молекулярных моделей и позволяет осуществ-

лять компьютерное моделирование фотохимических превращений сложных многоизомерных систем в масштабе реального времени

3 Изучены общие закономерности изомерных преобразований и их спектральных проявлений

- зависимость кинетики межмолекулярных превращений и их спектральных проявлений от особенностей возбуждения и величин параметров молекулярной системы,

- условия, обеспечивающие возможность регистрации спектров изомеров, образовавшихся в результате фотохимического превращения,

- временные и количественные характеристики образования изомеров

- специфические особенности цепочечных, последовательных изомерных перестроек и, как следствие, передачи сигналов и энергии во внутримолекулярном пространстве В частности, показана своеобразная «неустойчивость» направления хода фотохимических процессов, высокая чувствительность к условиям эксперимента, роль промежуточных изомерных форм как «передаточного звена» в цепочке преобразований без задержки во времени и «потери сигнала»

4 Разработанные средства молекулярного моделирования впервые обеспечивают возможность целенаправленного поиска оптимальных условий постановки натуральных экспериментов в области фотохимических изомерных превращений и позволяют проводить детальные теоретические исследования таких процессов В целом, создана теоретическая база количественных методов анализа в фотохимии

Материалы диссертации изложены в следующих работах:

1. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. Моделирование и расчет динамических спектров с учетом изомеризации сложных молекул // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 626-634.
2. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. Моделирование процессов изомеризации и спектров с временным разрешением сложных молекул // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71, № 3. С. 295-301.
3. Грибов Л.А., Баранов В.И., Завалий М.В. Метод моделирования динамических вибронных спектров и состояний с учетом межизомерных переходов сложных молекул // ДАН. 2004. Т. 397. № 6. С. 447-450.
4. Завалий М.В. Моделирование динамических вибронных спектров сложных молекул с учетом межизомерных переходов // 3-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», Тезисы докладов, 2003, М., С. 67.
5. Баранов В.И., Завалий М.В. Программный комплекс для моделирования процессов изомеризации сложных молекул на суперкомпьютере типа МВС-1000 // Конференция "Информационно-вычислительные технологии в фундаментальных и прикладных физико-математических исследованиях", Сборник материалов, 2004, М., С. 50.

Цитированная литература:

1. Астахов С.А., Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. аналитич. химии. 2001. Т. 56. №7. С. 703-713.
2. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. - М.: Эдиториал УРСС, 2001. - 368 с.
3. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelen'tsov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. No 2-3. P. 177-216.
4. Грибов Л.А., Сударушкин С.К. // Журн. аналитич. химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 343-348.

Отпечатано на ризографе в ОНТИ ГЕОХИ РАН

Заказ № 34

Тираж 120 экз

02.00