ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ НА СУПЕРКОМПЬЮТЕРЕ ТИПА МВС-1000

Баранов В.И., Завалий М.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г.Москва

Разработан программный комплекс для суперкомпьютера МВС-1000, для моделирования динамики процессов цепочечных изомер – изомерных структурных фотопревращений. Рассмотрена специфика алгоритмизации и построения программ для суперкомпьютера. Показано, что для решения поставленных задач требуется более гибкий путь программирования, чем при решении задач для ПК. Новый программный комплекс дает возможность моделирования многоступенчатых изомерных превращений, практически без ограничений на общие размеры задачи. Приведены примеры расчета для цепочки изомер-изомерных преобразований гептадиенилбензола.

В современной электронно-колебательной спектроскопии все больший интерес вызывает изучение тонкоструктурных спектров с временным разрешением. Большое внимание уделяется вопросу возможной трансформации молекулы под действием коротких пико- и фемтосекундных импульсов света, в частности, возникновению различных изомерных форм. Необходимо оценивать вероятность их появления, количество появившихся изомерных форм и т.д. Фотостимулирование процессов изомеризации важно для получения новых веществ. Процессы цепочечной изомеризации обеспечивают внутримолекулярный транспорт энергии и сигналов, запись и преобразование информации молекулярными и супрамолекулярными системами.

Задача о возможном моделировании трансформаций (изомеризации) молекул достаточно подробно рассмотрена, включая создание соответствующих программных комплексов для ПК [1-4].

Настоящий программный комплекс является модификацией комплекса программ для ПК, разработанного для моделирования и анализа динамических (с временным разрешением) спектров при фемтосекундном возбуждении молекулы с учетом изомерных форм и безызлучательных переходов между ними [3]. Тестирование программного комплекса для ПК показало, что он достаточно быстро производит расчет для небольших молекул (до 30 атомов) и небольшого числа возможных изомерных форм (до 4-х). При достаточно большом количестве возможных изомерных форм (10 и более), а также для достаточно крупных молекул (более 30 атомов), время расчета сильно возрастает из-за быстрого роста размерности системы кинетических уравнений для населенностей уровней. Особенность моделирования многомерных спектров и решения обратных спектральных задач заключается в необходимости многократно осуществлять расчёт при различных параметрах молекулярной модели. Это и потребовало использования суперкомпьютера МВС-1000. Переход от задачи об одной изомерной форме возбужденной молекулы к новой задаче, учитывающей каскад энергетических переходов между многими изомерными формами, не сводится просто к количественному росту размерности системы уравнений. Поэтому нельзя ограничиться стандартной процедурой распараллеливания решения большой системы кинетических уравнений. Принципиальная сложность состояла в том, что наряду с оптическими переходами между изомерами в процессе их высвечивания имеет место и безызлучательные переходы, сопровождаемые таким сложным физическим явлением, как квантовые биения со временными характеристиками. Учет квантовых биений потребовал построение специального алгоритмического решения с учетом логики распараллеливания вычислений. Было учтено, что эффективность работы суперкомпьютера должна быть обеспечена высокой степенью синхронизации параллельных процессов, большим объемом

выполняемых одновременно вычислений и малым объемом пересылаемых данных от процессора к процессору.

Теоретическое и алгоритмическое решение указанной выше проблемы было найдено. Природа взаимодействия изомеров в процессе распада возбужденных состояний вещества позволяет очень эффективно распараллелить вычисления в ходе решения задачи. На уровне вычислительной схемы найденный алгоритм выглядит следующим образом.

Задача занимает столько процессоров, сколько изомеров участвуют в процессе формирования прогнозируемого спектра (включая исходную возбужденную форму молекулы, рассчитываемую процессором с номером 0). После инициализации MPI процессор 0 получает информацию о том, какие энергетические уровни возбуждены коротким световым импульсом. Эта информация задается в форме заселенностей некоторых высших уровней основного изомера. Далее все процессоры получают свою индивидуальную информацию об участвующих в процессе уровнях и о вероятностях переходов между уровнями. Здесь же подается информация о вероятностях переходов на уровни изомеров-соседей. Эта информация подготавливается предварительно на рабочей станции (ПК) для всех изомеров. В процессе подготовки этой информации решаются задачи об электронных, колебательных и электронно-колебательных состояниях всех изомерных форм исследуемой молекулы. Электронная задача решается с помощью стандартных квантово-химических программ, а о колебательных и электронно-колебательных всех изомерных форм – с помощью оригинальных программ, разработанных в лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ. Далее осуществляется итерационное решение системы кинетических уравнений в параллельном режиме.

Особенность строения суперкомпьютера заключается в том, что ни один из процессоров не имеет долговременной памяти, причем само обращение к долговременной памяти (которая имеется только на файловом сервере) занимает достаточно большое время. Поэтому были организованы специальные структуры данных (типа связанных списков), которые по ходу решения задачи заполнялись и хранились в оперативной памяти многопроцессорного вычислителя, минуя длительную процедуру записи во внешнюю память. Когда расчет заканчивался, происходила передача данных из оперативной памяти процессоров в долговременную. Для сокращения времени на эту процедуру был реализован метод передачи «мешком», т.е. не одной отдельно взятой величины, а сразу всего пакета величин данного типа. Сам процесс распараллеливания осуществлялся путем использования MPI - библиотеки функций, предназначенной для поддержки работы параллельных процессов в терминах передачи сообщений [5, 6].

За счет использования сортированных связанных списков для хранения данных, необходимых для расчетов, удалось оптимизировать алгоритм расчета путем исключения кинетических уравнений, имеющих тривиальные (нулевые) решения.

Единственным источником снижения эффективности работы суперкомпьютера могла служить разница в объемах вычислений на различных процессорах, поскольку необходимо синхронизировать их работу в точке обмена информацией о заселенностях резонансных уровней. Но физика моделируемого процесса такова, что все участвующие в формирование спектра изомеры имеют почти одинаковое количество активных уровней. Следовательно, все процессы будут проходить почти одновременно к точке синхронизации независимо от особенностей конкретной физической модели, поэтому алгоритм параллельных вычислений оказывается весьма эффективным.

Реализован также упомянутый в работе[3] алгоритм автоматического определения параметров численной сетки при интегрировании кинетических уравнений. Он основан на анализе значений вероятностей всех переходов (в том числе и вероятностей колебательной релаксации) и величин частот квантовых биений. .Заложенные в программу критерии выбора шага и интервала времени, для которого вычисляются динамические характеристики, обеспечивают низкую погрешность численного интегрирования и гарантируют расчет

спектра в таком временном диапазоне, в котором интенсивности всех линий изменятся существенным образом.

Конкретные компьютерные эксперименты показали, что достигнутая производительность созданных расчётных программ уже сейчас даёт возможность осуществлять массовые расчёты спектров с временным разрешением и ставить компьютерные эксперименты по исследованию влияния различных учитываемых факторов на вид таких спектров для молекулы и ее возможных изомерных форм. Время расчета для цепочки из четырех взаимодействующих изомерных форм и молекулы, содержит 30 и более атомов, составляет порядка 10 минут.

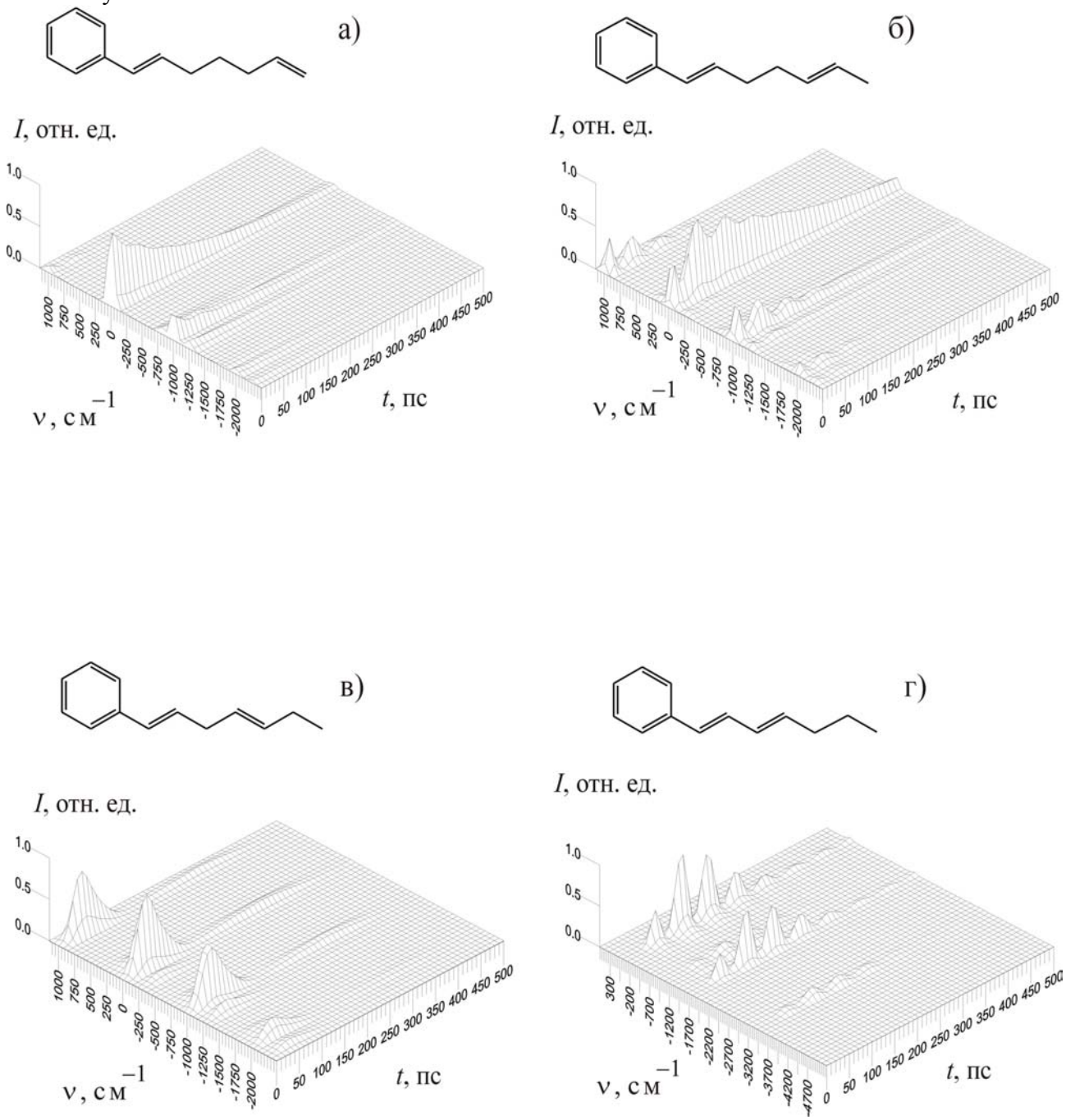

Рис. 1. Динамические спектры флуоресценции изомеров 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) гептадиенилбензола при широкополосном возбуждении изомера 1. Частоты даны относительно 0-0 переходов

Программный комплекс тестировался на ряде модельных расчетов, в частности для изомер-изомерных превращений гептадиенилбензола: гепта-1,6-диенилбензола ↔ гепта-1,5-

диенилбензола ↔ гепта-1,4-диенилбензола ↔ гепта-1,3-диенилбензола (соответственно изомер 1, 2, 3, 4). Изучалась кинетика межизомерных превращений и ее спектральных проявлений как функции начальных условий (характер возбуждения, начальная изомерная форма, ее возбужденное состояние и др.). При этом преследовалась цель, с одной стороны, проверить работу программы на реальных объектах, а с другой, выяснить ряд общих закономерностей: при каких отношениях полной вероятности внутриизомерных переходов к частоте квантовых биений возможно наблюдение спектров флуоресценции изомеров, по интенсивности сравнимых со спектром изомера 1; при каких условиях будут наблюдаться квантовые биения в колебательной структуре спектров и каковы их особенности; каковы временные и количественные характеристики образования изомеров. Особенно интересовали процессы цепочечных изомер-изомерных перестроек.

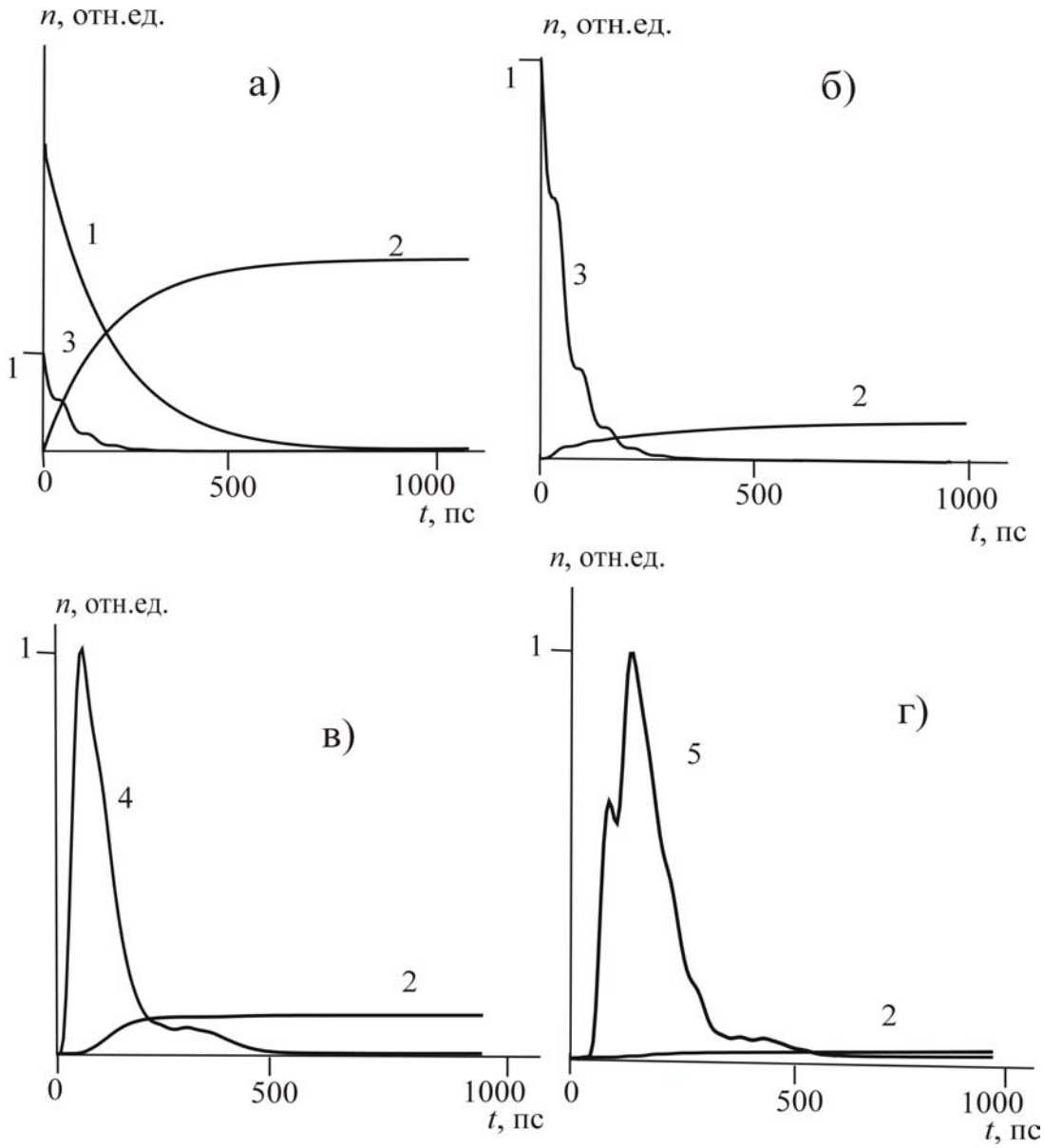

Рис. 2. Временные зависимости населенностей уровней изомеров 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) гептадиенилбензола при широкополосном возбуждении изомера 1: (1) –первое возбужденное чисто электронное состояния изомера 1; (2) – основные состояние изомеров; (3), (4), (5) – резонансные уровни, соответственно, 1-го и 2-го, 2-го и 3-го, 3-го и 4-го изомеров. Населенности нормированы на максимальные значения для соответствующих резонансных уровней.

На основе анализа вибронных состояний в качестве “резонирующих” уровней изомеров были выбраны соответствующие колебательные подуровни первого возбужденного электронного состояния. В модели “широкополосного” возбуждения изомера 1 начальные населенности колебательных подуровней первого возбужденного состояния принимались пропорциональными соответствующим вероятностям электронно-колебательного поглощения. Вычисленные интенсивности в спектрах изомеров приведены на рис. 1, динамика населенностей уровней изомеров показана на рис. 2.

Результаты модельных расчетов показали, в частности следующее. Временное поведение интенсивностей колебательной структуры вибронных спектров существенно зависит от соотношения вероятностей вибронных переходов и межизомерного, причем без выполнения модельного расчета предсказать эти закономерности и особенности не возможно из-за сложности характера иерархии переходов и связей между системами уровней. Проявляется смещение во времени максимума спектра люминесценции в результате постепенного образования новых по отношению к исходной изомерных форм молекул.

Наблюдается эффект биений в спектрах люминесценции и в изменениях населенностей уровней, поэтому их временное поведение уже не имеет простой экспоненциальный характер. При этом тонкая (осцилляции) временная зависимость спектров и населенностей уровней существенно усложняется в ряду изомеров. Графики для населенностей (рис. 2) демонстрируют динамику перехода молекул в изомерные формы 2, 3 и 4. Вследствие межизомерных переходов, на характер временной зависимости населенностей уровней данного изомера оказывают существенное влияние не только процессы, происходящие непосредственно в этой изомерной форме, но и во всей рассматриваемой изомерной цепочки. Наиболее ярко это выражено, например, для изомера 4 (рис. 2г), где на вид кривой населенности резонирующего уровня оказывает влияние вероятности всех межизомерных переходов. Значения конечных суммарных населенностей и максимальных интенсивностей в спектрах изомеров сильно различаются. Их относительные величины в данном модельном расчете равны для изомеров 1, 2, 3, 4, соответственно, 1, 10^{-1}, $8\cdot10^{-4}$, $2\cdot10^{-7}$ (интенсивности) и 1, 10^{-1}, $7\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-7}$ (населенности; доля молекул первоначально не возбужденных не учитывается). При перекрывании полос спектры конечных (3, 4) изомерных форм могут быть столь слабо выраженными, что станут ненаблюдаемыми. Населенности состояний изомерных форм 3, 4 при высоких вероятностях оптических переходов быстро уменьшаются в ряду изомеров, т. е. процесс изомеризации быстро затухает вдоль цепи изомеров. Появление значительных концентраций конечной изомерной формы и ее спектральные проявления возможно при малых вероятностях “высвечивания” возбужденных уровней (сил осцилляторов электронных переходов) промежуточных форм, причем критическое значение имеет их малость не на абсолютность величины, а на относительность частот квантовых биений, что может реализовываться и для высоко разрешенных переходов. Тем не менее, даже в отмеченных выше сложных для наблюдения случаях эффект изомеризации и его динамика могут быть зарегистрированы при соответствующей постановке спектрального эксперимента (выбор условий возбуждения и наблюдения и др.).

Разработанный программный комплекс обеспечивает возможность моделирования кинетики внутримолекулярных превращений и соответствующих динамических спектров в масштабе реального времени на суперкомпьютере. Это создает условия для дальнейшего изучения и прогнозирования быстропротекающих процессов и преобразования и передачи энергии и информации во внутримолекулярном пространстве сложными системами с учетом их изомер-изомерных превращений и позволяет на основе модельных расчетов выбор оптимальной постановки натурного эксперимента, что особенно важно, например, при проектировании молекулярных элементов информоционно-преобразующих нанотехнологических устройств

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32086) и гранта Президента Российской Федерации № НШ-1186.2003.3.

Литература

1. *Астахов С.А., Баранов В.И.*, Оптика и спектроскопия, 2001. Т. 90. № 2. С. 237-245.
2. *Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A., J. Mol. Struct., 2003. V. 655. № 1. P. 97-123.*
3. *Баранов В. И, Завалий М. В., Грибов Л. А.* Журн. прикл. спектр., 2003. Т. 70. С. 626-634.
4. . *Грибов Л. А.* От теории спектров к теории химических превращений. Москва. Эдиториал УРСС, 2001. 368 с.
5. *MPI: The Complete Reference*. /Marc Snir, Steve Otto, Steve Huss-Lederman, David Walker, Jack Dongarra./ Massachusetts. 1996. Massachusetts Institute of Technology.
6. *Bill Gropp. Tutorial on MPI*: The Message Passing Interfase. Massachusetts. 1996. Massachusetts Institute of Technology.