

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ АНАЛИЗА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНОВ

А.Д. Саитгалина, Д.Ш. Сабилов, И.М. Губайдуллин

В работе описаны параллельные алгоритмы методов расчета параметров молекулы фуллерена, которые необходимы для оценки реакционной способности. Используя эти методы, разработан программный комплекс «Polariz — Curvature».

## Введение

В настоящее время в лаборатории физико-химических проблем Института нефтехимии и катализа РАН экспериментально изучена реакционная способность только классических фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , тогда как химические свойства фуллеренов, открытых позже (и потому менее доступных), изучены в основном теоретическими методами исследования [1].

Ранее в лаборатории были разработаны теоретические подходы к оценке реакционной способности семейства фуллеренов по отношению к молекулам-диполям (например, озону) с использованием индексов кривизны [2] и индексов поляризуемости [3]. Поскольку эти подходы показали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными, предполагается их распространение на родственные фуллеренам углеродные наноструктуры (нанотрубки, наноконусы, производные фуллеренов), содержащих число атомов порядка  $10^3$ . Это означает, что проведение анализа потребует большого объема вычислений, трудно реализуемого за разумное время с помощью обычных вычислительных средств. В связи с этим, использование параллельных вычислений при разработке программного комплекса для анализа реакционной способности с использованием упомянутых теоретических подходов является актуальной задачей.

Программный комплекс «Polariz - Curvature» является составной частью информационно-аналитического подхода для изучения реакционных способностей сложных молекул, комплексов и многостадийных механизмов. Информационно-аналитические системы (ИАС) моделирования и оптимизации каталитических процессов, кроме программных комплексов, включают в себя базы данных (в основном реляционные) и технические средства обработки данных на основе однопроцессорных и многопроцессорных вычислительных систем [4]. В данной работе представлены последовательные и параллельные алгоритмы ИАС.

## Что может программный комплекс «Polariz - Curvature»?

Модуль «Polariz» позволяет рассчитать:

- собственные значения тензора поляризуемости;
- среднюю поляризуемость молекул;
- индексы поляризуемости.

Модуль «Curvature» позволяет рассчитать:

- межъядерные расстояния;
- углы пирамидальности;
- кривизну углеродной поверхности.

В программном комплексе входными данными служат координаты атомов и тензоры поляризуемости из выходного файла квантово-химического расчета.

## Модуль «Polariz»

### Методы расчета и выводы

Основное уравнение для расчета индексов поляризуемости реакционных центров имеет вид:

$$\xi = \left( \frac{\sin^2(\psi) \cos^2(\varphi)}{a_{xx}^2} + \frac{\sin^2(\psi) \cos^2(\psi)}{a_{yy}^2} + \frac{\cos^2(\psi)}{a_{zz}^2} \right)^{-0.5} \quad (1)$$

где  $\xi$  – индекс поляризуемости,  $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$ ,  $a_{zz}$  – диагональные компоненты тензора поляризуемости. Для вывода этого уравнения молекулу фуллерена рассматривали в полярной системе координат (вывод уравнения см. [5]).

Соответствие эллипсоида поляризуемости  $\mathcal{E}_{\Pi}$  и модельного эллипсоида  $\mathcal{E}_{\Phi}$ , имитирующего молекулу фуллерена, позволяет совместно рассмотреть  $\mathcal{E}_{\Pi}$  и  $\mathcal{E}_{\Phi}$  в полярной системе координат с центром  $O$ , являющимся центром масс молекулы фуллерена. Каждому реакционному центру, принадлежащему  $\mathcal{E}_{\Phi}$ , можно поставить в

соответствие точку, принадлежащую эллипсоиду поляризуемости  $\mathcal{E}_\Pi$ , которая имеет те же, что реакционный центр, угловые координаты  $\psi$  и  $\phi$  (рис. 1).

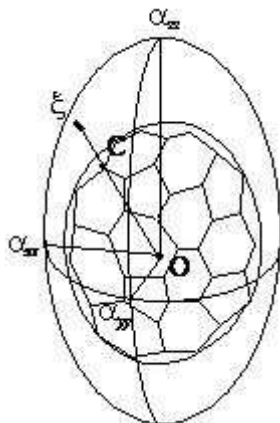


Рис. 1 Совместное рассмотрение молекулы фуллерена и эллипсоида его поляризуемости в полярной системе координат.

На первом этапе производится диагонализация тензоров поляризуемости методом Леверье-Фадеева и вычисляется величина средней поляризуемости молекул  $\lambda_{cp}$ . Затем происходит расчет индексов поляризуемости  $\xi$  и их сравнение с  $\lambda_{cp}$ . Если  $\xi > \lambda_{cp}$ , то атом обладает высокой реакционной способностью, в противном случае атом химически неактивен. Блок-схема, описывающая алгоритм решения задачи представлена на рис.2

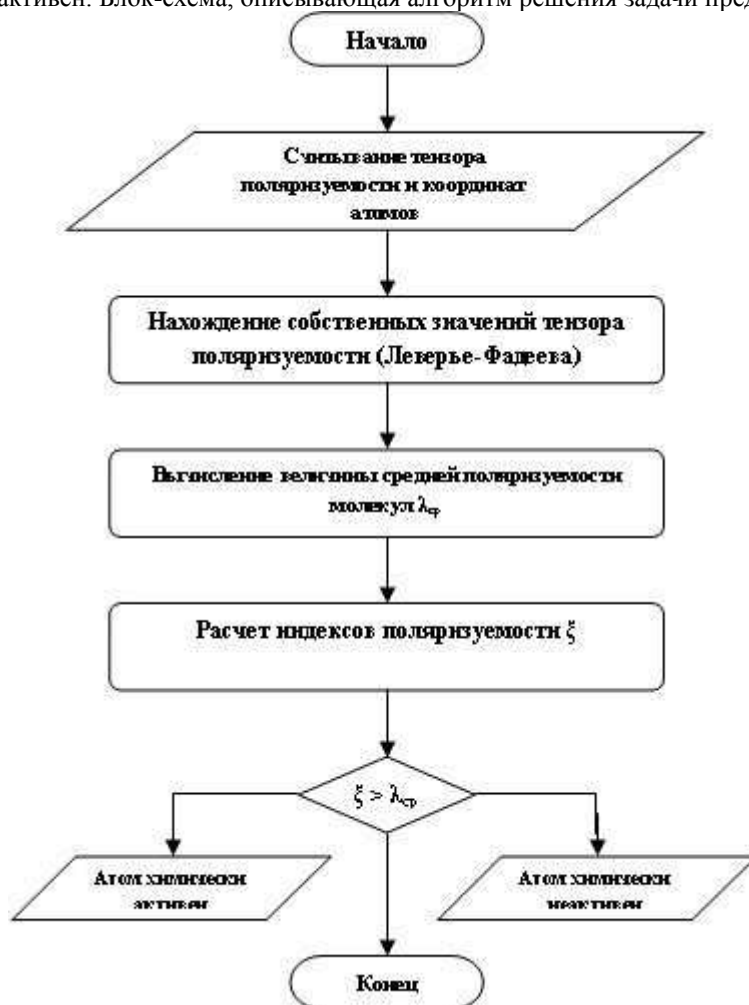


Рис. 2 Алгоритм нахождения индексов поляризуемости.

Разработанная программа позволила впервые рассчитать поляризуемость и ее анизотропию для наиболее стабильных изомеров производных фуллеренов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$ ,  $C_{60}O_3$ ,  $C_{70}O$  [6].

### **Модуль «Curvature»**

#### **Методы расчета и выводы**

Основное уравнение для расчета локальной кривизны  $k$  (вывод уравнения см. [2]):

$$k = \left( \frac{2 \sin(\theta_p)}{a} \right) \quad (2)$$

где  $\theta_p$  - угол пирамидальности,  $a$  - среднее расстояние от реакционного центра до ближайшего атома.

Угол пирамидальности  $\theta_p$  находится по формуле:

$$\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ \quad (3)$$

где  $\theta_{\sigma\pi}$  - угол между направлениями  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей реакционного центра.

В рамках предложенного подхода молекула фуллерена представляется в виде модельной поверхности (сферы, эллипсоида или овалоида, в зависимости от типа симметрии фуллерена), описанной вокруг углеродного каркаса рассматриваемой молекулы. Для каждой молекулы фуллерена с использованием равновесной геометрии, найденной квантово-химически, строится матрица межъядерных расстояний:

$$L = \begin{pmatrix} 0 & l_{12} & \dots & l_{1n} \\ l_{21} & 0 & \dots & l_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1} & l_{n2} & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

где  $l_{ii}=0$ ,  $l_{ij}=l_{ji}$ ,  $n$  – число атомов. Далее для каждого атома (для каждой строки матрицы) находится три наименьших ненулевых значения, соответствующих трем ближайшим соседям рассматриваемого атома фуллеренового каркаса. Координаты этих атомов используются для вычисления углов пирамидальности  $\theta_p$  по формуле (3) и далее кривизны по формуле (2). Блок-схема алгоритма решения задачи показана на *рис.3*.

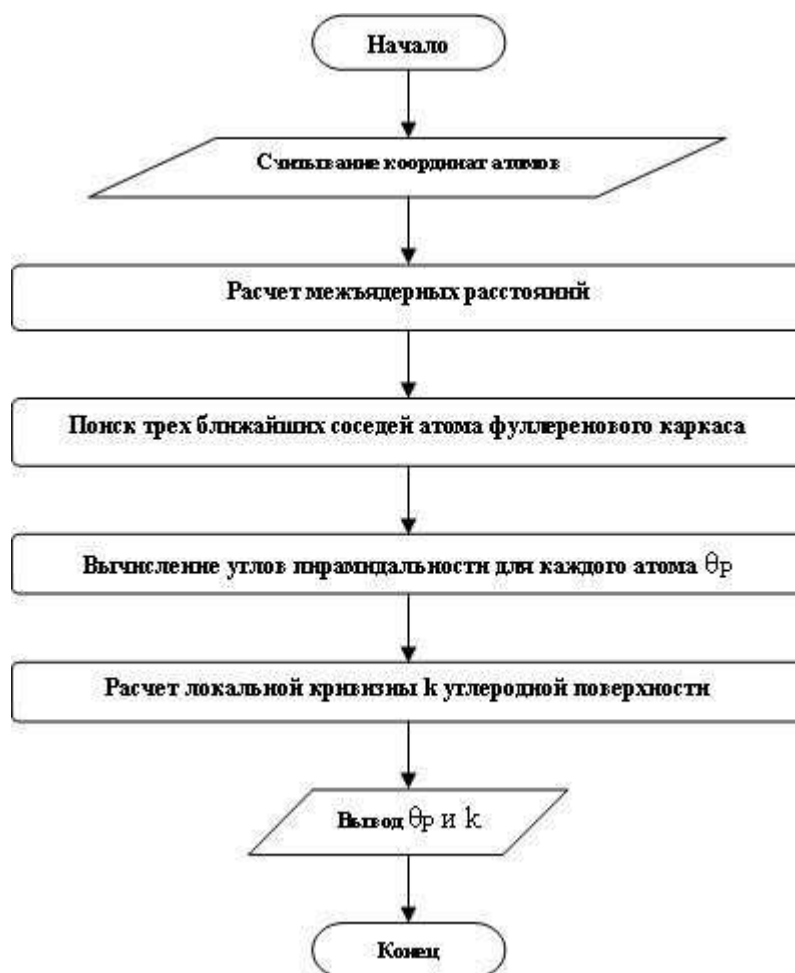


Рис. 3 Алгоритм нахождения локальной кривизны углеродной поверхности.

Ранее была обнаружена линейная корреляция между тепловыми эффектами реакций присоединения к фуллеренам атомов, радикалов [7] и молекул [2] общего вида:

$$\Delta H_r^\circ = B + Ak,$$

где  $B$  – тепловой эффект реакции присоединения к гипотетическому реакционному центру с нулевой кривизной,  $A$  – характеристический параметр, определяющий наклон зависимости для реакций присоединения каждого типа.

Для термодинамически наиболее вероятных каналов реакций присоединения  $\Delta H_r^\circ < 0$ , то есть наиболее реакционноспособными атомами в молекулах фуллеренов являются атомы, удовлетворяющие условию:

$$k < -B/A \quad (4)$$

Используя условие (4), проводили «просеивание» атомов, составляющих каркасы фуллеренов, что позволило осуществить оценку строения наиболее вероятных продуктов реакций фуллеренов.

Например, в фуллерене  $C_{540}$  имеется 12 кораннуленовых фрагментов, характеризующихся кривизной  $\sim 0.2000 \text{ \AA}^{-1}$ ; другие области поверхности кластера  $C_{540}$  имеют  $k \leq 0.0600 \text{ \AA}^{-1}$ . Рассчитанный тепловой эффект реакции присоединения озона составляет для связей 6.6 кораннуленовых фрагментов  $-47 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; присоединение озона к связям 6.6 других областей эндотермично ( $+213 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Разные знаки тепловых эффектов двух каналов реакции указывают на преимущественное протекание реакции в областях кластера  $C_{540}$  с повышенной кривизной, что делает возможным селективный "отжиг" фрагментов, содержащих пятичленные циклы (по аналогии с «отжигом» шапок нанотрубок), с образованием каркасных структур, состоящих только из гексагонов и имеющих достаточные для инкапсулирования отверстия в каркасе (рис. 4).

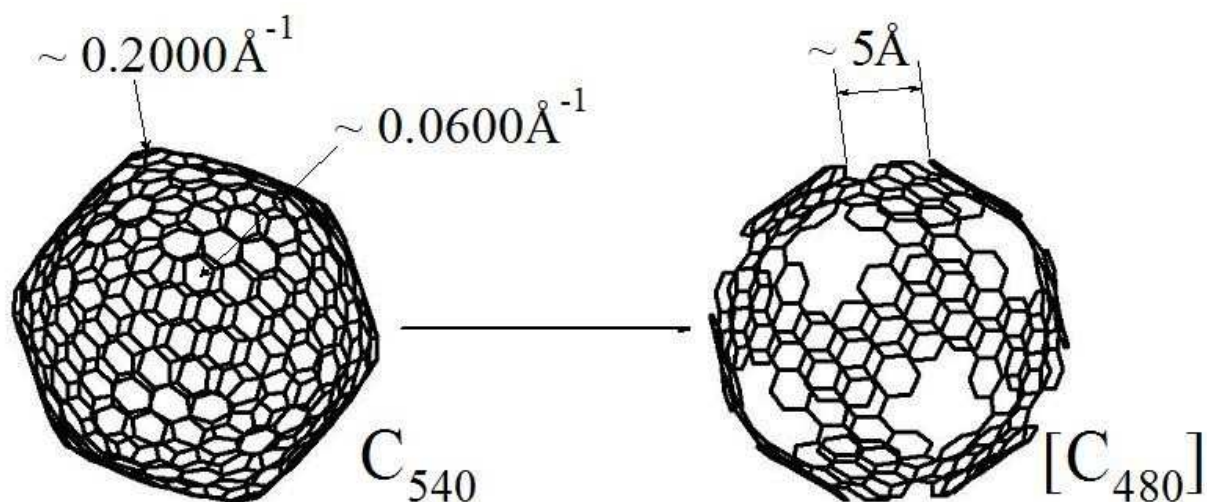


Рис. 4. Углеродные каркасы фуллерена  $C_{540}$  и возможного продукта озонового «отжига» участков поверхности  $C_{540}$  с максимальной кривизной.

#### Алгоритм параллельных вычислений

При разработке параллельной программы для анализа реакционной способности углеродных наноструктур использована технология MPI [8, 9]. Наиболее трудоемкие части в программе: в модуле «Polariz» - процесс нахождения индексов поляризуемости для каждого атома, в модуле «Curvature» - расчет межъядерных расстояний и поиск ближайших соседей атомов фуллеренового каркаса. Авторами предложено распараллеливание именно этих «подзадач».

В модуле «Polariz» множество атомов делится на равные или «почти равные» группы, каждая из которых обслуживается отдельным процессором из параллельной программы, обрабатывающим массив координат всех атомов. Затем выполняется расчет индексов поляризуемости, после чего данные от всех процессоров передаются к «родительскому» процессору, который выполняет остальную часть программы. Схема алгоритма приведена на рис. 5.



Рис. 5 Схема работы параллельной программы «Polariz»

Аналогично в модуле «Curvature» множество атомов рассылается «равными» частями процессорам, каждый из которых осуществляет расчет межъядерных расстояний и поиск ближайших соседей атомов. Затем происходит сбор данных в «родительском» процессоре, который вычисляет углы пирамидальности и локальную кривизну углеродной поверхности. Схема алгоритма приводится на рис. 6.



Рис. 6 Схема работы параллельной программы «Curvature»

Также в работе предложено распараллеливание вычислительного процесса по экспериментальной базе, т.к. рассматривается огромное количество независимо протекающих реакций с разным набором входных данных (рис. 7).

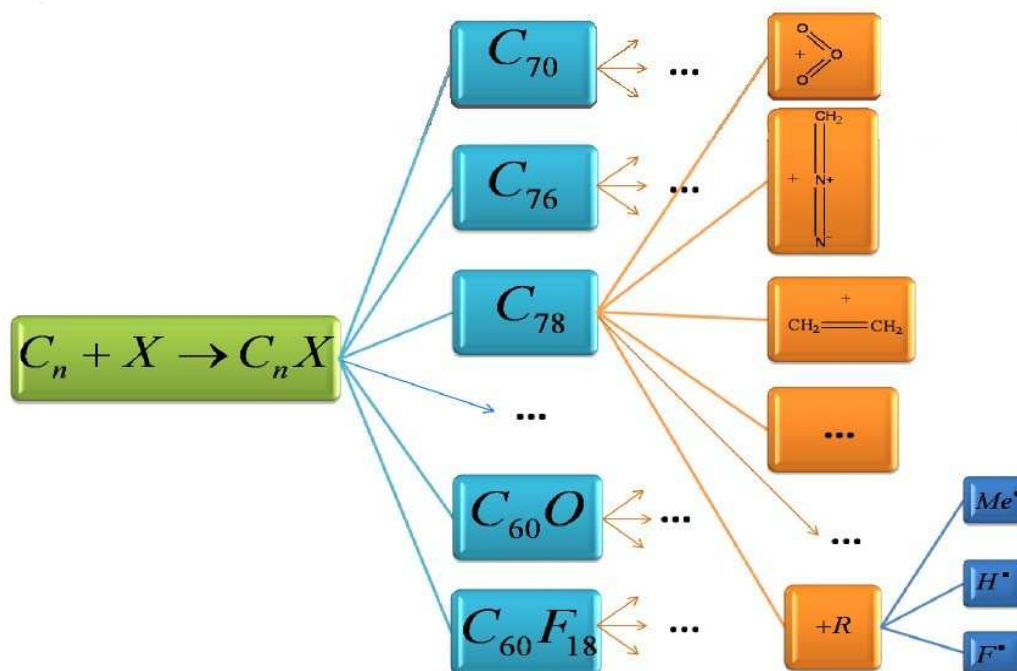


Рис. 7 Независимо протекающие реакции

Один из процессоров, который выбран в качестве управляющего, считывает и распределяет входные данные между процессорами, включая себя, затем собирает рассчитанные результаты и выводит данные в текстовые файлы.

На основе изложенных алгоритмов составлен программный комплекс «Polariz-Curvature» на языке C++ с применением интерфейса передачи сообщений MPI. Тестирование программы проводилось на вычислительном кластере БашГУ, состоящем из 16 процессоров и работающем под управлением операционной системы Linux.

На рис. 8 – 9 приведены ускорение и эффективность выполнения программ.

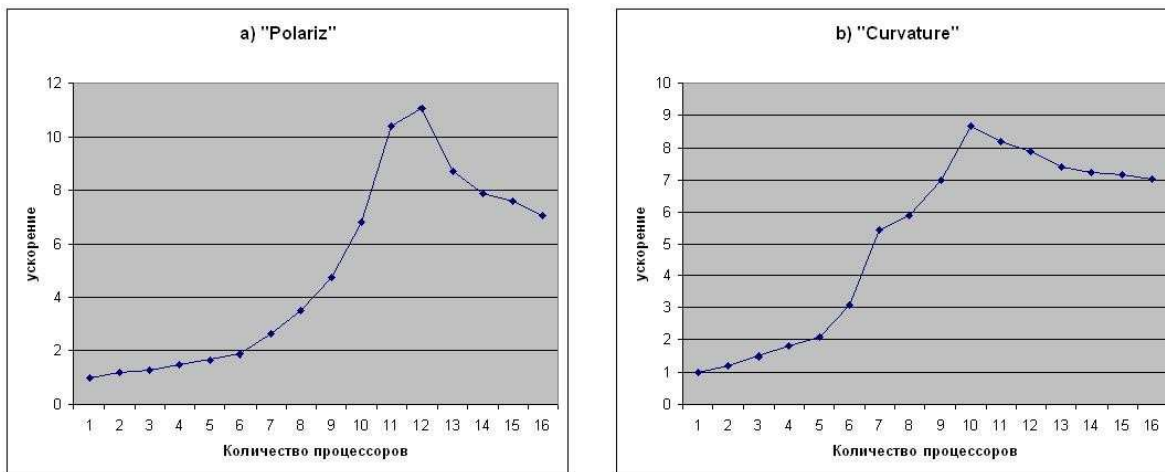


Рис. 8 Зависимость ускорения программ «Polariz» (a) и «Curvature» (b) от количества процессоров

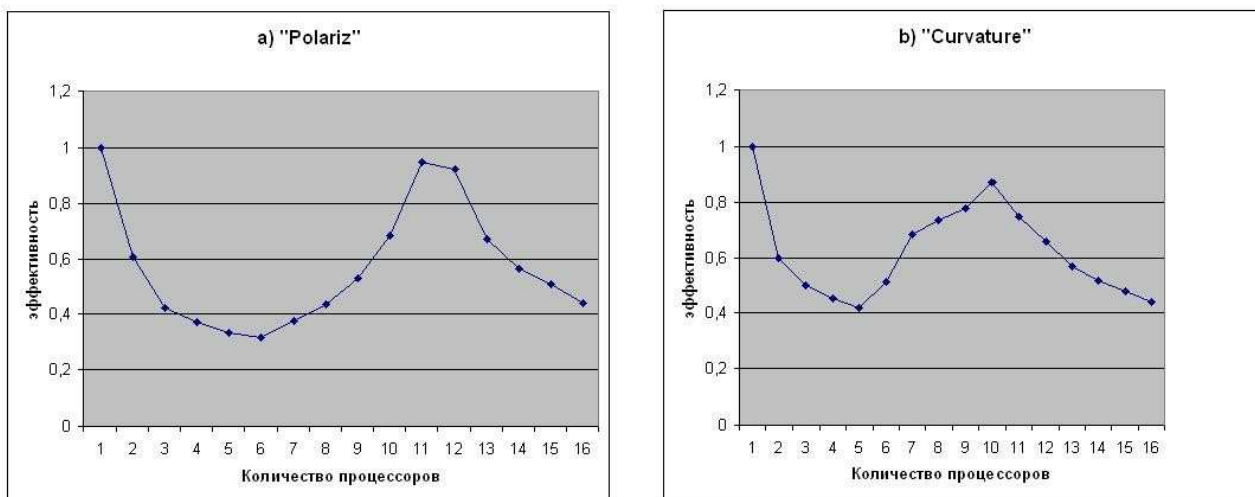


Рис. 9 Зависимость эффективности выполнения программ «Polariz» (a) и «Curvature» (b) от количества процессоров

### Заключение

Разработанный программный комплекс позволяет осуществлять надежный прогноз реакционной способности фуллеренов и родственных им каркасных наноструктур (в том числе, состоящих из нескольких сотен атомов) с использованием индексов кривизны и индексов поляризуемости. Программный продукт внедрен в практику работы лаборатории физико-химических проблем Института нефтехимии и катализа РАН.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov, S.L. Khursan "Indices of the fullerenes reactivity", // ARKIVOC (Archive of Organic Chemistry). - 2011 (VIII), P. 200-224.
2. Д.Ш. Сабилов, С.Л. Хурсан, Р.Г. Булгаков «Роль локальной кривизны углеродной поверхности в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам», // "Известия академии наук. Серия химическая». - №12 - 2008. С. 2469-2474.
3. Д.Ш. Сабилов, Р.Г. Булгаков, С.Л. Хурсан, У.М. Джемилев «Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-ди-полярного присоединения с использованием индексов поляризуемости» // Доклады Академии наук. - 2009. - Т. 425. -№2. - С. 196-198
4. И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак «Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики» // Системы управления и информационные технологии. 2008. № 1.1 (31). С. 150-153.
5. Д.Ш. Сабилов «Интермедиаты озонлиза фуллеренов и реакционная способность фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения» // Дисс., канд. хим. наук. Уфа, 2009, 128 с.
6. Д.Ш. Сабилов, Р.Г. Булгаков, А.Д. Саитгалина «Поляризуемость кислород-содержащих производных фуллеренов  $C_{60}O_n$  ( $n = 1-3$ ) и  $C_{70}O$ : оценка методом теории функционала плотности» // Вестник Башкирского университета. - 2010. - Т. 15. - № 3. - С. 615-618.
7. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov. "Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature" // Computational and Theoretical Chemistry. - 2011. - V. 963. - №1. - P. 185-190.
8. В.В. Воеводин, Вл.В. Воеводин «Параллельные вычисления» -СПб.: БХВ-Петербург, 2002.-608 с.
9. А.С. Антонов «Параллельное программирование с использованием технологии MPI» -М.: Изд-во МГУ, 2004.-71 с.