

УДК 004.02, 519.6

Разработка программного комплекса для анализа строения фуллеренов

© А. Д. Сайтгалина¹

Аннотация. В работе описан алгоритм расчета объема молекул фуллеренов, в основе которого лежит разбиение полиэдрической молекулы на симплексы (пирамиды), вычисление их объемов и последующее суммирование. Обсуждается использование параллельных вычислений для оптимизации временных затрат при решении этой задачи. Разработанный алгоритм положен в основу программного комплекса «Volume», который предполагается использовать для поиска фуллеренов и их производных с необходимыми значениями объема внутренней полости и оценки возможности их инкапсулирования.

Ключевые слова: фуллерен, объем молекулы, инкапсулирование, наноструктуры.

1. Объект исследования

Индустрия наносистем и наноматериалов была объявлена приоритетным направлением развития российской науки. Одна из актуальных проблем этой отрасли знания заключается в получении нанообъектов заданной архитектуры и создании молекулярных устройств на их основе. В качестве исходных веществ для решения этой проблемы активно используются фуллерены, размер молекул которых составляет 7-30 Å. При создании наноустройств чаще всего используются не сами фуллерены, а их производные, обладающие повышенной полярностью и, вследствие этого, склонностью к сильным межмолекулярным взаимодействиям, стабилизирующим наносистему. Основной способ получения таких производных фуллеренам - химическая функционализация за счет присоединения к фуллеренам различных атомов и молекул.

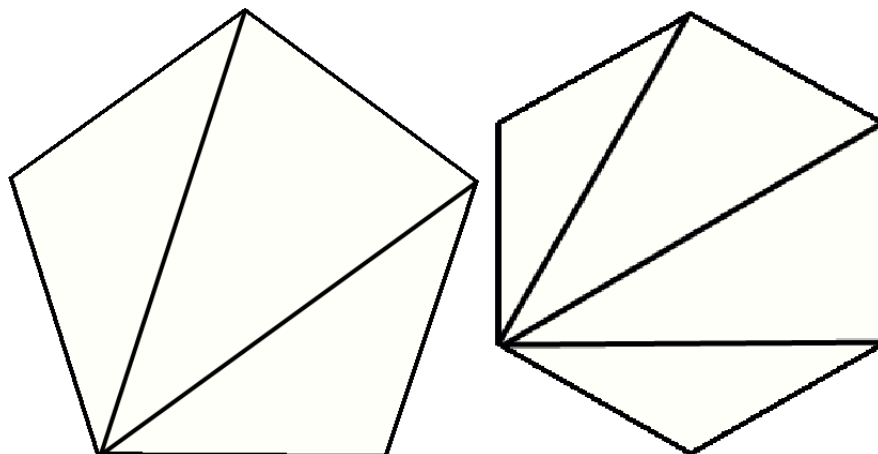
В настоящее время получены эндофуллерены с различными инкапсулированными атомами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, N, атомы металлов и др.) и малыми молекулами (H₂, H₂O, N₂, CO) [1], а также теоретически показана возможность образования таких комплексов с более сложными молекулами и коллективами молекул (например, n H₂@C₆₀ [2], C₆H₆@C₆₀ [3] и др.). Очевидно, перечень атомов и молекул, вводимых внутрь каркасов фуллеренов и их производных будет расширяться, в связи с чем необходима предварительная оценка возможностей образования эндоэдральных комплексов, заключающаяся в сравнительном анализе геометрических параметров каркаса фуллерена и вводимых в его внутреннюю полость атомов и молекул. При этом ключевым параметром, характеризующим возможность инкапсулирования, является внутренний объем фуллерена, который может изменяться при переходе от одного фуллерена к другому, а также при функционализации их молекул. Влияние функциональных групп на внутренний объем молекул фуллеренов ранее не изучалось, поэтому нами запланирован скрининг таких соединений на предмет возможности инкапсулирования. На первом этапе этого исследования нами был разработан алгоритм для вычисления, который положен в основу программы «Volume» и апробирован для изучения зависимости объема фуллеренов от числа атомов в молекуле.

¹ Аспирант лаборатории физико-химических проблем, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; saitgalinaAD@bashedu.ru.

2. Методика моделирования

Молекула фуллерена с геометрической точки зрения представляет собой полиэдр. Несмотря на то, что используются подходы, основанные на том, что фуллерен - это «поверхность», бывает важным геометрическая характеристика фуллерена как полиэдра.

Гранями полиэдра (фуллерена) являются пятиугольники (пентагоны) и шестиугольники (гексагоны). Они могут быть плоскими либо неплоскими, в связи с чем, нужно триангулировать эти грани (рис. 2.1).



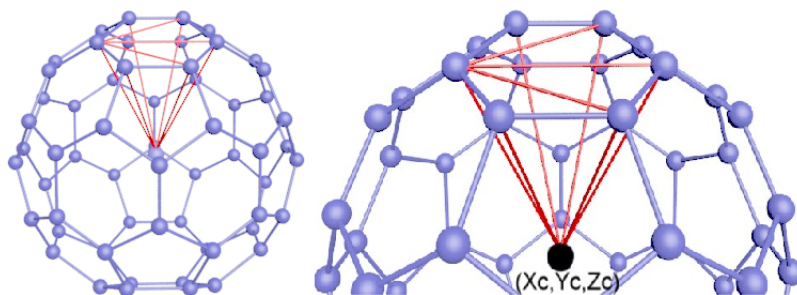
Р и с у н о к 2.1

Триангулирование пентагонов и гексагонов

Любая молекула фуллерена содержит 12 пентагонов и $F - 12$ гексагонов, где $F = N/2 - 10 + 12$, F - сумма пентагонов и гексагонов, N - количество вершин.

Для нахождения объема, необходимо полиэдр делить на непересекающиеся симплексы, в рассматриваемом случае, пирамиды, затем найти объем каждой пирамиды и суммировать их.

Выберем внутри полиэдра точку $O(X_C, Y_C, Z_C)$. Каждую грань полиэдра триангулируем и к каждому треугольнику «пристроим» пирамиду с вершиной в точке $O(X_C, Y_C, Z_C)$ (рис. 2.2). Для каждой пирамиды определен объем. Обобщенным объемом полиэдра назовем сумму этих объемов. В качестве точки $O(X_C, Y_C, Z_C)$ используем координаты центра масс молекулы фуллерена.



Р и с у н о к 2.2

Разбиение полиэдра на симплексы

Формула для нахождения обобщенного объема в данном случае выглядит так:

$$V(C_n) = \sum_{i=1}^P v_i + \sum_{j=1}^G v_j, \quad (2.1)$$

где $P = 12$ - количество пентагонов, $G = F - P$ - количество гексагонов, v_i и v_j определяются по формулам:

$$v_i = \sum_{k=1}^{T_p} v_{T_k}, \quad v_j = \sum_{j=1}^{T_g} v_{T_j}, \quad (2.2)$$

где T_p - количество треугольников в пентагоне, T_g - количество треугольников в гексагоне, v_{T_k} и v_{T_j} - объемы пирамид, построенных на векторах, началом которых является центр масс молекулы фуллерена O , а концами - вершины полиэдра, соответствующие атомам углеродного каркаса молекулы. Объем каждой из пирамид v_T вычисляли по соответствующим координатам ее вершин $O(X_C, Y_C, Z_C)$, $A_1(x_1, y_1, z_1)$, $A_2(x_2, y_2, z_2)$, $A_3(x_3, y_3, z_3)$

$$v_{ij} = \left| \frac{1}{6} \begin{vmatrix} x_1 - X_C & y_1 - Y_C & z_1 - Z_C \\ x_2 - X_C & y_2 - Y_C & z_2 - Z_C \\ x_3 - X_C & y_3 - Y_C & z_3 - Z_C \end{vmatrix} \right|, \quad (2.3)$$

3. Применение параллельных вычислений

При разработке алгоритма и параллельной программы для вычисления объемов молекул фуллеренов использована технология MPI [4], [5], в которой параллельная программа представляет собой набор последовательных программ, обрабатываемых одновременно. Обычно каждая из них выполняется на своем процессоре и имеет доступ к своей (локальной) памяти. При запуске нескольких программ одновременно на одном или нескольких процессорах требуется механизм, обеспечивающий согласованную работу частей параллельной программы - эту функцию выполняет MPI. Основой для разрабатываемого параллельного алгоритма послужил алгоритм ранее написанной программы для последовательных ЭВМ. Его необходимо было разделить на максимально независимые друг от друга подзадачи, которые можно было бы выполнять параллельно в одно и то же время.

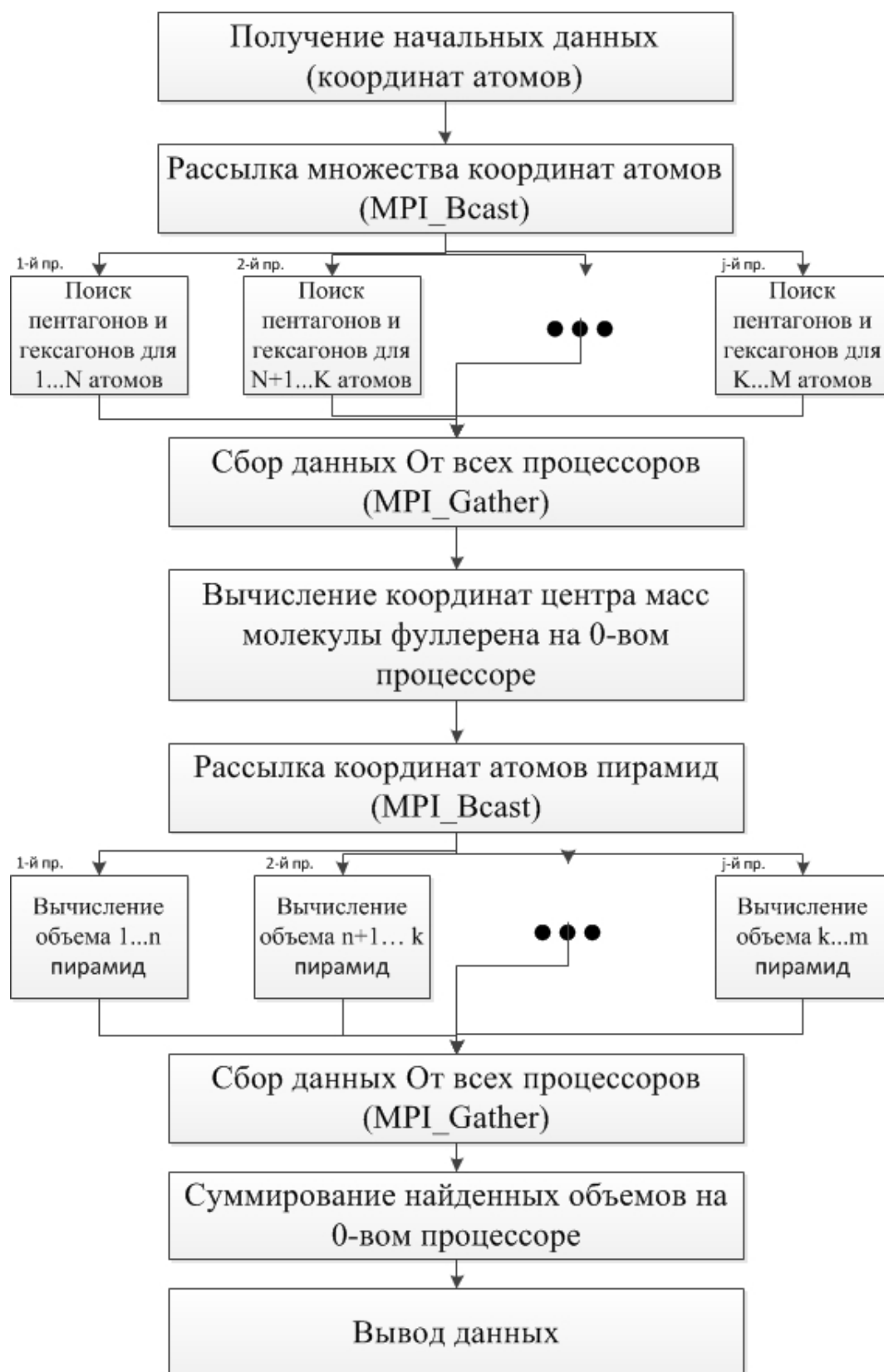
Исходными данными для вычисления объема являются декартовы координаты атомов, составляющих молекулу фуллерена (вершин полиэдра). Однако какие из этих атомов образуют пентагоны, а какие - гексагоны, неизвестно. Поэтому перед нами возникает задача поиска вершин пентагонов и гексагонов.

Для распараллеливания этой задачи множество атомов делится на равные или «почти равные» части, каждая из которых обслуживается отдельным процессором из параллельной программы, обрабатывающим массив координат всех атомов. Затем происходит сбор данных в «родительском» процессоре. В этом же процессоре вычисляются координаты центра масс молекулы фуллерена по формулам:

$$X_C = \frac{\sum_{i=1}^N x_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad Y_C = \frac{\sum_{i=1}^N y_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad Z_C = \frac{\sum_{i=1}^N z_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad (3.1)$$

где m_i - массы атомов, x_i, y_i, z_i - координаты атомов, N - количество атомов.

После триангуляции найденных граней и деления полиэдра на треугольные пирамиды множество пирамид также равными частями передается отдельным процессорам параллельной программы. Каждый процессор вычисляет объемы этих пирамид и передает «родительскому» процессору. Последний производит суммирование этих объемов и получает внутренний объем полиэдра - молекулы фуллерена. Разработанный алгоритм приведен на рис. 3.1.



Р и с у н о к 3.1

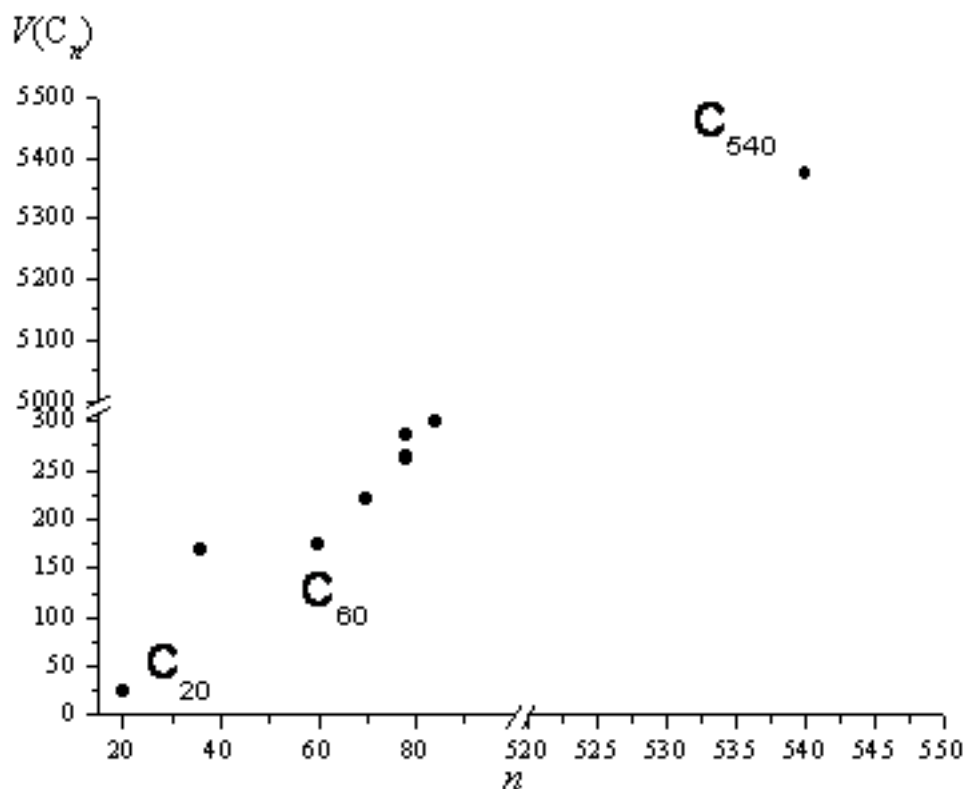
Схема работы параллельной программы

4. Результаты

Для вычисления объема молекул фуллеренов $V(C_n)$ использованы координаты атомов из выходного файла квантово-химического расчета. Строение фуллеренов C_{20} (C_i), C_{36} (D_{6h}), C_{60} (I_h), C_{70} (D_{5h}), C_{78} (D_3), C_{78-1} (C_{2v}), C_{78-2} (C_{2v}), C_{84} (D_{2d}), C_{540} (I_h) было оптимизировано с использованием стандартных методик методом РВЕ/3 ζ (программа “Природа” [6]), корректно воспроизводящим строение, ИК спектр и термодинамические характеристики молекул C_{60} и C_{70} [7], [8]

Как известно [9], размер молекулы фуллерена увеличивается с ростом числа атомов в молекуле n . Однако до сих пор такая зависимость не была изучена количественно. В то же время, известна линейная корреляция между числом атомов в молекуле фуллерена и его средней поляризуемостью [10]. Расчет объема, заключенного внутри полиэдров, вершинами которых являются ядра атомов углерода, образующих молекулы фуллеренов, с использованием программы «Volume» позволил установить некоторые соотношения между величинами $V(C_n)$ и n . Так, было установлено, что изомеры фуллерена C_{78} , относящиеся к разным точечным группам симметрии (два изомера симметрии C_{2v} и один изомер симметрии D_3), характеризуются разными значениями $V(C_n)$, равными для C_{78} (D_3), C_{78-1} (C_{2v}), C_{78-2} (C_{2v}) 260.4, 286.9, 264.8 \AA^3 соответственно. Можно предположить, что точечная группа симметрии изомерных фуллеренов может играть решающую роль при его инкапсулировании атомами и молекулами. Отметим, что симметрия изомеров не оказывает существенного влияния на другие физико-химические характеристики фуллеренов, например, на их среднюю поляризуемость (для упомянуты выше изомеров C_{78} значения средней поляризуемости составляют 115, 26 \AA^3).

Зависимость $V(C_n)$ от n , как видно из рис. 4.1, носит нелинейный характер. При этом с увеличением числа атомов в молекуле фуллерена ее внутренний объем возрастает. Стоит отметить, что ранее изученная корреляционная зависимость средней поляризуемости, имеющей размерность объема, от числа атомов углерода в молекулах фуллеренов является линейной.



Р и с у н о к 4.1

Зависимость объема фуллеренов $V(C_n)$ от числа атомов в молекуле n

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubin Y., "Ring Opening Reactions of Fullerenes: Designed Approaches to Endohedral Metal Complexes", *Topics in Current Chemistry*, **199** (1999), 57–91, 336 с.
2. Ganji M.D., Zure K., "Ring Opening Reactions of Fullerenes: Designed Approaches to Endohedral Metal Complexes", *Molecular Simulation*, **34** (2008), 821–828.
3. Mazurek P., D., Sadlej-Sosnowska N., "Is fullerene C₆₀ large enough to host an aromatic molecule?", *International Journal of Quantum Chemistry*, **11** (2011), 2398–2405.
4. Воеводин В.В., Воеводин Вл.В., «Параллельные вычисления», БХВ-Петербург, СПб., 2002.
5. Антонов А.С., «Параллельное программирование с использованием технологии MPI», Изд-во МГУ, М., 2004.
6. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А., "Система квантово-химических программ «Природа-04»", *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2005, 804–810.
7. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., "Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature", *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, №963, 185–190.

8. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., "Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives C₆₀O_n and C₇₀O with epoxide/oxidoannulene moieties", *Chemical Physics Letters*, 2011, № 506, 52–56, 576 с.
9. Fowler P. W., Manolopoulos D. E., *An Atlas of Fullerene*, Clarendon, Oxford, 1995, 472 с.
10. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г., "Корреляционная зависимость между размером фуллерена и величиной его средней поляризуемости", *Башкирский химический журнал*, **17**:1 (2010), 46–48.

Development of a software product for the analysis of the structure of fullerenes.

© A. D. Saitgalina²

Abstract. In this work the algorithm for calculating the volume of fullerene molecules is described. Algorithm is based on the polyhedral decomposition of the molecule into simplices (the pyramid), the calculation of the volumes and the subsequent summation. Using of parallel processing to optimize the time spent in solving this problem is Discussed. The program product "Volume" is developed using this algorithm.

Key Words: Fullerene, volume, nanostructures, encapsulation.

² Postgraduate student laboratory physicochemical problems, Institute of petrochemistry and catalysis of RAS, Ufa; saitgalinaAD@bashedu.ru.