

ПРАГРАМНЫЯ СЦЭНАРЫ ДЛЯ КВАНТАВА-ХІМІЧНЫХ ПАКЕТАЎ GAMESS I FIREFLY

А. В. Гліністы, М. Б. Шундалаў

Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт

Мінск, Беларусь

e-mail: shundalov@bsu.by

Прадстаўлены новыя праграмныя сцэнары для квантава-хімічнага мадэлявання з дапамогай пакетаў GAMESS і Firefly. Праграмныя сцэнары накіраваны на больш эканомнае выкананне серый разлікаў і атрыманне разлічаных дадзеных у больш зручнай форме.

Ключавыя словы: праграмны сцэнар; квантава-хімічныя разлікі; GAMESS; Firefly.

SCRIPTS FOR THE QUANTUM CHEMICAL PACKAGES GAMESS AND FIREFLY

A. V. Hlinisty, M. B. Shundalau

Belarus State University

Minsk, Belarus

We present new software scripts for quantum chemical modeling using the packages GAMESS and Firefly. The software scripts aimed at a more economical performance of calculations series and obtain the calculated data in a more convenient form for processing and interpretation.

Keywords: Script; quantum chemical calculations; GAMESS; Firefly.

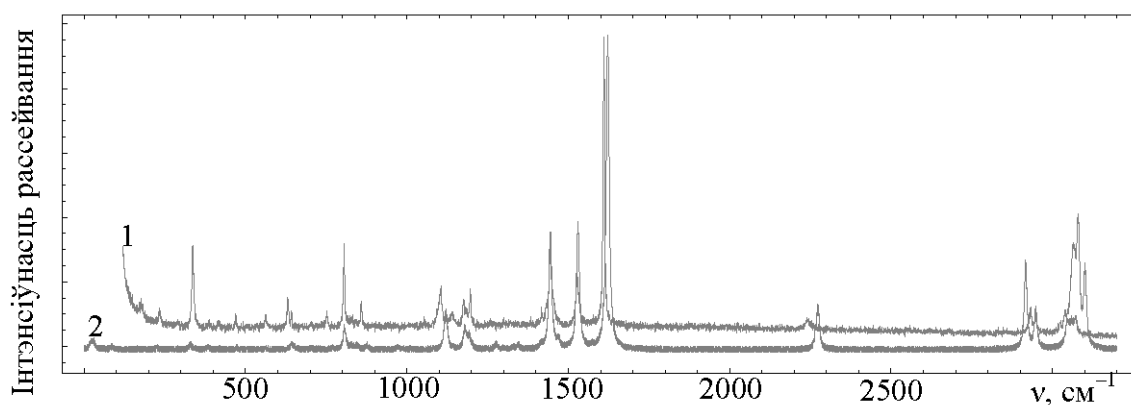
Квантава-хімічныя метады разліку ўяўляюць сабой надзейны і эфектыўны інструмент для прадказання структуры і тлумачэння ўласцівасцяў і фізіка-хімічных характарыстык складаных малекулярных сістэм. Сучасныя метады разліку, заснаваныя на тэорыі функцыяналу шчыльнасці, не патрабуюць значных фінансавых выдаткаў (у параўнанні з эксперыментальнымі фізічнымі і хімічнымі даследаваннямі) і дазваляюць, у прыватнасці, рэпрадуктаваць эксперыментальныя структурныя параметры малекул (даўжыні сувязяў, велічыні вуглоў) з хібнасцямі каля 1–2 %. Высокая дакладнасць прадказання структуры, у сваю чаргу, з'яўляецца перадумовай для адекватнага мадэлявання характарыстык аб'екта, які даследуецца. У 1995 г. вядомы спецыяліст у галіне квантавай хіміі Генры Шафер сфармуляваў т. з. «Правіла аднаго адсотка», у адпаведнасці з якім прыкладна адзін адсотак эксперыментальных хімічных даследаванняў штогод будзе пераходзіць ў вобласць камп'ютарных разлікаў і мадэлявання. Праз шэсць гадоў сам аўтар «правіла» канстатаваў, што яно выконваецца нават з некаторым перавышэннем [1]. Важнасць квантава-хімічных разлікаў таксама падкрэслівае факт прысуджэння ў 1998 г. Нобелеўскай прэміі па хіміі Вальтару Кону

за развіццё тэорыі функцыяналу шчыльнасці [2] і Джону А. Поплу за распрацоўку вылічальных метадаў у квантавай хіміі [3].

Квантава-хімічныя пакеты GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [4] і Firefly [5] – гэта адны з найбольш шырока распаўсюджаных у свеце ліцэнзійныя і бясплатныя комплексы для *ab initio* вылічэнняў і камп’ютарнага мадэлявання. Гэтыя дастасоўныя квантава-хімічныя пакеты выкарыстоўваюцца на фізічным факультэце БДУ ў навучальных мэтах у рамках лабараторных практыкумаў спецыяльных курсаў «Метады разліку аптычных спектраў малекул» для студэнтаў 5-га курса і «Камп’ютарнае мадэляванне ў оптыцы і спектраскапіі» для студэнтаў магістратуры, а таксама пры выкананні курсавых, дыпломных прац і магістэрскіх дысэртацый.

Для апрацоўкі дадзеных, атрыманых у выніку разлікаў з дапамогай GAMESS і Firefly, распрацаваны розныя дадатковыя ўтыліты і праграмы (напрыклад, MacMolPlt [6]), якія дазваляюць атрымліваць выявы малекулярных сістэм, атамных і малекулярных арбіталей, аніміраваць малекулярныя ваганні і інш. Тым не менш пры доўгачасовай працы як з пакетамі GAMESS і Firefly, так і з праграмамі візуалізацыі, высвятляецца, што яны патрабуюць некаторых дадаткаў, якія дазволілі б больш шырока выкарыстоўваць магчымасці квантава-хімічных метадаў разліку і давалі больш выгодаў пры выкананні серыі руцінных разлікаў. У дадзеным паведамленні разглядаюцца новыя праграмныя сцэнары, накіраваныя на дасягненне вышэйпазначаных мэтаў.

Вагальныя інфра-чырвоныя (ІЧ) спектры паглынання і спектры камбінацыйнага (раманаўскага) рассейвання (КР) нясуць важную інфармацыю аб структуры малекулярных сістэм. Пакеты GAMESS і Firefly дазваляюць у розных набліжэннях разлічваць частоты малекулярных ваганняў і таксама інтэнсіўнасці ў ІЧ і КР спектрах. Пры гэтым спектральныя характарыстыкі запісваюцца ў выходных файлах не ў выглядзе асобных табліц, а разам з іншымі дадзенымі (напрыклад, формамі ваганняў). Калі на аснове квантава-хімічнага разліка праводзіцца інтэрпрэтацыя эксперыментальнага спектра, важна мець не толькі табліцу атрыманых дадзеных, але і відавочны выгляд разлічанага спектра (малюнак).



Эксперыментальны (1) і разлічаны (2) ў набліжэнні B3LYP/сс-pVDZ з маштабаваннем гесіяна спектры КР 4,4'-метылендыфенілдызацыаната [7]

Такім чынам, для арганічных злучэнняў, якія маюць 100 і болей вагальных частот, з’яўляецца тэхнічная праблема пераноса разлічаных дадзеных у графічную форму, што патрабуе шмат высылкаў і часу. На развязанне гэтай праблемы накіраваны

першы праграмны сцэнар. Пры разліку інтэнсіўнасцей у ІЧ і/альбо КР спектрах ён прадугледжвае стварэнне файла дадзеных, у які запісваецца два (для ІЧ спектра) альбо чатыры (для спектра КР) слупкі дадзеных: частата, інтэнсіўнасць паласы ў ІЧ спектры, інтэнсіўнасць лініі ў спектры КР, ступень дэпалярызацыі лініі ў спектры КР. Далей гэтыя дадзеныя могуць быць апрацаваны ў любым графічным сэрвісе, што дазваляе дадаць шырыню паласы (лініі), прамаштабаваць частоты, выбраць неабходную частку спектра і інш. Праграмны сцэнар рэалізаваны як асобна ад вылічэння частот і інтэнсіўнасцей (і ў гэтым выпадку можа выкарыстоўвацца для ўжо зробленых разлікаў), так і выконваецца пры кожным новым разліку. Ён створаны на аснове каманднага інтэрпрэтатара `bash` (Bourne again shell) з выкарыстаннем плывевага тэкставага рэдактара `sed` (Stream Editor) і сцэнарнай мовы праграмавання `awk`. Для запуску яго ў аўтаматычным рэжыме пры разліках інтэнсіўнасцей, дастаткова проста дадаць у канец выканальнага сцэнара GAMESS ці Firefly (напрыклад, `rungms`) радок: «`sh tableSelector.sh $JOB`», туды ж трэба скапіраваць і сам сцэнар. Пры запуску ў аўтаномным рэжыме, пры наяўнасці выхаднога файла GAMESS ці Firefly дастаткова ўвесці кансольную каманду «`sh tableSelector.sh шлях_да_файла` (без пашырэння)» ў каталогу з файлам сцэнара. Пасля паспяховай адпрацоўкі сцэнара ў каталогу, з якога ён быў запушчаны, з'явіцца файл з такой жа назвай + «-table» і пашырэннем `.txt`, у якім будзе ў выглядзе табліцы змешчаны вышэйназваныя велічыні. Чакаецца, што выхадны файл будзе мець пашырэнне `.out`. Такім чынам дадзены праграмны сцэнар здзяйсняе працэдуру *назва.out* → *назва-table.txt*, дзе *назва.out* – выхадны файл GAMESS ці Firefly, а *назва-table.txt* – табліца з частотамі, інтэнсіўнасцямі і г. д.

Другі праграмны сцэнар прадугледжвае запіс у асобны файл матрыцы гесіяна (матрыцы другіх вытворных ад патэнцыяльнай энергіі альбо матрыцы сілавых пастаянных) ва ўнутраных каардынатах у выглядзе сіметрычнай квадратнай матрыцы памерамі $(3N - 6) \times (3N - 6)$ (дзе N – колькасць атамаў у малекуле). Гэтая матрыца неабходная ў тых выпадках, калі разлічвае квантава-хімічна сілавое поле падвяргаецца далей працэдуры маштабавання з мэтай больш дакладнай адпаведнасці эксперыментальным дадзеным (гл. [7]). Праграмы кшталту [8] дазваляюць пералічыць частоты малекулярных ваганняў з улікам новага сілавога поля. Адна з праблем пры рэалізацыі такой працэдуры палягае ў тым, што матрыца гесіяну пры разліках у GAMESS запісваецца ў выхадны файл у выглядзе набору простакутных матрыц памерамі $5 \times (3N - 6)$ агульнай колькасцю $[(3N - 6)/5] + 1$ з дадатковай нумарацыяй слупкоў і радкоў. Выбар элементаў і перафарматаванне матрыцы гесіяна таксама патрабуе шмат часу і высілкаў, якія можна зэканоміць пры выкарыстоўванні новага праграмнага сцэнара. Тут неабходна дадаць, што працэдура маштабавання сілавога поля заўсёды патрабуе выбару некалькіх варыянтаў унутраных каардынат, то бок стварэння такой жа колькасці матрыц гесіяна. Пры стварэнні разглядаемага праграмнага сцэнару выкарыстаны тыя ж самыя тэхналогіі: `bash`, `sed`, `awk`. Працуе ён аналагічным чынам, як і першы сцэнар: запускаецца камандай «`sh hessian.sh шлях_да_файла` (таксама без пашырэння)», а вынікі сваёй працы запісвае ў файл «*назва-hessian.txt*».

Трэці праграмны сцэнар мае дачыненне да разлікаў, якія накіраваны на пошук раўнаважных структур (для аптымізацыі геаметрыі) малекулярных сістэм з вялікай колькасцю лакалізаваных у малым аб'ёме прасторы электронаў (напрыклад, аксідаў цяжкіх металаў [9] альбо комплексаў з удзелам такіх атамаў). У выпадку такіх моцнакарэляваных сістэм некаторыя традыцыйныя алгарытмы пошуку раўнаважнай

структуры працююць недастаткова надзейна. У прыватнасці, для многіх атамаў цяжкіх металаў не распрацавана пашыранае набліжэнне Хюкеля, якое звычайна выкарыстоўваецца для фармавання першапачатковых малекулярных арбіталей (МА) (пробных вектараў). Гэта прымушае задаваць першапачатковыя МА ў выглядзе больш простых функцый, якія атрымліваюцца ў выніку дыяганалізацыі аднаэлектронных гамільтаніянаў (т. з. *h*core-набліжэнне). Высветляецца, што для атамаў цяжкіх металаў такое набліжэнне з'яўляецца вельмі грубым, праграма аптымізацыі аказваецца не ў стане сфармаваць пробныя МА і трапляе ў пастку бясконцага цыкла. Адною з магчымасцей развязання такой праблемы з'яўляецца наступная працэдура. Калі праграма не можа самастойна пачаць аптымізацыю, неабходна зрабіць першапачатковы разлік пры дапамозе *h*core-функцый, вынікам якога будуць больш дакладныя МА. Гэтыя МА затым ужываюцца ў якасці пробных замест *h*core-функцый. Асноўная ідэя такой метадыкі палягае ў тым, каб у пробных вектарах выкарыстоўваць не толькі занятыя МА, але і віртуальныя. Справа ў тым, што ў мінімізацыі поўнай энергіі ўдзельнічаюць толькі занятыя МА, колькасць якіх m вызначаецца колькасцю электронаў n у сістэме: $m = n/2$ (для малекул з замкнёнымі абалонкамі). Іншыя МА (віртуальныя), колькасць якіх можа быць у некалькі разоў большай за m (гэта залежыць ад памераў базіса), не ўдзельнічаюць у мінімізацыі поўнай энергіі, тым не менш, калі задаць іх у складзе пробных вектараў, то збежнасць першапачатковага набліжэння значна паляпшаецца. Звычайна для таго, каб пачалася аптымізацыя для моцнакарэляваных сістэм з некалькімі шматэлектроннымі атамамі ў складзе, неабходна некалькі разоў прымяняць такую працэдуру, і кожны раз патрабуецца пошук новых МА ў выходным файле, капіяванне іх і ўстаўка ва ўваходны. Пры выкананні серыі разлікаў хуткасць і зручнасць іх значна павышаецца, калі выкарыстоўваць трэці праграмны сцэнар, які, у адрозненне ад стандартнай працэдуры, фармуе асобны файл з поўным наборам МА (як занятых, так і віртуальных). Гэты праграмны сцэнар цалкам аналагічны першым двум і размяшчаецца ў файле *vector.sh*.

Нарэшце, **чацвёрты праграмны сцэнар** прадугледжаны для выканання вялікай колькасці руцінных і непрацяглых разлікаў з дапамогай пакета *Firefly*. Пры выкананні гэтага сцэнара неабходная колькасць уваходных файлаў з пашырэннем *.inp* месціцца ў дырэкторыі *inputs*, адкуль яны часова перамяшчаюцца ў дырэкторыю *work*, дзе і адбываюцца разлікі. Пасля сканчэння кожнага разліка выхадны файл з пашырэннем *.out* і адпаведны яму службовы файл з дадатковымі дадзенымі *PUNCH* перамяшчаюцца ў дырэкторыю *outs*, а часовыя службовыя файлы выдаляюцца. Такі цыкл выконваецца да таго часу, пакуль не скончацца файлы ў дырэкторыі *inputs*.

Новыя праграмныя сцэнары для квантава-хімічных пакетаў *GAMESS* і *Firefly* апрабіраваныя і шырока выкарыстоўваюцца на кафедры фізічнай аптыкі фізічнага факультэта БДУ ў навуковай і навучальнай практыцы, у тым ліку і з дапамогай суперкамп'ютара СКІФ-БДУ. Сцэнары можна атрымаць па запыту да аўтараў па электроннай пошце.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Schaefer H. F. III. Computers and molecular quantum mechanics: 1965–2001, a personal perspective // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2001. Vol. 573. P. 129–137.
2. Kohn W. Nobel lecture: electronic structure of matter – wave functions and density functionals // *Rev. Mod. Phys.* 1999. Vol. 71. P. 1253–1266.
3. Pople J. A. Nobel lecture: quantum chemical models // *Rev. Mod. Phys.* 1999. Vol. 71. P. 1267–1274.

4. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
5. Granovsky A. A. Firefly version 8 [Electronic resource]. Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. Bode B. M., Gordon M. S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS // J. Mol. Graphics and Modeling. 1998. Vol. 16. P. 133–138.
7. Vibrational analysis of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate / G. A. Pitsevich [et al.] // Global J. Analyt. Chem. 2011. Vol. 2. P. 114–124.
8. Сивчик В. В., Грушецкий К. М. Алгоритм формирования матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных при решении колебательной задачи для многоатомных молекул // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. С. 317–319.
9. Моделирование ИК спектров кластеров монооксида урана / М. Б. Шундалов [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 2013. Т. 80. С. 545–550.