

Программы-оболочки для исследования механизмов химических реакций в пакете Gaussian

Д.Л. Егоров

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Аннотация: В статье рассказывается о разработанных автором программах, предназначенных для автоматического управления расчетами, проводимыми в пакете Gaussian, а также обработки полученных результатов. Gaussian является мощной квантово-химической программой, позволяющей решать самые разнообразные задачи, связанные с исследованием химического строения и свойств соединений и их реакций. Однако данная программа обладает своими особенностями, которые в некоторых задачах создают необходимость многократного перезапуска расчета. Кроме того, в ряде случаев могут потребоваться дополнительные вычисления. Например, если речь идет об исследовании реакции, а не отдельной молекулы, характеристики реакции необходимо вычислять, используя результаты расчетов участвующих в ней молекул. Автоматизируя процесс исследования и проводя вычисления, недоступные напрямую в Gaussian, программы-оболочки позволяют существенно сэкономить время пользователя и избавить его от рутинной работы.

Ключевые слова: математическое моделирование химических реакций, квантово-химический расчет, квантово-химические методы, программное обеспечение, Gaussian, программа-оболочка, автоматизация исследования.

Введение

Развитие вычислительной техники позволило эффективно применять приближенные методы вычислений для решения задач математического моделирования в самых разных научных областях. Это позволило, с одной стороны, исследовать задачи, которые экспериментальными методами исследовать не получается, а с другой – дополнять или даже корректировать интерпретацию результатов для задач, в которых ранее экспериментальные исследования были проведены [1].

Для решения проблем в области химии широкое применение нашли квантово-химические методы. Спектр задач, которые они позволяют решить, довольно разнообразен [2-4]. При грамотном выборе метода может быть обеспечено достижение химической точности, т.е. ошибки в рассчитанных свободных энергиях молекул и энергиях активации химических реакций не

выше 1 ккал/моль (например, это справедливо для метода CCSD с большими базисами гауссовых функций [5]).

Квантово-химические методы реализуются с помощью специализированного программного обеспечения. Каждая квантово-химическая программа имеет свои особенности и ограничения. Рассмотрим пакет прикладных программ Gaussian, который является сильным инструментом, реализующим большое количество квантово-химических методов, в том числе и достаточно сложных и мощных.

Программа-оболочка для программы Gaussian

При решении некоторых задач с помощью программы Gaussian могут возникать требующие регулярного внешнего контроля проблемы, среди которых можно выделить следующие: частые аварийные завершения программы вследствие заикливания; отсутствие сходимости процесса оптимизации геометрии молекул и переходных состояний реакций.

В работе [6] был описан опыт автора по автоматизации алгоритмов внешнего управления проведением расчетов на примере работы с программой Priroda, для которой была создана оболочка P-AutoExtremum. Для программы Gaussian также была создана программа-оболочка, получившая название P-AutoExtremum(G). Она управляет процессом вычислений, отслеживая момент завершения расчета и проверяя, как именно он завершился и возможно ли в случае необходимости продолжить процесс.

Следует отметить, что превышение лимита циклов оптимизации геометрии с точки зрения Gaussian является ошибкой, о чем формируется соответствующая запись в файле вывода. Эта запись распознается оболочкой P-AutoExtremum(G), которая в этом случае вычисляет новое значение лимита циклов оптимизации геометрии и заново запускает Gaussian с последней полученной точки. При успешной локализации экстремума вычислительный

процесс прекращается. В отличие от Priroda, программа Gaussian не требует отдельного запуска задачи вычисления Гессiana, а также манипуляций с данными при подготовке новой итерации, поскольку они сохраняются в файле чек-поинта (chk-файл).

Работа с P-AutoExtremum(G) выглядит следующим образом. Пользователь создает gjf-файл, содержащий задание для расчета в программе Gaussian, а также управляющий текстовый файл с настройками итерационного процесса, который будет организован программой-оболочкой. P-AutoExtremum(G) запускается из командной строки с параметром, представляющим имя управляющего текстового файла, после чего программа инициализирует расчет указанного там gjf-файла в Gaussian и ожидает его завершения. Когда расчет завершен, она анализирует файл выдачи и принимает решение о дальнейших действиях.

Если обнаружено, что расчет завершился аварийно, то программа попытается установить возможность его продолжения с контрольной точки. Если такая возможность имеется, P-AutoExtremum(G) подготовит следующую итерацию: будет создан новый gjf-файл, в котором будет произведено изменение значения опции оптимизации молекулы.

Описание геометрии молекулы в новом gjf-файле будет убрано, т.к. теперь оно будет извлекаться Gaussian из chk-файла. Новый gjf-файл будет запущен на расчет, а оболочка P-AutoExtremum(G) будет ждать его завершения и, проанализировав результаты, принимать решение о формировании следующего gjf-файла и новом вызове программы Gaussian.

Описанная методика успешно решает проблему с частыми аварийными остановками, которая возникает в некоторых задачах, избавляя исследователя от потерь времени и лишней ручной работы.

Дополнительные вычисления и обработка результатов

Еще одной особенностью программы Gaussian является то, что некоторые получаемые с помощью нее характеристики молекул требуют дополнительных вычислений. Например, для получения энтальпии образования выданные программой величины необходимо преобразовывать по весьма нетривиальным методикам [7]. Эти методики требуют знания специальных справочных данных по характеристикам атомов, составляющих исследуемое соединение, а также характеристик атомов, рассчитанных тем же методом, что и соединение.

Стоит отметить, что в том случае, когда конечным результатом исследования являются характеристики реакции, указанные выше преобразования часто можно не выполнять, т.к. все дополнительные слагаемые сократятся. Например, при изучении реакции радикального распада некоторого соединения интерес представляет энергия диссоциации разрываемой в молекуле связи между атомами. Эта величина характеризует прочность связи, и вычислить ее можно по формуле:

$$D(A_{R_1} - A_{R_2}) = \Delta H_{R_1} + \Delta H_{R_2} - \Delta H,$$

где A_{R_1} и A_{R_2} - это некоторые атомы, связь между которыми разрывается; ΔH_{R_1} и ΔH_{R_2} - энтальпии образования радикалов, которые получаются в результате этого разрыва; ΔH - энтальпия образования исходного соединения.

В двух радикалах участвуют те же самые атомы, что и в исходном соединении, поэтому вместо аккуратно вычисленных по методике [7] энтальпий образования можно сразу использовать значения энтальпий непосредственно из файла выдачи Gaussian.

Итак, на этапе, когда все расчеты в квантово-химической программе проведены, часто возникает необходимость дополнительных вычислений.

Как показано выше, это может быть связано как с исследованием отдельного соединения, так и с исследованием реакции, когда необходимо провести вычисления с характеристиками участвующих в ней соединений (для приведенного выше примера радикального распада это будут характеристики исходного соединения и образующихся радикалов).

Такие действия также целесообразно включить в автоматизацию алгоритма исследования, когда программа-оболочка в нужный момент будет инициализировать запуск программ, проводящих необходимые дополнительные вычисления, либо сама будет их проводить.

Ценность такого подхода становится особенно очевидной, если необходимо провести исследование не одной, а нескольких реакций для целого ряда химических соединений. Подобные задачи возникают, например, при исследовании влияния некоторого атома или группы атомов при введении их в изучаемые молекулы: допустим, при введении в ароматические соединения гидроксильных групп или при замене водорода галогенами в нитроалканах. В этом случае ручная работа, необходимая для исследования даже одного параметра реакции, отнимет большое количество времени и повысит вероятность ошибок, обусловленных человеческим фактором.

Возвращаясь к примеру реакции радикального распада, можно следующим образом выстроить цепочку автоматического исследования под управлением программы-оболочки. Вначале на расчет в квантово-химическую программу подаются файлы, содержащие структуры исходного соединения и образующихся из него радикалов. Программа-оболочка отслеживает завершение расчетов, при необходимости корректирует исходные параметры и запускает продолжение вычислений. Когда расчеты успешно завершены, программа-оболочка либо сама анализирует результаты и проводит вычисления параметров реакции, представляя пользователю

итоговый отчет, либо передает управление сторонней специализированной для этого программе.

Если обобщить данный алгоритм на решение иных задач, то его можно представить в виде схемы на рис. 1.

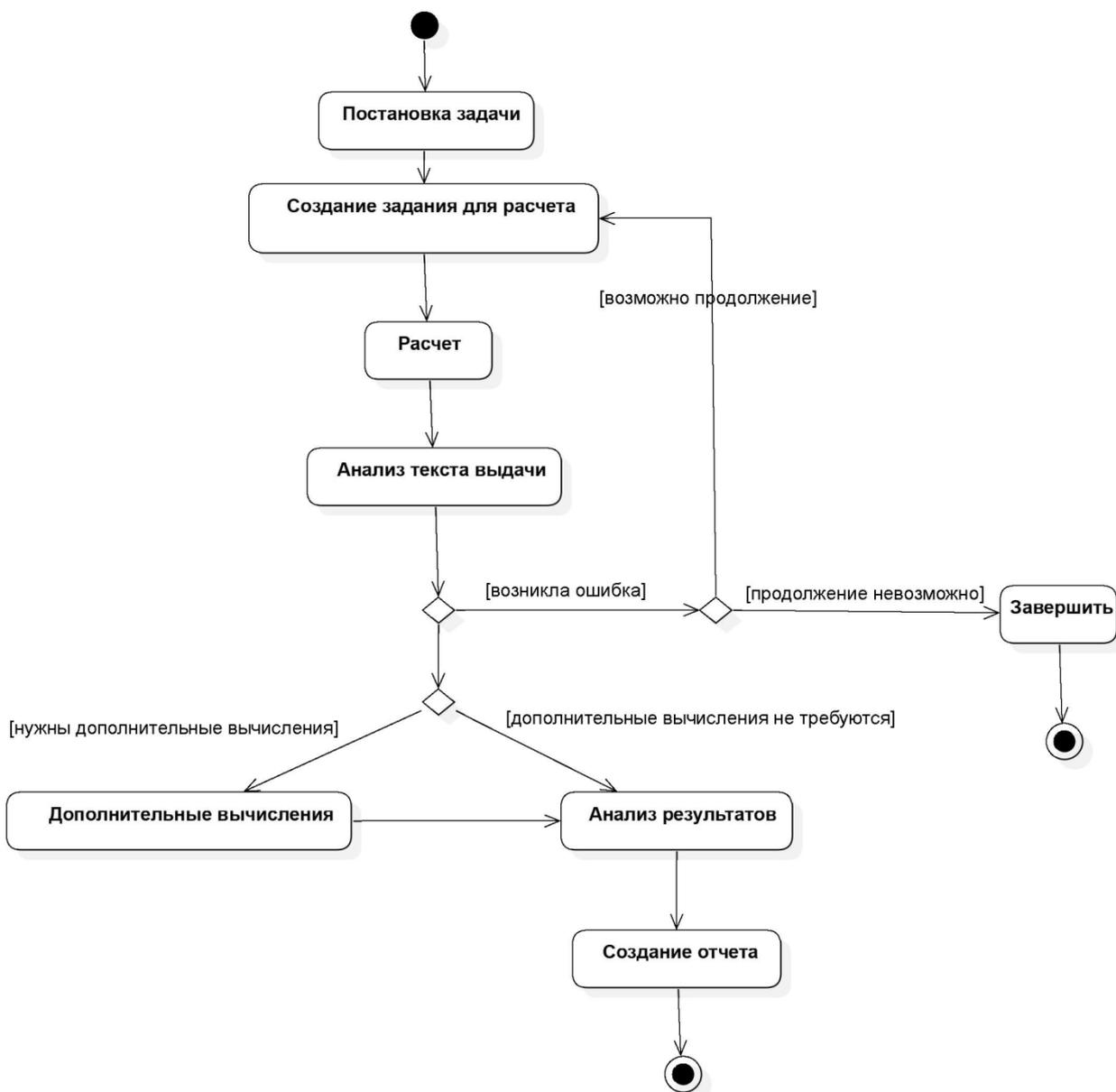


Рис. 1. – Полный цикл автоматического исследования с применением квантово-химической программы и программ-оболочек для нее

Автором данного сообщения разработаны несколько программ, предназначенных для обработки результатов квантово-химических

исследований, в том числе для исследований, проводимых с помощью Gaussian. Они используются автором и его коллегами для получения новых результатов [8-10]. Также в разработке на данный момент находятся новые программы, ориентированные на исследование механизмов химических реакций для групп соединений. Эти программы целесообразно подробнее обсудить в отдельном сообщении.

Выводы

1. Проведение расчетов в квантово-химических программах зачастую сопряжено с необходимостью выполнять рутинную работу, связанную с манипуляциями с их входными и выходными файлами, а также дополнительные вычисления.

2. С помощью программы-оболочки, заменяющей собой пользователя на рабочем месте, можно автоматизировать организацию процесса вычислений в квантово-химической программе, включая отслеживание его завершения и анализ результатов.

3. Для исследования механизмов химических реакций требуются дополнительные вычисления, которые целесообразно автоматизировать с помощью специальных программ. Вызов этих программ можно включить в качестве одного из финальных этапов алгоритма проведения исследования, а его выполнение возложить на программу-оболочку.

Литература

1. Korolev V.L., Pivina T.S. Porollo A.A. et al. Differentiation of the molecular structure of nitro compounds as the basis for simulation of their thermal destruction processes // Russian Chemical Reviews. 2009. V. 78. № 10. pp. 945-969.

2. Khrapkovskii G.M., Shamsutdinov T.F., Chachkov D.V., Shamov A.G. Energy of the O-NO₂ bond dissociation and the mechanism of the gas-phase

monomolecular decomposition of aliphatic alcohol nitroesters // Journal of Molecular Structure. Theochem. 2004. V. 686. № 1-3. pp. 185-192.

3. Воробьев Е.В., Горбатенко Ю.А., Шишляникова Е.Н., Варезников А.С. Квантово-химический анализ различных способов организации полимеров на основе 3-алкилпирролов для создания сенсора газов // Инженерный вестник Дона, 2012, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1364

4. Стебеньков А.М., Борознина Е.В., Стебенькова Н.А. Квантово-химический анализ процесса срачивания костной ткани и импланта // Инженерный вестник Дона, 2020, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2020/6295

5. Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K. Quadratic configuration interaction - a general technique for determining electron correlation energies // The Journal of Chemical Physics. 1987. V. 87. pp. 5968-5975.

6. Егоров Д.Л. Программы-оболочки для автоматизации процесса проведения теоретического изучения химических реакций // Научно-технический вестник Поволжья. 2025. №3. С. 19-21.

7. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. URL: gaussian.com/thermo/.

8. Выдыш С.О., Богатырева Е.В., Мельник Ф., Карташева А.И. Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей // Обогащение руд. 2024. № 2. С. 20-26.

9. Гарифзянова Г.Г. Изучение механизма получения диизопропилсульфоксида из диизопропилсульфида // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 56. № 11. С. 131-134.

10. Туктарова А.И., Бараева Л.Р., Сабахова Г.И. и др. Квантово-химическое исследование некаталитического процесса окисления диоксида серы // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 9. С. 32-37.

References

1. Korolev V.L., Pivina T.S. Porollo A.A. et al. Russian Chemical Reviews. 2009. V. 78. № 10. pp. 945-969.
2. Khrapkovskii G.M., Shamsutdinov T.F., Chachkov D.V., Shamov A.G. Journal of Molecular Structure. Theochem. 2004. V. 686. № 1-3. pp. 185-192.
3. Vorob'ev E.V., Gorbatenko Yu.A., Shishlyanikova E.N., Varezhnikov A.S. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1364
4. Steben'kov A.M., Boroznina E.V., Steben'kova N.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2020/6295
5. Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K. The Journal of Chemical Physics. 1987. V. 87. pp. 5968-5975.
6. Egorov D.L. Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzh'ya. 2025. №3. pp. 19-21.
7. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. URL: gaussian.com/thermo/.
8. Vydysh S.O., Bogatyreva E.V., Mel'nik F., Kartasheva A.I. Obogashchenie rud. 2024. № 2. pp. 20-26.
9. Garifzyanova G.G. Butlerovskie soobshcheniya. 2018. V. 56. № 11. pp. 131-134.
10. Tuktarova A.I., Baraeva L.R., Sabahova G.I. et al. Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2018. V. 21. № 9. pp. 32-37.

Дата поступления: 7.04.25

Дата публикации: 25.05.25