

Введение Современные методы квантовой химии позволяют решать сложные химические задачи из самых разных областей химии [1-8]. При этом часто возможно получение не только качественных, но и количественных результатов, сопоставимых с высокоточными экспериментальными данными [9-12]. Однако, оборотной стороной столь высокой точности или высокой сложности исследуемых систем является резко возрастающая сложность квантово-химических расчётов. Для того, чтобы получать результаты за приемлемое время, предъявляются повышенные требования к компьютерному оборудованию для проведения квантово-химических расчётов. Для уменьшения времени проведения сложных расчётов используется два подхода: это совершенствование аппаратной части и совершенствование программного обеспечения. В рамках первого подхода увеличивается мощность компьютеров за счёт использования более современных процессоров, увеличиваются объёмы оперативной и дисковой памяти, используются многоядерные и многопроцессорные системы, компьютеры объединяются в высокопроизводительные кластеры. Всё это требует и совершенствования программного обеспечения, которое должно уметь задействовать все полученные аппаратные возможности. При этом немаловажным фактором становится стоимость аппаратного обеспечения и низкие возможности его модернизации. Одной из аппаратных технологий, позволяющих существенно ускорить сложные расчёты, является использование GPU современных видеоадаптеров. В настоящее время существует две конкурирующие программно-аппаратные платформы, позволяющие использовать GPU для проведения расчётов: это CUDA [13], разрабатываемая и поддерживаемая фирмой NVidia, и OpenCL [14], которая разрабатывается и поддерживается некоммерческим консорциумом Khronos Group [15]. Платформа OpenCL гораздо более продвинутая и позволяет писать компьютерный код, который с минимальными изменениями будет выполняться на любых вычислительных устройствах (CPU, GPU и FPGA) независимо от фирмы-производителя. Технология CUDA привязана к аппаратному обеспечению фирмы NVidia. Однако, в настоящий момент для большинства научных и инженерных расчётов платформа OpenCL не подходит, поскольку не поддерживает вычисления с двойной точностью, в то время как при создании платформы CUDA корпорация NVidia ориентировалась в том числе и на использование GPU для проведения научных вычислений [16]. В разделе компьютерной химии на сайте NVidia [17] перечислен целый ряд программных пакетов вычислительной химии, поддерживающих технологию CUDA. Единственным квантово-химическим программным пакетом, изначально основанным только на технологии CUDA, оказался TeraChem [18] фирмы PetaChem [19]. Для оценки возможностей программного пакета TeraChem и преимуществ использования технологии CUDA фирма PetaChem предоставляет всем желающим демонстрационную версию пакета с лицензией ограниченной

функциональности, а также по запросу может предоставить ограниченную по времени полнофункциональную лицензию. Способы повышения эффективности квантово-химических расчётов обсуждались ранее в [20,21]. В предыдущей работе, посвящённой программному пакету TeraChem [21], было проведено исследование степени увеличения производительности программного пакета TeraChem с использованием GPU по сравнению с программными пакетами, использующими вычисления только на CPU. Следует заметить, что только увеличение скорости расчётов не может служить критерием пригодности программного пакета для использования на практике. В [21] было также показано, что структуры соединений, оптимизированных в различных программных пакетах на одном и том же уровне теории, совпадают с высокой точностью. Однако главным критерием качества расчётной схемы, реализованной в рамках программного пакета квантовой химии, остаётся качество расчёта энергетических характеристик реакций. По этой причине на следующем этапе тестирования было проведено сравнение качества оценки термодинамических параметров в программном пакете TeraChem с экспериментальными данными и ранее выполненными квантово-химическими расчётами. Методы исследования Для проведения расчётов фирма PetaChem предоставила полнофункциональную версию TeraChem v1.5K (Hg Version: b133f5bd52e3+). Все расчёты проводились на персональном компьютере Intel Core i3 2120/12 Гб/ GTX660 Ti/2048МБ. В качестве тестовых были взяты реакции, хорошо изученные ранее на квантово-химическом уровне с хорошим согласием с экспериментальными данными. Квантово-химические методы и атомные базисные наборы были использованы те же, что и в оригинальных работах. Для всех химических систем проводилась полная оптимизация геометрических параметров без ограничений по симметрии. Радикалы рассчитывались в неограниченной версии квантово-химических методов. По завершении оптимизации проводился расчёт частот нормальных колебаний по встроенной процедуре. Отсутствие в спектре отрицательных мод свидетельствовало о достижении минимума. Из полученных термодинамических данных рассчитывались энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса частиц. Результаты и обсуждение Оценку качества расчёта термодинамических параметров было решено начать с простых газофазных реакций, в качестве которых были выбраны реакции радикального распада некоторых нитросоединений. Для этих соединений есть надёжные экспериментальные данные по термодинамике и кинетике их радикального распада, а также они были детально исследованы на квантово-химическом уровне в [9-12]. В работах [9-12] квантово-химические расчёты проводились с использованием программного пакета серии Gaussian [22] и было установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения времени и качества расчёта является использование гибридного метода теории функционала плотности B3LYP [23,24] и атомного базисного набора 6-31G(d) [25].

В рамках программного пакета TeraChem гибридный функционал B3LYP реализован в двух вариантах B3LYP1 и B3LYP5 [26]. В рамках тестовых расчётов было принято решение использовать оба этих функционала. Реакция радикального распада нитросоединений описывается уравнением: $R-NO_2 = R^* + NO_2^*$ (1) В наших расчётах $R=CH_3, C_6H_5$. Полученные в данной работе результаты и их сопоставление с ранее проведёнными расчётами и экспериментальными данными приведено в таблице 1. Как видно из таблицы 1, расчётные данные, полученные в TeraChem методом B3LYP5, очень близки к таковым, полученным в Gaussian. Небольшие расхождения возможно ликвидировать, установив более жёсткие критерии сходимости, которые в [9,12] детально не обсуждаются. Следует также заметить, что с усложнением исследуемой системы точность по отношению к эксперименту как наших, так и данных из [9], растёт. Погрешность при расчёте энергии диссоциации в CH_3NO_2 составляет 7,1 кДж/моль в наших и 5,6 кДж/моль в [9], в то время как для $C_6H_5NO_2$ они составляют всего 1,3 кДж/моль и 1 кДж/моль соответственно. Наши тестовые расчёты по воспроизведению стандартной энтальпии образования из простых веществ для газообразной воды вообще не дали каких либо разумных результатов. Поэтому на следующем этапе была предпринята попытка провести расчёты на больших молекулярных системах. Таблица 1 - Энергии диссоциации (кДж/моль) связи C-N некоторых нитросоединений ($R-NO_2$), полученные в рамках квантово-химических расчётов в программном пакете TeraChem и Gaussian с использованием атомного базисного набора 6-31G(d) R/метод $CH_3- C_6H_5- B3LYP1$ 240,6 294,8 $B3LYP5$ 238,6 292,9 $B3LYP^*$ 236,1 292,6 Эксп.* 227,5 291,6 * по данным [9] В качестве подобной системы была взята реакция Дильса-Альдера циклоприсоединения C_5H_6 к фуллерену C_{60} . Эта реакция была подробно изучена нами ранее на квантово-химическом уровне [27,28]. В этих работах было установлено, что наилучшие результаты при исследовании данной реакции могут быть получены в рамках метода теории функционала плотности PBE [29] с использованием атомного базисного набора Алрича SVP [30]. При этом была показана необходимость учёта дисперсионных взаимодействий в полуэмпирической модели Гримме VDW06 [31] как для оценки активационных параметров, так и для оценки термодинамических параметров реакции. На данном этапе работы с использованием программного пакета TeraChem нами были проведены расчёты с использованием обменно-корреляционного GGA-функционала плотности PBE в комбинации с атомным базисным набором def2-SV(P) как с учётом дисперсионного взаимодействия в полуэмпирической модели Гримме 06, так и без него. Была проведена полная оптимизация геометрических параметров всех соединений в реакции: $C_{60} + C_5H_6 = C_{60}C_5H_6$ (2) При этом учитывалось, что циклоприсоединение в реакции (2) протекает по ребру C_6C_6 фуллерена C_{60} . Полученные результаты по оценке стандартной энтальпии реакции (2) приведены в таблице 2. Таблица 2 -

Стандартные энтальпии (кДж/моль) реакции (2), полученные на уровне PBE/SVP с и без учёта дисперсионных взаимодействий в модели Grimme 06 Grimme 06 PBE/def2-SV(P) -77,4 -105,8 PBE/SVP* -60,3 -108,5 * данные из [27] Как видно из таблицы 2, и в случае расчёта больших химических систем результаты по оценке энтальпий химических реакций с помощью программного пакета TeraChem мало отличаются от таковых, полученных с использованием классических программных пакетов. Заключение Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о том, что с помощью программного пакета TeraChem можно получать оценки термодинамических параметров реакций, с достаточно высокой точностью, сопоставимыми с результатами, полученными в классических программных пакетах. Небольшие расхождения в результатах относятся к различиям в алгоритмах реализации методов расчёта и оценки термодинамических величин на основе методов статистической физики. Возможно, что совпадение было бы более полным, если в программном пакете TeraChem использовать улучшенные критерии сходимости и более точные сетки интегрирования. На завершающем этапе работы нами будут оценены активационные параметры ряда реакций, которые ранее были изучены на квантово-химическом уровне и для которых есть надёжные экспериментальные данные по энтальпиям активации процесса. Авторы благодарят фирму PetaChem за предоставленную для тестирования копию программного пакета TeraChem и лично Ивана Уфимцева (Ivan Ufimtsev) за консультации по использованию программного пакета.