

**Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04».  
Новые возможности исследования молекулярных систем с  
применением параллельных вычислений<sup>1</sup>.**

Д.Н.Лайков\*, Ю.А.Устынюк\*.

*Химический факультет Московского государственного университета  
им.М.В.Ломоносова,*

*Ленинские горы, 119992 Москва, Российская Федерация, Факс +7 095 939 2677,*

*e-mail: laikov @ nmr.chem.msu.su*

*e-mail: ustynyuk @ nmr.chem.msu.su.*

Описаны основные характеристики полнофункциональной системы квантово-химических программ «ПРИРОДА» для исследования сложных молекулярных систем методом функционала плотности, методами многочастичной теории возмущений MP-2, MP-3 и MP-4, а также методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) с использованием параллельных вычислительных систем. Даны примеры расчетов.

### **Введение**

Выдающиеся достижения в развитии квантовой химии в последние два десятилетия, получившие достойную оценку научной общественности в присуждении Нобелевской премии по химии 1998 года Вальтеру Кону «за развитие теории функционала плотности» и Джону Поплу «за развитие вычислительных методов в квантовой химии», в сочетании со стремительным прогрессом в области вычислительной техники сделали квантово-химические расчёты неотъемлемой частью как прикладных, так и фундаментальных научных исследований в химии и смежных областях. Теоретические исследования строения и свойств молекулярных систем в большинстве случаев связаны с изучением их адиабатических поверхностей потенциальной энергии основного и, реже, возбуждённых электронных состояний. При этом часто ограничиваются нахождением точек минимумов, соответствующих равновесным геометриям устойчивых состояний, седловых точек (геометрий переходных состояний) и квадратической аппроксимацией поверхности на основе

---

<sup>1</sup> В знак глубокого уважения и признательности академику В.И.Минкину, по книгам которого мы осваивали квантовую химию, эту работу ему посвящаем.

расчёта вторых производных энергии по координатам ядер. Кроме того, в ряде приложений требуется рассчитывать производные энергии по напряжённости возмущающих внешних однородных электрического или магнитного полей (расчёт поляризуемости, магнитной восприимчивости, тензоров экранирования ЯМР, интенсивности комбинационного рассеяния и его поляризации). Во всех случаях основную трудность представляет решение многоэлектронной задачи, что возможно только с использованием упрощенных подходов, которые можно разделить на три типа: методы волновой функции, методы функционала плотности и полуэмпирические методы.

Неэмпирические методы, в особенности методы связанных кластеров, позволяют, по крайней мере в принципе, получить решение нерелятивистской многоэлектронной задачи с заданной точностью, если применять сходящиеся последовательности одноэлектронных базисов и учитывать возбуждённые конфигурации высокого порядка. Но в силу больших вычислительных затрат в настоящее время реально использовать лишь наиболее простые приближения этого типа для количественного расчёта свойств относительно небольших молекулярных систем.

Методы функционала плотности сводят решение многоэлектронной задачи к решению эффективных одноэлектронных уравнений самосогласованного поля, в которых на практике применяются простые модели обменно-корреляционного функционала, точность которых не может быть систематически улучшена до любого уровня. Эти модели основаны на первых принципах, но, как правило, включают параметризацию. Простота вычислительной схемы методов функционала плотности позволяет применять их к исследованию молекулярных систем большого размера с получением качественных и полуколичественных оценок наиболее важных физико-химических характеристик.

Полуэмпирические квантово-химические методы, основанные на параметризации молекулярных интегралов в методе самосогласованного поля в минимальном базисе, обладают значительно более низкой предсказательной способностью и последнее время всё больше вытесняются методами функционала плотности, поскольку небольшой выигрыш во времени счёта не компенсирует их очевидных недостатков.

Потребности большинства исследователей, применяющих квантово-химические методы, до сих пор не удовлетворяются в полной мере в силу недостатка вычислительных мощностей. Расширение круга доступных исследованию объектов и повышение уровня точности за счёт совершенствования алгоритмов и их программной

реализации, учитывающей архитектурные особенности новых вычислительных систем, представляет собой весьма актуальную задачу. Параллелизация вычислений и распределённое хранение данных является важнейшим способом увеличения производительности квантово-химических программ. На сегодняшний день в мире существует более десятка широко используемых систем таких программ, каждая из которых имеет свои особенности и свою область применения. Один из авторов этой работы (Д.Н.Л.) в течение нескольких лет разрабатывает систему квантово-химических программ «ПРИРОДА». Несколько ранних версий этой системы, реализующих метод функционала плотности, уже активно и успешно используются рядом исследовательских групп в нашей стране, США, Швейцарии и Германии для решения разнообразных химических задач. В задачу нашей статьи не входит анализ более 150 научных публикаций, основные научные результаты которых были получены с помощью этих версий. Мы ограничимся лишь некоторыми представительными примерами. Авторы этой статьи и их коллеги по научной группе успешно использовали программу «ПРИРОДА» для исследования структуры металлоорганических  $\pi$ -комплексов и механизмов металлотропных перегруппировок [1-4], механизмов активации алканов электронодефицитными соединениями ранних переходных металлов [5-11], механизмов полимеризации олефинов  $\pi$ -комплексами Ti, Zr и Hf [12-15], для изучения структуры и реакционной способности органических соединений элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) [16,17], в том числе их субвалентных производных [18,19], а также строения макроциклических оснований Шиффа, их комплексов с переходными металлами [20-22] и их способности к избирательному связыванию анионов в качестве искусственных анионных рецепторов [23]. Система «ПРИРОДА» успешно использовалась другими авторами для изучения строения и перегруппировок катион-радикалов при радиолизе в жидкой фазе [24-26], строения производных фуллеренов [27-31], структуры и механизма роста силсесквиоксидов [32], структуры новых комплексов поздних переходных металлов и их способности активировать алканы [33-45], строения новых герматранов и гермиленов [46-48], а также строения комплексов краун-эфиров с катионами металлов [49] и для решения многих других задач, связанных со структурой и реакционной способностью достаточно сложных молекулярных систем. В настоящей работе мы даем краткий обзор новых возможностей системы квантово-химических программ «ПРИРОДА-04», в котором реализован целый ряд методов высокого уровня.

## **2. Технические возможности системы программ «ПРИРОДА-04».**

Система программ предназначена для параллельных вычислений на многопроцессорных системах с общей или разделённой памятью под управлением операционных систем Unix. В большинстве случаев это кластеры на основе

двухпроцессорных узлов соединённых высокоскоростной сетью. Исходный текст написан на языке Си с использованием стандартной библиотеки обмена сообщениями MPI. Программа может быть легко использована для расчетов на однопроцессорных рабочих станциях и персональных компьютерах под управлением различных операционных систем.

Для всех методов, реализованных в программе, предусмотрена возможность оптимизации геометрии устойчивых и переходных состояний МС с использованием аналитически вычисляемых первых производных энергии, а также построение внутренней координаты реакции (IRC). Колебательный анализ в гармоническом приближении дает возможность вычислять частоты и интенсивности ИК- и КР-спектров. Предусмотрен расчет зарядов по Малликену и по Хиршфельдту [50]. В методе функционала плотности реализован расчет тензоров магнитного экранирования ядер с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) [51]. При использовании большинства методов предусмотрен также расчет констант СТВ в спектрах ЭПР парамагнитных систем.

Для всех квантово-химических методов расчёта в качестве одноэлектронных базисов применяются сжатые наборы функций гауссова типа с угловой частью в виде действительных сферических гармоник. Наибольший угловой момент задаётся при компиляции и по умолчанию соответствует квантовому числу  $L \leq 6$ . Используемые в программе оригинальные алгоритмы вычисления необходимых двух- трёх- и четырёхцентровых интегралов кулоновского типа [52] основаны на рекуррентных соотношениях [53]. До последнего времени расчёты молекул, содержащих тяжёлые элементы, можно было проводить с использованием псевдопотенциалов. В программе «ПРИРОДА» предусмотрено проведение полноэлектронных расчётов в скалярно-релятивистском приближении [54] как для метода функционала плотности, так и для неэмпирических методов с учетом корреляции. Для всех методов не используется возможность учёта симметрии молекулярной системы для уменьшения объёма вычислений.

### ***2.1. Методы функционала плотности.***

Среди различных приближённых обменно-корреляционных функционалов наиболее успешное применение находят обобщённые градиентные приближения, из которых в нашей системе программ отдано предпочтение функционалу PBE [55] и его модификации mPBE [56]. Кроме того, в целях сравнения поддерживаются функционал BLYP [57,58] и приближение локальной плотности [59]. Благодаря тому, что в этих приближениях все двухэлектронные вклады в энергию выражаются явным образом через электронную плотность, оказалось возможным, как показал один из авторов этой

работы (Д.Н.Л.) [60], получить значительное ускорение расчётов энергии и её первых производных по координатам ядер при использовании приближённого разложения электронной плотности по вспомогательному базису. Это приближение даёт ещё более существенный выигрыш в производительности при вычислении вторых производных по координатам ядер. При трёхмерном численном интегрировании обменно-корреляционных составляющих оказалось возможным применить сетки большего размера с использованием полученных В.И.Лебедевым и Д.Н.Лайковым оптимальных квадратурных формул для сферы высоких порядков [61], что снизило шумы в энергии и её производных до уровня, допустимого во всех практических приложениях. В целях дальнейшего увеличения производительности составлены специальные базисные наборы для всех элементов от Н до Хе [62], в которых используются одинаковые значения экспонент для различных угловых моментов, что в несколько раз увеличивает скорость расчёта трехцентровых кулоновских интегралов. В этом случае для молекулярных систем, содержащих 100 и более атомов, узким местом алгоритма становится умножение матриц, диагонализация и ортогонализация.

Изучая серию каркасных углеводородов общей формулы  $C_{4+6n+2n(n-1)+ (2n^3+3n^2+12n-18)/6}H_{4+12n+2n(n-1)}$ , построенных на основе адамантана  $C_{10}H_{16}$  путем последовательного послойного наращивания алмазоподобного скелета, что в пределе приводит к решетке алмаза, мы рассчитали ряд структур с  $n = 2-8$ . Строение последнего члена этого ряда ( $n=8$ ) показано на рис.1. Характеристики таких систем представляют самостоятельный химический интерес, но в рамках этой статьи мы не будем рассматривать содержательную сторону полученных в расчетах результатов, которая будет представлена в отдельной работе. Отметим, что до последнего времени квантово-химические расчёты систем такого размера были возможны только на уровне полуэмпирических методов. В качестве примера в таблице 1 приведены сведения о типичных затратах машинного времени и ресурсов на один шаг оптимизации геометрии при расчётах этих соединений методом функционала плотности.

В системе программ «ПРИРОДА» возможен расчёт энергий возбуждённых состояний в адиабатическом приближении временной теории функционала плотности [63]. Важной областью применения этого метода являются расчеты электронных спектров делокализованных систем (ароматические молекулы, красители и т.д.). В программе впервые реализована возможность аналитического расчета первых производных энергий возбужденных состояний по координатам атомов [64], что позволяет находить равновесные геометрии молекул в возбужденных состояниях. В качестве примера в табл.2 приведены вычисленные энергии тех 7 первых из 299 вертикальных синглет-синглетных электронных переходов молекулы  $C_{60}$ , дипольные

моменты перехода которых отличны от нуля. Расчет занял 1000 мин на 8 процессорах IBM PPC970 1600 MHz в базисе из 1500 функций.

Известно, что для тяжёлых атомов существенное значение имеют релятивистские эффекты [65], которые наиболее последовательно можно учесть применением того или иного обобщения одноэлектронного уравнения Дирака для многоэлектронных систем. При работе с четырёхкомпонентными спинорами неизбежно использование комплексных чисел, и размерности матриц увеличиваются в 2 раза и более. Поэтому выгодно применять приближённые скалярно-релятивистские подходы, в которых за счёт пренебрежения спин-орбитальным взаимодействием сохраняется привычная структура уравнений нерелятивистской теории. В нашей системе программ предусмотрено применение скалярно-релятивистского приближения как в методах функционала плотности [62], так и в неэмпирических методах. В этом случае для методов функционала плотности возможно аналитическое вычисление вторых производных энергии по координатам ядер.

## ***2.2. Метод теории возмущений второго порядка и приближение разложения единицы.***

Из всех неэмпирических методов наиболее простым является метод Хартри-Фока [66], который сам по себе недостаточно точен для многих целей и, превосходя методы функционала плотности по вычислительным затратам, существенно уступает лучшим из них в точности. Наиболее простой метод учёта корреляции электронов, многочастичная теория возмущений второго порядка (MP2) [67], имеет область применимости, в которой он обладает рядом преимуществ. Например, свойства типичных органических соединений, в том числе энергии реакций, в большинстве случаев воспроизводятся этим методом точнее, чем существующими методами функционала плотности при условии использования одноэлектронного базиса высокого качества. Кроме того, это наиболее простой метод, способный с приемлемой точностью описывать ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые в ряде задач могут играть решающую роль. К сожалению, метод не пригоден для расчёта систем с сильной корреляцией электронов, к числу которых относится большинство соединений переходных металлов в низких степенях окисления. В нашей системе программ метод MP-2 реализован в двух вариантах. Стандартный вариант для систем с замкнутыми оболочками [68] требует объема оперативной памяти, кубически растущего в зависимости от размера системы, и может применяться для расчетов небольших МС. В этом варианте предусмотрено аналитическое вычисление первых производных энергии по координатам ядер. Реализован также вариант спин-ограниченного метода MP-2 для систем с открытыми оболочками [69] с аналитическим вычислением первых производных. Оригинальной

разработкой является применение приближения разложения единицы [70] как для решения уравнений ССП Хартри-Фока, так и для последующего учета корреляции в методе MP-2, что позволяет значительно увеличить производительность метода за счет уменьшения потребности в памяти. Этот подход позволяет осуществить также более эффективную параллелизацию вычислений. В табл.3 в качестве примера приведены данные о затратах машинного времени и памяти на один шаг оптимизации геометрии при расчётах методом RI-MP2 алмазоподобных углеводородов в базисе (2s1p)/(6s2p), (2s1p)/(5s2p) для H, (3s2p1d)/(10s6s2d), (5s4p3d1f)/(10s6p5d2f) для C на кластере из двухпроцессорных узлов IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекул.

### ***2.3. Методы теории возмущений четвёртого порядка и методы связанных кластеров.***

В тех случаях, когда метод MP2 достаточно хорошо описывает свойства рассматриваемой системы, еще более высокую точность можно получить применением третьего (MP3) и четвёртого (MP4) порядков теории возмущений. В четвёртом порядке можно ограничиться только учетом вкладов однократно, двукратно и четырёхкратно возбуждённых конфигураций и перенормировки (MP4(SDQ)), либо учесть и вклад трёхкратно возбуждённых конфигураций (MP4(SDTQ)). В нашей системе программ реализована возможность вычисления энергии и её первых производных по координатам ядер методами MP3, MP4(SDQ) и MP4(SDTQ) для систем с замкнутыми оболочками. В этом случае, также как и в методах связанных кластеров (см. ниже), кроме большого объёма вычислений необходимо и хранение большого количества данных. Все четырёхиндексные суперматрицы (амплитуды возбуждений, двухэлектронные интегралы и матрицы плотности, промежуточные произведения) распределяются по узлам параллельной вычислительной системы по последнему индексу. Таким образом, при параллельных вычислениях наибольшее число использованных процессоров может достигать половины числа электронов (замкнутые оболочки), для которых учитывается корреляция. В таблице 4 приведены затраты машинного времени для типичного примера использования метода MP4.

Метод связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) [71] реализован в программе как для замкнутых оболочек, так и для открытых оболочек в неограниченном варианте. Применение этого метода ограничивается главным образом большими затратами машинного времени, растущими пропорционально 6 степени размера системы. Тем не менее, наша параллельная реализация дает возможность в настоящее время рассчитывать системы, представляющие реальный химический интерес. Один шаг оптимизации геометрии молекулы дибензолхрома (размер базиса – 271 сжатая функция гауссова типа) на 37

процессорах (IBM PPC 1,6 ГГц) занимает около 24 часов.

Методы связанных кластеров позволяют также рассчитывать свойства возбуждённых электронных состояний. Наиболее простым приближением является метод с учётом однократных и двукратных возбуждений (т.н. eom-CCSD) [72], который доступен в нашей системе программ для исходного состояния с замкнутыми оболочками. Возможен расчёт энергии и аналитическое вычисление её первых производных по координатам ядер для  $n$ -ого синглетного возбуждённого состояния. Вычислительные затраты в этом случае примерно в 2-3 раза больше, чем для основного состояния в методе CCSD. В табл. 5 приводится пример применения метода для оптимизации геометрии первого синглетного возбуждённого состояния молекулы азулена.

#### ***2.4. Перспективы дальнейшего развития и усовершенствования.***

Основным направлением развития системы программ «ПРИРОДА» в ближайший период будет построение систематических последовательностей атомных базисных наборов гауссовых функций с общей схемой сжатия для нерелятивистских и релятивистских методов расчёта для всех элементов Периодической системы на основе единого подхода, что позволит избавиться от неопределенностей, связанных с хорошо известным влиянием типа и размера базиса на вычисляемые свойства.

### **3. Заключение.**

Представленные результаты показывают, что полнофункциональная система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04» для исследования сложных молекулярных систем методом функционала плотности, методами многочастичной теории возмущений MP-2, MP-3 и MP-4, а также методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возмущений (CCSD) с использованием параллельных вычислительных систем обладает значительными новыми возможностями и существенно расширяет круг молекулярных систем, доступных для прямого исследования методами квантовой химии высокого уровня.

Авторы выражают признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру за предоставление возможности проводить вычисления на кластерах MBC-1000M и MBC-5000, НИВЦ МГУ и Факультету вычислительной математики и кибернетики МГУ за возможность проведения отладок и вычислений на суперкомпьютере p690 фирмы IBM, а также кластерах SCI, AQUA и LEO. Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант 04-07-90365) и Программы междисциплинарных научных проектов МГУ (проект №30).



## Список литературы

1. Trifonova O.I., Ochertyanova E.A., Roznytovsky V.A., Akhmedov N.G., Laikov D.N., Ustynyuk N.A., Ustynyuk Yu.A., *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 220, 328-338.
2. Oprunenko Yu.F., Laikov D.N., Malugina S.G., Mstislavsky V.I., Roznytovsky V.A., Ustynyuk Yu.A., *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 583, 136-145.
3. Yu.Oprunenko, I.Gloriozov, K.Lyssenko, S.Malyugina, D.Mityuk, V.Mstislavsky, H.Guenther, G.von Firfs and M.Ebener, *J. of Organometallic Chemistry*, **2002**, 656, 27-42.
4. Глориозов И.П., Васильков А.Ю., Опруненко Ю.Ф., Устынюк Ю.А., *Журн. физ. химии*, **2004**, 78 (2), 313-318.
5. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В., *Известия РАН, Сер. хим.*, **1999**, 48(12), 2248-2253.
6. Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597, 182-189.
7. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В., *Известия РАН, Сер. хим.*, **2001**, 50(3), 359-363.
8. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В., *Известия РАН, Сер. хим.*, **2001**, 50(11), 1959-1962.
9. Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V., *Mend. Commun.*, **2002**, №5, 173-175.
10. Л.Ю.Устынюк, Д.В.Беседин, В.В.Лунин, Устынюк Ю.А., *Журн. физ. химии*, **2003**, 77 (7), 1269-1275.
11. Л.Ю.Устынюк, Д.В.Беседин, В.В.Лунин, Устынюк Ю.А., *Журн. физ. химии*, **2003**, 77 (8), 1478-1489.
12. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н., *Известия РАН. Сер. хим.*, **2000**, 49(7), 1168-1177.
13. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н., *Известия РАН. Сер. хим.*, **2000**, 49(10), 1754-1761.
14. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., *In Organometallic Catalysts. and Olefin Polymerization*, Blom, R.; Follestad, A.; Rytter E., Tilset M., Ystenes M., Eds.; Springer Verlag, Berlin, **2001**, 72-85
15. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., *Organometallics*, **2001**, 20(25), 5375-5393.
16. Землянский Н.Н., Борисова И.В., Нечаев М.С., Хрусталеv В.Н., Устынюк Ю.А., *Изв. РАН, сер. хим.*, **2002**, стр. 665-694.
17. N.N.Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Ustynyuk Yu.A., *Adv. Organomet. Chem.*, vol.49, p.p.36-89, **2003**, Academic Press.
18. Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Lunin V.V., Ustynyuk Yu.A., Antipin M.Yu., Nechaev M.S., *Organometallics*, **2003**, Vol.22, p.5441-5446.
19. Землянский Н.Н., Борисова И.В., Нечаев М.С., Хрусталеv В.Н., Лунин В.В., Антипин М.Ю., Устынюк Ю.А., *Изв. РАН, сер. хим.*, **2004**, стр. 939-964.
20. Чернядьев А.Ю., Решетова М.Д., Устынюк Ю.А., Язев О.В., Катаев Е.А., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Нефедов С.Е., Еременко И.Л., Моисеев И.И., *Изв. РАН, сер. хим.*, **2001**, № 12, 2334-2339.
21. Ustynyuk Yu.A., Borisova N.E., Reshetova M.D., Aleksandrov G.G., Moiseev I.I., Eremenko I.L., *Mendeleev Commun.*, **2003**, № 5, 2002-2004.
22. Борисова Н.Е., Устынюк Ю.А., Решетова М.Д., *Изв. РАН, сер. хим.*, **2004**, № 1, 174-180.

23. Sessler J.L., Pantos G.D., Katayev E.A., Ustynyuk Yu.A., *Chem. Commun.*, **2004**, 1276.
24. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Баранова И.А., Тюрин Д.А. *Химия высоких энергий*, **1999**, 33(6)6, 434-444.
25. Тюрин Д.А., Мельников М.Я., Белевский В.Н., *Химия высоких энергий*, **2001**, 35(4), 266-276 .
26. Тюрин Д.А., Белевский В.Н. , *Химия высоких энергий*, **2001**,35(6), 441-453.
27. Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sidorov L.N., Kemnitz E., *Angew.Chem.Int.ed.Engl.*, **2001**, 40 (12): 2285-2287.
28. Ioffe I.N., Ievlev A.S., Boltalina O.V., Sidorov L.N., Dorn H.C., Stevenson S., Rice G., *Int.J.of mass-spectrometry* , **2002**, 213 (2-3), 183-189.
29. Boltalina O.V., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Ioffe I.N. and Sidorov L.N., *Int.J.of mass-spectrometry*, **2003**, 228 (2-3): 807.
30. Troyanov S.I, Popov A.A, Denisenko N.I, Boltalina O.V, Sidorov L.N, Kemnitz E., *Angew.Chem.Int.ed.Engl.*, **2003**, 42 (21): 2395-2298.
31. Зверев В.В., Губская В.П., Нуретдинов И.А., *Журн.общ.химии*, **2003**, 73(8), 1305-1310.
32. K.Jug, I.P.Gloriozov, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, p.1062-1066.
33. Vedernikov A.N., Miftakhov R., Borisoglebski S.V., Caulton K.G., Solomonov B.N. , *Chem. Heterocycl. Comp.* **2002**, 418, 471-480.
34. Vedernikov A.N., Wu P., Huffman J.C., Caulton K.G. , *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 330, 103-110.
35. Sobanov A.A, Vedernikov A.N., Dyker G., Solomonov B.N. , *Mendeleev Commun.* **2002**, 14-15.
36. Marchenko, A.V.; Vedernikov, A.N.; Dye, D.F.; Pink, M.; Zaleski, J.M.; Caulton, K.G., *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 4087-4089.
37. Vedernikov A.N.; Huffman J.C., Caulton K.G. , *New J. Chem.* **2002**, 26, 1267-1269.
38. Vedernikov A.N.; Huffman J.C., Caulton K.G. , *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6244-6248.
39. Vedernikov, A.N.; Huffman J.C., Caulton K.G. , *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6867-6874.
40. Vedernikov A.N.; Caulton K.G., *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **2002**, 41, 4102-4104.
41. Vedernikov A.N.; Huffman, J.C., Caulton K.G., *Chem. Comm.*, **2003**, 358-359.
42. Vedernikov A.N., Huffman J.C., Caulton K.G. , *N. J. Chem.*, **2003**, 27, 665-667.
43. Marchenko A.V.; Vedernikov A.N.; Huffman J.C.; Caulton K.G., *New J. Chem.* **2003**, 27, 680-683.
44. Vedernikov A.N., Pink M., Caulton K.G., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 4806-4814.
45. Vedernikov A.N., Huffman J.C., Pink M., Caulton, K.G., *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2591-2594.
46. Lorberth J., Zaitseva G. S. , *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6147-6152 .
47. Selina A. A., Karlov S. S., Harms K., Tyurin D. A., Oprunenko Y. F., Lorberth J., Zaitseva G. S. , *Naturforsch.*, **2003**, 58b, 613-619.
48. Чураков А. В., Кузьмина Л. Г., Карлов С. С., Гаученова Е. В., Тюрин Д. А., Зайцева Г. С., *Журнал неорг. химии*, **2003**, 48, № 7, 1008-1013.
49. Авакян В.Г., Громов С.П., Ведерников А.И., Дмитриева С.Н., Алфимов М.В., *Изв.РАН, сер. хим.*, **2004**, № 1, 1-9.
50. Hirshfeld F. L. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*, **1977**, 44, 129.
51. Wolf S.K., Ziegler T., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 895.
52. Д.Н. Лайков, *Диссертация . к. ф.-м. н.*, МГУ им. М.В. Ломоносова 2000.
53. McMurchie L.E., Davidson E.R., *J. Comput. Phys.*, **1978**, 26 , 218-231
54. Dyall K.G., *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 2118-2127
55. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* , **1996**, 77, 3865-3868
56. Adamo C., Barone V., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 5933-5940

57. Becke A.D., *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098-3100.
58. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.
59. Perdew J.P., Wang Y., *Phys. Rev. B*, 45, **1992**, 13244.
60. Laikov D.N., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 281, 151-156.
61. Лебедев В.И., Лайков Д.Н., *ДАН*, **1999**, 366 (6), 741-745.
62. Laikov D.N., DFT2000 Satellite Symposium of the 10<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, France, June 2000, book of abstracts P43.
63. Marques M.A.L. , Gross E.K.U., *Annu. Rev. Phys. Chem.* , **2004**, 55, 427.
64. Scheiner A. C., Scuseria G. E., Rice J. E., Lee T. J., Schaefer H. F., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 5361.
65. Pyykkö P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.
66. Fock V., *Z. Phys.*, **1930**, 61, 126-148.
67. Møller C., Plesset M.S., *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618-622.
68. Frisch M. J., Head-Gordon M., Pople J. A., *Chem. Phys. Letters*, **1990** , 166, 275.
69. Lee T.J., Jayatilaka D., *Chem.Phys.Lett.*, **1993**, 201, 1-10.
70. Kendall R.A., Früchtl H.A., *Theor. Chem. Acc.* ,**1997**, 97, 158-163.
71. Scheiner A. C., Scuseria G. E., Rice J. E., Lee T. J., Schaefer H. F., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 5361.
72. Stanton J. F., Bartlett R. J., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 7029.

**Таблица 1.** Затраты времени на один шаг оптимизации геометрии и на расчёт вторых производных энергии по координатам ядер для алмазоподобных углеводородов методом функционала плотности с базисными наборами размерности (2s/4s;4s1p) для Н и (4s2p1d/8s4p1d;7s2p2d) для С на кластере из двухпроцессорных узлов IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекул.

| Формула                   | Число базисных функций основного (вспомогательного) наборов | <i>1 шаг оптимизации</i> |      |      |      |                     | <i>Расчет вторых производных</i> |     |     |     |                     |
|---------------------------|---|--------------------------|------|------|------|---------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|---------------------|
|                           |   | Число процессоров        |      |      |      | Объем ОЗУ (диск) Мб | Число процессоров                |     |     |     | Объем ОЗУ (диск) Мб |
|                           |   | 2                        | 4    | 8    | 16   |                     | 2                                | 4   | 8   | 16  |                     |
| Затраты времени в минутах |   |                          |      |      |      |                     |                                  |     |     |     |                     |
| $C_{26}H_{32}$            | 454 (822)   | 2.7                      | 1.4  | 0.8  | 0.5  | 7 (50)              | 41                               | 24  | 14  | 10  | 14 (258)            |
| $C_{51}H_{52}$            | 869 (1573)  | 6.2                      | 3.4  | 2    | 1.3  | 26 (136)            |                                  | 109 | 69  |     | 48 (1152)           |
| $C_{87}H_{76}$            | 1457(2533)  | 12.3                     | 6.8  | 4.1  | 2.7  | 63 (326)            |                                  | 405 | 262 |     | 135 (4144)          |
| $C_{136}H_{104}$          | 2248 (3856)   | 27                       | 15.4 | 9.3  | 6.2  | 141 (708)           |                                  |     |     | 780 | 319 (12738)         |
| $C_{200}H_{136}$          | 3272 (5552)   | 60.2                     | 34.1 | 21.1 | 14   | 289; (1420)         |                                  |     |     |     |                     |
| $C_{281}H_{172}$          | 4559 (7667)   |                          |      | 41.1 | 26.4 | 513 (2661)          |                                  |     |     |     |                     |
| $C_{381}H_{212}$          | 6139 (10247)  |                          |      |      | 56   | 925 (5300)          |                                  |     |     |     |                     |

**Таблица 2.** Энергии 7 из 295 первых вертикальных синглет-синглетных электронных переходов, моменты которых отличны от нуля, для молекулы C<sub>60</sub>, полученные в адиабатическом приближении временной теории функционала плотности [63] в базисе из 1500 функций на кластере из двухпроцессорных узлов IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекулы.

| Номер перехода | кратность вырождения | энергия перехода, эВ. | длина волны, нм | Дипольный момент перехода, а.е. |
|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|
| 28             | 3                    | 2.790                 | 444.4           | 0.145                           |
| 55             | 3                    | 3.408                 | 363.8           | 1.116                           |
| 122            | 3                    | 4.302                 | 288.2           | 1.669                           |
| 170            | 3                    | 4.826                 | 256.9           | 0.128                           |
| 176            | 3                    | 4.880                 | 254.1           | 0.160                           |
| 250            | 3                    | 5.301                 | 233.9           | 2.504                           |
| 289            | 3                    | 5.604                 | 221.2           | 0.218                           |

**Таблица 3.** Затраты машинного времени и памяти на один шаг оптимизации геометрии при расчётах методом RI-MP2 алмазоподобных углеводородов в базисе (2s1p)/(6s2p), (2s1p)/(5s2p) для H, (3s2p1d)/(10s6s2d), (5s4p3d1f)/(10s6p5d2f) для C на кластере из двухпроцессорных узлов IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекул.

| Формула   | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub>  |           | C <sub>51</sub> H <sub>52</sub> |           |
|---|----------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------|
| Число электронов  | 188                              |           | 358                             |           |
| Число функций основного (вспомогательного) базиса <sup>a)</sup> | 524 (1174)                       |           | 974 (2249)                      |           |
| Энергия Хартри-Фока   | E <sub>1</sub> =-1003.481 а.е.   |           | E <sub>1</sub> =-1962.122 а.е.  |           |
| Энергия корреляции во втором порядке теории возмущений          | E <sub>2</sub> =-3.739 а.е.      |           | E <sub>2</sub> =-7.270 а.е.     |           |
|   | Затраты машинного времени (мин.) |           |                                 |           |
| Число процессоров   | 8 проц.                          | 16 проц.  | 32 проц.                        | 64 проц.  |
| Вычислительные процедуры  |                                  |           |                                 |           |
| интегралы   | 7                                | 4         | 9                               | 5         |
| уравнения HF  | 14                               | 11        | 122                             | 77        |
| энергия MP2   | 13                               | 7         | 73                              | 44        |
| отклик HF   | 8                                | 5         | 59                              | 33        |
| производные интегралов  | 8                                | 4         | 10                              | 6         |
| полное время счёта  | 51                               | 33        | 305                             | 186       |
| память <sup>b)</sup> Мб   | 128                              | 128       | 256                             | 256       |
| Диск <sup>b)</sup> Мб   | 590 (540)                        | 325 (280) | 1100 (900)                      | 783 (500) |

<sup>a)</sup> указаны число сжатых/элементарных гауссовых функций основного/вспомогательного базиса.

<sup>b)</sup> объём оперативной памяти на каждом узле, размер дискового файла на основном узле и в среднем на остальных узлах.

**Таблица 4** . Затраты машинного времени (мин.) на вычисление энергии и аналитических первых производных по координатам ядер методом MP4 для молекулы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1 шаг оптимизации геометрии) в базисе из 114 сжатых гауссовых функций, (3s2p1d)/(10s6p2d) для С и (2s1p)/(6s2p) для Н на кластере из двухпроцессорных узлов IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекулы.

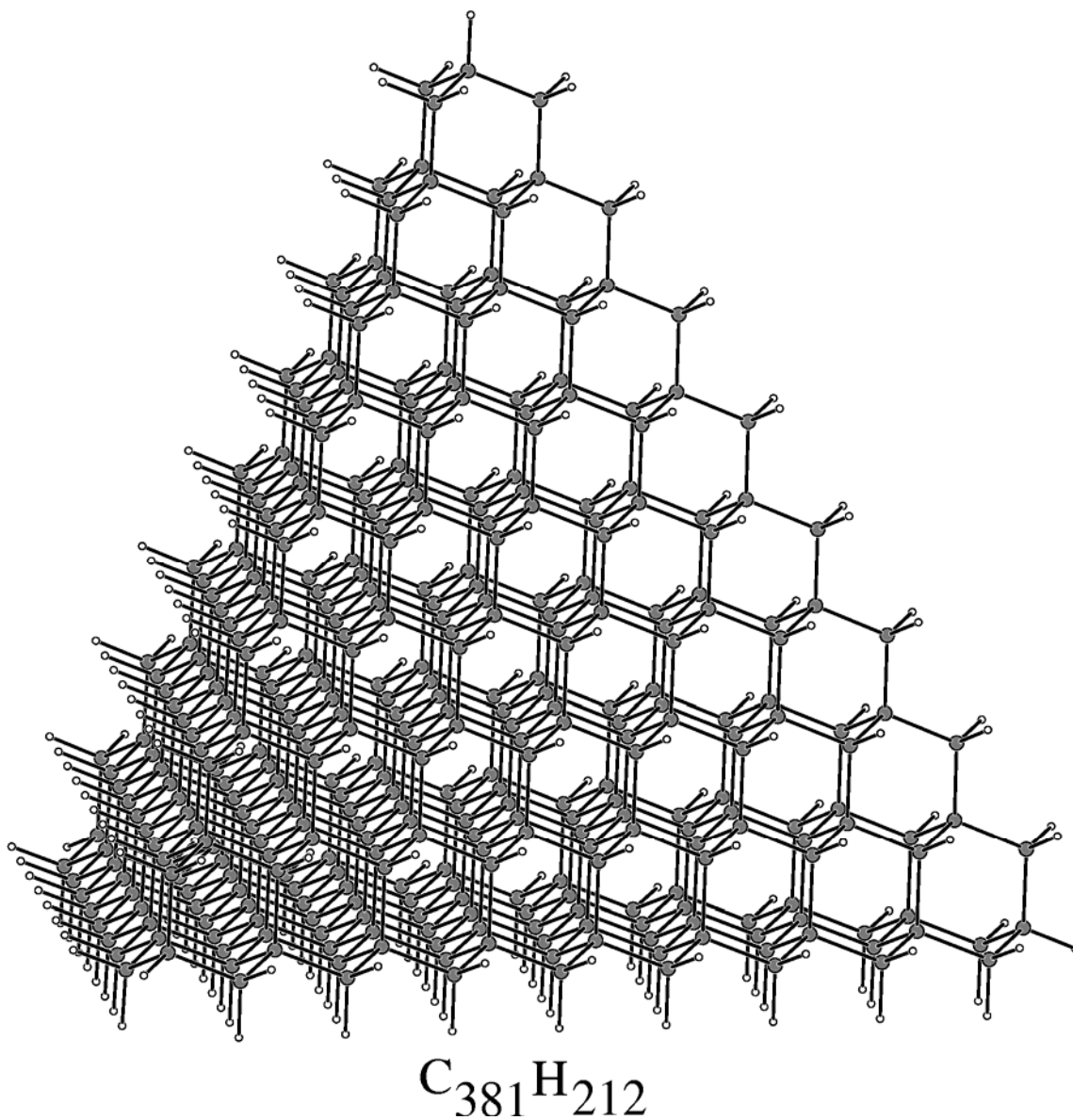
| Вычислительные операции                    | Число процессоров |              |           |
|--|-------------------|--------------|-----------|
|  | 4                 | 8            | 15.       |
| Двухэлектронные интегралы                  | 0,46              | 0,25         | 0,17      |
| Преобразование интегралов                  | 1,1               | 0,85         | 0,78      |
| Энергия и матрицы плотности MP3 и MP4(SDQ) | 2,37              | 1,55         | 1,23      |
| Энергия и матрицы плотности MP4(T)         | 36,83             | 17,37        | 9,38      |
| Преобразование матрицы плотности           | 1,6               | 1,1          | 0,88      |
| Производные интегралов                     | 5,4               | 2,9          | 1,73      |
| <b>Полное время счёта (мин)</b>            | <b>49</b>         | <b>24,93</b> | <b>15</b> |

**Таблица 5.** Затраты машинного времени на расчёт энергии и первых производных для возбуждённого состояния молекулы азулена ( $C_{10}H_8$ ) методом связанных кластеров (com-CCSD) в базисе 180 функций (общая схема сжатия (3s2p1d)/(12s7p2d) для C, (2s1p)/(8s2p) для H) на 24 процессорах IBM PPC970 1600 MHz без учета симметрии молекулы.

| Вычислительные операции   | Затраты времени (мин.) |
|---|------------------------|
| Двухэлектронные интегралы   | 0,63                   |
| Преобразование интегралов   | 6,58                   |
| Уравнения CCSD для энергии основного состояния (17 итераций)  | 53,74                  |
| Уравнения CCSD для энергии 1-го возбуждённого состояния (17 итераций) и сопряжённые уравнения (16 итераций) | 213,9                  |
| Сопряжённые уравнения отклика основного состояния   | 94,3                   |
| Преобразование двухэлектронной матрицы плотности  | 6,57                   |
| Производные двухэлектронных интегралов  | 7,38                   |
| <b><i>Полное время счёта (мин)</i></b>  | <b>383,1</b>           |



Рис. 1. Структура тетраэдрически симметричного алмазоподобного углеводорода  $C_{381}H_{212}$ .



**The system of quantum chemical programs “PRIRODA-04” New opportunities in the study of molecular systems with the application of parallel computing.**

Dmitri N.Laikov\*, Yuri A.Ustynyuk\*

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University*

*Lenin Hill, 119992 Moscow, Russian Federation.*

*Fax: +7 (095) 939 2677,*

*e-mail: laikov @ nmr.chem.msu.su*

*e-mail: ustynyuk @ nmr.chem.msu.su.*

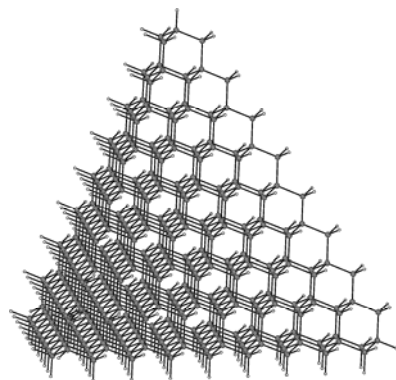
Main characteristics are described of the system of quantum chemical programs “PRIRODA” for the study of complex molecular systems by density functional theory (DFT), multiparticle perturbation theory MP-2, MP-3 and MP-4 and by coupled clusters theory CCSD with the application of parallel computing. Several examples of calculations are presented.

**Key words:** quantum chemistry, molecular systems, parallel computing, DFT, MP-2, MP-3, MP-4, CCSD.

Краткое название для колонтитула английской версии:

New highly efficient quantum chemical program “PRIRODA-04” with the application of parallel computing.

## Графический реферат.



$C_{381}H_{212}$   
DFT, MP-2.