

А.Е. Дорошенко, В.Д. Хаврюченко, В.И. Егоров, Л.Н. Суслова

## Моделирование результатов квантово-химических вычислений в системе *VisualQuantum*

Разработан инструментарий моделирования *VisualQuantum*, которая упрощает восприятие квантово-химических процессов, необходимых для адекватной интерпретации результатов квантово-химических вычислений. Приведен пример исследования взаимодействия атомов двух графеновых плоскостей.

Some features and software implementation of Visual Quantum modeling and visualization facilities in the system that simplify the understanding perception of quantum chemistry calculations are presented. An example of investigating the interaction of atoms of two graphene planes is given.

Розроблено інструментарій моделювання *VisualQuantum*, яка спрощує сприйняття квантово-хімічних процесів, необхідних для адекватної інтерпретації результатів квантово-хімічних розрахунків. Наведено приклад дослідження взаємодії атомів двох графенових площин.

**Введение.** По мере накопления химической информации роль данных о пространственном Геометрическом строении молекул возрастает. Устанавливать его можно как экспериментальными, так и теоретическими методами. Расчеты, позволяющие предсказать геометрическое строение, энергию и другие свойства известных и неизвестных молекул, часто называют новым важным методом химических исследований, а значимость его сравнивают со значимостью метода ядерного магнитного резонанса. [1].

Информативность расчетных методов в квантовой химии существенно выше, чем экспериментальных. Вычисление электронной плотности для молекулярных систем в соединении с визуализацией и анимацией полученных результатов может быть действенным инструментом исследования химических, физических и даже механических процессов на атомном уровне. Более того, компьютерное моделирование позволяет изучать даже неустойчивые и динамичные соединения, время существования которых в условиях эксперимента ограничено и не позволяет детально изучить строение молекулы.

Визуализация пространственного строения молекулярных систем уже достаточно давно используется в химических и биохимических исследованиях. В последнее время начала внедряться и анимация результатов моделирования, что связано с ростом производительности вычислительных систем. Такой метод визуализации помогает лучше понять суть процессов, сопровождающих перегруппировку атомов в

молекуле, что и имеет название химического процесса или химической реакции.

Статья посвящена проблеме моделирования квантово-химических процессов и создания программного комплекса, позволяющего визуализировать расчетные результаты моделирования в пространственном режиме (3D). В рамках создания программного инструментария разработаны и реализованы алгоритмы визуализации и анимации результатов моделирования. Для решения этой проблемы были исследованы методы преобразования из внутренней системы координат в декартовую [2–3] и использованы соответствующие алгоритмы. Другая проблема – большой объем вычислений и данных для визуализации, которая может решаться распараллеливанием таких вычислений [4].

В ходе исследований проведен обзор существующих универсальных решений в области визуализации результатов квантово-химических вычислений, который показал, что основными последними подобными решениями есть *MaSK* 1.3.0 [5], *Avogadro* 1.0.3 [6] и *ViewMol3D* 4.34 [7]. Отметим, все программные пакеты имеют по несколько релизов, что свидетельствует о том, что работы в данном направлении ведутся непрерывно.

Наиболее комплексный и заверченный проект *Avogadro*. Это гибкий подход для построения квантово-химических структур, бесплатный и имеет открытый исходный код. Он использует внешние пакеты моделирования в дополнение к комплексному анализу и процеду-

рам визуализации и позволяет визуализировать результаты моделирования, рассчитанные в программах *GAMESS-US*, *MOPAC*, *Q-Chem* и *Gaussian*. В пакете присутствует расширение для анимации, требующее специального формата входных данных: файлы траектории типа \*.xyz.

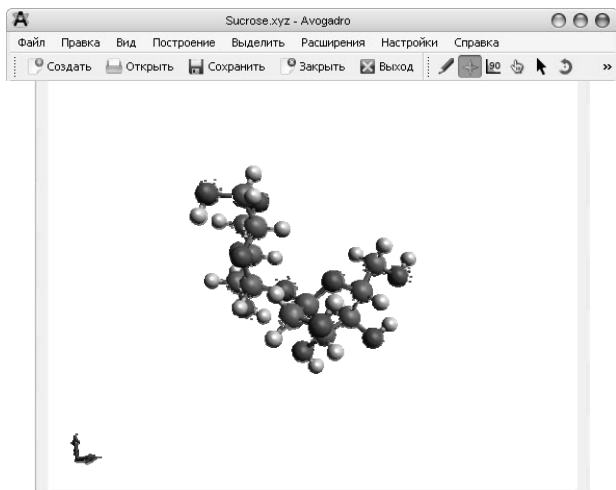


Рис. 1. Визуализация молекулы сахарозы в пакете *Avogadro*

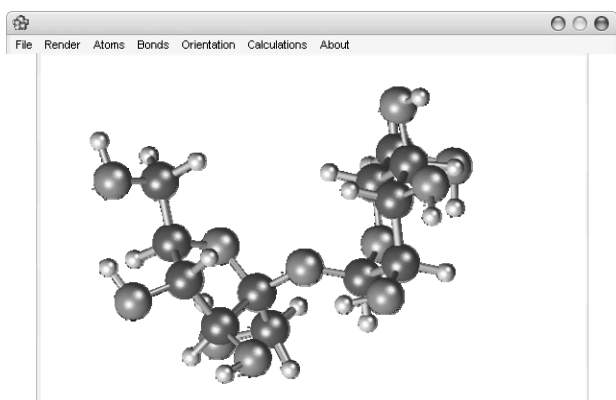


Рис. 2. Визуализация молекулы сахарозы в программе *ViewMol3D*

*ViewMol3D* 4.34 – программа для визуализации результатов расчетов квантово-химических программ: *Alchemy*, *MOPAC*, *GAMESS*, *Gaussian*. Работает в среде *MS Windows* на графической платформе *OpenGL*. Не имеет возможностей для анимации траектории движения молекул.

*MaSK*, *Molecular Modeling and Simulation Kit* – пакет молекулярного моделирования и симуляции, создан как модуль интерфейса для системы *GAMESS*, может быть использован для создания, изменения и установления опций для ее входных файлов. Предусмотрено управление процессом покадрового просмотра серии изображений.

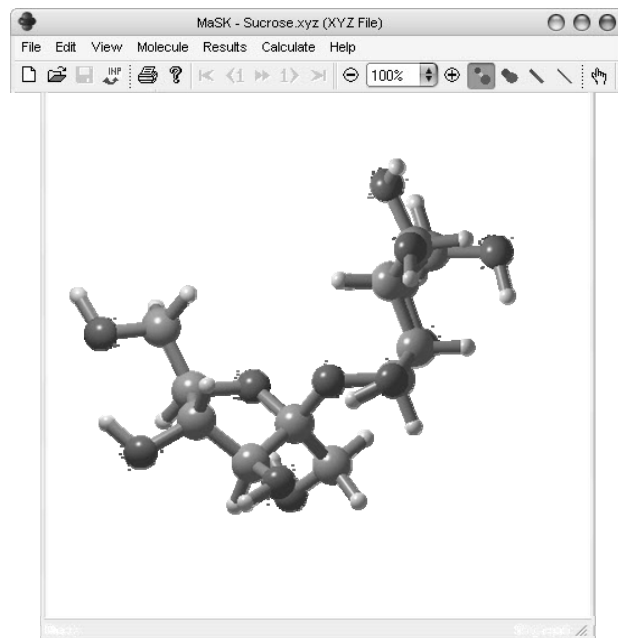


Рис. 3. Визуализация молекулы сахарозы в пакете *MaSK*

Последние две системы либо разрабатываются как модули к конкретным вычислительным комплексам квантовой химии, либо не имеют средств для анимации изображения, а также не располагают открытостью исходного кода, что делает работу с ними в качестве модуля невозможной. *Avogadro* позволяет использовать свой код в качестве отдельно подключаемых модулей, адаптированных к форматам файлов основных программ вычислительной квантовой химии. Все пакеты предлагают возможности анимации только для данных в картезианской системе координат.

Задача статьи – разработка собственного инструментария, предназначенного для решения конкретных задач моделирования и анимации объемных динамических молекулярных структур, который также можно использовать как модуль авторских программ по вычислительной квантовой химии.

### Задача преобразования координат от внутренней системы к декартовой

В квантовой химии используется так называемая внутренняя система координат, представляющая собой способ описания расположения атомов в пространстве относительно друг друга, без привязки к внешним координатам типа декартовых или полярных. *Z*-матрица – удобный и общепринятый способ определения гео-

метрических параметров молекулы путем последовательного задания внутренних координат атомов, т.е. длин связей, валентных и двугранных углов. Таким образом,  $Z$ -матрица определяет тип атомов и их взаимное расположение в пространстве.

Представленная в статье система получает на входе объемные наборы  $Z$ -матриц, описывающих поведение больших, состоящих из десятков и сотен атомов, молекул. Далее алгоритм приводит их к декартовым координатам для дальнейшей визуализации на экране.

Для преобразования систем координат был выбран метод Эйринга [2] как такой, который хорошо поддается алгоритмизации. Обычно систему координат связывают с положением первых трех атомов (рис. 4,а).

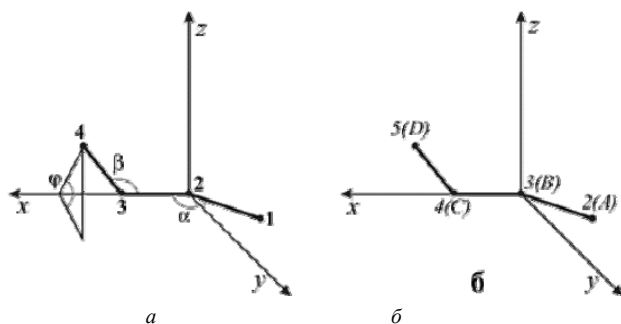


Рис. 4. Ориентация молекулы в системе координат

По этому методу координатная плоскость строится на основании первых четырех атомов в молекуле, таким образом, что:

– второй атом исследуемой молекулы помещается в начало декартовых координат, точку 2 (0, 0, 0);

– второй и третий атом задают ось  $x$  как вектор  $(2, 3)$ , а координата по оси  $Ox$  точки 3 откладывается как расстояние между атомами 2 и 3;

– плоскость  $xu$  задается атомами 1, 2, 3 как плоскость, что проходит через эти три точки, а координата точки 1 вычисляется, с использованием расстояния между точками 1 и 2 и угла между векторами  $\angle((2, 3))$  по формулам (1), приведенным ниже

$$\begin{aligned} X_1 &= R_{12} \cos \alpha & X_2 &= 0 & X_3 &= R_{23} \\ Y_1 &= R_{12} \sin \alpha & Y_2 &= 0 & Y_3 &= 0 \\ Z_1 &= 0 & Z_2 &= 0 & Z_3 &= 0 \end{aligned} \quad ; \quad (1)$$

– ось  $Oz$  можно определить как вектор, перпендикулярный плоскости  $xu$ , а координаты атома 4 можно вычислить в пространстве, так как мы знаем расстояние от атома 3 до 4, и углы между векторами  $\angle((2, 3); (3, 4))$  и двугранный угол вектора  $(4, 3)$  с плоскостью  $xu$ , по формулам (2):

$$\begin{aligned} X_4 &= X_3 - R_{34} \cos \beta \\ Y_4 &= R_{34} \sin \beta \cos \varphi \\ Z_4 &= R_{34} \sin \beta \sin \varphi \end{aligned} \quad (2)$$

Все вышеприведенные точки, векторы, углы и плоскости изображены на рис. 1,а.

Далее, для вычисления координат следующих атомов построенный фрагмент с помощью переноса и двух поворотов переводится в положение, показанное на рис. 1,б, что дает возможность вычислить координаты следующего атома по формулам (2) и т.д. Общее число умножений и делений при построении модели  $N$ -атомной молекулы растет квадратично и составляет  $6 + 4N \cdot (N - 4)$  операций.

#### Алгоритм построения моделей больших молекул

В предлагаемом алгоритме отсутствуют многократные переносы и вращения ранее построенных фрагментов, новые атомы встраиваются в растущую цепь непосредственно, без ее предварительной переориентации, что, помимо увеличения быстродействия, более благоприятно с учетом устойчивости вычислительной схемы к накоплению ошибок округления.

1. Координаты первых четырех атомов вычисляются по формулам (1, 2).

2. Выбираются три атома  $A, B, C$  с найденными координатами  $(X_i, Y_i, Z_i)$ , где  $i = a, b, c$  ( $i$  – номера всех ранее построенных атомов).

3. Переносим систему координат в точку опорного атома  $B$ :

$$\begin{aligned} \Delta X_1 &= X_1 - X_B \\ \Delta Y_1 &= Y_1 - Y_B \\ \Delta Z_1 &= Z_1 - Z_B \end{aligned}$$

4. Вычисляем координаты атомов  $A, B, C$  и пристраиваемого атома  $D$  во вспомогательной системе координат по формулам (1) и (2).

5. Полученные координаты связаны ортогональным преобразованием  $A$ :

$$\begin{aligned}\Delta X &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ \Delta Y &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z, \\ \Delta Z &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z\end{aligned}$$

элементы которого для случая собственного вращения ( $\text{Det}(A) = 1$ ) удастся выразить следующим образом:

$$\begin{aligned}a_{11} &= \frac{X_c}{x_c}, & a_{12} &= \frac{X_a - a_{11}x_a}{y_a}, \\ a_{21} &= \frac{Y_c}{y_c}, & a_{22} &= \frac{Y_a - a_{21}x_a}{y_a}, \\ a_{31} &= \frac{Z_c}{z_c}, & a_{32} &= \frac{Z_a - a_{31}x_a}{y_a},\end{aligned}$$

где  $x_i, y_i, z_i$  – координаты в новой системе координат, которые вычисляются по формулам (1) и (2). Случай  $x_c = R_{bc} = 0$  в молекулах не встречается; случай  $y_a = R_{ab} \sin \alpha = 0$  возникает в производных ацетилена и легко исключается выбором в качестве атомов  $A, B$  и  $C$  другого, нелинейного фрагмента, где  $X_i, Y_i, Z_i$  – координаты в старой системе координат

$$\begin{aligned}a_{13} &= a_{21}a_{32} - a_{31}a_{22} \\ a_{23} &= a_{31}a_{22} - a_{11}a_{32} \\ a_{33} &= a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}\end{aligned}$$

Лишь три из девяти матричных элементов  $a_{ij}$  независимы.

6. Координаты атома  $D(x_d, y_d, z_d)$  преобразуются в исходную систему координат:

$$\begin{pmatrix} X_d \\ Y_d \\ Z_d \end{pmatrix} = A \cdot \begin{pmatrix} x_d \\ y_d \\ Zz_d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_b \\ Y_b \\ Z_b \end{pmatrix}$$

и процесс повторяется с п. 2 до полного построения модели. Общее число умножений и делений растет линейно и может быть уменьшено до  $6 + 27 \cdot (N - 4)$  операций.

Преобразование координат для больших молекул в системе визуализации происходит по алгоритму метода Эйринга.

### Система визуализации «Visual Quantum»

В ходе работы создана система для визуализации результатов моделирования квантово-химических процессов молекулы в пространстве под названием «Visual Quantum». Эксперимент

представляет собой математическую модель поведения атомов в молекуле. Поскольку исследуемые молекулы содержат большое число атомов, то эти атомы, взаимодействуя между собой, создают влияние на структуру молекулы таким образом, что молекула постоянно изменяет свое пространственное строение. Система «Visual Quantum» реализует визуализацию этого процесса в декартовом 3D-пространстве, во времени.

Входными данными для системы являются наборы  $Z$ -матриц для каждого  $i$ -го состояния молекулы. На выходе формируется интерактивное, анимированное 3D-изображение атомного строения молекулы, где атомы изображаются в виде сфер, а связи между ними – в виде отрезков. Система позволяет масштабировать пространственное строение молекулы прямо во время анимации, а также вращать его относительно любой оси координат. Результат визуализации можно сохранить в виде видеоролика и исследовать его отдельно от системы.

Система реализована на платформе *Microsoft .net framework 2.0*, в среде программирования *MS Visual C#*, с использованием библиотек *OpenGL* и *Free Glut*, а также *Tao Framework* для работы с этими библиотеками.

Для демонстрации работы системы выбрана визуализация молекулы графена, который является сверхпроводником. Информация о строении двух графеновых плоскостей получена в результате выполнения квантово-химического эксперимента полуэмпирическим методом. Результат визуализации приведен на рис. 5–7.

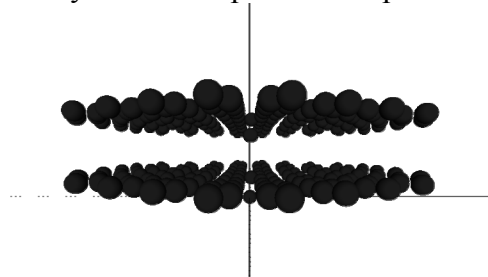


Рис. 5. Пространственное строение молекулы графена

Поскольку система модульная и имеет открытый исходный код, разработчики могут создавать специализированные инструменты и расширения для собственных задач. Различные задачи требуют использования специальных ме-

тодов, с *VisualQuantum* пользовательский код может быть реализован быстро, без необходимости создания модуля преобразования геометрии или собственного приложения визуализации.

Две графеновые плоскости

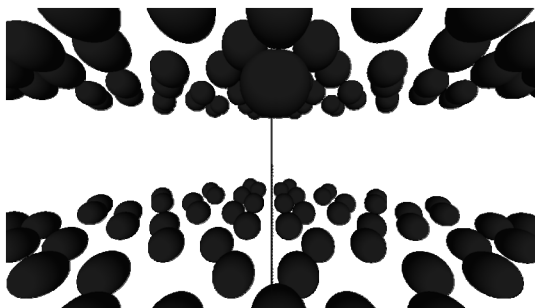


Рис. 6. Возможность перемещения в пространстве среди атомов в любом направлении во время анимации

На данный момент содержатся модули: квантовый модуль, модуль оптимизации геометрии, модуль ввода и согласования данных, модуль визуализации. Модули визуализации и ввода имеют оконный режим работы, поэтому система может использоваться не только техническими специалистами, но и работниками прикладной области, использование системы не подразумевает обязательного наличия знаний в области программирования.

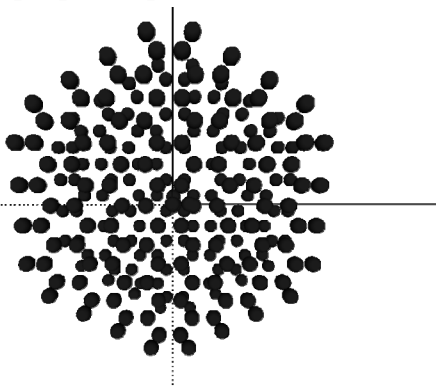


Рис. 7. Возможность динамически вращать результаты моделирования вокруг любой оси в процессе анимации

Преимущество данной разработки перед существующими – ее компактность и модульность, что позволяет авторам квантово-химических программ добавлять свои модули или пользоваться необходимым набором существующих, а также возможность анимации результатов прямо из файлов, где информация хранится во внутренней системе координат ( $Z$ -матрица).

**Заключение.** Разработанный инструментарий представляет собой систему моделирования, упрощающую механизм понимания и восприятия квантово-химических процессов. Предоставляется возможность познания промышленных процессов и биологии, в частности, спинового катализа (спиновые волны). Познание этих и многих других процессов и явлений могут дать новый виток в моделировании химических процессов, а также в химических экспериментах. В частности, в разработке и создании инновационных материалов, сверхпроводников и подобных им. В биологии познание процессов на атомном уровне, на уровне ДНК дает возможность глубже понять жизненные процессы. Особенностью системы есть то, что она позволяет исследовать процесс преобразования строения молекул в динамике.

В статье использование разработанного инструментария продемонстрировано на примере исследования взаимодействия атомов двух графеновых плоскостей и показано, что разработанная система – действенный инструмент познания молекулярной химии.

Дальнейшие перспективы работы связаны с вовлечением методов распараллеливания расчетов моделирования и визуализации, поскольку предыдущие исследования показывают, что задача хорошо поддается распараллеливанию [4]. Другим направлением для продолжения работы может стать разработка инструментария для визуализации эквипотенциальных поверхностей

1. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
2. Атавин Е.Г., Тихоненко В.О. Построение 3D-моделей нециклических молекул в естественных переменных // Вест. Омского ун-та, 1998. – 2. – С. 35–37.
3. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
4. Паралельна реалізація алгоритму для задачі розрахунку густини молекулярних систем / А.Ю. Дорошенко, В.Д. Хаврюченко, В.І. Єгоров та ін. / Тез. доп. міжнар. конф. *TAAPSD'2011* «Теоретичні та прикладні аспекти побудови програмних систем» (Україна, Ялта, 18–23 вересня, 2011 р.), Крим. гум. ун-т. – 2011. – С. 75–77.
5. Podolyan Y., Leszczynski J. MaSK: A Visualization Tool for Teaching and Research in Computational Chemistry // J. Quantum Chem. – 2009. – N 109(1). – P. 8–16.
6. Hanwell M.D., Hutchison G.R. Avogadro: Free, Open Source, Cross-Platform Application for Building Molecules and Visualization. – <http://avogadro.openmolecules.net/>
7. Ryzhkov A., Antipin A. A 3D OpenGL viewer for molecular structures from the output of quantum chemistry calculations. – <http://redandr.ca/vm3/>, 2006

Поступила 07.06.2012

Тел. для справок: +380 44 526-3559, +380 44 452-9327, +380 50 616-6739 (Киев)

E-mail: dor@isofts.kiev.ua, vkhavr@gmail.com, ispe@ispe.kiev.ua

© А.Е. Дорошенко, В.Д. Хаврюченко, В.И. Егоров, Л.Н. Сулова, 2012