

PROVES INICIALS EN LES GPU_s USANT TERACHEM

Maria Besora

14-Sept-2010

REACCIÓ D'APPEL:

1.-CÀLCULS PUNTUALS:

Resultats en el sistema $C_6H_{11}OH + CCl_4 + PPh_2Me \rightarrow TS1 + HCl_3$ Càlculs puntuals sobre geometries B3LYP/6-31+g(d) en solvent obtingudes amb el Gaussian:

	E(gas) hartree absolute	E(gas) kcal/mol relative reaction	time (minutes)	DE(gas)kcal/mol absolute T-G	time Speed-up
standard GAUSSIAN gas phase single point b3lyp 6-31++g , 8 cores 24G					
C6H11OH	-311.01901723		1.49		
Ccl4	-1878.76291289		0.24		
Pph2Me	-844.43870110	0	5.59		
HCCl3	-1419.21082116		0.29		
TS1	-1614.99509549	9.23	36.67		
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31++g					
C6H11OH	-311.01778919		0.123	0.77	12.16
Ccl4	-1878.76268774		0.07	0.14	3.43
Pph2Me	-844.43765331	0	0.361	0.66	15.48
HCCl3	-1419.21081735		0.061	0	4.82
TS1	-1614.99275712	9.13	2.684	1.47	13.66
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31++g + DOUBLE PRECISION					
C6H11OH	-311.01778943		0.205	0.77	7.28
Ccl4	-1878.76268601			0.14	
Pph2Me	-844.43765101	0	0.826	0.66	6.77
HCCl3	-1419.21081624		0.058	0	5.06
TS1	-1614.99277176	9.12	6.776	1.46	5.41
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31++g + DOUBLE PRECISION +GRID 2					
C6H11OH	-311.01881576		0.287	0.13	5.2
Ccl4	-1878.76277588		0.104	-0.06	2.31
Pph2Me	-844.43759663	0	1.081	0.69	5.17
HCCl3	-1419.21082165		0.079	0.00	3.68
TS1	-1614.99298129	9.65	8.294	1.33	4.42
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31++g + DOUBLE PRECISION +GRID 2+ conv SCF 1					
C6H11OH	-311.01881575		0.13		
Ccl4	-1878.76372946		-0.51		
Pph2Me	-844.43759483	0	0.69		
HCCl3	-1419.21082132		0		
TS1	-1614.99299469	10.24	1.32		

- Les energies obtingudes amb el Gaussian són diferents de les obtingudes en el Terachem. Tant les energies relatives de la reacció que són lleugerament diferents (9.2 a 9.1 o 9.7 kcal/mol); com les diferències en les energies absolutes de cadascuna de les espècies gaussian-terachem (diferències que van de 0 a 1.5 kcal/mol).
- Augmentant la precisió de les integrals de “mixed” (algunes single i altres double) a double, el resultat no canvia significativament (ni l'energia relativa de la reacció ni les absolutes de les espècies).
- Augmentant el Grid a 2 (gaussian té un grid d'uns 7000 punts per àtom i terachem per defecte té GRID 1 amb uns 3000, mentre que amb Grid 2 s'augmenta a uns 6000), al augmentar el grid la diferència d'energies absolutes gaussian-terachem disminueix, però en canvi la diferència d'energia relativa per la reacció augmenta.
- Al ser més restrictius en el threshold SCF (de $3 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-8}$) els càlculs no convergeixen en 300 cicles i les energies es mantenen iguals que sense ser tant restrictius.
- Tot i que no es pot veure a la taula, cal destacar que les geometries simètriques mostren diferències importants d'energia que disminueixen al trencar-la. El CCl₄ simètric té una diferència en l'energia potencial entre Gaussian i Terachem de -0.51kcal/mol, mentre que el no simètric de +0.14 kcal/mol.
- Càlculs HF generats per saber si el problema era del GRID, o alguna cosa en els DFT, mostren que per HF les diferències també apareixen, tant en les energies relatives de la reacció com en les absolutes.

	E(gas) hartree absolute	E(gas) kcal/mol relative reaction	time (minutes)	DE(gas)kcal/mol absolute T-G	time Speed-up
Standard GAUSSIAN gas phase single point HF 6-31++g , 8 cores 24G					
C6H11OH	-308.93601508		0.45		
Ccl4	-1875.62854475		0.1		
Pph2Me	-840.37722382	0	3.24		
HCCl3	-1416.78049209		0.22		
TS1	-1608.15437955	4.34	23.24		
Standard TERACHEM calculation SP HF/6-31++g					
C6H11OH	-308.93581241		0.095	0.13	4.79
Ccl4	-1875.62850745		0.051	0.02	2.04
Pph2Me	-840.37646232	0	0.458	0.48	7.07
HCCl3	-1416.78049212		0.044	0	4.94
TS1	-1608.15215057	5.11	2.049	1.4	11.34

- Això m'ha fet pensar que potser es un problema relacionat amb les bases, ja que com més electrons té l'espècie més diferència. Canviant la base de 6-31++g a 6-31g per CCl₄ la diferència entre les energies absolutes Gaussian-Terachem canvia de 0.14 a 0.10 kcal/mol. Es la molècula més petita amb diferencia, però no he tingut temps de fer més testos per veure si té un efecte més clar.

2.-OPTIMITZACIONS:

Resultats de les optimització en el sistema $C_6H_{11}OH + CCl_4 + PPh_2Me \rightarrow TS1 + HCl_3$.

	E(gas) hartree absolute	E(gas) kcal/mol relative reaction	time (minutes)	num cycles opt	DE(gas)kcal/mol absolute T-G	time Speed-up	cicles Gauss/TeraC
Standard GAUSSIAN gas phase optimization B3LYP 6-31++g , 8 cores 24G							
C6H11OH	-311.02		8.47	5			
CCl4	-1878.77		1.34	3			
Pph2Me	-844.44	0	76.47	10			
HCCl3	-1419.21		1.39	4			
TS1	-1615.01	3.06	2420.56	48			
TS1_qst2	-1615.01	3.06	4483.36	106			
Standard TERACHEM optimization B3LYP/6-31++g							
C6H11OH	-311.02		1.903	13	0.7	4.45	0.38
CCl4	-1878.77		0.252	7	0.19	5.32	0.43
Pph2Me	-844.44		9.136	32	0.58	8.37	0.31
HCCl3	-1419.21		0.608	9	0.02	2.28	0.44
TS1							
TS1_qst2							

- Optimitzacions en fase gas de mínims es realitzen més rapidament en Terachem que en Gaussian, tot i que en Terachem es necessiten més cicles per optimitzar les geometries.
- Les optimitzacions d'estats de transició no arriben a bon port.

CÀLCULS AMB LA GRAN CÀPSULA (CLICK + RESORCINARENE)

Càlculs sobre $PhN_3 + HCCPh + capsula \rightarrow [Adduct]$, on $[Adduct]$, indica l'adducte $PhN_3-HCCPh$ format dins la càpsula construïda a partir dels resorcinarenes.

- Les optimitzacions i els càlculs puntuals amb la base 6-31++g no s'han pogut dur a terme (2500 funcions de base el més gran), no es capaç de convergir WF (l'energia dels cicles SCF puja i baixa).

1.-CÀLCULS PUNTUALS:

- Al reduir la base a 6-31g els càlculs PUNTUALS es realitzen sense problemes.
- Es veuen els mateixos efectes que en la reacció de Appel en el que les diferències en les energies absolutes Gaussian-Terachem disminueixen en augmentar el grid, i que les energies relatives passen a ser més diferents. També es manté que molècules més grans tenen energies absolutes gaussian-terachem més diferents. Tot i que en aquest cas al augmentar el grid a 2, les diferències passen a ser negatives (en els casos anteriors sempre eren positives).

	E(gas) hartree absolute	E(gas) kcal/mol relative reaction	time (minutes)	DE(gas)kcal/mol absolute T-G	time Speed-up
standard GAUSSIAN gas phase single point b3lyp 6-31g , 8 cores 24G					
PhN3	-395.708257162		0.57		
PhCCH	-308.326981002		0.34		
capsule=[]	-7705.796617090		151.92		
[PhNe-HCCPh]	-8409.818878200	8.14	260.14		
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31g					
PhN3	-395.708112644		0.087	0.1	6.56
PhCCH	-308.326850998		0.06	0.1	5.26
capsule=[]	-7705.793585925		6.466	1.9	23.5
[PhNe-HCCPh]	-8409.815693025	8.07	13.038	2.0	19.95
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31++g + DOUBLE PRECISION + DOUBLE GRID					
PhN3	-395.708234318		0.15	0.0	3.92
PhCCH	-308.327009718		0.13	0.0	2.69
capsule=[]	-7705.798788533		20.73	-1.4	7.33
[PhNe-HCCPh]	-8409.820228887	8.66	37.7	-0.8	6.9

2.-OPTIMITZACIONS

- Les optimitzacions per la capsula i [aducte] no es poden realitzar correctament a nivell B3LYP/6-31g.
- En el cas del sistema més gran [Adduct] (l'optimització no es pot dur a terme per falta de memòria (CUDA error: out of memory, file dft.cu, line 8897). El [Adduct] té 228 àtoms i 1695 funcions de base.
- En el cas de la capsula (200 àtoms 1500 orbitals), aconseguir fer 3 cicles d'optimització i es mor amb el següent error: "CUDA error: unspecified driver error, file int_cl.cu, line 3266". Si s'intentés re-iniciar potser funcionaria correctament.

3.-DISPERSIÓ

- La dispersió DFT-D, es pot incloure fàcilment i a cost molt baix. Està disponible el càlcul de la dispersió per qualsevol dels funcionals disponibles. El resultat no es pot comparar amb el Gaussian però ORCA dona un valor de -57.4 kcal/mol per als càlculs puntuals sobre les mateixes espècies.

	E(gas) hartree absolute	E(gas) kcal/mol relative reaction	time (minutes)
Standard TERACHEM calculation SP b3lyp/6-31g			
PhN3	-395.718995847		0.1
PhCCH	-308.336780937		0.1
capsule=[]	-7706.202026346		18.2
[PhNe-HCCPh]	-8410.367408175	-68.78	36.7

HUISGEN REACTION

La reacció de Huisgen entre un PhCH_2N_3 i HCCEt $\rightarrow$ TS $\rightarrow$ Triazol

1.-BUSQUEDA D'ESTATS DE TRANSICIÓ:

- S'han provat els diferents mètodes d'optimització disponibles (steepest descent, conjugate gradient 1 i 2, L-BFGS) i no hi ha hagut sort en cap cas. En tots després d'uns quants cicles d'optimització, entre 11 i 13, els càlculs s'han mort amb un error semblant al que segueix, sense motiu aparent:
“Converting Cartesians to HDLC
Energy calculation of image 18 finished, energy: -5.909492722E+02
Converting Cartesians to HDLC ”

2.-DINÀMIQUES:

- Permet fer dinàmiques QM sense problemes en fase gas. 27 atoms, 221 funcions de base, i 10000 steps d'1 femtosegon en 1 dia (24h o 38h).
- S'ha fet una dinàmica de les espècies PhCH_2N_3 i HCCEt en posicions properes, que per falta de dissolvent han anat a parar molt lluny les unes de les altres.
- S'ha fet una dinàmica del producte triazol.