KU KDM 2013
Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy
Zakopane, 28 lutego - 1 marca 2013 r.

Dynamiczne zachowanie atomowych podatności rozkładu ładunków

Anna Stachowicz, Jacek Korchowiec
Instytut Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego
Wydział Chemii UJ
01.03.2013

Analiza podatnościowa rozkładu ładunków

	ograniczona równowaga	równowaga globalna
Układ molekularny:	$M = (A \mid B \mid \ldots \mid X \mid Y)$	$M = (A \vdots B \vdots \ldots \vdots X \vdots Y)$

Podatności:

$$p = \left(\frac{\partial t_i^X}{\partial u_j^Y} \right)$$

Fragmenty:

- cząsteczki
- grupy cząsteczek
- fragmenty molekularne, np. aminokwasy, nukleotydy
- grupy funkcyjne
- pojedyncze atomy

Analiza podatnościowa rozkładu ładunków

$$\chi_X = -\left(\frac{\partial E}{\partial N_X}\right) \equiv -\mu_X$$

elektroujemność

$$\eta_X = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_X \partial N_Y}\right) = \left(\frac{\partial \mu_X}{\partial N_Y}\right) = \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_X}\right)$$

twardość

$$\mathbf{f}^{X,X} = \left\{ f_i^{X,X} \right\} = \left\{ \frac{\partial N_i^X}{\partial N_X} \right\}$$

$$\mathbf{f}^{X,Y} = \left\{ f_i^{X,Y} \right\} = \left\{ \frac{\partial N_i^X}{\partial N_Y} \right\}$$

Funkcja Fukui'ego

$$\boldsymbol{\beta}^{X,Y} = \left\{ \beta_{i,j}^{X,Y} \right\} = \left\{ \frac{\partial N_i^X}{\delta v_j^Y} \right\} = \left\{ \frac{\partial N_i^Y}{\delta v_j^X} \right\}$$

macierz odpowiedzi liniowej

Analiza podatnościowa rozkładu ładunków

Równania równoważenia elektroujemności

Dla układu złożonego z dwóch fragmentów: $M = (A \mid B)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{1}_A & \mathbf{0}_B \\ 0 & 0 & \mathbf{0}_A & \mathbf{1}_B \\ \mathbf{1}_A^\dagger & \mathbf{0}_A^\dagger & \boldsymbol{\eta}_{AA} & \boldsymbol{\eta}_{AB} \\ \mathbf{0}_B^\dagger & \mathbf{1}_B^\dagger & \boldsymbol{\eta}_{BA} & \boldsymbol{\eta}_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\chi_{eq}^A \\ -\chi_{eq}^B \\ \mathbf{q}_A \\ \mathbf{q}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^A \\ q^B \\ -\boldsymbol{\chi}_A \\ -\boldsymbol{\chi}_B \end{pmatrix}$$

zrównoważone elektroujemności

ładunki całkowite we fragmentach

atomowe elektroujemności (parametry)

macierz twardości (parametry + współrzędne)

$\mathbf{q}_X = \{q^i_X\}$ ładunki cząstkowe

Analiza podatnościowa rozkładu ładunków

Po odwróceniu macierzy po lewej stronie:

$$M = (A \mid B)$$

zrównoważone twardości

$$\begin{pmatrix} -\chi_{eq}^{A} \\ -\chi_{eq}^{B} \\ \mathbf{q}_A \\ \mathbf{q}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\eta^{AA} & -\eta^{AB} & \mathbf{f}_{AA} & \mathbf{f}_{AB} \\ -\eta^{BA} & -\eta^{BB} & \mathbf{f}_{BA} & \mathbf{f}_{BB} \\ \mathbf{f}_{AA}^{\dagger} & \mathbf{f}_{AB}^{\dagger} & -\boldsymbol{\beta}_{AA} & -\boldsymbol{\beta}_{AB} \\ \mathbf{f}_{BA}^{\dagger} & \mathbf{f}_{BB}^{\dagger} & -\boldsymbol{\beta}_{BA} & -\boldsymbol{\beta}_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^{A} \\ q^{B} \\ -\boldsymbol{\chi}_{A} \\ -\boldsymbol{\chi}_{B} \end{pmatrix}$$

indeksy FF:

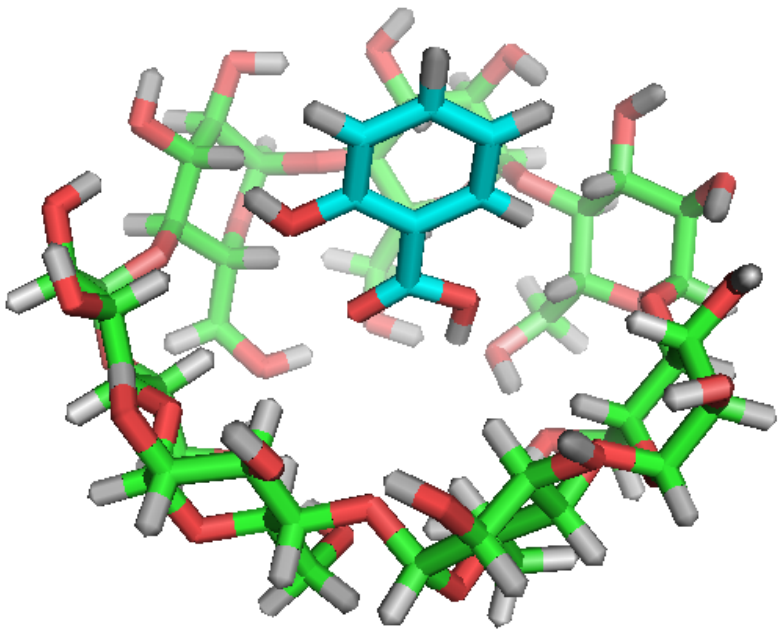
pozadiagonalne

diagonalne

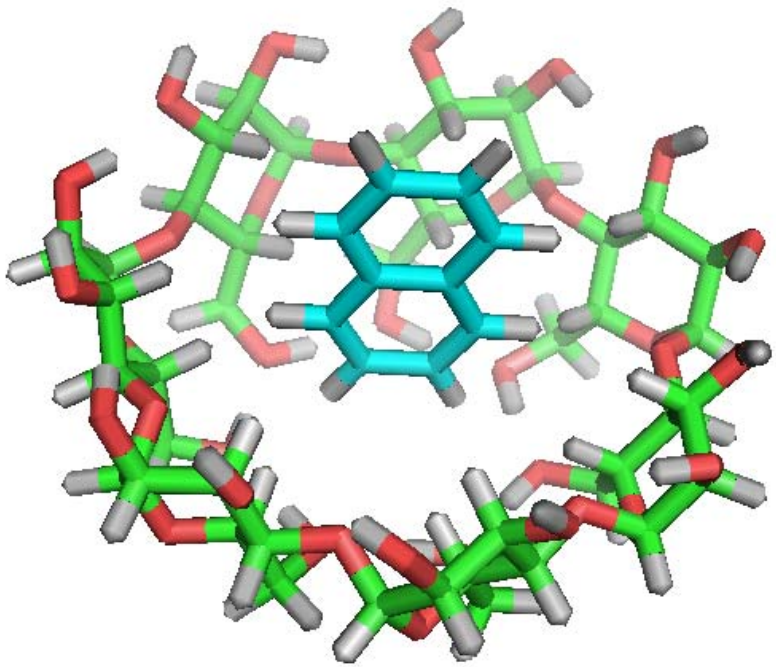
macierz odpowiedzi liniowej

Obliczenia

Badane układy:



BCD + SAL



BCD + NAFT

Obliczenia

⇨ **Optymalizacja geometrii cząsteczek**

- B3LYP/6-31G(d), Gaussian09

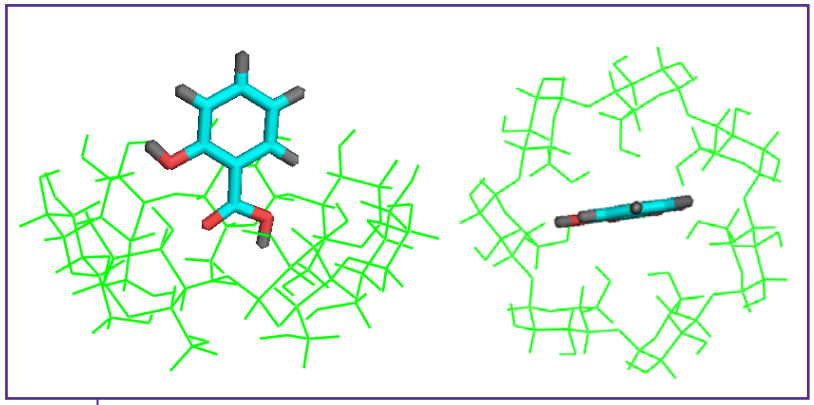
⇨ **Symulacje BOMD (CYFRONET)**

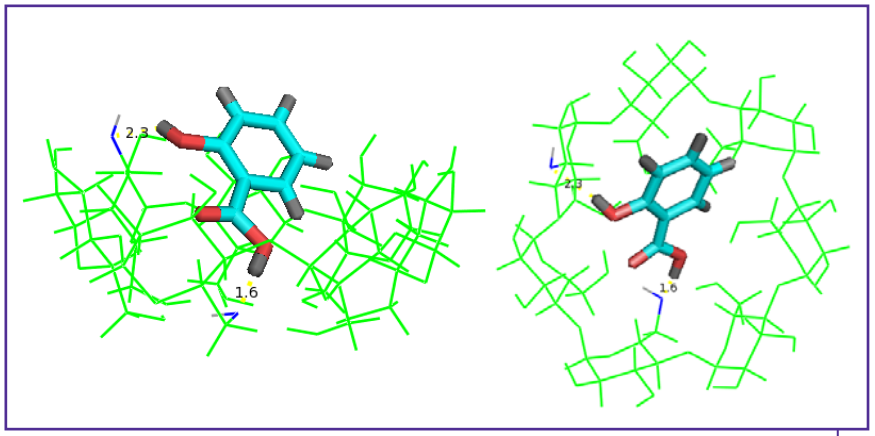
- DFT/B3LYP/6-31G
- 10ps z krokiem 1fs
- 300K
- TeraChem

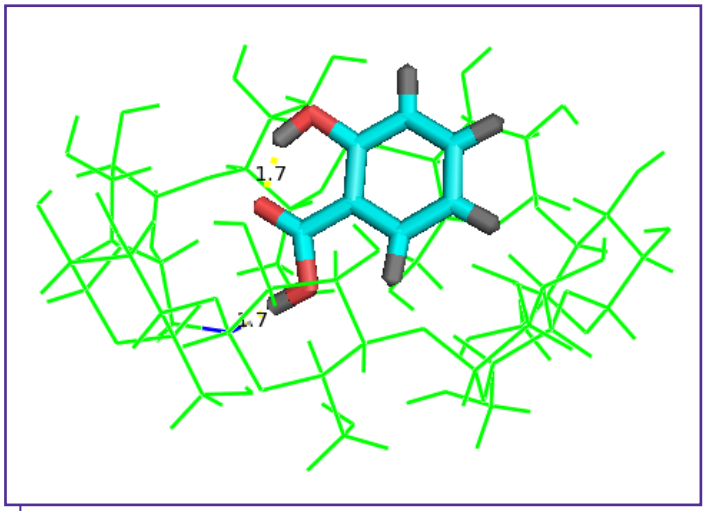
⇨ **Obliczenia CSA na trajektorii BOMD**

- rozkład ładunków cząstkowych
- zrównoważone twardości i elektroujemności we fragmentach
- indeksy FF
- wybrane elementy macierzy odpowiedzi liniowej

Wyniki:
przebieg symulacji

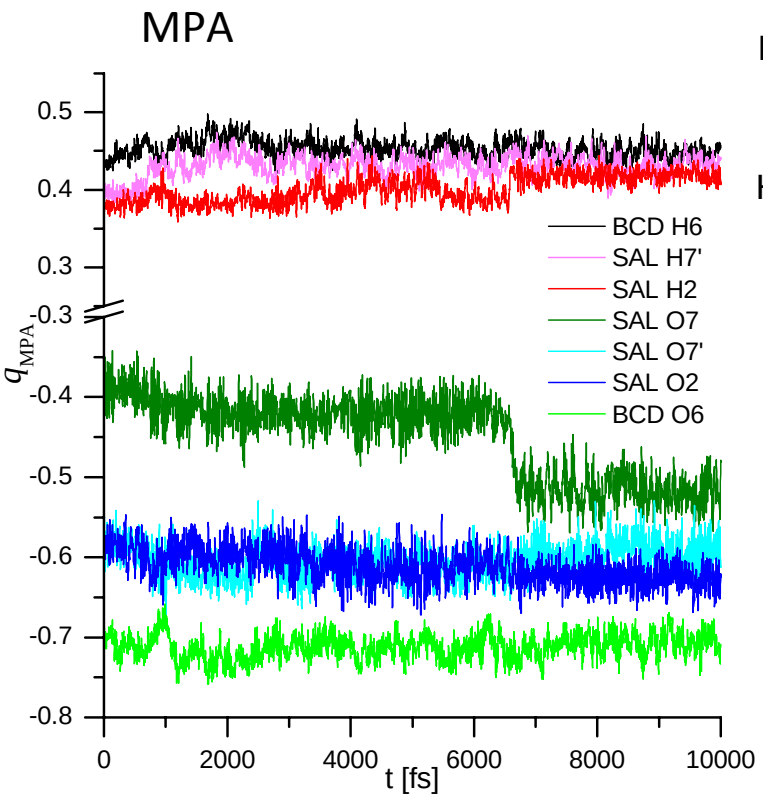


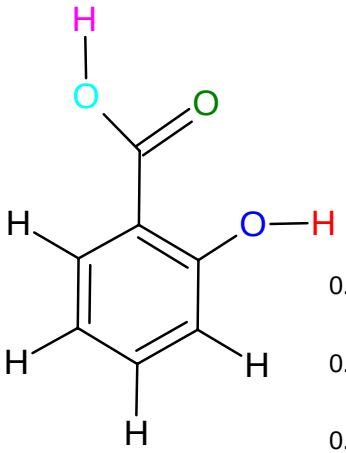


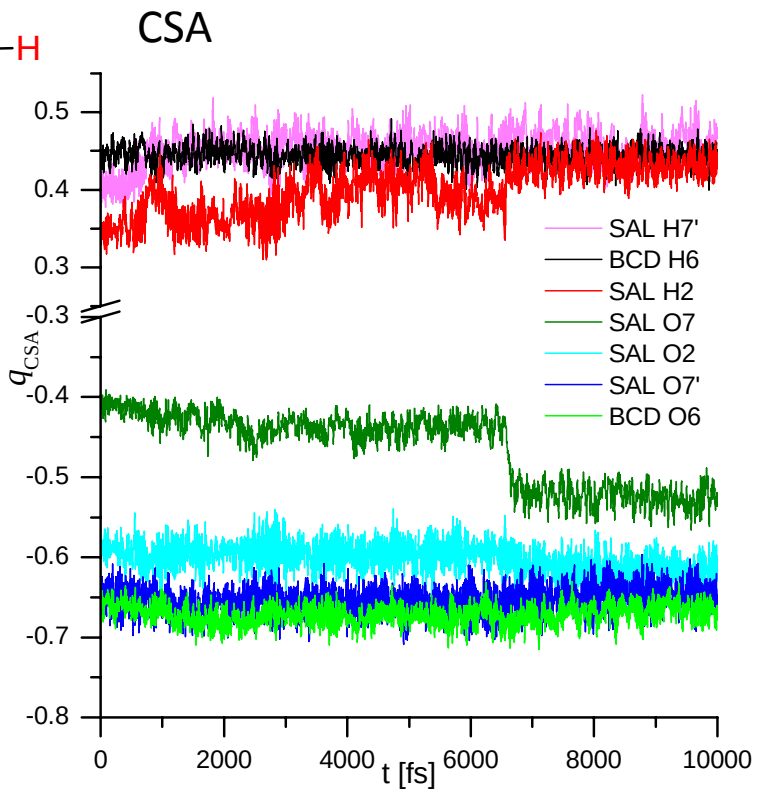


0 6000 6600 czas [fs]

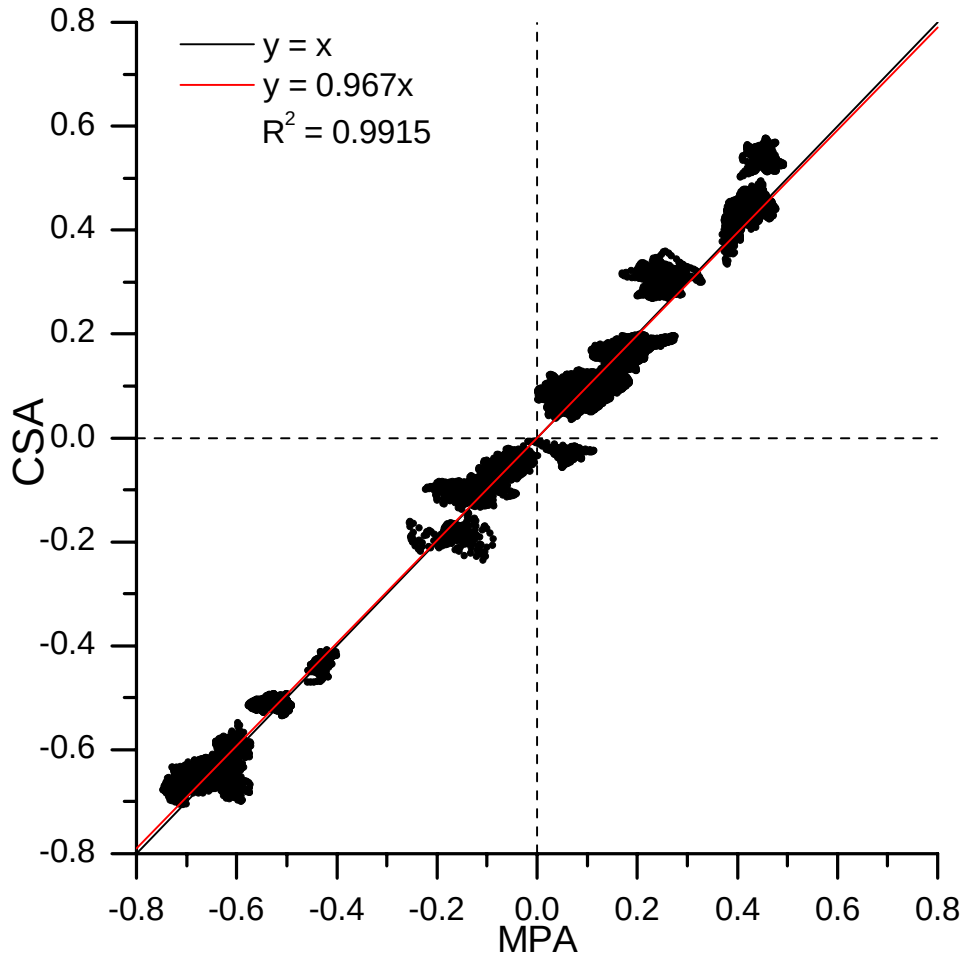
Wyniki:
ładunki cząstkowe





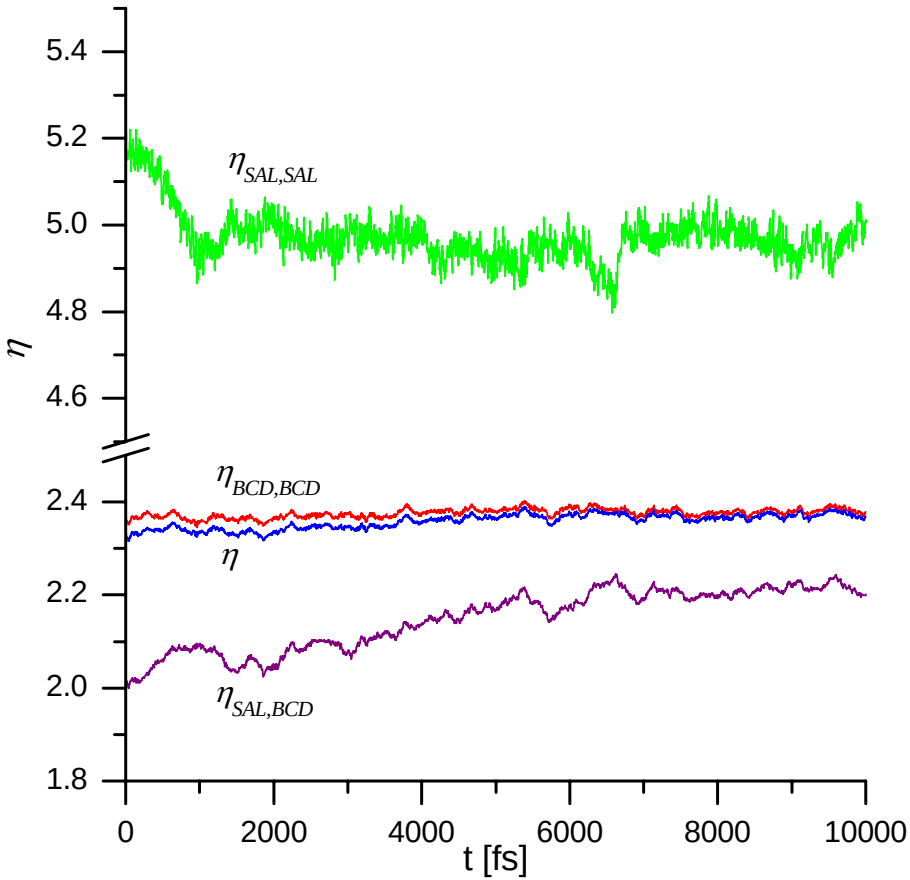


Wyniki:
ładunki cząstkowe

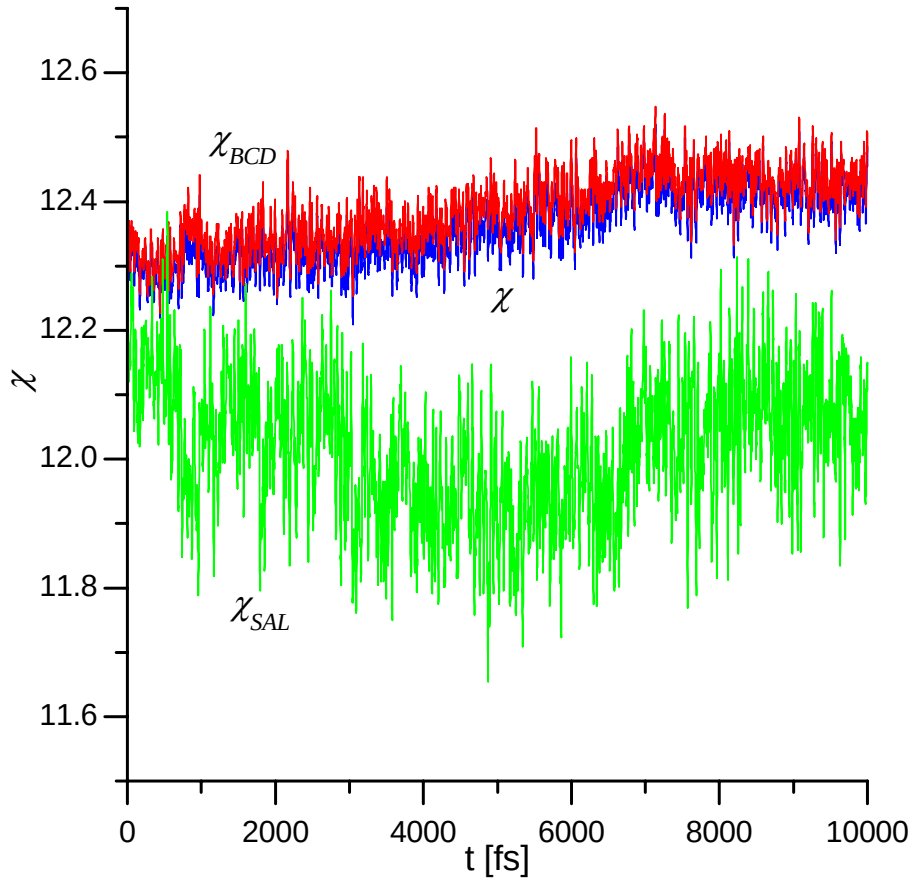


Wyniki:
twardość i elektroujemność

zrównoważone twardości

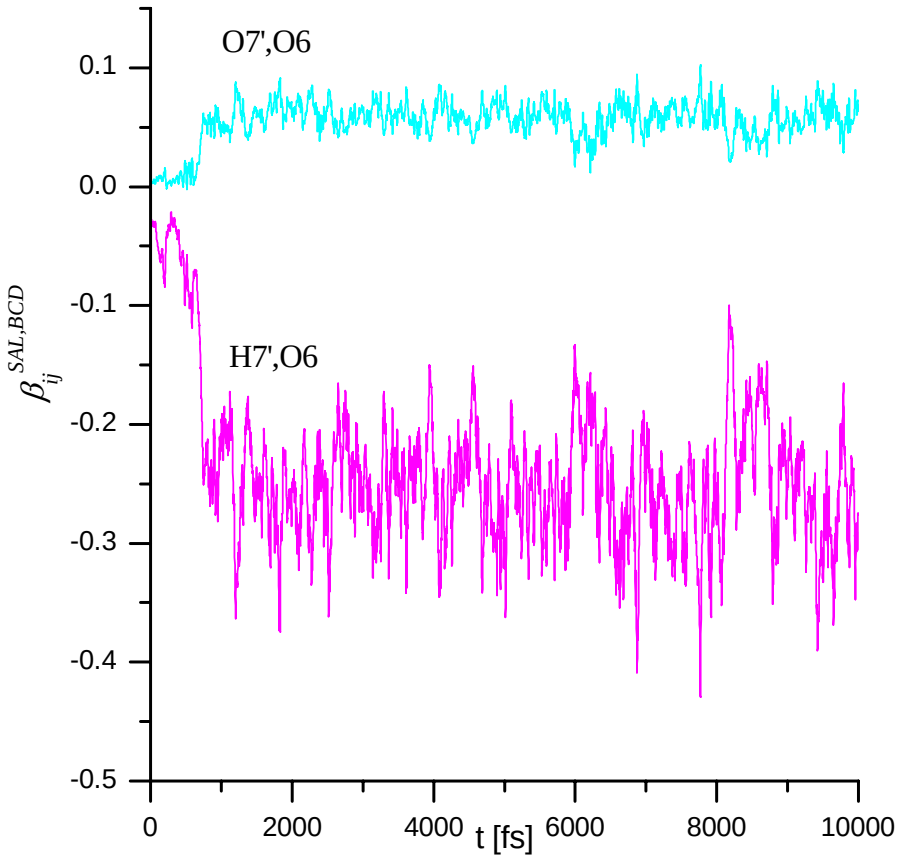


zrównoważone elektroujemności

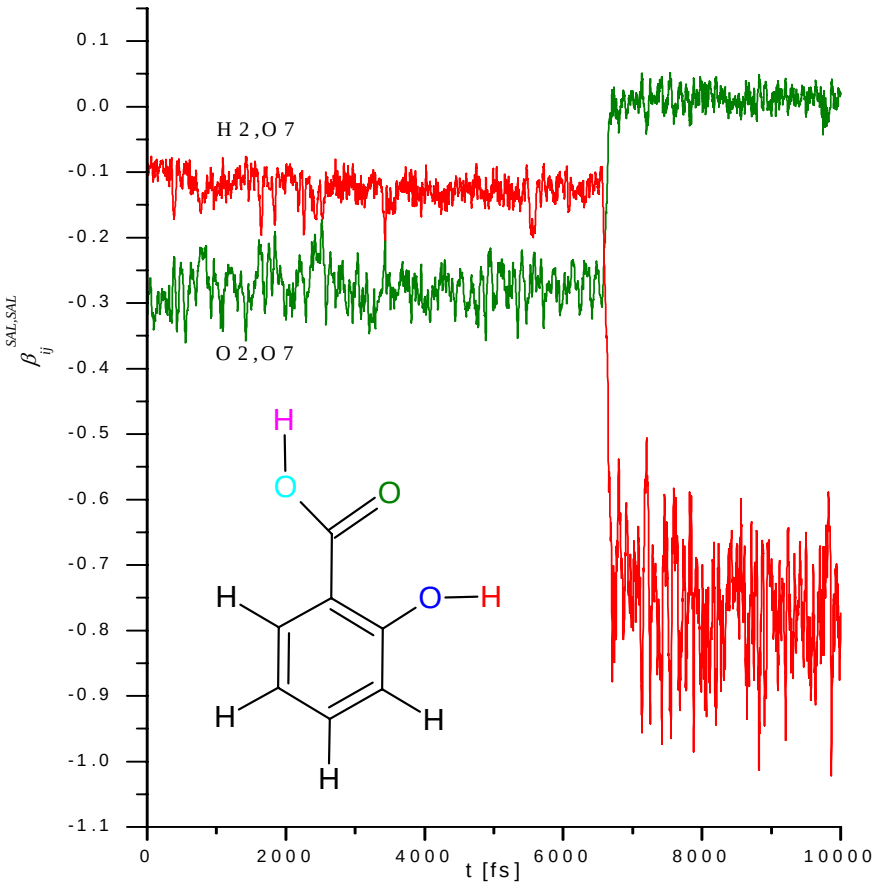


Wyniki:
macierz odpowiedzi liniowej

międzycząsteczkowe HB BCD - SAL

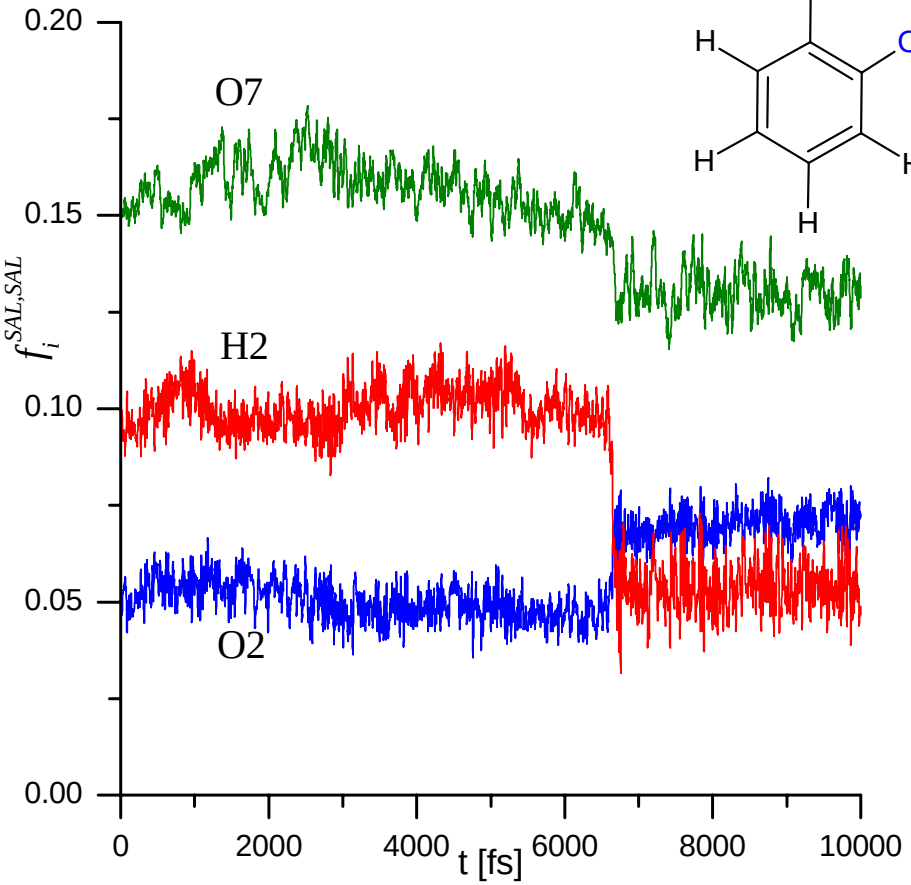


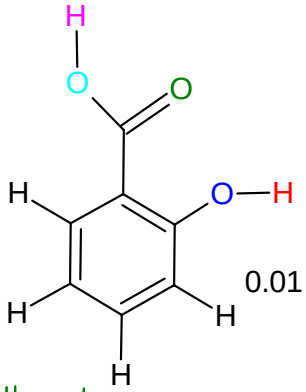
wewnątrzcząsteczkowe HB SAL- SAL



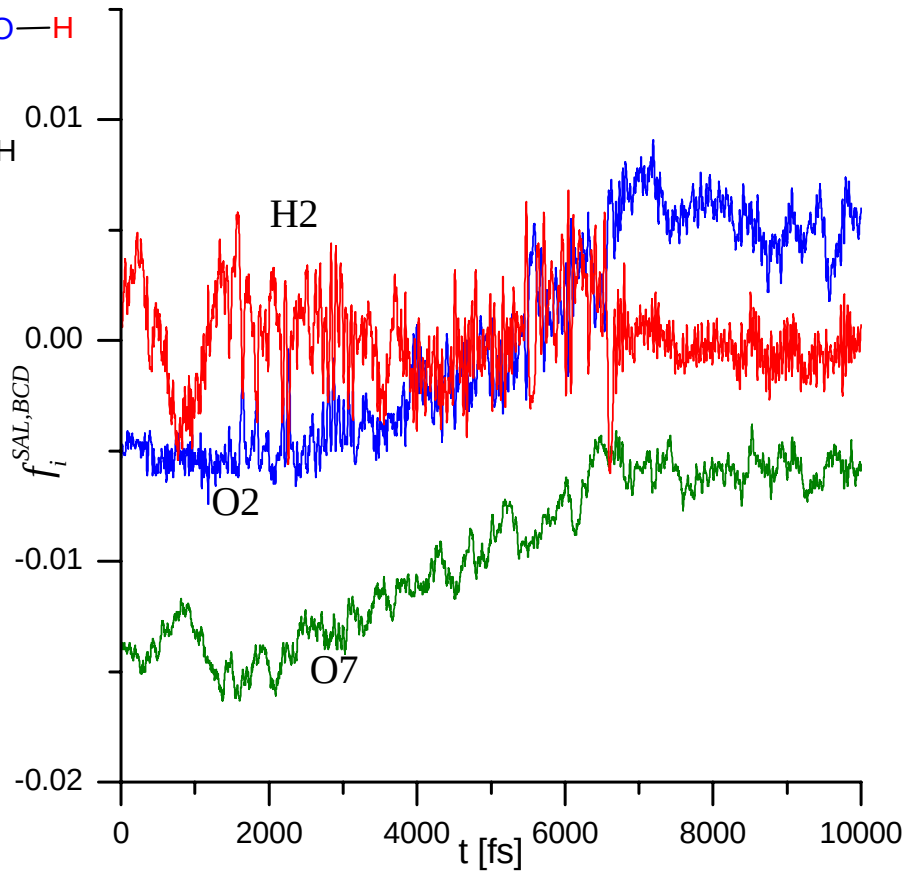
Wyniki:
funkcja Fukui'ego

diagonalne indeksy FF





pozadiagonalne indeksy FF



Podsumowanie

⇨ **Tworzeniu wiązań wodorowych towarzyszy reorganizacja rozkładu ładunku, która jest dobrze odtworzona przez CSA**

⇨ **Uogólnione podatności reagują na zmiany strukturalne zachodzące w układzie**

- elementy macierzy odpowiedzi liniowej
- diagonalne i pozadiagonalne indeksy FF

Wykazują wyraźne zmiany przy tworzeniu/zrywaniu HB

⇨ **W procesie inkluzji cząsteczka gościa upodabnia się do gospodarza**

- zrównoważone elektroujemności i twardości odzwierciedlają ten trend

CURRENT TRENDS IN THEORETICAL CHEMISTRY VI

Kraków, Poland, 1-5 September, 2013

http://www.chemia.uj.edu.pl/cttc6/

- new developments in quantum chemistry
- electron correlation
- Density Functional Theory (DFT)
- time-dependent DFT
- low order scaling SCF methods
- molecular response properties
- molecular dynamics
- modeling catalytic processes
- modeling biological systems
- other topics welcome

Confirmed Invited Speakers:

Alan Aspuru-Guzik
Jochen Autschbach
Denis Jacquemin
Michał Jaszuński
Bogumił Jeziorski
Neepa Maitra
Piotr Piecuch
Tomasz Wesolowski
Tom Ziegler

Chairmen:

Andrzej Eilmes
Jacek Korchowiec

Dziękuję za uwagę

Obliczenia wykonano w ACK CYFRONET

Projekt finansowany ze środków:
UMO-2011/01/B/ST4/00636