



Skalierbare HPC-Software für molekulare Simulationen in der chemischen Industrie

M. T. Horsch,¹ K. Langenbach,¹ S. Werth,¹ C. W. Glass,² P. Klein,³
N. Tchipev,⁴ P. Neumann,^{4,5} J. Vrabec⁶ und H. Hasse¹

¹TU Kaiserslautern, ²HLRS, Stuttgart, ³Fraunhofer ITWM, Kaiserslautern,
⁴TU München, Garching, ⁵Universität Hamburg, ⁶Universität Paderborn

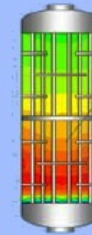
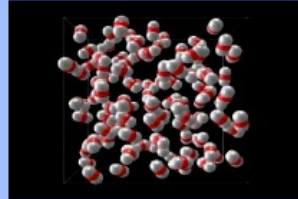
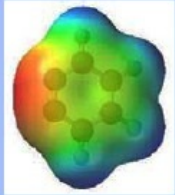


VI. HPC-Statuskonferenz der Gauß-Allianz
DESY, Hamburg, 29. November 2016



Computational
Molecular Engineering

Computational Molecular Engineering



Bottom up ➤

◀ Top down

Naturwissenschaften (qualitative Korrektheit)

- Physikalisch realistische Modelle intermolekularer Wechselwirkungen
- Beiträge kurzreichweitiger Repulsion und Dispersion sowie langreichweitiger Elektrostatik

Ingenieurwissenschaften (quantitative Zuverlässigkeit)

- Qualitativ korrekte Modelle mit freien Parametern, die quantitativ an Stoffdaten angepasst werden können
- Zuverlässige Inter- und Extrapolation aufgrund realistischer Modelle

Molekulare Modellierung

Geometrie

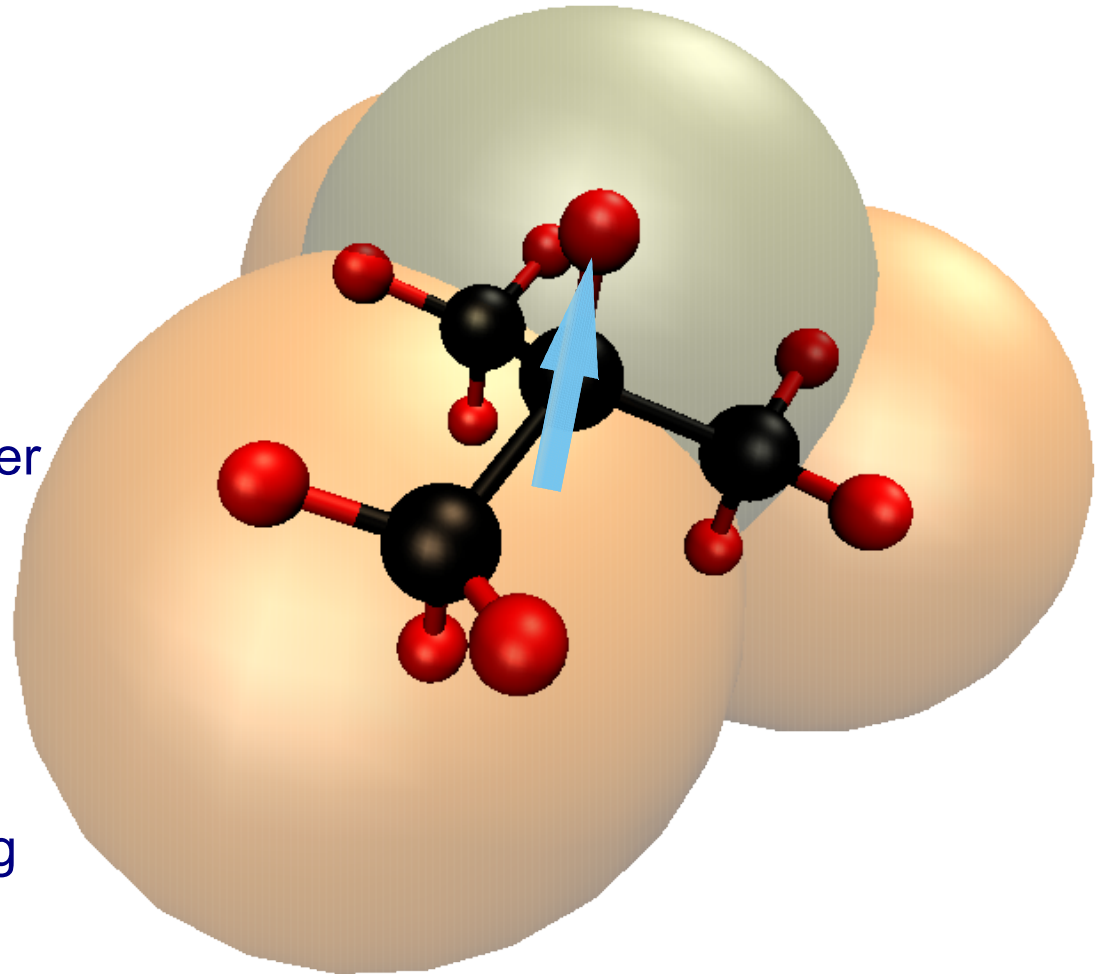
Bindungslängen und -winkel

Dispersion und Repulsion

Lennard-Jones-Potential:
Längen- und Energieparameter

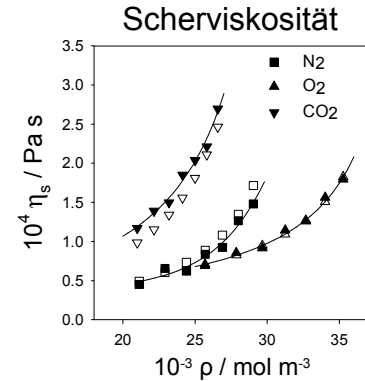
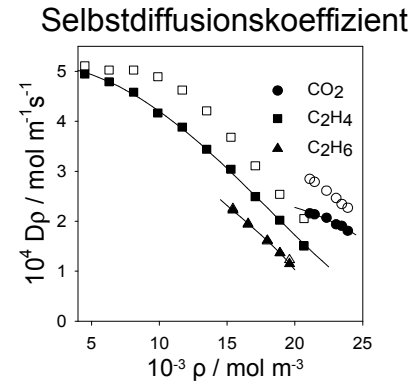
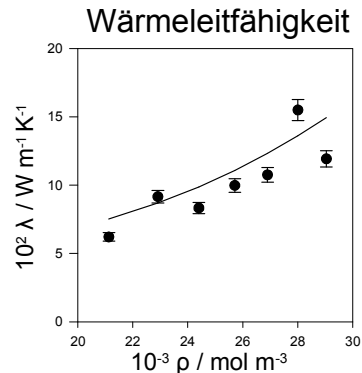
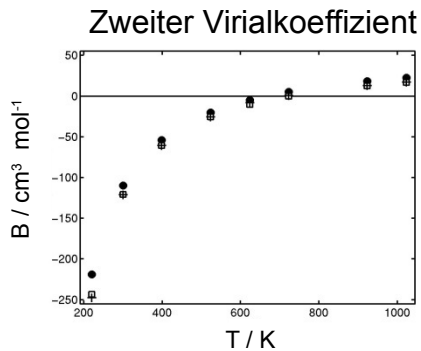
Elektrostatik

Punktpolaritäten
(Ladung, Dipol, Quadrupol):
Position, Stärke, ggf. Richtung



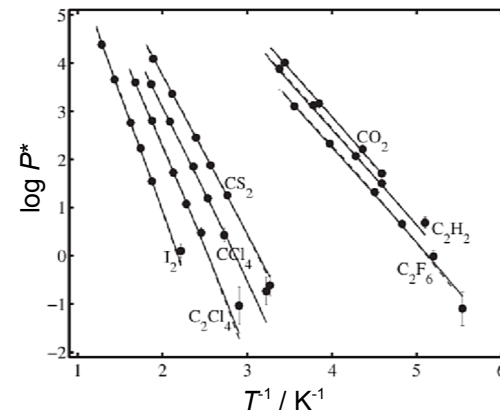
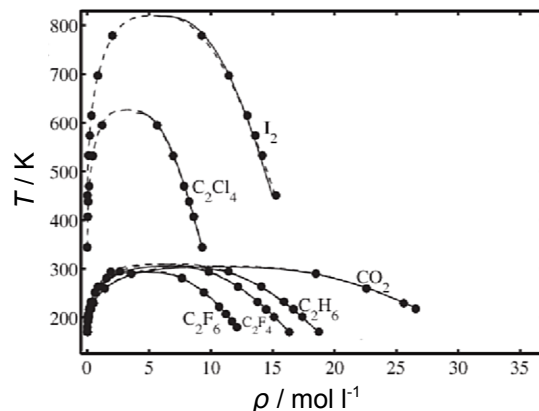


Stoffdaten aus der molekularen Simulation



Für akademische Nutzer ist *ms2* unter www.ms-2.de frei verfügbar.

Phasengleichgewicht: Dichte, Zusammensetzung und Dampfdruck (Grand-Equilibrium-Methode)

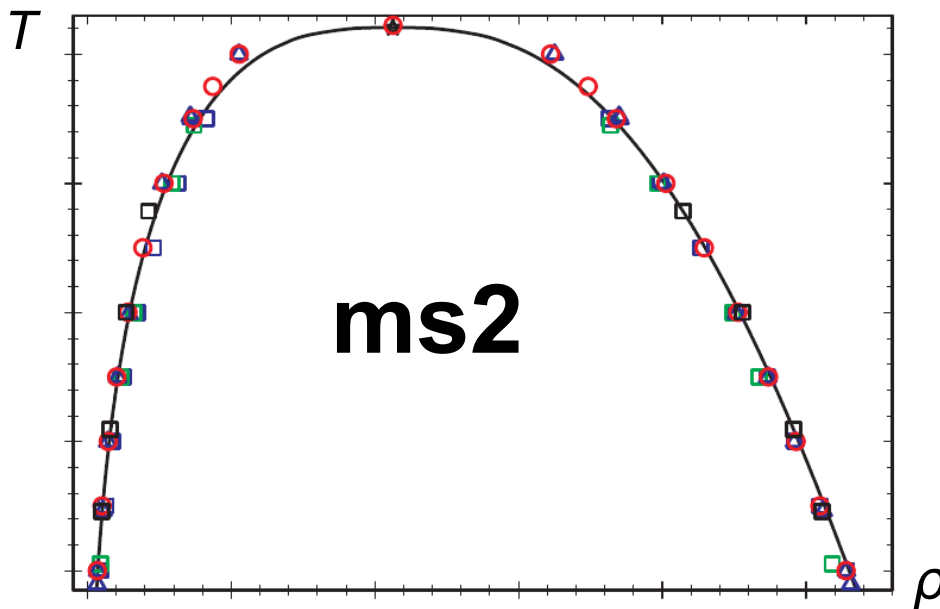


S. Deublein *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* 182 (2011) 2350

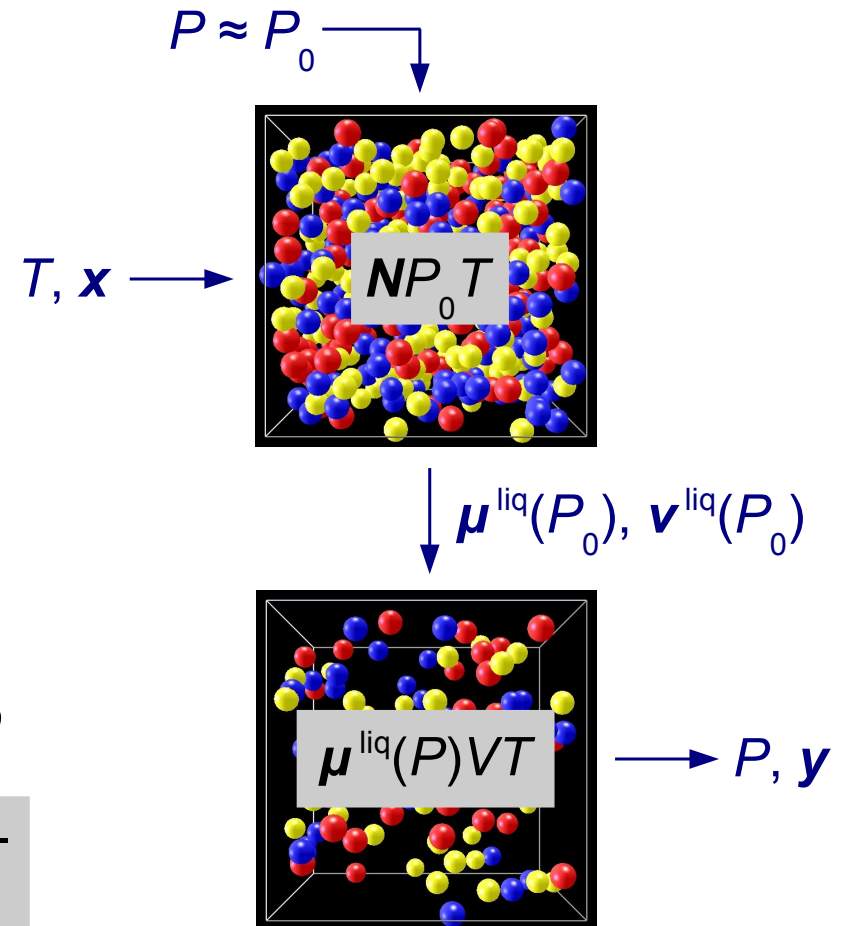
C. Glass *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* 185 (2014) 3302

Simulation von Phasengleichgewichten

Homogene Systeme



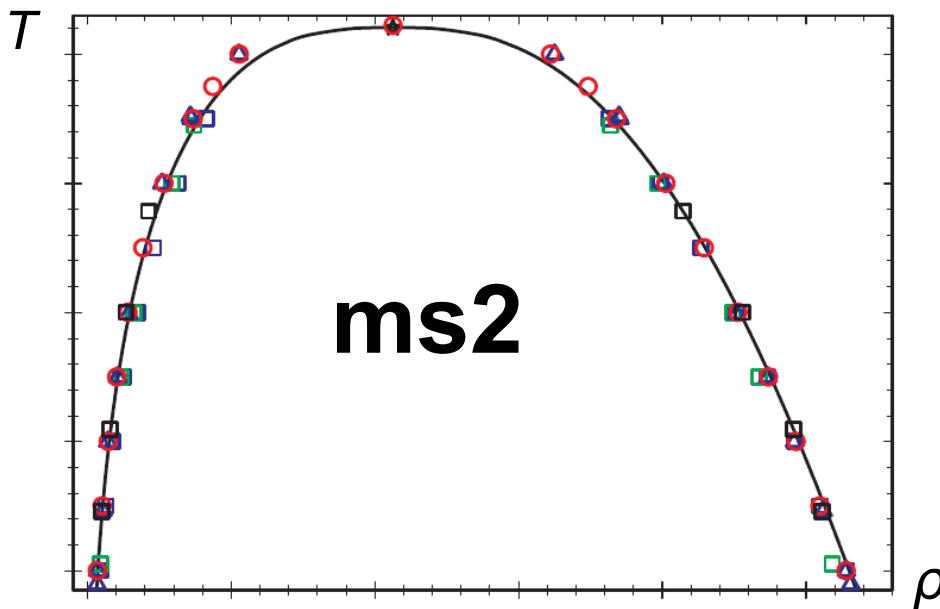
Dichte und Zusammensetzung auf Tau- und Siedelinie, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie ... (Grand Equilibrium¹)



¹J. Vrabc, H. Hasse, *Mol. Phys.* 100 (2002) 3375

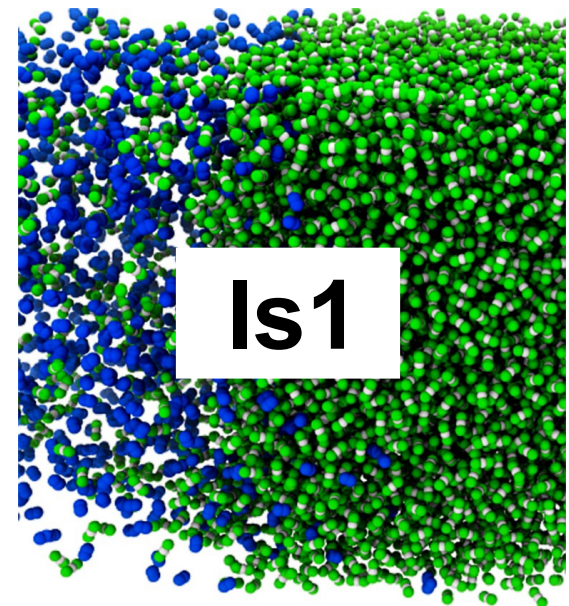
Simulation von Phasengleichgewichten

Homogene Systeme



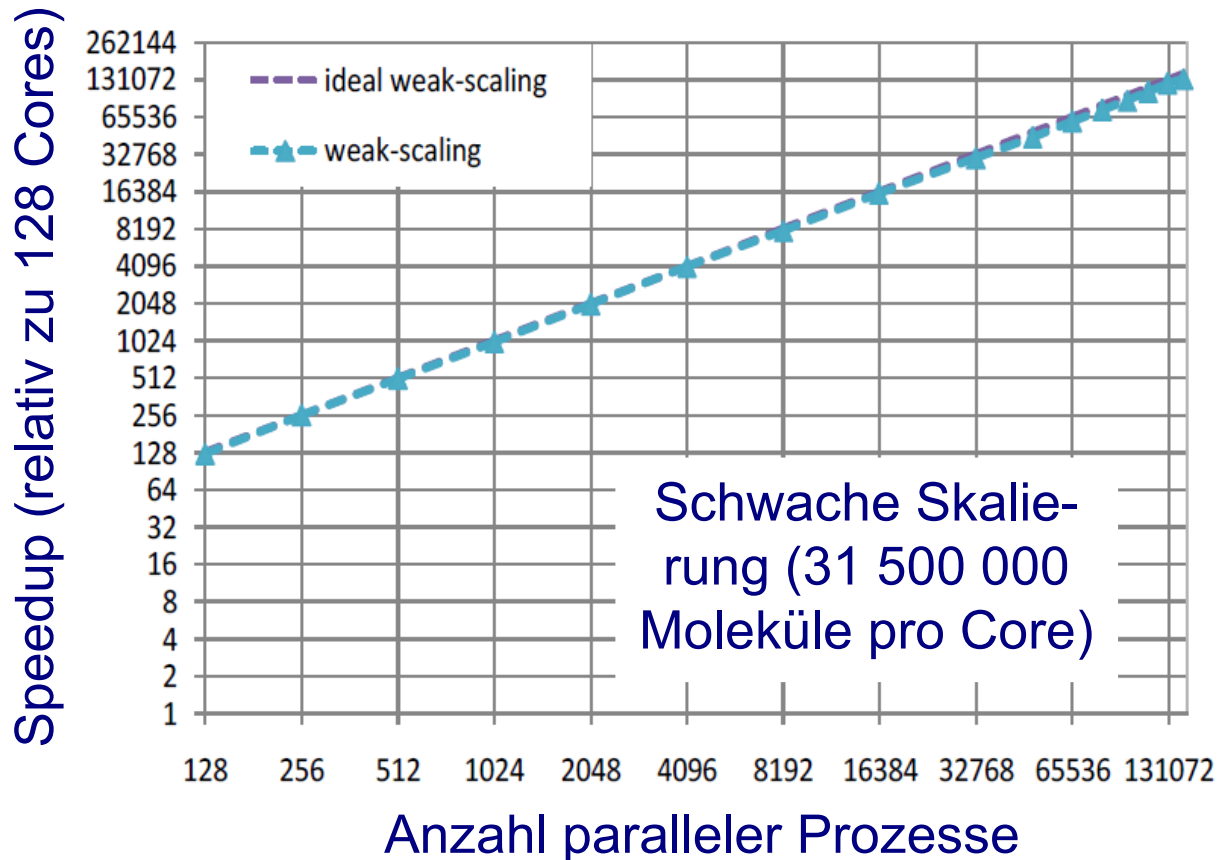
Dichte und Zusammensetzung auf Tau- und Siedelinie, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, ... (Grand Equilibrium)

Heterogene Systeme



Größere Systeme und genauere Berücksichtigung langreichweitiger Beiträge

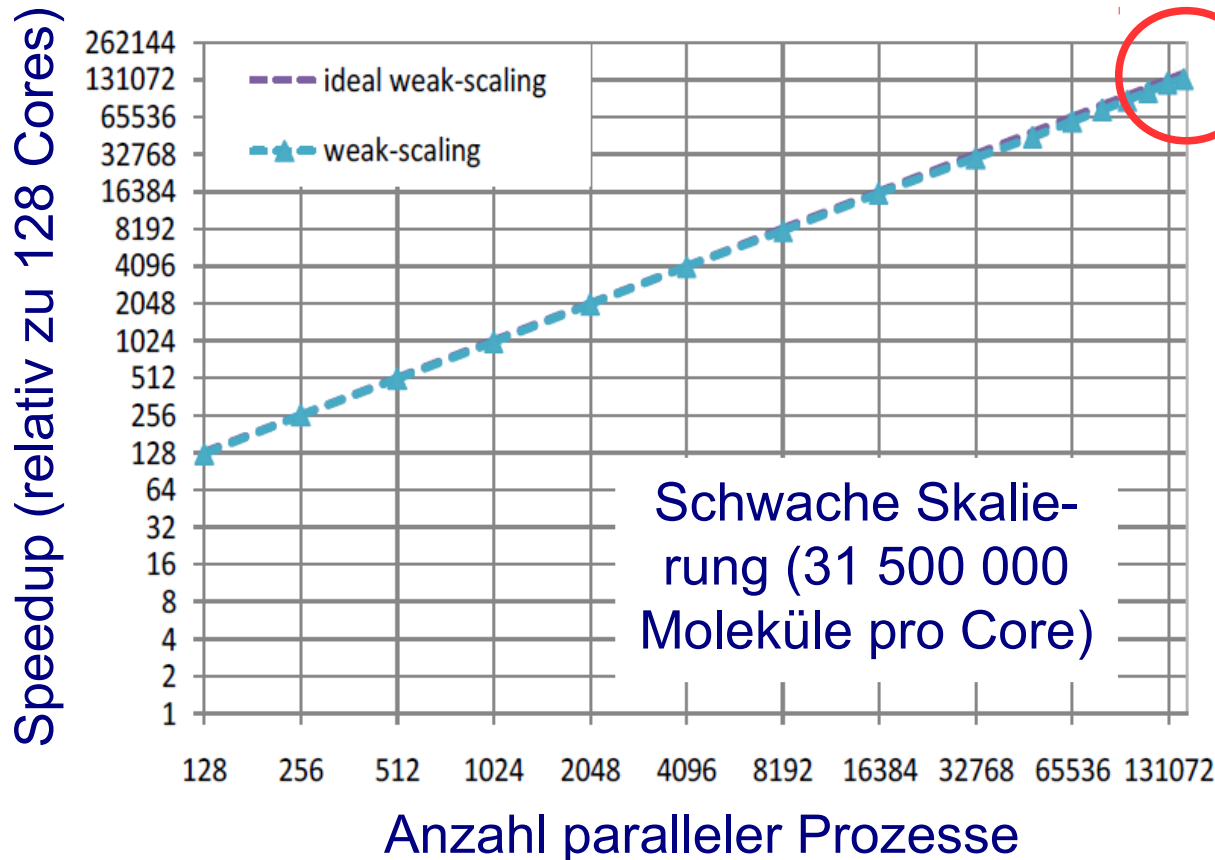
Skalierungsverhalten von *ls1 mardyn*



Als freie Software verfügbar unter <http://www.ls1-mardyn.de/>



Skalierungsverhalten von *Is1 mardyn*



Bis zu $N = 4 \cdot 10^{12}$
auf SuperMUC



PRACE-ISC-Preis

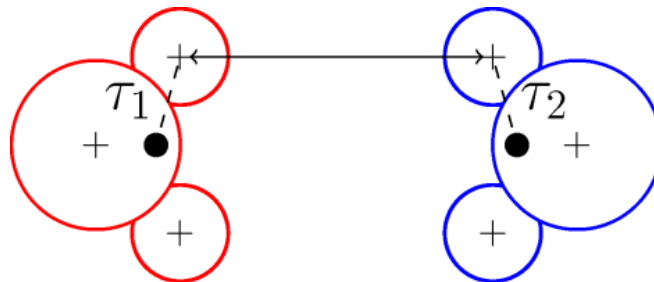
MD-Weltrekord mit Simulation eines homogenen flüssigen Zustandspunkts.

Langreichweitige Korrektur

- Korrektur auf Basis des Dichteprofiles nach Janeček¹

$$U_i^{\text{LRC}} = 2\pi \int_0^L dy \rho(y) \int_{r_{\min}(y-y_i)}^{\infty} r dr u(r)$$

- Winkelmittlung für mehrzentrige Modelle nach Lustig²

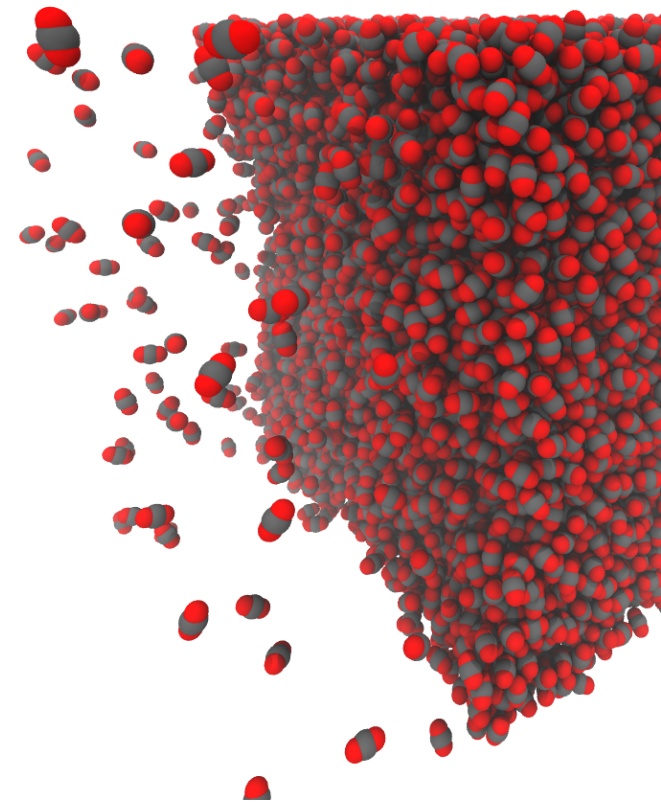


- Winkelmittlung für Dipole nach Cook und Rowlinson³

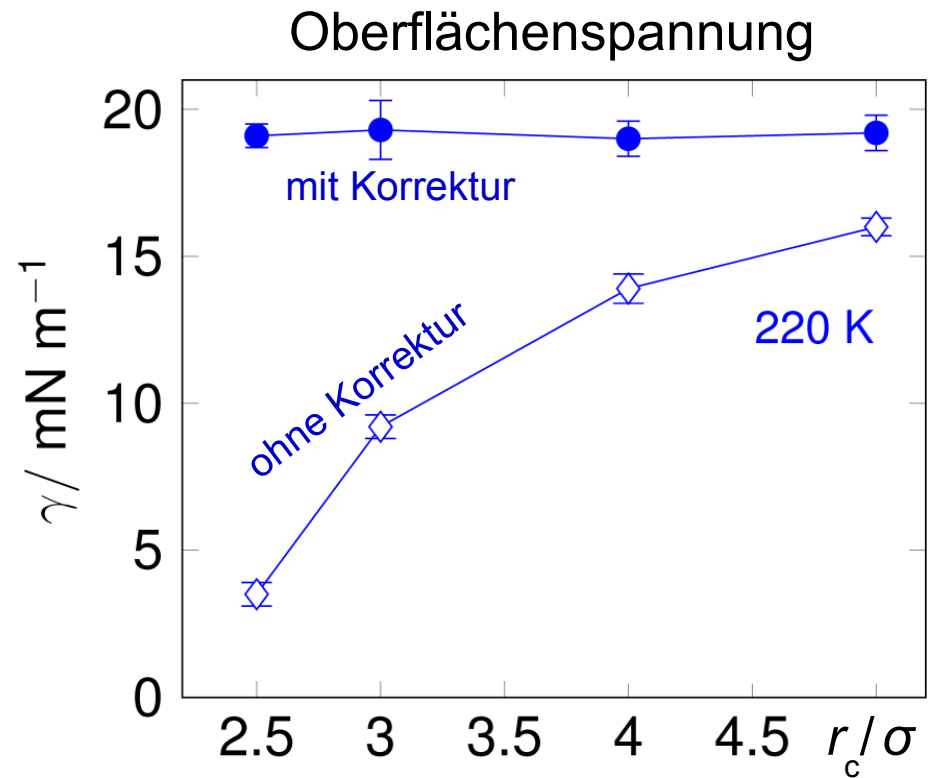
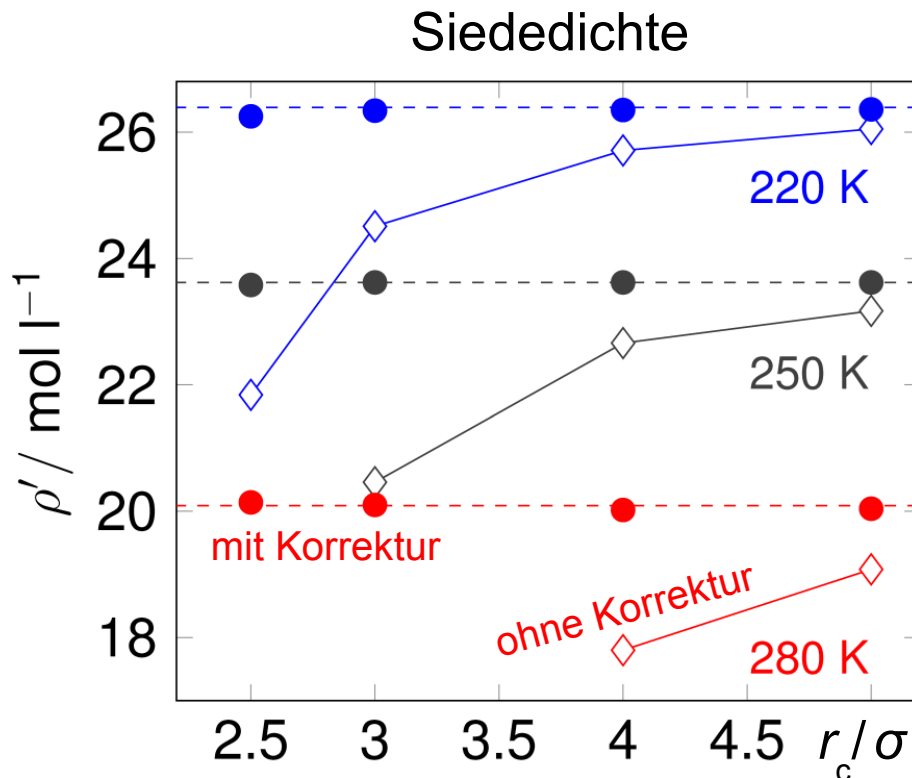
¹J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6264

²R. Lustig, *Mol. Phys.* 65 (1988) 175

³D. Cook, J. S. Rowlinson, *Proc. Roy. Soc. A.* 219 (1953) 405



Langreichweitige Korrektur: Beispiel CO_2



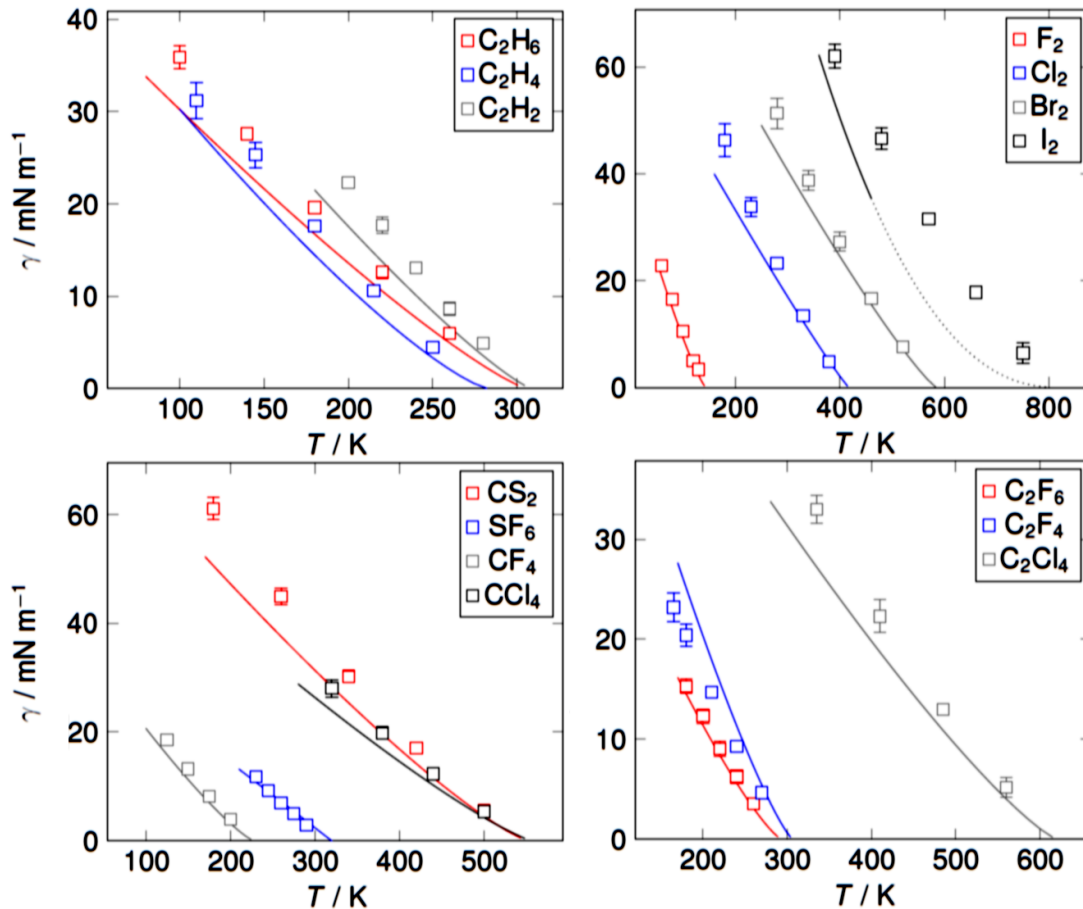
S. Werth et al., *Mol. Phys.* 112 (2014) 2227

Der Aufwand für die explizit berechneten paarweisen Wechselwirkungen skaliert kubisch in r_c und lässt sich auf diesem Weg maßgeblich reduzieren.

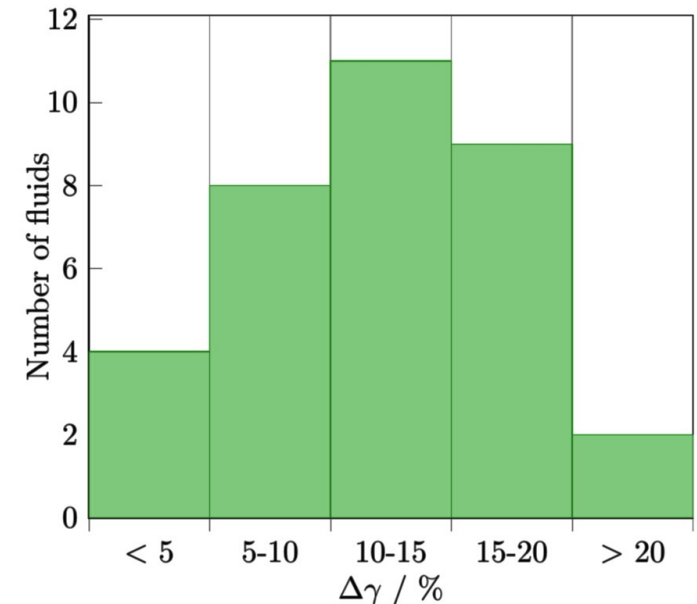


Validierung molekularer Modelle

2 LJ-Zentren + Quadrupol (2CLJQ)



2 LJ-Zentren + Dipol (2CLJD)



S. Werth *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*
121 (2015) 110

S. Werth *et al.*, *J. Chem. Phys.*
144 (2016) 054702

Validierung molekularer Modelle

Unpolar, 1CLJ

Neon (Ne), Argon (Ar)
Krypton (Kr), Xenon (Xe)
Methan (CH₄)

Dipolar, 2CLJD

Kohlenmonoxid (CO)
R11 (CFCl₃)
R12 (CF₂Cl₂)
R13 (CF₃Cl)
R13B1 (CBrF₃)
R22 (CHF₂Cl)
R23 (CHF₃)
R41 (CH₃F)
R123 (CHCl₂-CF₃)
R124 (CHFCl-CF₃)
R125 (CHF₂-CF₃)
R134a (CH₂F-CF₃)
R141b (CH₃-CFCl₂)
R142b (CH₃-CF₂Cl)
R143a (CH₃-CF₃)
R152a (CH₃-CHF₂)
R40 (CH₃Cl)
R40B1 (CH₃Br)
CH₃I
R30B1 (CH₂BrCl)
R20 (CHCl₃)
R20B3 (CHBr₃)
R21 (CHFCl₂)
R32 (CH₂F₂)
R30 (CH₂Cl₂)

12 %

Dipolar, 2CLJD (Forts.)

R30B2 (CH₂Br₂)
CH₂I₂
R12B2 (CBr₂F₂)
R12B1 (CBrClF₂)
R10B1 (CBrCl₃)
R161 (CH₂F-CH₃)
R150a (CHCl₂-CH₃)
R140 (CHCl₂-CH₂Cl)
R140a (CCl₃-CH₃)
R130a (CH₂Cl-CCl₃)
R160B1 (CH₂Br-CH₃)
R150B2 (CHBr₂-CH₃)
R131b (CH₂F-CCl₃)
R123B1 (CHClBr-CF₃)
R112a (CCl₃-CF₂Cl)
R1141 (CHF=CH₂)
R1132a (CF₂=CH₂)
R1140 (CHCl=CH₂)
R1122 (CHCl=CF₂)
R1113 (CFCl=CF₂)
R1113B1 (CFBr=CF₂)

Quadrupolar, 2CLJQ

Fluor (F₂)
Chlor (Cl₂)
Brom (Br₂)
Iod (I₂)
Stickstoff (N₂)
Sauerstoff (O₂)
Kohlendioxid (CO₂)

20 %

Quadrupolar, 2CLJQ (Forts.)

Kohlenstoffdisulfid (CS₂)
Ethan (C₂H₆)
Ethylen (C₂H₄)
Acetylen (C₂H₂)
R116 (C₂F₆)
R1114 (C₂F₄)
R1110 (C₂Cl₄)
Propadien (CH₂=C=CH₂)
Propin (CH₃-C≡CH)
Propylen (CH₃-CH=CH₂)
R846 (SF₆)
R14 (CF₄)
R10 (CCl₄)
R113 (CFCl₂-CF₂Cl)
R114 (CF₂Cl-CF₂Cl)
R115 (CF₃-CF₂Cl)
R134 (CHF₂-CHF₂)
R150B2 (CH₂Br-CH₂Br)
R114B2 (CBrF₂-CBrF₂)
R1120 (CHCl=CCl₂)

Andere United-Atom-Modelle

Isobutan (C₄H₁₀)
Cyclohexan (C₆H₁₂)
Methanol (CH₃OH)
Ethanol (C₂H₅OH)
Formaldehyd (CH₂=O)
Dimethylether (CH₃-O-CH₃)
Aceton (C₃H₆O)

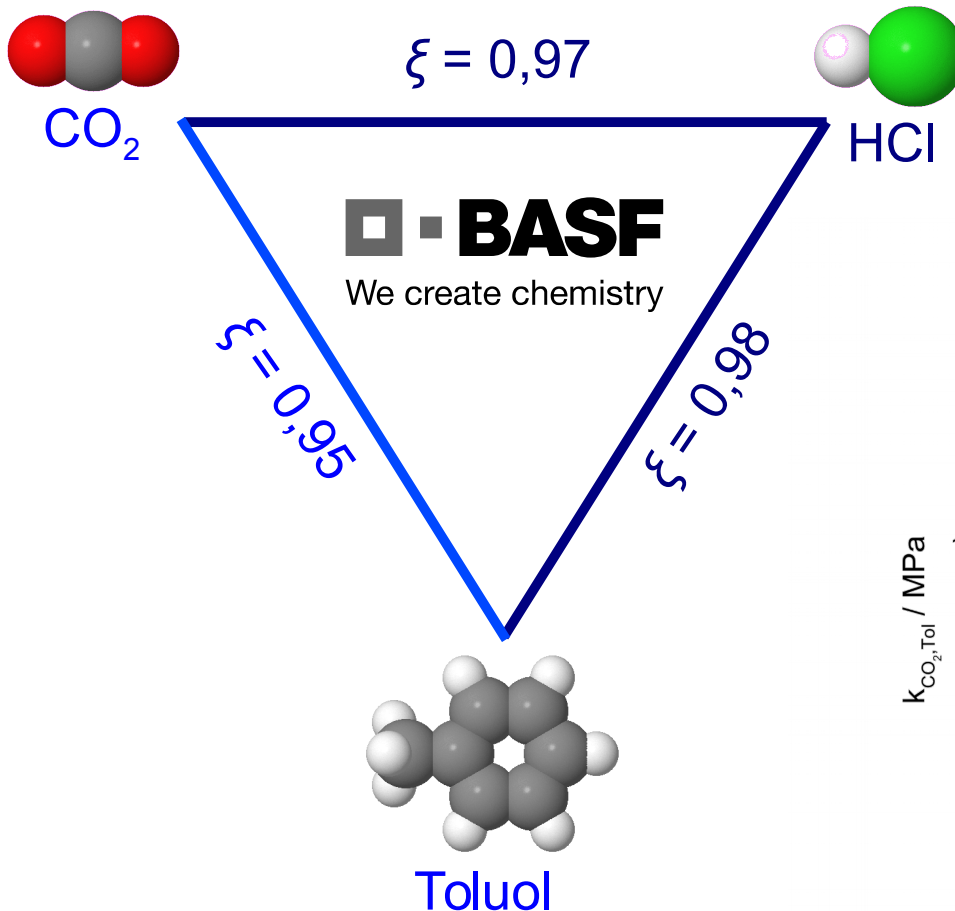
22 %

Andere United-Atom-Modelle (Forts.)

Ammoniak (NH₃)
Methylamin (NH₂-CH₃)
Dimethylamin (CH₃-NH-CH₃)
R227ea (CF₃-CHF-CF₃)
Schwefeldioxid (SO₂)
Ethylenoxid (C₂H₄O)
Dimethylsulfid (CH₃-S-CH₃)
Blausäure (NCH)
Acetonitril (NC₂H₃)
Thiophen (SC₄H₄)
Nitromethan (NO₂CH₃)
Phosgen (COCl₂)
Benzol (C₆H₆)
Toluol (C₇H₈)
Chlorbenzol (C₆H₅Cl)
Dichlorbenzol (C₆H₄Cl₂)
Cyclohexanol (C₆H₁₁OH)
Cyclohexanon (C₆H₁₀O)
Cyan (C₂N₂)
Chlorcyan (CClN)
Ameisensäure (CH₂O₂)
Monoethylenglycol (C₂H₆O₂)
Wasser (H₂O)
Hydrazin (N₂H₄)
Methylhydrazin (CH₆N₂)
Dimethylhydrazin (C₂H₈N₂)
Fluorbutan (C₄F₁₀)
Ethylacetat (C₄H₈O₂)
Hexamethyldisiloxan (C₆H₁₂OSi₂)
Octamethylcyclotetrasiloxan (C₈H₂₄O₄Si₄)



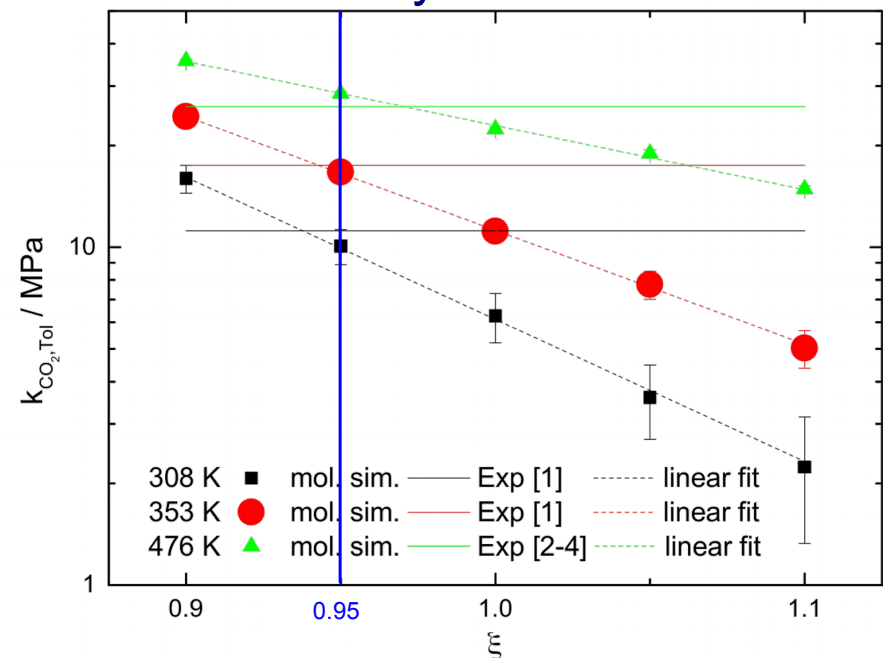
Modellierung industrierelevanter Gemische



modifizierte Berthelot-
Mischungsregel

$$\epsilon_{AB} = \xi_{AB} \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

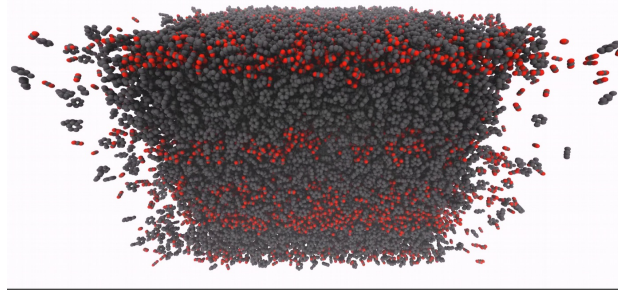
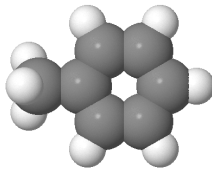
Henry-Koeffizient



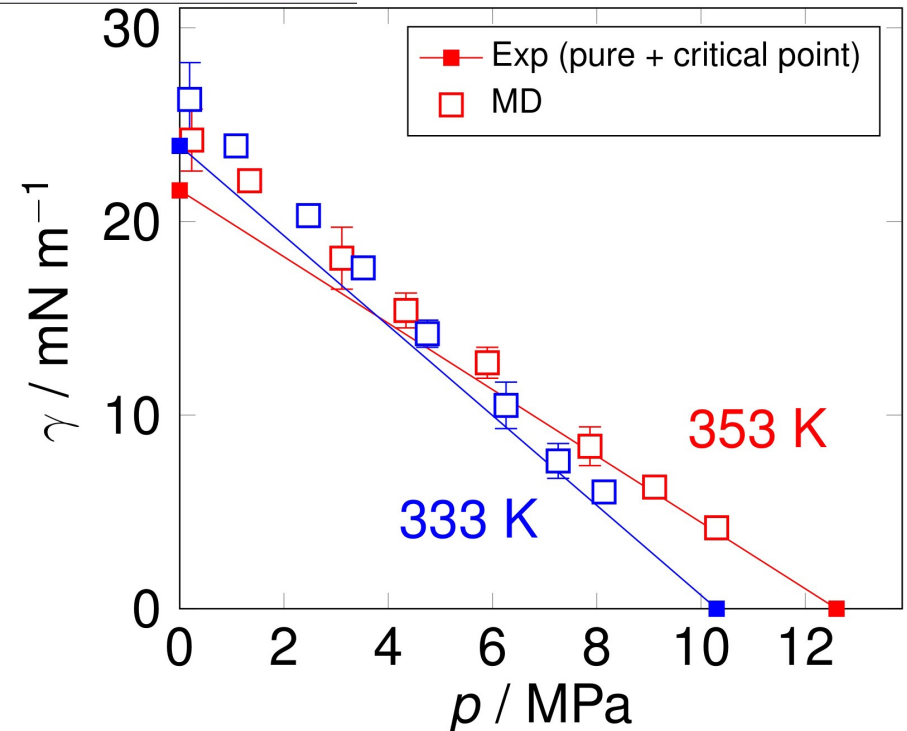
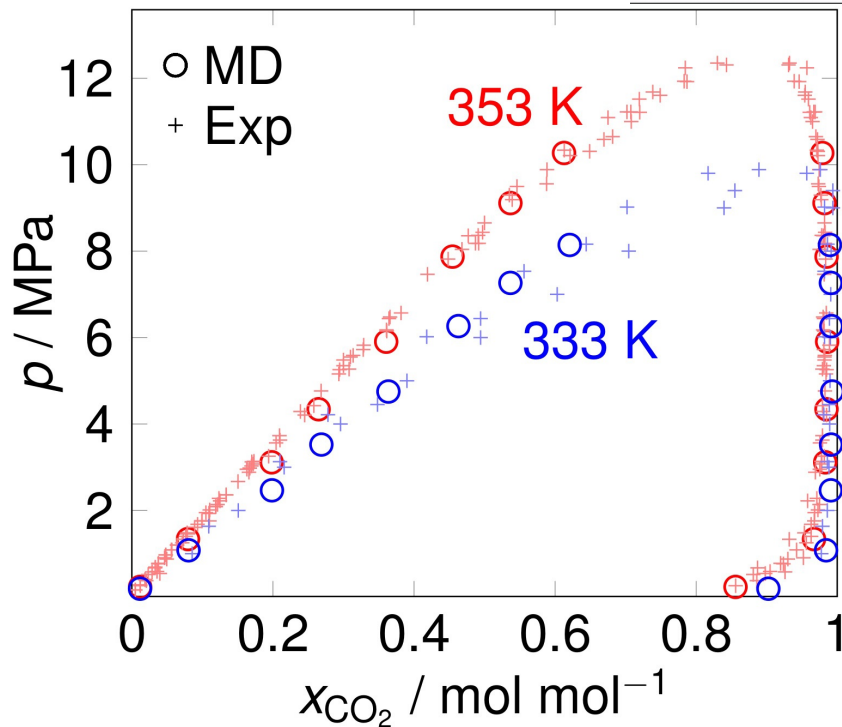
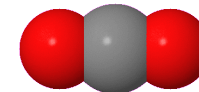


Modellierung industrierelevanter Gemische

Toluol



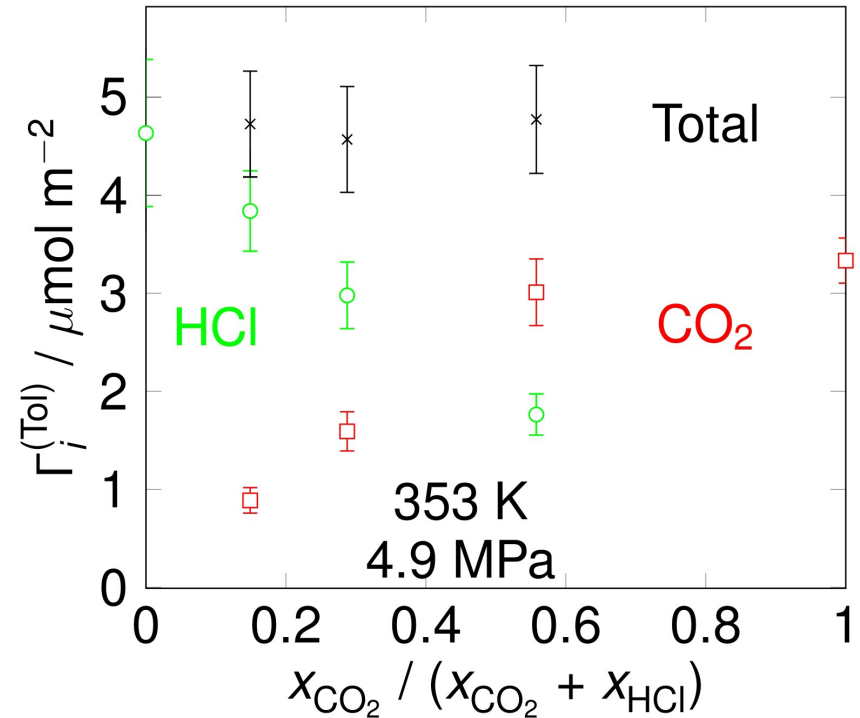
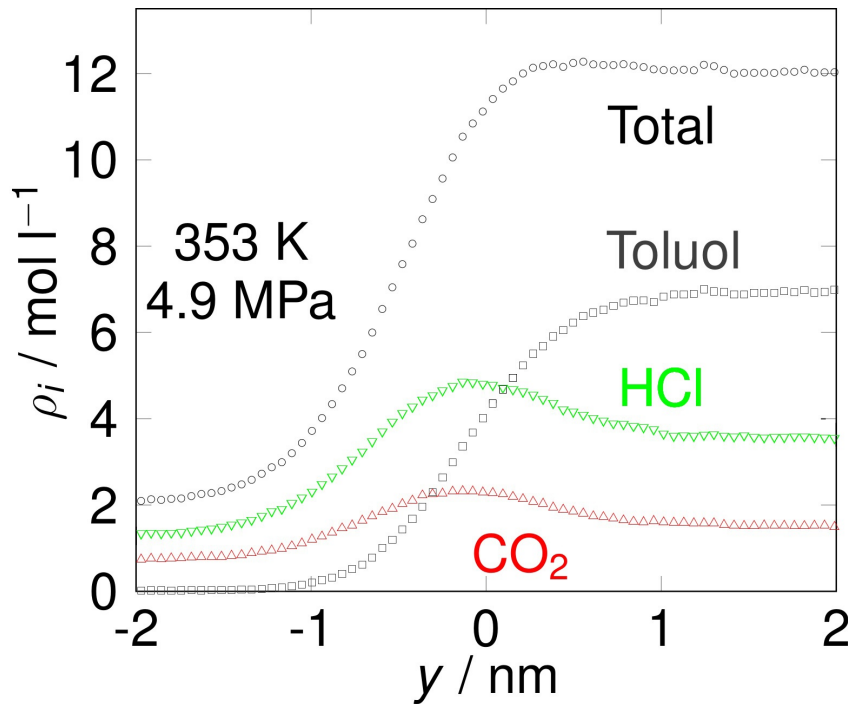
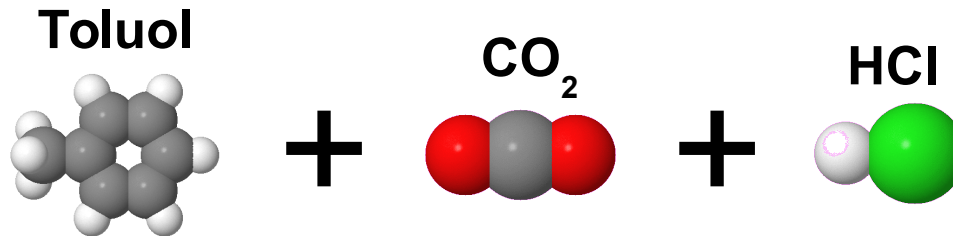
CO₂





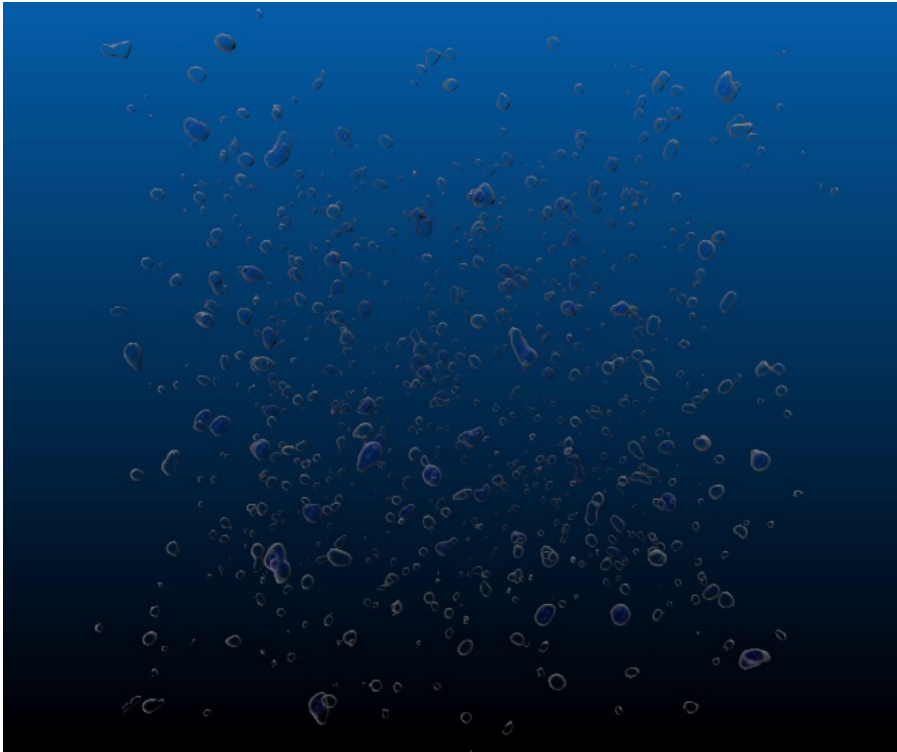
Modellierung industrierelevanter Gemische

BASF
We create chemistry



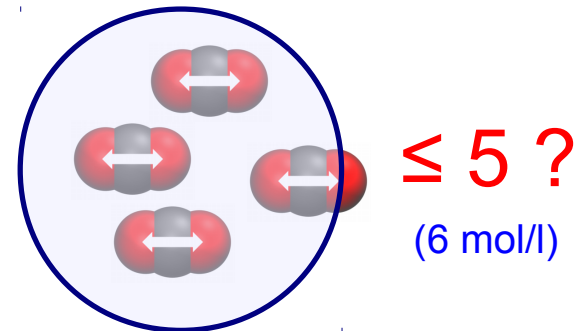


Kavitation in metastabilen Flüssigkeiten



Homogene Nukleation von
 Gasblasen in flüssigem CO_2 :
 MD-Simulation auf dem ganzen
 Cluster *hermit* (HLRS, Stuttgart).

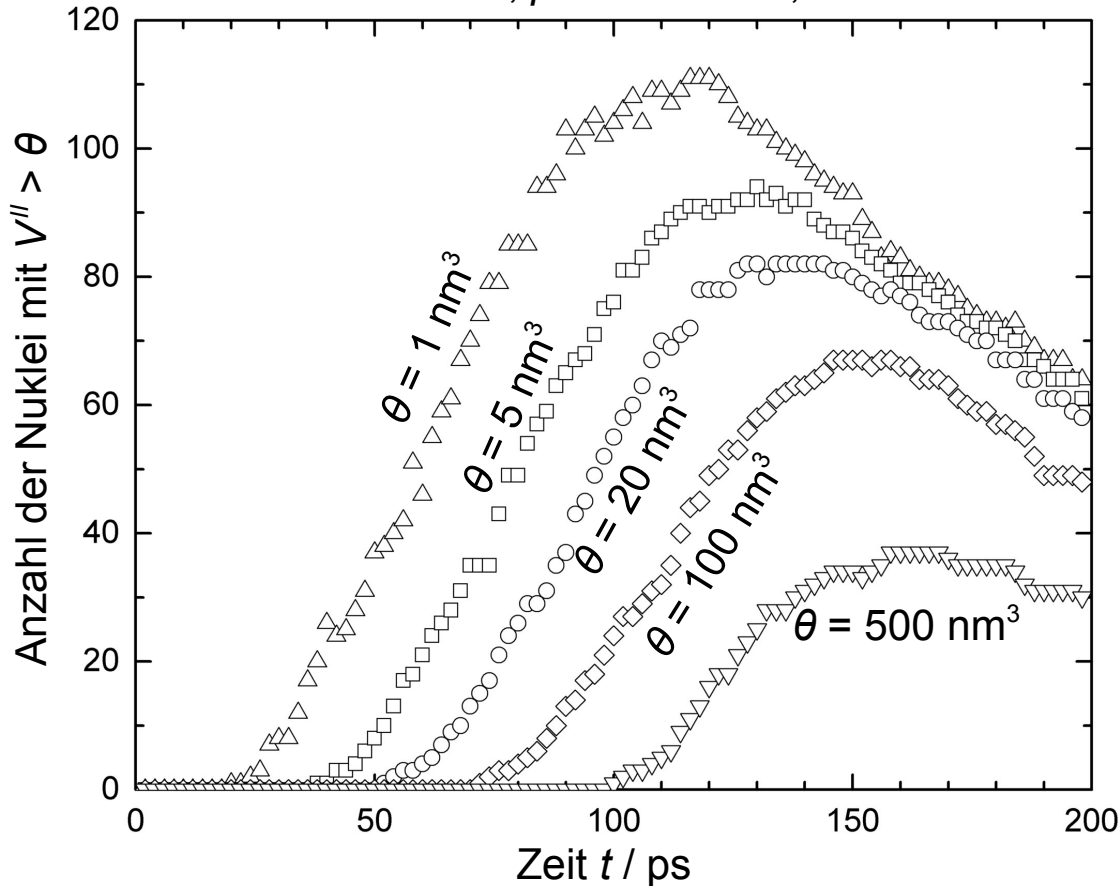
Auswertung der lokalen Dichte:



Gasphase wird detektiert, wenn ≤ 5 Moleküle sich in einem Radius von
 6.9 Å um einen der regelmäßig angeordneten Gitterpunkte befinden.

Clusterstatistik in großen Systemen

$N = 13\,000\,000$, $\rho = 23.6$ mol/l, $T = 220$ K



Abfolge von

- Äquilibrierung,
- Nukleation,
- Wachstum
- und Reifung
(inkl. Koaleszenz).

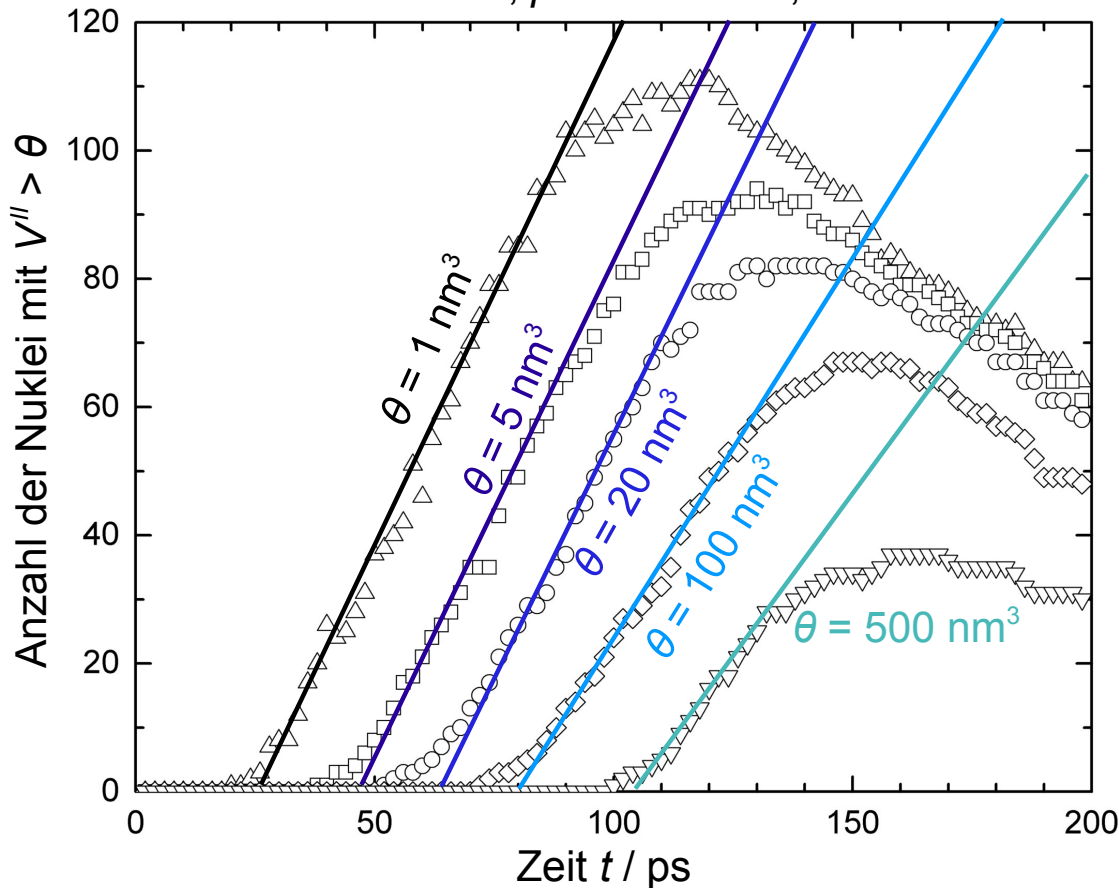
$\theta = 1, 2, 5, 10, 20, 50,$
 $100, 200$ und 500 nm^3

3CLJQ-Modell von Merker
*et al.*¹ für Kohlenstoffdioxid

¹T. Merker, C. Engin, J. Vrabec, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 234512.

Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto²

$N = 13\,000\,000$, $\rho = 23.6$ mol/l, $T = 220$ K



Abfolge von

- Äquilibrierung,
- Nukleation,
- Wachstum
- und Reifung
(inkl. Koaleszenz).

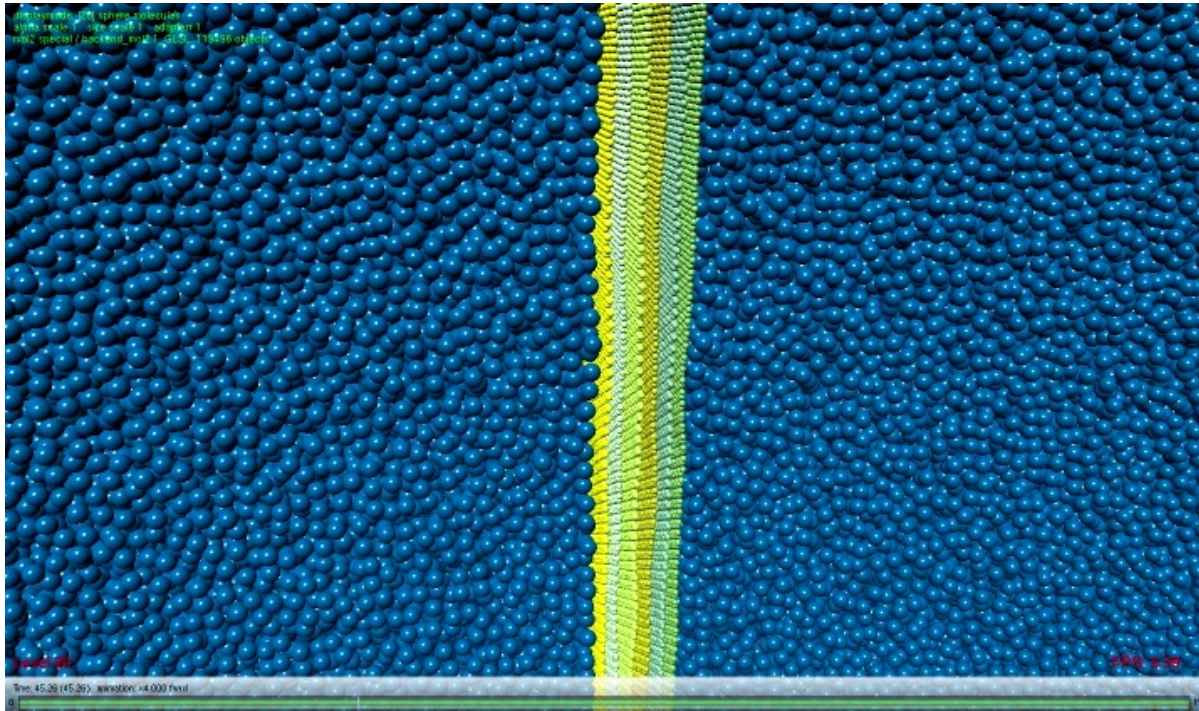
$\theta = 1, 2, 5, 10, 20, 50,$
 $100, 200$ und 500 nm^3

3CLJQ-Modell von Merker
et al. für Kohlenstoffdioxid

²K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109** (1989) 8463 – 8470.



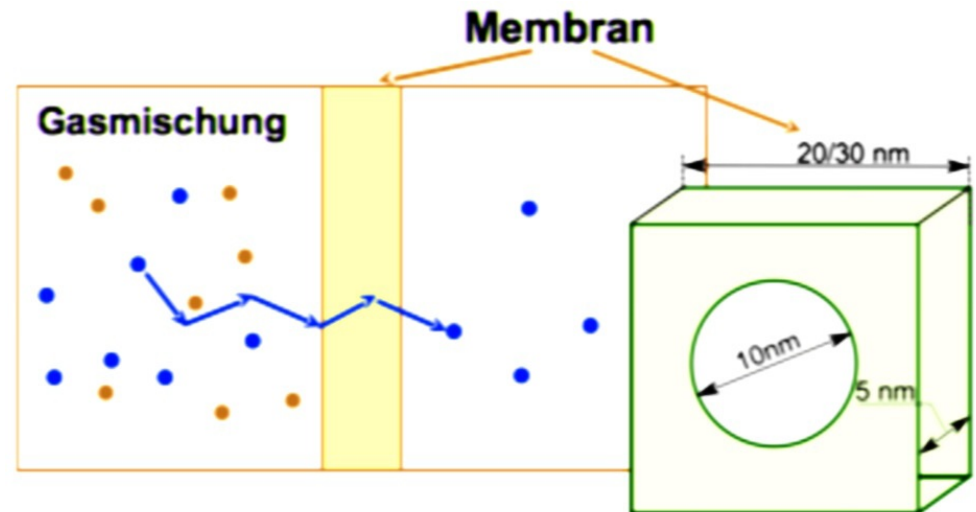
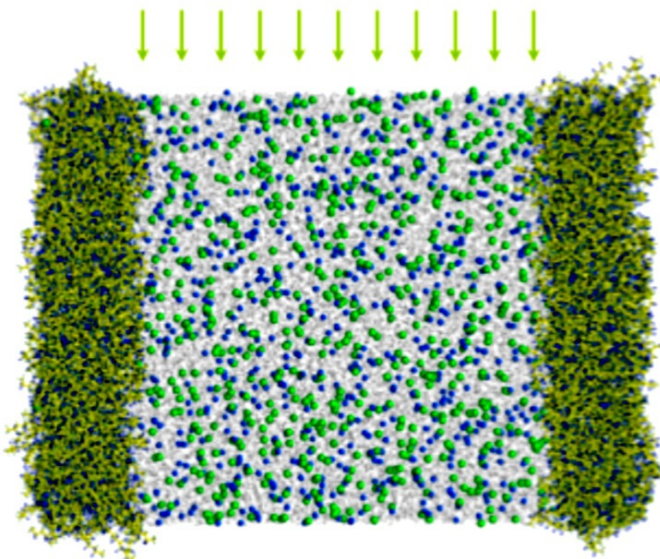
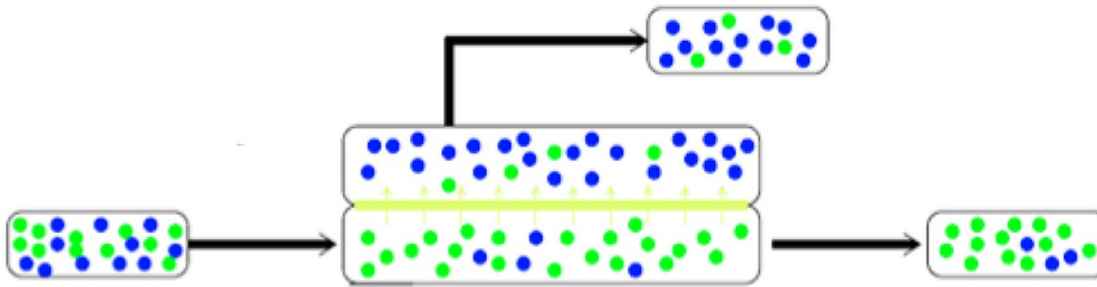
Mikro- und Nanofluidik



NEMD-Simulation (non-equilibrium molecular dynamics): Stationärer Nichtgleichgewichtszustand, z.B. mit Druckgradient oder Scherung des Fluids, aufrechterhalten durch einen maxwellschen Dämon.

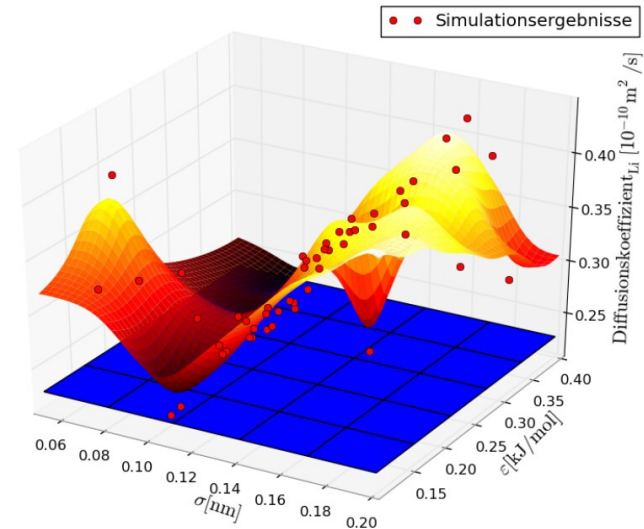
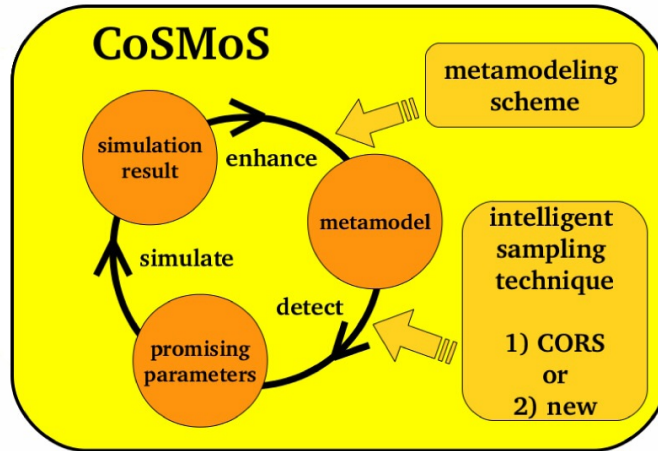


Membrandesign



Modelloptimierung mit CoSMoS und GROW

Exploration: Calibration of Simultaneous Modeling of Simulations¹



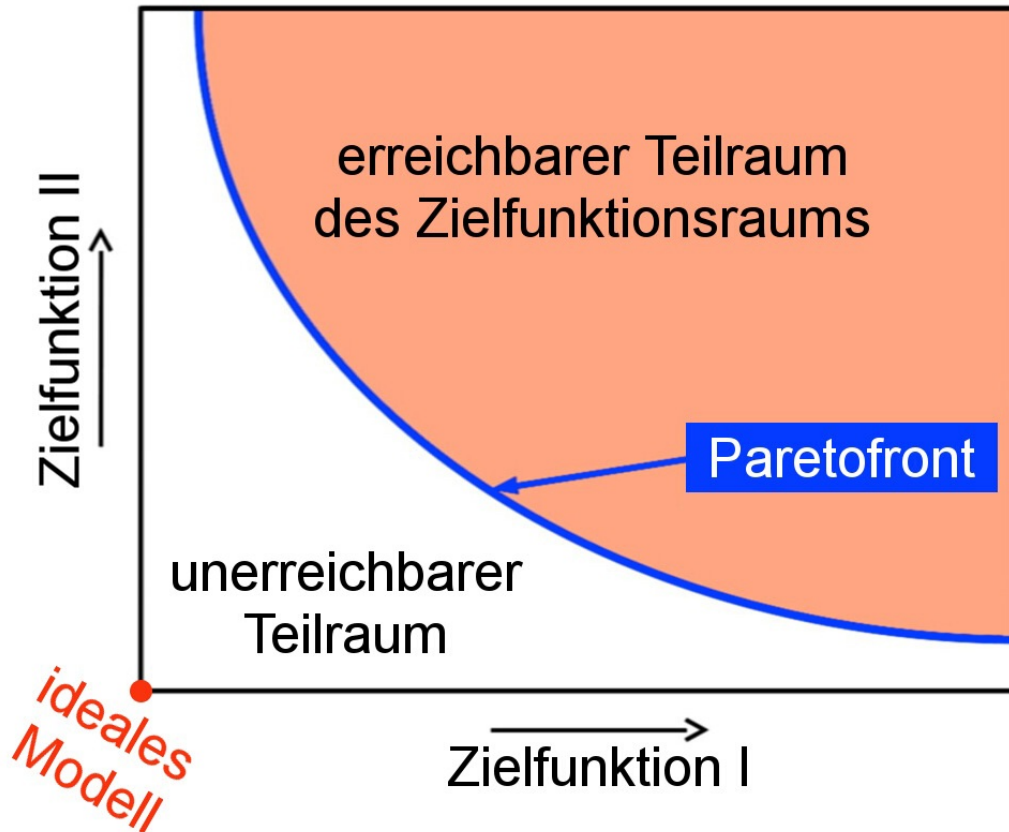
Lokale Optimierung: Gradient-based Optimization Workflow²

¹A. Krämer, M. Hülsmann, T. Köddermann, D. Reith, *Comp. Phys. Comm.* **185** (2014) 3228.

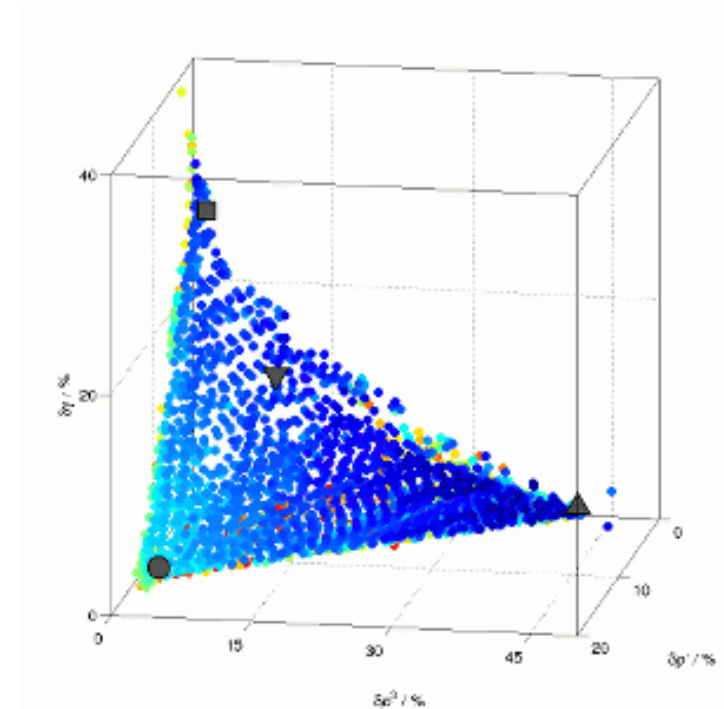
²M. Hülsmann, T. Köddermann, J. Vrabec, D. Reith, *Comp. Phys. Comm.* **181** (2010) 499.

Multikriterielle Modelloptimierung

Pareto-Optimalitätskriterium

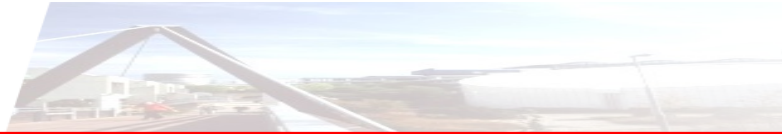


drei Zielfunktionen



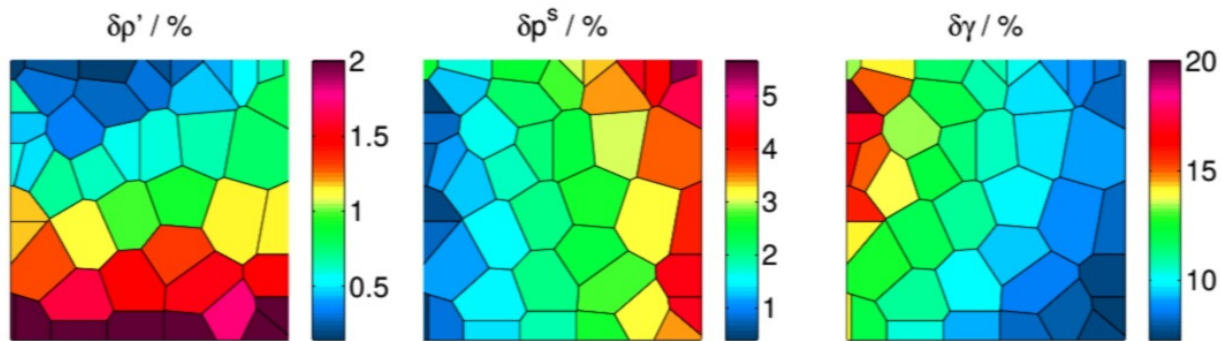
2CLJQ-Modelle für CO₂

Multikriterielle Optimierung setzt **massiv-parallele Modellierung** voraus.

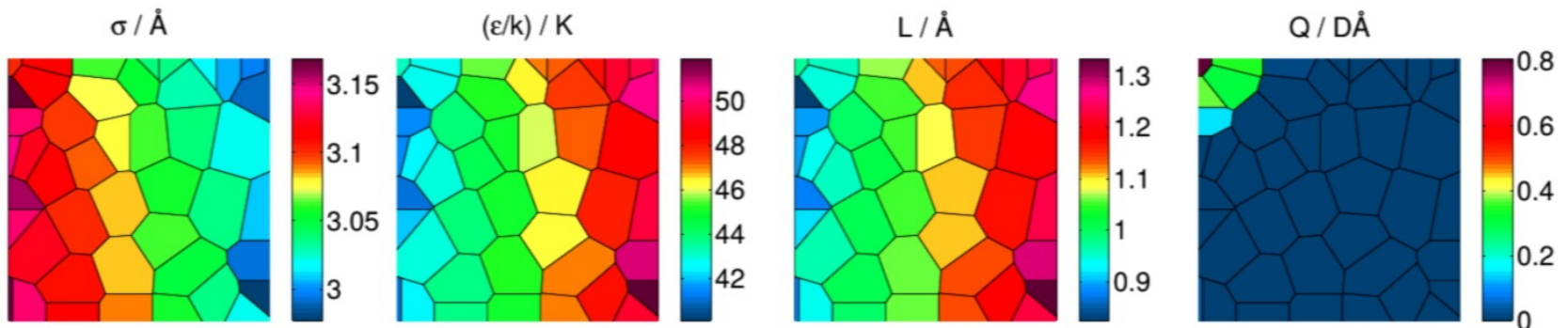


Multikriterielle Modelloptimierung

Patch plots zur Darstellung des Parameter- und des Zielfunktionsraums:



Pareto-optimale 2CLJQ-Modelle für Sauerstoff

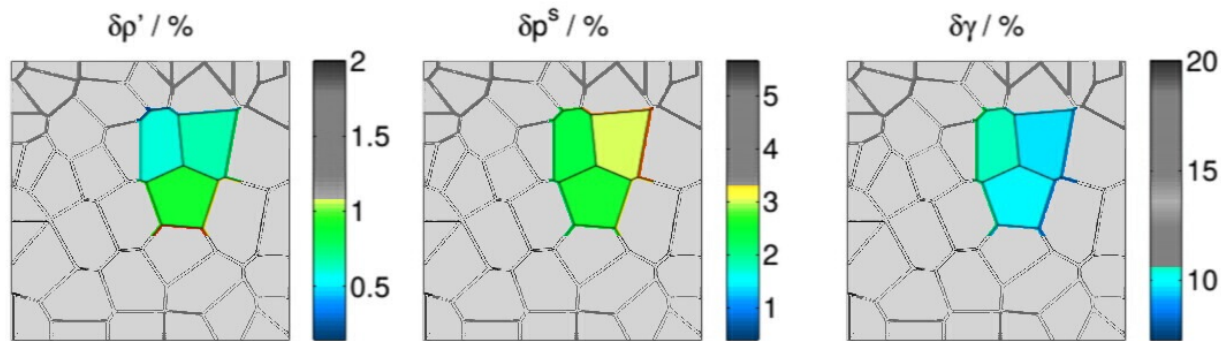


K. Stöbener *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 411 (2016) 33

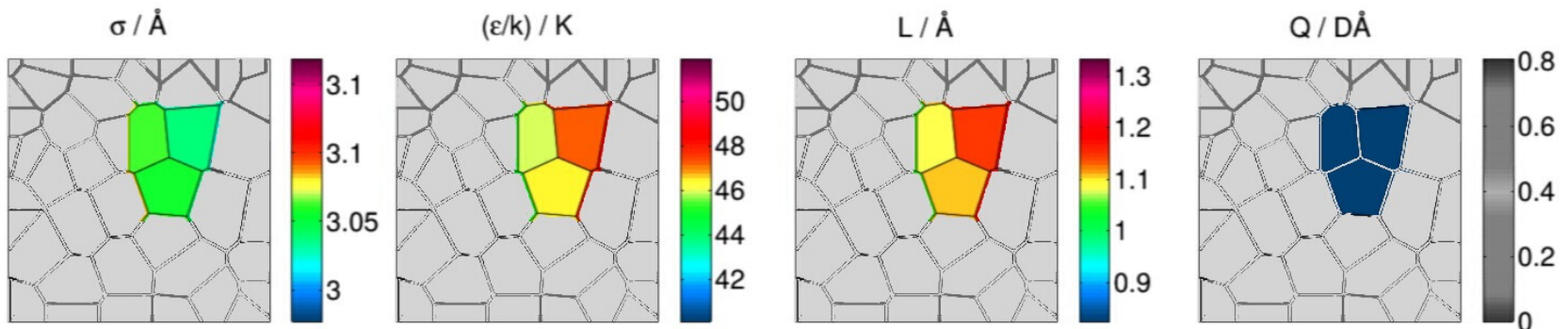


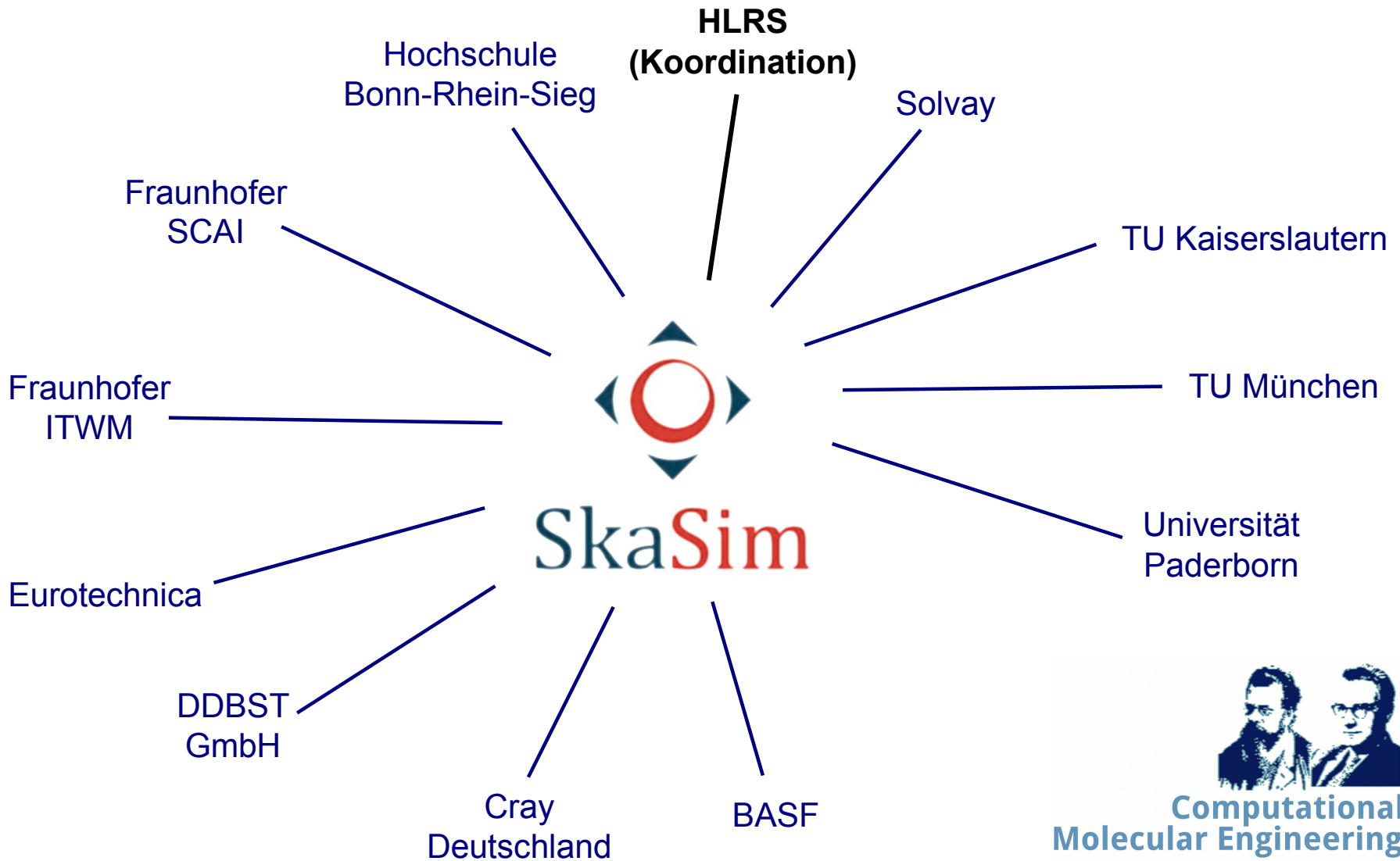
Multikriterielle Modelloptimierung

Den Kriterien schlecht genügende Modelle Schritt für Schritt eliminieren:



Nach einigen Eliminierungsschritten beibehaltene 2CLJ-Modelle





**Computational
Molecular Engineering**