

Martin Thomas Horsch

STFC Daresbury Laboratory
UK Research and Innovation

Quantitatively reliable and interoperable computational molecular engineering

Kolloquium “Computer
Aided Material and
Process Design”

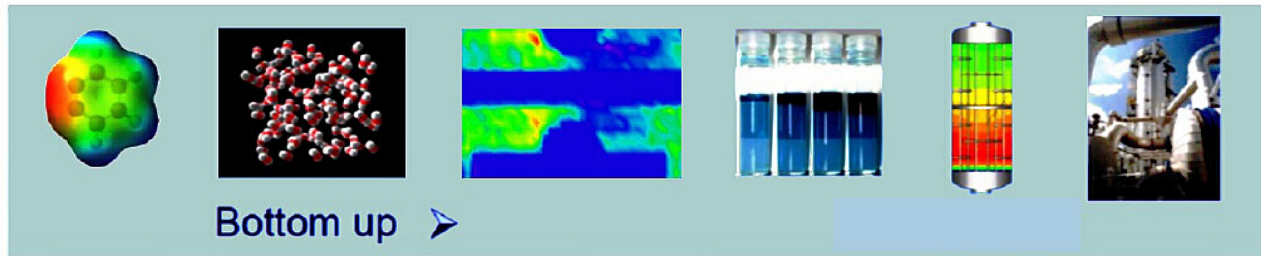


**Computational
Molecular Engineering**

17. Mai 2019

Magdeburg

Computational Molecular Engineering

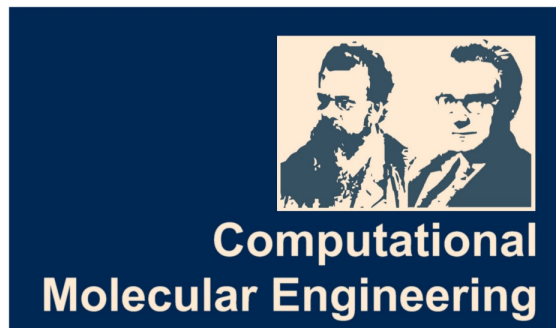


**Naturwissenschaften
(qualitative Korrektheit)**

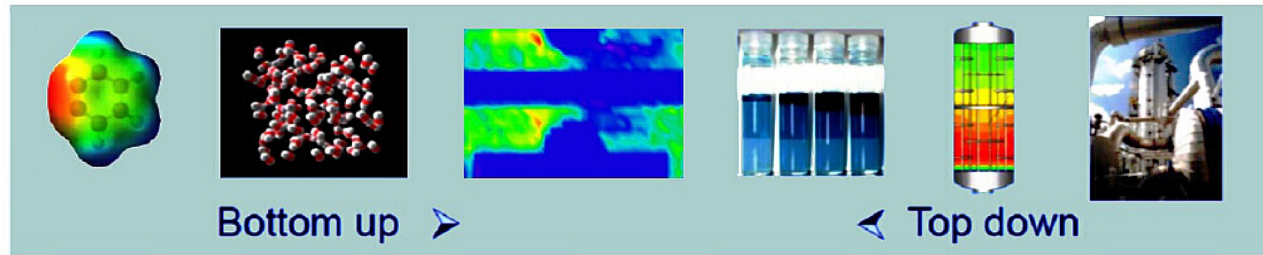


**Ingenieurwissenschaften
(quantitative Zuverlässigkeit)**

- Realistische Modelle inter-molekularer Wechselwirkungen



Computational Molecular Engineering



**Naturwissenschaften
(qualitative Korrektheit)**



**Ingenieurwissenschaften
(quantitative Zuverlässigkeit)**

- Realistische Modelle inter-molekularer Wechselwirkungen

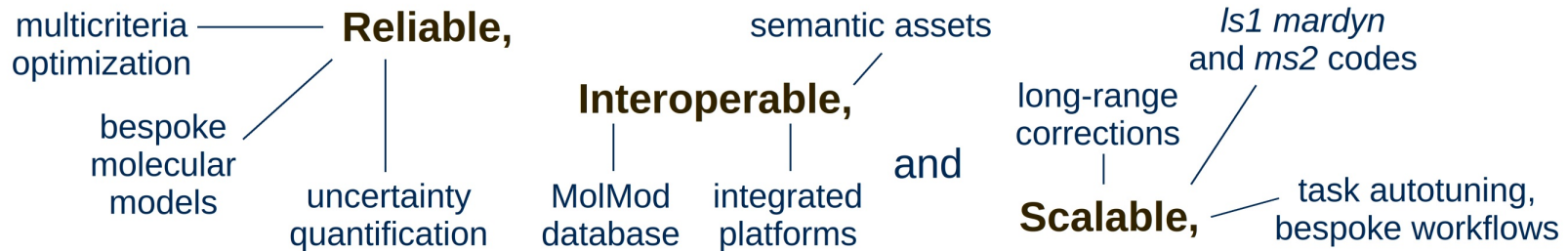
- Modelle mit freien Parametern, die an thermodynamische Eigenschaften angepasst werden
- Zuverlässige Inter-/Extrapolation von Stoffdaten



**Computational
Molecular Engineering**

Ziele: Zuverlässigkeit, Interoperabilität, Skalierbarkeit

Line of research and development to make computational molecular engineering



for scenarios including fluid phase equilibria, phase transitions, adsorption, and wetting.

BZS

CCP5

DECHEMA

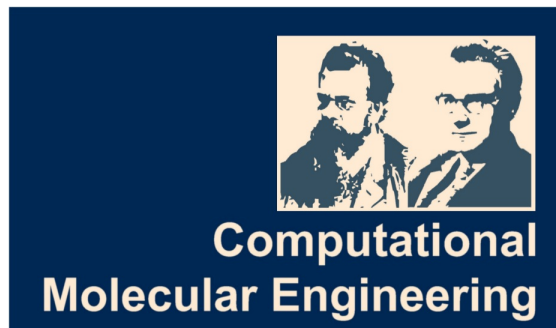
EMMC

GAMM

N8CIR

RDA

RSE



Process Engineering Thermodynamics

Engineering Data Science and Technology

Scientific and High-Performance Computing

Intermolekulare Paarpotentiale

Geometrie

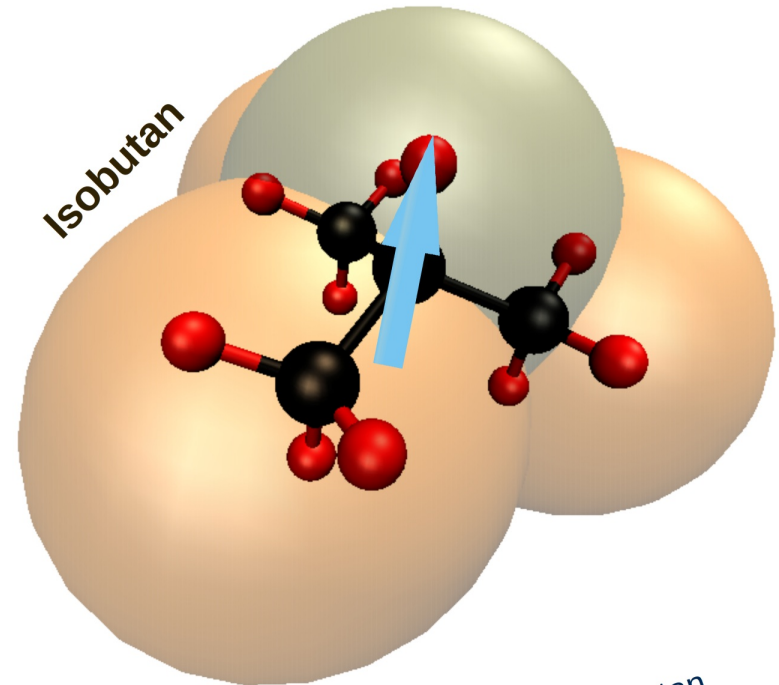
Position der Wechselwirkungszentren

Dispersion und Repulsion

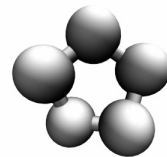
Lennard-Jones-Potential:
Längen- und Energieparameter

Elektrostatik

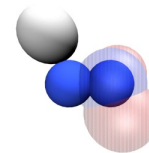
Punktpolaritäten
(Ladung, Dipol, Quadrupol):
Stärke und Orientierung



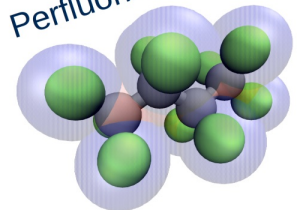
Cyclopentan



Methylhydrazin



Perfluorbutan



**Computational
Molecular Engineering**

Intermolekulare Paarpotentiale: MolMod-Datenbank

Geometrie

Position der Wechsel-
wirkungszentren

Dispersion und Repulsion

Lennard-Jones-Potential:
Längen- und Energieparameter

Elektrostatik

Punktpolaritäten
(Ladung, Dipol, Quadrupol):
Stärke und Orientierung



**Computational
Molecular Engineering**



Molekulare Modelldatenbank

<http://molmod.boltzmann-zuse.de/>

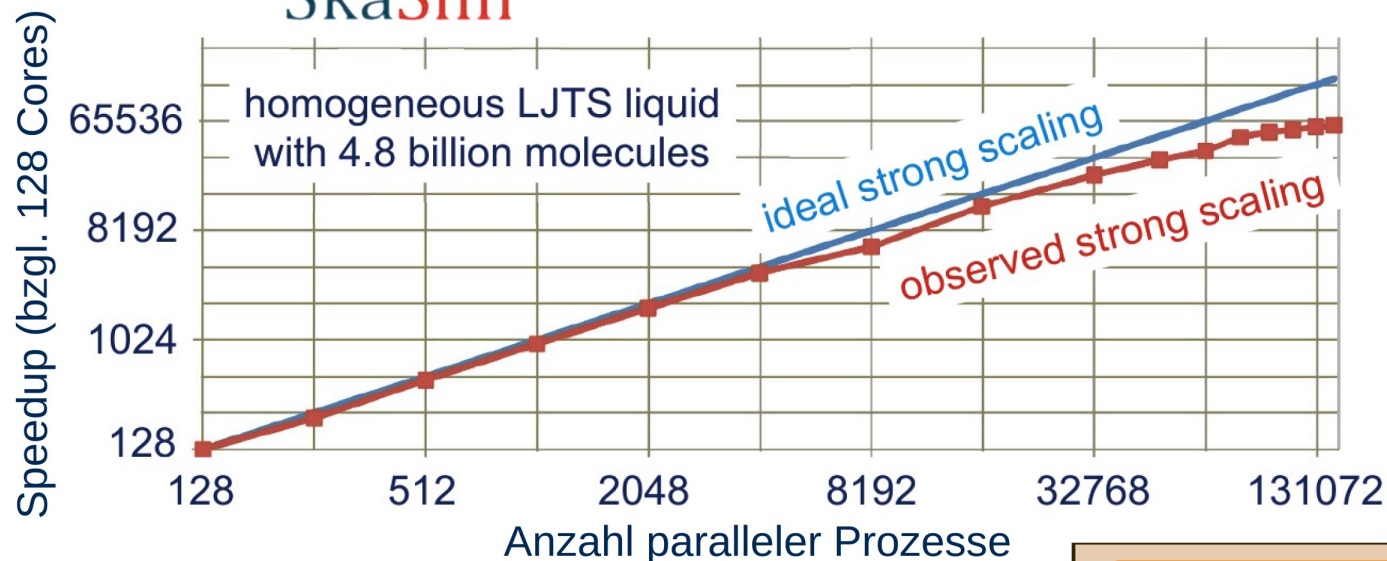
Paarpotentiale für über 150 molekulare Fluide

Massiv-parallele Molekulardynamiksimulation



<http://www.ls1-mardyn.de/>

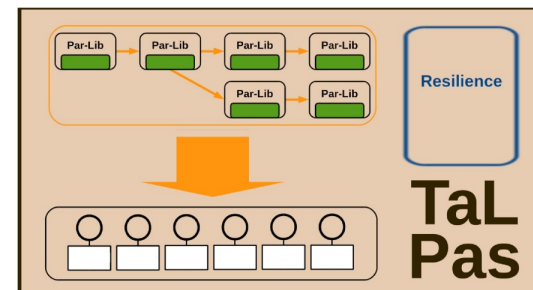
(large systems 1: molecular dynamics)^{1, 2}



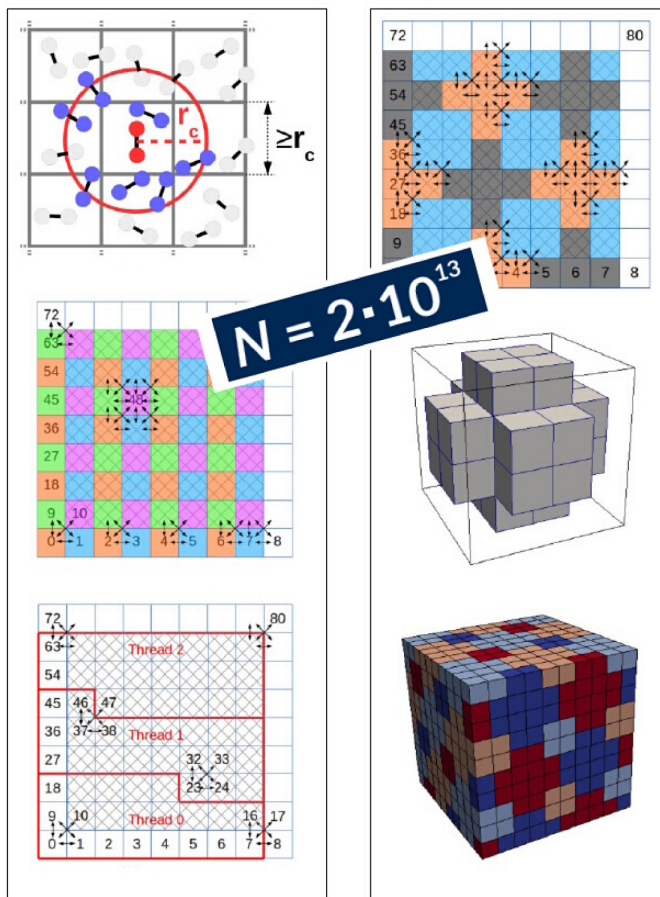
Skalierungstest auf SuperMUC, LRZ, Garching

¹C. Niethammer *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 10(10), 4455 – 4464, **2014**.

²W. Eckhardt *et al.*, *Proc. ISC 2013*, LNCS 7905, 1 – 12, **2013**.

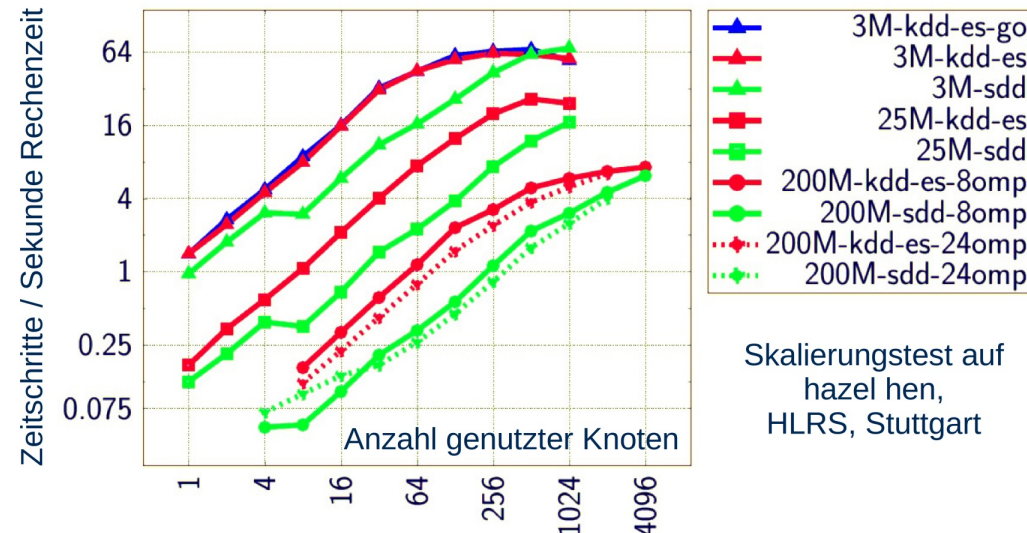


Massiv-parallele Molekulardynamiksimulation



$N = 2 \cdot 10^{13}$

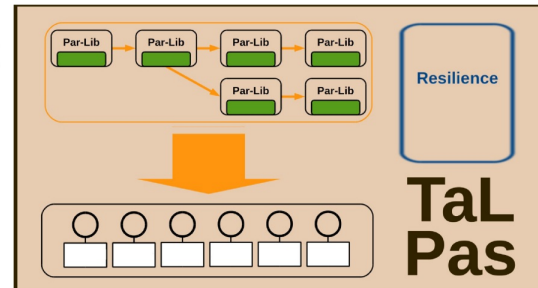
<http://www.ls1-mardyn.de/>
(large systems 1: molecular dynamics)



Skalierungstest auf
hazel hen,
HLRS, Stuttgart



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



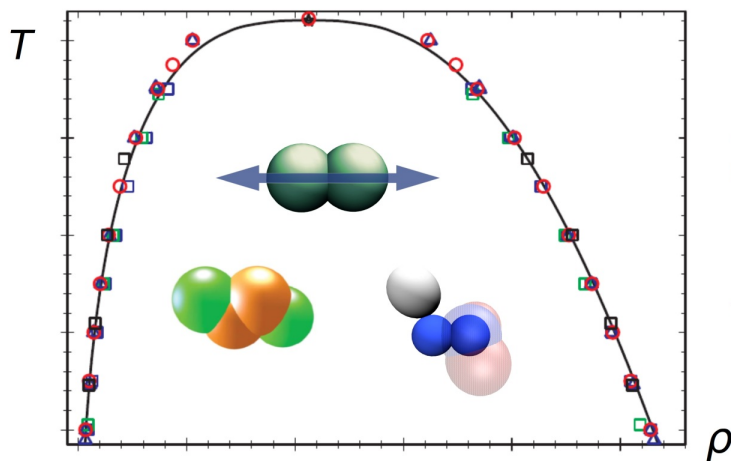
N. Tchipev, S. Seckler, M. Heinen, J. Vrabec, F. Gratl, M. Horsch, M. Bernreuther, C. W. Glass, C. Niethammer, N. Hammer, B. Krischok, M. Resch, D. Kranzlmüller, H. Hasse, H.-J. Bungartz, P. Neumann, "TweTriS: Twenty Trillion-Atom Simulation," *International Journal of High Performance Computing Applications*, doi: 10.1177/1094342018819741, 2019.

Heterogene Systeme und Grenzflächeneigenschaften

Molekulare Simulation heterogener Systeme:

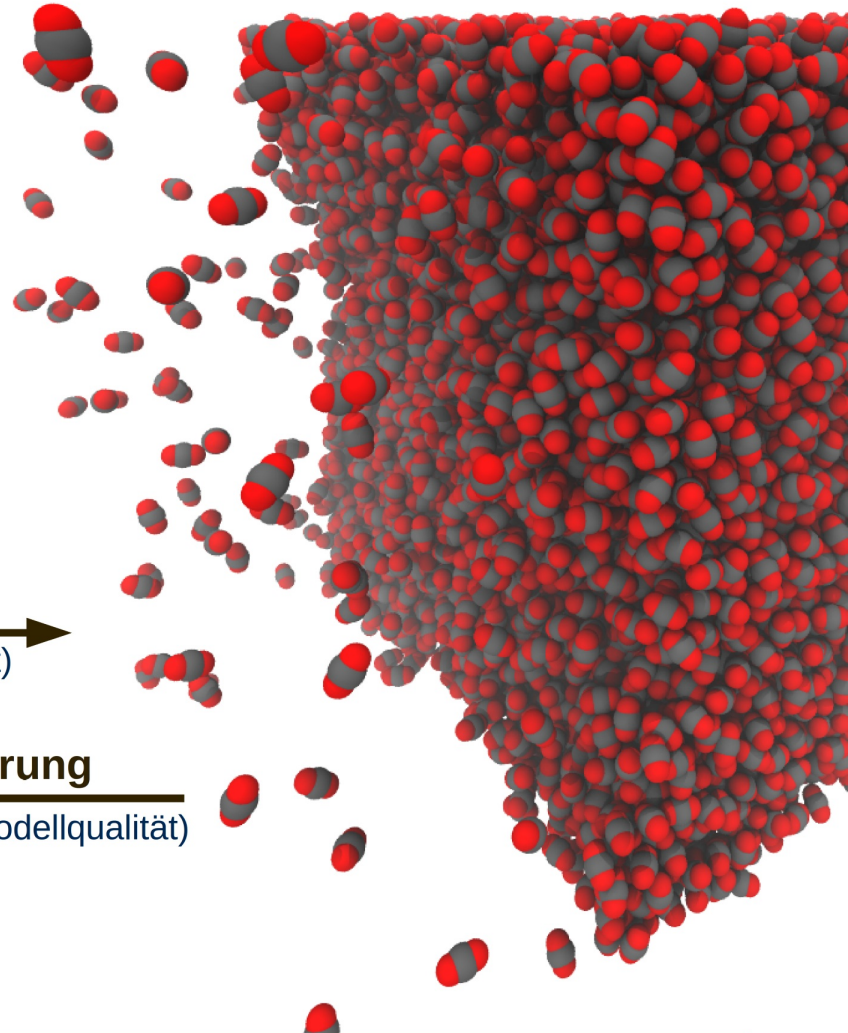
- Größere Systeme sind über eine längere Zeit zu simulieren.
- Kurzreichweitige Wechselwirkungen (v.a. Dispersion) leisten auch über größere Distanzen einen signifikanten Beitrag.

VLE-Eigenschaften (Bulk)



Vorhersage
(Modelleigenschaft)

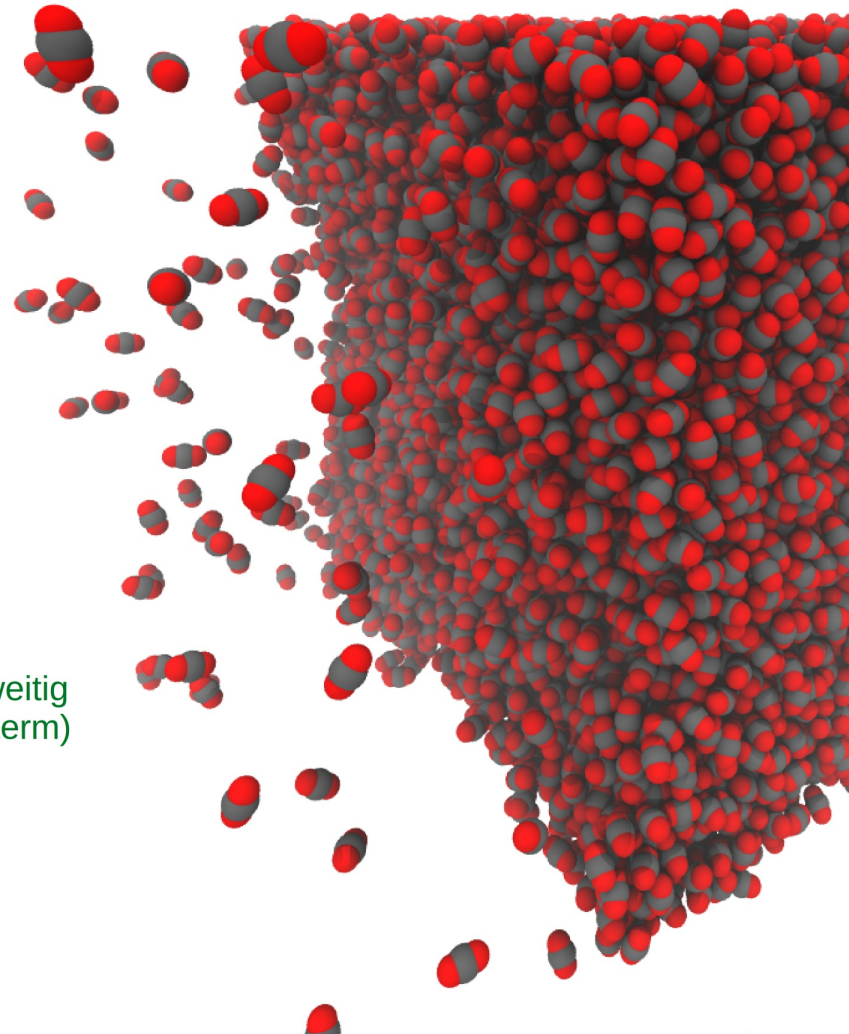
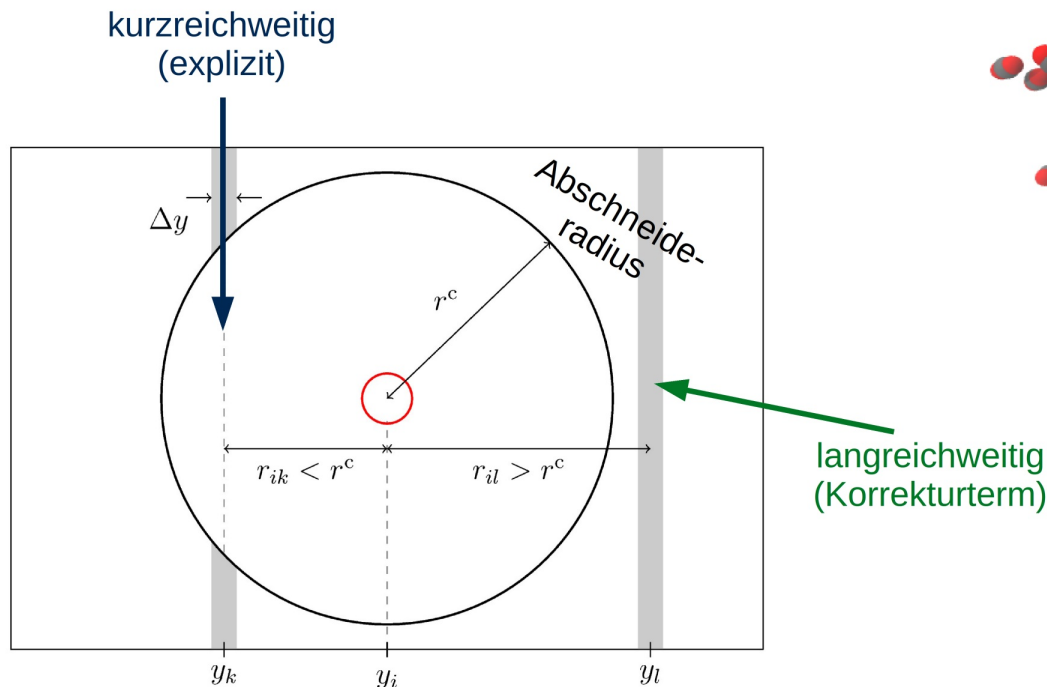
Validierung
(Prüfung der Modellqualität)



Skalenseparation und langreichweitige Korrektur

LJ-Korrektur auf Basis des Dichteprofiles¹

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



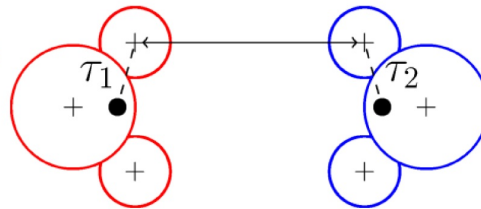
¹J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110(12), 6264 – 6269, 2006.

Skalenseparation und langreichweitige Korrektur

LJ-Korrektur auf Basis des Dichteprofiles¹⁻⁴

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

Winkelmittlung für
mehrzentrierte Modelle^{2,5}



Winkelmittlung für Dipole^{4,6}

$$\langle u_{ij}^{\mu}(r_{ij}) \rangle = \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{3kT r_{ij}^6}$$

¹J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110(12), 6264 – 6269, **2006**;

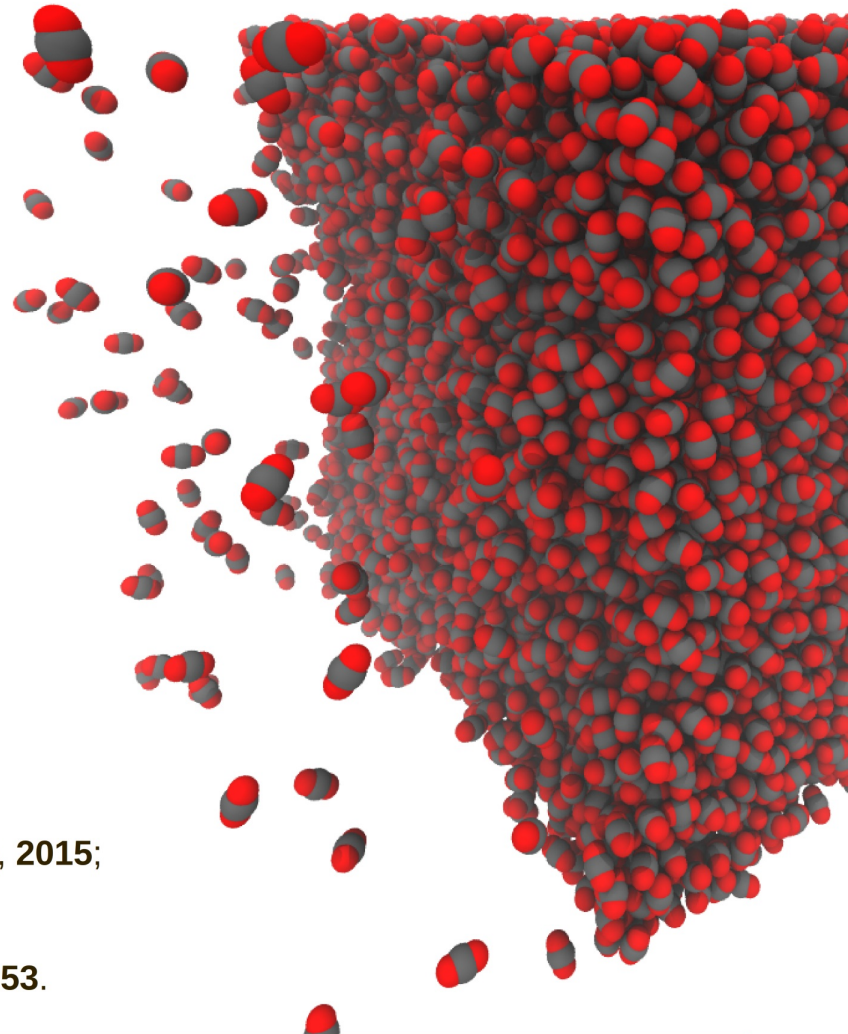
²S. Werth *et al.*, *Mol. Phys.* 112(17), 2227 – 2234, **2014**;

³F. Goujon *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 11(10), 4573 – 4585, **2015**;

⁴S. Werth *et al.*, *Mol. Phys.* 113(23), 3750 – 3756, **2015**;

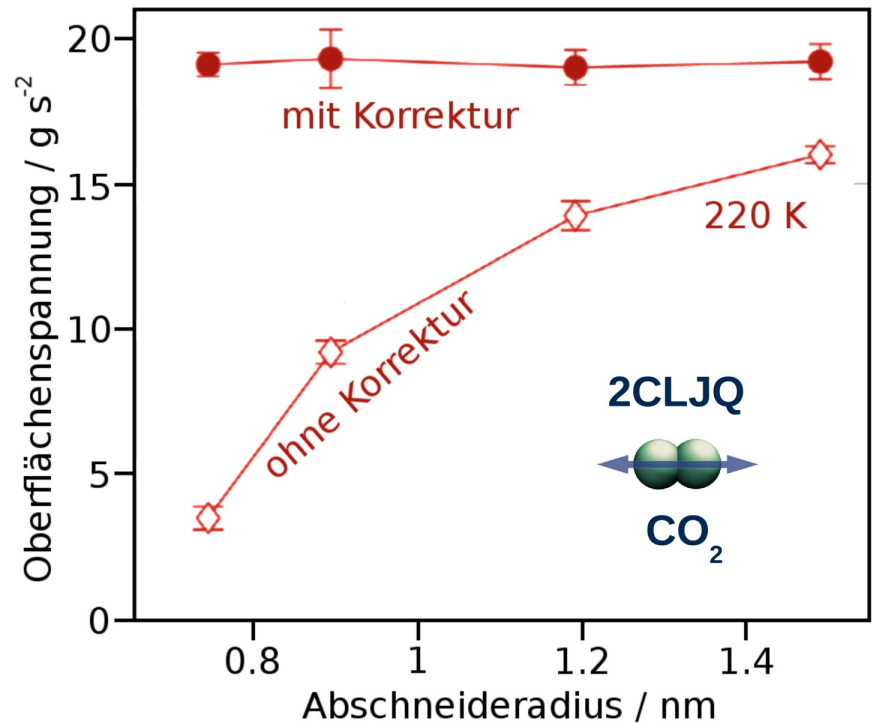
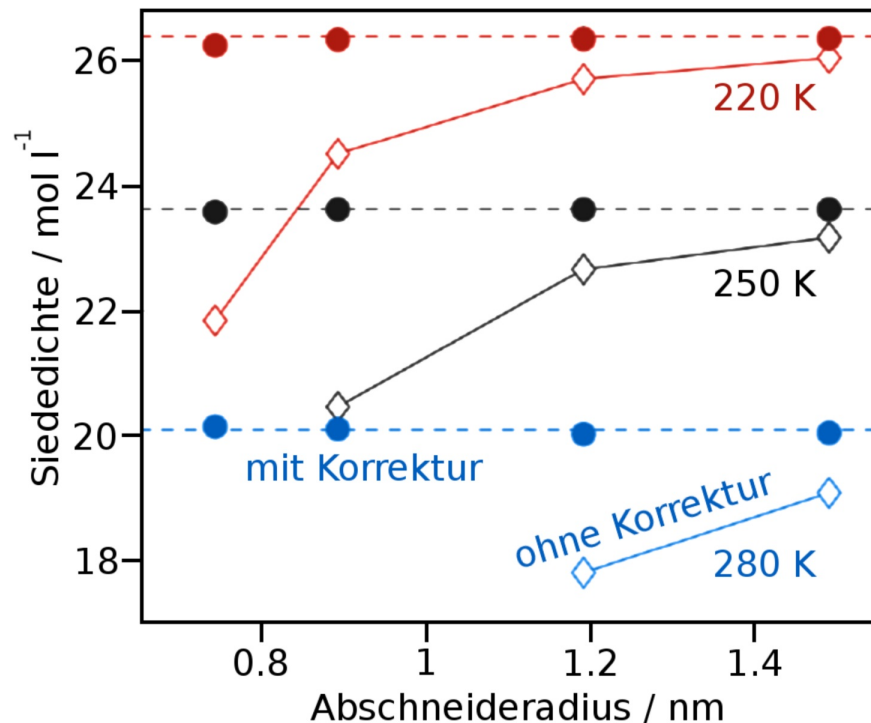
⁵R. Lustig, *Mol. Phys.* 65(1), 175 – 179, **1988**;

⁶D. Cook, J. S. Rowlinson, *Proc. Roy. Soc. A* 219(1138), 405, **1953**.



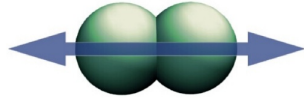
Skalenseparation und langreichweitige Korrektur

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

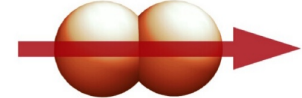
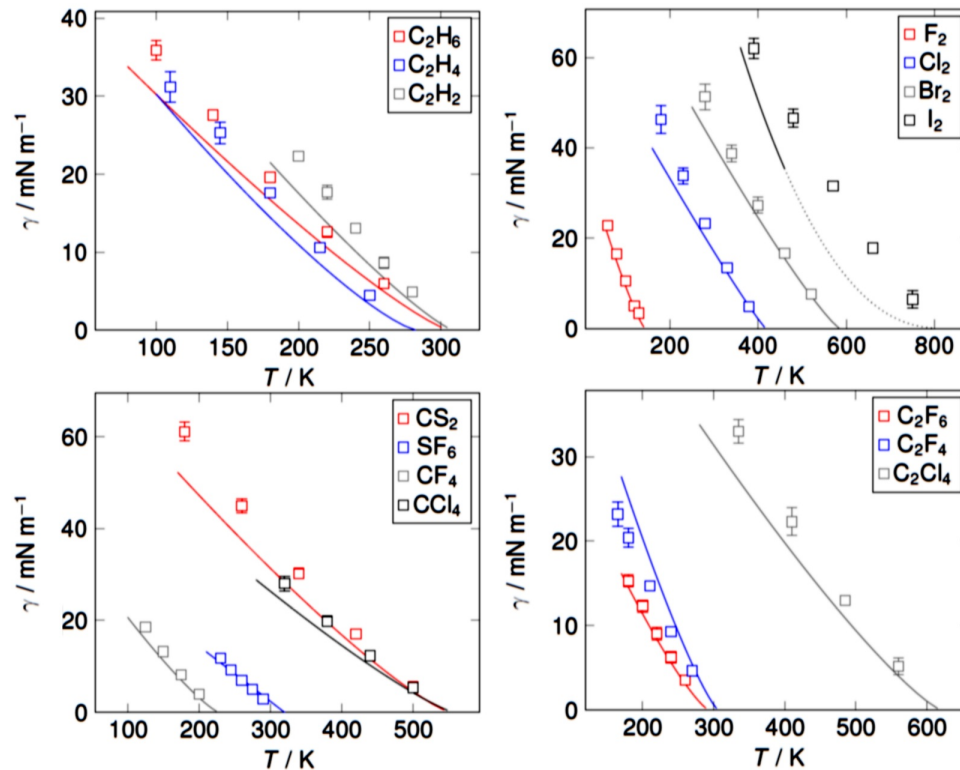


(S. Werth et al., *Mol. Phys.* 112, 2227, **2014**)

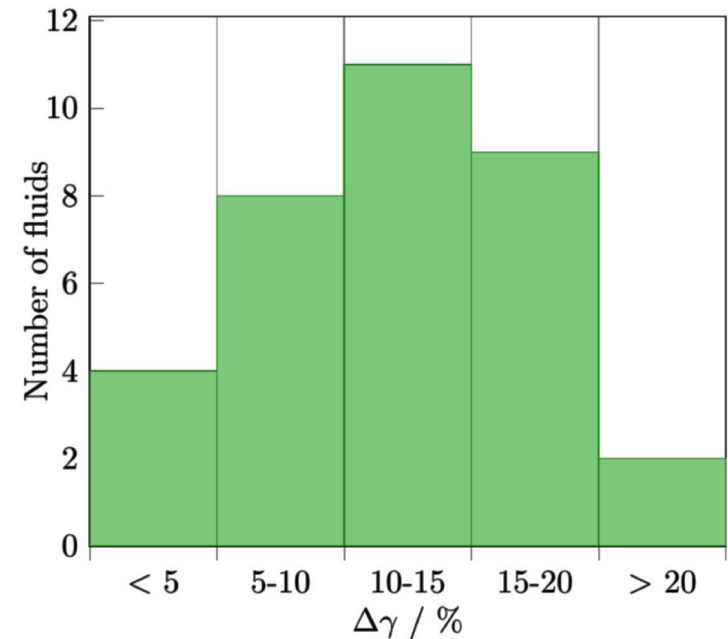
Validierung molekularer Modelle



2 LJ-Zentren + Quadrupol¹



2 LJ-Zentren + Dipol²



¹S. Werth et al., *Chem. Eng. Sci.* 121, 110 – 117, **2015**; ²S. Werth et al., *J. Chem. Phys.* 144, 054702, **2016**.

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)

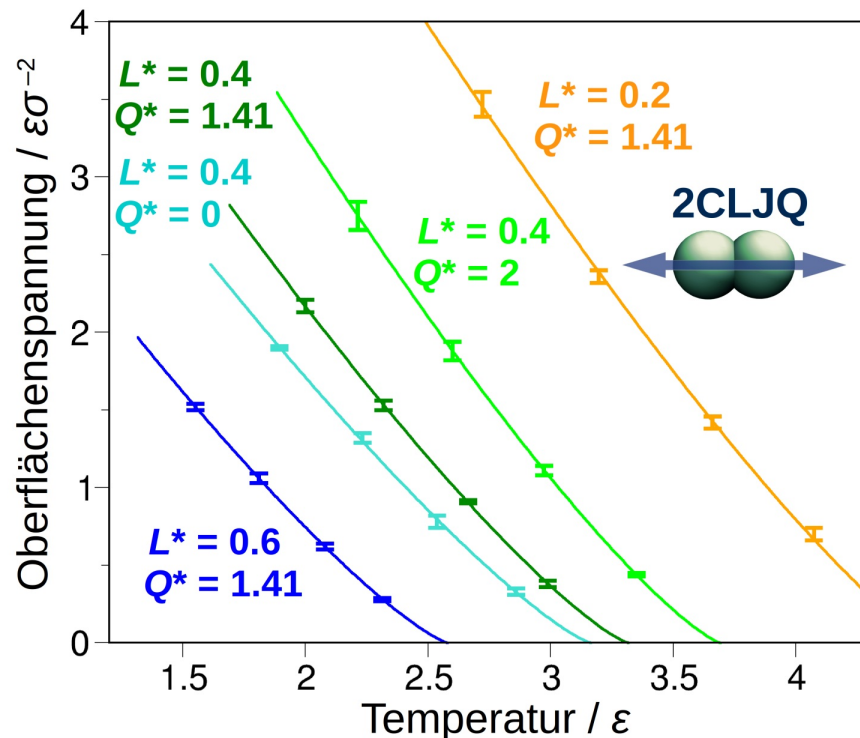
Andere United-Atom-Modelle (Forts.)

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 (CH₃N₂)
Dimethylhydrazin (C₂H₈N₂)
Fluorbutan (C₄F₁₀)
Ethylacetat (C₄H₈O₂)
Hexamethyldisiloxan (C₆H₁₂OSi₂)
Octamethylcyclotetrasiloxan (C₈H₂₄O₄Si₄)

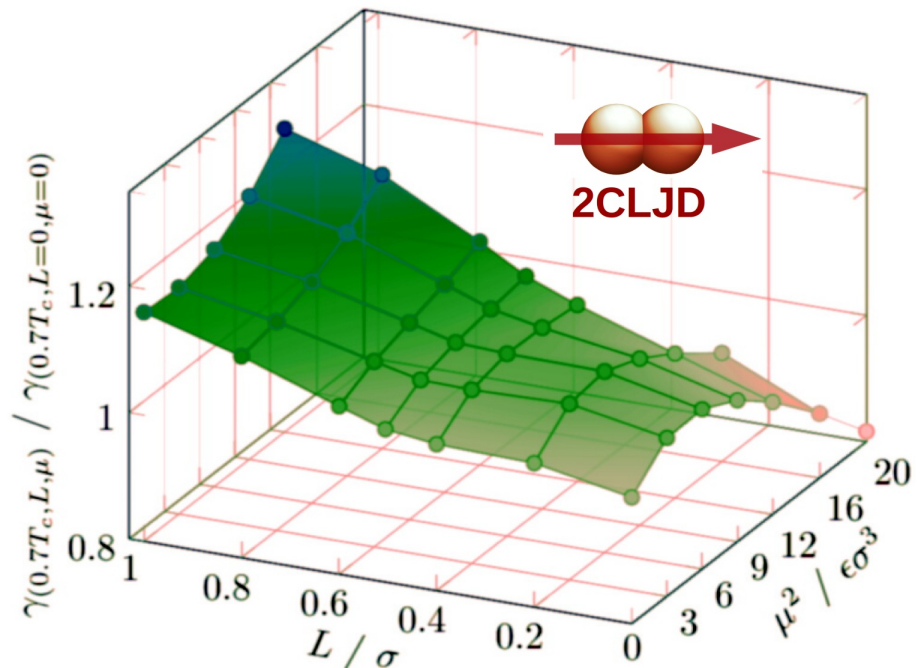
22 %

Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

2 LJ-Zentren + Quadrupol



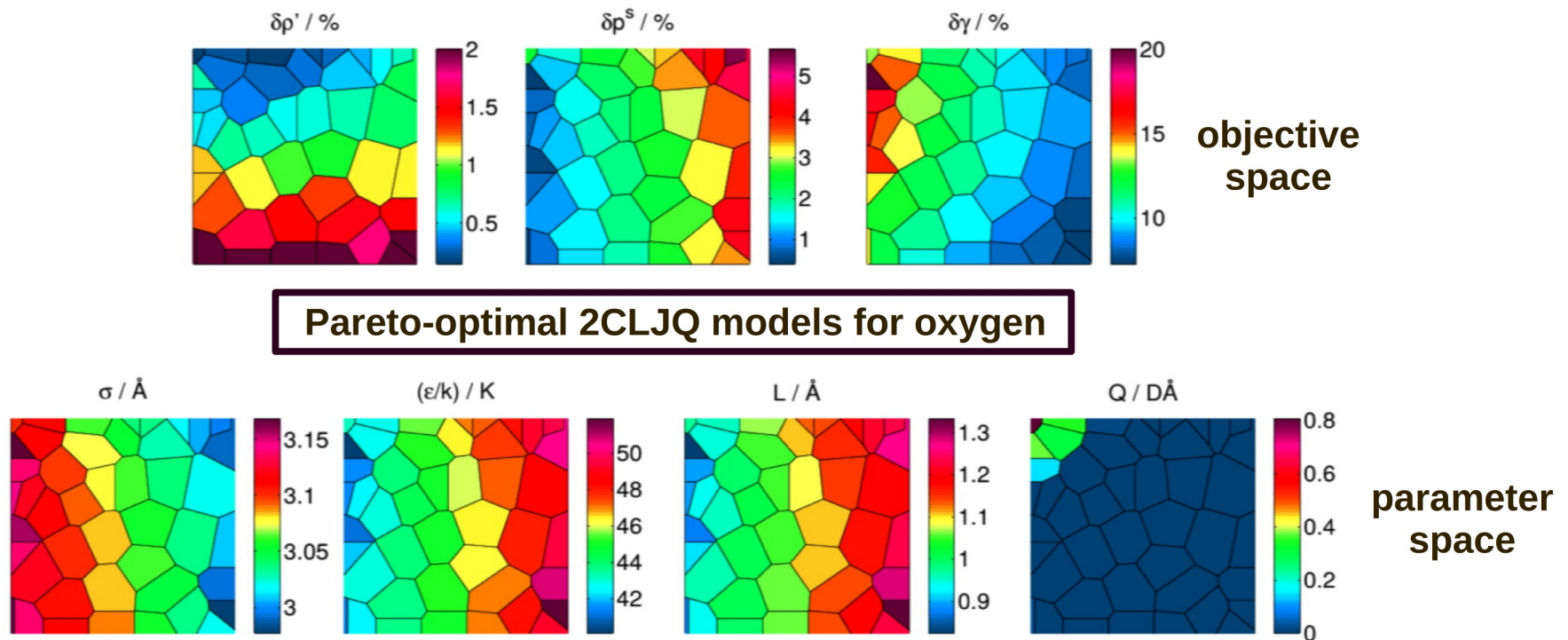
2 LJ-Zentren + Dipol



- Systematic exploration of the physically relevant part of the model parameter space
- Example above: Correlation of γ by critical scaling expressions (2CLJQ, 2CLJD)

Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

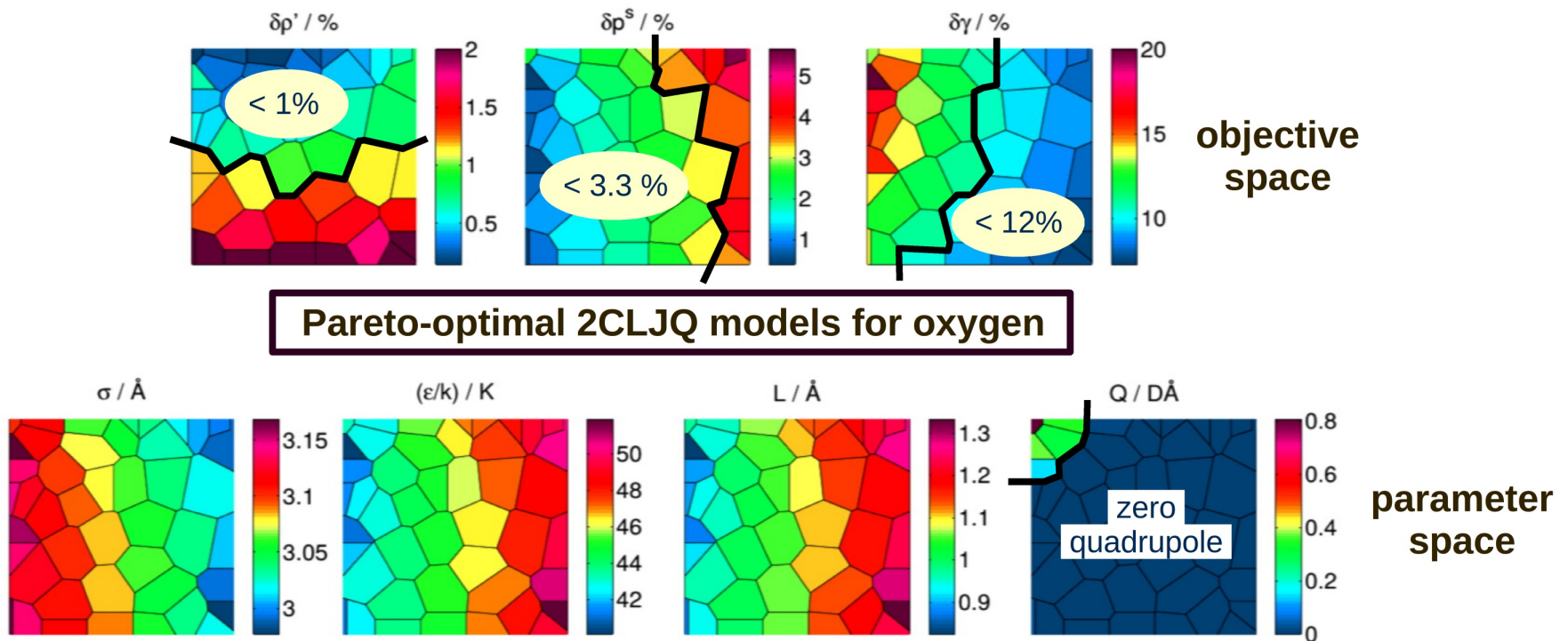
Self-organized patch plots¹ visualizing the Pareto front and the Pareto-optimal models:



¹K. Stöbener *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 411, 33 – 42, **2016**.

Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

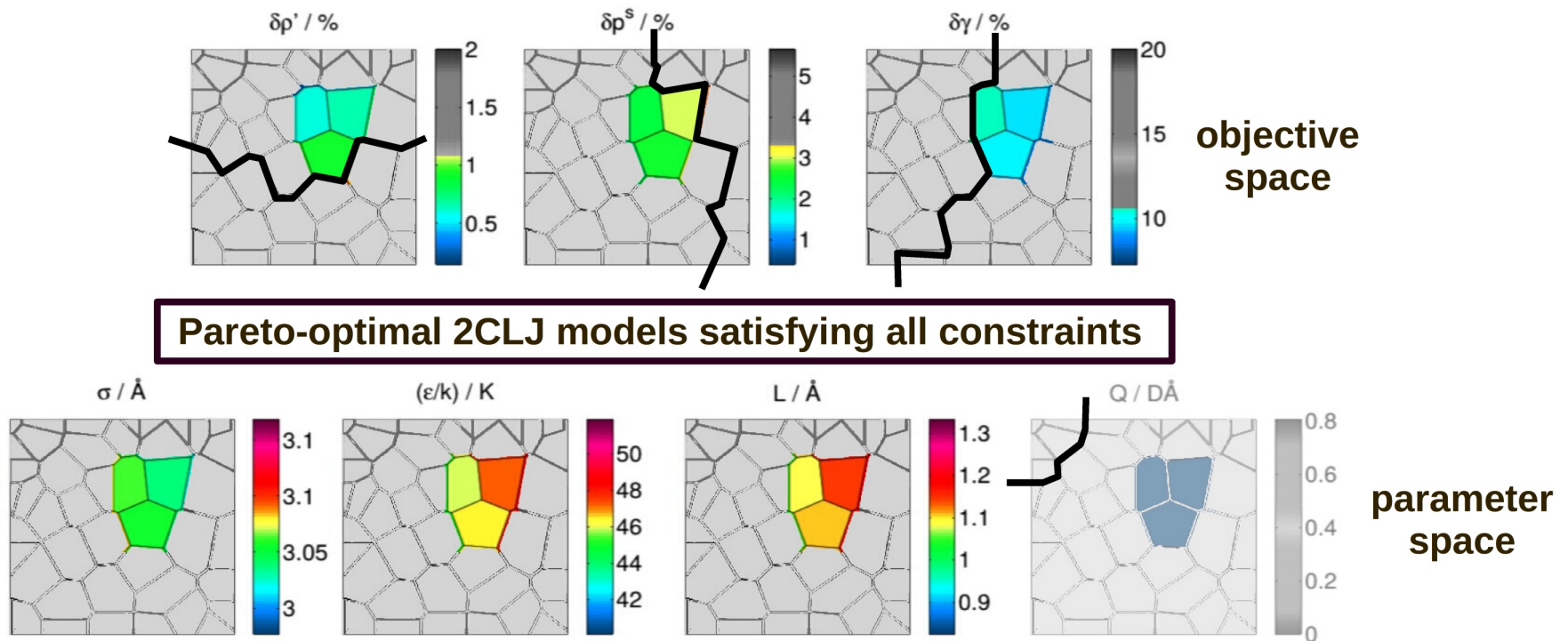
Self-organized patch plots¹ visualizing the Pareto front and the Pareto-optimal models:



¹K. Stöbener *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 411, 33 – 42, 2016.

Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

Self-organized patch plots¹ visualizing the Pareto front and the Pareto-optimal models:

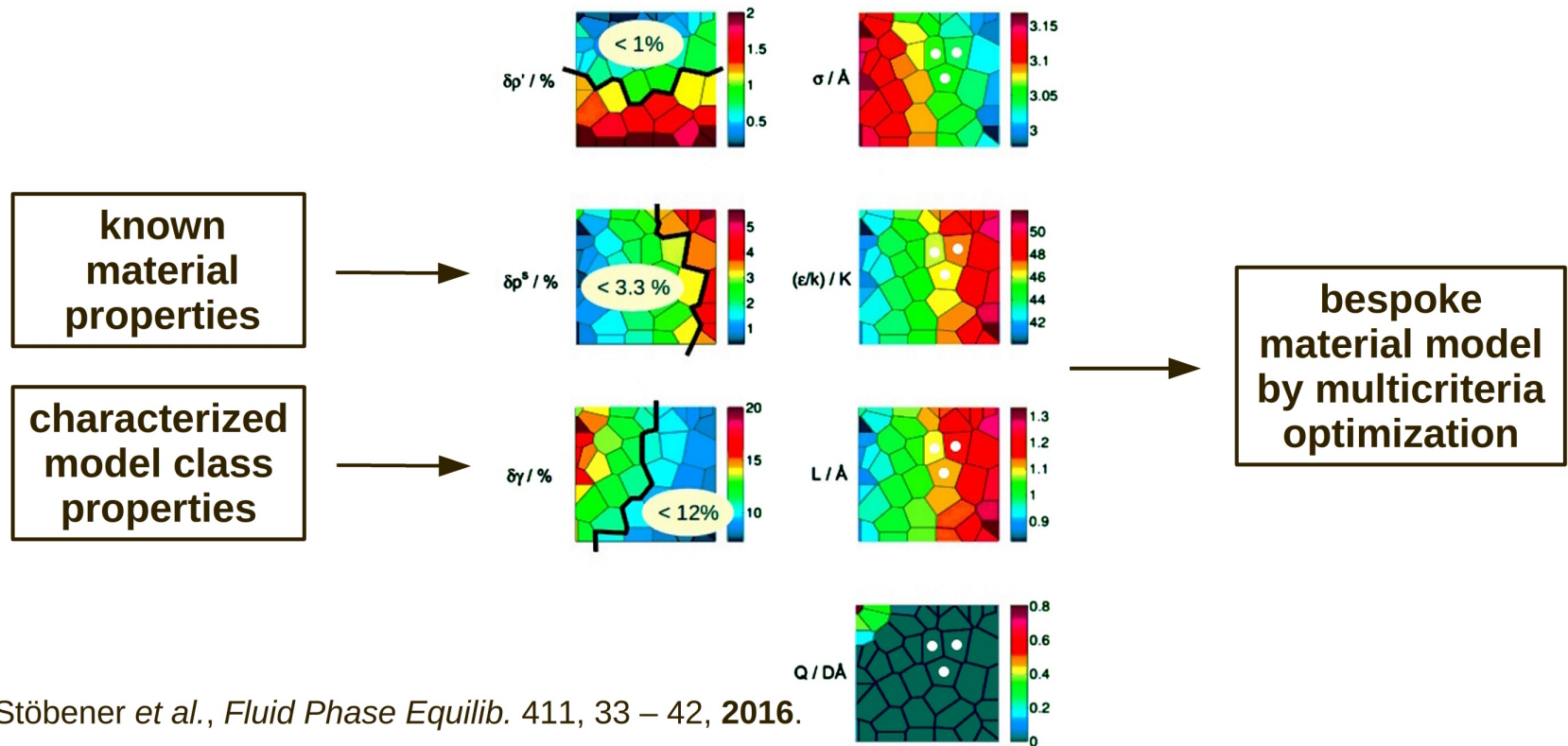


¹K. Stöbener *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 411, 33 – 42, 2016.

Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

“Design your own molecular model in five minutes”

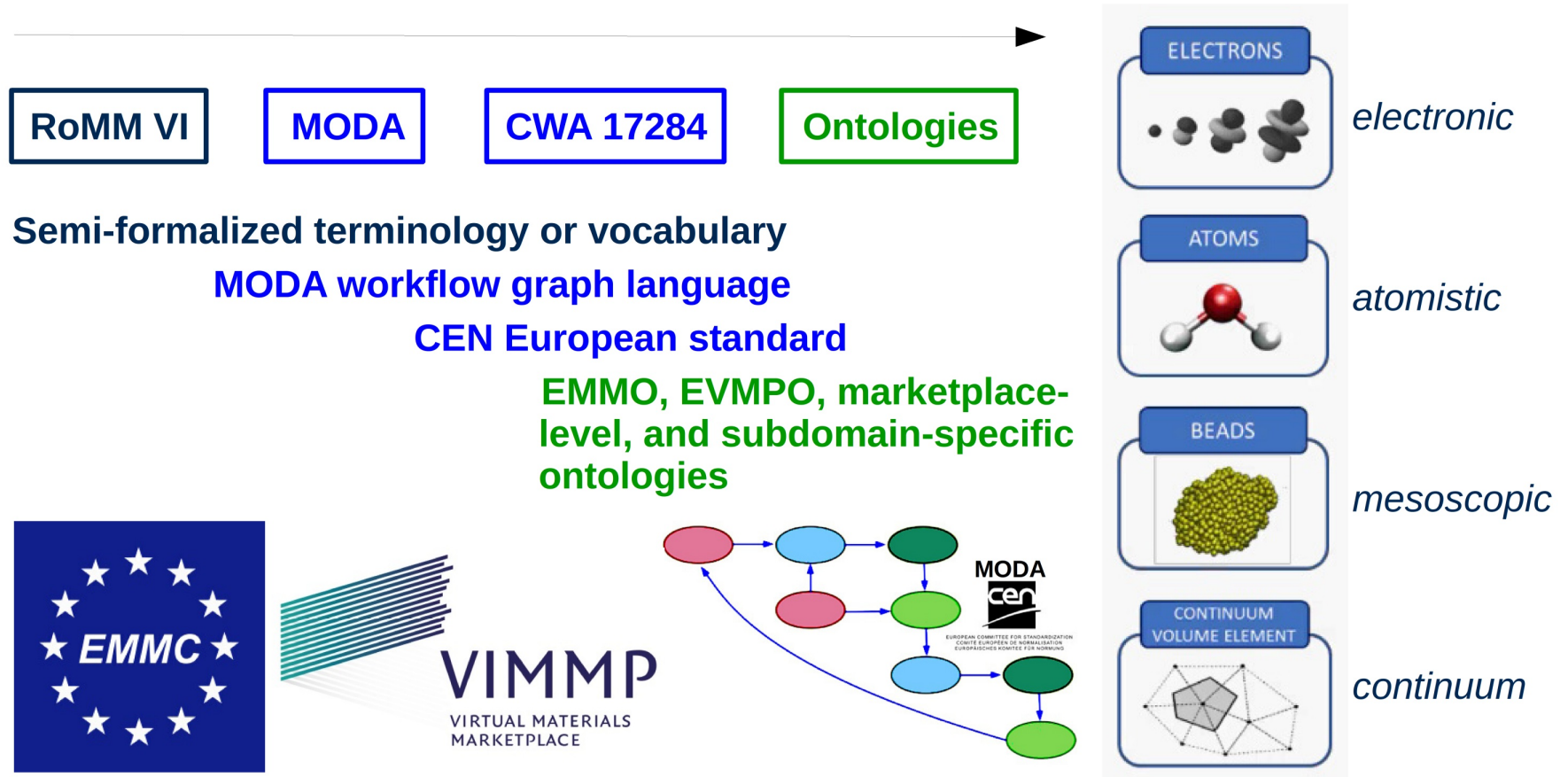
- End-user controlled **multicriteria optimization**, e.g., model selection on patch plots.¹
- Can be put into practice for **well-characterized model classes** (2CLJQ, Mie-6, ...).



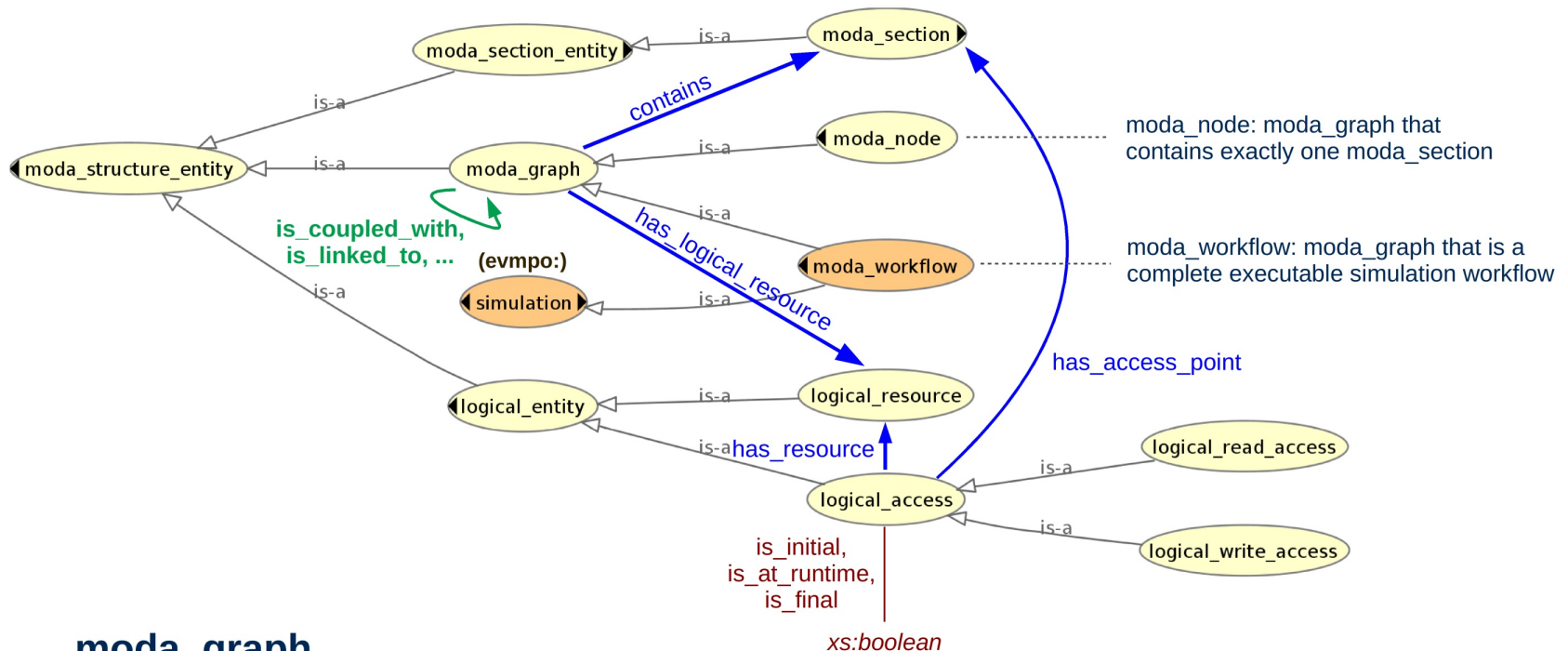
¹K. Stöbener et al., *Fluid Phase Equilib.* 411, 33 – 42, 2016.

Interoperabilität durch semantische Technologie

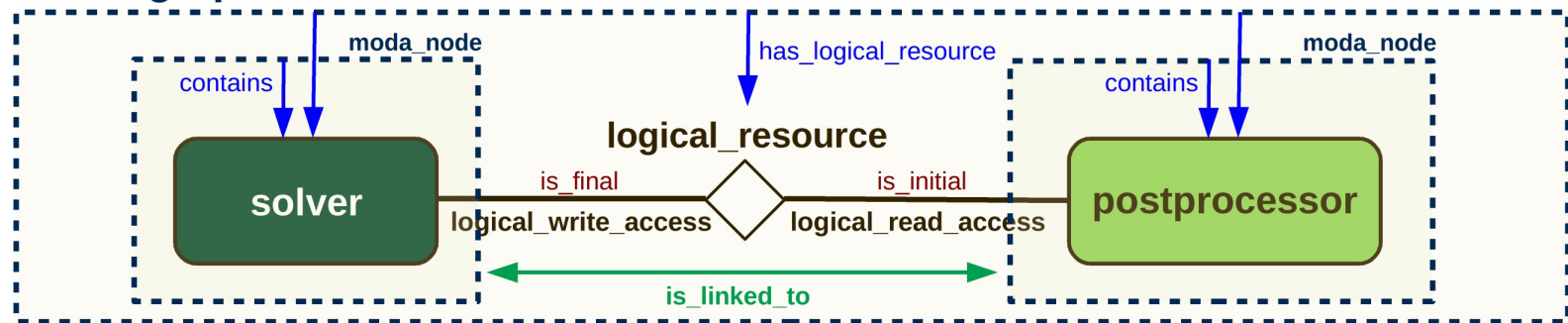
Time line of EMMC guided semantic-asset development



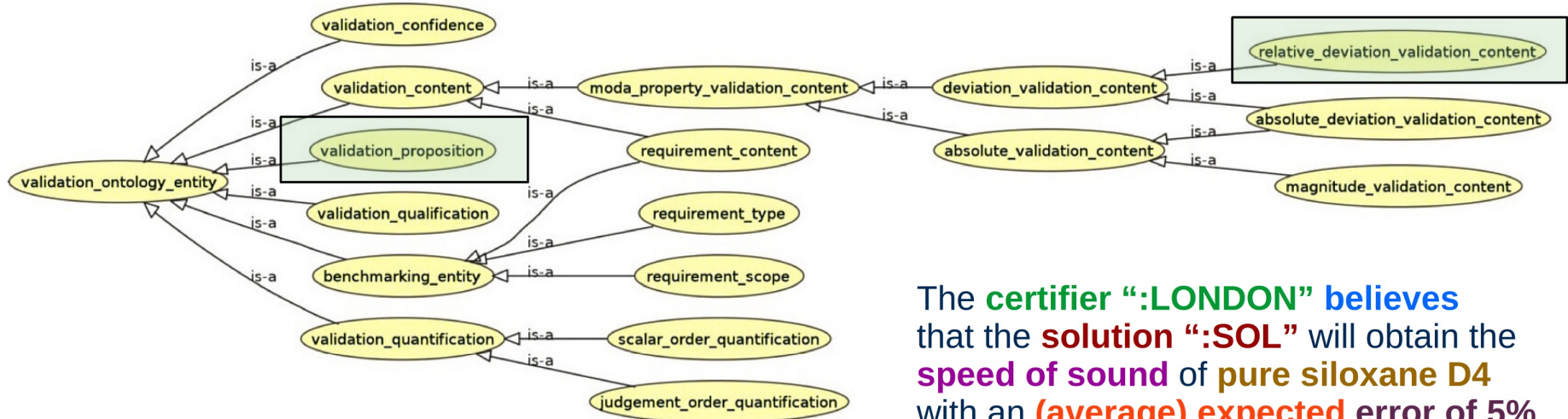
Semantische Technologie: Simulationsworkflows



moda_graph



Semantische Technologie: Modellvalidierungsaussagen



The **certifier** “:**LONDON**” **believes** that the **solution** “:**SOL**” will obtain the **speed of sound** of **pure siloxane D4** with an **(average) expected error** of 5%.

:SOL_ACCURACY a :solution_validation_certificate;

:has_certifier :LONDON;

:refers_to_solution :SOL;

:states :SOL_ACCURACY_PROP.

:SOL_ACCURACY_PROP a :validation_proposition;

:has_confidence :STATEMENT_OF_BELIEF;

:has_qualification :EXPECTATION;

:has_content :SOL_ACCURACY_CONT.

:SOL_ACCURACY_CONT a :relative_deviation_validation_content;

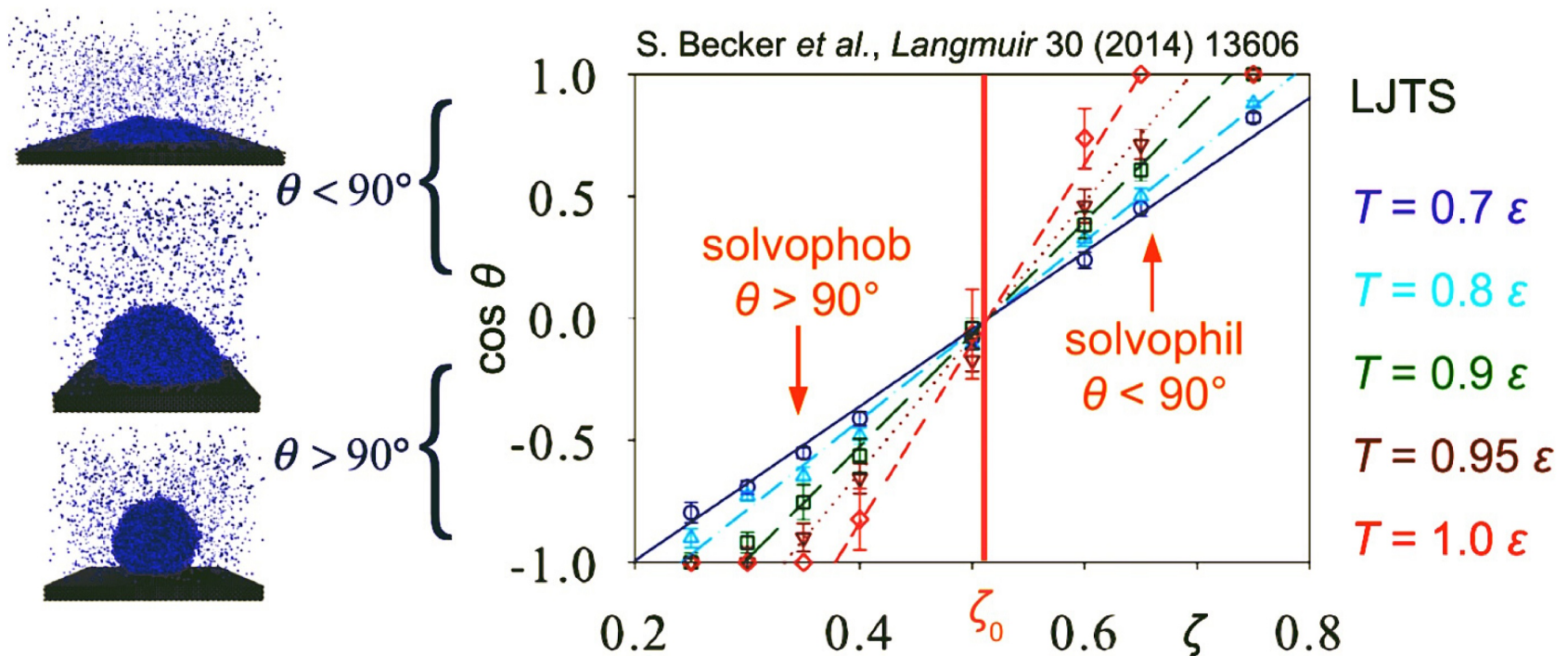
:asserts_magnitude 0.05;

:refers_to_material :D4_PURE;

:refers_to_property :SPEED_OF_SOUND.

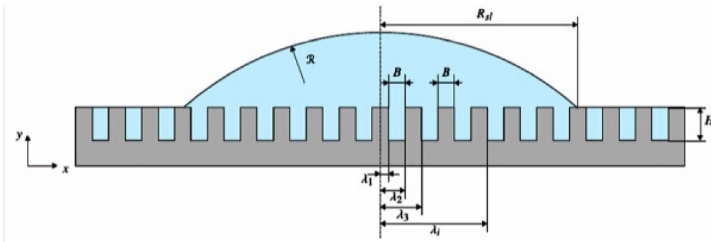
Anwendungsszenario: Benetzung und Kontaktwinkel

LJTS-Potential, Variation der dispersiven Fluid-Festkörper-Wechselwirkung ($\varepsilon_{fs} = \zeta\varepsilon$):



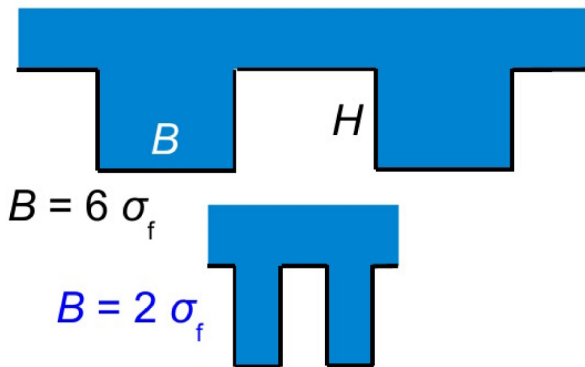
Korrelation: $\cos \theta$ proportional zu $\zeta - \zeta_0$ für $\zeta_0 = 0.52$ unabhängig von T .

Anwendungsszenario: Benetzung und Kontaktwinkel

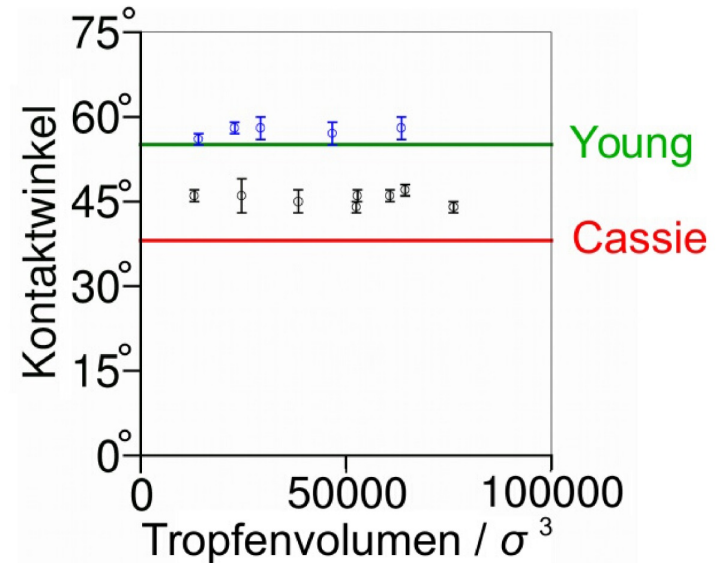


Wenzel-Rauheitsfaktor: $w = 1.78$ und 3.35

Strukturfreier Anteil: $\phi = 0.5$



Abweichung vom Kontaktwinkel auf planarer Oberfläche (Young-Kontaktwinkel):



Young-Kontaktwinkel: $\theta_0 = 55^\circ$

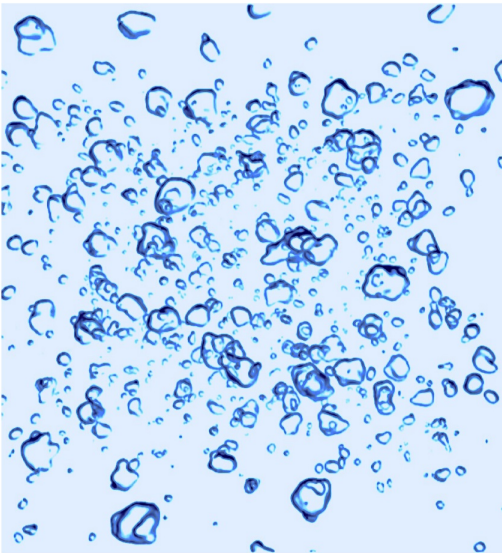
Wenzelmodell: $\theta = 0^\circ$

Cassiemodell: $\theta = 38^\circ$

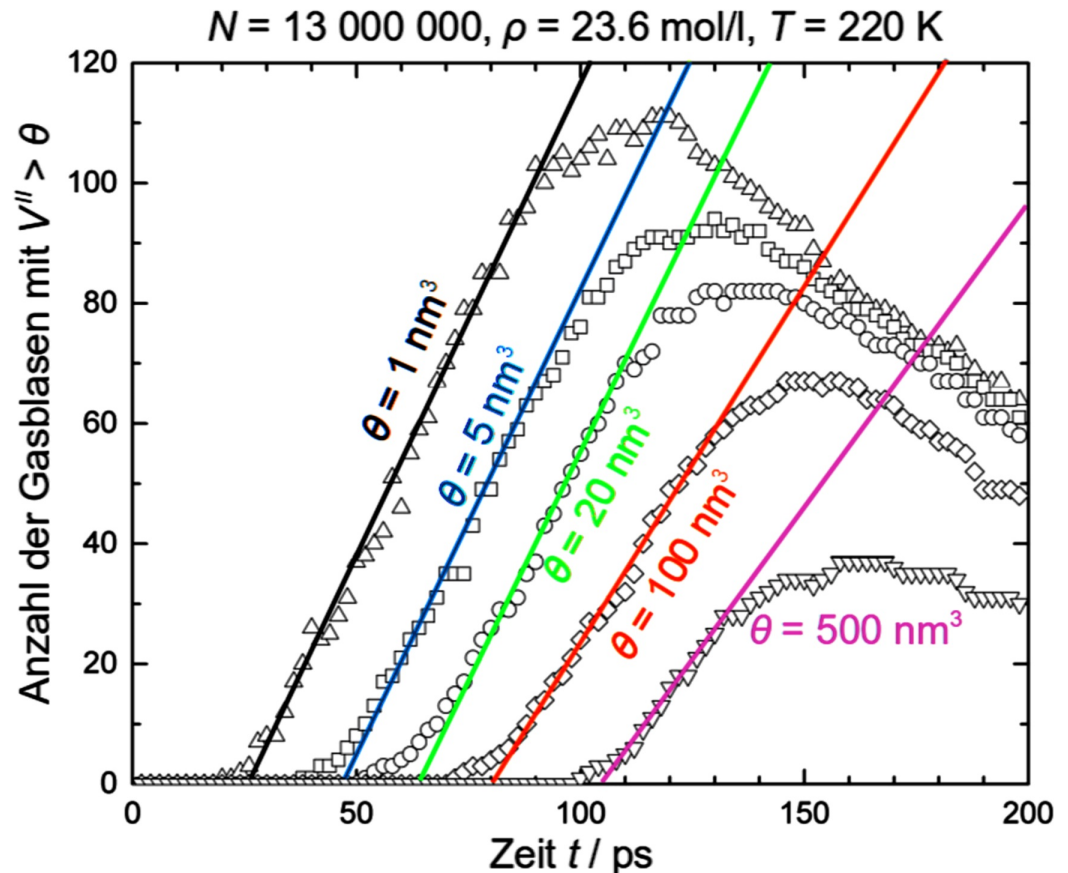
(S. Becker et al., *J. Phys. Chem. C* 121(23), 12669 – 12683, 2017.)

Anwendungsszenario: Homogene Nukleation

Gasblasenbildung in
metastabilem flüssigem CO_2



Nukleationsrate J aus Analyse der
Populationsstatistik^{1, 2}

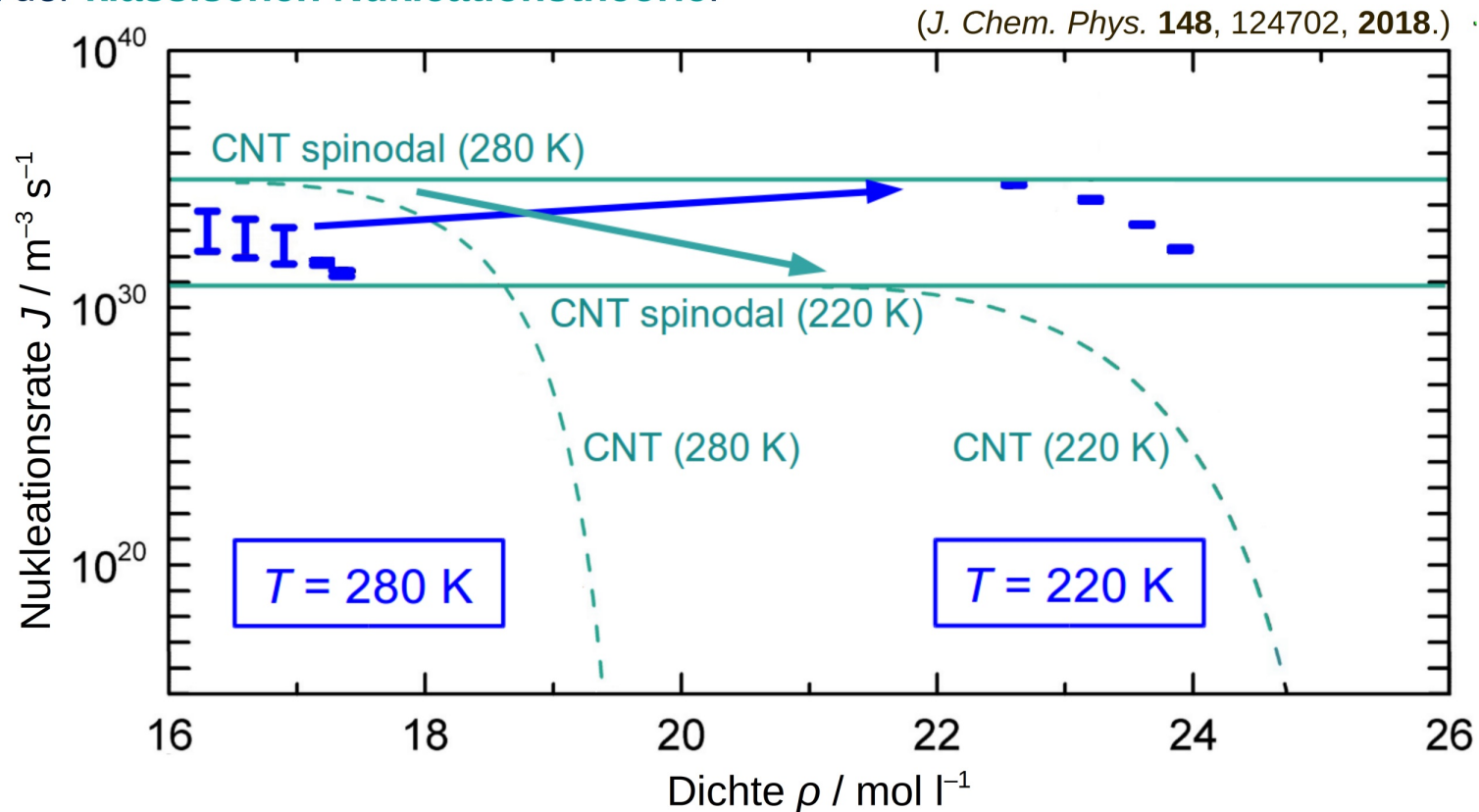


¹K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109**(19), 8463 – 8470, **1989**.

²K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **148**, 124702, **2018**.

Anwendungsszenario: Homogene Nukleation

Vergleich der Nukleationsraten aus der **MD-Simulation** mit der **klassischen Nukleationstheorie**:



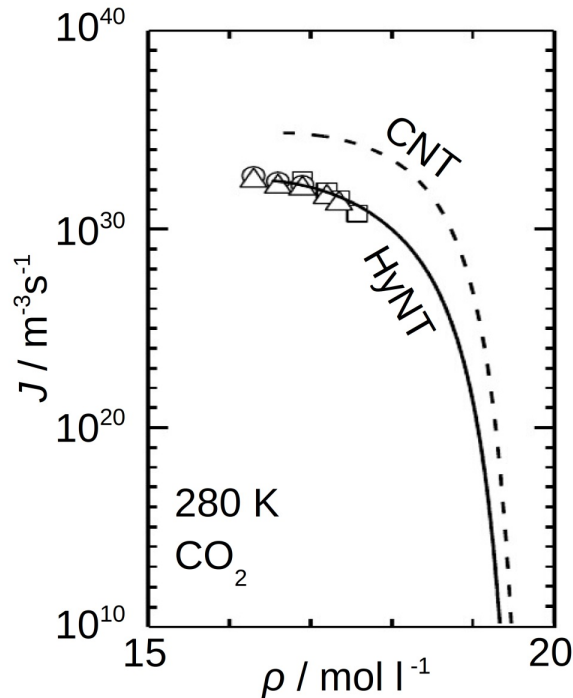
Grundannahme der klassischen Nukleationstheorie ist die **Kapillaritätsapproximation** (größenunabhängiger Wert der Oberflächenspannung).

Anwendungsszenario: Homogene Nukleation

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$

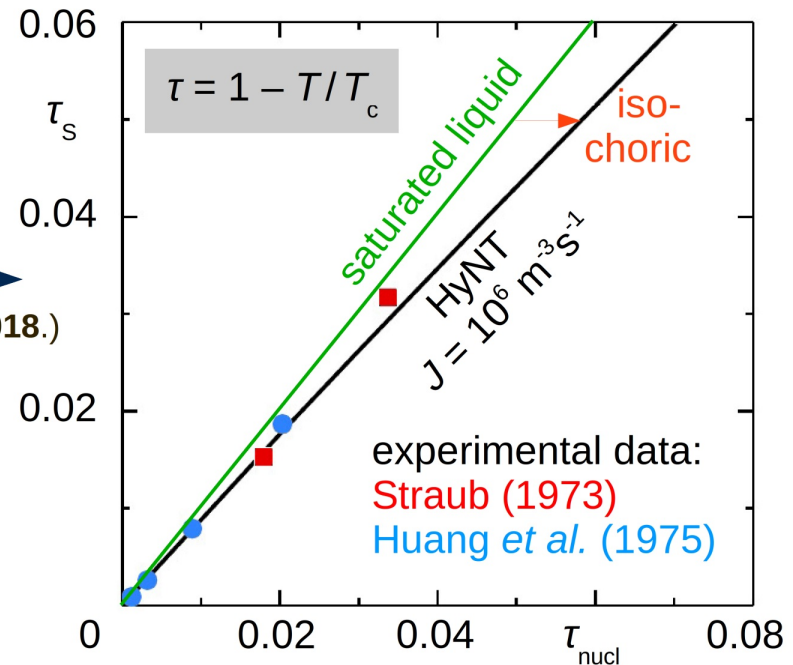
Thermodynamischer Faktor aus
Dichtegradiententheorie mit PC-SAFT

Kinetischer Faktor aus MD-Simulation



Extrapolation

(*J. Chem. Phys.* **148**, 124702, **2018**.)



Relevante eingeworbene Drittmittelprojekte

DFG – internationales Graduiertenkolleg
International Research Training Group 2057



Teilprojekt UKL3.5

2014 – 2018

**MD simulation of machining
with cutting liquids**

DFG – Sonderforschungsbereich 926
Bauteiloberflächen: Morphologie auf der Mikroskala



2013 – 2015

Teilprojekt A07

**adsorption on
structured surfaces**

2015 – 2019

Teilprojekt A01

**modelling of
component surfaces**

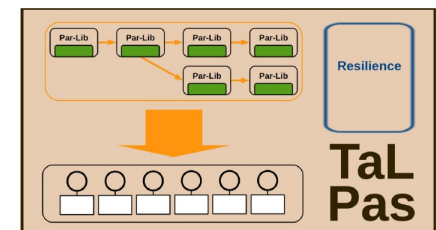
Bundesministerium für
Bildung und Forschung

2013 – 2016



**scalable MD
simulation**

2017 – 2019



**task-based parallelization
and autotuning in MD**

2011 – 2013

PARETO FM

Landesstiftung
Rheinland-Pfalz

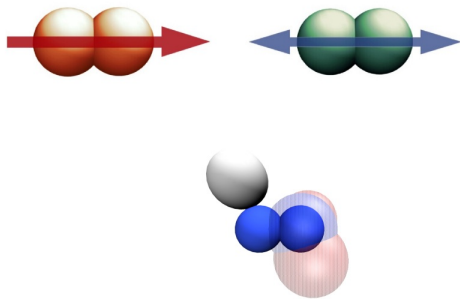
multicriteria optimization of molecular models

Paradigmenwechsel in der Materialmodellierung

Entwicklung molekularer Material- und Prozessmodelle als Expertentätigkeit

- Ein sehr begrenzter Personenkreis ist qualifiziert, Modelle zu designen;
- für ein Material wird (von einem Experten) ein einziges Modell vorgelegt;
- oft intransparente Vorgehensweise bei der Modellparametrierung.

Anwender finden Literaturmodelle als gegeben vor und müssen sowohl Modellierungsentscheidungen der Experten als auch die Modellqualität akzeptieren (passiv).



Molekulare Modelldatenbank

<http://molmod.boltzmann-zuse.de/>

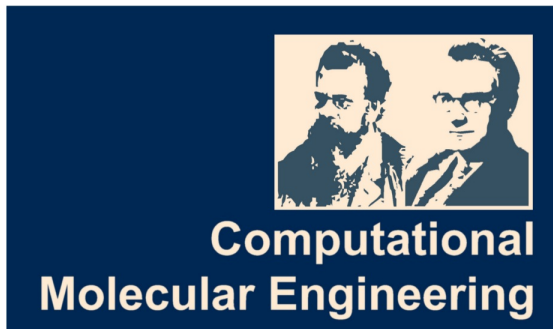


Paradigmenwechsel in der Materialmodellierung

Entwicklung molekularer Material- und Prozessmodelle als Expertentätigkeit

- Ein sehr begrenzter Personenkreis ist qualifiziert, Modelle zu designen;
- für ein Material wird (von einem Experten) ein einziges Modell vorgelegt;
- oft intransparente Vorgehensweise bei der Modellparametrierung.

Anwender finden Literaturmodelle als gegeben vor und müssen sowohl Modellierungsentscheidungen der Experten als auch die Modellqualität akzeptieren (passiv).



Material- und Prozessmodellierung als Technologie

- Charakterisierung der Eigenschaften einer Modellklasse;
- flexible Modellparametrierung durch multikriterielle Optimierung

Anwender treffen Modellierungsentscheidungen **aktiv**. So ist es möglich, Wissen über den Anwendungsfall einzubringen. Dieser Vorgang kann auch automatisiert werden.