

V международная научно-практическая молодежная школа
«Высокопроизводительные вычисления на GRID»

«Применение НРС в задачах моделирования
молекулярной динамики»

Владимир
Березовский

Архангельск, 2014

Содержание

- Немного о биопереработке
- Немного о постановке задачи
- Немного о моделировании
- Немного о НРС
- Немного о результатах

«Применение НРС в задачах моделирования молекулярной динамики»

Цель лекции – демонстрация роли и места суперкомпьютерных технологий в системе технологий объединяющих промышленность, науку, проектные и исследовательские разработки. В качестве демонстрации показывается применение НРС в решении инженерной задачи для развития технологии применения цеолитных мембран в эффективном производстве биотоплива.

Цеолиты – пористые кристаллические алюмосиликаты с хорошо определенной системой каналов между порами – широко используются в качестве адсорбентов в промышленных процессах разделения смесей, очистки и осушки реагентов и в других процессах, основанных на селективной адсорбции отдельных компонентов или на полном или частичном ситовом эффекте. Массоперенос газовых смесей в цеолитной мембране рассчитывается с помощью моделирования молекулярной динамики. Успешное решение задачи обусловлено использованием современных параллельных вычислительных систем.

В лекции рассматриваются вопросы эффективного использования массивно-параллельных вычислительных систем в задачах моделирования молекулярной динамики.

Инженерия

Область человеческой интеллектуальной деятельности (инжиниринговая деятельность), дисциплина, профессия, задачей которой является применение достижений науки, техники, использование законов и природных ресурсов для решения конкретных проблем, целей и задач человечества.

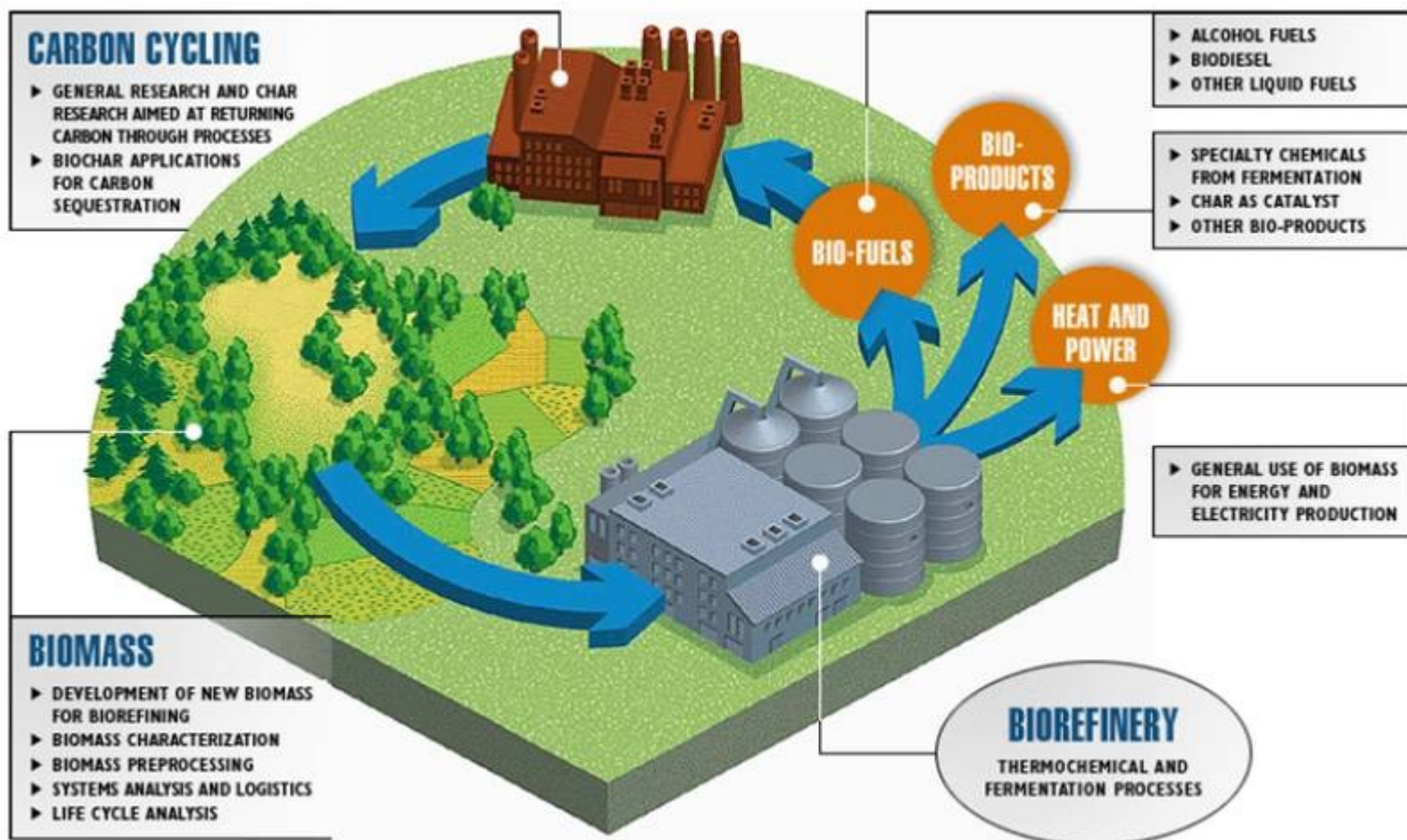
Американский Совет инженеров по профессиональному развитию (англ. American Engineers' Council for Professional Development (ECPD)) дал следующее определение термину «инженерия»:

« Творческое применение научных принципов для проектирования или разработки структур, машин, аппаратуры, производственных процессов, или работа по использованию их отдельно или в комбинации; конструирование или управление тем же самым с полным знанием их дизайна; предсказание их поведения под определёнными эксплуатационными режимами.»



Биопереработка

замкнутый цикл



В целлюлозной промышленности



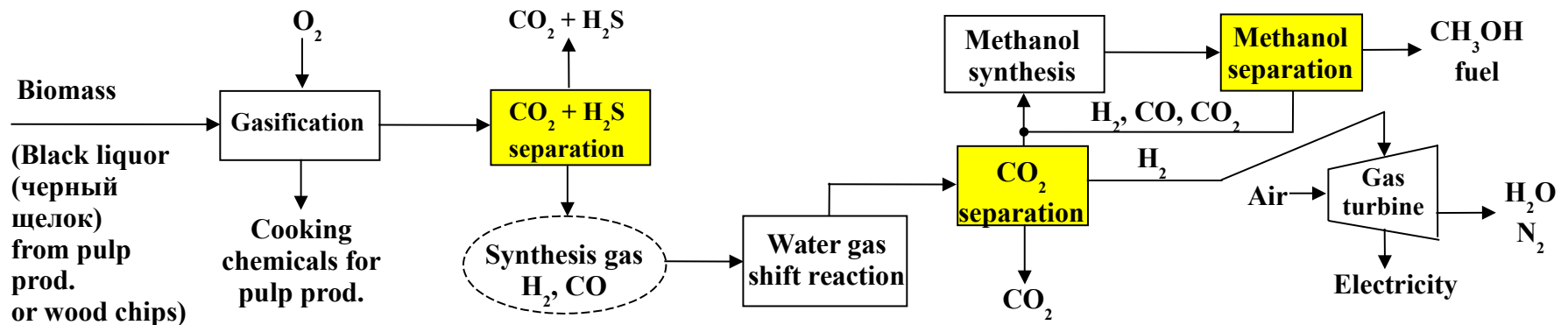
Пример:

Взято с <http://www.processum.se/>
Processum Biorefinery Initiative (P8)

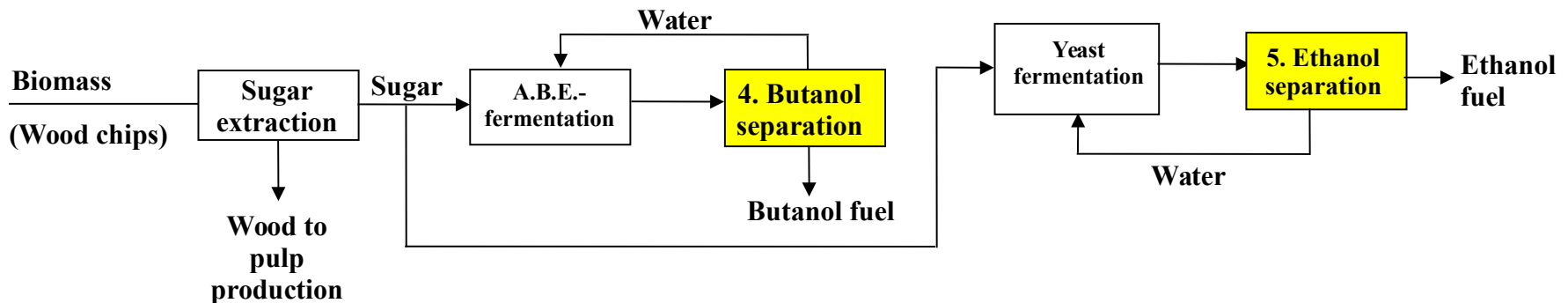


Технологический процесс

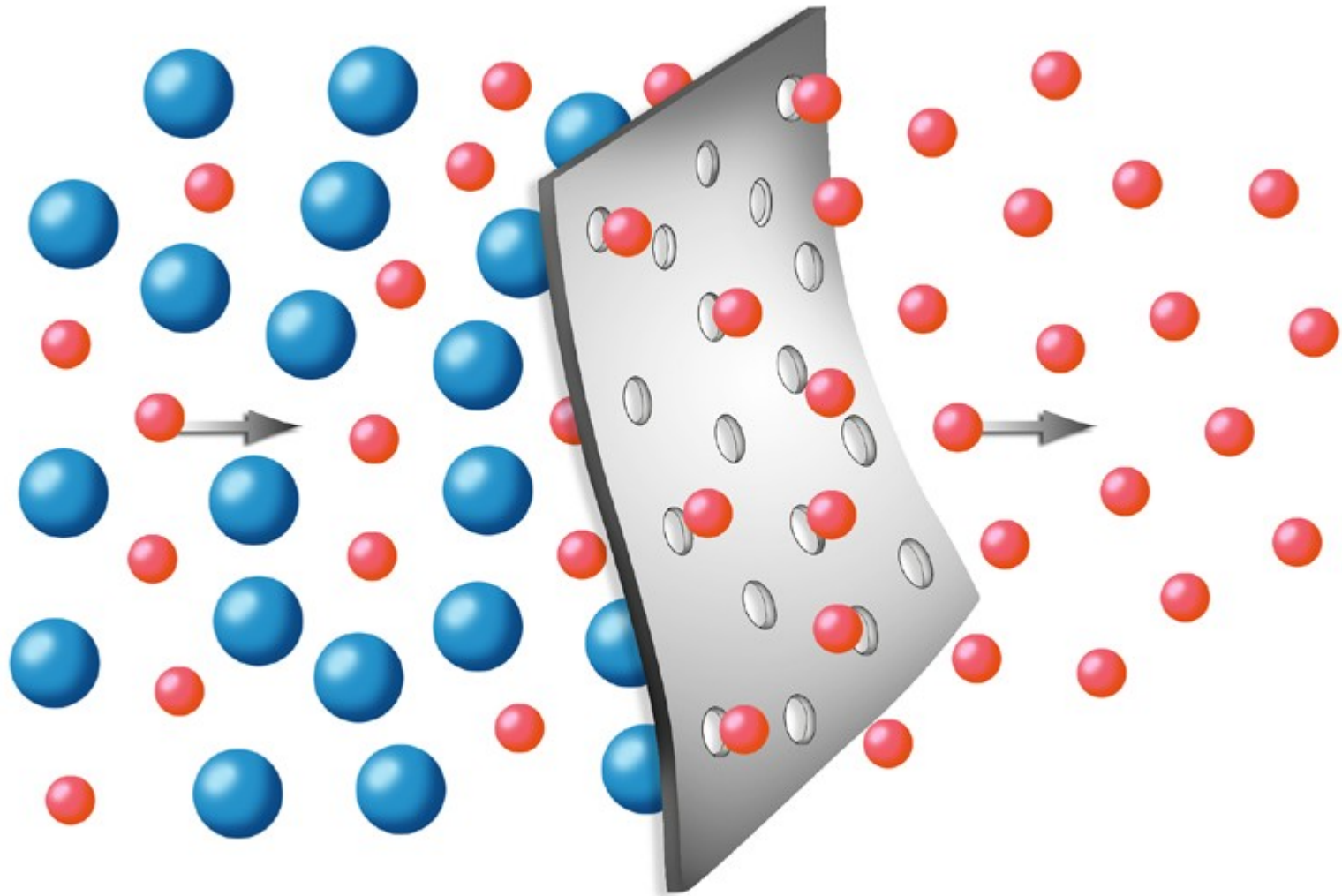
1. Получение газа



2. Ферментация

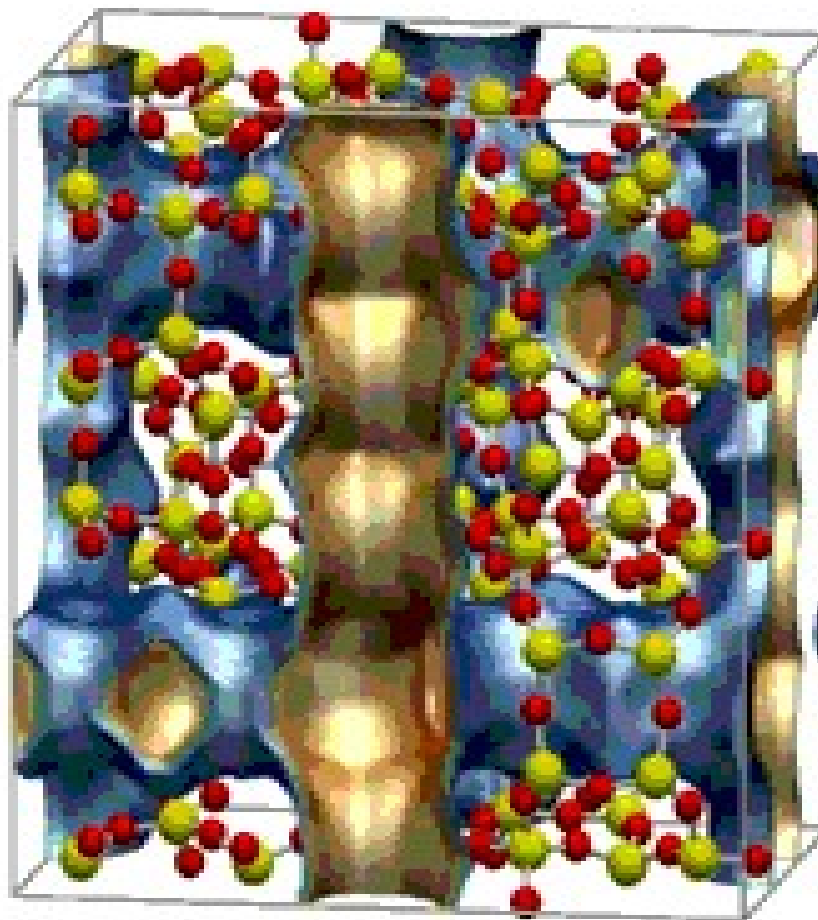
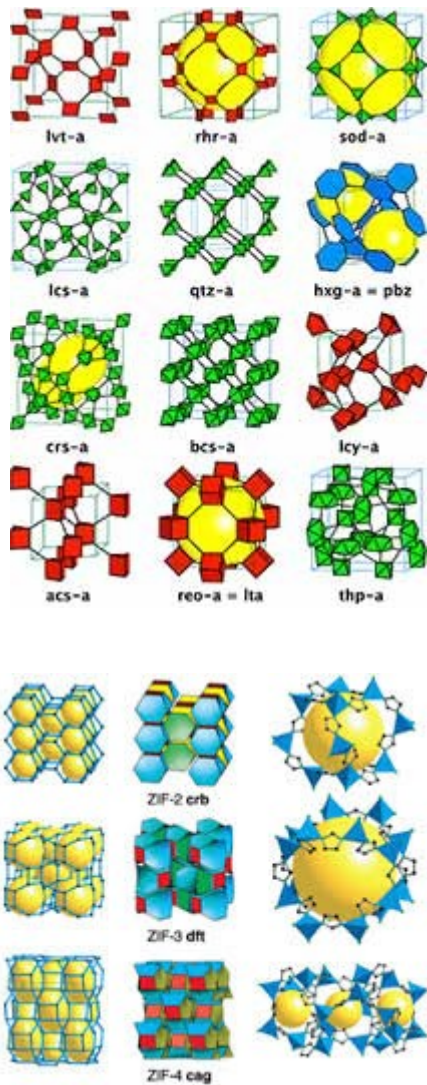


Ситовой эффект



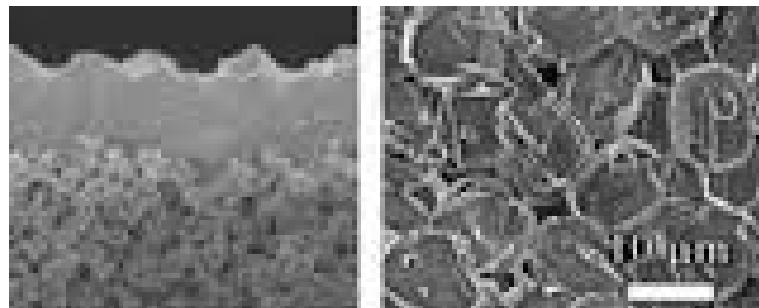
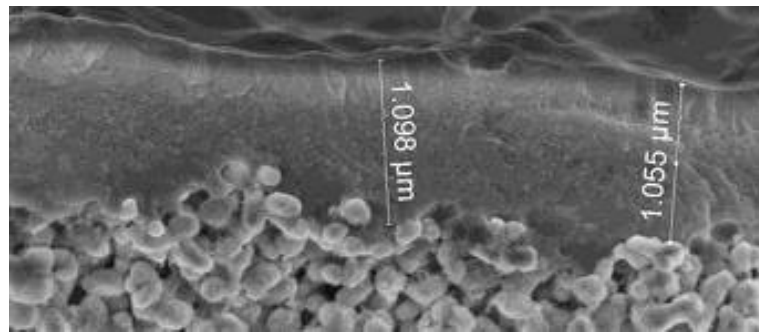
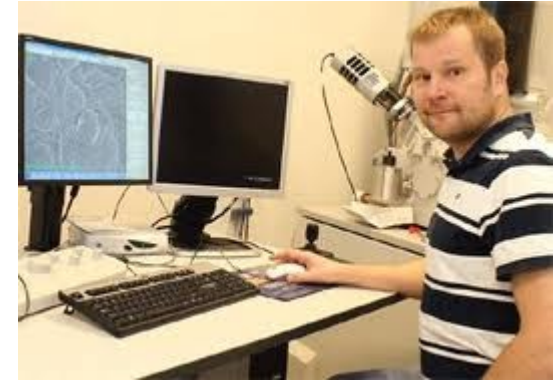
SiO₂

Цеолиты



MFI

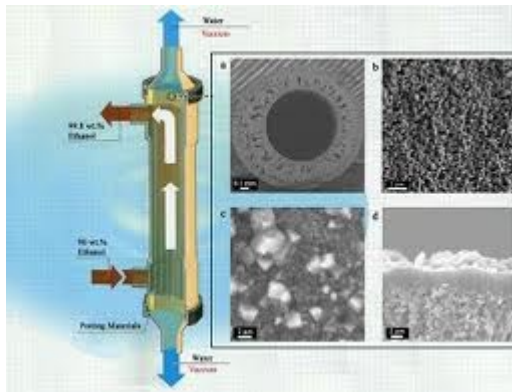
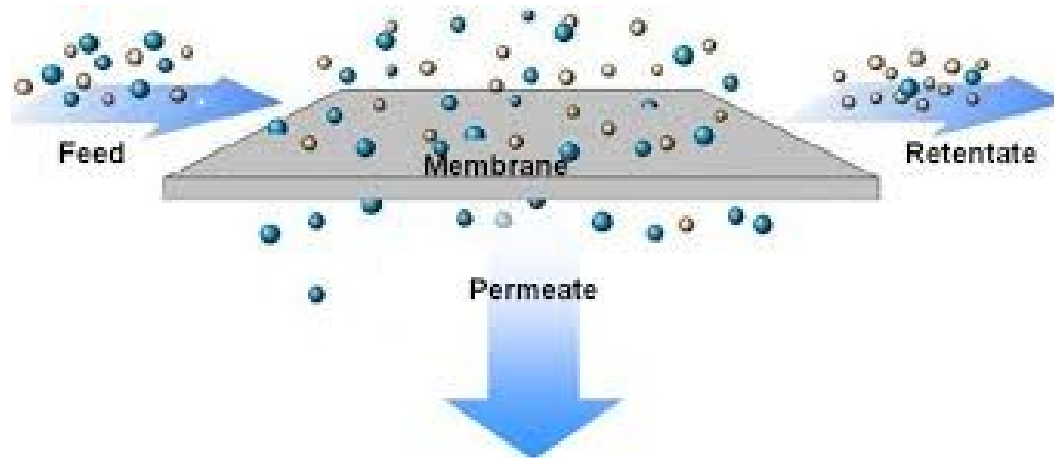
Цеолиты



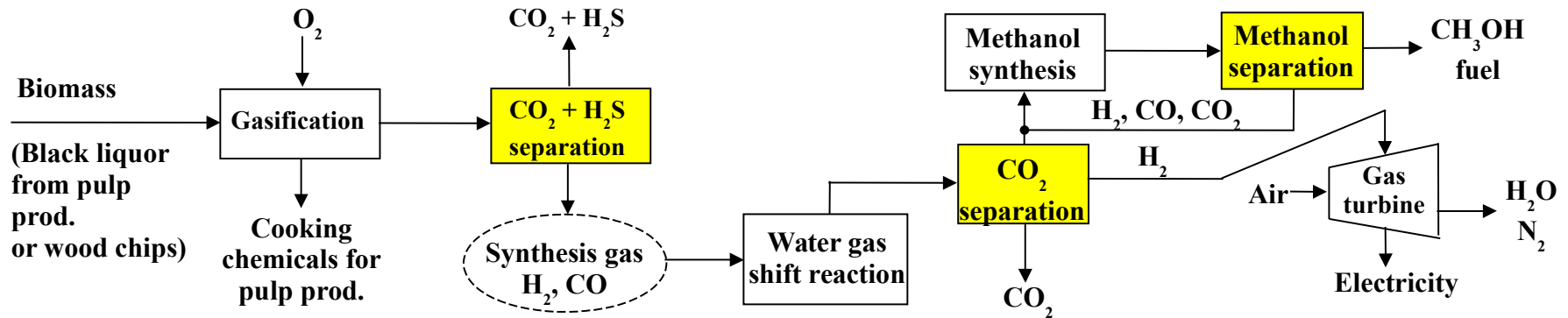
Разделение смесей

50/50

75/25



Технологический процесс



- Для выстраивания цепочки необходима модель каждого звена

- Построена аналитическая модель переноса в мембране.
- Для расчета линейных размеров мембранных труб необходимы микроскопические характеристики диффузии

- Литература
- Эксперимент
- Моделирование

$$J_{\text{Kn},i} = -\frac{1}{RT} D_{\text{Kn},i}^{\text{eff}} \nabla P_i$$

$$\frac{D_m}{D_0} = \frac{1}{2} \left\{ A + \left[A^2 + \frac{4f}{((z/2)-1)} \right]^{1/2} \right\},$$



Метод Монте-Карло



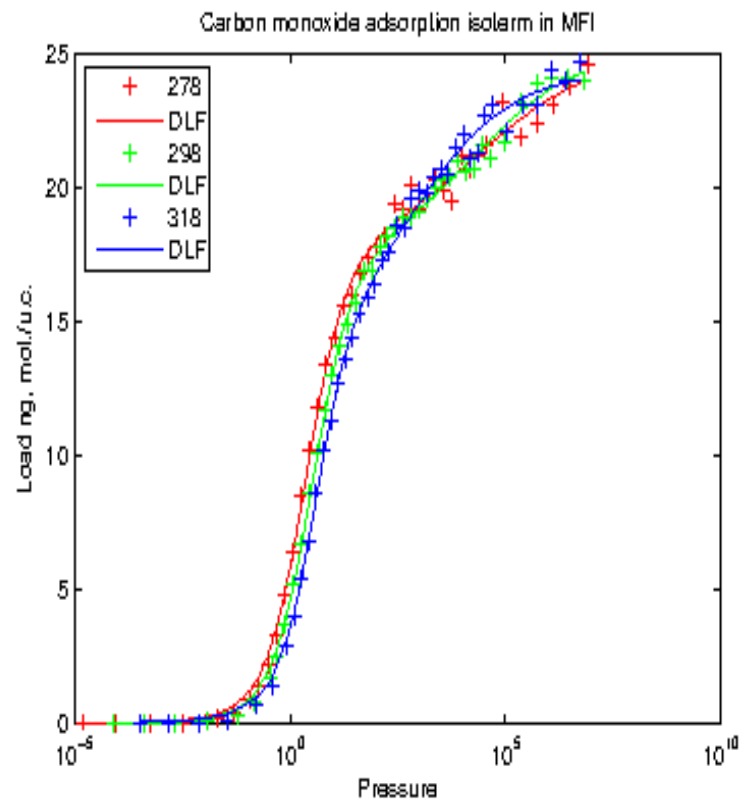
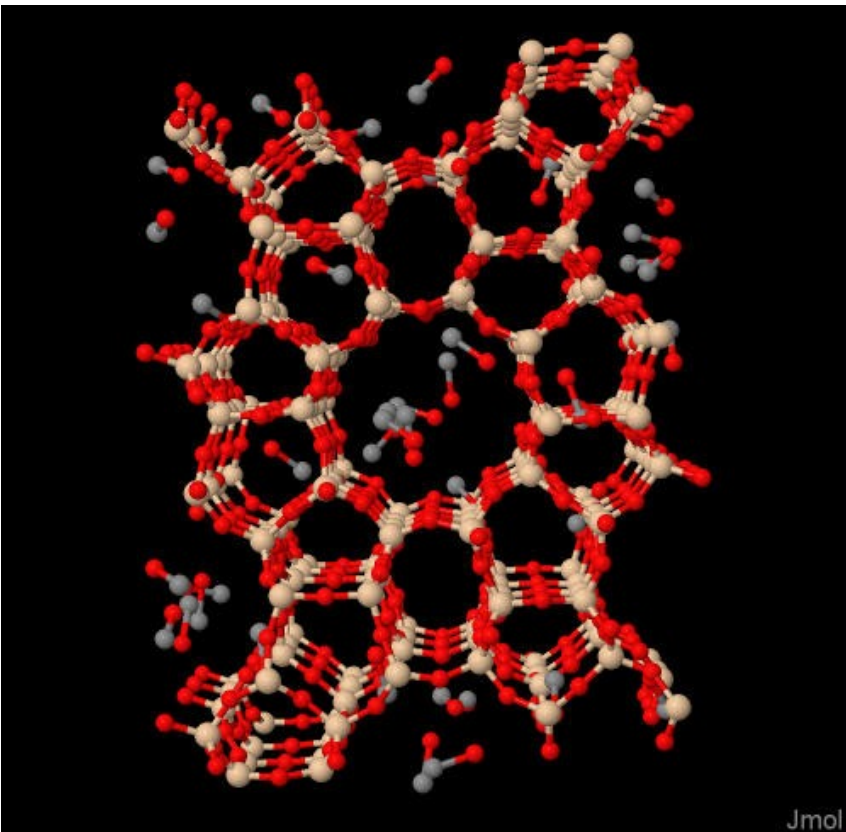
- Случайным образом переместим частицу в системе или разместим новую
 - Если энергия системы уменьшилась, принимаем новое состояние
 - Если энергия системы увеличилась, принимаем новое состояние с вероятностью зависящей от температуры $\sim e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$
 - Требуется проведение большого числа попыток
 - ~ 1000000



Метод Монте-Карло



Метод Монте-Карло и изотерма адсорбции



Молекулярная динамика

- Имитация движения частиц на основе уравнений движения Ньютона

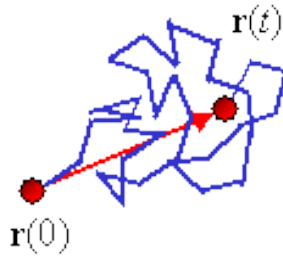


Молекулярная динамика

- Инициализация
- Достижение равновесия
 - ~ 100000 шагов, зависит от размера системы
- Накопление статистики для расчета интересующих характеристик
 - > 1000000 шагов, зависит от размера системы и статистических особенностей интересующих характеристик

MD simulation

Self-Diffusivity D_{self}



$$D_{self} = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \langle |\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)|^2 \rangle$$

Einstein, 1905

Transport Diffusivity D_t

$$J = D_t \nabla c$$

flux, mol m⁻² s⁻¹

Fick, 1855

concentration, mol m⁻³

Corrected Diffusivity D_o

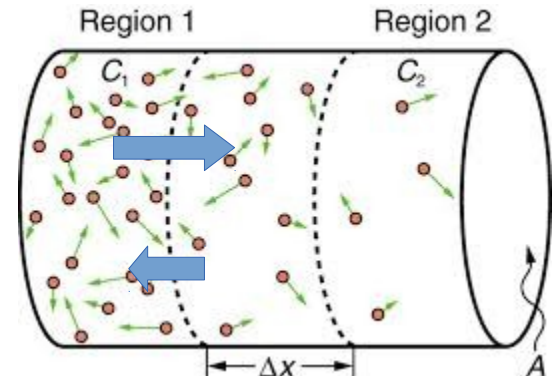
$$D_t = D_o \frac{\partial \ln(f)}{\partial \ln(c)} \Big|_T$$

fugacity

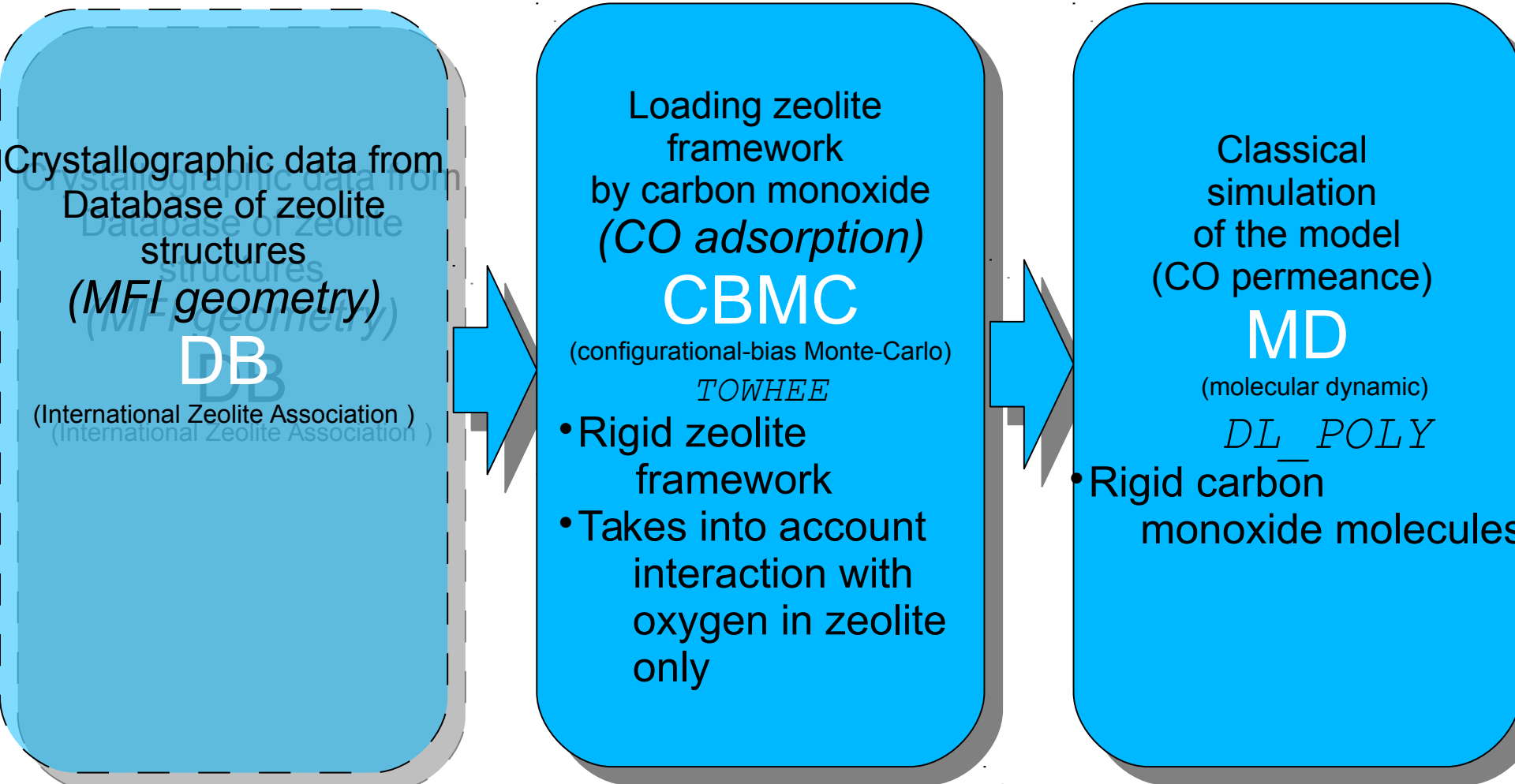
L.S.Darken, Trans. AIME 1948, 174, 184

$$D_o = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \frac{1}{\Delta t} \left\langle \left(\sum_{i=1}^n (\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)) \right)^2 \right\rangle$$

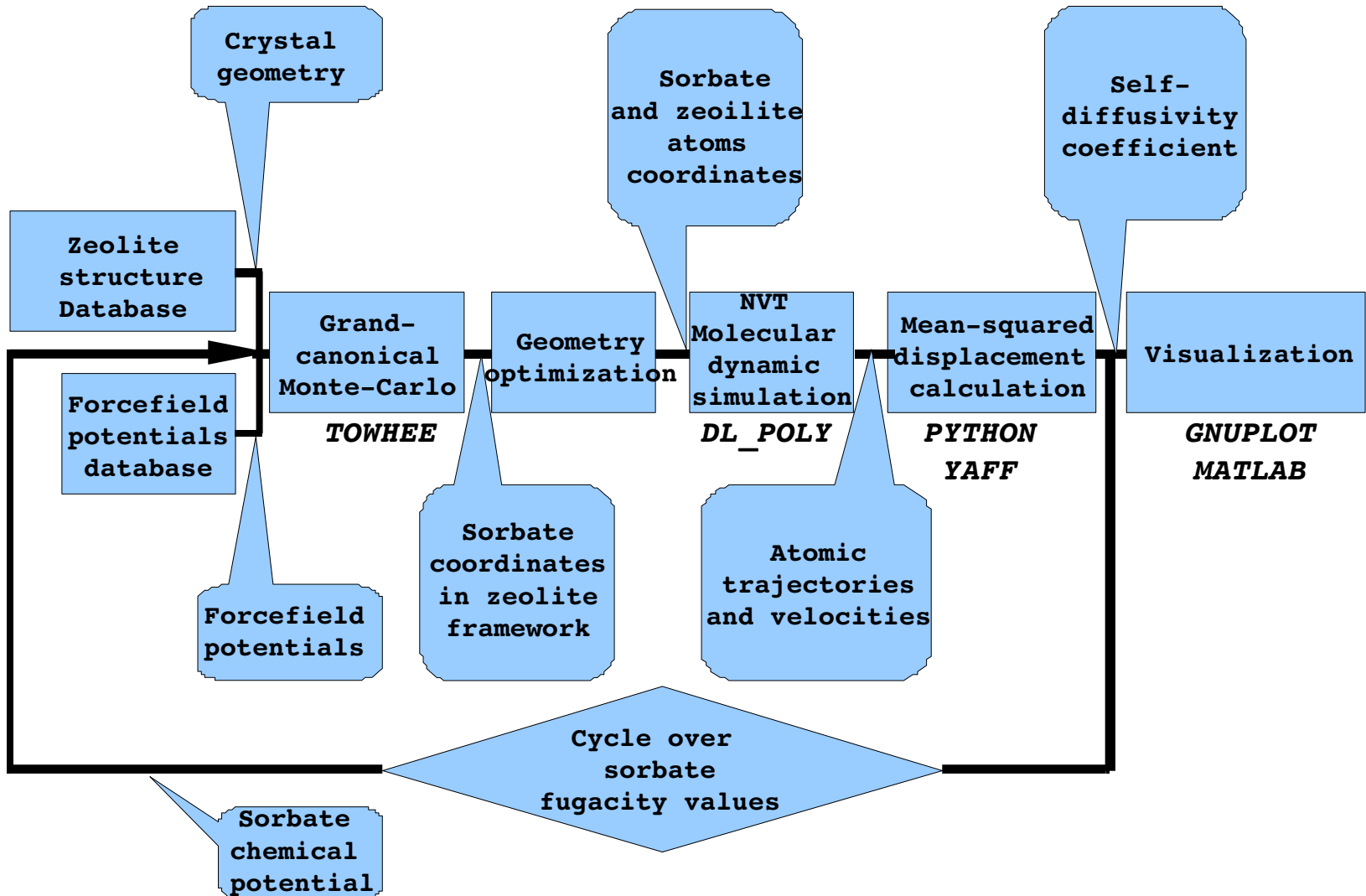
$$\lim_{c \rightarrow 0} D_{self}(c) = \lim_{c \rightarrow 0} D_t(c) = \lim_{c \rightarrow 0} D_o(c)$$



Method



Studying of the diffusivity of carbone monoxide in Zeolite (MFI). Computational workflow



CBMC

MFI with carbon monoxide

System:

MFI, 1x1x2 u.c.

Different loading of carbon monoxide,

Frozen MFI atom positions

FF parameters:

A, (kJ*mol⁻¹) rho, (Å)

Si-Si 0 0.30017

Si-O 149643.89 0.30017

O-O 0 0.30017

Buckingham potential parameters for Van der Waals interaction

(U=Aexp(-r/rho))

A, (kJ*mol⁻¹) B, (kJ*mol⁻¹)

C-O 1.335E6 1807.0

12-6 potential parameters for Van der Waals interaction

(U= A/r**12 - B/r**6)

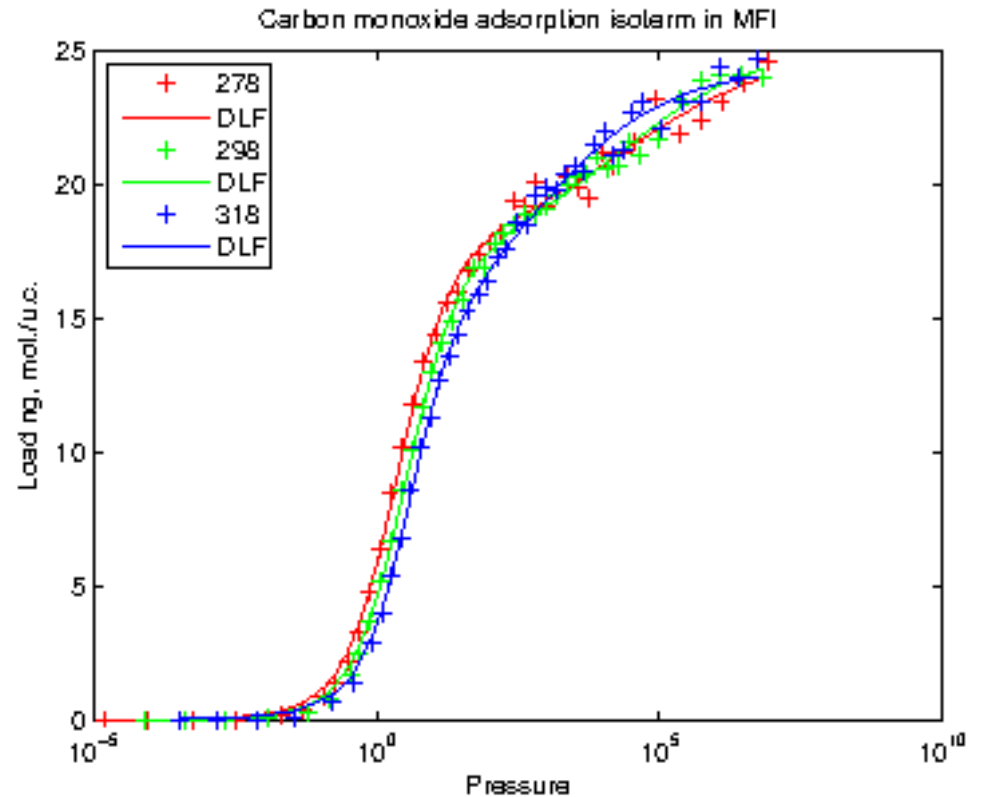
k, (kJ*mol⁻¹) theta₀(°) pho₁(Å) pho₂(Å)

O-Si-O 17.7504 109.4666667 0.32769 0.32769

Screened harmonic three-body potential parameters

(U= k/2*(theta-theta₀)**2*exp(-(r_{ij}/pho₁+r_{jk}/pho₂)))

Cutoff distance: 6.5Å



Simulation:

T=278, 298, 318K

Trial number=1000000

Мой компьютер тратит 6 часов для расчета одной точки

MD

MFI with carbon monoxide

System:

MFI, 1x1x2 u.c.(576 at.);
rigid carbon monoxide,
{1-25} mol./u.c.;

FF parameters:

	A, (kJ*mol-1)	rho, (Å)
Si – Si	0	0.30017
Si – O	149643.89	0.30017
O – O	0	0.30017

Buckingham potential parameters for Van der Waals interaction
($U=A\exp(-r/\rho)$)

	A, (kJ*mol-1)	B, (kJ*mol-1)
C – O	1.335E6	1807.0

12-6 potential parameters for Van der Waals interaction
($U= A/r^{12} - B/r^6$)

	k, (kJ*mol-1)	theta0,(°)	pho1, (Å)	pho2, (Å)
O-Si-O	17.7504	109.4666667	0.32769	0.32769

Screened harmonic three-body potential parameters
($U= k/2*(\theta-\theta_0)^2*\exp(-(|r_{ij}/\phi_1+r_{jk}/\phi_2|))$)

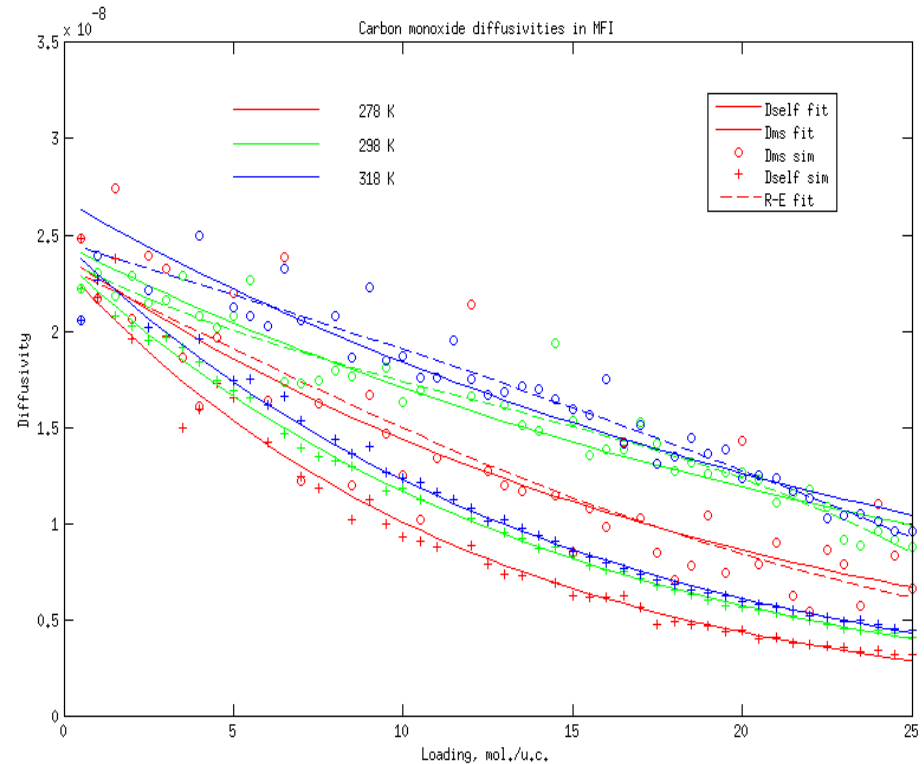
Cutoff distance: 6.5Å

Dynamics:

NVT(Nose-Hoover),

T=278,298,323K

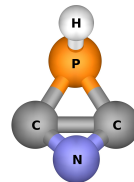
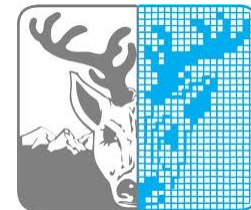
Time step = 1fs, Duration = 2ns



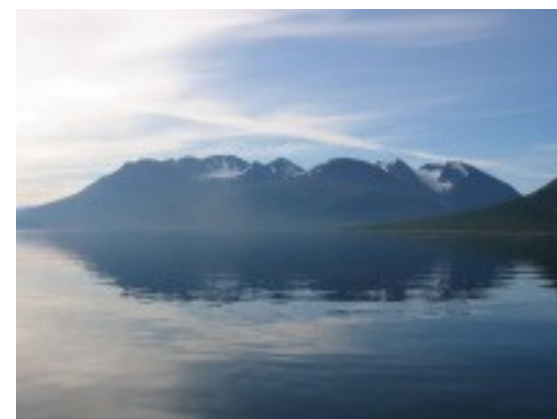
Мой компьютер тратит 2 дня
для расчета одной точки



HPC2N



AKKA



ABISKO

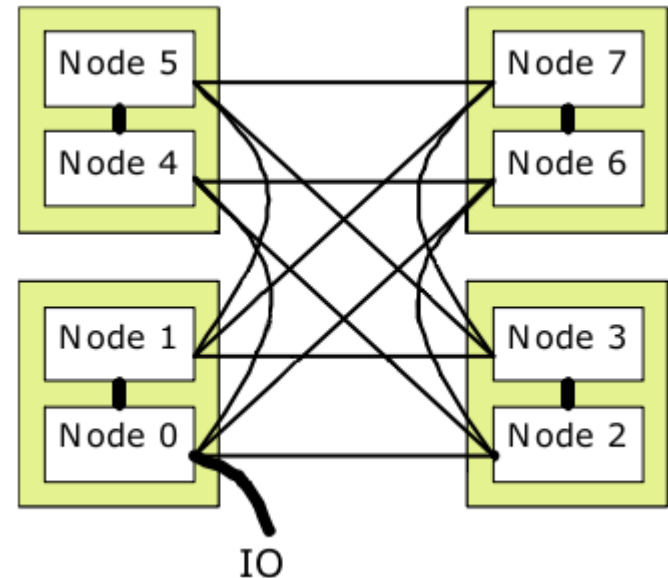
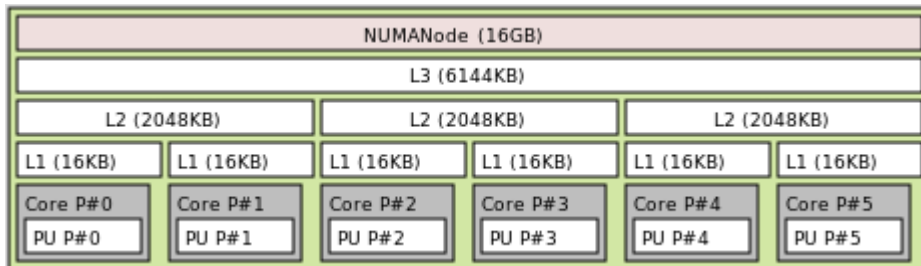


ABISKO

Узлы/ядра	322/15456 (10 'fat', 312 'thin')
CPU	Каждый узел имеет 48 ядер: 4 AMD Opteron 6238 (Interlagos) 12 core 2.6 GHz
Память	10 'fat' with 512 GB RAM/node, 312 'thin' with 128 GB RAM/node)
Диск	7200 rpm hotswap SATA disks. 1 TB /'fat' node, 500 GB /'thin' node
Коммутация	Mellanox 4X QSFP 40 Gb/s InfiniBand
Пиковая производительность	160.74 TFlops
HP Linpack	131.9 TFlops (82.05% efficiency)
Запущен	Весна 2012
Назван в честь	Национальный парк Abisko, север Швеции

ABISKO

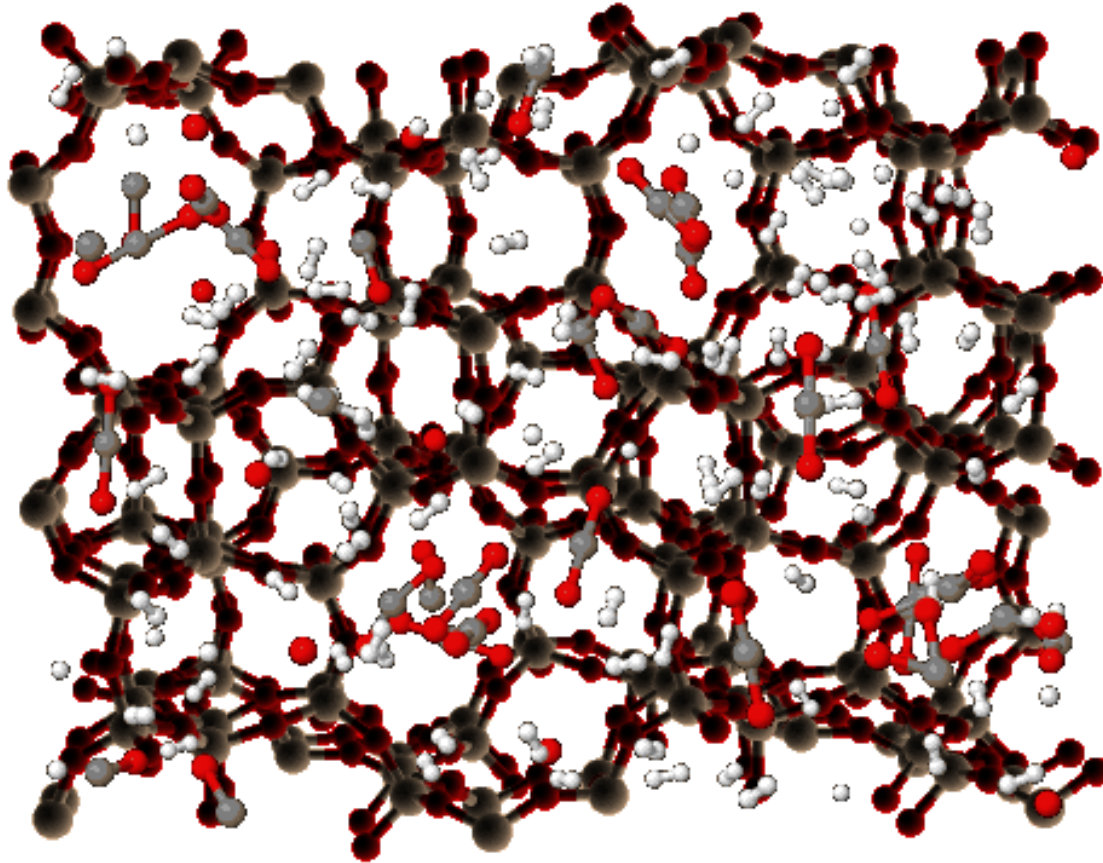
- Вычислительные узлы Abisko - Non-Uniform Memory Access (NUMA) компьютер. Имея физически 4 процессорных сокета с 12 ядрами каждый, архитектурно узел представлен 8-ми NUMA узлами с 6-ю ядрами каждый. Каждый NUMA узел содержит 2 ядра разделяющих L2 кэш и FPU. L3 кэш разделен между всеми вычислительными модулями NUMA узла.
- NUMA узлы связаны высокоскоростным матричным коммутатором (crossbar switch) и HyperTransport 3.0 каналами. Пропускная способность между 2-ми NUMA узлами находящимися на одном сокете — 12GB/s, и 6GB/s для узлов на разных сокетах



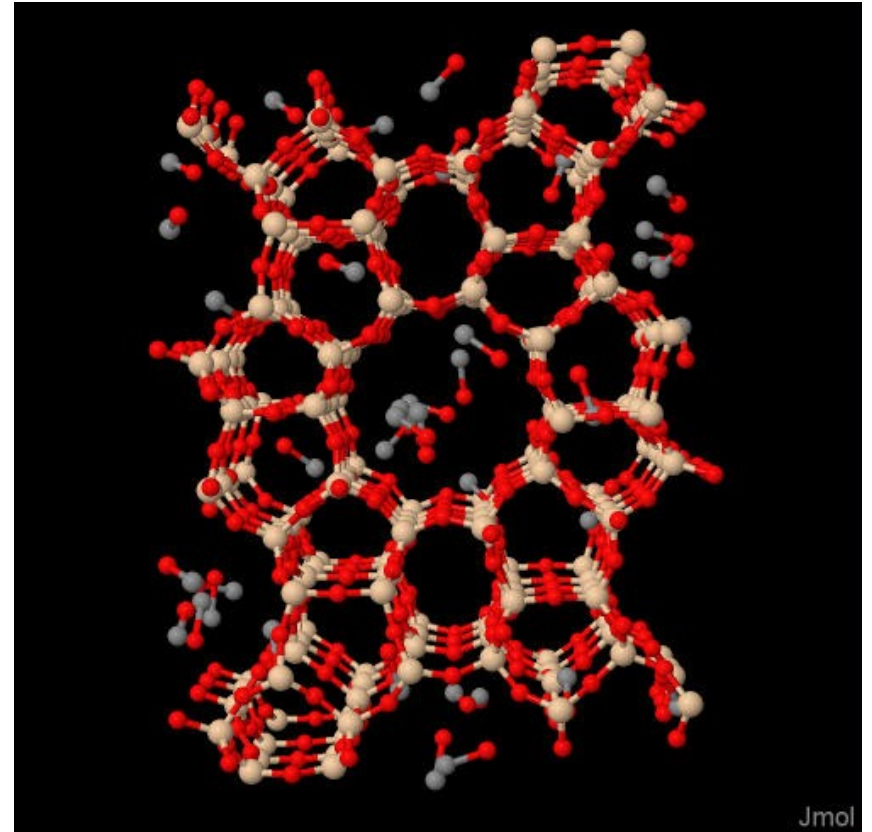
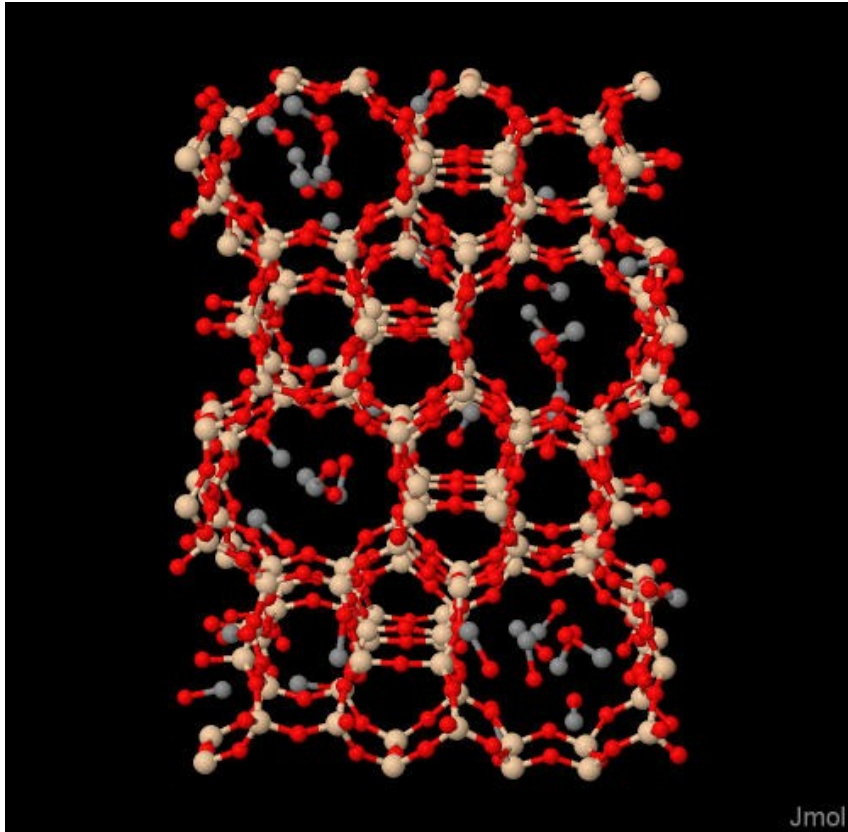
Параллелизм задач

- Монте-Карло
 - Task-farming parallelism
 - 216 симуляций на 1 узле/48 ядер
 - 6 часов
- Молекулярная динамика
 - Massively parallel computing
 - Distributed memory
 - 150 симуляций, каждая на 6 ядрах,
 - 20 часов каждая
- Итого: **18288** процессорных часов
 - ~ 50 лет

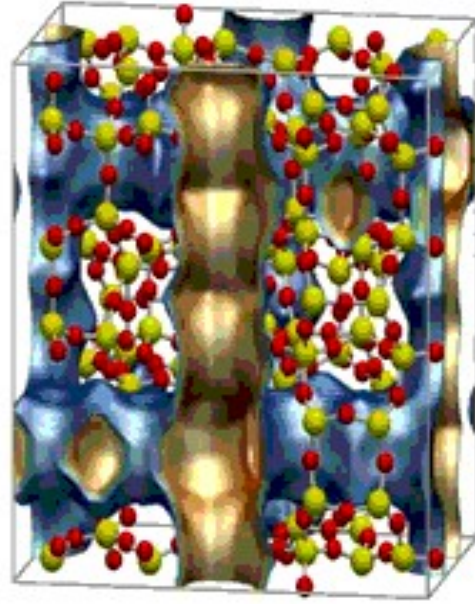
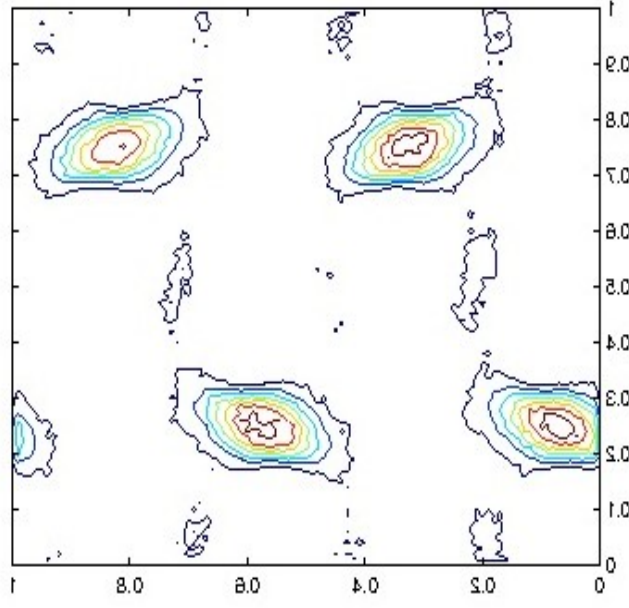
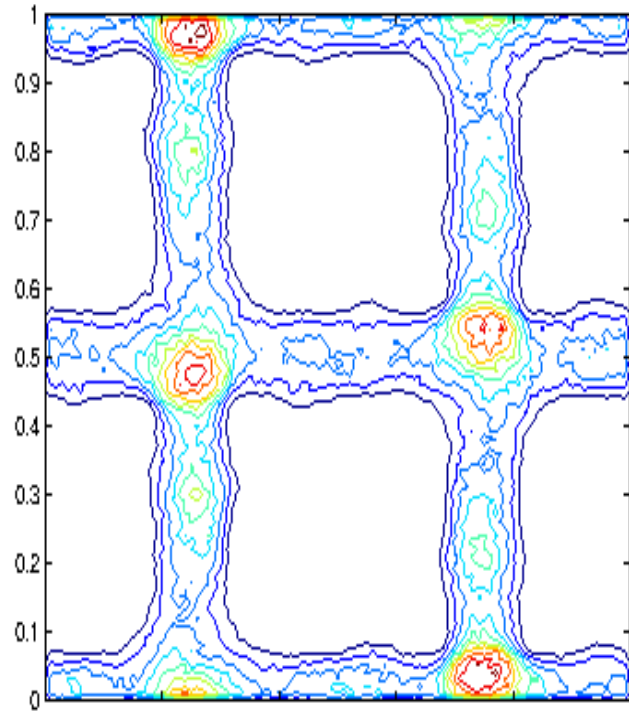
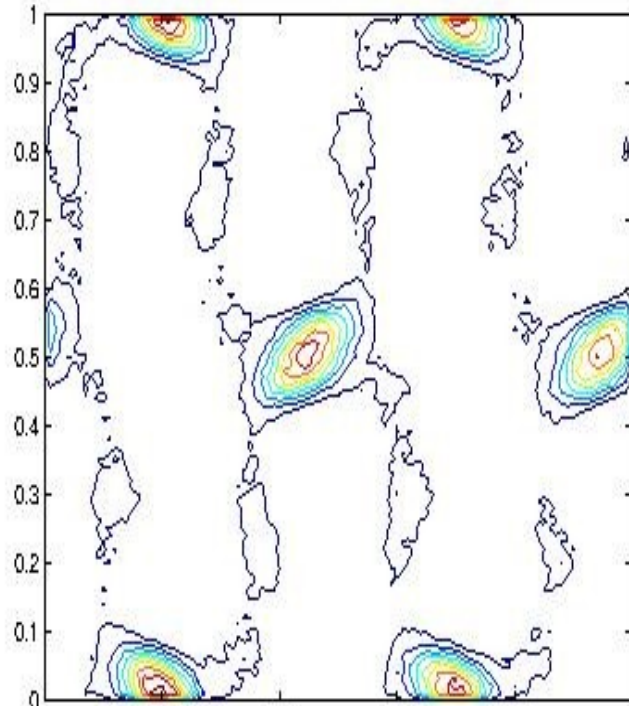
Carbon dioxide and hydrogen adsorption sites



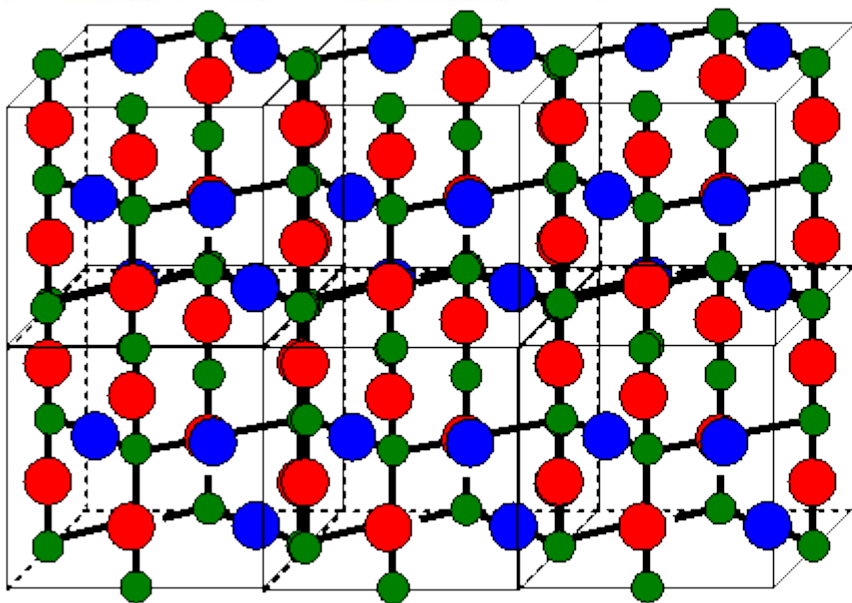
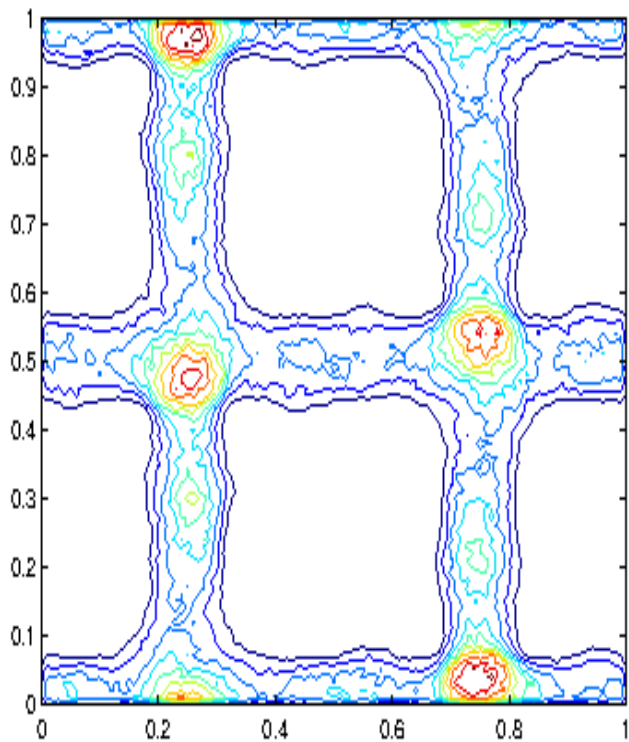
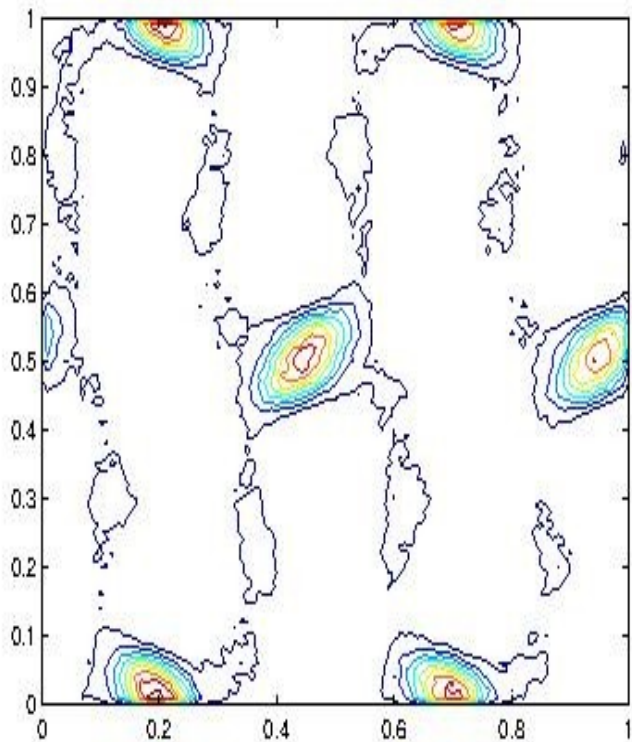
Carbon monoxide adsorption sites



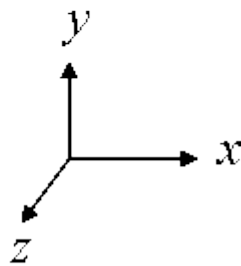
Carbon monoxide adsorption sites



Carbon monoxide adsorption sites

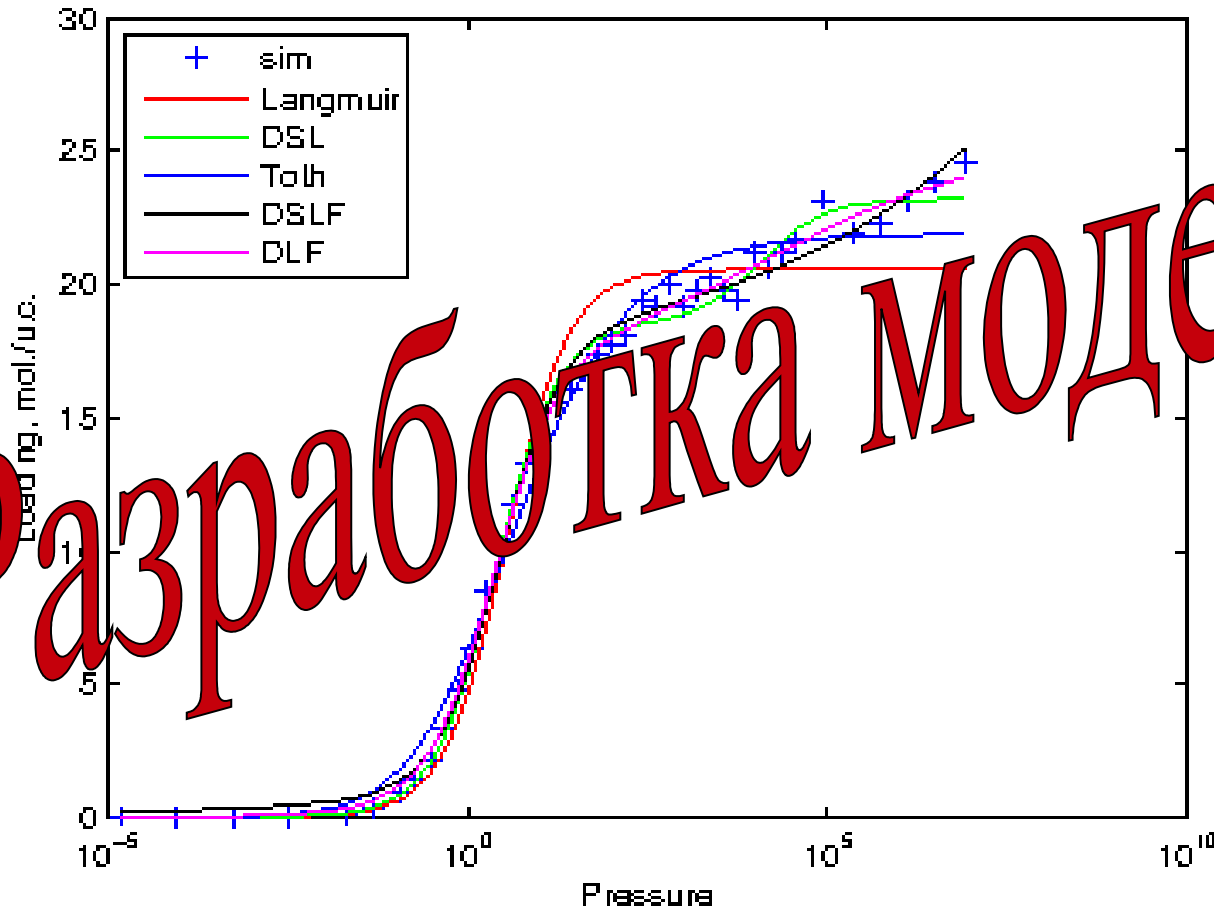


- straight channel
- zig-zag channel
- intersection



Fitting to different empirical adsorption models

Carbon monoxide adsorption isotherm in MFI



Langmuir

$$N = N_m \frac{bP}{(1+bP)}$$

Toth

$$N = N_m \frac{bP}{(1+(bP)^t)^{1/t}}$$

DSL

$$N = N_{m_1} \frac{b_1 P}{(1+b_1 P)} + N_{m_2} \frac{b_2 P}{(1+b_2 P)}$$

DSLF

$$N = N_m \frac{bP}{(1+bP)} + \alpha_F P^{C_F}$$

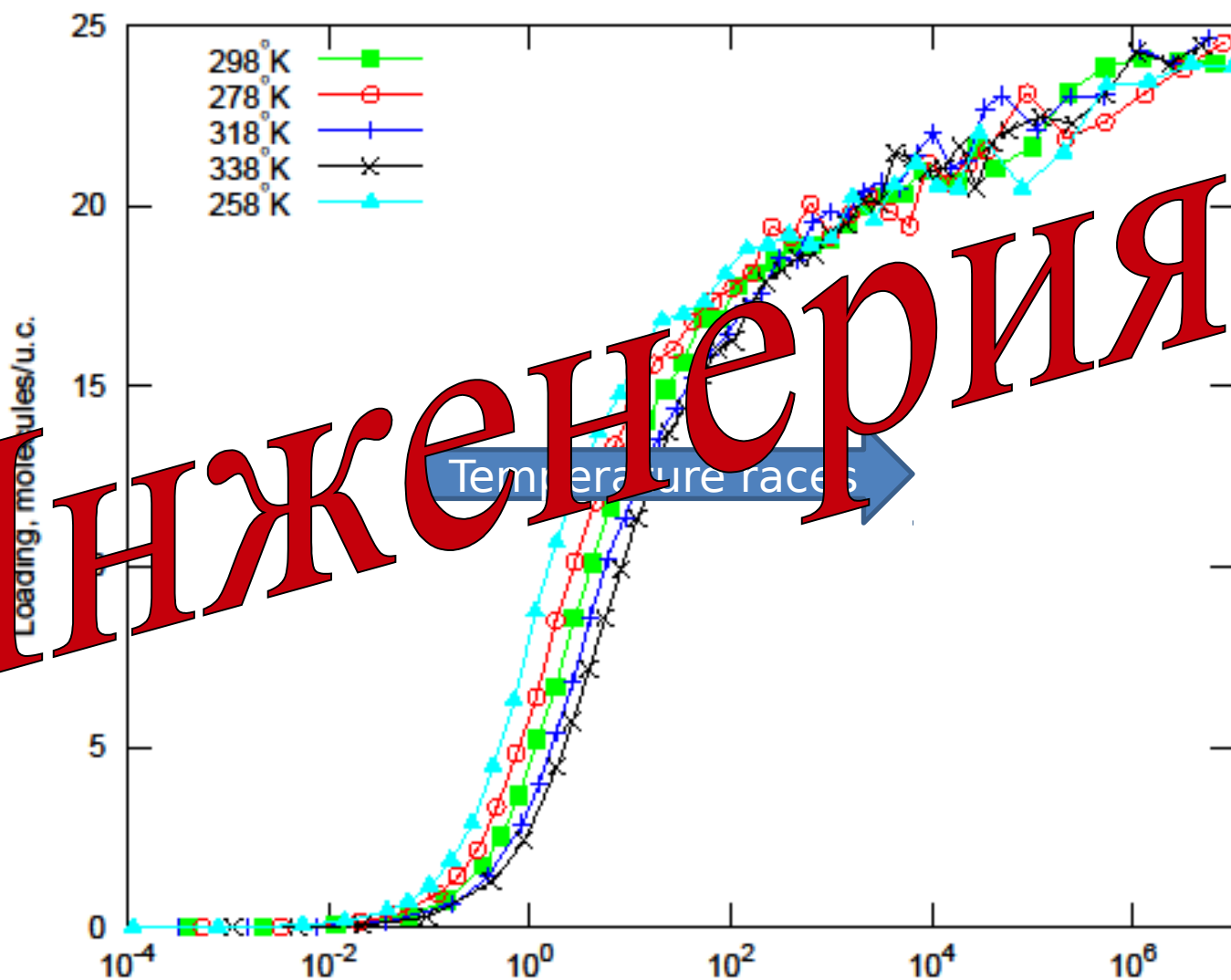
DLF

$$N = N_{m_1} \frac{b_1 P^{c_1}}{(1+b_1 P^{c_1})} + N_{m_2} \frac{b_2 P^{c_2}}{(1+b_2 P^{c_2})}$$

Разработка модели

Adsorption isotherm

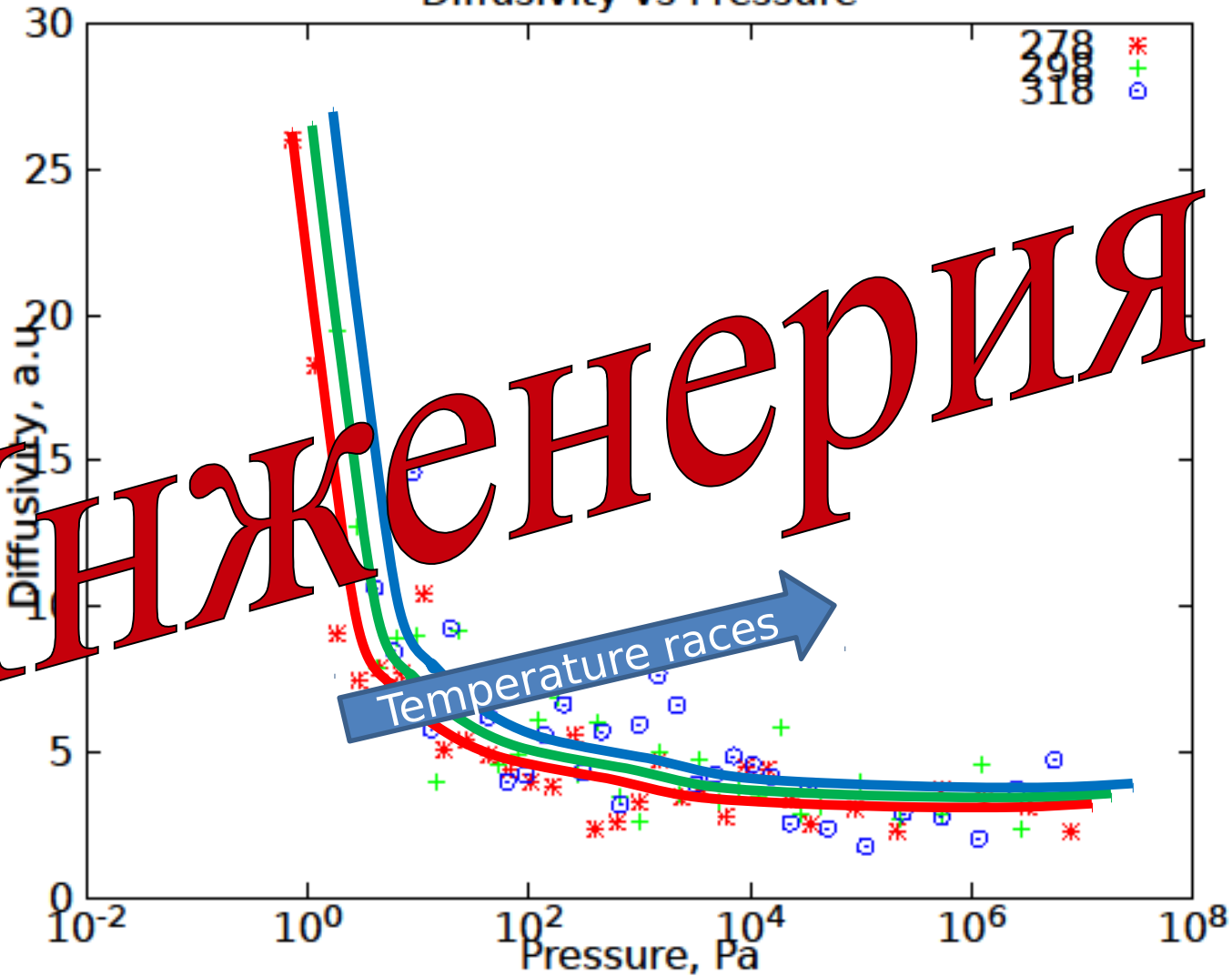
Adsorption isotherm, CO in MFI



Инженерия

Self-diffusivity of CO in MFI

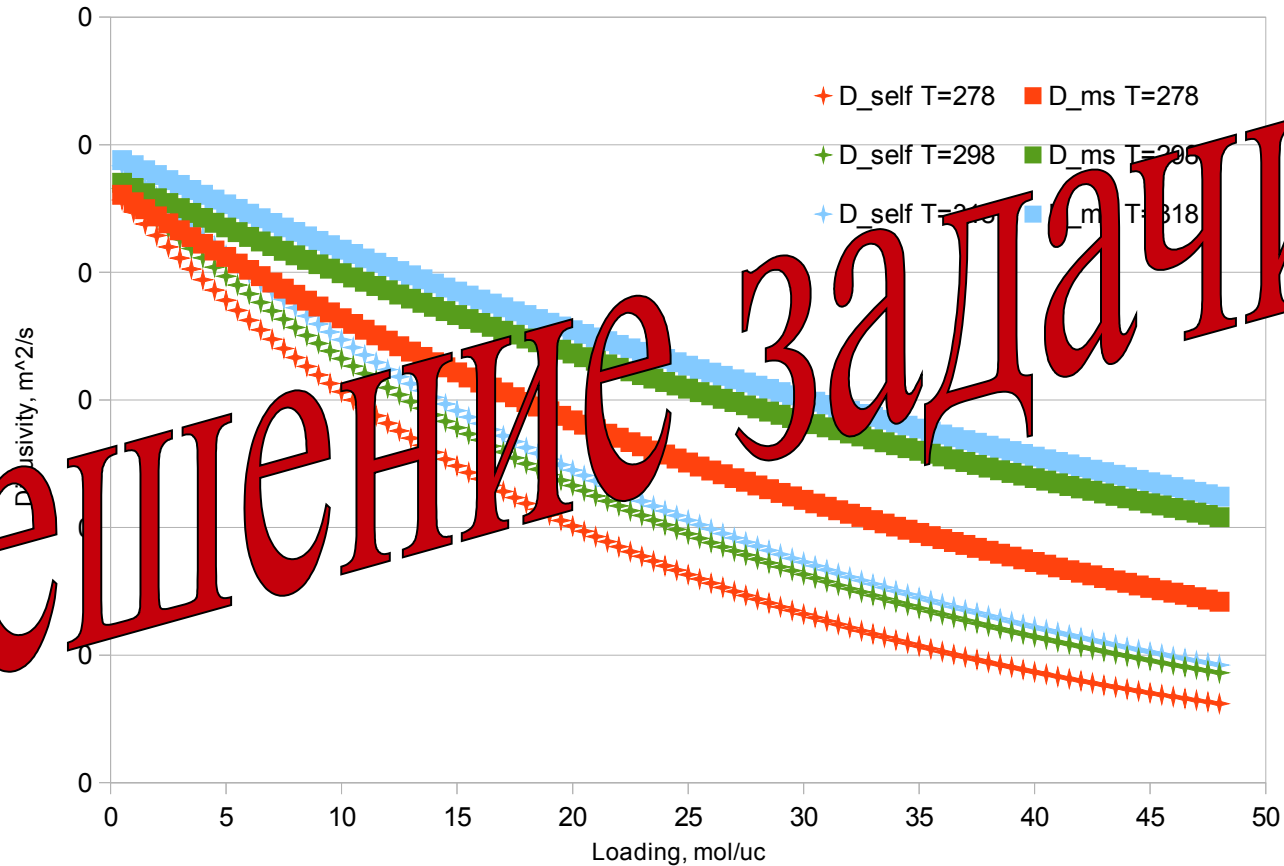
Diffusivity vs Pressure



Инженерия

Calculated diffusivities

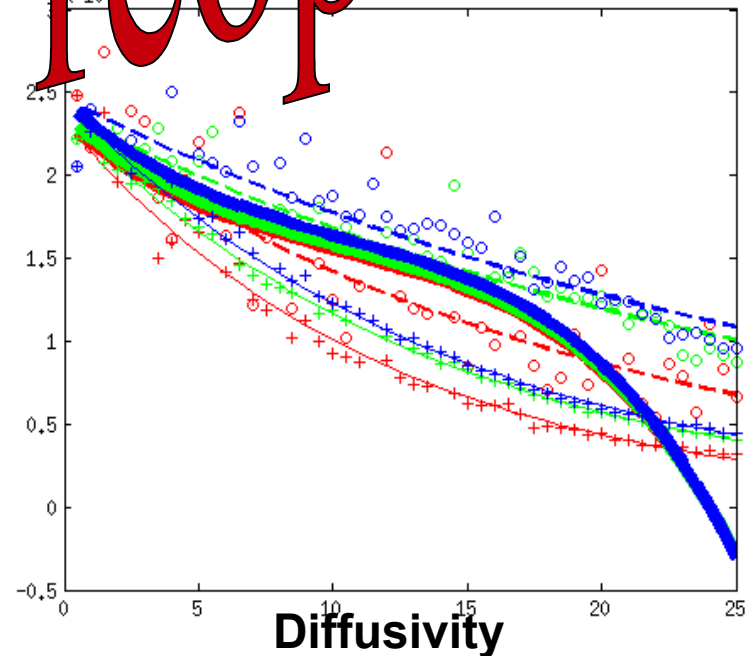
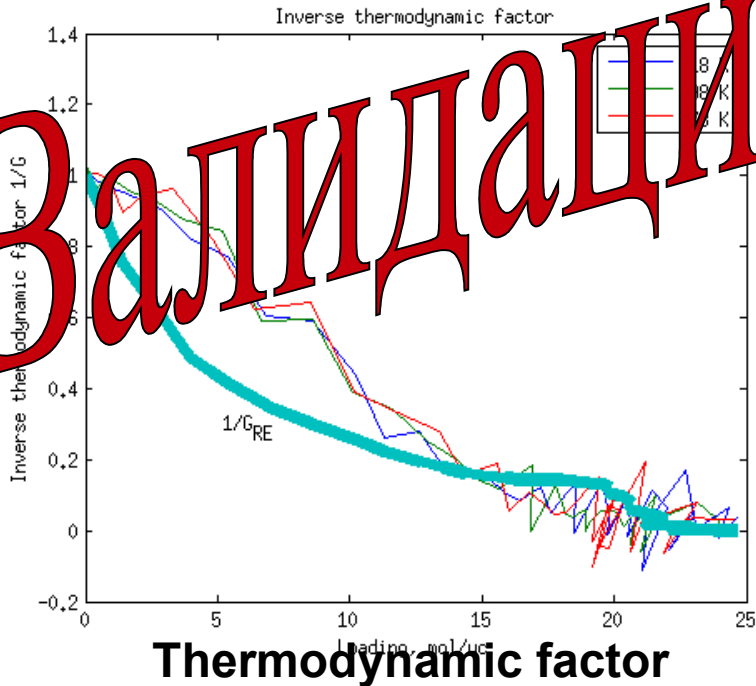
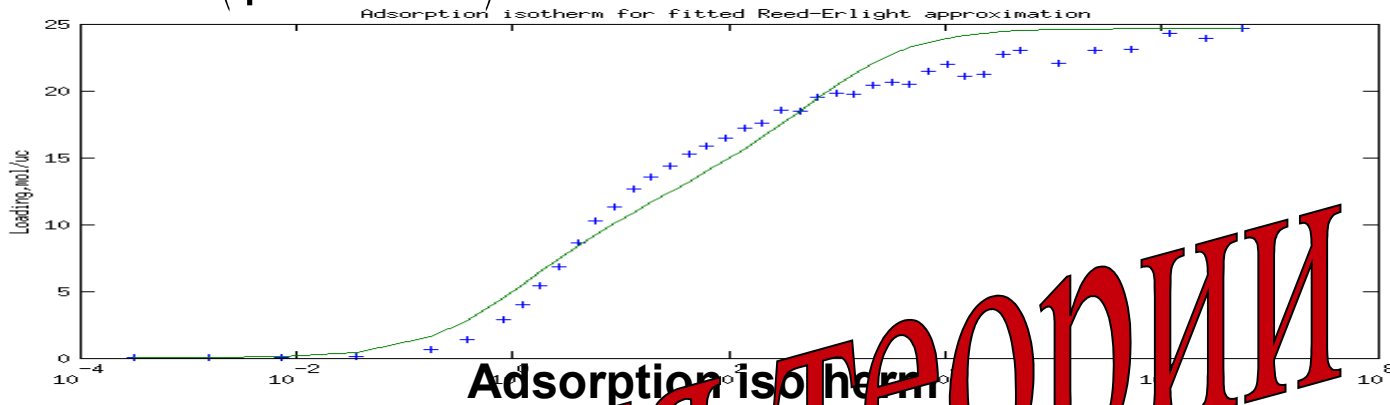
Self & MS diffusion coefficients for CO in MFI



Решение задачи

Reed-Erlight approximation

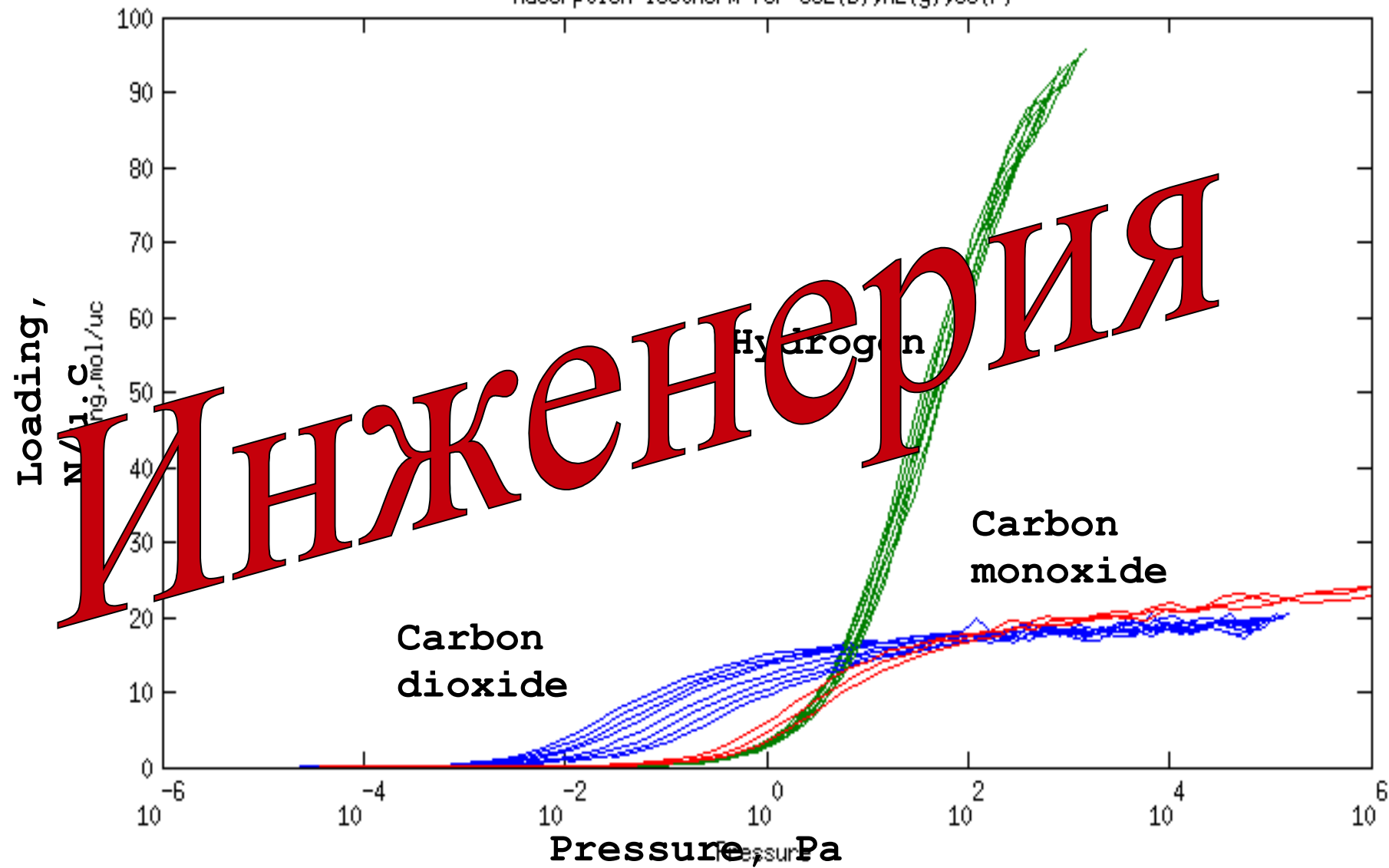
$$bp = \frac{\theta}{1-\theta} \left(\frac{2-2\theta}{\beta+1-2\theta} \right)^Z, \beta = (1-4\theta(1-\theta)(1-\eta))^{\frac{1}{2}}, \eta = e^{-w/k_B T}$$



Валидация теории

Adsorption isotherm for carbon dioxide, monoxide and hydrogen mixture

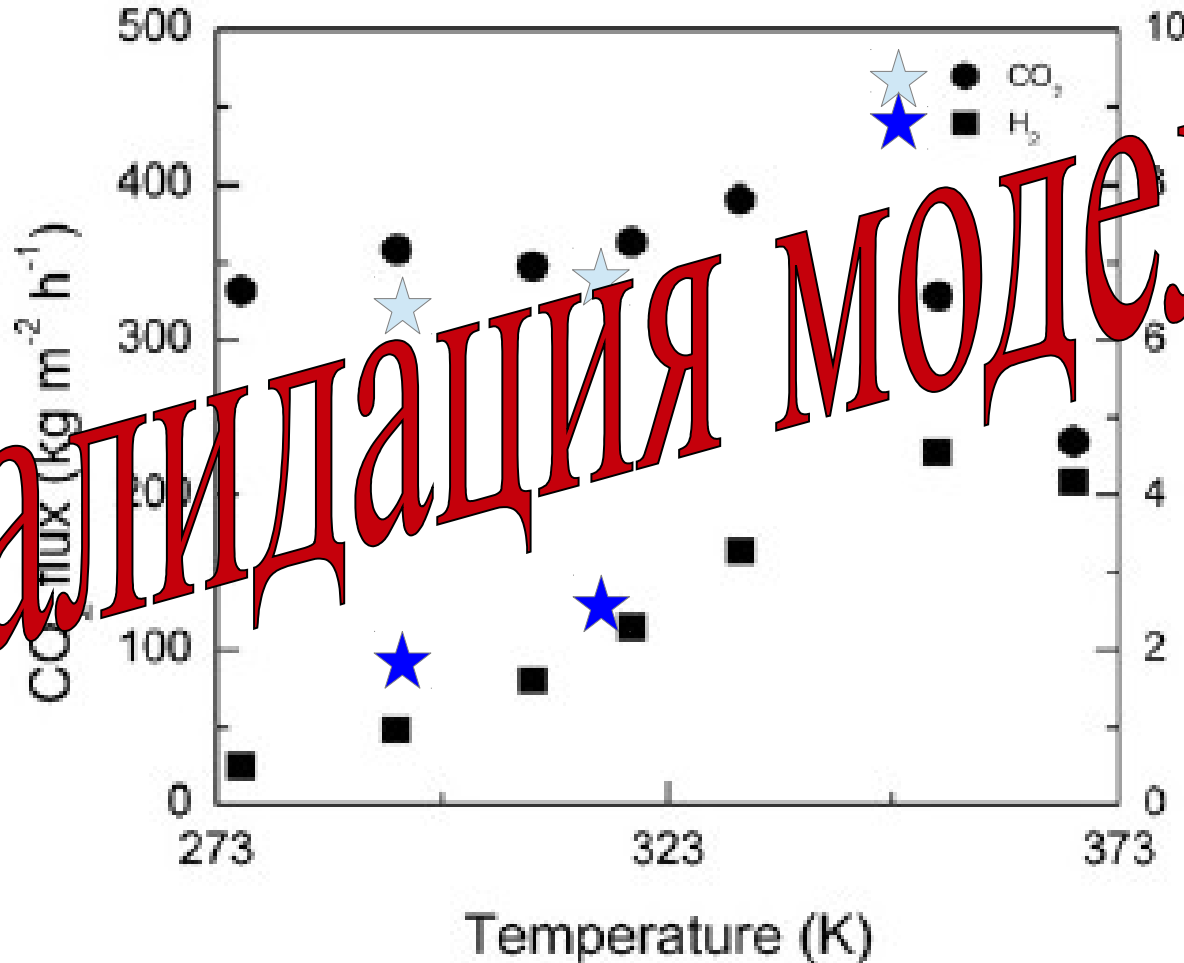
Adsorption isotherm for CO₂(b), H₂(g), CO(r)



Estimated from molecular dynamic simulations

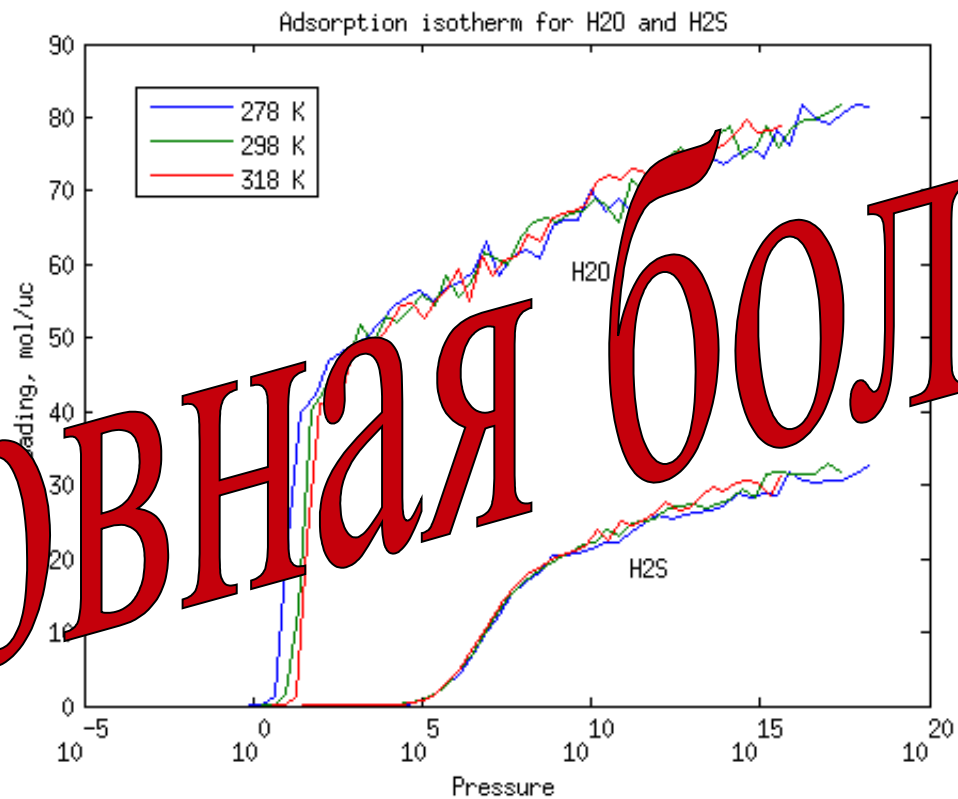
values (stars) for flux plotted on

L. Sandström et al. / Journal of Membrane Science **380** (2011) 232–240. Fig.4



Валидация модели

H2O & H2S



Головная боль

Conclusions

- Preferable adsorption sites of carbon monoxide are in the both straight and zigzag channels
- Self-diffusivity of carbon monoxide through the MFI-type zeolite become steady with loading saturation
 - Can be used for selectivity engineering
- MFI-type zeolite can be good adsorbant for carbon monoxide

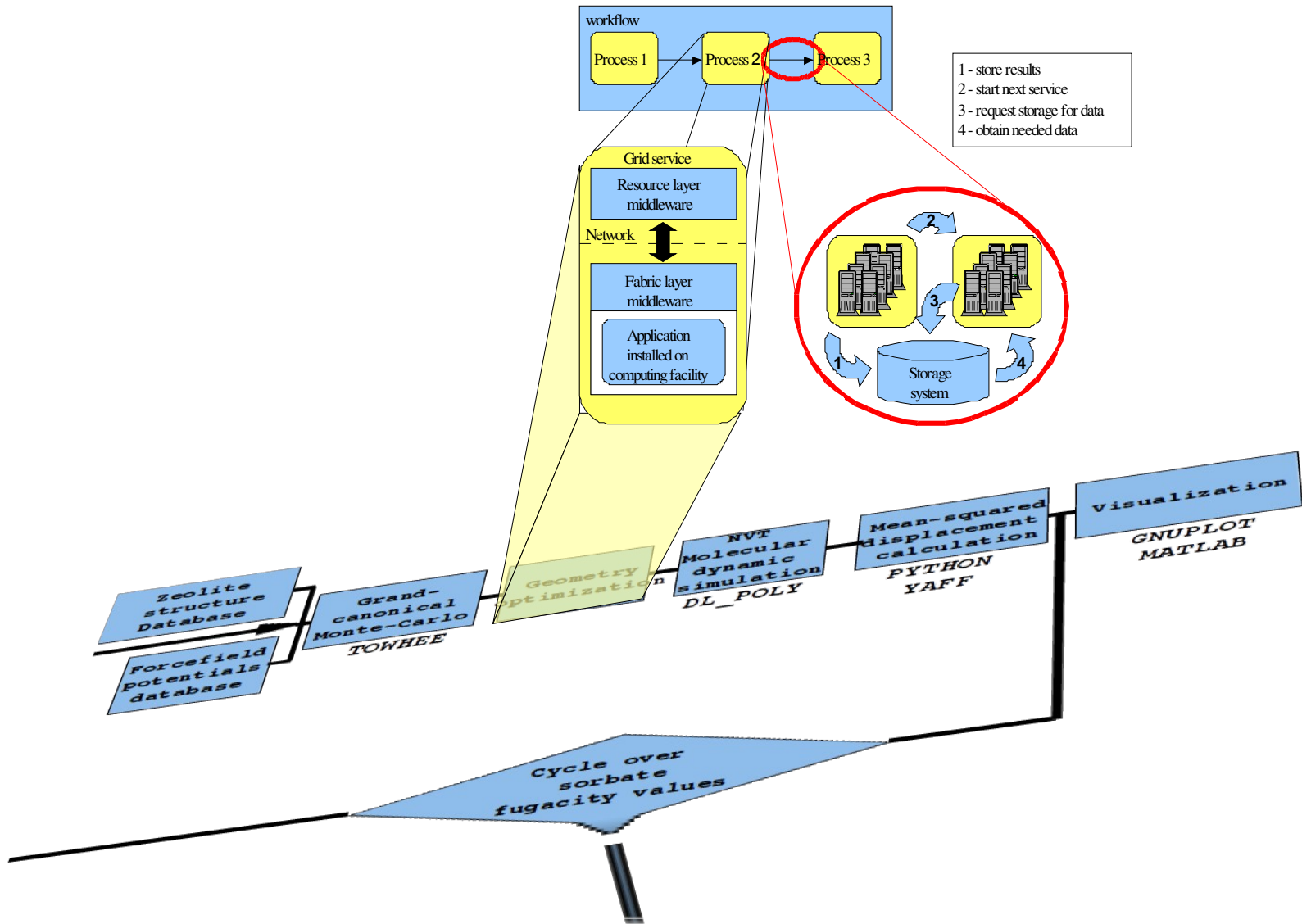
Conclusions

- Preferable adsorption sites of carbon dioxide are in the channel intersections
- In the certain conditions decreasing the temperature can lead to decreasing of adsorption rate of the hydrogen while adsorption of carbon dioxide is permanent
- Hydrogen flux rises with the temperature increasing more fast than carbon dioxide flux

To Do

- Evaluate TraPPE force field
- Evaluate Krishna prediction for hydrogen bonding
- Make benchmark for force fields construction and validation
- Paper

Benchmark



Thank you.