

Применение технологии NVIDIA CUDA для расчета термодинамических характеристик адсорбции

А.В. Смирнов, Л.С. Зеленко, В.В. Варфоломеева

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева

Описание проблемы

Исследование поверхностных слоев современными экспериментальными методами и создание на основании нового экспериментального материала теоретических подходов к описанию поверхностных слоев позволяет решить ряд фундаментальных задач физической химии. Расчет термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) соединений разных классов на поверхностях разного типа необходим для предсказания процессов перехода адсорбции в хемосорбцию на «инертных» и химически активных поверхностях и для развития молекулярно–статистической теории адсорбции. В этой связи автоматизированный расчет ТХА, являющийся основой моделирования поведения различных молекул, и их анализ является *актуальной задачей*. Важным преимуществом полуэмпирической молекулярно–статистической теории адсорбции является использование *геометрической структуры молекул* при расчете их ТХА. Вместе с тем это одно из ограничений, поскольку достоверные параметры структуры молекул определены для ограниченного круга веществ и обычно отсутствуют для большинства изомеров.

Для расчёта термодинамических характеристик адсорбции необходимо задавать и варьировать различные геометрические параметры молекулы, в первую очередь межатомные расстояния r , валентные углы α и торсионные (двухгранные) углы τ (рисунок 1). Кроме того, необходимо задавать и в некоторых случаях варьировать и физико-химические параметры, такие как атомная поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и равновесное расстояние.

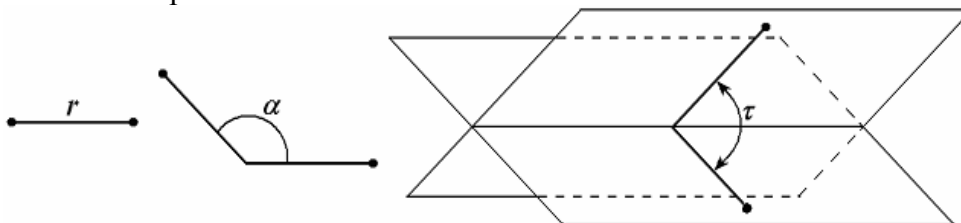


Рисунок 1. Основные структурные параметры молекул.

Для расчета одной конформации молекулы при использовании обычных математических программ, ориентированных на использование мощностей CPU, в среднем затрачивается 2–4 минуты [1]. В случае поворота вокруг одной оси вращения на 360° с шагом 10° необходимо провести расчеты 36 конформаций. Если в молекуле, к примеру, три оси вращения, то необходимо рассчитать 46656 (36^3) конформаций (рисунок 2).

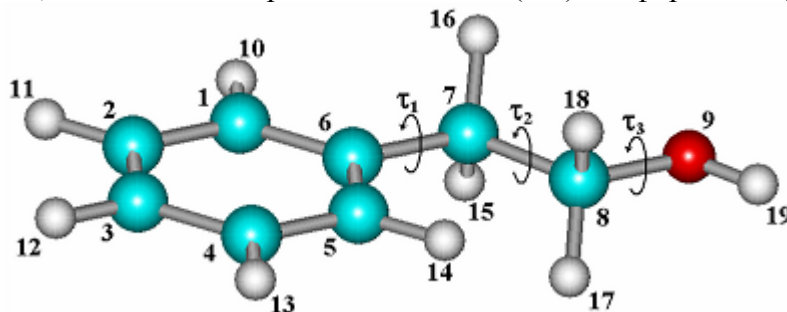


Рисунок 2. Шаро-стержневая модель молекулы 2-фенилэтанола.

Для получения более полной информации о молекуле необходимо производить варьирование параметров с небольшим шагом (до 1°), что существенно увеличивает количество расчетов. Кроме того, на практике часто встречаются молекулы с числом осей вращения больше трех, для таких молекул провести варьирование углов по всем осям ранее не представлялось возможным из-за временных ограничений. Снять эти ограничения при расчетах позволяет применение технологии CUDA, использующей вычислительные возможности графических процессоров GPU.

Математическое описание молекулярно-статистической теории адсорбции.

Одной из основных ТХА является константа Генри K_1 , которая отражает межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент. Молекулярно-статистическая теория позволяет связать эту макроскопическую характеристику с потенциальной энергией межмолекулярного взаимодействия Φ , зависящей от структуры молекулы адсорбата и структуры адсорбента. В работах [2, 3] разработан *полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчёта* термодинамических характеристик физической адсорбции газов на графитированной термической саже (ГТС) при предельно низких степенях заполнения её поверхности, позволяющий проводить исследования поведения молекул, в том числе изомерных, при адсорбции на ГТС.

В общем случае константу Генри рассчитывают по формуле

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A} \iiint \left\{ \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) - 1 \right\} \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz, \quad (1)$$

т. е. значение константы Генри зависит от многих параметров, а именно: потенциальной функции Φ и от положения центра масс молекулы относительно связанной с адсорбентом неподвижной системы декартовых координат x, y, z и от эйлеровых углов θ, φ и ψ ориентации главных осей молекулы относительно этой системы координат.

В рамках молекулярно-статистического метода для адсорбции квазижестких трехмерных линейных одноатомных молекул расчёты константы Генри проводят по упрощенному уравнению

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\Phi''_z} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin \theta d\theta d\psi, \quad (2)$$

где Φ_0 и Φ''_z – значения потенциальной функции Φ взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента в потенциальном минимуме и её второй производной по расстоянию z центра масс молекулы от поверхности адсорбента (величины Φ''_z , Φ_0 и равновесное расстояние z_0 зависят от θ и ψ); θ и ψ – углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

Расчет потенциальной энергии Φ межмолекулярного взаимодействия в общем случае представляет трудную задачу. Для простых и практически важных углеродных адсорбционных систем (например, углеводородов на поверхности ГТС) потенциальную функцию Φ представляют в виде суммы атом-атомных потенциалов (ААП) взаимодействия каждого атома адсорбируемой молекулы (A) с каждым атомом углерода ГТС ($C_{ГТС}$):

$$\Phi = \sum_A \sum_{C_{ГТС}} \varphi_{A...C_{ГТС}}. \quad (3)$$

Молекулярно-статистический расчёт базируется на использовании полуэмпирических ААП в форме Бакингема-Корнера [4]:

$$\varphi_{A...C_{ГТС}} = -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8} + B e^{-qr}, \quad (4)$$

где C_6 , C_8 – параметры потенциала диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного взаимодействий (параметры притяжения); r – расстояние между взаимо-

действующими силовыми центрами (межатомное расстояние); B и q – параметры отталкивания.

Суммирование φ по атомам углерода ГТС над базисной гранью графита проводят с использованием приближения Крауэлла. Потенциальную функцию Φ_i взаимодействия i -атома молекулы с базисной гранью графита можно рассчитать по уравнению

$$\Phi_i = -C_{6,i} \frac{\pi \vartheta}{2d^4} \zeta\left[\frac{z_i}{d}, 4\right] - C_{8,i} \frac{\pi \vartheta}{3d^6} \zeta\left[\frac{z_i}{d}, 6\right] + \frac{2B_i \pi \vartheta}{q^2} (qz_i + 1)e^{-qz_i}, \quad (5)$$

где $\vartheta = 0.382 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$ – число атомов углерода, приходящееся на единицу площади базисной плоскости графита;

d – межплоскостное расстояние в графите, равное 0.356 нм;

ζ – дзета-функция Римана;

z_i – расстояние от рассматриваемого i -атома до плоскости, проходящей через центры атомов наружного атомного слоя графита.

В выражении (5) учитывается вклад в энергию отталкивания только от наружного атомного слоя графита.

Реализация

Молекулярно-статистический метод расчёта даже при серьезных упрощениях модели молекулы требует проведения большого количества вычислительных экспериментов. Мощностей CPU для их проведения становится недостаточно, особенно если структура молекулы имеет сложную форму и большое количество варьируемых параметров. В этом случае целесообразно использовать алгоритмы, существенно увеличивающие скорость вычислений, и новые технологии. Одной из таких технологий является технология CUDA, предлагаемая компанией NVIDIA. Вычисления на GPU развивались и развиваются очень быстро. Платформа CUDA (Compute Unified Device Architecture) разрабатывалась с учётом прямого доступа к аппаратным возможностям видеокарт, технология CUDA – это программно-аппаратная вычислительная архитектура NVIDIA, основанная на расширении языка Си, которая даёт возможность организации доступа к набору инструкций графического ускорителя и управления его памятью при организации параллельных вычислений [5].

Данная технология хорошо подходит для решения широкого спектра задач, связанных с обработкой больших объёмов информации, она обеспечивает совместимость с другими платформами и программными продуктами. Именно поэтому данная технология была выбрана для реализации параллельных алгоритмов расчета ТХА и моделирования процессов физической адсорбции для молекул разных классов органических соединений. Дополнительно в процессе разработки используется Qt – кросс-платформенный инструментальный разработчик программного обеспечения на языке программирования C++, в качестве СУБД выбрана SQLite, которая поддерживает гибкий механизм для передачи ресурсов базы данных в процедурные интерфейсы.

Литература

1. Афреймович, А.Я. Молекулярно-статистический расчёт адсорбции углеводородов на графите : дисс. канд. хим. наук. – Москва: МГУ, - 1972.
2. Авгуль, Н.Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях/ Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д. П. Пошкус. - М.: Химия, 1975.
3. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев – М.: Высшая школа, 1986.
4. Киселев, А.В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. - М.: Химия, 1986.
5. <http://www.ixbt.com/video3/cuda-1.shtml>. NVIDIA CUDA - неграфические вычисления на графических процессорах.