

S-114.240 Laskennallisen tekniikan seminaari

17.12.2004

Tapio Nieminen
51114E
tapio.nieminen@hut.fi

Johdanto

Tämä vertailu perustuu suoraan Heyesin *et al.* artikkeliin ”*Discrete-element method simulations: from micro to macro scales*” [1]. Olen tähän referaattiin yrittänyt tiivistää artikkelin olennaisimman sisällön ja ottanut mukaan hieman tietoa myös karkeistetusta molekyyliidynamiikasta [2].

Mesoskaalan menetelmät ovat laskennallisia simulaatiomenetelmiä, joilla pyritään simuloimaan entistä suurempia systeemejä tai entistä pitempiä aikavälejä, usein molempia. Tällaisia menetelmiä tarvitaan mm. orgaanisten molekyylien simulointiin. Perinteiset menetelmät kuten molekyyliidynamiikka (molekyyliaskaalan ilmiöihin) ja laskennallinen nestedynamiikka (makroskaalan ilmiöihin), eivät ole riittäviä näihin tarkoituksiin. Tähän vertailuun on otettu mukaan kuusi eri menetelmää: SPH (smooth particle hydrodynamics), DPD (dissipative particle dynamics), hilakaasumenetelmä (lattice gas), hila-Boltzmann (LB, lattice Boltzmann) sekä karkeistettu molekyyliidynamiikka (CG-MD, coarse grain molecular dynamics). Menetelmiä käytetään tyypillisesti liuoksessa olevan aineen mallintamiseen. Vaaditut pituusskaalat ovat usein mikrometriluokkaa tai suurempia ja aikaskaalat mikrosekunteja tai jopa useita sekunteja. Perustavaa laatua oleva jakolinja menetelmien välillä on se, ovatko ne hilamenetelmiä (hilakaasumenetelmä sekä LB) vai voivatko partikkelit liikkua vapaasti (muut). Hilamenetelmät ovat tyypillisesti nopeampia, mutta muistia vaativampia ja lisäksi hila luo tietenkin rajoituksia, kuten rajoitetun lokaalin muutosnopeuden mille tahansa suurelle.

Molekyyliytason ilmiöitä simuloitaessa molekyyliidynaamisesti tai vaikkapa Monte Carlolla fysiikkaa on jo yksinkertaistettu rajusti: yleensä ei käytetä kvanttimekaniikkaa, vaan jotain paljon yksinkertaisempaa approksimaatiota, kuten Lennard-Jones - potentiaalia. Tästä huolimatta nämä menetelmät antavat riittävän tarkkoja tuloksia käytettäessä tarpeeksi pieniä integrointiaskelia. Menetelmät eivät kuitenkaan yleisty hyvin isoihin systeemeihin, koska laskenta-aika kävisi liian suureksi. Aivan atomitason simulaatiot kvanttimekaanisin menetelmin ovat paljon hankalampia ja hitaampia.

Aivan makroskaalan nestevirtausten simulointiin käy laskennallinen nestedynamiikka (CFD, computational fluid dynamics), joka on jo vanha tekniikka. Se toimii hyvin, mutta ei ole riittävän tarkka monien biologisten tai muuten monimutkaisten kemiallisten prosessien simulointiin. Hydrodynamiikan perinteiset yhtälöt Lagrangen muodossa ovat:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{dt} &= -\rho \nabla \cdot v, \\ \rho \frac{dv}{dt} &= -\nabla P + \eta \nabla^2 v + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right) \nabla \nabla \cdot v, \\ T\rho \frac{ds}{dt} &= \kappa \nabla^2 T + 2\eta \overline{\nabla v} : \overline{\nabla v} + \zeta (\nabla \cdot v)^2,\end{aligned}\tag{1}$$

$t = \text{aika}, \rho = \text{tiheys}, v = \text{nopeus}, P = \text{paine}, T = \text{lämpötila},$
 $\eta = \text{leikkausviskositeetti}, \zeta = \text{viskositeetti}, \kappa = \text{lämmönjohtavuus}$

Kaksi erilaista lähestymistapaa näiden yhtälöiden numeeriseen simulointiin ovat hilallinen ja hilaton lähestymistapa. Hilamenetelmissä tarkkaillaan tiettyjä kiinteitä pisteitä paikka-avaruudessa, kun taas hilattomissa menetelmissä nämä pisteet (eli partikkelit tai pseudopartikkelit) voivat liikkua.

Menetelmien lyhyt esittely

SPH (smoothed particle hydrodynamics)

SPH on vertailun menetelmistä vanhin. Sen kehittivät itsenäisesti vuonna 1977 Lucy sekä Gingold ja Monaghan. Menetelmä perustuu yllä oleviin hydrodynamiikan yhtälöihin, mutta menetelmässä ei simuloida jatkuvaa ainejakaumaa, vaan aine on jaettu äärelliseen määrään ns. pseudopartikkeleita (valehiukkasia). Kukin näistä edustaa useaa todellista molekyyliä. Partikkeleita ei ajatella pistemäisinä, vaan kukin partikkeli leviää tietyn funktion mukaisesti tietylle alueelle, mistä tulee menetelmän nimikin ("smoothed"). Molekyylidynamiikassahan partikkelit ovat "kovia" pistemäisiä hiukkasia, joiden potentiaali lähestyy ääretöntä, kun partikkelien välimatka menee nolnaan. Leviämiskaala on optimaalinen, kun kukin partikkeli koskettaa naapureitaan.

SPH:n tärkeimpiä käsitteitä on interpolaatiokerneli $W(r)$, joka kuvaa massan jakaumaa:

$$\rho_i = \sum W(r_{ij}),\tag{2}$$

missä r on etäisyys partikkelien välillä. W :tä voi verrata molekyylidynamiikan paripotentialiin (esim. Lennard-Jones), joten W :n gradientti on voiman vastaluku. Molekyylidynamiikan tapaan partikkelien liike integroidaan voimasta. Interpolaatiokernelin avulla minkä tahansa funktion arvo voidaan määrittää valitussa pisteessä naapuripisteiden perusteella.

Äskettäin SPH:ta on myös kehitelty eteenpäin johtamalla termodynamiikan toisen pääsäännön toteuttavat (eli entropia kasvaa) integraatioyhtälöt partikkelien liikkeelle. Myös liikemäärä ja energia säilyvät. Työn suorittivat Espanol ja Revenga vuonna 2003.

SPH:n hyviin puoliin kuuluvat suhteellinen yksinkertaisuus, helppo toteutettavuus myös kolmiulotteisena, riippumattomuus hilasta, soveltuvuus monenlaisiin tapauksiin, vanhan menetelmän kypsyyt.

Huonoja puolia ovat mm. reunaehtojen määrittelyn vaikeus (tämä on ongelma melkein kaikilla menetelmillä, molekyyliidynamiikallakin) sekä interpolaatiofunktion käyttöpakko muuttuvan naapurimäärän kanssa (vrt. hilamenetelmät). Lisäksi, vaikka SPH muistuttaakin MD:tä, on se tätä hankalampi implementoida johtuen mm. interpolaatiokernelistä.

Dissipatiivinen partikkelidynamiikka

DPD -menetelmän kehittivät Hoogerbrugge ja Koelman vuonna 1992 simuloidakseen monimutkaisia nestevirtauksia mesoskaalassa. DPD:n peruslähtökohtana oli ottaa mukaan flukтуаatiot liuottimen tiheydessä, jotka saavat alle mikrometrin kokoisten partikkelien radan muistuttamaan satunnaiskävelyä.

DPD muistuttaa läheisesti molekyyliidynamiikkaa, mutta siinä on MD:tä vastaavan konservatiivisen voiman lisäksi satunnainen ja dissipatiivinen voima. Konservatiivista voimaa vastaava potentiaali on lisäksi ainakin yleensä pehmeä eikä MD:n tapaan kova. Satunnainen ja dissipatiivinen voima saavat yhdessä aikaan ym. satunnaiskävelyä muistuttavan vaikutuksen.

DPD:n voimat ovat muotoa [3]

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{ij}^C &= F_{ij}^{(c)}(r_{ij})\vec{e}_{ij}, \\
 \vec{F}_{ij}^D &= -\gamma\omega^D(r_{ij})(\vec{v}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij})\vec{e}_{ij}, \\
 \vec{F}_{ij}^R &= \sigma\omega^R(r_{ij})\xi_{ij}\vec{e}_{ij},
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

missä \vec{e}_i ovat yksikköerotusvektoreita, C=conservative, D=dissipative, R=random, γ on dissipatiivisen voiman kerroin, σ satunnaisen voiman kerroin ja ω linkittää satunnaisen ja dissipatiivisen voiman (flukтуаatio-dissipatio –teoreemasta).

Kokonaisvoima on siis em. voimien summa ja siitä eteenpäin simulaatio sujuu samaan tapaan kuin perinteisessä molekyyliidynamiikassa eli integroidaan voimat nopeuksiksi, nopeudet paikoiksi jne.

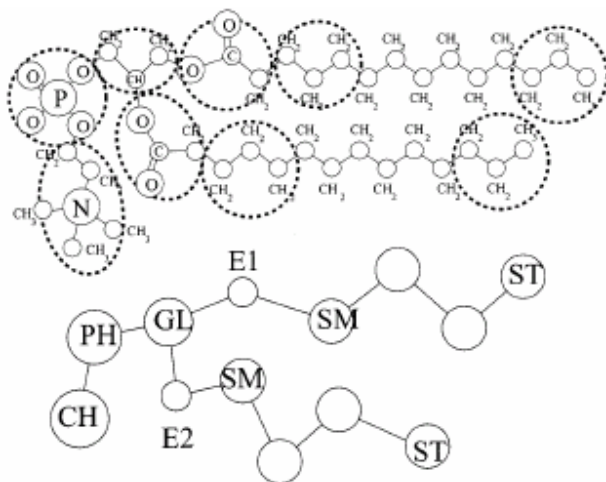
DPD on myös lähellä edellä ollutta SPH:ta, mutta täyttää lisäksi flukтуаatio-dissipatio –teoreeman, koska satunnaisella ja dissipatiivisella voimalla on yhteys.

DPD on varsin uusi menetelmä, mutta sitä on jo käytetty ainakin kymmeneen eri tutkimukseen hyvällä menestyksellä. Hyvinä puolina ovat hilattomuus, soveltuvuus monenlaisiin tilanteisiin ja soveltuvuus suuriin aika- ja pituusskaaloihin.

Huonoihin puoliin voisi laskea sen, että perusmuodossaan DPD:ssä ei ollut juuri termodynaamista hallintaa, mutta Frenkel *et al.* (2001) sekä Trofimov *et al.* (2002) ovat parantaneet menetelmää.

Karkeistettu molekyyldynamiikka (CG-MD, coarse grained molecular dynamics)

CG-MD on vertailun menetelmistä kaikkein suurin molekyyldynamiikan johdannainen. Siinä atomeita on ryhmitelty yhteen, jotta saataisiin suurempi simulaationopeus. Vaikkapa DPD:ssä on hieman samansuuntainen lopputulos, mutta siinä on teoreettisesti massiivinen työ takana ja tämä työ näkyy DPD:n dissipatiivisissa ja satunnaisissa voimissa. Erityistä tarkkaavaisuutta karkeistetussa molekyyldynamiikassa – kuten kyllä DPD:ssä ja useimmissa muissakin menetelmissä - täytyy laittaa potentiaalien parametrien valintaan, jotta tulokset olisivat järkeviä. Lennard-Jones –potentiaalit sopivat simuloimaan monia vuorovaikutuksia oikein parametrisoituina, mutta esimerkiksi polymeerin eri monomeerien väliseen vuorovaikutukseen tarvitaan muunlaisia voimia.



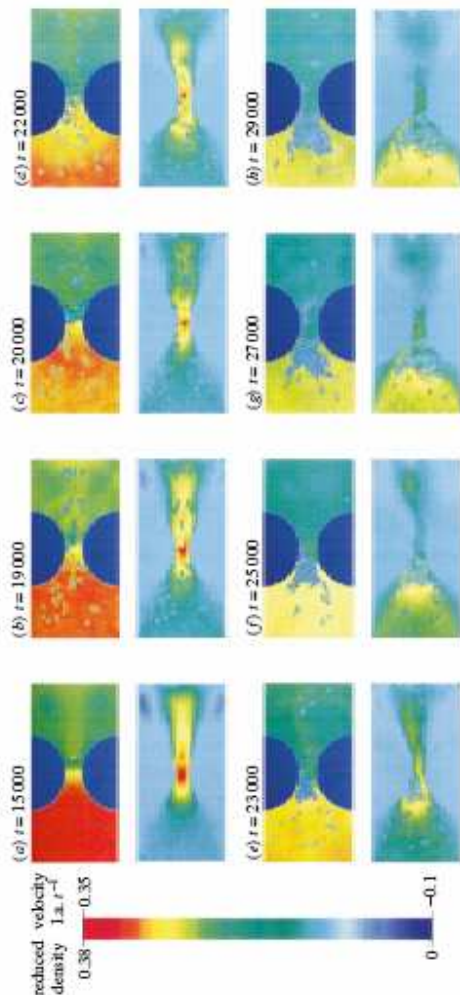
Kuva 1

Esimerkiksi polymeerien simulointi karkeistetulla molekyyldynamiikalla tarkoittaa sitä, että polymeereistä etsitään pienempiä alaryhmiä, jotka korvataan kukin yhdellä hiukkasella, jolle on estimoitu sopivat parametrit. Polymeerisimulaatioissa tärkeä, mutta laskennallisesti raskas vesi korvataan pienemmällä määrällä ”isompia” vesihiukkasia. Kuvassa 1 on esimerkki karkeistuksesta käytännössä [4].

Hilamenetelmät: hilakaasu sekä LB (Lattice Boltzmann)

Tässä kappaleessa on käsitelty hilakaasumenetelmää ja sen seuraajaa, hila-Boltzmann – menetelmää. Näiden menetelmien perustavanlaatuisena erona edellä olleisiin

menetelmiin on sijoittuminen hilalle. Edellä olleissa menetelmissä partikkelit saivat vapaasti liikkua annetussa tilassa, mutta nyt niiden on "liikuttava" tiettyjen kiinteiden, hilaan sijoittuvien alueella. Menetelmä ei siis ole enää aivan läheistä sukua vaikkapa molekyyldynamiikalle.



Kuva 2

Kuvassa 2 on esitetty hilakaasumenetelmän antamia tuloksia. Systemissä on kaksi kiinteää puolipalloa, joiden välistä virtaus kulkee. Alakuvat a-d näyttävät tiheyden ja e-h nopeuden eri ajan hetkillä.

Hilakaasumenetelmän perusidea on se, että kullakin aika-askeleella partikkelit liikkuvat hilapisteestä naapuripisteisiin törmäten niissä oleviin partikkeleihin. Törmäyksissä säilytetään liikemäärä. Kielto säännön mukaan kussakin hilapisteessä olevilla partikkeleilla on kaikilla oltava eri nopeus eli kaksi partikkelia, joilla on sama nopeus, eivät voi olla samassa hilapisteessä.

Hila-Boltzmann –menetelmän kehittivät alun perin McNamara ja Zanetti vuonna 1988 ja sen perusideana on se, että kunkin hilapisteen tila määritellään joukolla partikkelijakaumafunktioita $f_i(r,t)$. Makroskooppiset nesteen ominaisuudet lasketaan sitten näiden funktioiden momenteista. Bhatnagar-Gross-Krook –approksimaatio(1998) on yleisin jakaumafunktioiden muuttumisen (kohti tasapainotilaa) määrittelevä yhtälö:

$$f_i(r + e_i \delta t, t + \delta t) - f_i(r, t) = -\frac{1}{\tau} [f_i(r, t) - f_i^{eq}(r)] \quad (4)$$

e_i = hilavektori, eq = equilibrium, τ = kineet.relaks.param.

Tasapainojakauma saadaan Maxwell-Boltzmann -jakaumasta (tästä menetelmän nimi):

$$f_i^{eq}(r) = \frac{\rho}{(2\pi RT)^{D/2}} \exp\left\{-\frac{[e_i - u(r)]^2}{2RT}\right\}, \quad (5)$$

D = ulottuvuus,
 R = kaasuvakio

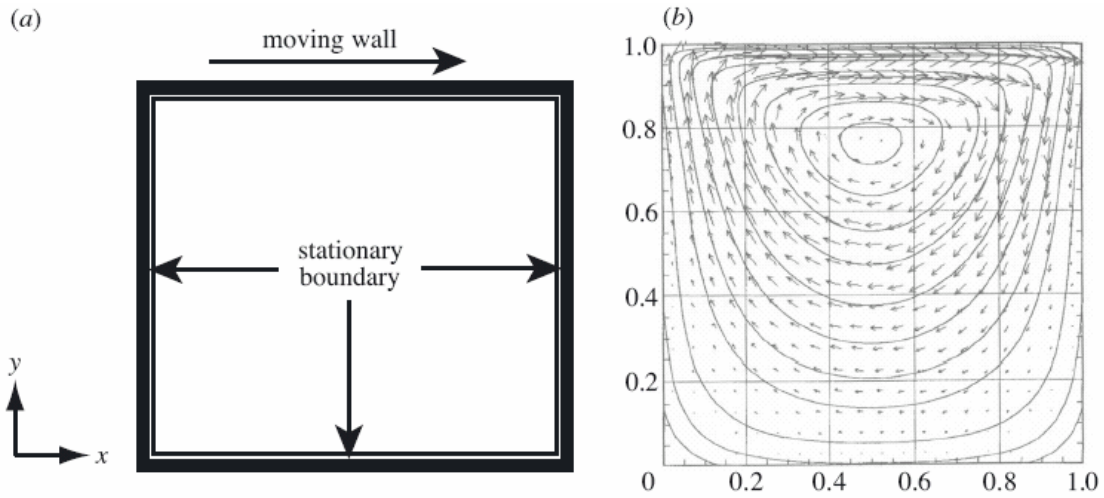
Yllä oleva jakauma pätee vain ideaalisille systeemeille, joilla hiukkasten tilavuuden suhde systeemin tilavuuteen lähestyy nollaa. Jos näin ei ole, täytyy käyttää jompaakumpaa kahdesta kehitetystä approksimaatiosta: ylhäältä alas –menetelmää tai alhaalta ylös –menetelmää.

Hilamenetelmillä on sekä hyviä että huonoja puolia verrattuna edellä olleisiin hilattomiin menetelmiin. Huonoina puolina voisi mainita tarkkuuden menetyksen sekä suuren muistinkäytön. Hyvinä puolina ovat esimerkiksi suhteellinen nopeus, helppo rinnakaistuvuus sekä mahdollisuus simuloida faasitransitioita.

Menetelmä eroaa huomattavasti edellä olleista DPD- ja SPH-menetelmistä, mutta muistuttaa ehkä hieman perinteistä Monte Carlo –menetelmää tai laskennallista fluididynamiikkaa.

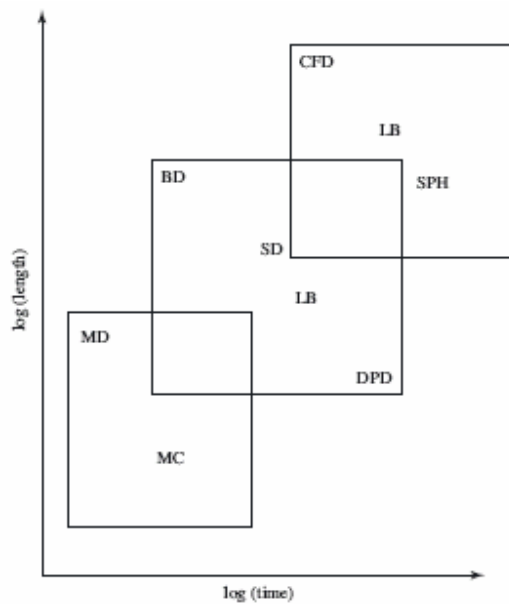
Yhteenveto

Kaikissa vertailun menetelmissä ideana on ollut jotenkin keventää perinteisen molekyyliidynamiikan ja vastaavien menetelmien raskautta, jotta ne sopisivat myös monimutkaisempien systeemien simulointiin. Menetelmät oli helpohko jakaa kahteen ryhmään, hilamenetelmiin ja muihin. Hilattomien menetelmien etuina oli mm. suurempi tarkkuus systeemin kriittisissä kohdissa, koska partikkelit voivat liikkua vapaasti. Alla olevassa kuvassa 3 on hilattomalla SPH:lla tehtyä simulaatiota verrattu FLUENT-pakkauksen tuloksiin (SPH: nuolet, FLUENT: jatkuvat viivat). Hilamenetelmien etuna oli nopeus (joka mahdollistaa käytön meso- ja jopa makroskaalassa) sekä mahdollisuus simuloida vaikkapa faasimuutoksia ja eräitä muita erikoistilanteita helpokosti.



Kuva 3

Kuvassa 4 on yhteenveto menetelmien soveltuvuudesta eri pituus- ja aikaskaaloille.



Kuva 4

Kuvan kolme laatikkoa merkitsevät järjestyksessä alhaalta ylös mikro-, meso- ja makroskaaloja. Perinteinen makroskaalan menetelmä laskennallinen fluididynamiikka (CFD) on ylinä aikaskaalalla ja tilastollista toistoa tarvitseva Monte Carlo alinna. Mikroskaalan menetelmät, molekyyldynamiikka ja Monte Carlo, käyvät siis simulaatioihin, joissa aikaskaalat ovat enintään ~nanosekunteja, mutta simuloivat näitä suhteellisen tarkasti. Monte Carlo sopii molekyyldynamiikkaa pitempiin aikaskaaloihin, koska siinä simuloidaan tyypillisesti tasapainotiloja, joiden saavuttaminen

molekyylidynamiikalla kestäisi kauan, eikä tilan ominaisuuksista saataisi aikakeskiarvona nopeasti tietoa. Monte Carlo on toisaalta liian raskas menetelmä suurien systeemien simulointiin, siinä molekyylidynamiikka on parempi, joskaan sekään ei ole siinä hyvä. Yksittäinen hiukkanen merkitsee yhtä atomia näissä menetelmissä.

Makroskaalan menetelmistä CFD:ssä ei edes ole mitään hiukkasia eikä myöskään hila-Boltzmannissa. SPH:ssa hiukkasia on, mutta ne ovat hyvin ”pehmeitä” ja leviävät laajalle alueelle eivätkä siis ole lähellä MD:n kovia, pistemäisiä atomeita. Nämä menetelmät ovat siis sellaisia, joissa simuloidaan jatkuvaa ainetta eikä yksittäisiä molekyylejä tai atomeja.

Väliin jäävän laatikon eli mesoskaalan menetelmissä on yleensä hiukkasia, mutta yleensä hiukkanen merkitsee useampaa atomia eivätkä potentiaalit ole kovia. Vertailun menetelmistä siihen pitäisi tietysti sopia kaikkien, sillä tähän oli vertailu mesoskaalan menetelmistä. Toisilleen läheistä sukua olevat BD (brownian dynamics) ja SD (Stokesian dynamics) eivät olleet mukana vertailussa. Karkeistettu molekyylidynamiikka sijoittuisi kuvassa jonkun verran oikealle ja ylös tavallisesta molekyylidynamiikasta, siis mesoskaalan laatikkoon. Mesoskaalan laatikosta ylös ja/tai oikealle sijoittuvat menetelmät pystyvät tietenkin laskennallisessa mielessä suorittamaan mesoskaalan simulaatioita, mutta tarkkuuden/kuvauskyvyn (esim. laskennallisen nestedynamiikan kanssa kemialliset vuorovaikutukset ovat ongelmallisia) kanssa voi tulla ongelmia.

Lähteet:

[1]Heyes *et al.*, *Discrete-element method simulations: from micro to macro scales*. Philos Transact Ser A Math Phys Eng Sci. 2004 Sep 15;362(1822):1853-65

[2]Srinivas, Discher, Klein, *Supporting information for: Self-assembly and Properties of Diblock Copolymers via Coarse Grain Molecular Dynamics*

[3] Nikunen, Karttunen, Vattulainen, *How would you integrate the equations of motion in dissipative particle dynamics simulations?* Comp. Phys. Comm. 153, 407-421 (2003)

[4] SAIZ, KLEIN, *Computer Simulation Studies of Model Biological Membranes*. Acc. Chem. Res. 2002, 35, 482-489