

Mis tehtud, mis teoksil "tõelise" prootonhüppe
funktsionaalsuse koodimisel DL_POLY'sse

Jaanus Karo

2. november 2006. a.

Juba mitmeid aastaid on meie töögrupis räägitud, et kohe-kohe hakkame arvutisimulatsioonide abil uurima prootonjuhtivaid polümeere nagu NafionTM. Teema on muidugi aktuaalne ning oluline ning eelkõige kütuseelementide kui ka tehisliahaste kontekstis. Mitmetel põhjustel pole meil ega ka mujal maailmas veel head Molekulaardünaamika (MD) mudelit prootonjuhtivusest NafionTMtüüpi materjalides veel tehtud. Kvantarvutustest on teada, et prootoni transportmehanism veelises keskkonnas on keeruline ning toimib mitmeid moodi, näiteks võivad prootonid liituda vee molekulidega (moodustada grupe nagu H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$) ja jällegi eemalduda neist. MD simulatsiooni mudelid, mida hetkel on võimalik teadustöödest leida on vägagi lihtsustatud. Tüüpilise lahendusena valitakse juba alguses välja mingi hulk tavalisi vee molekule ning teine hulk "erilisi", mis omavad siis mingi arvu kordse lisa prootonlaenguid - simulatsiooni jooksul ei toimu "reaalset" prootonlaengu vahetumist üle vee molekulide. Kõigest sellest ning paljust muust kasulikust on ülevaatliku artikli kirjutanud Klaus-Dieter Kreuer [1].

Meie esimeseks katseks täiendada olemasolevat NafionTMja veekeskkonna mudelit on lisada polariseeruva vee ja "protonhüppe" mudel DL_POLY tarkvara komplekti. Kogu idee põhineb Kornyshev *et al.* artiklil [2]. Hetkeks on polariseeruva vee mudel ([2] III osa) DL_POLY'sse sisse pandud, kuid näitetest ei tööta.

Detailid

Kuigi on teada, et DL_POLY 2.16 (hetkel viimane väljalase DL_POLY tarkvara komplektist) haru kompuleerub ka vabavaralise GNU fortran kompilaatoriga, siis ilmselt pole veel keegi meie grupist proovinud kompuleerida sellega 2.14 haru. Kuna enamjaolt Alvo kui ka teiste poolt on lisatud täiendavat funktsionaalsust ainult 2.14 haru jaoks, siis kõik edasine seondub hetkel vaid tolle haruga DL_POLY'st. Seega on vaja DL_POLY kompuleerimiseks Portland'i kompilaatorit, mis on installeeritud masinatesse *earth.physic.ut.ee* ja *weyl.mkem.uu.se* (mõnevõrra vanem kompilaator). Kompuleerimiseks ava Makefile *2.14/source/* kataloogist ning vali endale sobiv target, mis oleks vastavuses sinu testmasina arhitektuuriga. Püüa esialgu vältida targeteid, mis sisaldavad sõnesid "scali" - see on vajalik paralleelarvutuste jaoks.

Kuigi Kornyshevi veemolekuli potentsiaali valemit ([2], III osa) on võimalik teisendada kujule, mis oleks sobilik kirjeldada juba valmiskirjutatud DL_POLY nurgapotentsiaali vahenditega, siis otsus oli siiski teha täiesti uus, eraldi sektioon, nimega "TRIAN". Matemaatiline lahendus asub Lisa 1 -s.

Hetkel sisaldab polariseeruva vee mudeli lähtekood mingit viga, mis ilmneb koheselt peale equilibration osa lõppu (näitefailis peale 10000 steppi, vaata *2.14/data/TEST_our_1/CONTROL* "equilibration steps" kirjet), kus aatomitevahelised jõu väärtused hüppeliselt ebareaalselt suureks muutuvad ja programm lõpetab töö "core dump" -ga. Viga võib olla kus iganes, nii matemaatilistes teisendustes kui ka mingi "näpukana" fortrani koodis.

DL_POLY programmi lähtefailide kohta saab täpsemat infot nii User Manual'st kui ka User Reference Manualist, mis asuvad kataloogis *2.14/doc*. User Reference Manual on kasulik eelkõige koodi arendajatele, kuna sisaldab küllaltki täpseid selgitusi funktsioonide ja nende parameetrite kohta fortran failides.

DL_POLY koodi repositoorium asub meil *flint.physic.ut.ee* arvutis ning kätte

saab seda järgmise käsuga: `cvs -d username@flint.physic.ut.ee:/repository/cvs co dlpoly/2.14`. Antud projektiga seotud failid on järgmised:

- `2.14/source/dlpoly.f` - Peamine tsükkel üle "timestep" -de asub selles failis. Koht, kust kutsutakse välja funktsioon "trifrc".
- `2.14/source/error.f` - Kui soovid kasutajale mingit viga teatada, siis see on selleks.
- `2.14/source/fldscan.f`
- `2.14/source/intlist.f`
- `2.14/source/parset.f`
- `2.14/source/sysbook.f`
- `2.14/source/sysdef.f`
- `2.14/source/VT.f`
- `2.14/source/exclude.f`
- `2.14/source/trifrc.f` - fail, mis sisaldab Kornyshevi osa. Failist võib samuti leida kommentaare. Nii jõu, viriali kui ka abimuutjate tähised peaksid olema vastavuses Lisa 1 materjali tähistega.
- `2.14/source/test_trifrc.f90` - nii hetkel kui ka tulevikus oleks ilus teha lisatud funktsionaalsusele teste. Käivitub "make check" -ga.
- `2.14/data/TEST_our_1/CONFIG` - Sisaldab hetkel 216 veemolekulist (koos abiaatomi "P") koosnevat kristalli.
- `2.14/data/TEST_our_1/CONTROL` - Enamvähem tüüpilised simulatsiooni parameetrid - normaalrõhk, normaaltemperatuur, jne.
- `2.14/data/TEST_our_1/FIELD` - Jõuväli 216 veemolekulist koosnevale veekristallile. Kõik väärtused on võetud Kornyshev'i artiklist, tabelist 1. Ühikuteks kcal-d ja moolid.

Kuna kõike detaile ei ole mõtet siin üles lugeda, siis edasine "cvs log", "cvs diff" kasutamine on vajalik.

FIELD faili kirjeldus

Vastab DL-POLY User Manuali kirjeldusele, kuid lisaks on "TRIAN" sektsioon, milles saab kirjeldada Kornyshevi potentsiaali abil aatom-kolmikuid (vaata [2] III osa V_{mol} potentsiaali). Antud potentsiaali kirje FIELD failis on "korn" ning sisaldab 9. parameetrit. Võttes aluseks potentsiaali valemi V_{mol} [2] ja Lisa 1 esimesel lehel olev graafik, on parameetrid järgmised: "korn" "aatomide indeks 1" "aatomide indeks 2" "aatomide indeks 3" $\backslash n$ "a" "b" "c" "d" "r₂₃⁰" "r₃₁⁰" "r₁₂⁰". Potentsiaal $V(r_{OP})$ on FIELD faili sisestatud "quar" sidemepotentsiaali abil ning Coulomb interaktsioon VDW potentsiaali "12-6" abil. Kõik vajaminevad parameetrid on võetud samast artiklist, tabelist 1. NB! Ühikute teisendust tuleb siinjuures jälgida.

CONFIG faili kirjeldus

Vastab täielikult DL_POLY User Manuali kirjeldusele. Oluline on siinkohal märkida, et Kornyshev mudeli kohaselt on vaja nelja aatomit ühe vee molekuli kirjeldamiseks. Tähisted "H" ja "O" tähistavad nagu tavaliselt vesinikke ja hapniku aatomeid, kuid tähis "P" on siis nn. abiaatom selles mudelis (vaata [2] III osa, Figure 1).

Lisa 1

S. 1

* * * KOMMUNIKATIONSRESULTAT-RAPPORT (15.NOV.2005 18:53) * * *

TTI U U ANGSTRLAB INORG 4618 513548

FIL	LÄGE	TILLVAL	ADRESS (GRUPP)	RESULTAT	SIDA
539	MINNESSANDNING	$\begin{pmatrix} i & j & k \\ 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$ <p>(-I) (p+q+r)</p>	003727374825 (i → j) k	OK	S. 2/2

FELORSAK

E-1) UPPTAGET ELLER LINJEFEL
E-3) INGET SVAR

E-2) UPPTAGET
E-4) INGEN FAX ANSLUTEN

KORNYSHEV

$$U = \sum_{i,j \geq i} C_{ij} \Delta \tau_i \Delta \tau_j$$

$$i = 1, 2, 3$$

$$j \geq i \pmod{3} \text{ or } j = i/3 + 1$$

C_{ij} - koeffizientid:

$$C_{11} = \frac{1}{2} a$$

$$C_{12} = d$$

.....

Definerime $\Delta \tau_i$ janne
järke:

$$\Delta \tau_1 = \tau_{23} - \tau_{23}^0$$

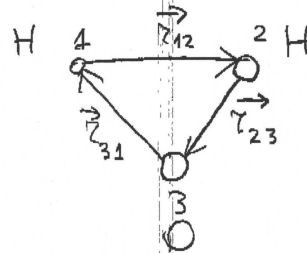
$$\Delta \tau_2 = \tau_{31} - \tau_{31}^0$$

$$\Delta \tau_3 = \tau_{12} - \tau_{12}^0$$

Üldiselt:

$$\Delta \tau_i = \sum_{m,n} \epsilon_{imn} (\tau_{mn} - \tau_{mn}^0)$$

1 5. 0. 1 0 1 1 7



$\epsilon_{imn} = 1$, kui
 i, m, n en
paarispermutatsioon

Use formula on page (8) : VIRIAL 23.02.2006

$$\frac{\partial U}{\partial z_{k,\alpha}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i}^3 C(i,j) \left[(z(j) - z^0(j)) f(i,k) \frac{\vec{z}(i),\alpha}{z(i)} + (z(i) - z^0(i)) f(j,k) \frac{\vec{z}(j),\alpha}{z(j)} \right]$$

$$C(i,j) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}a & d & c \\ d & \frac{1}{2}a & c \\ c & c & \frac{1}{2}b \end{pmatrix}$$

$$f(i,k) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{z}(1) = \vec{z}_{23}$$

$$\vec{z}(2) = \vec{z}_{31}$$

$$\vec{z}(3) = \vec{z}_{12}$$

$$\vec{z}_{ij} = \vec{z}_j - \vec{z}_i$$

$$W_{\alpha,\beta} = \sum_k \frac{\partial U}{\partial z_{k,\alpha}} \cdot z_{k,\beta} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i}^3 C(i,j) \left[(z(j) - z^0(j)) \sum_{k=1}^3 f(i,k) \frac{\vec{z}(i),\alpha}{z(i)} \cdot z_{k,\beta} + (z(i) - z^0(i)) \sum_{k=1}^3 f(j,k) \frac{\vec{z}(j),\alpha}{z(j)} \cdot z_{k,\beta} \right]$$

$$(1) \ i=j \ 2C(i,i) \left[(z(i) - z^0(i)) \sum_{k=1}^3 f(i,k) \frac{\vec{z}(i),\alpha}{z(i)} \cdot z_{k,\beta} \right]$$

SEE NEXT:

DLPOLY JACS:

JOU OSA INDEKS: α

KOORDINAT: β

(1)

VIRIAL:

Common terms:

$$\sum_{k=1}^3 f(i,k) \frac{\vec{r}(i)_{,\alpha}}{r(i)} \cdot r_{k,\beta}$$

$$i) i=1: - \frac{\vec{r}(1)_{,\alpha}}{r(1)} \cdot r_{2,\beta} + \frac{\vec{r}(1)_{,\alpha}}{r(1)} \cdot r_{3,\beta}$$

$$ii) i=2: \frac{\vec{r}(2)_{,\alpha}}{r(2)} \cdot r_{1,\beta} - \frac{\vec{r}(2)_{,\alpha}}{r(2)} \cdot r_{3,\beta}$$

$$iii) i=3: - \frac{\vec{r}(3)_{,\alpha}}{r(3)} \cdot r_{1,\beta} + \frac{\vec{r}(3)_{,\alpha}}{r(3)} \cdot r_{2,\beta}$$

Expand $\vec{r}(i) = \epsilon_{ijk} \vec{r}_{jk}$; and collect:

$$i) \frac{\vec{r}_{23,\alpha} \cdot \vec{r}_{23,\beta}}{r_{23}} \equiv F_{23}(\alpha,\beta)$$

$$ii) \frac{\vec{r}_{31,\alpha} \cdot \vec{r}_{31,\beta}}{r_{31}} \equiv F_{31}(\alpha,\beta)$$

$$iii) \frac{\vec{r}_{12,\alpha} \cdot \vec{r}_{12,\beta}}{r_{12}} \equiv F_{12}(\alpha,\beta)$$

(2)

VIRIAL $W_{\alpha, \beta}$, $\alpha = x, y, z$; $\beta = x, y, z$

$$W_{\alpha, \beta} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i}^3 C(i, j) [\dots] \quad (\text{see page 1 in red box})$$

First, $i=j$ terms:

$$\underbrace{2 \cdot C(1,1)}_a (r_{23} - r_{23}^0) F_{23}(\alpha, \beta) = a (r_{23} - r_{23}^0) \frac{\vec{r}_{23, \alpha} \cdot \vec{r}_{23, \beta}}{r_{23}}$$

$$\underbrace{2 \cdot C(2,2)}_a (r_{31} - r_{31}^0) F_{31}(\alpha, \beta) = a (r_{31} - r_{31}^0) \frac{\vec{r}_{31, \alpha} \cdot \vec{r}_{31, \beta}}{r_{31}}$$

$$\underbrace{2 \cdot C(3,3)}_b (r_{12} - r_{12}^0) F_{12}(\alpha, \beta) = b (r_{12} - r_{12}^0) \frac{\vec{r}_{12, \alpha} \cdot \vec{r}_{12, \beta}}{r_{12}}$$

Now, $i=1, 2, 3$; $j \neq i$:

$$\underbrace{C(1,2)}_d [(r_{31} - r_{31}^0) F_{23}(\alpha, \beta) + (r_{23} - r_{23}^0) F_{31}(\alpha, \beta)]$$

$$\underbrace{C(1,3)}_c [(r_{12} - r_{12}^0) F_{23}(\alpha, \beta) + (r_{23} - r_{23}^0) F_{12}(\alpha, \beta)]$$

$$\underbrace{C(2,3)}_c [(r_{12} - r_{12}^0) F_{31}(\alpha, \beta) + (r_{31} - r_{31}^0) F_{12}(\alpha, \beta)]$$

Collect $F_{ij}(\alpha, \beta)$ in front of the brackets:

$$W_{\alpha, \beta} = F_{12}(\alpha, \beta) \cdot [b(r_{12} - r_{12}^0) + c(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{31} - r_{31}^0)] +$$

$$F_{23}(\alpha, \beta) \cdot [a(r_{23} - r_{23}^0) + d(r_{31} - r_{31}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0)] +$$

$$F_{31}(\alpha, \beta) \cdot [a(r_{31} - r_{31}^0) + d(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0)]$$

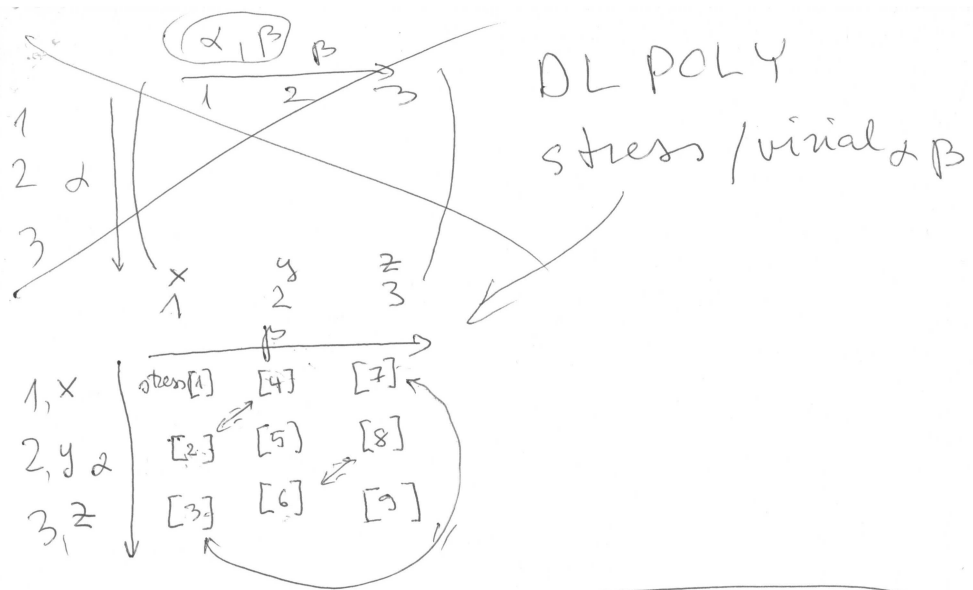
Subst. F:

$$W_{\alpha, \beta} = \frac{\vec{r}_{12, \alpha} \cdot \vec{r}_{12, \beta}}{r_{12}} [b(r_{12} - r_{12}^0) + c(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{31} - r_{31}^0)] +$$

$$+ \frac{\vec{r}_{23, \alpha} \cdot \vec{r}_{23, \beta}}{r_{23}} [a(r_{23} - r_{23}^0) + d(r_{31} - r_{31}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0)] +$$

$$+ \frac{\vec{r}_{31, \alpha} \cdot \vec{r}_{31, \beta}}{r_{31}} [a(r_{31} - r_{31}^0) + d(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0)]$$

3



$$\tau_{ab} = \tau_{ba}$$

$$\tau_{bc} = \tau_{cb}$$

$$\tau_{ca} = \tau_{ac}$$

(4)

FORCES CHECK

atom 1

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_{1,2}} &= 2C(2,2)(r_{31}^0 - r_{31}^d) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} + \\
 &\quad - 2C(3,3)(r_{12}^0 - r_{12}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} + \\
 &\quad + C(1,2) \left[(r_{23}^0 - r_{23}^d) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} \right] - \\
 &\quad - C(1,3) \left[(r_{23}^0 - r_{23}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \right] + \\
 &\quad + C(2,3) \left[(r_{12}^0 - r_{12}^d) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} - (r_{31}^0 - r_{31}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \right] = \\
 &= \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \left[\cancel{a(r_{31}^0 - r_{31}^d)} - b(r_{12}^0 - r_{12}^d) - c(r_{23}^0 - r_{23}^d) - C(r_{31}^0 - r_{31}^d) \right] + \\
 &\quad \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} \left[a(r_{31}^0 - r_{31}^d) + d(r_{23}^0 - r_{23}^d) + C(r_{12}^0 - r_{12}^d) \right]
 \end{aligned}$$

atom 2

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_{2,1,d}} &= -2C(1,1)(r_{23}^0 - r_{23}^d) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} + \\
 &\quad + 2C(3,3)(r_{12}^0 - r_{12}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} - \\
 &\quad - C(1,2)(r_{31}^0 - r_{31}^d) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} + \\
 &\quad + C(1,3) \left[-(r_{12}^0 - r_{12}^d) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} + (r_{23}^0 - r_{23}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \right] + \\
 &\quad + C(2,3) \left[(r_{31}^0 - r_{31}^d) \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \right] = \\
 &= \frac{\vec{r}_{12,d}}{r_{12}} \left[b(r_{12}^0 - r_{12}^d) + c(r_{23}^0 - r_{23}^d) + C(r_{31}^0 - r_{31}^d) \right] + \\
 &\quad + \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} \left[-a(r_{23}^0 - r_{23}^d) - d(r_{31}^0 - r_{31}^d) - C(r_{12}^0 - r_{12}^d) \right]
 \end{aligned}$$

5

(atom 3)

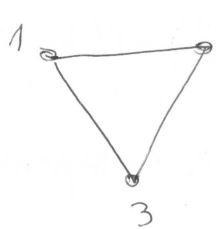
$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial r_{31,d}} &= 2C(1,1) \left[(r_{23} - r_{23}^0) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} \right] - \\ &\quad - 2C(2,2) \left[(r_{31} - r_{31}^0) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} \right] + \\ &\quad + C(1,2) \left[(r_{31} - r_{31}^0) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} - (r_{23} - r_{23}^0) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} \right] + \\ &\quad + C(1,3) (r_{12} - r_{12}^0) \frac{\vec{r}_{23,d}}{r_{23}} - \\ &\quad - C(2,3) (r_{12} - r_{12}^0) \frac{\vec{r}_{31,d}}{r_{31}} = \\ &= \frac{r_{23,d}}{r_{23}} \left[a(r_{23} - r_{23}^0) + d(r_{31} - r_{31}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0) \right] + \\ &\quad \frac{r_{31,d}}{r_{31}} \left[-a(r_{31} - r_{31}^0) - d(r_{23} - r_{23}^0) - c(r_{12} - r_{12}^0) \right] \end{aligned}$$

$$W_{d,1p} = \sum_{k=1}^{\text{atoms}} f_{k,d} \cdot \vec{r}_{k,1p}$$

$f_{k,d} = -\frac{\partial U}{\partial r_{k,d}}$
 ioud

6

OPTIMIZATION OF FORCE CALCULATION:



$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 = \mathbf{0}$$

$$\vec{F}_1 = \left(-\frac{\partial U}{\partial r_{1,x}}, -\frac{\partial U}{\partial r_{1,y}}, -\frac{\partial U}{\partial r_{1,z}} \right) =$$

$$= \left(-\frac{\partial U}{\partial x_1}, -\frac{\partial U}{\partial y_1}, -\frac{\partial U}{\partial z_1} \right)$$

e.t.c.

NEED to calculate only:

~~\vec{F}_1~~ and \vec{F}_2

$$\vec{F}_3 = -\vec{F}_1 - \vec{F}_2 = \left(+\frac{\partial U}{\partial x_1} + \frac{\partial U}{\partial x_2}, \right.$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial y_1} + \frac{\partial U}{\partial y_2}, \right.$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial z_1} + \frac{\partial U}{\partial z_2} \right)$$

ACTUALLY

$$\vec{F}_1 = \vec{f} - \vec{g} = \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \left[b(r_{12} - r_{12}^0) + c(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{31} - r_{31}^0) \right] -$$

$$- \frac{\vec{r}_{31}}{r_{31}} \left[a(r_{31} - r_{31}^0) + d(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0) \right]$$

$$\vec{F}_2 = -\vec{f} + \vec{h} = -\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \left[b(r_{12} - r_{12}^0) + c(r_{23} - r_{23}^0) + c(r_{31} - r_{31}^0) \right] +$$

$$+ \frac{\vec{r}_{23}}{r_{23}} \left[a(r_{23} - r_{23}^0) + d(r_{31} - r_{31}^0) + c(r_{12} - r_{12}^0) \right]$$

(7)

$$\vec{F}_3 = -\vec{h} + \vec{g} = -\frac{r_{23}^{\rightarrow}}{r_{23}} [a(r_{23} - r_{23}^{\circ}) + d(r_{31} - r_{31}^{\circ}) + c(r_{12} - r_{12}^{\circ})] + \frac{r_{31}^{\rightarrow}}{r_{31}} [a(r_{31} - r_{31}^{\circ}) + d(r_{23} - r_{23}^{\circ}) + c(r_{12} - r_{12}^{\circ})]$$

Need to calculate only the force components
 $\vec{f}, \vec{g}, \vec{h}$!

$$\vec{f} =$$

$$\vec{g} =$$

$$\vec{h} =$$

8

Kirjandus

- [1] K.D. Kreuer, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 610.
- [2] S. Walbran, A.A. Kornyshev, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 10039.