

המחלקה להנדסת תוכנה  
פרויקט גמר – תשע"ט

דו"ח אלפא

סימולטור מטה-דינמיקה מולקולרית  
**Molecular Meta Dynamics Simulator for  
composed materials**

מאת  
אופק ברזני

תאריך:

אישור:

מנחה אקדמי: דר' יהודה חסין

תאריך:

אישור:

רכז הפרויקטים: דר' אסף שפינר

מערכות ניהול הפרויקט :

#	מערכת	מיקום
1	מאגר קוד	<a href="https://github.com/ofekba/project">github.com/ofekba/project</a>
2	יומן	<a href="https://github.com/ofekba/project/wiki/Meetings-diary">https://github.com/ofekba/project/wiki/Meetings-diary</a>
3	סרטון גרסת אלפא	<a href="https://drive.google.com/open?id=1oLAD8J0rT8Xg4IFSG6iXa60cV6w3URId">https://drive.google.com/open?id=1oLAD8J0rT8Xg4IFSG6iXa60cV6w3URId</a>

מילון מונחים :

מונח	פירוש
אטום	האטום הוא החלקיק הקטן ביותר של יסוד כימי שבו נשמרות תכונות היסוד.
C	אטום פחמן (Carbon)
H	אטום מימן (Hydrogenous)
O	אטום חמצן (Oxygen)
N	אטום חנקן (Nitrogen)
מולקולה	מונח בכימיה המתאר מבנה (חומר) הבנוי משני אטומים או יותר, המחוברים ביניהם בקשר כימי.
קשר כימי bond	קשר כימי הוא אינטראקציה בין מטענים חשמליים של מרכיבי אטומים, של אטומים שלמים או של מולקולות הגורמת לזיקה בין אטומים או מולקולות. קשרים אלו הם המעניקים לחומרים שונים את מגוון תכונותיהם, ובלעדיהם לא היו בעולם תרכובות.
סדר קשר bond order	מושג המגדיר את מספר הקשרים הכימיים נטו במולקולה.
מונומר	אבן הבניין של הפולימר. זוהי מולקולה אשר חוזרת במחזוריות קבועה בפולימר. בנוי מאטומי פחמן הקשורים לאטומים כגון מימן, חמצן וחנקן.
פולימר	מולקולה ענקית שמורכבת מיחידות חוזרות של מולקולה מסוימת. השרשרת או המולקולה הארוכה נקראת פולימר ואילו המולקולה הקטנה שחוזרת בה שוב ושוב נקראת מונומר.
ריאקציה כימית	תהליך שבו משתנה מבנה המולקולות המרכיבות את החומר. תרכובות המוצא נקראות מגיבים ואלה הנוצרות בסופה של התגובה קרויות תוצרים.
EPON862, DETDA	הפולימרים עליהם נרצה להריץ את הסימולציה
תהליך צילוב	תהליך בו נוצרים קשרים כימיים מסוג קשר צולב המקשרים בין שרשראות פולימרים.
דינמיקה מולקולרית	סימולציה של דינאמיקה מולקולרית (MD) נועדה לדמות מודל תנועה והתנהגות של אטומים בודדים במולקולה או מולקולות לפי בחירה על ידי החלת חוקים של מכניקה קלאסית למציאת פרמטרים כגון מהירות, מטען חשמלי, מיקום ויצירת מולקולות חדשות.

מטה דינמיקה	שיטת סימולציה ממוחשבת המשמשת להערכת האנרגיה החופשית ופונקציות אחרות של המערכת בסימולציות מסוג דינמיקה מולקולרית.
פוטנציאל כימי	כמות האנרגיה שיש להשקיע על מנת להוסיף חלקיק למערכת קיימת בטמפרטורה כלשהי.
שדה כוח FORCE FIELD	בהקשר של מודלים מולקולריים, שדה כוח מתייחס לפונקציונליות ולמערכי הפרמטרים המשמשים לחישוב האנרגיה הפוטנציאלית של מערכת של אטומים במכניקה מולקולארית וסימולציות דינמיות מולקולריות.
LAMMPS	התוכנה מבוססת קוד פתוח להרצת סימולציות מטה-דינמיות של MD (דינמיקה מולקולרית) על אטומים ומולקולות בזמן ריצה יעיל בעיקר על מחשבים התומכים בחישוב מקבילי.
REAXFF	שדה כוח מבוסס על סדר-קשר בין אטומים. אחד מהמימושים שלו הינו סימולציות של דינמיקה מולקולרית. בעוד ששדות כוח אחרים לא יכולים למדל ריאקציות כימיות בגלל דרישות לשביר/יצירת קשרים (הפונקציונליות שלהם תלויה בהגדרה, מדויקת של כל הקשרים). REAXFF נמנע מהגדרה מדויקת של הקשרים הכימיים ובמקום משתמש בערכי הסדר קשר של כל אטום ומתיימר להיות כללי ככל האפשר, בעל כמות מסיבית של פרמטרים.
קובץ dat	קובץ טקסט קלט להרצת סימולציה ב LAMMPS בעל פורמט מוגדר המכיל את המצב ההתחלתי של האטומים בסימולציה- סיווג מספר סידורי לכל אטום, סוג האטום, וקטור מיקום. סיווג מספר סידורי לכל סוג אטום, הגדרת מסה לכל סוג אטום וכמו כן הגדרת גבולות תלת ממדיים של box של הסימולציה בהם רצים האטומים.
קובץ XYZ	קובץ טקסט המכיל מידע על אטומים-סוג האטום ומיקומו כווקטור מדרגה 3.
קובץ restart	קובץ פלט של ריצה קודמת ב LAMMPS שמטרתו לשמש כקובץ קלט לריצה אחרת במערכת.
קובץ force	קובץ הפרמטרים של שדה הכוח המופעל בסימולציה. בסימולציה שלנו נשתמש בקובץ FORCE עבור שדה הכוח REAXFF.
קובץ dist.reax	קובץ טקסט פלט של ריצת סימולציה ב LAMMPS שאני יצרתי. עוקב אחר המרחקים בין כל זוג אטומים בסימולציה, כך שיהיה אפשר להריץ קוד פייתון על הקובץ שיוצר גרף המתעד את המרחקים בין זוגות אטומים רלוונטיים לריאקציה כתלות בזמן ובכך לחקור את הריאקציה שהתרחשה.
קובץ added_energy. reax	קובץ טקסט פלט של ריצת סימולציה שאני יצרתי. קובץ זה עוקב אחר תוספת האנרגיה שהפוטנציאל אותו אני רוצה להוסיף למערכת (יוסבר בהמשך) מוסיף בכל צעד זמן.
אנגסטרומס	יחידת מידה לאורך השווה ל 10-10 מטר, כלומר מאית המיליונית של סנטימטר. סימון היחידה הוא Å.
פמטו	$10^{-15}$
ננו	$10^{-9}$

## 1. מבוא

סימולציה הינה חיקוי של מציאות מורכבת באמצעות מודל מתאים ומטרתה לייצג מאפיינים מסוימים בהתנהגותה של מערכת.

בכימיה החישובית, סימולציה של דינאמיקה מולקולרית (MD) נועדה לדמות מודל תנועה והתנהגות של אטומים בודדים במולקולה או מולקולות לפי בחירה על ידי החלת חוקים של מכניקה קלאסית למציאת פרמטרים כגון מהירות, מטען חשמלי, מיקום ויצירת מולקולות חדשות. השימוש במכניקה הקלאסית לתיאור האטומים מסתמך על פרמטרי forcefields (שדה הכוח) שחושבו או נמדדו מראש (פרמטרים ידועים מראש/ מדידות מניסוי קודם/ לקוחים מהספרות).

מטה-דינאמיקה (Metadynamics) הינה שיטת סימולציה ממוחשבת המשמשת להערכת האנרגיה החופשית ופונקציות אחרות של המערכת בסימולציות מסוג דינאמיקה מולקולרית. הרצת סימולציה מסוג מטה-דינאמיקה של דינאמיקה מולקולרית מאפשרת חיקוי תנאי מעבדה אמיתיים ומטרתה לייצג מאפיינים בהתנהגותה של מערכת אטומית בעת הפעלת מניפולציות כימיות על המערכת כדי לקבל תחזית על התנהגות המערכת בהשפעת אותן מניפולציות. מחלקים את הסימולציה למספר מוגדר מראש של צעדי זמן בגודל מוגדר מראש, ובכל צעד זמן מתבצע חישוב של וקטורי המיקום והמהירות של כל אטום במערכת בהשפעת הכוחות הפיזיקליים הפועלים על המערכת. צעד זמן בסימולציה הינו בסדר גודל של  $10^{-15}$  שניות ואורך כולל של סימולציה הינו בסדר גודל של  $10^{-9}$  שניות מה שהופך הרצת סימולציה של תהליכים כימיים הקורים בטבע בסדרי גודל של שניות (כגון ערבוב 2 חומרים במשך חצי דקה ליצירת חומר חדש) בלתי אפשרי.

LAMMPS הינה תוכנה מבוססת קוד פתוח להרצת סימולציות מטה-דינאמיות של MD (דינאמיקה מולקולרית) על אטומים ומולקולות בזמן ריצה יעיל בעיקר על מחשבים התומכים בחישוב מקבילי. נרצה להשתמש בתוכנה זאת על מנת להריץ סימולציות של ריאקציה כימית. ריאקציה כימית (תגובה כימית) היא תהליך שבו משתנה מבנה המולקולות המרכיבות את החומר.

בפרויקט זה נרצה לקחת את LAMMPS בתור כלי להרצת סימולציות ולתת לו יכולת להתמודד עם הרצת תהליכים של ריאקציות כימיות המתרחשות בטבע בטווחי זמן הגדולים משמעותית מ- $10^{-9}$  שניות ובפרט עבור ריאקציה ספציפית בין 2 מולקולות גדולות של פולימרים (הפולימרים איתם נעבוד יתוארו בפירוט בהמשך).

המניע המרכזי לבחירה ב LAMMPS הינו תמיכה בהרצת פוטנציאל REAXFF בו אנו משתמשים בהרצת הסימולציה, פוטנציאל רחב המסביר המון תופעות טבע ומאפשר התרחשות ריאקציות כימיות. REAXFF הינו פוטנציאל מסורבל שלקח שנים לכתוב ולכן מסובך מכדי לכתוב לבד. בנוסף לכך, בעבר ניסו לפתח מערכת לסימולציות על אטומים במכללה, אך הפיתוח צרך המון זמן ותהליך דיבוג ארוך. לבסוף הוחלט להיצמד לחבילת תוכנה קיימת ולהרחיב אותה מתוך כוונה להוסיף בעתיד יכולות שונות לחיזוק המערכת. LAMMPS הינה מערכת יציבה והעיקרון המנחה אותה- זמני ריצה יעילים מבוססים חישוב מקבילי, מאפשר הרצת סימולציות ביעילות מקסימלית.

## 2. תיאור הבעיה

אורך סימולציה ב- LAMMPS הינו ברזולוציה של  $10^{-9}$  שניות, ולכן לא ניתן להריץ סימולציה של תהליכים וריאקציות כימיות שאורכן גדול מגודל זה, או בכלל באורך של שניות, דקות ואף שעות, ולכן תחום השימוש ב- LAMMPS הינו מצומצם בהתאם.

בפרויקט זה, אנו רוצים לאפשר הרצת סימולציה על תהליך צילוב בין שני פולימרים EPON862, DETDA המתרחש בטבע בטווח זמן של דקות על מנת לחקור את תכונות ומאפייני החומר הנוצר כתוצאה מהריאקציה. נרצה לבצע זאת על ידי שחזור מאמר פורץ דרך הפורסם לאחרונה, שניסה לתת פתרון על ידי גישה עובדת והראה תוצאות שיכולות לאפשר הרצת סימולציות של פרקי זמן גדולים יותר מ- $10^{-9}$  שניות, כך ש-LAMMPS יוכל להריץ סימולציות ברזולוציית זמנים גדולה מהרזולוציה הנוכחית, בסדרי גודל שונים, כך שמגוון התהליכים והריאקציות הכימיות שניתן להריץ כסימולציה במערכת יגדל משמעותית.

בעיה נוספת איתה אתמודד הינה הוספת קוד למערכת של ה-LAMMPS. נרצה שהקוד שנכתוב כדי לממש את הפתרון מהמאמר יתממשק עם ה-LAMMPS בצורה מושלמת וירץ באופן מקבילי על מנת לשפר זמני ריצה. לשם כך אצטרך לחקור את מבנה המערכת ומחלקותיה, לבצע שימוש יעיל במבני הנתונים הרבים שהיא מכילה ולהשתלב- לדעת איפה בקוד הקיים וכיצד להכניס קוד חדש. מבנה המערכת של LAMMPS הינו מסורבל ולא ידידותי למתכנת (הקוד אינו מתועד היטב וה- documentations למפתחים לוקה בחסר, מה שהופך את למידת המערכת לאתגר.

## 3. תיאור הפתרון

במאמר עליו מתבסס הפרויקט אותו אנסה לשחזר כחלק הראשון של הפרויקט (מתואר בפירוט בסקר הספרות), Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers Aniruddh, מתואר אלגוריתם הנועד להוביל לזירוז תהליך צילוב (יצירת קשרים כימיים המקשרים בין שרשראות של פולימרים) בין שני סוגים של פולימרים לשם יצירת חומר חדש על ידי הפעלת פוטנציאל נוסף על המערכת במקביל להפעלת הפוטנציאל REAXFF.

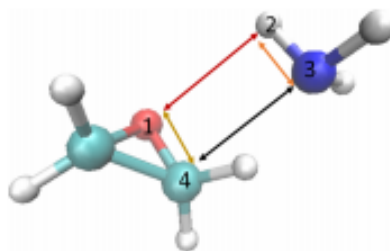
תהליך זה מתרחש בטבע בסדרי גודל של דקות, ואילו אנו נרצה לאפשר הרצתו כסימולציה ב-LAMMPS בסדר גודל של עד כ- $10^{-9}$  שניות.

על פי הפתרון המוצע במאמר כאשר אנו מזהים את ארבעת האטומים המגיבים במיקומים קרובים המאפשרים נקודת התחלת לריאקציה, הפעלת הפוטנציאל הנוסף תוסיף את האנרגיה הדרושה למערכת במטרה להאיץ את התרחשות תהליך הצילוב.

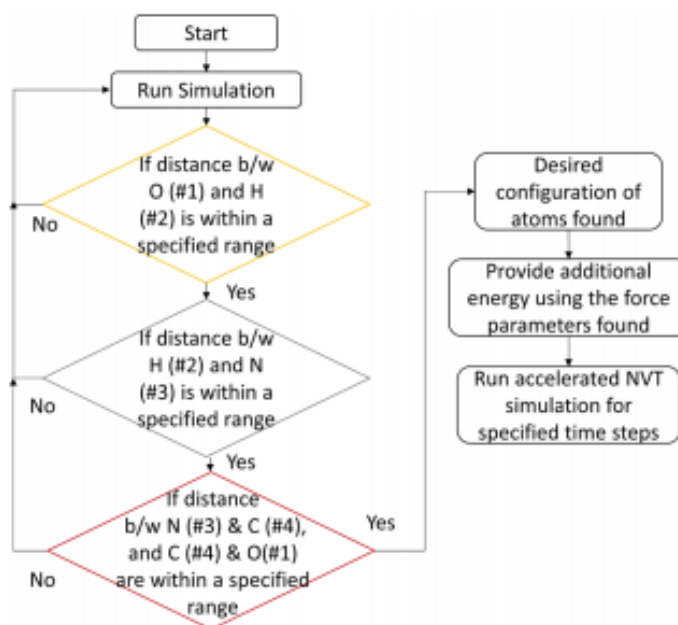
הטריגר להפעלת הפוטנציאל הנוסף:

התקרבות אטומים מסוימים במולקולה אחת לאטומים מסוימים אחרים במולקולה השנייה. ובאופן ספציפי, נרצה לאתר רביעייה חשודה בין האטומים C, H, O, N הנמצאים במרחקים הבאים:

PAIR	O-H	H-N	N-C	C-O
min dist- max dist (angstrom units)	1.5-8.0	0.9-1.2	3.0-8.0	1.3-1.6



(מקרא לתמונה : 1. אדום=חמצן=O, 2. אפור=מימן=H, 3. כחול=חנקן=N, 4. תכלת=פחמן=C)  
כמו כן H,N שייכים למולקולה אחת ו-O,C שייכים למולקולה השנייה.  
האלגוריתם המפורש שנשחזר על מנת לאתר האם הופעל הטריגר להפעלת הפוטנציאל הנוסף:



נבצע את הבדיקה הנ"ל בכל צעד זמן. לאחר שאיתרנו רביעייה כנ"ל, נפעיל עליה בלבד את הפוטנציאל הנוסף במשך 2000 צעדי זמן, שירוך במקביל לפוטנציאל ה-REAXFF. על שאר האטומים ימשיך לפעול פוטנציאל ה-REAXFF בלבד. הפעלת הפוטנציאל פעם נוספת תתאפשר רק לאחר סיום 2000 צעדי הזמן של הפעלת הפוטנציאל על הרביעייה שזוהתה קודם. כמו כן, תתאפשר הרצת הפוטנציאל על כמה רביעיות במקביל אם מדובר באטומים שונים המקיימים את כל התנאים לעיל.  
את הנוסחה לחישוב הפוטנציאל והפרמטרים לכל זוג אטומים, ניתן למצוא בנספח ו'.

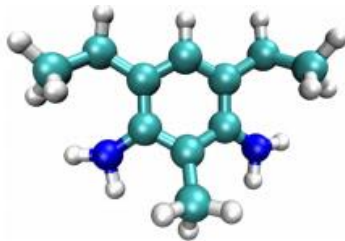
המולקולות עליהן רצה הסימולציה:

את האלגוריתם נרצה לממש בארבעה שלבים שונים, כאשר השלב הראשון בוצע בחלק הראשון של הפרויקט (במהלך סמסטר א') תוך הגעה לתוצאות הרצויות, ואת שאר השלבים נבצע בחלק השני של הפרויקט (במהלך סמסטר ב').

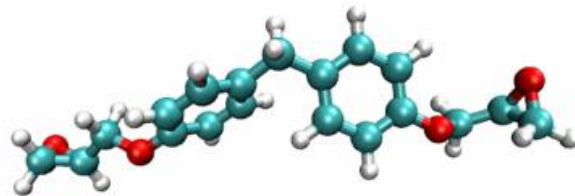


השלב הראשון--**PROTOTYPE** נרצה לממש את האלגוריתם על 2 מולקולות קטנות יותר מהמולקולות המופיעות במאמר,  $NH_3$  ו- $C_2OH_4$ , לאתר רביעייה אחת אפשרית של C, H, O, N להפעיל עליה את הפוטנציאל הנוסף ולבדוק כי אכן לאחר הפעלת הפוטנציאל מתרחשת הריאקציה הרצויה.

השלב השני- מימוש האלגוריתם על שתי המולקולות ענק המופיעות במאמר (*EPON862*, *DETDA*) ביחס 1:2 ואיתור רביעיות חוקיות על פי תנאי המרחק כפי שציינו קודם בשילוב עם תנאי נוסף על ה-C ממולקולת ה-*EPON862* מחובר לשתי מולקולות H ולא ל-O נוסף. בשלב זה נרצה לזהות שתי רביעיות המקיימות את התנאים לעיל- C,O מכל מולקולת *EPON862*-ל-N,H שונים ממולקולת ה-*DETDA*. נפעיל על כל אחת מהן את הפוטנציאל ונוודא כי אכן בוצעה הריאקציה הרצויה.



(a)



(b)

השלב השלישי- שכפול המולקולות מהדרגה השנייה וביצוע תהליך בדיקת התנאים והפעלת הפוטנציאל על מערכת בסדר גודל משמעותית גדול יותר עם מאות מולקולות כנ"ל ביחס 1:2, בדיקה כי אכן הריאקציה מתרחשת, וחקירת תכונות החומר שנוצר.

השלב הרביעי- ריצת הקוד על המולקולה הגדולה בשלב השני אורכת כשתי דקות, ולכן נרצה לבצע שיפור משמעותי בזמני הריצה תוך שימוש בתמיכה של תוכנת ה-LAMMPS בחישוב מקבילי על ידי שימוש במבני הנתונים של המערכת להרצה באופן מקבילי. פירוט על כך ניתן למצוא בנספח ה'.

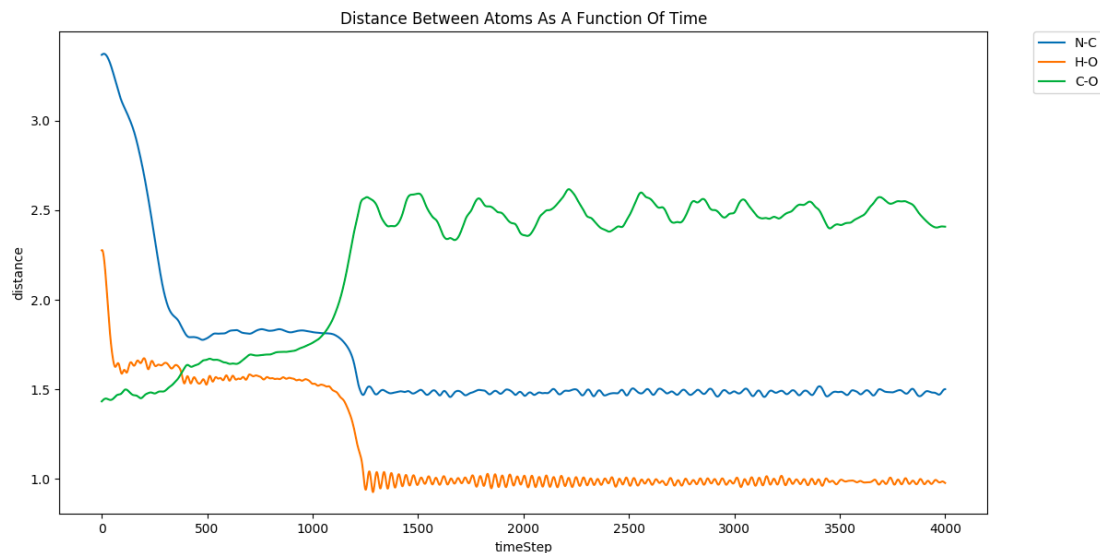
#### בדיקת תקינות התוצאות ושיפורן:

כדי לבדוק את תקינות התוצאות עלינו לבדוק את הריאקציה שהתרחשה- אילו קשרים נוצרו ואילו קשרים נשברו בין כל האטומים במערכת ובפרט מעקב צמוד אחר האטומים המגיבים. אנו נרצה כי ייווצרו הקשרים בין H-O, N-C וישברו הקשרים בין C-O, H-N ברביעייה אליה אנו מוספים את הפוטנציאל. כדי לבדוק זאת, כתבתי קוד לתוך LAMMPS שבמהלך ריצת הסימולציה יוצר קובץ טקסט המתעד את המרחקים בין כל זוג אטומים במערכת בכל צעד זמן, וקוד פייתון שעובר על אותו קובץ ויוצר גרף העוקב בין מרחקים בין כל זוג אטומים רלוונטי להתרחשות הריאקציה כתלות בזמן. מהתבוננות בגרף ניתן להבחין האם התרחשה הריאקציה הרצויה- האם התפרקו ונוצרו הקשרים הרצויים.

דרך נוספת לבדיקת הקשרים בין האטומים הינה בדיקת הקובץ טקסט bonds.reax שהוא תוצר של ריצת הסימולציה ועוקב אחרי קשרי bond של כל אטום. כדי לבדוק האם קשר התפרק נבדוק האם קשר bondn בין השניים אינו קיים, וכדי לבדוק האם קשר נוצר- אם קיים קשר bond בין השניים.

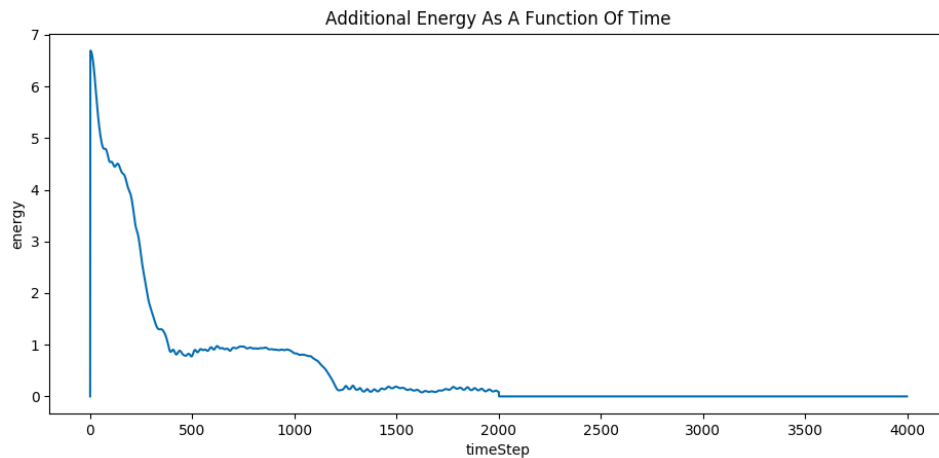
כמו כן נרצה לבדוק שאכן בוצעה שמירה על חוק שימור האנרגיה על ידי מעקב על הקובץ LOG שנוצר בסיום ריצת הסימולציה ואין תנודות חדות בערכי האנרגיה הפוטנציאלית וסך האנרגיה במערכת בשל הוספת הפוטנציאל הנוסף. לשם כך כתבתי קוד לתוך LAMMPS היוצר במהלך ריצת הסימולציה קובץ טקסט added\_energy.reax המתעד את האנרגיה שהפוטנציאל הוסיף למערכת בכל צעד זמן, וקוד פייתון שעובר על קובץ זה ומציג גרף של תוספת האנרגיה של הפוטנציאל כתלות בזמן. הגרף עזר לנו לחקור אילו פרמטרים של F1 לבחור בחישוב הפוטנציאל על מנת להגיע לריאקציה תוך הקפדה על חוק שימור האנרגיה. (כפי שניתן לראות בנספח ו' בנוסחה לחישוב האנרגיה שמוסיף הפוטנציאל, הפרמטר F1 הינו המקדם בנוסחה ולכן הינו הפרמטר המשפיע ביותר על תוצאת חישוב האנרגיה, ולכן אם נשחק עם ערכיו נשפיע באופן המקסימלי על ערך החישוב של האנרגיה שמוסיף הפוטנציאל למערכת). היה צורך לבצע שינויים בפרמטר F1 כיוון שהיה מותאם למולקולות הגדולות יותר מהשלב השני של הפרויקט, ולכן גרם להתפוצצות המערכת. לאחר חקירת הגרפים שנוצרו עבור כמה ערכי F1 שונים בחרנו ב-1.5% מערך F1 המקורי מהמאמר, ובסיום הרצת הסימולציה קיבלנו את התוצאות להן צפינו- אכן התרחשה ריאקציה, הקשרים בין N-C, H-O נוצרו והקשרים בין C-O, H-N התפרקו תוך שמירה על חוק שימור האנרגיה. זיהוי הרביעייה התבצע בצעד זמן הראשון ולכן הפוטנציאל הנוסף הופעל על הרביעייה בטווח צעדי הזמן 1-2001. לאחר מכן במשך 1999 צעדי זמן נוספים עד לסיום לא זוהתה רביעייה נוספת והפוטנציאל לא הופעל שוב.

הגרפים שהתקבלו כתוצאה מהפעלת קוד הפייתון שכתבתי על קבצי הפלט של ריצת הסימולציה:



בגרף זה אכן ניתן לראות כי הוספת הפוטנציאל (בצעד זמן 1) השפיעה על המרחקים בין כל זוג אטומים מהאטומים המגיבים באופן הדרגתי ובצעד זמן ~1100 ניתן לראות כי אכן התרחשה הריאקציה- הקשר C-O התפרק והקשרים N-C, H-O נוצרו, כמו כן ערכיהם נושקים לערכי R12 הרצויים כפי שמתואר בפרמטרים לפוטנציאל (ראו נספח ו'). עד סוף הריצה המרחקים ביניהם נשארים עם ויברציה יציבה קלה.





ניתן לראות כי ערכי האנרגיה שאנו מוסיפים למערכת אכן מתון ולא ערכים קיצוניים שיגרמו להפרת חוק שימור האנרגיה. כמו כן לאחר התרחשות הריאקציה והתקרבות למרחקי R12 שאנו רוצים בין כל זוג אטומים האנרגיה הנוספת למערכת קרובה ל-0. החל מסיום הפעלת הפוטנציאל בצעד זמן 2001 ועד לסוף הסימולציה ניתן לראות כי האנרגיה שנוספה היא 0 (לא הפעלנו את הפוטנציאל שוב).

#### מבנה הקוד:

כפי שמתואר בנספח ה', ה-LAMMPS צריך לקבל כקלט את הקבצים הבאים:

1. קובץ DAT המכיל מידע על גודל תיבת הסימולציה והאטומים במערכת (מיקומם סוגם והמסה של כל סוג) או קובץ בינארי מסוג RESTART שהוא תוצר של ריצה קודמת. כדי לאפשר הרצת קובץ מסוג XYZ המכיל מיקומי אטומים וסוגם בלבד, יצרתי קוד פייתון הממיר קובץ זה לקובץ DAT כאשר על המשתמש להקליד את הפרטים הנוספים החסרים ליצירת הקובץ DAT והקוד יוצר קובץ מעודכן במבנה והפורמט המתאים.
2. קובץ מסוג IN המשמש כקלט ל-LAMMPS ומכיל את רצף הפקודות של מהלך הסימולציה ופקודה נוספת בתחביר הבא:

```
Fix checkFourset all reax/c/checkFourset 1 dist.reax
```

פקודה זו מפעילה את הקוד לבדיקת התנאים להוספת הפוטנציאל שכתבתי ל-source code של LAMMPS כמחלקה מסוג FIX בשפת התכנות ++C בשם `fix_reaxc_checkFourset`. כאשר תזוהה רביעייה, היא תתווסף למבנה נתונים שיצרתי בשם `fourset` המכיל רביעיות שונות עליהן נרצה להפעיל את הפוטנציאל במקביל. בסיום מציאת הרביעיות, יופעל הקוד לחישוב הכוחות והוספת הפוטנציאל שכתבתי כפונקציות למחלקה הקיימת `pair_reaxc` כך שהפוטנציאל הנוסף ירוץ במקביל לפוטנציאל של `ReaxFF` שרץ במערכת. LAMMPS לא מאפשרת הרצת שני פוטנציאלים ממחלקות קוד שונות במקביל, ולכן הוספתי את הפוטנציאל הנוסף כפונקציות למחלקה של `ReaxFF` ולא כמחלקה נפרדת.

3. קובץ פרמטרי `forcefields`.

לאחר הרצת הסימולציה נקבל כפלט את הקבצי טקסט הבאים:

1. Bond.reax קובץ פלט של LAMMPS שעוקב אחרי קשרי bonds של כל אטום.
2. Dist.reax קובץ שאני כתבתי קוד שיוצר ועוקב אחר המרחקים בין כל זוג אטומים. על קובץ זה נפעיל קוד פייתון שכתבתי היוצר גרף של המרחקים בין כל זוג אטומים כתלות בזמן.
3. added\_energy.reax קובץ שאני כתבתי קוד שיוצר ועוקב אחר תוספת האנרגיה למערכת הפוטנציאל מוסיף. על קובץ זה נפעיל קוד פייתון שכתבתי היוצר גרף של האנרגיה שנוספה למערכת כתלות בזמן.
4. Species.reax קובץ פלט של LAMMPS המתעד אילו מולקולות קיימות במערכת בכל 100 צעדי זמן.
5. Log.lammps קובץ פלט של LAMMPS העוקב אחר הפרמטרים-טמפרטורה, אנרגיה פוטנציאלית, סך האנרגיה, לחץ, נפח וצפיפות של המערכת כולה בכל 100 צעדי זמן.
6. Dump \*- קובץ פלט של LAMMPS כאשר ה-\* מייצגת את צעד הזמן שהוא מתאר ומכיל את מיקומי כל האטומים בצעד זמן זה. אנו מריצים קבצים אלו בתוכנה החיצונית OVITO כממשק ויזואלי המדגים את מצב המערכת כתמונה או סרטון בה מצוירים האטומים והקשרים ביניהם, כך ניתן להמחיש ויזואלית את הסימולציה שהרצנו כסרטון לאורך זמן. עם הפעלת הקוד למציאת התנאים והפעלת הפוטנציאל נקבל סרטון של הסימולציה בו מודגם התרחשות הריאקציה-נוצרים ומתפרקים הקשרים שרצינו. ומנגד, אם לא נפעיל את הקוד שהוספנו נקבל את הסרטון הבא, בו אנו רואים כי שתי המולקולות מסתובבות זו סביב זו ולא מתרחש שום תהליך כימי במסגרתו נוצרים או מתפרקים קשרים כימיים כלשהם.

#### 4. סקירת עבודות דומות \ בספרות והשוואה \ סקר שוק

- המאמר עליו מתבסס הפרויקט:

Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers  
Aniruddh Vashisth, Chowdhury Ashraf, Weiwei Zhang, Charles E. Bakis, and Adri C. T. van Duin

Publication Date (Web): July 11, 2018

ישנן שיטות שונות שפותחו כדי לבצע סימולציות בקנה מידה אטומי עבור צילוב של פולימרים (הרצת סימולציות ברזולוציית אורך כולל של  $10^{-9}$  שניות כמו ב-LAMMPS למרות שהתהליך אותו מסמלצים אורכו ברזולוציית דקות-שעות), אך רובן לא סימלצו את כל שלבי ומצבי הריאקציה כולה באופן איכותי. ניסויים למדידת תגובות בקישור בין פולימרים נעשים בדרך כלל בטווח של דקות-שעות, טווח שלא מאפשר הרצה בסימולציות בקנה מידה אטומי (כגון LAMMPS) וכיוון שביצוע ניסויים אלו בזמן אמת דורש עלות גבוהה, פותחו שיטות המבוססות ReaxFF reactive force field.

בשיטה המתוארת במאמר, האטומים המגיבים נמצאים במעקב עד שהם מגיעים לתצורה מסוימת המספקת נקודת התחלה טובה להתחלת ריאקציה. כדי "לעודד" אותם מוסיפים כמות אנרגיה גדולה יותר או שווה למינימום אנרגיה הדרוש להם לצורך תגובה, ובכך להתגבר על המכשול המונע את תהליך הצילוב שיוצר את החומר הרצוי- כלומר זירוז תהליך הצילוב בין החומרים על ידי זיהוי מצב לתחילת הריאקציה והוספת אנרגיה כדי לגרום לתהליך הצילוב להתרחש במידי, אך תוך כדי נשים לב כי לא כל פעם שנפעיל את פוטנציאל האנרגיה הנוסף נקבל את התוצאה רצויה.

בכך אנו מאפשרים הדמיה אמיתית של תהליך צילוב בין חומרים בטמפרטורות נמוכות באופן המחקה תגובות כימיות מבלי לאפשר תגובות לא רצויות כתוצאה מטמפרטורה גבוהה. במאמר מתוארת הפעלת השיטה הני"ל בחקירת תהליך הצילוב בין המולקולות Bisphenol F ו- DETDA. התוצאה שהתקבלה הינה שיעור צילוב גבוה יחסית של 82% בין שני המולקולות הללו, ולכן המסקנה הנובעת מהמאמר וכתוצאה מתוצאות ניסויים נוספים המתוארים בו שבוצעו באותה שיטה היא כי שיטה זו היוצרת סימולציות מואצות ב- REAXFF מהווה כלי שימושי לביצוע סימולציות בקנה מידה אטומי על תהליכים פולימרים שקורים בפועל בזמנים גדולים בהרבה (דקות-שעות).

בהסתמכות על תוצאות המאמר ומסקנותיו, לאחר שחזור המאמר נרצה להכליל את עקרונותיו כך שנוכל להשתמש בשיטה המתוארת בו לבדיקת בעיות ספציפיות נוספות שמעניינות אותנו עם מולקולות שונות ליצירת חומרים שונים, כלומר נרצה לבצע סימולציה באופן דומה על תהליכי צילוב בין מולקולות אחרות ליצירת חומרים אחרים רצויים וחקר החומרים שנוצרו- תכונות מסוימות כגון מסה, עמידות, חוזק, טמפ' פירוק, וכו'...

#### ● מאמר שני העוסק בפיתוח REAXFF

ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons

Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard.

Publication Date: 2011

כדי לאפשר הרצת סימולציית מולקולריות דינאמיות במערכות כימיות תגובתיות בקנה מידה גדול (1000 אטומים או יותר) פותח ReacFF Force Field שדה כוח למערכות ריאקציה כימיות. ReaxFF משתמשים ביחסים הקשורים לתכונות של קשרים כימיים (bonds) בין אטומים – היחס בין bond distance לבין bond order, והיחס בין bond order לבין bond energy והשפעתם על ניתוק הקשר הכימי (bond) בין אטומים לכדי אטומים נפרדים. כמו כן, ReaxFF מכיל את Coulomb and Morse potentials לשימוש לתיאור אינטראקציות nonbond בין כל האטומים, כלומר אינטראקציות בין אטומים שאינם מחוברים בקשר כימי. הפרמטרים לפוטנציאלים הני"ל נגזרים מחישובים כימיים קוונטים הנעשים על ניתוקי קשרים כימיים וריאקציות בין מולקולות קטנות.

## 5. סיכום \ מסקנות

בחלק הראשון של הפרויקט כתבתי קוד המממש את המאמר על מולקולות מהדרגה הראשונה (שתי מולקולות קטנות)- מאתר רביעייה חשודה ומפעיל את הפוטנציאל הנוסף על שלוש זוגות מאותה רביעייה כפי שתואר במאמר על ידי חישוב הכוח שהפוטנציאל מפעיל על כל אטום בכל זוג וכמו כן חישוב וסכימת האנרגיה שהוספת הפוטנציאל גורר לאנרגיה הכללית של המערכת. לאחר חקירת תוצאות הסימולציה על ידי כתיבת קוד פיתוח היוצר גרפים והרצת קבצי ה- DUMP של הסימולציה בממשק ויזואלי, ביצעתי שיפור לפרמטרים של חישוב הפוטנציאל (התאמתם למערכת אטומים בסדר גודל קטן), ולבסוף מצאתי כי התרחשה הריאקציה הרצויה והשלב הראשון של הפרויקט הסתיים בהצלחה.

אבל, למרות זאת כאשר ניסיתי להפעיל את הקוד על המולקולות הגדולות יותר (מהשלב השני של הפרויקט) נתקלתי בבעיית זמן ריצה ארוך של כ-2 דקות להרצת הסימולציה באופן serial (אינו מקבילי), כלומר ככל שההתעסקות תהיה עם מולקולות יותר גדולות כך זמן הריצה יגדל באופן משמעותי ולכן השימוש במבני הנתונים של LAMMPS להרצת סימולציות באופן מקבילי כדי לקצר זמני ריצה הינה קריטית כדי לאפשר את הצלחת השלב השלישי של הפרויקט- הרצת הקוד על מאות מולקולות ענקיות. לשם כך יש צורך בשימוש במחלקות ומבני הנתונים של LAMMPS לחישוב מקבילי, דבר לא פשוט בשל העובדה כי LAMMPS אינו מכיל תיעוד מפורט ומיטבי למתכנתים כפי שהוא מכיל תיעוד מוצלח למשתמשים.

## 6. נספחים

ספרות, תרשימים נוספים, תכנון הפרויקט, טבלת ניהול סיכונים, טבלת דרישות (URD),

### א. רשימת ספרות \ ביבליוגרפיה

#### Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive Cross-Linking of Polymers

By: Aniruddh Vashisth, Chowdhury Ashraf, Weiwei Zhang, Charles E. Bakis, and Adri C. T. van Duin

Publication Date: July 11, 2018

#### Effect of chemical structure on thermo-mechanical properties of epoxy polymers:

#### Comparison of accelerated ReaxFF simulations and experiments

By: Aniruddh Vashisth, Chowdhury Ashraf, Charles E. Bakis, Adri C. T. van Duin

Publication Date: August 11, 2018

#### ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons

By: Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard

Publication Date: March 30, 2001

### ב. תכנון הפרויקט

פגישת היכרות, רקע מקדים על הפרויקט והצגת הבעיה	8.10
הבנת מבנה התוכנה LAMMPS, מבנה קבצי הקלט לריצות.	31.10
הבנת מבנה ההיררכי של המחלקות ב source code של LAMMPS, וכמו כן אילו מחלקות דרושות למימוש האלגוריתם	26.11
כתיבת האלגוריתם שנועד לוודא מצב התחלתי להפעלת הפוטנציאל	2.12
כתיבת קוד המפעיל את הפוטנציאל על המערכת	30.12
הרצת הסימולציה ובדיקת התוצאות המתקבלות ותיקון הקוד עד קבלת תוצאות תקינות	20.7

27.1	פגישה עם תמר רז, נעמי מרום והסטודנטים מהנדסת חומרים להצגת תוצאות ותכנון המשך עבודה
22.2	תחילת עבודה על המולקולות הגדולות
אמצע מרץ	הרצת הסימולציה בהצלחה על המולקולות הגדולות, זיהוי שתי רביעיות שונות והרצת הפוטנציאל על כל אחת מהן במקביל תוך הגעה לריאקציה הרצויה.
תחילת אפריל	תחילת עבודה על שכפול המולקולות הגדולות, והרצת הסימולציה עליהן תוך הגעה לריאקציה הרצויה.
סוף מאי	סיום שיפור זמני ריצה ועריכת הקוד לעבודה במקביליות
סוף יוני (סוף סמסטר ב')	חקירת המולקולה החדשה שנוצרה על כל תכונותיה

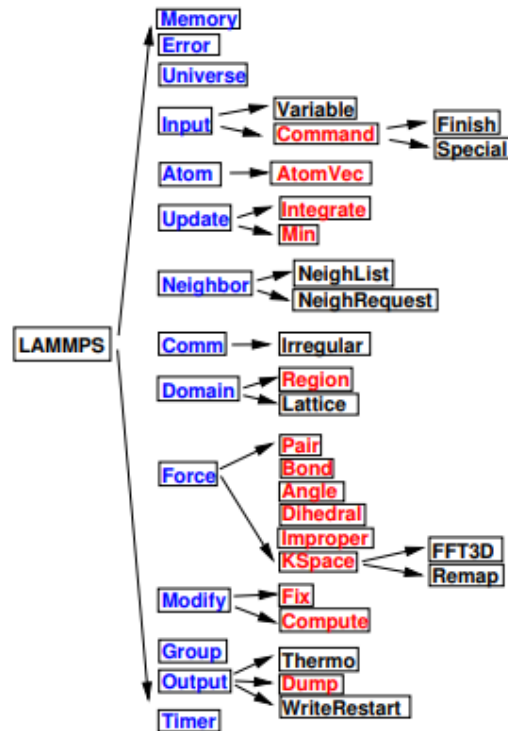
### ג. טבלת סיכונים

#	הסיכון	חומרה	מענה אפשרי
1	לא להצליח בשיפור זמני ריצה על ידי תמיכה בריצה באופן מקבילי	גבוה	במקום שימוש במבני הנתונים הקיימים ב-LAMMPS לריצה באופן מקבילי, כתיבת מבני נתונים המאפשרים זאת. פנייה בעזרה למייל של מפתחי LAMMPS.
2	להיכשל בניסיון לשחזור הניסוי במאמר	גבוה מאוד	לנסות להיעזר בנספחים למאמר, לבצע שינויים בקבצי האתחול של האטומים ומניפולציות על ערכי הפרמטרים לפוטנציאל ומשך הפעלתו.
3	לא להצליח להכליל את האלגוריתם למספר גדול של מולקולות	גבוה	כתיבה מחדש של האלגוריתם מגישה שונה.
4	הקוד של LAMMPS אינו מתועד היטב וה-DOCUMENTATION למתכנתים לוקה בחסר מה שמקשה על כתיבת קוד למערכת.	גבוה מאוד	שליחת אימייל עם שאלות למפתחים של LAMMPS, שאילת שאלות בפורומים רלוונטיים.

### ד. רשימת טבלת דרישות

#	תיאור טבלת דרישות (User Requirement Document)
1	זמן הריצה של האלגוריתם יהיה מיטבי
2	כתיבת האלגוריתם לכרטיס מסך
3	כתיבת האלגוריתם באופן המאפשר חישוב מקבילי
4	תוצאות הפעלת האלגוריתם יהיו זהות לתוצאות המתוארות במאמר
5	חקירת תכונות מוגדרות מראש של המולקולה שנוצרה

## ה. מבנה המחלקות בקוד מקור של LAMMPS



### המחלקות בהן אשתמש בכתיבת הקוד-

**-Neighbor** - לצורך שימוש ברשימת השכנויות המתוחזקת במהלך הסימולציה לבדיקת המרחקים בין ארבעת האטומים שנרצה להגדיר כרביעייה חשודה עליה נפעיל את הפוטנציאל הנוסף.

**- Fix** - לצורך הוספת האלגוריתם לזיהוי רביעייה והפעלת הפוטנציאל הנוסף כפקודה שניתן להוסיף לקובץ הקלט in לריצה של סימולציה.

**-Thermo** - הוספת האנרגיה של הפוטנציאל הנוסף לחישוב האנרגיה הכולל של המערכת

**-Atom** - המבנה נתונים המשמש לתיאור האטומים בסימולציה. מכיל בתוכו כמה סוגי מבני נתונים העוקבים אחרי האטומים במערכת, סוג אחד עבור הרצה באופן מקבילי וסוג שני עבור הרצה באופן סדרתי. הקוד שאכתוב צריך לתמוך בשניהם כדי לאפשר הן הרצה באופן סדרתי של הסימולציה על מעבד אחד, והן הרצה באופן מקבילי של הסימולציה על גבי כמה מעבדים. כדי להריץ סימולציה באופן מקבילי על כמה מעבדים מחלקים את תיבת הסימולציה לעשרים ושבעה חלקים המחולקים בין המעבדים של המחשב, ולכל חלק רשימת אטומים אותו הוא מכיל (local atoms) ורשימת אטומים אותם תשעת החלקים מסביבו מכילים (ghost atoms). כאשר נעבוד באופן מקבילי, נרצה לבדוק מרחקים בין אטומים לוקאליים בכל חלק ובכך מרחקים בין הלוקאליים לבין אלו בחלקים מסביב-ghost atoms.

**-Force** - לצורך הוספת חישוב הכוחות של הפוטנציאל לכל אחד מארבעת האטומים עליהם פועל הפוטנציאל, במקביל להפעלת הפוטנציאל REAXFF באופן קבוע על המערכת.



## 1. הסימולציה אותה נריץ ב-LAMMPS

על מנת להריץ סימולציה ב-LAMMPS יש ליצור קובץ מסוג dat המכיל את המצב ההתחלתי של האטומים-מידע על האטומים המשתתפים בתהליך הכימי (סוגם, סיווגם למספרים, מסותיהם ומיקומם כווקטור מדרגה 3) או על ידי קובץ restart בינארי שהוא תוצר של ריצה קודמת, קובץ forcefields של ה- forcefields וקובץ הסקריפט מסוג in ייחודי ל-LAMMPS המכיל פקודות ופרמטרים של התהליכים הכימיים אותם נרצה להפעיל בסימולציה.

### הסימולציה אותה נריץ:

הסימולציה ב-LAMMPS שנרצה להריץ על מנת לשחזר את תוצאות המאמר מורכבת מארבעה שלבי ריצה במהלכן מופעל על המערכת פוטנציאל בשם: REAXFF

1. MIN- מינימיזציה של האנרגיה.
2. NVT- טמפרטורה ונפח קבועים- בשלב זה נרצה לבצע את הבדיקה להוספת הפוטנציאל הנוסף.
3. NPT – לחץ וטמפ' קבועים.
4. NVE- נפח ואנרגיה קבועים.

### חישוב הפוטנציאל:

נוסחת לחישוב האנרגיה שמוסיף הפוטנציאל

$$E_{rest} = F_1 \cdot (1 - e^{-F_2(r_{ij}-r_{12})^2})$$

חישוב וקטור הכוחות  $\vec{F}$  לכל זוג אטומים i, j

$$F_x = -\frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x} = -2F_1 F_2 (r_{ij} - r_{12}) \cdot e^{-F_2(r_{ij}-r_{12})^2} \cdot \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}}$$

$$F_y = -\frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial y} = -2F_1 F_2 (r_{ij} - r_{12}) \cdot e^{-F_2(r_{ij}-r_{12})^2} \cdot \frac{(y_i - y_j)}{r_{ij}}$$

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial z} = -2F_1 F_2 (r_{ij} - r_{12}) \cdot e^{-F_2(r_{ij}-r_{12})^2} \cdot \frac{(z_i - z_j)}{r_{ij}}$$

הפרמטרים לחישוב

pair	O-C	O-H	C-N
$F_1$	1.95	1.1	1.5
$F_2$	50	250	300
$r_{12}$	0.5	0.75	0.75