



המחלקה להנדסת תוכנה

סימולטור מטה-דינמיקה מולקולרית

Molecular Meta Dynamics Simulator for composed
materials

חיבור זה מהווה חלק מהדרישות לקבלת
תואר ראשון בהנדסה

מאת
אופק ברזני

יולי, 2019

סיוון, התשע"ט

המחלקה להנדסת תוכנה

סימולטור מטה-דינמיקה מולקולרית

Molecular Meta Dynamics Simulator for composed materials

חיבור זה מהווה חלק מהדרישות לקבלת
תואר ראשון בהנדסה

מאת

אופק ברזני



תאריך:

אישור:

מנחה אקדמי: דר' יהודה חסין

תאריך:

אישור:

רכז הפרויקטים: דר' אסף שפיינר

תקציר

בפרויקט זה אנו נרצה לאפשר הרצת סימולציה המדמה תהליך צילוב בין שני סוגי מולקולות- epon, detda על קובץ המכיל את המולקולות הללו ביחס 2:1 בהתאמה. תהליך זה מתרחש בטבע בטווח זמן של דקות, אך הסימולטור LAMMPS תומך בהרצת סימולציות של תהליכים כימיים המתרחשים בטווח זמן של עד 10^{-9} שניות. ביולי 2018 פורסם מאמר פורץ דרך

Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers

מאמר זה מציג אלגוריתם שנועד לאפשר הרצת סימולציה של התהליך אותו נרצה לדמות ב-LAMMPS ע"י זיהוי מצב מרחקים בין ארבעת האטומים המגיבים בתהליך והפעלת פוטנציאל נוסף עליהם, כך שהפעלת הפוטנציאל תוסיף את האנרגיה הדרושה להם להגיב. יש לשים לב כי לא כל רביעייה עליה נפעיל את הפוטנציאל תגיע לריאקציה, כמו כן פועל ברקע פוטנציאל כימי נוסף-ReaxFF.

האלגוריתם מתבצע באופן הבא:

1. נזהה רביעיית אטומים העומדת בתנאי המרחקים הכתובים במאמר.
2. נפעיל על שלושה זוגות אטומים פוטנציאל כימי bond boost שמטרתו ליצור או לפרק את הקשר בין כל זוג (נקבע ע"י פרמטר מרחק יעד כחלק מחישוב הפוטנציאל) במשך מספר צעדי זמן מוגדר מראש.
3. נחזור על התהליך עד לסיום הריצה.

מימשנו את האלגוריתם הבא בקוד מקור של LAMMPS, ע"י כתיבת מחלקה המאתרת רביעיות אטומים העומדות בתנאי המרחקים לתוך רשימה של רביעיות, לאחר מכן בוחרת רביעייה אחת באופן רנדומלי ומפעילה עליה את הפוטנציאל הנוסף למשך מספר צעדי זמן מוגדר מראש. למחלקה של pair_reax (הפוטנציאל הכימי הפועל ברקע של הסימולציה) הוספתי קוד המאפשר את חישוב הכוח שמוסיף הפוטנציאל bond boost לכל אחד מהזוגות ברביעיית האטומים עליהם מפעילים את הפוטנציאל, ואת חישוב האנרגיה שהפוטנציאל מוסיף למערכת כולה. בסיום הריצה, אשתמש בקבצי הפלט שנוצרו (מפורט בהמשך) על מנת לחקור את תוצאותיה באמצעות קוד פייתון שכתבתי. אחקור אילו רביעיות עברו ריאקציה מתוך כל הרביעיות עליהן הפעלתי את הפוטנציאל, ואילו ריאקציות מתוכן נותרו יציבות בסיום הריצה. כמו כן אילו מולקולות נוצרו בתהליך, אילו התפרקו, ומה אחוז הצילוב בסיום הריצה – מדד לכמה תהליכי ריאקציה מוצלחים התרחשו.

לאחר הצלחה בהרצת הקוד על קובץ מולקולות ביחס 1:2 (קיבלנו את התוצאה הרצויה-מולקולה אחת מצולבת שנוצרה משתי ריאקציות מוצלחות בין כל epon ל-detda), החלטנו להוסיף תמיכה של הקוד בהרצה במקביל (multi-threading). ערכתי את מחלקות ה-OMP של LAMMPS כך שיאפשרו להריץ את הקוד של הפוטנציאל הנוסף יחד עם הקוד של הפוטנציאל ReaxFF הרץ ברקע באופן ממוקבל. כך אני מאפשרת הרצה של סימולציה מזוג זה על קבצי מולקולות המכילים עשרות מולקולות של epon, detda ביחס קבוע 2:1 בהתאמה. באמצעות הרצת הקוד במקביל, שיפרתי את זמני הריצה באופן משמעותי והגעתי לתוצאות טובות בקובץ מולקולות ביחס 2:4.

#	מערכת	מיקום
1	מאגר קוד	github.com/ofekba/project
2	יומן	https://github.com/ofekba/project/wiki/Meetings-diary
3	סרטון דו"ח סיום	https://drive.google.com/open?id=1F1lBKzuEq_-jNwB1qqKlxCYp2UjINMh4
4	תוצאות של סימולציות	https://github.com/ofekba/project/tree/master/results



הצהרה

העבודה נעשתה בהנחיית ד"ר יהודה חסין
במחלקה להנדסת תוכנה, עזריאלי- המכללה
האקדמית להנדסה ירושלים.
החיבור מציג את עבודתי האישית ומהווה חלק
מהדרישות לקבלת תואר ראשון בהנדסה.

תודות

בראש ובראשונה, ארצה להודות למנחה האקדמי של הפרויקט דר' יהודה חסין על ההכוונה והעזרה.

נעמי רום מרפאל, שהייתה אחראית על ההיבט הכימי של הפרויקט. תודה רבה על הזמינות, ההסברים הארוכים והמפורטים, בדיקת התוצאות ומתן פידבק מהיר ומלא ויצירת הקבצים של המולקולות מכל סוג שהוא ובכל כמות שרק ביקשתי.

תודה רבה לפרופ' תמר רז, רקטורית המכללה וראש המחלקה להנדסת חומרים, על הרקע הכימי שסיפקת, תיקון הפרמטרים וקבצי הריצות והאירוח של הפגישות הגדולות.

ארצה להודות לפרופ' רוני קוזלוב, מהמחלקה לכימיה תיאורתית ומרכז פריץ-הבר לדינמיקה מולקולארית באוניברסיטה העברית, על התמיכה בפרויקט ומתן עזרה וגישה להרצה על המעבדים של המחלקה.

משה שפירו, מחלקת system במכללה, על הקצאת מחשב לפרויקט ועזרה בהתקנת כל התוכנות הדרושות.

דר' אסף שפיינר, רכז הפרויקטים בהנדסת תוכנה.

תוכן עניינים

3	תקציר
4	הצהרה
4	תודות
7	מילון מונחים, סימנים וקיצורים
9	1. מבוא
10	2. תיאור הבעיה
10	א. דרישות ואפיון הבעיה
10	ב. הבעיה מבחינת הנדסת תוכנה
10	3. תיאור הפתרון
11	א. הטריגר להפעלת הפוטנציאל הנוסף
11	ב. האלגוריתם שנשחזר כדי לאתר רביעיות אטומים עליהן ניתן להפעיל את הפוטנציאל הנוסף
12	ג. המולקולות עליהן רצה הסימולציה
13	ד. בדיקת תקינות התוצאות ושיפורן
14	ה. ארכיטקטורת הקוד
16	4. סקירת עבודות בספרות והשוואה
16	Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers
16	ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons
17	Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers
18	5. סיכום \ מסקנות
21	6. נספחים
21	א. רשימת ספרות \ ביבליוגרפיה
21	ב. תכנון הפרויקט
22	ג. מבנה המחלקות בקוד מקור של LAMMPS
23	ד. הסימולציה אותה נריץ ב-LAMMPS
25	ה. הפוטנציאל הנוסף BOND BOOST
25	ו. ניתוח מלא של סימולציה על קובץ מולקולות ביחס 2:4 עם PBC

מילון מונחים, סימנים וקיצורים

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 מולקולרית וסימולציות דינמיות מולקולריות.
LAMMPS	התוכנה מבוססת קוד פתוח להרצת סימולציות מטה-דינמיות של דינמיקה מולקולרית (MD) על אטומים ומולקולות בזמן ריצה יעיל (בעיקר על מחשבים התומכים בחישוב מקבילי).
תא יחידה	מבנה מרחבי תלת ממדי של אטומים בעל גבולות X,Y,X בגודל קבוע המוגדר מראש. ישנם 2 סוגי תנאי יחידה- עם/בלי PBC-periodic boundary condition.
PBC - תנאי שפה מחזוריים	PBC-periodic boundary condition. בתא יחידה עם תנאי שפה מחזוריים כאשר אטום עובר דרך צד אחד של תא היחידה, הוא מופיע שוב בצד הנגדי באותה מהירות.

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 לשבירת/יצירת קשרים (הפונקציונאליות 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. פוטנציאל זה 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, ווקטור המיקום, הגדרת מסה לכל סוג אטום וכמו כן הגדרת גבולות תלת ממדיים של ה-box של הסימולציה בהם רצים האטומים.
קובץ XYZ	קובץ טקסט המכיל מידע על אטומים-סוג האטום ומיקומו כווקטור מדרגה 3.
קובץ restart	קובץ פלט בינארי של ריצה קודמת ב LAMMPS שמטרתו לשמש כקובץ קלט אתחול 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 שאני יצרתי של ריצת סימולציה ב LAMMPS העוקב אחר המרחקים בין כל זוג אטומים בסימולציה, כך שיהיה אפשר להריץ קוד Python 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.
אנגסטרם	יחידת מידה לאורך השווה ל 10-10-מטר, כלומר מאית המיליונית של סנטימטר. סימון היחידה הוא Å.
פמטו	10^{-15}
ננו	10^{-9}
אחוז צילוב	חישוב אחוז צילוב נועד לתת מדד לכמה ריאקציות מוצלחות ויציבות בוצעו במהלך סימולציה. 100% צילוב משמע כל המולקולות בתא היחידה ביצעו ריאקציה. הנוסחה לחישוב: מספר קשרי C-N שנוצרו / (4 * מס מולקולות DETDA)

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 שדה הכוח (forcefields) שחושבו או נמדדו מראש (פרמטרים ידועים מראש/ מדידות מניסוי קודם/ לקוחים מהספרות).

הסימולציה מחולקת 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 כך שאורך כולל של סימולציה הינו בסדר גודל של עד 10^{-9} שניות, מה שהופך הרצת סימולציה של תהליכים כימיים הקורים בטבע בסדרי גודל של שניות (לדוגמה ערבוב 2 חומרים במשך חצי דקה ליצירת חומר חדש) בלתי אפשרי.

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.

LAMMPS הינה תוכנה מבוססת קוד פתוח להרצת סימולציות מטה-דינאמיות של דינאמיקה מולקולרית (MD) 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 ברקע 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.

א. דרישות ואפיון הבעיה

בפרויקט זה, אנו רוצים לאפשר הרצת סימולציה על תהליך צילוב בין שני פולימרים EPON862, DETDA המתרחש בטבע בטווח זמן של דקות על מנת שיהיה אפשר בהמשך לחקור את תכונות ומאפייני החומר הנוצר כתוצאה מהריאקציה. נרצה לבצע זאת על ידי שחזור מאמר פורץ דרך הפורסם ביולי 2018, 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. הפתרון מתבסס על הוספת פוטנציאל כימי נוסף למערכת - BOND BOOST, שנועד לזרז היווצרות ופירוק קשרים.

המטרה של הפרויקט -הגעה לאחוז צילוב גבוה- נרצה במהלך הריצה לקבל כמה שיותר ריאקציות מוצלחות ויציבות (כלומר ליצור כמה שיותר מולקולות חדשות).

נחלק את הבעיה למספר חלקים:

- לאפשר הרצת סימולציה המדמה את התהליך הצילוב באמצעות מתה-דינמיקה ע"י מימוש האלגוריתם המתואר במאמר.
- כתיבת הקוד באופן ממוקבל שיאפשר את הרצתו באמצעות multi-threading.
- מציאת פרמטרים אופטימליים להפעלת הפוטנציאל עבור כל ריצת סימולציה על מספר מולקולות שונה.
- הגעה לאחוז צילוב גבוהה.

ב. הבעיה מבחינת הנדסת תוכנה

על מנת לממש את הפתרון, אצטרך להתממשק עם חבילת תוכנה קיימת, LAMMPS, ולהוסיף לה קוד שיממש את האלגוריתם מהמאמר. נרצה שהקוד שנכתוב יתממשק עם ה-LAMMPS בצורה מושלמת וירוצץ 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. כמו כן, מציאת הפרמטרים המתאימים לכל ריצה מהווה בעיה כיוון שרק בתום כל ריצה אוכל להסיק מסקנות ובהתאם לשנות את הפרמטרים על מנת להריץ מחדש עד אשר אקבל תוצאות רצויות- תהליך שיכול לקחת המון זמן כיוון שריצת סימולציה אינה תהליך קצר.

3. תיאור הפתרון

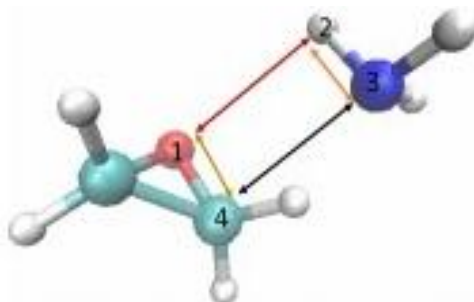
במאמר עליו מתבסס הפרויקט אותו אנסה לשחזר כחלק הראשון של הפרויקט (מתואר בפירוט בסקר הספרות), Accelerated ReaxFF Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers [1], מתואר אלגוריתם הנועד להוביל לזירוז תהליך צילוב (יצירת קשרים כימיים המקשרים בין שרשראות של פולימרים) בין שני סוגים של פולימרים לשם יצירת חומר חדש על ידי הפעלת פוטנציאל נוסף על המערכת, פוטנציאל bond boost הנועד לזרז את היווצרות הקשרים הרצויים, במקביל להפעלת

הפוטנציאל ReaxFF. תהליך זה מתרחש בטבע בסדרי גודל של דקות, ואילו אנו נרצה לאפשר הרצתו כסימולציה ב-LAMMPS בסדר גודל של עד 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.

א. 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 distance- max distance (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,

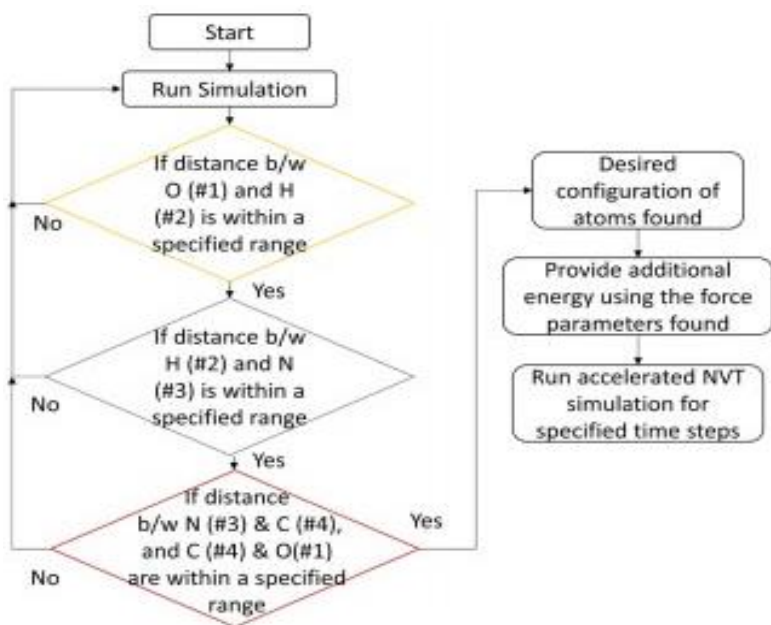
3. כחול=חנקן=N,

4. תכלת=פחמן=C

כמו כן H,N שייכים למולקולה אחת

ו-O,C שייכים למולקולה השנייה.

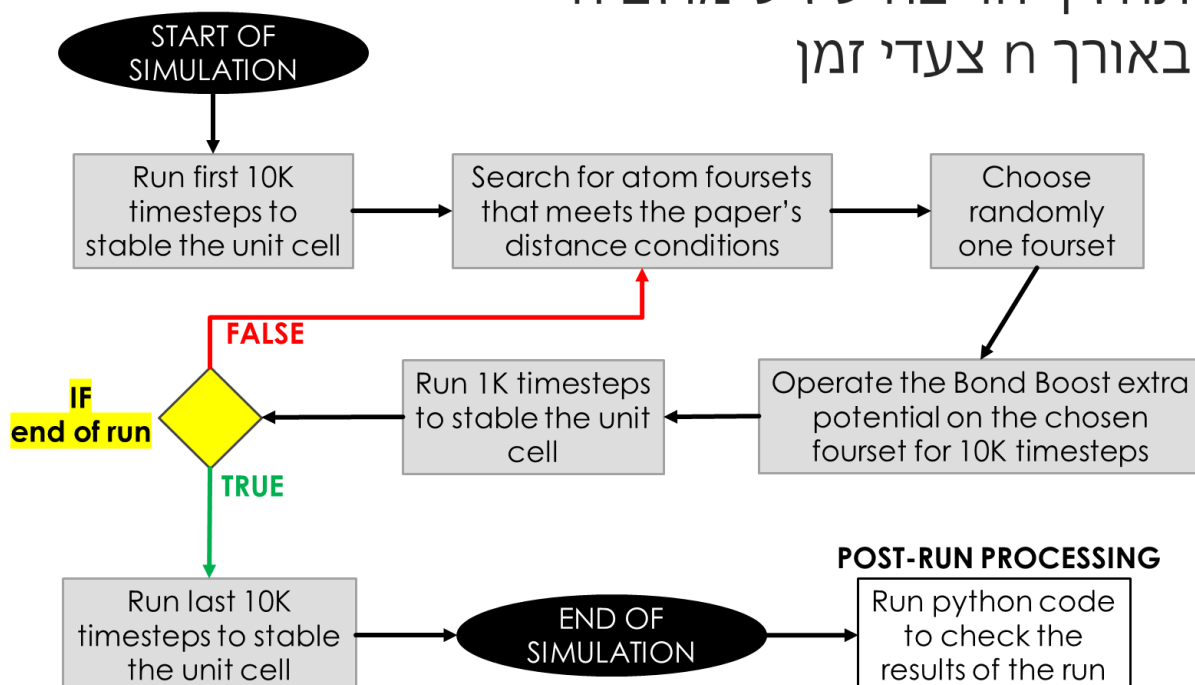
ב. האלגוריתם שנשחזר כדי לאתר רביעיות אטומים עליהן ניתן להפעיל את הפוטנציאל הנוסף- פתרון בעיה A



נבצע את הבדיקה הנ"ל בכל צעד זמן על ידי יצירת רשימה המכילה רביעיות אטומים המקיימות את התנאים לעיל. מתוך הרשימה נגריל באופן אקראי רביעייה אחת, עליה בלבד נפעיל את הפוטנציאל הנוסף במשך 10,000 צעדי זמן, במקביל לריצת פוטנציאל ה-REAXFF. על שאר האטומים בתא היחידה ימשיך לפעול פוטנציאל ה-REAXFF בלבד. הפעלת הפוטנציאל פעם נוספת תתאפשר רק לאחר סיום 10,000 צעדי הזמן של הפעלת הפוטנציאל על הרביעייה שזוהתה קודם, בנוסף למספר צעדי זמן מוגדר מראש בהם לא נרצה להפעיל את הפוטנציאל הנוסף על רביעיית אטומים

אחרת כדי לתת למערכת זמן להתייצב. ערך זה נבחר ע"י המשתמש בקובץ הפרמטרים להפעלת הפוטנציאל הנוסף המשמש כקלט לסימולציה, ומותאם לריצה אותו המשתמש מעוניין לבצע. חשוב לשים לב כי לא כל רביעייה עליה נפעיל את הפוטנציאל תגיע לריאקציה, ולא בכל רביעייה שהגיעה לריאקציה המולקולה שנוצרה תישאר יציבה (כלומר ייתכן מצב כי המולקולה המצולבת תתפרק חזרה בסיום התהליך) ולכן ייצוב המערכת הינו חלק בלתי נפרד מהריצה. נרצה להריץ בכל התחלה וסוף של ריצת סימולציה 10,000 צעדי זמן ללא הפעלת פוטנציאל נוסף כדי לייצב את המערכת לפני תחילת ריצה (ואחרי ריצה קודמת), ובסיום ריצת הסימולציה. את הנוסחה לחישוב הפוטנציאל והפרמטרים לכל זוג אטומים, ניתן למצוא בנספח ה'.

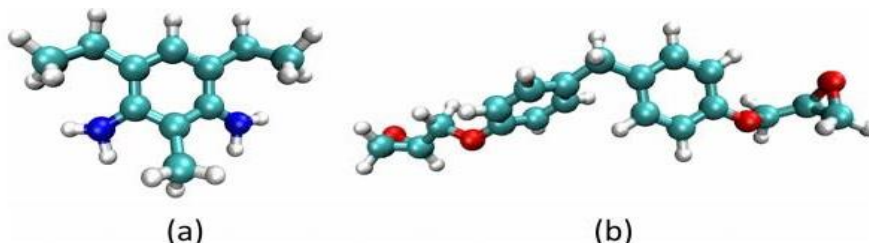
תהליך הריצה של סימולציה באורך n צעדי זמן



ג. המולקולות עליהן רצה הסימולציה, והצגת פתרון לבעיה B
את האלגוריתם נרצה לממש בארבעה שלבים שונים, כאשר השלב הראשון בוצע בחלק הראשון של הפרויקט (במהלך סמסטר א'), ושאר השלבים בוצעו בחלק השני של הפרויקט (במהלך סמסטר ב').
השלב הראשון- PROTOTYPE נרצה לממש את האלגוריתם על 2 מולקולות קטנות יותר מהמולקולות המופיעות במאמר- H_3N , C_2H_4O לאתר רביעייה אחת אפשרית של C, H, O, N להפעיל עליה את הפוטנציאל הנוסף ולבדוק כי אכן לאחר הפעלת הפוטנציאל מתרחשת הריאקציה הרצויה – מתקבלת המולקולה C_2H_7ON

השלב השני- מימוש האלגוריתם על שתי המולקולות ענק המופיעות במאמר (המופיעות באיור 1):
(a)-DETDA- $C_{11}H_{18}N_2$, (b)-EPON862- $C_{19}H_{20}O_4$ ביחס 1:2 ואיתור רביעיות חוקיות על פי תנאי המרחק כפי שצינו קודם בשילוב עם תנאי נוסף על ה-C ממולקולת ה-EPON862 (שיהיה 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, להפעיל על כל אחת מהן את הפוטנציאל ובסוף לוודא כי אכן בוצעה הריאקציה הרצויה ונוצרה המולקולה $C_{49}H_{58}O_8N_2$



איור 1

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

השלב הרביעי- 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 ג'). ריצת הקוד על מולקולות גדולות ביחס 32:16 מהשלב השלישי במשך 100 צעדי זמן אורכת כ-6 שניות. עבור ריצות מהסוג הנ"ל דרושות מאות אלפי ואף מיליוני צעדי זמן כדי להגיע לאחוז צילוב גבוה, ולכן ריצה מלאה מהסוג הנ"ל ואף ריצה בסדר בגודל גדול יותר באופן סריאלי עלולה לקחת ימים. לכן, אם נבצע ריצות של סימולציות בחישוב מקבילי נוכל לחסוך זמן ריצה יקר.

ד. בדיקת תקינות התוצאות ושיפור- post processing - פתרון בעיות D,C

לא בכל רביעיית אטומים עליה נפעיל את הפוטנציאל הנוסף תתרחש ריאקציה.

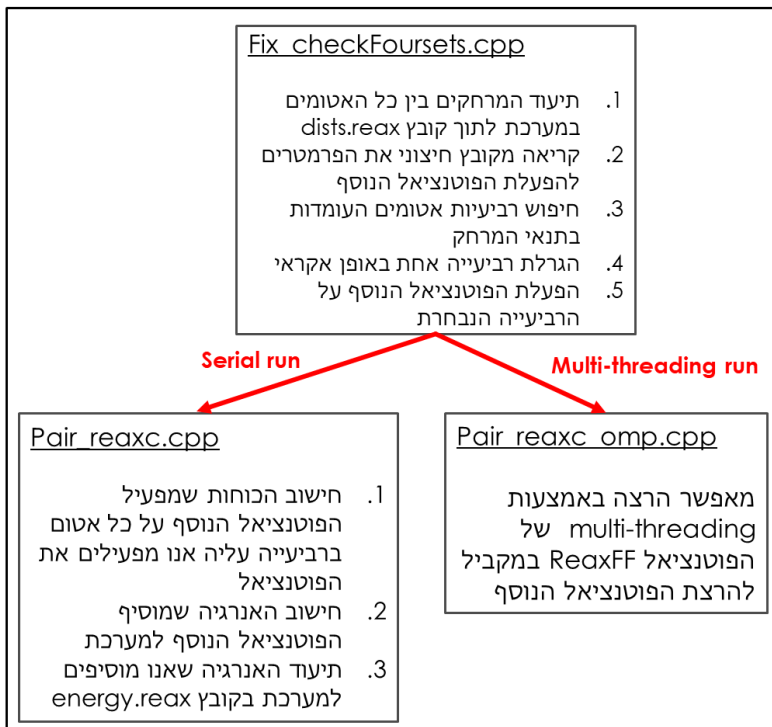
כדי לבדוק את תקינות התוצאות עלינו לבדוק בכל רביעייה עליה הפעלנו את הפוטנציאל האם התרחש תהליך כלשהו- אילו קשרים נוצרו ואילו קשרים נשברו בין כל האטומים במערכת ובפרט מעקב צמוד אחר האטומים המגיבים. אנו נרצה כי ייווצרו הקשרים בין H-O, N-C וישברו הקשרים בין H-N, C-O בכל רביעייה לה אנו מוספים את הפוטנציאל. אם נבחר פרמטרים גבוהים מדי לפוטנציאל ו"נכפה" על רביעיות האטומים להגיע לריאקציה, נגרום לפיצוץ המערכת ופירוק המולקולות. אם נבחר פרמטרים נמוכים מדי, לא נוסף מספיק אנרגיה למערכת ולא ייווצרו הרבה ריאקציות אם בכלל. כדי לבחור פרמטרים אופטימליים, ביצעתי ניתוח לסימולציה באופן הבא:

1. כתבתי קוד לתוך LAMMPS שבמהלך ריצת הסימולציה יוצר קובץ טקסט (dists.reax) המתעד את המרחקים בין כל זוג אטומים במערכת בכל מספר צעדי זמן לפי בחירה, וקוד Python שעובר על אותו קובץ ויוצר גרף העוקב בין מרחקים בין כל זוג אטומים בכל רביעייה עליה הפעלנו את הפוטנציאל הנוסף כתלות בזמן. מהתבוננות בגרף ניתן להבחין האם התרחשה הריאקציה הרצויה- האם התפרקו ונוצרו הקשרים הרצויים.
2. כדי לבדוק האם התהליך הכימי אותו סימלצנו אכן תקין ולא תלוש מהמציאות (לדוגמא- קיימת שמירה על חוק שימור האנרגיה). ביצענו זאת על ידי קריאת הקובץ LOG שנוצר בסיום ריצת הסימולציה וציור גרפים של הפרמטרים טמפרטורה, לחץ, אנרגיה פוטנציאלית וסך האנרגיה כתלות בזמן המתועדים בקובץ זה.

3. כתבתי קוד לתוך LAMMPS היוצר במהלך ריצת הסימולציה קובץ טקסט `added_energy.reax` המתעד את האנרגיה שהפוטנציאל הנוסף הוסיף למערכת בכל צעד זמן, וקוד Python 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 ה', 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).
4. מעקב אחר קובץ ה-`species.out` שנוצר בכל ריצת סימולציה ומתעד את המולקולות שמכיל תא היחידה בכל 100 צעדי זמן. את המעקב אחר הקובץ ביצעתי באמצעות כתיבת קוד Python היוצר גרפים המציגים את תוכן תא היחידה (המולקולות ומספרן) לאורך זמן הריצה, כך נוכל לבדוק כמה תהליכי צילוב מוצלחים התרחשו וכמה מולקולות מצולבות התקבלו לאורך זמן הריצה (כמו כן תדירות היווצרות מולקולות מצולבות).
5. הרצת קוד Python המחשב את אחוז הצילוב שהתקבל בסיום הסימולציה, מדד לכמות המולקולות שנוצרו כתוצאה מריאקציה מוצלחת ביחס לכמה מולקולות היו במצב ההתחלתי. כמו כן, יצירת גרף על אחוז הצילוב לאורך זמן הריצה (בקפיצות של 50K צעדי זמן) כדי לוודא כי אכן יש גדילה בגרף עד להתייצבות סופית (ברגע שיש התייצבות על ערך מסוים אין צורך להמשיך בריצה)

ה. ארכיטקטורת הקוד

LAMMPS simulation



After processing (using Python)



הקוד שכתבתי לסימולטור LAMMPS, מממש את האלגוריתם מהמאמר. מתבצעת קריאה של הפרמטרים של הפוטנציאל (המתוארים בנספח ה'), ופרמטרים נוספים שבחרתי להוסיף – מספר צעדי זמן להרצת הפוטנציאל על רביעייה שאותרה, מספר צעדי זמן להפוגה בתחילה וסיום של סימולציה ופרמטר למספר צעדי זמן להפוגה בין הפעלת הפוטנציאל על רביעיות שונות (פתרון בעיה A).

בסיום הריצה של סימולציה, נבצע תחקור של התוצאות על ידי סט כלים שבניתי באמצעות קוד פייתון כפי שמתואר בתרשים. מתוך הגרפים שנוצרו, נוכל להסיק מסקנות לגבי התאמת הפרמטרים לסוג הריצה והגעה לאחוז צילוב מסוים- האם נוכל לשפר את אחוז הצילוב, האם קיבלנו תהליך יציב ויחס בין מספר רביעיות שעברו ריאקציות מוצלחות לבין מספר כלל הרביעיות עליהן הופעל הפוטנציאל. נבצע שינויים מושכלים בפרמטרים בהתאם למסקנות אותם הסקנו מתהליך ה-post processing, ונריץ מחדש את הסימולציה ב-LAMMPS. (פתרון בעיה C).

מימוש הפעלת הפוטנציאל באמצעות חישוב מקבילי מאפשר הרצה multi-threading של קוד הפוטנציאל, יוצר שיפור משמעותי בזמני ריצה של הרצת כל סימולציה, בעיקר בסימולציות שאנו מריצים על קבצים המכילים עשרות מולקולות במשך מעל ממיליון צעדי זמן (פתרון בעיה B). לדוגמא- ריצה של 100 צעדי זמן בקובץ מולקולות ביחס 16:32 המכיל 1872 אטומים, נמשכת כ-6 שניות בריצה מסוג serial, לעומת שנייה אחת בריצה עם 8 threads.

כאשר הגענו לתוצאות רצויות (אין שינוי מובחן בגרף אחוז הצילוב כתלות בזמן לקראת סוף הריצה, כמו כן אחוז הצילוב הוא באזור 40-50% ~, המולקולות שנוצרו הינן יציבות ולא מפורקות) נדע כי מצאנו את הפרמטרים המתאימים לריצה הספציפית (פתרון בעיה D). לרוב, כאשר מגיעים לאחוז צילוב 50%, נוצרים פרגמנטים "קשיחים" ולא מתרחשות יותר ריאקציות, ולכן יש צורך בהפעלת מניפולציות אחרות (בדומה למה שבוצע במאמר) כדי להמשיך להגדיל את אחוז הצילוב. מניפולציות אלו ימומשו בפרויקט גמר אחר של סטודנטיות מפרויקט מח"ר, הנדסת תוכנה.

4. סקירת עבודות בספרות והשוואה

- המאמר אותו אנסה לשחזר בפרויקט זה, המציג גישה חדשנית לעידוד התרחשות הריאקציה כימית בין

המולקולות EPON862, DETDA

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 מסמלים 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 יש לשים 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 הנ"ל בחקירת תהליך הצילוב בין המולקולות Bisphenol F ו-DETD. 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 שחזר 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, כך שלבסוף יתאפשר חקר תכונות חומרים שנוצרו כגון מסה, עמידות, חוזק, טמפרטורת 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:

כדי לאפשר הרצת סימולציית מולקולריות דינאמיות במערכות כימיות תגובתיות בקנה מידה גדול (1000 אטומים או יותר) פותח ReaxFF Force Field, שדה כוח למערכות ריאקציה כימיות. ב-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 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 הנ"ל נגזרים מחישובים כימיים קוונטים הנעשים על ניתוקי קשרים כימיים וריאקציות בין מולקולות קטנות.

- מאמר שלישי- גישה אחרת לעידוד התרחשות הריאקציה כימית בין EPON862, DETDA

Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers

Chunyu Li, Alejandro Strachan

Publication Date: 2011

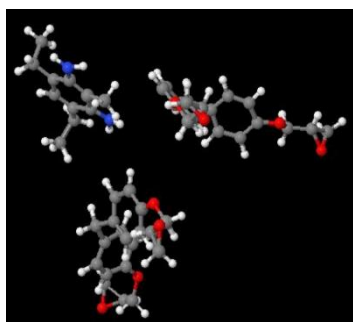
במאמר זה, על ידי שימוש בדינמיקה מולקולארית, מתואר אלגוריתם להליך המאפשר ליצור תגובה כימית בין שתי מולקולות-EPON862, DETDA ולחזות את המבנה האטומי והמאפיינים של החומר הנוצר בריאקציה. על ידי שימוש בשדה כוח DREIDING, בסביבה התלויה במטען אטומי, הוצעה שיטה יעילה חישובית לתיאור אבולוציית המטען החשמלי, המבוססת על העובדה כי מטען החשמלי של כל אטום יכול להתפתח משמעותית רק במהלך תגובות כימיות ובאופן מחזורי. בתוצאות הניסוי שנערך על תוך מימוש האלגוריתם בסימולטור פרטי של החוקרים (הניסוי לא בוצע בסימולטור LAMMPS), הגיעו החוקרים לאחוזי צילוב של 40-70%, והסיקו כי אחוזי צילוב שונים משפיעים על תכונות החומר הנוצר בתום הסימולציה.

לשם השוואה, בניסוי אותו ביצעו במאמר הראשון אותו תיארת עליו מתבסס הפרויקט הזה, ניסו דרך גישה חדשנית (שימוש בפוטנציאל הכימי REAXFF וזיהוי מצב מיקומים ראשוני לריאקציה בין האטומים המגיבים בתהליך והפעלת פוטנציאל שיוסיף מספיק אנרגיה כדי לעודד את תאריך הריאקציה להתרחש), הגיעו לאחוזי צילוב משמעותית גבוה יותר- 82%.

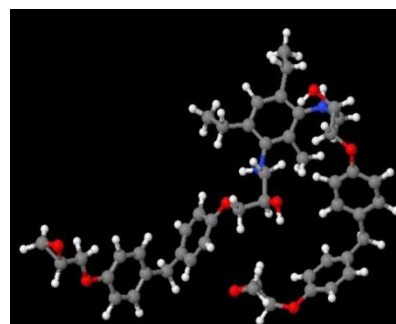
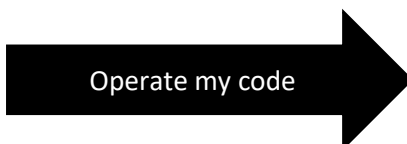
5. סיכום \ מסקנות

בחלק הראשון של הפרויקט, כתבתי קוד המממש את המאמר על מולקולות מהדרגה הראשונה (שתי מולקולות מוקטנות ביחס למולקולות המלאות מהמאמר), 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 Python היוצר גרפים והרצת קבצי ה-DUMP של הסימולציה בממשק ויזואלי חיצוני, ביצעתי שיפור לפרמטרים של חישוב הפוטנציאל (התאמתם למערכת אטומים בסדר גודל קטן). כפי שניתן להתרשם [בקובץ הבא](#), לבסוף מצאתי כי התרחשה הריאקציה הרצויה, נוצרה המולקולה שהייתה אמורה להיווצר, והשלב הראשון של הפרויקט "האב טיפוס" הסתיים בהצלחה- כלומר שחזור תוצאות המאמר הינו בגדר אפשרי.

בחלק השני של הפרויקט, התאמתי את הקוד לריצה של מולקולות בגודל מלא (המולקולות מהמאמר) תוך התאמה לריצה של עשרות מולקולות כנ"ל ביחס קבוע של 1:2. בהתחלה, ביצעתי ריצות על קובץ מולקולות 1:2 ללא PBC, כלומר בתא יחידה ללא תנאי שפה מחזוריים בהם האטומים לא חוזרים מהצד השני כאשר הם חוצים את אחד מגבולות התא. כפי שניתן להתרשם [בקובץ הבא](#) (המופיע בתיקייה results בעמוד הקוד ב-GITHUB של הפרויקט), אכן נוצרה המולקולה אותה רצינו ליצור משלושת המולקולות במצב ההתחלתי.



איור 2 מצב התחלתי



איור 3 מצב סופי

(את התמונות יצרתי באמצעות הפונקציה molViewer ב-MATLAB היוצרת תמונה ויזואלית של קבצי dump שיוצר LAMMPS).

כדי לאפשר ריצה על תא יחידה עם PBC, תא יחידה עם תנאי שפה מחזוריים, בוצעה התאמה של הקוד גם למצב זה.

בנוסף, ביצעתי התאמה של הקוד על מנת לאפשר להריץ אותו באופן מקבילי בעזרת מספר threads כדי לקצר זמני ריצה. כדי לבדוק את תקינות הקוד המקבילי, ביצעתי השוואה של אותה סימולציה על גבי קוד שרץ באופן מקבילי עם threads 1/2/4/8/12 לבין קוד שרץ באופן סריאלי על מנת לוודא כי הקוד הממוקבל רץ כשורה והתהליך הכימי אותו הוא מדמה תקין וכמו כן השוואה בזמני הריצה:

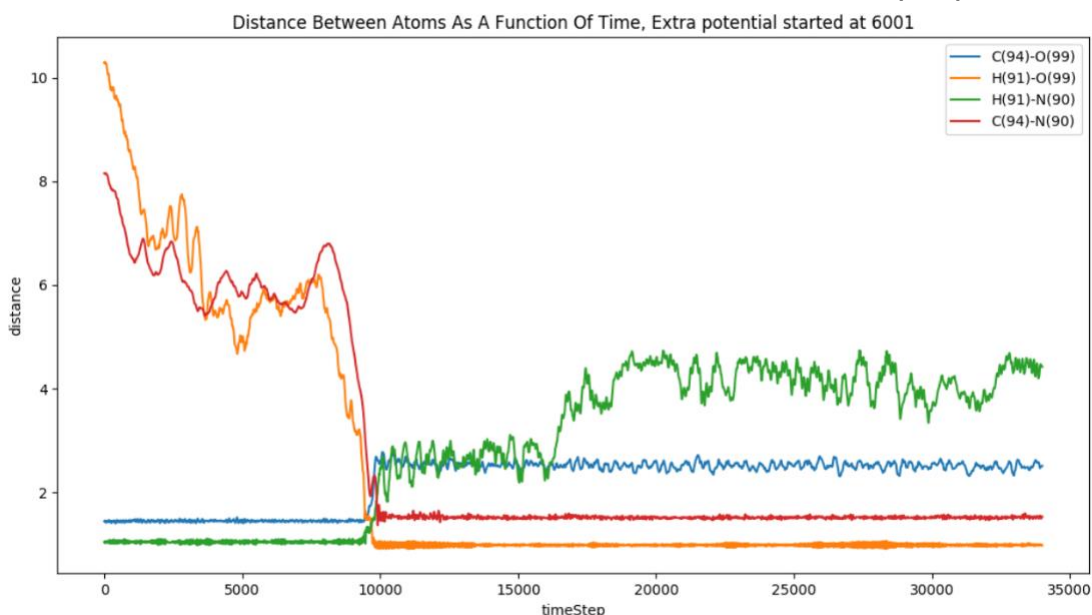
(הניסוי בוצע בהרצת 15K צעדי זמן על קובץ מולקולות 32:64 בכל אחד מהאופנים על אותו מחשב. הריצה כללה צעדי זמן להפוגה בתחילת וסוף הריצה, חיפוש רביעיות חשודות והפעלת הפוטנציאל על רביעייה אחת מוגרלת אקראית מתוכן)

	serial	1 thread	2 threads	4 threads	8 threads	12 threads
Run time	00:57:31	00:56:48	00:38:21	00:25:00	00:15:23	00:09:47

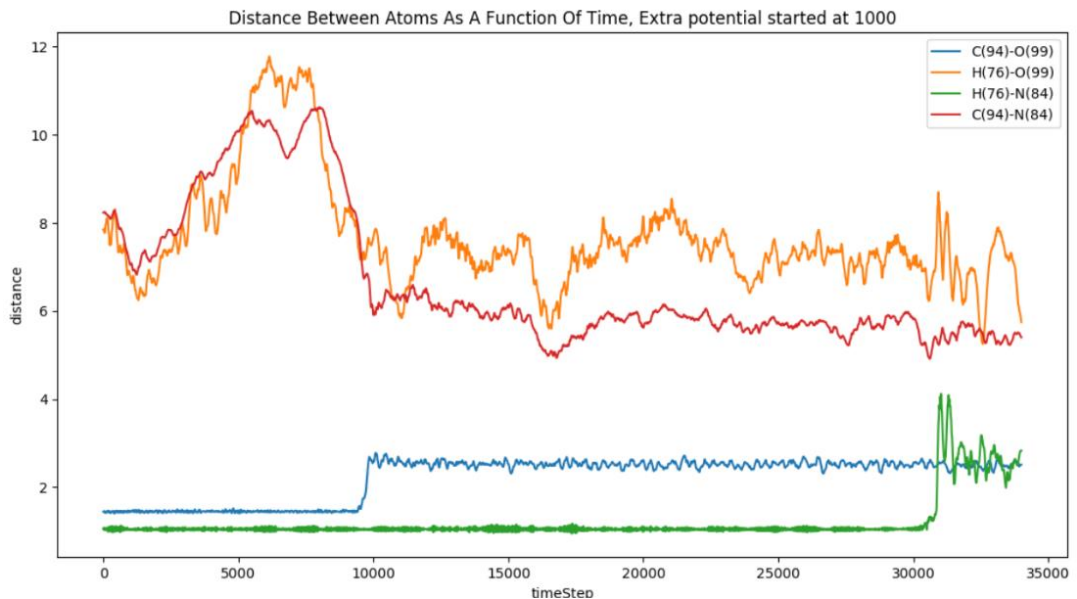
כאשר משווים בין זמני הריצה של כל אחד מאופני הריצה הבאים, ניתן לראות בבירור את חשיבות מיקבול הקוד על זמני ריצה, בייחוד לאור העובדה כי לשם בחירת פרמטרים מתאימים של הפוטנציאל הנוסף לכל סוג ריצה יש לבצע "ניסוי וטעייה"- כלומר הצת סימולציה עם פרמטרים מסויימים, הסקת מסקנות מהגרפים שנוצרו בעקבות אותה ריצה, שינויים מושכלים בפרמטרים, הרצה חוזרת עם פרמטרים חדשים וחוזר חלילה. בריצות עם עשרות מולקולות ומיליוני צעדי זמן זמן הריצה עלול להיות ארוך מאוד ולעכב את התהליך.

בשלב האחרון של הפרויקט, ביצעתי הרצות של קבצים המכילים 2:4, 4:8, 16:32 מולקולות על מנת לנסות להגיע לאחוז צילוב גבוה בכל אחת מסוגי הריצות. המטרה- הגעה ל-82% צילוב (כמו במאמר). כדי להגיע לאחוז צילוב גבוה היה עליי לבצע הרבה ריצות עבור כל אחד מהקבצים, ובכל ריצה לנסות למצוא את הפרמטרים F1, מספר צעדי זמן בהם הפוטנציאל מופעל על כל רביעייה, מספר צעדי זמן להפוגה בין הפעלת הפוטנציאל על שתי רביעיות שונות ומספר צעדי זמן של הריצה כולה המתאימים לכל ריצה. על מנת להסיק מסקנות על טיב הפרמטרים, נעזרתי בגרפים שקוד ה-Python שכתבתי מפיק מתוך תוצאות כל ריצה-

מתוך גרף המרחקים של זוגות אטומים מכל רביעייה עליה הרצתי את הפוטנציאל יכולתי להסיק האם הפעלתי יותר מדי כוח ועליי להקטין את פרמטר ה-F1 או להפך, האם התרחשה ריאקציה והאם היא נשארה יציבה לאורך זמן הריצה של הסימולציה.



איור 4-דוגמא לגרף מרחקים עבור רביעיית אטומים שהגיעה לריאקציה (תוך הפעלת הפוטנציאל על הרביעייה למשך 5000 צעדי זמן)

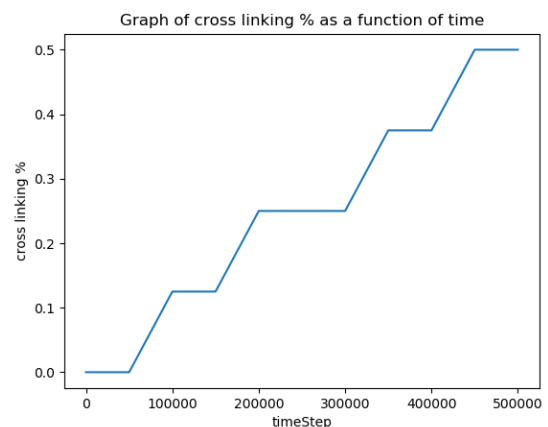


איור 5- דוגמא לגרף מרחקים עבור רביעיית אטומים שלא הגיעה לריאקציה (תוך הפעלת הפוטנציאל על הרביעייה למשך 5000 צעדי זמן)

מתוך השוואת גרפי ה-potential energy, total energy לאורך זמן הריצה לבין גרף ה-energy that the extra potential adds לאורך זמן הריצה יכולתי להבחין האם התהליך הכימי אותו דימיתי תקין או שהוא תלוש מהמציאות.

מתוך גרף ה-species and their amount לאורך זמן הריצה של הסימולציה, יכולתי להבחין אילו מולקולות נוצרו במהלך הריצה, האם המולקולות שנוצרו הן המולקולות אותן אני רוצה לקבל, וכמה מולקולות שאני רוצה לקבל אכן התקבלו כתוצאה מהריצה.

חישוב אחוז צילוב- מדד לכמה ריאקציות מוצלחות התרחשו עד סוף הריצה (כמה מהמולקולות אותן רצינו ליצור אכן נוצרו ונותרו יציבות) ביחס לכמה מולקולות epon, detda היו בתא היחידה בתחילת הריצה. ככל שאחוז הצילוב יותר גבוה, כך יצרנו יותר מולקולות חדשות. מתוך גרף ה-cross linking percent לאורך זמן הריצה של הסימולציה, יכולתי להסיק מהו אחוז הצילוב בסיום התהליך, האם תגובות הצילוב שהתרחשו במהלך הריצה נותרו יציבות, האם יש צורך בהוספת צעדי זמן לסימולציה כדי להעלות את אחוז הצילוב או שיש לנקוט במניפולציות אחרות על מנת להמשיך להעלות אותו.



איור 6 דוגמא לגרף אחוז צילוב כתלות בזמן עבור ריצת סימולציה על קובץ מולקולות ביחס 4:2

דוגמא לניתוח מלא של ריצה תוכלו למצוא בנספח ו'.

6. נספחים

ספרות, תכנון הפרויקט, מבנה המחלקות ב-LAMMPS, הסימולציה אותה נריץ ב-LAMMPS, הפוטנציאל הנוסף-BOND BOOST

א. רשימת ספרות \ ביבליוגרפיה

[1.] 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

[2.] 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

[3.] 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

[4.] Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers

By: Chunyu Li, Alejandro Strachan

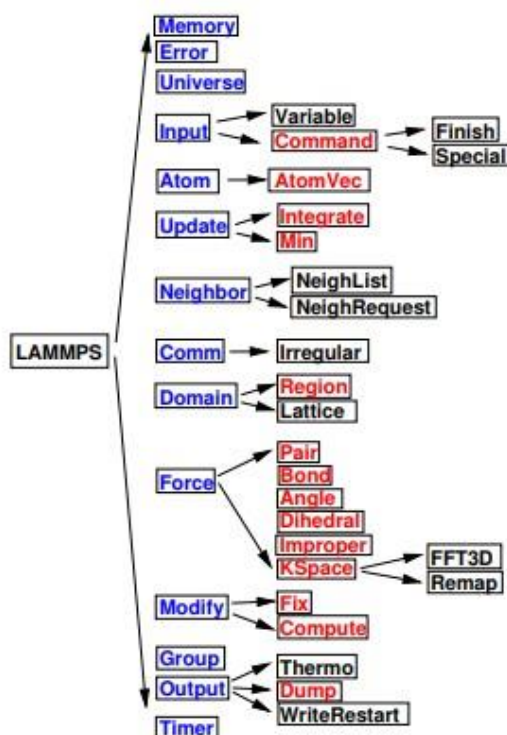
Publication Date: 2011

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 על מולקולות מסוג שלב 1 (גרסה מוקטנת של המולקולות מהמאמר) ובדיקת התוצאות המתקבלות ותיקון הקוד עד קבלת תוצאות תקינות	20.1
פגישה עם תמר רז, נעמי רום והסטודנטים מהנדסת חומרים להצגת תוצאות ותכנון המשך עבודה	27.1
תחילת עבודה על המולקולות הגדולות ביחס 1:2	22.2

מרץ	הרצת הסימולציה בהצלחה על המולקולות הגדולות, קבלת הריאקציה הרצויה- יצירת המולקולה מצולבת משלושת המולקולות שהיו במקור בתא היחידה
אפריל	תמיכה בהרצת סימולציה על תא יחידה עם ובלי PBC, יצירת קוד python לחקירת התוצאות מכמה כיוונים שונים.
מאי	תחילת עבודה על קבצי מולקולות גדולים יותר (עשרות מולקולות ביחס 1:2), התאמת הקוד לריצה של כל סוג תוכן של קבצי מולקולות, יצירת קובץ פרמטרים המיועד לפוטנציאל הנוסף אותו LAMMPS קורא על מנת לסגן את אופן ריצת הפוטנציאל הנוסף על קובץ המולקולות שקיבל.
1.6-15.6	שיפור זמני ריצה על ידי עריכת הקוד לחישוב מקבילי באמצעות threads, קמפול הקוד בעזרת open-MP, השוואה בין ריצות של אותה סימולציה עם מספר threads שונה למול ריצה סריאלית לשם בדיקה האם הקוד המקבילי עובד באופן תקין
15.6-23.6	הרצת סימולציה על קבצי מולקולות ביחסים 2:4, 8:16, 16:32 תוך ביצוע שינויים בפרמטרים על מנת לנסות להגיע לאחוז צילוב גבוה (כמה שיותר ריאקציות מוצלחות ביחס למספר המולקולות עליהן אנו מבצעים את הריצה)
23.6-30.6	סיום הפרויקט- עריכת דו"ח סיום, ריכוז תוצאות שהושגו עד כה באופן מרוכז, עריכת סרטון לדו"ח סיום, תיעוד הקוד כולו.

ג. 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.

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

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 באמצעות כמה threads. כדי להריץ סימולציה באופן מקבילי על כמה מעבדים מחלקים את תיבת הסימולציה לעשרים ושבעה חלקים המחולקים בין ה-threads שהמחשב מקצה לסימולציה, 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.

ג. הסימולציה אותה נריץ ב-LAMMPS

הסימולציה אותה נריץ:

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

1. MIN – מינימיזציה של האנרגיה, לגרום למערכת להגיע למינימום אנרגיה.
2. NVT – הפעלת תרמוסטט שיעלה את הטמפרטורה של התא יחידה בהדרגתיות מ-0 ל-300 קלווין, טמפרטורת החדר.
3. NVT_BB – בשלב זה נרצה לבצע את החיפוש אחר רביעיות אטומים והפעלת הפוטנציאל הנוסף עליהן. כלומר לאפשר תהליכי צילוב במטרה להגיע לאחוז צילוב גבוה – הימצאות אחוז גבוה של מולקולות מצולבות בתא היחידה. עבור שלב זה יש צורך בקובץ קלט נוסף-extra_potential_parameters.txt המכיל את הפרמטרים להרצת הפוטנציאל הנוסף.

בסיום ריצת ה-NVT_BB, נריץ את קוד ה-Python ליצירת גרפים המשמשים לחקר תוצאות הסימולציה כפי שתואר קודם.

על מנת להריץ סימולציה ב-LAMMPS יש צורך בקבצי הקלט הבאים:

1. קובץ DAT המכיל מידע על גודל תא היחידה 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 Python הממיר קובץ זה לקובץ DAT כאשר על המשתמש להקליד את גבולות תא היחידה 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 nevery check dists.reax nevery write nevery file
nevery check= every this many steps number, search for legal foursets
nevery write=every this many steps number, write the distances between all atoms to dists.reax file
nevery file=every this many steps number, create new dists.reax file and write into it.
```

פקודה זו מפעילה את הקוד לחיפוש רביעיות המתאימות להוספת הפוטנציאל הנוסף שכתבתי ל-source code של LAMMPS כמחלקה מסוג FIX בשפת התכנות ++C בשם fix_reaxc_checkFourset. כאשר תזוהר רביעייה, היא

תתווסף למבנה נתונים שיצרתי בשם fourset המכיל רביעיות שונות וחוקיות עליהן ניתן להפעיל את הפוטנציאל הנוסף. בסיום מציאת הרביעיות, נגריל באופן רנדומלי רביעייה אחת ונפעיל עליה את הפוטנציאל הנוסף. את הקוד להוספת הפוטנציאל הנוסף (חישוב הכוחות על האטומים המגיבים והאנרגיה שהפוטנציאל מוסיף למערכת) כתבתי כפונקציות למחלקה הקיימת pair_reaxc כך שהפוטנציאל הנוסף ירוץ במקביל לפוטנציאל של ReaxFF שרוץ במערכת. LAMMPS לא מאפשרת הרצת שני פוטנציאלים ממחלקות קוד שונות במקביל, ולכן הוספתי את הפוטנציאל הנוסף כפונקציות למחלקה הקיימת של ReaxFF ולא כמחלקה נפרדת.

3. קובץ פרמטרי forcefields, Imp_control עבור שדה הכוח ReaxFF הרץ ברקע.

4. קובץ פרמטרים לפוטנציאל הנוסף-extra_potential_parameters.txt-רק לריצת nvt_BB

קובץ זה בפורמט קבוע יכיל את הפרמטרים F1, F2, R12 לכל זוג אטומים עליו נרצה להפעיל את הפוטנציאל, מספר צעדי הזמן להפעלת הפוטנציאל הנוסף על כל רביעייה, מספר צעדי זמן להפוגה בין הפעלת הפוטנציאל על שתי רביעיות שונות זו אחר זו ורשימת זוגות C-O חוקיים עליהם ניתן להפעיל את הפוטנציאל הנוסף (תבנית הזוגות החוקיים בשתי המולקולות EPON הראשונות כך שנוכל להסיק מכך על שאר זוגות המולקולות EPON הקיימות בתא היחידה בסימולציה ובנויות באותו פורמט-סדר אטומים זהה).

לאחר הרצת הסימולציה נקבל כפלט את הקבצי טקסט הבאים:

1. קובץ Bond.reax פלט של LAMMPS שעוקב אחרי קשרי bonds של כל אטום. נעזר בקובץ זה על מנת לחשב את אחוז הצילוב בסיום ריצת הסימולציה ע"י קוד Python שכתבתי הקורא את הקובץ ומסיק מתוכו כמה קשרי N-C נוצרו במהלך הסימולציה, ומחלק במכפלה 4 * מספר מולקולות ה-DETDA.

2. קבצי Dist.reax.* פלט של הקוד שכתבתי העוקב אחר המרחקים בין כל זוג אטומים ומתעד את זה בסדרת קבצים, כל * מתארת את צעד הזמן ההתחלתי של התייעוד. התייעוד יתבצע עד להיווצרות הקובץ הבא או לסיום הריצה בהפרשים קבועים של משתנה שהוזן על ידי המשתמש. על קבצים אלו נפעיל קוד Python שכתבתי היוצר גרף של המרחקים בין זוגות אטומים בכל רביעייה עליה הפעלנו את הפוטנציאל כתלות בזמן.

3. קובץ added_energy.reax פלט של קוד שכתבתי העוקב אחר תוספת האנרגיה למערכת של הפוטנציאל הנוסף. על קובץ זה נפעיל קוד Python שכתבתי היוצר גרף של האנרגיה שנוספה למערכת כתלות בזמן.

4. קובץ Species.reax פלט של LAMMPS המתעד אילו מולקולות קיימות במערכת בכל 100 צעדי זמן. בקובץ זה אני משתמשת בקוד Python שכתבתי כדי ליצור גרף של תוכן תא היחידה (מולקולות ומספרן) כתלות בזמן.

5. קובץ Log.lammps פלט של LAMMPS העוקב אחר הפרמטרים-טמפרטורה, אנרגיה פוטנציאלית, סך האנרגיה, לחץ, נפח וצפיפות של המערכת כולה בכל 100 צעדי זמן. קובץ זה משמש אותי על מנת ליצור בעזרת קוד Python גרפים של אותם הפרמטרים כתלות בזמן. כפי שצינתי, גרפים אלו מהווים מדד לתקינות התוצאות מבחינה כימית-האם התהליך אותו הסימולציה דימתה אכן תהליך כימי תקין ומציאותי.

6. קבצי Dump.*-קבצי 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. הדגמה של יצירת סרטונים ויזואליים של הסימולציה אותה הרצנו על מולקולות מהשלב הראשון (2 מולקולות מוקטנות):

[סרטון ראשון](#), המדגים התרחשות ריאקציה רצויה לאחר הפעלת הקוד למציאת רביעיות עליהן פועל הפוטנציאל הנוסף.

[סרטון שני](#), המדגים ריצה ללא הקוד אותו הוספתי לחיפוש רביעיות והפעלת הפוטנציאל, בו אנו רואים כי שתי המולקולות מסתובבות זו סביב זו ולא מתרחש שום תהליך כימי במסגרתו נוצרים או מתפרקים קשרים כימיים כלשהם. החיסרון של OVITO הינו כי אינו תומך בוויזואליזציה של תא יחידה עם PBC, כלומר עם תנאי שפה מחזוריים בהם אטומים היוצאים מגבולות תא היחידה חוזרים מהצד השני.

ה. הפוטנציאל הנוסף BOND BOOST

מטרת הוספת הפוטנציאל BOND BOOST - בהינתן מצב מרחקים מסוים בין ארבעת האטומים המגיבים בתהליך הריאקציה אותו נרצה לדמות, נרצה להוסיף כמות אנרגיה מינימאלית שתתן את האנרגיה הנוספת הדרושה לתחילת התרחשות תהליך הריאקציה ובכך תזרז את היווצרות הקשרים אותם אנו מעוניינים ליצור.
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 (מתוך המאמר)

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

בפועל, ביצענו התאמה של ערכי ה- F_1 עבור כל סימולציה לפי סדר גודל מספר המולקולות עליהן אנו רצים.

ו. ניתוח מלא של סימולציה על קובץ מולקולות ביחס 2:4 עם PBC

קובץ זה נשלח לנעמי רום על מנת שתוכל לתת חוות דעת על התוצאות שהתקבלו ונקודות לשיפור

זמן ריצה: 500K צעדי זמן. את הריצה ביצעתי באופן ממוקבל עם 8 threads ואורכה סה"כ 1:18:55.

צעדי זמן להפוגה בסוף ותחילת הריצה - 2000

צעדי זמן להרצת הפוטנציאל הנוסף על רביעייה נבחרת - 10K

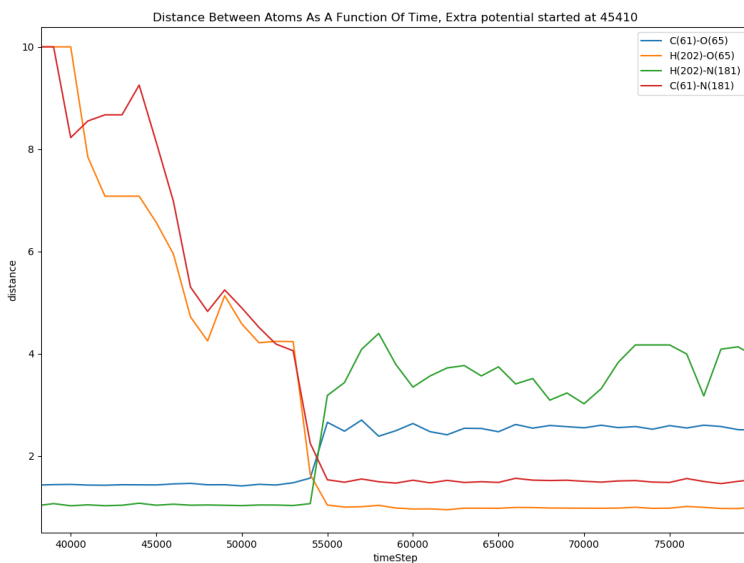
צעדי זמן להפוגה בין הפעלת הפוטנציאל על רביעיות שונות - 400

פרמטרים של הפוטנציאל:

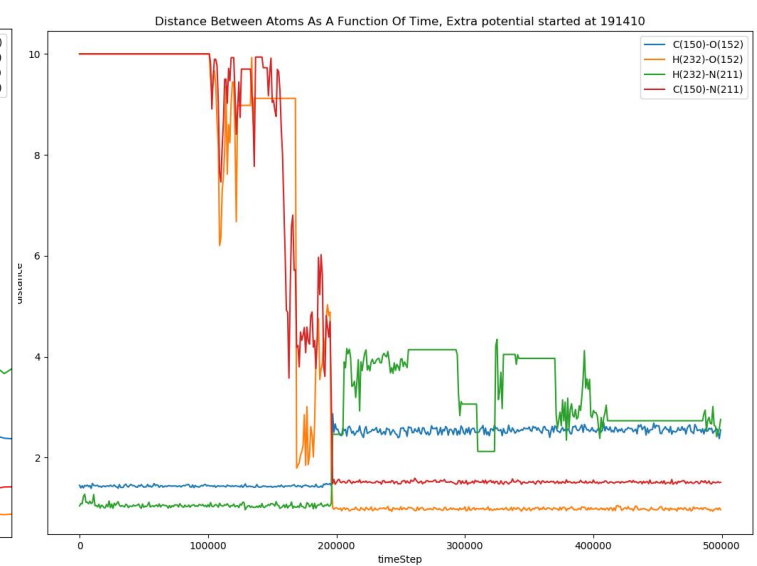
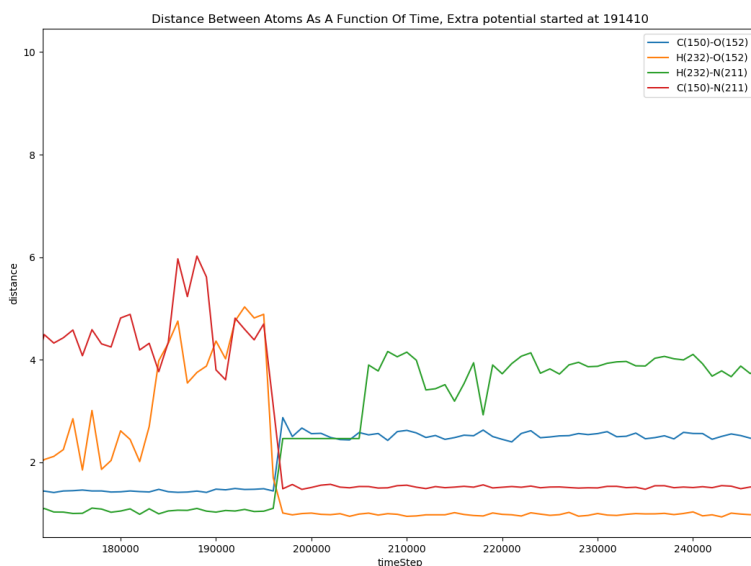
PAIR	O-C	N-C	H-O
F1	60	120	120
F2	0.5	1.0	1.0
R12	3.0	1.5	1.0

תוצאות:

במהלך הריצה הופעל את הפוטנציאל על 42 רביעיות, אציג את הגרפים של ארבעת הרביעיות בהן תהליך הצילוב הושלם ונותר יציב בשני אופנים- לאורך זמן הריצה, וב-"zoom in" לזמן ההתרחשות.
הערה חשובה: בגלל שאני לא מצליחה למצוא דרך אלגנטית בקוד לחישוב המרחקים בין האטומים לקובץ התיעוד תוך התחשבות בPBC אני לוקחת את המרחקים מחישובים ש-LAMMPS מבצע ברשימות השכנויות bond, far neigh list. ולכן אני לא עוקבת אחר מרחקים בין אטומים הגדולים מ-10 אנגסטרומ. כדי שאוכל בכל רביעייה שנמצאה בצעד זמן 45,410

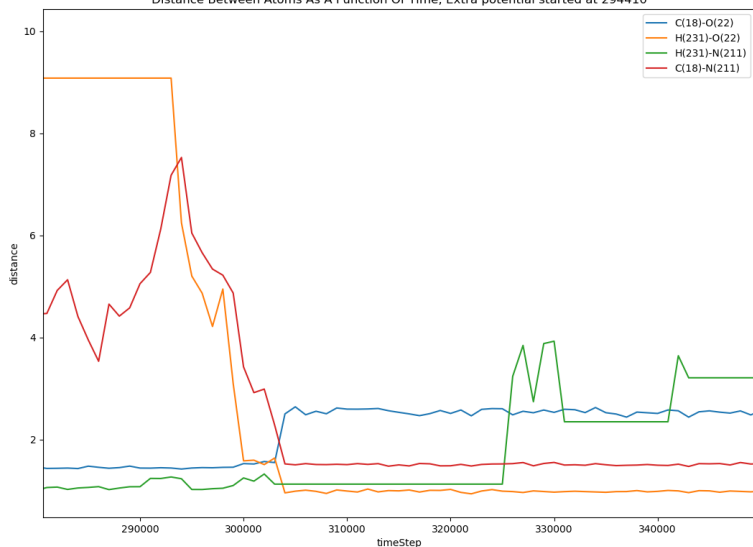


רביעייה שנמצאה בצעד זמן 191,410

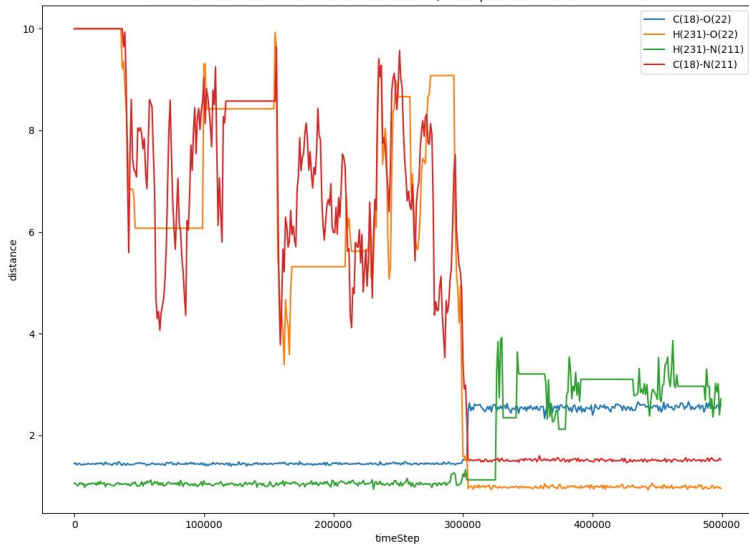


רביעייה שנמצאה בצעד זמן 294,410

Distance Between Atoms As A Function Of Time, Extra potential started at 294410



Distance Between Atoms As A Function Of Time, Extra potential started at 294410

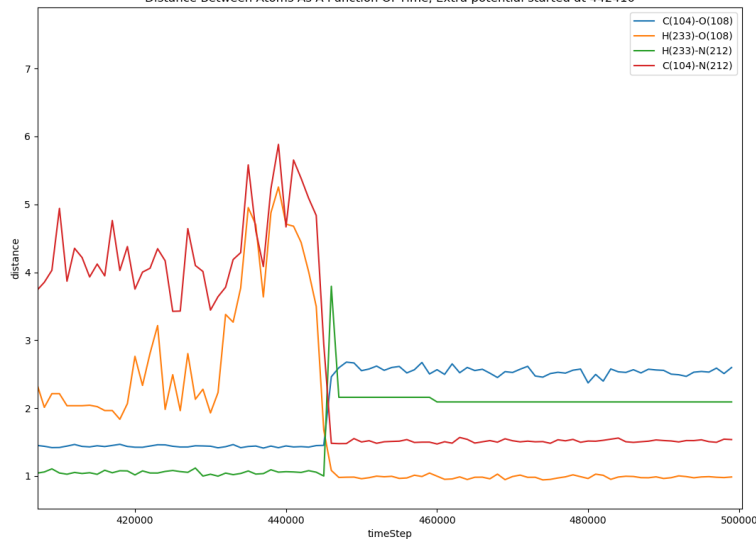


רביעייה שנמצאה בצעד זמן 442,410

Distance Between Atoms As A Function Of Time, Extra potential started at 442410



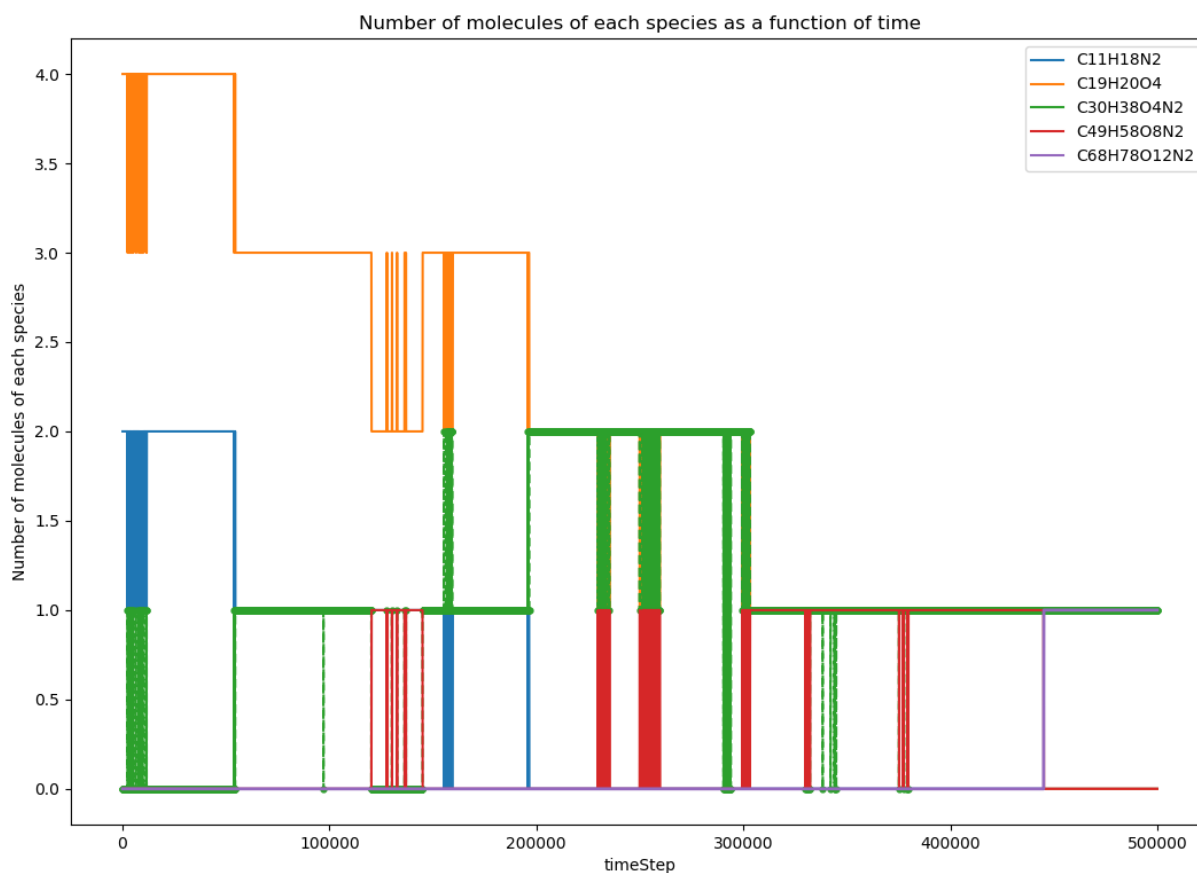
Distance Between Atoms As A Function Of Time, Extra potential started at 442410



Species.out:

מתוכן הקובץ, אציג רק מקטעים של צעדי זמן בהם התרחשו שינויים יציבים

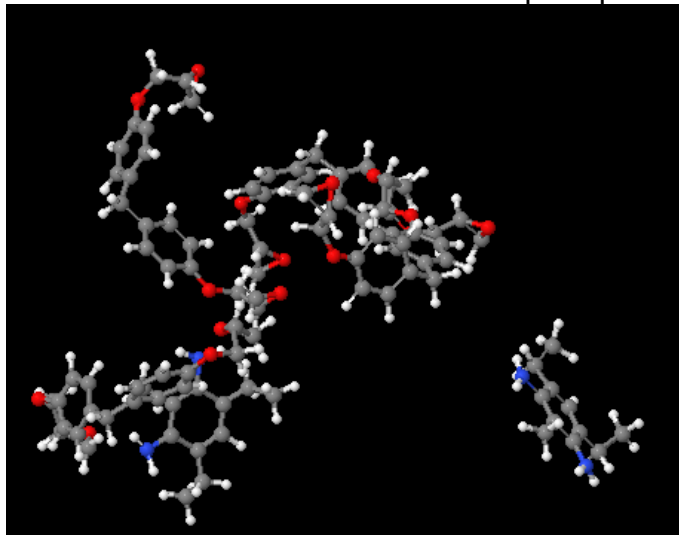
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C19H20O4	C11H18N2		
100	6	2	4	2		
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C19H20O4	C30H38O4N2	C11H18N2	
54600	5	3	3	1	1	
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C49H58O8N2	C19H20O4	C11H18N2	
120400	4	3	1	2	1	
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C19H20O4	C30H38O4N2	C11H18N2	
145700	5	3	3	1	1	
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C19H20O4	C30H38O4N2		
196700	4	2	2	2		
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C49H58O8N2	C30H38O4N2	C19H20O4	
299500	3	3	1	1	1	
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C68H78O12N2	C30H38O4N2		
445200	2	2	1	1		
# Timestep	No_Moles	No_Specs	C68H78O12N2	C30H38O4N2		
500000	2	2	1	1		



C68H78O12N2 – נוצר כתוצאה מצילוב בין שלוש מולקולות C19H20O4 ומולקולה אחת של C11H18N2
 C30H38O4N2 – נוצר כתוצאה מצילוב בין מולקולה אחת של C19H20O4 ומולקולה אחת של C11H18N2
 C49H58O8N2 – נוצר כתוצאה מצילוב בין שתי מולקולות של C19H20O4 ומולקולה אחת של C11H18N2

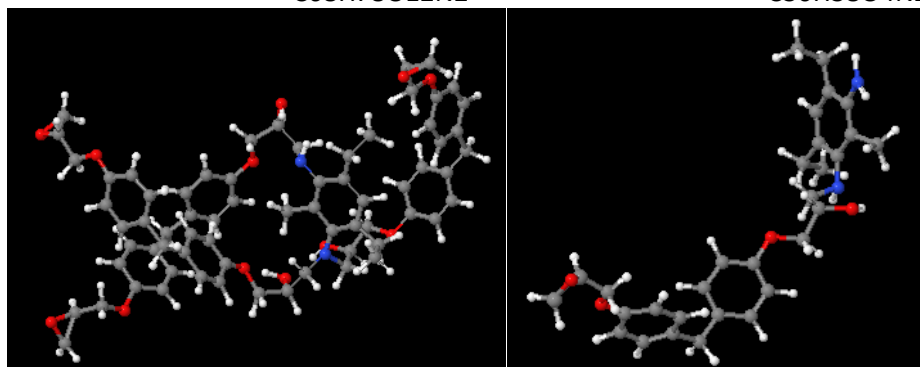
ציור באמצעות MOLVIEWER

צעד זמן ראשון



צעד זמן אחרון-

כדי להציג תמונה ברורה ציירתי כל אחת מהמולקולות שנוצרו בנפרד
C68H78O12N2 C30H38O4N2

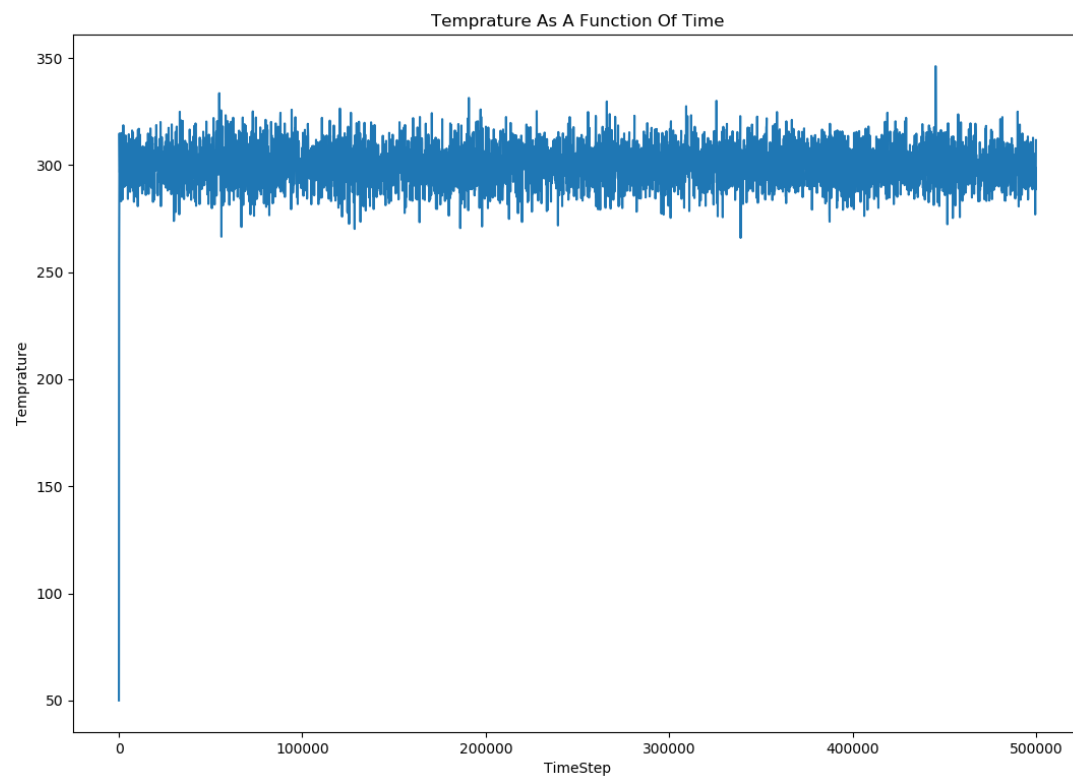
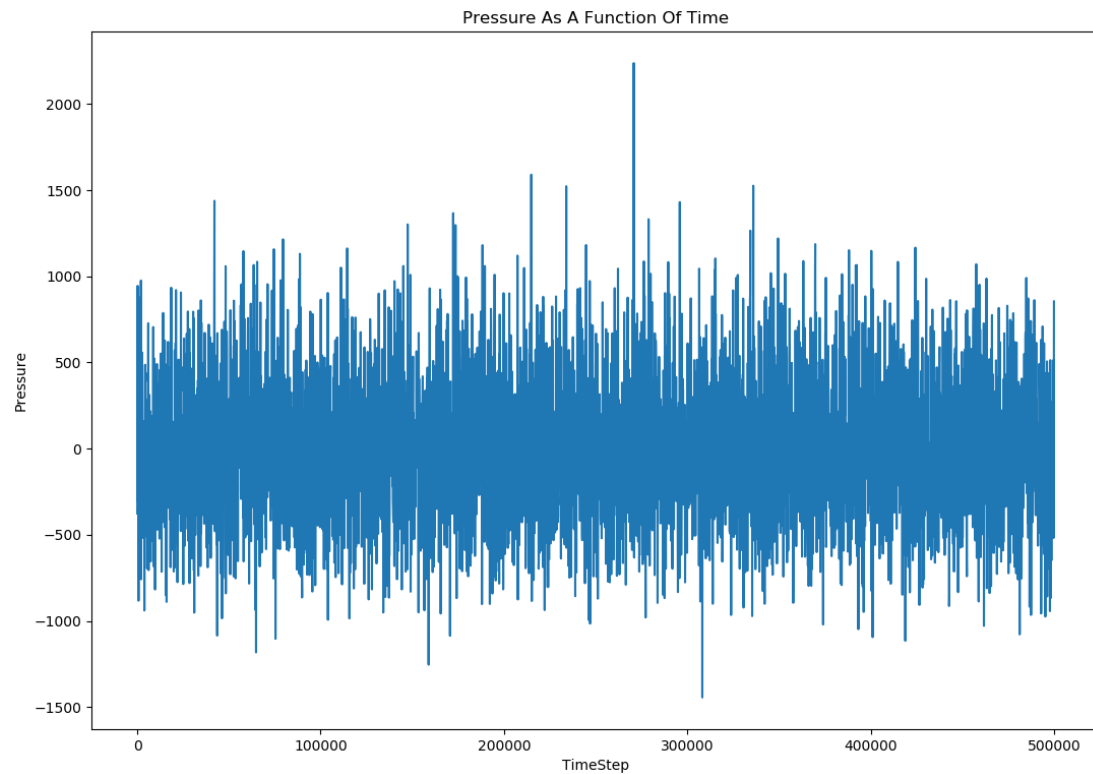


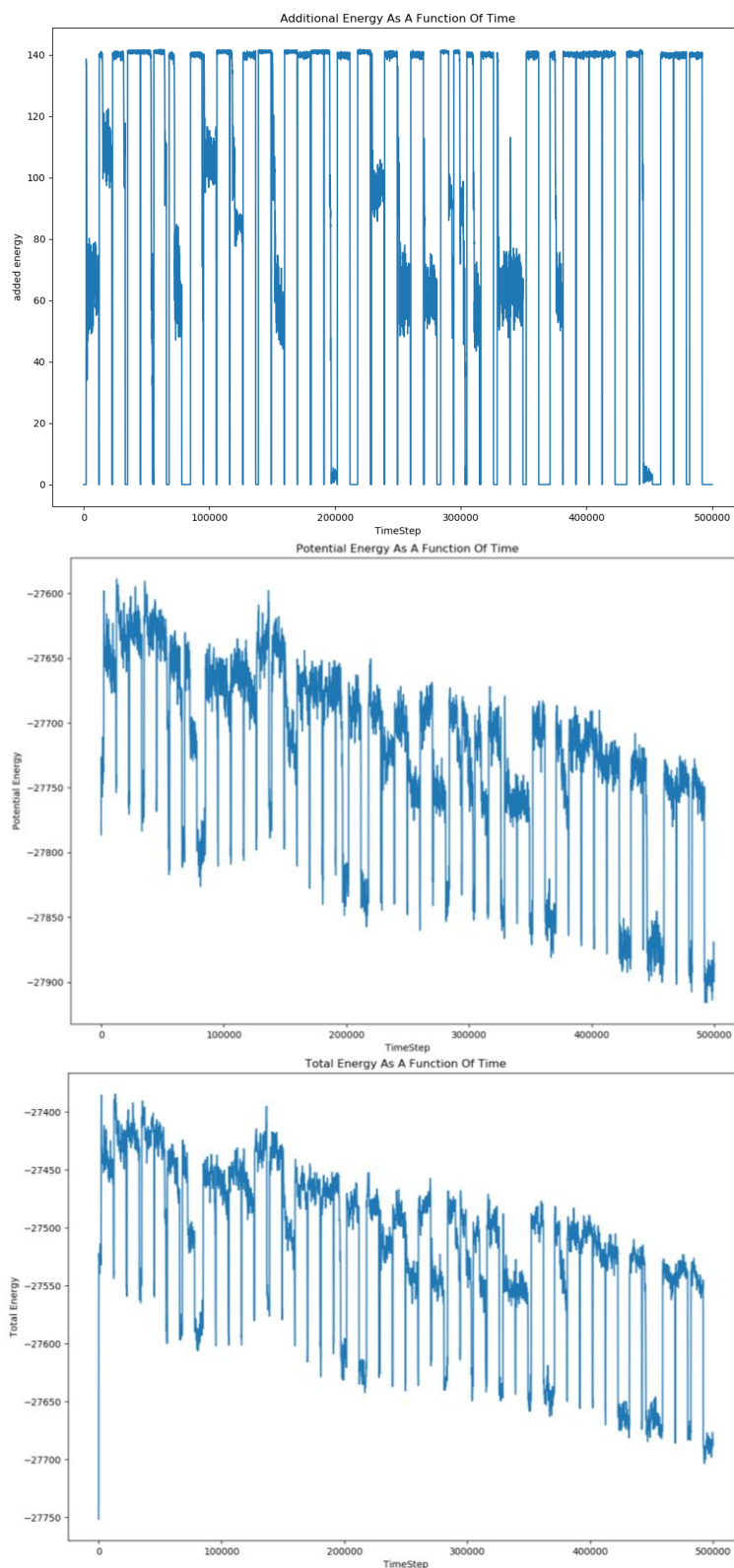
חישוב אחוז צילוב

num of N-C bond at timestep 500,000: 8
num of N-C bond in DETDA: 4
num of N-C created bonds: 4
num of DETDA molecules: 2

RESULT-cross linking percent: 0.5

גרפים של לחץ, טמפרטורה, אנרגיה שהפוטנציאל מוסיף, אנרגיה פוטנציאלית, סך האנרגיה כתלות בזמן





תגובת נעמי לקובץ התוצאות:

היי אופק,

יופי של תוצאות וסיכום!

הגרפים שאת מציגה מאד אינפורמטיביים ומייצגים היטב את התפתחות הריצה והיווצרות התוצרים הרצויים. לגבי % הצילוב - נראה שכל שיהיו יותר מולקולות בתא היחידה ניתן יהיה להגיע ל-2% צילוב גבוה יותר. אלא אם כן, ייווצרו פרגמנטים "קשיחים" והמובילות תרד. אפשר לחשוב על כמה אופנים להעלות את % הצילוב, למשל:

- מה שעשו במאמר זה לשכפל תא יחידה מצולב (למשל זה שקיבלת בצעד 500000) ולהמשיך להריץ את התא החדש המשופל. בכל מקרה - צריך להגדיר את התא המשופל כקובי לפני שמריצים מחדש. האם את חושבת שתוכלי לעשות זאת? כלומר לעשות שכפול ע"י הכפלת כל אטום בתא היחידה המקורי, באמצעות הוספה לקורדינאטות שלו את גודל תא היחידה בכיוון x , y , או z . כך יתקבל תא לא קובי, ואת גודל תא היחידה של התא המשופל צריך להגדיר לפי הכיוון לאורכו שכפלת את התא המקורי (לקבלת תא קובי). כעת, יש להמשיך להריץ ולקבל עוד צילובים (ויש לך פי 2 אטומים מבריצה לפני השכפול).
- להוסיף בסוף הצילוב עוד תא יחידה מקורי לא מצולב 2x2x2 יכול לתת גמישות נוספת לצילוב מאחר והמולקולות הלא מצולבות עוברות דיפוזיה בקלות רבה יותר כי הן קטנות יותר, ויכולות להגיע ל"אתרים" שלא צולבו קודם לכן ביתר קלות. את יכולה לייצר תא כזה ע"י חיבור תא היחידה מזמן 0 ותא יחידה מזמן 500000, לאחר שהעתקת את האטומים בשיעור של תא יחידה בכיוון אותו תרצי לשכפל (ושוב להפוך לקובי לפי גודל התא לאורכו יצרת את השכפול).
- להמשיך את הסימולציה שלך (AS IS) לעוד הרבה צעדים.
- להגדיל את גודל תא היחידה בתא המצולב שלך) בזהירות, כדי לא לפגוע בתנאי השפה המחזוריים! למטרה זו אולי צריך להיעזר ב Materials Studio - כדי לא לקבל שגיאות בגלל (PBC) ולאפשר למולקולות מרחב תנועה גדול יותר ולהגדיל סיכוי להצטלבויות נוספות.
- כמובן - לבדוק רגישות לפרמטרים בהם את משתמשת לצילוב. (כרגע נראה שמה שבחרת בהחלט עושה את העבודה, לא הייתי משקיעה דווקא בזה כעת כאופציה ראשונה לבחינה, כי זה נראה אופטימיזציה מסדר נמוך יותר מהשיטות לעיל).

יהיה מעניין להשוות בין התוצרים שמתקבלים בשימוש באופנים שונים להעלאת % הצילוב. בפרט, איזו שיטה תשיג % צילוב גבוה יותר מהר יותר, והאם יש הבדל בין התכונות של התוצרים שיתקבלו. גם הצפיפות יכולה להיות שונה באותו % צילוב, וכמובן גם תכונות אחרות מכאניות ותרמיות. לא יודעת אם תספיקי לעשות חישובים נוספים כאלה, אבל אם תרצי ותוכלי להמשיך לעבוד על הנושא במהלך הקיץ - ניתן יהיה להתקדם ולחקור עוד. העובדה שהתיעוד ב LAMMPS - לא מספיק טוב מבחינתנו לא מפריעה לך לקבל את התוצאות הנכונות לטובת הצילוב. אפשר לשקול בהמשך לשקף את הבעיה הזו לכותבי/מתחזקי הקוד המקורי של REAX בלמפס ולהסב תשומת לבם ל"באג" הזה.

ניתן לחשוב על מידע נוסף די מעניין להבנת הדינמיקה והגאומטריה של הצילוב בזמן הסופי: אולי תוכלי להדפיס בנוסף ל-% הצילוב, כמה מולקולות אפון לא עברו צילוב כלל, כמה עברו צילוב אחד (כלומר בקצה אחד שלהן) וכמה עברו צילוב מלא (בשני הקצוות). זה מידע שניתן לקבל באופן "דני" מהסתכלות בציורים במטלב, אולם ככל שהתא גדול יותר, כך יקשה כמובן לעקוב אחרי המבנה של התוצר המצולב והמידע הזה כן שופך אור על צורת הצילוב, והאם יש מולקולות שלגמרי לא צולבו או שכל המולקולות צולבו רק בצד אחד וכו'. (במקרה של הריצה ששלחת המצב הוא כזה) מהסתכלות בקבצי xyz ששלחת לי, במטלב: במולקולות - DETDA #1 יש חנקן אחד שלא הצטלב כלל, והחנקן השני הצטלב פעם אחת. במולקולות - DETDA #2 חנקן אחד הצטלב פעם אחת, והחנקן השני הצטלב פעמיים. כפי שכתבת נכון - היו סה"כ 4 צילובים בתא היחידה, וכולם היו עם מולקולות אפון **שונות**. כלומר, לא הייתה מולקולת אפון אחת ש-2 צדדי האפוקסי שלה עברו צילוב, אלא תמיד רק צד אחד. גם לא נותרה מולקולת אפון שלא עברה צילוב. חלק מהמידע הזה מתקבל ממעקב אחר species.out אבל ההבנה לגבי מה הצטלב ומה לא הצטלב לא קיימת, ואם לא מסובך לשקף את המידע הזה ע"י חישוב והדפסה יש לזה ערך לדעתי (בפרט להשוואה בין אופנים שונים לצילוב כפי שכתבתי לעיל והבנת המנגנונים).

התקדמות נהדרת, תוצאות יפות מאד!

שבת שלום,

נעמי