



# המחלקה להנדסת תוכנה

## סימולטור מטה-דינמיקה מולקולרית

Molecular Meta Dynamics Simulator for composed  
materials

חיבור זה מהווה חלק מהדרישות לקבלת תואר  
ראשון בהנדסה

מאת:

מיכל גבאי

שירה ירושלמי

מאי, 2020

אייר, התש"פ

# המחלקה להנדסת תוכנה

## סימולטור מטה-דינמיקה מולקולרית

Molecular Meta Dynamics Simulator for composed  
materials

חיבור זה מהווה חלק מהדרישות לקבלת תואר  
ראשון בהנדסה

מאת:

מיכל גבאי

שירה ירושלמי

תאריך:

אישור:

מנחה אקדמי: ד"ר יהודה חסין

תאריך:

אישור:

רכז הפרויקטים: ד"ר אסף שפיינר

## **הצהרה**

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

## תודות

בראש ובראשונה, נרצה להודות למנחה האקדמי של הפרויקט ד"ר יהודה חסין על העזרה הרבה, המפגשים לאורך כל השנה וההכוונה הצמודה.

תודה רבה לד"ר נעמי רום מרפאל, שהייתה אחראית על ההיבט הכימי של הפרויקט. תודה על הזמינות, ההסברים הארוכים והמפורטים ומתן פידבק מהיר ומלא.

תודה רבה לפרופ' תמר רז, רקטורית המכללה וראש המחלקה להנדסת חומרים, על הרקע הכימי שסיפקת ועל ההשתתפות במפגשים.

נרצה להודות לפרופ' רוני קוזלוב, מהמחלקה לכימיה תיאורטית ומרכז פריץ-הבר לדינמיקה מולקולארית באוניברסיטה העברית, על התמיכה בפרויקט ומתן עזרה.

תודה לגב' אסתי ליפשיץ, ממרכז פריץ-הבר לדינמיקה מולקולארית באוניברסיטה העברית, על מתן עזרה וגישה להרצה על המעבדים של המחלקה.

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

תודה לד"ר אסף שפיינר, רכז הפרויקטים בהנדסת תוכנה.



## מערכות ניהול הפרויקט:

#	מערכת	מיקום
1	מאגר קוד	<a href="https://github.com/shirayr/Simulation-Of-Atoms">https://github.com/shirayr/Simulation-Of-Atoms</a>
2	יומן	<a href="https://trello.com/b/MZtniPvh/atoms-simulation">https://trello.com/b/MZtniPvh/atoms-simulation</a>
3	סרטון דו"ח סיום	<a href="https://drive.google.com/file/d/1hS_sgeebGlzmGToit5YApNh8WQPLqyL3/view?usp=sharing">https://drive.google.com/file/d/1hS_sgeebGlzmGToit5YApNh8WQPLqyL3/view?usp=sharing</a>

## תוכן עניינים:

6.....	מילון מונחים, סימנים וקיצורים
7.....	מבוא
9.....	תיאור הבעיה
12.....	תיאור הפתרון
24.....	סקירת עבודות דומות / בספרות והשוואה / סקר שוק
26.....	סיכום / מסקנות
26.....	נספחים

## מילון מונחים, סימנים וקיצורים:

מונח	פירוש
אטום	האטום הוא החלקיק הקטן ביותר של יסוד כימי שבו נשמרות תכונות היסוד. נתמקד באטומים: פחמן (Carbon), (Hydrogenous) מימן, חמצן (Oxygen), 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 – מולקולה חדשה המורכבת מכמה מולקולות או אטומים שונים.
סדר קשר bond order	מושג המגדיר את מספר הקשרים הכימיים נטו במולקולה.
פולימר	מולקולה ענקית שמורכבת מיחידות חוזרות של מולקולה מסוימת. השרשרת או המולקולה הארוכה נקראת פולימר ואילו המולקולה הקטנה שחוזרת בה שוב ושוב נקראת מונומר.
מונומר	אבן הבניין של הפולימר. זוהי מולקולה אשר חוזרת במחזוריות קבועה בפולימר. בנוי מאטומי פחמן הקשורים לאטומים כגון מימן, חמצן וחנקן.
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 – (קשר המשנה את מבנה המולקולות המרכיבות את החומר – אטומים מסוימים ממולקולה A מתחברים עם אטומים מסוימים ממולקולה B) 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 (-כמות העבודה המרבית שמערכת דינמית יכולה לבצע בתהליך בטמפרטורה קבועה) ופונקציות אחרות של המערכת בסימולציות מסוג דינמיקה מולקולרית.
פוטנציאל כימי	כמות האנרגיה שיש להשקיע על מנת להוסיף חלקיק למערכת קיימת בטמפרטורה כלשהי.

שדה כוח	בהקשר של מודלים מולקולריים, שדה כוח מתייחס לפונקציונליות ולמערכי הפרמטרים המשמשים לחישוב האנרגיה הפוטנציאלית של מערכת של אטומים במכניקה מולקולארית וסימולציות דינמיות מולקולריות.	FORCE FIELD
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, ווקטור מיקום. סיווג מספר סידורי לכל סוג אטום, הגדרת מסה לכל סוג אטום וכמו כן הגדרת גבולות תלת ממדיים של ה-box של הסימולציה בהם רצים האטומים.	
קובץ Extra_Potential_Parameters	קובץ טקסט-קלט להרצת סימולציה ב LAMMPS וכן קלט לקוד שכתבנו למציאת פרמטרים אופטימליים, בעל פורמט מוגדר. בין היתר, הקובץ מכיל את טווח הערכים של F1, F2 ואת מספר צעד הזמן בו מייצאים את מצב המערכת.	

## 1. מבוא

סימולציה הינה חיקוי של מציאות מורכבת, באמצעות מודל מתאים. המטרה היא לייצג מאפיינים מסוימים בהתנהגות מערכת.

בכימיה החשובית, סימולציה של דינמיקה מולקולרית נועדה לדמות מודל תנועה והתנהגות של אטומים בודדים במולקולה/מולקולות, לפי בחירה, על ידי החלת חוקים של מכניקה קלאסית למציאת פרמטרים כגון מיקום, מהירות, טמפרטורה, כוחות ויצירת מולקולות חדשות.

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.

מטה-דינמיקה (MetaDynamics) הינה שיטת סימולציה ממוחשבת המשמשת להערכת האנרגיה החופשית ופונקציות אחרות של המערכת בסימולציות מסוג דינמיקה מולקולרית.

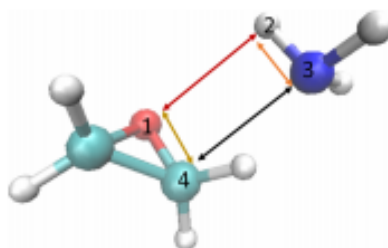
הרצת סימולציה מסוג מטה-דינמיקה של דינמיקה מולקולרית מאפשרת חיקוי תנאי מעבדה אמיתיים ומטרתה לייצג מאפיינים בהתנהגותה של מערכת אטומית בעת הפעלת מניפולציות כימיות על המערכת כדי לקבל תחזית על התנהגות המערכת בהשפעת אותן מניפולציות. מחלקים את הסימולציה למספר מוגדר מראש של צעדי זמן, בגודל מוגדר מראש. בכל צעד זמן מתבצע חישוב של וקטורי המיקום והמהירות של כל אטום בהשפעת הכוחות הפיזיקליים הפועלים על המערכת.

LAMMPS הינה תוכנה מבוססת קוד פתוח להרצת סימולציות מטה-דינמיות של MD (דינמיקה מולקולרית) על אטומים ומולקולות בזמן ריצה יעיל, בעיקר על מחשבים התומכים בחישוב מקבילי. אנו משתמשות בתוכנה זאת על מנת להריץ סימולציות של ריאקציה כימית. LAMMPS תומכת בהרצת הפוטנציאל REAXFF בו אנו משתמשים בהרצת הסימולציה, פוטנציאל רחב המאפשר התרחשות ריאקציות כימיות. LAMMPS הינה מערכת יציבה והעיקרון המנחה אותה- זמני ריצה יעילים מבוססים בחישוב מקבילי, מאפשרת הרצת סימולציות ביעילות מקסימלית.

במאמר עליו מתבסס הפרויקט (מתואר בפירוט בסקר הספרות), Accelerated ReaxFF, Simulations for Describing the Reactive CrossLinking of Polymers Aniruddh אלגוריתם הנועד להוביל לזירוז תהליך צילוב בין שני סוגים של מולקולות לשם יצירת חומר חדש ע"י הפעלת פוטנציאל נוסף על המערכת במקביל להפעלת הפוטנציאל REAXFF. 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.  
נרצה לאתר רביעייה חשודה בין האטומים N, O, H, C.  
(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- C, O שייכים למולקולה השנייה.

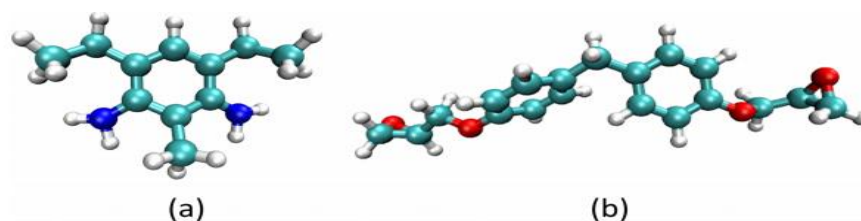


הפרויקט שלנו מהווה פרויקט המשך למחקר שהתחילה סטודנטית מהמכללה – אופק ברזני.



אופק התמקדה בניסיון לאפשר הרצת סימולציה של תהליך ריאקציה בין המולקולות EPON862, DETDA. היא הוסיפה קוד MetaDynamics בתוך REAXFF, שם מתבצע תהליך זיהוי של רביעיית אטומים והוספת הפוטנציאל הנוסף לזירוז הצילוב. המצב אליו הגיעו: זיהוי רביעיות חשודות לריאקציה, הפעלת אנרגיה נוספת במערכת וקבלת מולקולות חדשות.

המולקולות EPON862(b), DETDA(a) עליהן אנו עובדים:



## 2. תיאור הבעיה

לאחר הוספת קוד ה-MetaDynamics לקוד ה-REAXFF, התגלו מספר בעיות:

### 1. מציאת פרמטרים אופטימליים

אנו מריצים סימולציה המפעילה כוחות/פוטנציאל זה תלוי בפרמטרים שונים – ביניהם הכוחות  $F_1, F_2$  המופעלים על כל זוג אטומים (ע"פ הנוסחה שנלקחה מן המאמר עליו מתבסס הפרויקט). כמו כן, פרמטר נוסף המשפיע על התהליך: מספר צעדי הרגיעה לאחר הוספת הפוטנציאל.

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

נוסחת לחישוב האנרגיה שמוסיף הפוטנציאל:

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

$F_1, F_2$  הם פרמטרים חופשיים בנוסחה.

טווח הערכים האפשריים לפרמטרים אלו:

$F_1$  - נע בין 50 ל-300

$F_2$  - נע בין 0.5 ל-1

לא היה ברור מהם הפרמטרים האופטימליים המתאימים לנוסחה להוספת הפוטנציאל והם נבחרו באופן שרירותי.

הפעלת שילוב כוחות חזק מידי על האטומים גורמת לתלישת האטומים זה מזה בצורה לא הגיונית, מה שכינינו "קריעת" אטומים. הפעלת שילוב כוחות חלש מידי – משפיעה לאט או לא גורמת לשום שינוי במולקולות.

כמו כן, סימולציות שונות מכילות סדרי גודל שונים של מולקולות, מה שמשפיע על פרמטרים אלו. לכן, יש למצוא פרמטרים אופטימליים לפני שמפעילים הרצות ארוכות שלוקחות ימים רבים.

המטרה היא למצוא את הפרמטרים שיביאו לאחוז הצילוב הגבוה ביותר באופן שיטתי שיפעל עבור סדרי גודל שונים של המולקולות.

## 2. הפעלת הפוטנציאל הנוסף על רביעיית אטומים

עד כה, בחיפוש אחר רביעייה אופציונלית לצילוב והפעלת הפוטנציאל הנוסף על הרביעייה, הקוד עבד בצורה הבאה: ביצוע מעבר על האטומים במערכת ובדיקה אחר רביעיות אטומים המקיימים את כל התנאים הנדרשים לריאקציה. לאחר מכן, מכל הרביעיות החשודות\* שנמצאו, נבחרה רביעייה אחת באקראי והיא נשלחה הלאה כדי להפעיל עליה את הפוטנציאל הנוסף. \*("רביעיות חשודות" – רביעיות המקיימות את התנאים לריאקציה וחשודות לצילוב). זה המצב שהיה עד כה.

ביצענו ריצות שונות, וערכנו מעקב אחר מציאת הרביעיות. גילינו שבד"כ הקוד מוצא יותר מרביעייה אחת, אך, כפי שהסברנו לעיל, רק רביעייה אחת מתוכן נשלחת להפעלת הפוטנציאל וכל השאר "נזרקות". בפעם הבאה, שוב נמצאו מספר רביעיות חשודות, שחלק מתוכן נמצאו כבר ב"סבב" הקודם ולא היה בהם שימוש ושוב נשלחה רק רביעייה אחת מתוכן. הבחנו שבאופן זה תהליך הצילוב אורך זמן רב.

הרצות שבוצעו ביחס של 2:4 מולקולות או 4:8 מולקולות ארכו בזמן סביר, אך בריצות גדולות יותר - על 8:16 או 16:32 מולקולות – הצילובים התרחשו לאט יחסית לאורך מיליוני צעדי זמן והרבה ימים של הרצה.

דבר נוסף שהבחנו בו: באופן זה ניתן להפסיד רביעיות פוטנציאליות המהוות אפשרויות לצילוב ובעקבות כך לא להגיע לאחוז צילוב גבוה מספיק.

הבעיה: חששנו לקחת מספר רביעיות יחד, שלא תיווצר בעיה. יש להפעיל שיקול דעת איך לבחור ולטפל במספר רביעיות במקביל.

**הבעיה מבחינת הנדסת תוכנה:** על מנת לממש את הפתרון, נצטרך להתממשק עם חבילת תוכנה קיימת, LAMMPS, ולהוסיף לה קוד שיממש את ההוספה. לשם כך נצטרך 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. מקביליות ו-GPU

לאורך המחקר אנו צריכות להוציא ריצות רבות של סימולציות עם מטה-דינמיקה. הריצות אורכות זמן רב. במערכת LAMMPS יש תמיכה להרצה מקבילית (Multy-Threading). אופק, בזמן עבודתה על הפרוייקט, הוסיפה גם לקוד שלה תמיכה בהרצה מקבילית. זמני הריצה עדיין נותרו ארוכים ולכן היה כיוון לכתוב את הקוד של מטה-דינמיקה ל-GPU, לשם זירוז הריצות. נרצה לבדוק כיצד המקביליות וה-GPU משפרים את זמן הריצה.

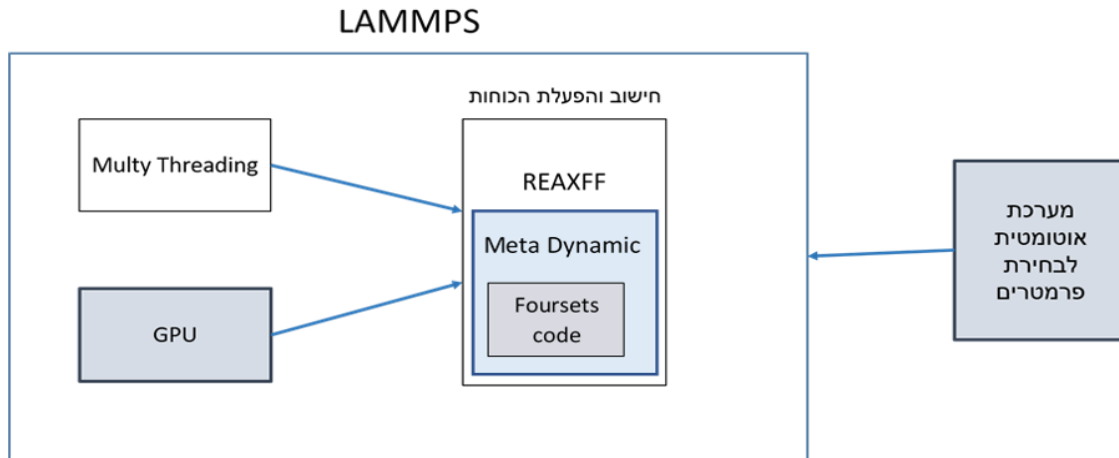
### 4. ריצות NPT

רצינו לחקור את תכונות החומר לאחר הצילוב ולראות כיצד אחוז הצילוב משפיע על תכונות החומר. לשם כך היה עלינו להפעיל ריצות מסוג NPT.  $N(\text{num atoms})P(\text{pressure})T(\text{temperature})$  זוהי ריצה לצמצום הנפח (הגדלת הצפיפות) השומרת על מספר אטומים, על לחץ ועל טמפרטורה אחידים במערכת. לאחר שהמערכת מתייצבת עם מולקולות הצילוב מריצת ה- `nvt_BB`, התכונות המעניינות הן:

- נפח- האם נפח התא יקטן כתלות באחוז הצילוב. כלומר, האם ככל שהצילוב גדל, נפח היחידה יצטמצם ויביא לצפיפות גדולה יותר?
- צפיפות – האם צפיפות תא היחידה יגדל כתלות באחוז הצילוב?
- דחיסות איזותרמית.
- מודול נפחי.

### תרשים ארכיטקטורת המערכת:

בתרשים ניתן לראות את מערכת LAMMPS. לתוך המחלקה ReaxFF במערכת ה-LAMMPS הוסיפה אופק את הקוד של MetaDynamic – הפעלת הפוטנציאל הנוסף על רביעייה אופציונלית, וכן- ביצעה שימוש במערכת ה- Multy Threading שקיימת ב-LAMMPS. אנו הוספנו קוד ל-MetaDynamic שבמחלקה ReaxFF – קוד להפעלת הפוטנציאל הנוסף על מספר רביעיות בו זמנית (Foursets code). כמו כן, חקרנו והרצנו את השימוש בחישוב מקבילי בעזרת GPU, ללא קוד ה-MetaDynamic. מחוץ למערכת LAMMPS ניתן לראות את המערכת החיצונית - מערכת אוטומטית לבחירת פרמטרים אופטימליים שאנו כתבנו.



### 3. תיאור הפתרון

#### 1. מציאת פרמטרים אופטימליים

בפרויקט זה התחלנו בפיתוח כלים אוטומטיים לבחירת הפרמטרים האופטימליים לנוסחה, באופן שיטתי. עבור כל סימולציה שנרצה לבצע נוכל להפעיל קוד זה כדי לקבל את הפרמטרים האופטימליים איתם נגיע לאחוז צילוב מקסימלי.

הפרמטרים המעניינים אותנו הם הכוחות F1 ו-F2 בנוסחה, המופעלים על כל זוג אטומים ברביעייה שנמצאה, ומספר צעדי הרגיעה לאחר הפעלת הפוטנציאל הנוסף. כחלק מהקוד הבודק זאת, ביצענו מעבר על הערכים האפשריים של הכוחות F1, F2 להוספת הפוטנציאל כדי למצוא את הערכים האופטימליים.

כל שילוב של בחירת כוחות מהווה ריצה המכילה 3 שלבים של הסימולציה:

- הבאת המערכת למינימום אנרגיה
- חימום המערכת לטמפרטורת חדר.
- הרצת REAXFF וקוד ה-MetaDynamic - חיפוש אחר רביעיות חשודות והפעלת הפוטנציאל על רביעייה כזו.

הערה חשובה:

את 2 השלבים הראשונים יש להפעיל רק בהתחלה / כשיש שינוי בתנאי המערכת (תנאי התחלה שונים או מעבר למולקולות ביחס גודל שונה, כגו': מ-4:8 ל-8:16). כאשר אין שינוי במערכת, מספיק להריץ את השלב השלישי בלבד – עיקר הריצה.

דוגמא לפרמטרים טובים שנמצאו מהקוד לריצה של 2:4:

pair	O-C	O-H	C-N
$F_1$	100	50	50
$F_2$	0.75	0.75	0.75
$r_{12}$	3.0	1.0	1.5

כל ריצה מייצרת קובץ species המפרט אילו מולקולות יש בכל צעד זמן. תוכנית נוספת שכתבנו קוראת קבצים אלו ושומרת לכל ריצה את ערך הצילוב. בשלב של דוח אלפא ערך הצילוב התבסס על המולקולות שנוצרו לכל ריצה בצעד זמן האחרון. לאחר חקירת הנושא ופגישה עם ד"ר נעמי רום הגענו למסקנה ששיטה זו איננה נכונה כיון שצילובים יכולים לקרות לצעד זמן מה ומהר מאוד להתפרק – קשר לא יציב. החישוב הסופי דוגם 11 נקודות מתוך החמישית האחרונה של צעדי הזמן ושומר עבור כל צעד זמן שנדגם את מערך המולקולות שנוצרו והכמויות מכל סוג. עבור כל ריצה, הנתונים נשמרים לקובץ CSV מפורט המאפשר לנתח את תוצאות הריצה (קובץ CSV לדוגמא מצורף בנספחים).

כדי לוודא שהצילוב אכן התייצב חישבנו, על פי שיטת החציון, עבור כל סוג מולקולה שנוצרה (בצעדים שנדגמו) את החציון והתחשבנו בערך זה. שיטת החציון היא שיטה הממיינת בסדר עולה את ערכי הכמויות מאותו סוג מולקולה ולוקחת את הערך הנמצא בחצי המערך. ברגע שיש צילוב מיוצב החציון בוודאי יהיה שווה ערך לכמות המולקולות צילוב מאותו הסוג. ערך צילוב מולקולה שווה למספר ה  $E + D - 1$  כפול חציון המולקולות מסוג הצילוב. ערך צילוב ריצה יהיה שווה לסכום כל ערכי צילוב המולקולות בריצה.

$$Tziluv = \sum_{m}^{all\_molecules} median(m) * (mD + mE - 1)$$

התוכנית מחזירה את הפרמטרים (ערכי כוחות  $F1$ ) של הריצה הטובה ביותר. ריצה טובה היא ריצה עם ערך צילוב ריצה גבוהה ביותר ובנוסף שהחציון עבור מולקולות מסוג קרע שווה ל-0.

$$Optimal\ run = The\ max(Tziluv) \ \&\ median(Others) = 0!!$$

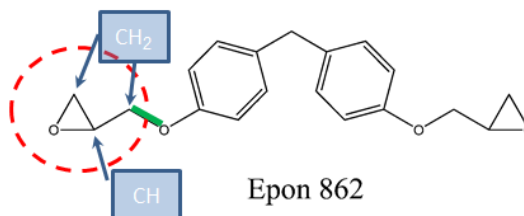
בשלב דוח אלפא הגדרנו קרע באופן הבא: כל מולקולה שהיא לא EPON/DETDA / צילוב של מספר D עם מספר E.

במהלך ניתוחי המולקולות שנוצרו בריצות גילינו את התופעות הבאות עבורם הגענו להחלטה שאינם נחשבים כקרעים:

(a) נוצרות מולקולות מסוג  $H_2O$  - זוהי מולקולת מים שאינה נחשבת כקרע, כיון שמולקולה זו נוצרת גם במציאות, במעבדה.

(b) בצעדי זמן מתקדמים ביותר בריצה נוצרות מולקולות צילוב החסרות/מיותרות אטומים בודדים של C/H/O/N (המרכיבים את מולקולות הבסיס), באופן שאטומים חסרים אלו נתלשו ועברו למולקולת צילוב שמכילה אטומים מיותרים.

בהתייעצות וחקירת התופעה עם ד"ר נעמי, בעזרת ציור המולקולות שנוצרו, הסקנו שמתחיל להיווצר קשר N-C, אך בגלל הפרעות מרחביות של מולקולות וחלקי מולקולות המפריעים יצירת קשר "תקין", נשבר הקשר C-O המסומן מטה בירוק



כאשר נשבר קשר זה, מתנתק הפרגמנט של האפוקסי (שכבר נקשר בתהליך הצילוב ה"תקין" לחנקן של ה-DETDA). אולם, במקרים של מולקולות אלו מתנתק בפועל רק חלק מהפרגמנט ומכאן מיימנים (מאותו פחמן שהיה במקור מחובר לחמצן בקשר הירוק) עוברים לחמצן ממנו נשבר הקשר, כדי לאזן את הקשרים הכימיים של אותו חמצן, והפרגמנט נותר עם המולקולה אליה התחבר בתהליך הצילוב.

גם במציאות מתרחשים תהליכים שכאלה בגלל הפרעות "מרחביות" העשויות לקרות בתהליך הצילוב, בייחוד כשמתחילים להגיע לרמות צילוב גבוהות ויורדת הגמישות של המולקולות להיקשר באופן "תקין" ומלא.

לכן, בעקבות ההסבר הנ"ל, החלטנו שמולקולות אלו נחשבות ונספרות כמולקולות צילוב. כתבנו קוד המקבל את המולקולה המיוצגת ע"י אטומי הבסיס ומחזיר את סוג הצילוב שנוצר (מיוצג ע"י D, E) הגדרנו  $\delta$  עבור כל אטום עד איזה כמות הוא יכול להיות חסר/מיותר במולקולת צילוב וזאת ביחס לכמות האטומים מכל סוג המרכיבים את מולקולות הבסיס.

(דוגמא לפלט התוכנית מופיעה בנספחים).

בסופו של דבר, לאחר שמצאנו את הפרמטרים האופטימליים עם ריצה קצרה, המשכנו להוצאת ריצות גדולות עם אותם הפרמטרים.

הנוסחה המדויקת לבחירת הפרמטרים ודוגמאות להמחשה מצורפים בנספחים

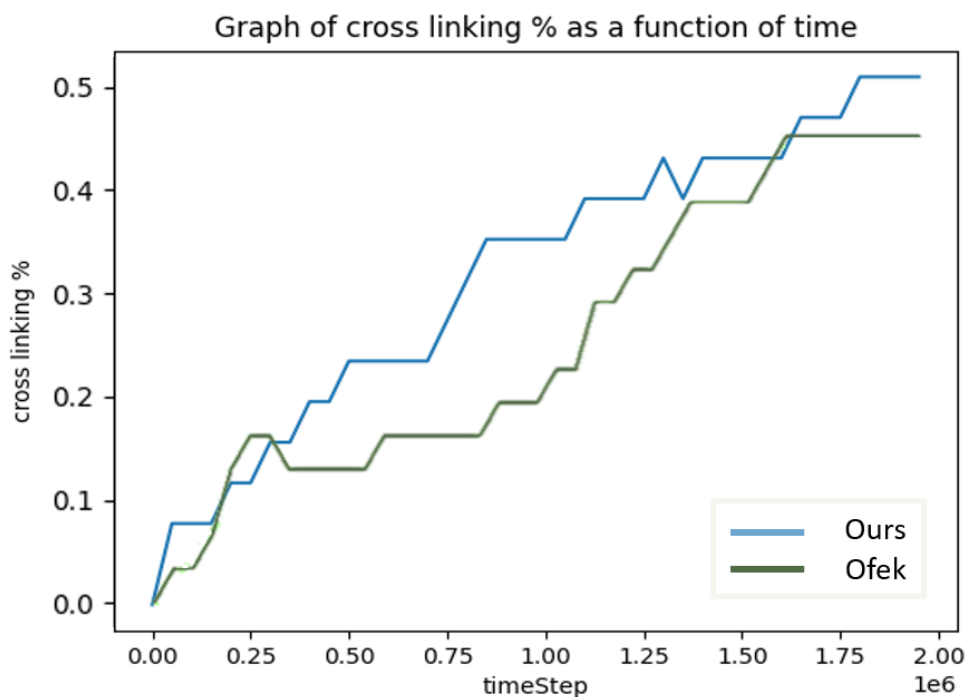
#### השוואת תוצאות:

הגרף הבא משווה אחוז צילוב בין שתי 2 ריצות בהם כל נתוני הסביבה זהים, מלבד הפרמטרים להוספת הפוטנציאל.

הריצות הם של 8:16 למשך 2M צעדי זמן, עם 700 צעדי רגיעה לאחר הוספת הפוטנציאל.

הגרף הירוק - אחוז הצילוב מתוצאות ריצה עם הפרמטרים בהם השתמשה אופק. הגעה לכ- 43% צילוב.

הגרף הכחול - אחוז הצילוב מתוצאות ריצה עם הפרמטרים האופטימליים שמצאנו. הגעה ל-50% צילוב.



#### תוצאות ומסקנות:

- א. מתוך ריצה על E4:D2, 150k צעדי זמן, מצאנו שילוב כוחות חזק שייצר צילוב גבוה, יחסית למספר צעדי הזמן שהרצנו, אך שילוב כוחות זה בריצה של 500k הוציא קרעים. לעומת זאת, שילוב כוחות "עדינים" יותר בריצה של 150k הוציא צילוב אחד אך בריצה של 500k הוציא 4 צילובים והביא לאחוז צילוב גבוה מאוד.

מסקנה: כוחות מעודנים מביאים לצילובים לאט יותר, אך שומרים על מערכת ללא קרעים ומביאים בסופו של דבר לתוצאות טובות יותר.

	150k timesteps	500k timesteps
F1(150, 100, 100)	2	Others!!
F1(50, 150, 150)	1	4

ב. תוך כדי הרצת הריצות השונות הוספנו שינויים ובדיקות נוספות של צעדי זמן הרגיעה וצעדי זמן הריצה. הסקנו את הדברים הבאים:

- שינוי מספר צעדי זמן הרגיעה לאחר הוספת הפוטנציאל מ3k ל5k ביטל את המצב של אטומים שנתלשים ועוברים למולקולת צילוב אחרת.
- הוספת מיליון צעדי זמן לריצה (סה"כ 3M) הראתה התייצבות של צילוב גבוה. (60% צילוב לעומת 40% צילוב אליו אופק הגיעה).

## 2. הפעלת הפוטנציאל הנוסף על מספר רביעיות במקביל

השאלה שהועלתה על הפרק: האם ניתן, לאחר מציאת הרביעיות, במקרה שנמצאו יותר מרביעייה אחת, להפעיל את הפוטנציאל על מספר רביעיות בו זמנית ולא רק על אחת אקראית מתוכן?

המטרה: זירוז של תהליך הצילוב. כאשר הפוטנציאל יופעל על מספר רביעיות בו זמנית, יש סיכוי גבוה יותר להתרחשות צילוב באחת (או יותר) מן הרביעיות. תהליך הפתרון:

- הגדרנו 'קבוצת רביעיות תקינה' – קבוצה של מספר רביעיות המקיימת את התנאי הבא: האטומים בכל הרביעיות זרים זה לזה. כלומר, אטום המופיע ברביעייה מסוימת לא יכול להופיע בשום רביעייה נוספת בקבוצה. (במילים אחרות – רביעיות לא חופפות, אין חיתוך באטומים).
- התנאי מחייב שלא יהיו 2 ניסיונות צילוב שונים עם אותו אטום בו זמנית. כתבנו קוד למחלקה `fix_reaxc_checkFourset`: לאחר מציאת הרביעיות העומדות בתנאים, ביצענו מעבר על כל הרביעיות ומחקנו רביעייה המכילה אטום שנמצא כבר ברביעייה אחרת. כלומר, גרמנו לכך שלא יהיה אטום ש"משתתף" בשתי רביעיות.
- ביצענו שינויים בהמשך הקוד כדי לאפשר **שליחה** של קבוצת רביעיות להוספת הפוטנציאל (ולא רק רביעייה אחת, כפי שהיה עד כה).



- כתבנו קוד למחלקה pair\_reaxc, שם מתבצע הוספת הפוטנציאל הנוסף:  
הוספנו תמיכה **בקבלה** של קבוצת רביעיות והפעלנו את הפוטנציאל הנוסף על כל זוג אטומים בכל אחת מן הרביעיות.
- הוספנו הדפסות מתאימות כדי לראות על כמה רביעיות תקינות מתבצע ניסיון לצילוב בסופו של דבר (גרף הפלט יצורף בהמשך).

#### תוצאות ומסקנות:

##### **א. זירוז ניכר בתהליך הצילוב.**

ראשית, צילובים משמעותיים מתחילים להתבצע בשלב מוקדם יותר, כבר בסביבות צעד 500,000. לעומת זאת, קודם לכן, צילובים משמעותיים התחילו רק בסביבות צעד מיליון. שנית, הצילובים ממשיכים בקצב מהיר יותר. בגרף המתאר את אחוז הצילוב בכל צעד זמן (מצורף מטה) ניתן לראות בבירור את השיפוע החד בעלייה של אחוז הצילוב, לעומת המצב הקודם בו העלייה הייתה מדורגת ואיטית יותר.

##### **ב. עלייה ניכרת באחוז הצילוב.**

הצלחנו להגיע לאחוז צילוב גבוה משמעותית ממה שהושג קודם לכן. אחוז הצילוב הקודם (תוצאות אליהן הגיעה אופק) עמד על כ-43%, אחוז הצילוב עם הקוד שלנו הגיע ל-56%. התוצאות לעיל הן עבור ריצה של 8:16, למשך 3M צעדים, עם 3k צעדי רגיעה לאחר הוספת פוטנציאל.

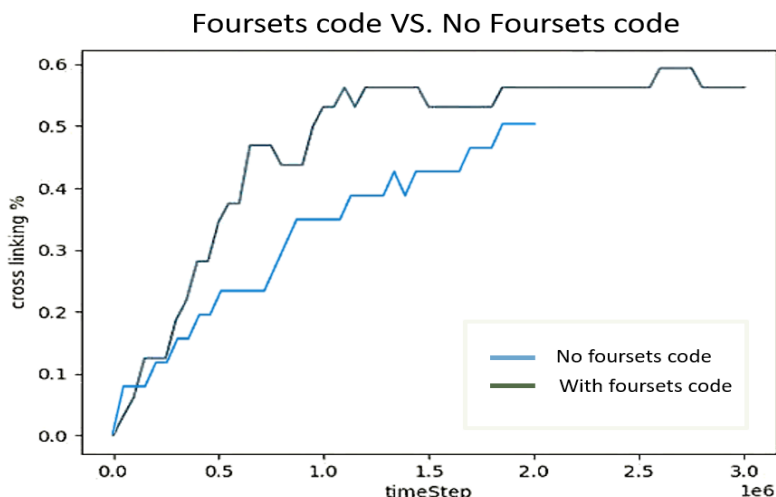
##### **ג. עלייה נוספת באחוז הצילוב בעקבות הגדלת צעדי הרגיעה.**

בנוסף, כחלק מהניסוי וטעייה שביצענו, הוצאנו ריצה של 8:16, למשך 4.6M צעדים, עם 5k צעדי רגיעה. רצינו לגרום לצילובים להתרחש באופן מתון יותר ולבדוק האם באופן זה יתממשו יותר צילובים. תוצאות הריצה היו טובות יותר מששיערנו: תהליך הצילוב היה הדרגתי ומתון יותר ואחוז הצילוב עלה בהרבה – הצלחנו להגיע ל-70% צילוב, שיפור גדול מאוד (גרף מצורף מטה). עדיין, גם בריצה זו, תהליך הצילוב היה מהיר יותר ממה שהיה עד כה. כבר בסביבות צעד 2 מיליון הגענו ל-60% צילוב.

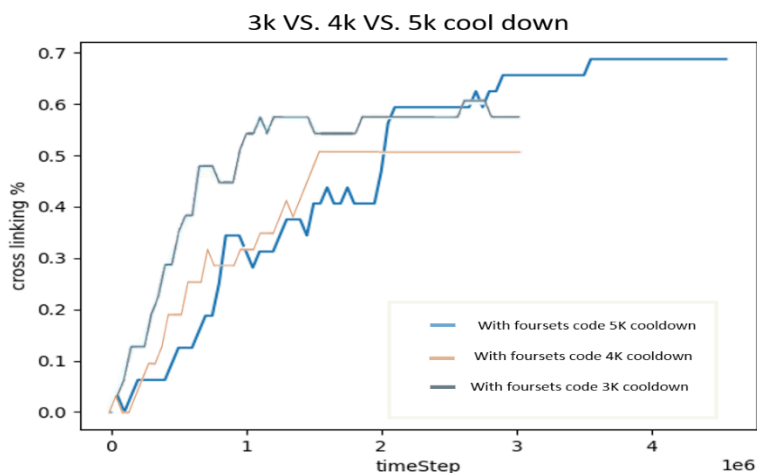
#### **מצורפים גרפי התוצאות:**

- i. בגרף זה השונו אחוז צילוב משתי ריצות – ריצה ללא קוד הרביעיות שהופעלה למשך 2M צעדים (הגרף הכחול) וריצה עם קוד הרביעיות שהופעלה למשך 3M צעדים

(הגרף הירוק). בשתי הריצות השתמשנו בפרמטרים האופטימליים שמצאנו עבור ריצות של 8:16.  
ניתן לראות כי הריצה עם קוד הרביעיות הביאה לאחוז צילוב גבוה יותר ובתהליך מהיר יותר.



ii. בגרף הבא השונו אחוז צילוב משלוש ריצות עם קוד הרביעיות – ריצה של 8:16, למשך 3M צעדים, עם 3k צעדי רגיעה לאחר הוספת פוטנציאל (הגרף האפור), עם 4k צעדי רגיעה לאחר הוספת פוטנציאל (הגרף הכתום) וריצה של 8:16, למשך 4.6M צעדים, עם 5k צעדי רגיעה לאחר הוספת פוטנציאל (הגרף הכחול).  
ניתן לראות כי בריצה עם 5k צעדי הרגיעה, אומנם תהליך הצילוב היה מתון יותר בהתחלה, אך הצלחנו להגיע, בצורה מבוקרת, לאחוז צילוב גבוה מאוד.  
(תהליך הצילוב מתון יותר כתלות בעליית מספר צעדי הרגיעה).



\* \* \*

באופן נלווה להוצאת הריצות והעבודה על 2 הנושאים הנ"ל (מציאת פרמטרים אופטימליים והפעלת הפוטנציאל על מספר רביעיות בו זמנית), עבדנו על הנושאים הבאים:

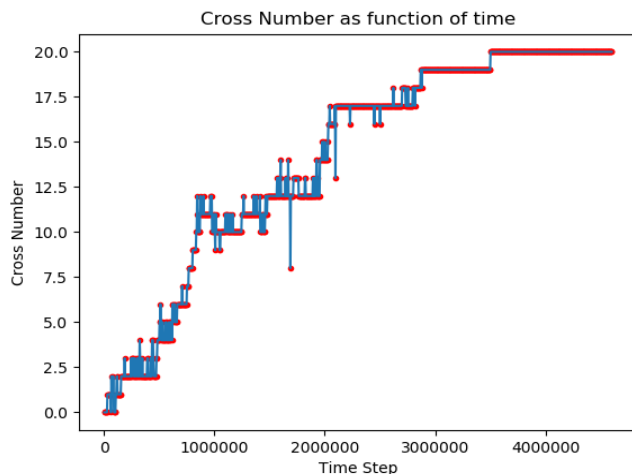
#### ❖ מחשב malbek באוניברסיטה

לשם זירוז הריצות והבדיקות, קיבלנו מחשב מרוחק, מרובה מעבדים, מהאוניברסיטה. מחשב בשם malbek. עבדנו שם קשה כדי להתקין את מערכת lammps, להוסיף את הקוד של מטה-דינמיקה ולקמפל הכל יחד. התחלנו בהוצאת ריצות, אך הריצות לא צלחו (הריצה התחילה ונפלה בסביבות צעד 30 אלף). ניסינו לדבג ולהבין מה הבעיה, אך לא הצלחנו. עזבנו את זה כך, כי המטרה הייתה שהמחשב יעזור לנו בריצות ויחסוך לנו זמן ולא להפך. אי לכך, היה לרשותנו רק את המחשב של המכללה עליו יכולנו להוציא ריצות. לכן היינו מוגבלות במשאבים ובהוצאת ריצות.

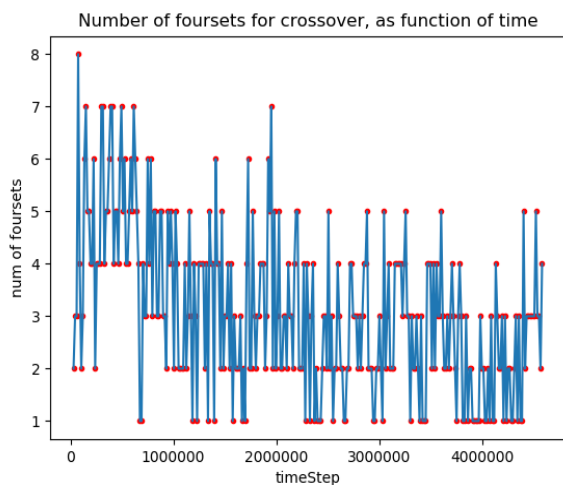
#### ❖ ויזואליזציה / גרפים

- כתבנו מספר קבצי python להצגת גרפים המעניינים לחקירת הריצות והצגת תוצאות. ויזואליזציה נוחה של המערכת עוזרת להבנה ושיפור.
- גרף המראה את **מספר הצילובים**\* עבור דגימה של מספר צעדי זמן לאורך הריצה.  
\*נסמן מולקולת DETDA באות D ומולקולת EPON באות E.  
עבור כל צילוב שנוצר, מספר הצילובים הוגדר כ:  $(D + E) - 1$ .  
נבדיל **מאחוז הצילוב** שמוגדר באופן שונה, ע"י ספירת קשרי N-C.
  - גרף המראה, בכל צעד זמן בו מתרחש ניסיון צילוב, על כמה רביעיות מתבצע הניסיון.
  - גרפים המראים תוצאות ריצות npt: צפיפות, נפח, טמפרטורה והחישובים שפורטו בפרק NPT (ממוצע הנפח והצפיפות, דחיסות איזותרמית ומודול נפחי).

הצגת גרפים מתוצאות הריצה של 8:16, למשך 4.6M צעדים, עם 5k צעדי רגיעה לאחר  
הוספת פוטנציאל:



גרף המראה את מספר הצילובים, עבור  
דגימה של מספר צעדי זמן לאורך הריצה.  
ניתן לראות את הקצב המהיר, יחסית, של  
תהליך הצילוב ואת ההתייצבות החזקה על  
20 צילובים.



גרף המראה, בכל צעד זמן בו מתרחש  
ניסיון צילוב, על כמה רביעיות מתבצע  
הניסיון.  
ניתן לראות כי, בממוצע, ניסיון הצילוב  
התבצע על כ-4 רביעיות.

גרפים של תוצאות ריצת NPT יוצרפו בהמשך, בפרק המדבר על ריצות NPT.

### 3. מקבילות ו-GPU

הצעדים שביצענו בניסיון שימוש ב-GPU:

- חקרנו את הנושא של GPU במערכת LAMMPS.  
ב-LAMMPS קיימת ספרייה בשם KOKKOS. KOKKOS זוהי ספרייה שלמה המכילה מחלקות LAMMPS הכתובות בשפת CUDA ל-GPU.  
חיפשנו ולמדנו כיצד לקמפל ולהריץ את KOKKOS על ה-GPU. הצלחנו להריץ את LAMMPS, יחד עם המחלקה pair\_reaxc\_kokkos (השימושית בהוספת הפוטנציאל).  
את ההרצה ביצענו במחשב המוקצה לנו במכללה, בו יש GPU מסוג NVIDIA.  
• בשלב הבא, ביצענו השוואת זמני ריצה בין ריצת omp (multy threading) שאנו מבצעות ב-LAMMPS לבין ריצה עם GPU. לצורך ההשוואה ביצענו ריצות של 10,000 צעדי זמן ללא הפעלת פוטנציאל.  
פקודת הריצה ב-GPU:

```
mpirun -np 1 /home/student/lammps_gpu/src/imp_kokkos_cuda_mpi -k on g
1 -sf kk -pk kokkos cuda/aware on neigh half neigh/qq full newton on -v x
16 -v y 8 -v z 12 -in /home/student/lammps_gpu/bench/POTENTIALS/in.lj
```

#### התוצאות:

	serial	1 thread	2 threads	4 threads	8 threads	GPU
Run time with out potential	03:51	03:49	03:46	04:14	04:01	01:40
Run time with potential	38:10	37:31	25:18	16:11	10:03	--

#### מסקנה:

GPU יכול לשפר מאוד את זמני הריצה של המערכת.

- כאמור, המטרה שלנו הייתה להוסיף את קוד המטה-דינמיקה ל-KOKKOS, כדי שירוצו על GPU.  
התחלנו להשוות את המחלקות הרלוונטיות לקוד שלנו. ביצענו השוואה בין המחלקות הרגילות לבין המקבילות להן הכתובות ב-KOKKOS.

ראינו שהקוד ב-KOKKOS הוא קוד ארוך ולא פשוט בכלל, הפונקציות שם ממומשות בצורה שונה. העבודה הנדרשת, לשם הוספת קוד למחלקה, היא רבה ודורשת זמן רב ודיבוג עקבי של המערכת. במסגרת הזמן הקצוב לנו להגשת הפרוייקט, לא הספקנו להמשיך הלאה.

#### 4. ריצות NPT

הריצה NVTBB, של הוספת הפוטנציאל ומציאת הרביעיות, מוציאה בין היתר קבצי dump (כל 100 צעדי זמן, ע"פ הגדרה), אלו קבצים השומרים מידע על מיקומי האטומים. על קבצים אלו ביצענו 2 המרות בעזרת תוכניות matlab (העלנו לגיט). לאחר ההמרות מתקבלים קבצים עם סיומת dat והם מהווים קלט לריצות ה-NPT. דגמנו את צעדי הזמן בהם היה 0%, 10%, 20%... של צילוב והפעלנו את התוכנית שכתבנו המוציאה ריצות NPT בנקודות אלו. הפעלנו כל אחת מריצות ה-NPT למשך מיליון צעדי זמן על מנת להגיע להתייצבות הנפח. פלט ריצת ה-NPT הוא קובץ log השומר נתונים עבור כל צעד זמן, בין היתר – צפיפות, נפח וטמפרטורה.

תכנית נוספת שכתבנו קוראת את קבצי log ומחשבת את התכונות הבאות:

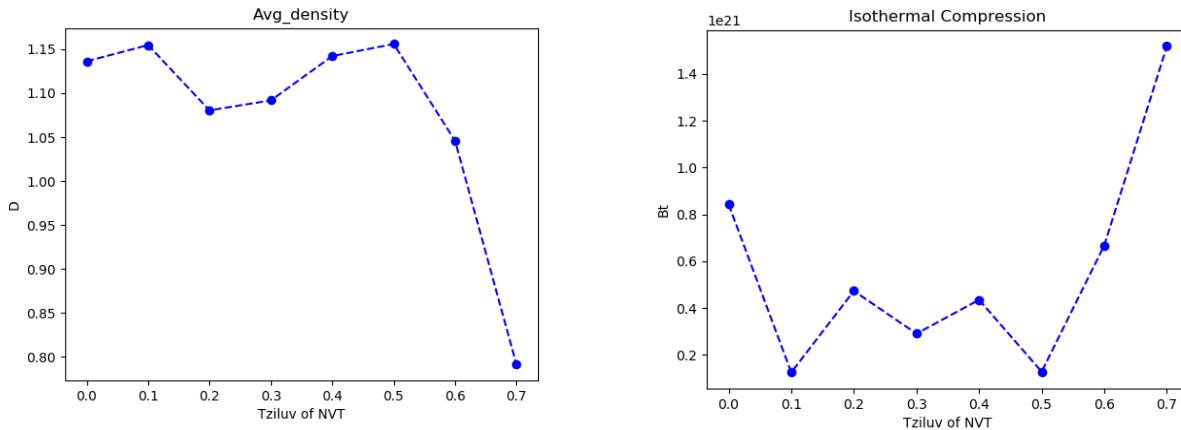
- דחיסות איזותרמית (Isothermal Compression (Bt), (ומודול נפחי  $K = 1/Bt$ ) המחושב ע"י הנוסחה הבאה:

$$Bt = \frac{\langle (v(t) - \langle v \rangle)^2 \rangle}{\langle v \rangle \cdot k\beta \cdot T}$$

בנוסחה זו דגמנו את 50 אלף ערכי הנפחים האחרונים עבור כל קובץ log, אלו צעדי הזמן בהם יש התייצבות של הנפח.

- הנוסחה מחשבת את הממוצע של ריבועי הפרש הנפחים עם הנפח הממוצע ומחלקת בנפח הממוצע, בקבוע בולצמן ( $k_B = 1.38065e-23$ ) ובטמפרטורה (300 מעלות Kelvin – טמפרטורה קבועה של המערכת).
- ממוצע הצפיפות ודחיסות איזותרמית (ב-50 אלף צעדי הזמן האחרונים של הריצה).

מימין הדחיסות האיזותרמית, משמאל ממוצע הצפיפות - כתלות באחוז הצילוב:



- ממוצע הנפח, מודול נפחי, צפיפות ונפח לאורך ריצת ה-NPT. גרפים מצורפים בנספחים.

מתוצאות גרפים אלו ניתן לראות כי אין בהכרח תלות בין הנפח / הדחיסות האיזותרמית לאחוז הצילוב כפי שחשבנו, ז"א אין מגמת עלייה בצפיפות ככל שהצילוב גדל וכן אין מגמת ירידה בנפח ככל שהצילוב גדל.

חקרנו את התופעה בעזרת ד"ר נעמי רום וגילינו כי בהחלט יתכן שבחישובי NPT כפי שאנו עושות לא **תתקבל** בהכרח התנהגות מונוטונית עולה של הצפיפות, או יורדת של שאר החישובים, עם % הצילוב. ואלו שתי הסיבות לכך:

א. הסיבה העיקרית היא שתא היחידה שאנו מקבלות עם הצילוב יכול להיות בעל אזורים עם

**צפיפות שונה** (כתלות בצילובים שארעו בפועל בחישוב - המולקולות שנוצרו) ולא חומר "הומוגני" עם צפיפות אחידה. על מנת לקבל חומר "הומוגני" יותר בעל צפיפות אחידה יותר, נדרש לעשות תהליך שנקרא annealing לתא היחידה (בכל % צילוב בנפרד). לאחר ביצוע annealing אמורים לקבל צפיפות אחידה בחומר והיא תשקף ככל הנראה עליה בצפיפות החומר עם העליה ב-% הצילוב. תהליך annealing כולל מספר שלבים מדורגים של חישובי NVT להעלאת הטמפרטורה מ-300 מעלות K ל-600 K (למשל) ואז הורדה מ-600 K ל-300 K (בצעדים של 100k), כאשר לאחר כל תהליך העלאה/הורדה בטמפ' מבצעים חישוב NPT לקבלת צפיפות בש"מ בטמפ' הרצויה. מדובר סה"כ ב-12 ריצו (6 ריצות מסוג NVT וביניהן 6 ריצות מסוג NPT) לכל % צילוב. ניתן לראות במאמר המצורף [\(גיט\)](#) של פרופ' ואן דואין ושות' (בתחתית עמ' 6638) את תיאור הבעיה של אי-הומוגניות

הצפיפות ותהליך annealing - האמור לפתור זאת. במאמר קיבלו עבור 82% צילוב צפיפות סופית של 1.167 גר/סמ"ק (לאחר annealing כפול).  
ב. גורם נוסף הוא העובדה ש**קיים פיזור בערכי הצפיפות פר % צילוב**. כדי לחשב באופן מדויק את הצפיפות הממוצעת פר % צילוב נדרש לערוך מספר חישובים לכל % צילוב ואז נוכל לדעת מהי הצפיפות הממוצעת ומהי סטיית התקן. בהחלט יתכן שבהבדלים קטנים ב-% הצילוב הפילוגים חופפים במידה מסוימת ויתכן שלעיתים תתקבל ל-% צילוב נמוך יותר צפיפות גבוהה יותר ולהיפך.

#### 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 מסמלים אורכו ברזולוציית דקות-שעות), אך רובן לא סימלצו את כל שלבי ומצבי הריאקציה כולה באופן איכותי. ניסויים למדידת תגובות בקישור בין פולימרים נעשים בד"כ 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 ע"י 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 הנ"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<sup>1</sup>, 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 אינטרקציות nonbond בין כל האטומים, כלומר אינטרקציות בין אטומים שאינם מחוברים בקשר כימי. הפרמטרים לפוטנציאלים הנ"ל נגזרים מחישובים כימיים קוונטים הנעשים על ניתוקי קשרים כימיים וריאקציות בין מולקולות קטנות.

## 5. סיכום / מסקנות

תוצאות ומסקנות של כל נושא שעבדנו עליו מפורטות בפרק 3, ישר לאחר תיאור הפתרון של כל נושא.

סיכום ומסקנות כלליות:

א. הצלחנו לגרום לעלייה ניכרת באחוז הצילוב.

קודם כל בעקבות מציאת הפרמטרים האופטימליים שגרמו לעלייה בצילובים ואחר כך בעקבות הוספת קוד הרביעיות שגרם לעלייה נוספת באחוז הצילוב.

ב. הצלחנו לגרום לזירוז ניכר בתהליך הצילוב.

זירוז תהליך הצילוב התקבל בעקבות הוספת קוד הרביעיות – הפעלת הפוטנציאל הנוסף על מספר רביעיות בו זמנית.

## 6. נספחים

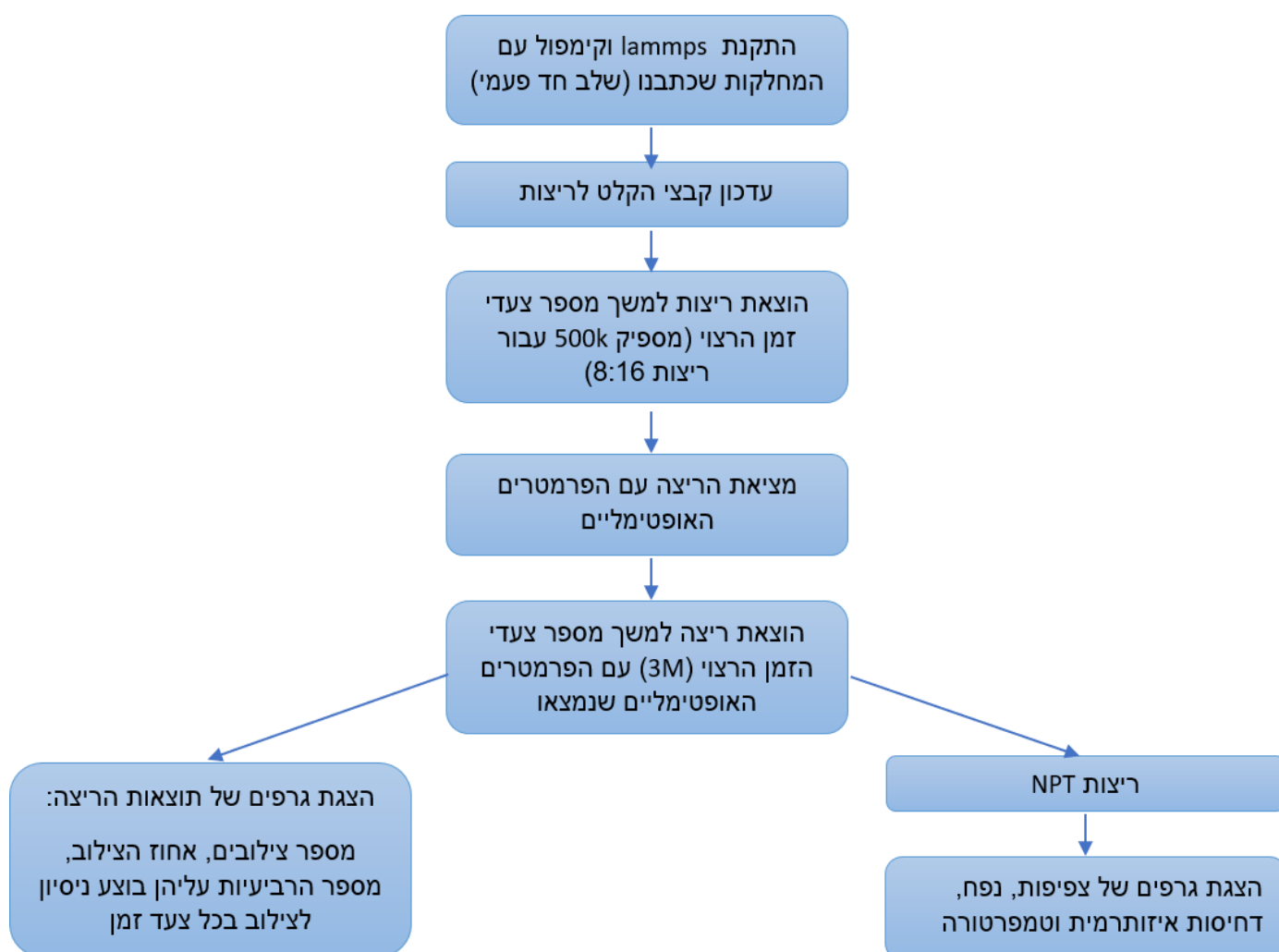
### א. רשימת ספרות \ ביבליוגרפיה

- 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
- ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons  
Adri C. T. van Duin<sup>1</sup>, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard.  
Publication Date: 2011

## ב. תרשימים ונוסחאות

### תרשים זרימת המערכת:

בתרשים ניתן לראות את שלבי זרימת המערכת, החל מהשלב הראשוני של התקנת מערכת lammps, דרך כל שלבי הריצות שביצענו ועד לתוצאות ויזואליות סופיות של הריצות.



הנוסחה לבחירת פרמטרים אופטימליים:

$$Tziluv = \sum_{m}^{all\_molecules} median(m) * (mD + mE - 1)$$

*Optimal run = The max(Tziluv) & median(Others) = 0!!*

נראה דוגמא ל-2 קבצי CSV עם פרמטרים שונים, כדי להמחיש איזה ציון נתנו לכל אפשרות.

שילוב כוחות לא טוב: 150, 150, 100 – שילוב כוחות חזק מידי. **כמות צילוב = 5**, **אך יש קרעים!**

Other	H2O	D2E2	D1E2	E1	D1	f14	f13	f12	f11	Step
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	400000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	410000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	420000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	430000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	440000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	450000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	460000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	470000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	480000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	490000
1	4	1	1	2	1	100	0	150	150	500000
	4	1	1	2	1					Medians
1	4*0+	1*3+	1*2+	2*0+	1*0	=5				Tviluv

שילוב כוחות אופטימלי: 150, 100, 50 – **כמות צילוב = 6**, **ואין קרעים!**

Other	H2O	D1E2	D1E1	E1	D1	f14	f13	f12	f11	Step
0	0	1	3	11	4	150	0	100	50	400000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	410000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	420000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	430000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	440000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	450000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	460000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	470000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	480000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	490000
0	0	1	4	10	3	150	0	100	50	500000
		1	4	10	3					Medians
		1*2+	4*1+	10*0+	3*0	=6				Tviluv

## ג. תוצאות ויזואליות

גרף המציג את הקובץ `species.out`:

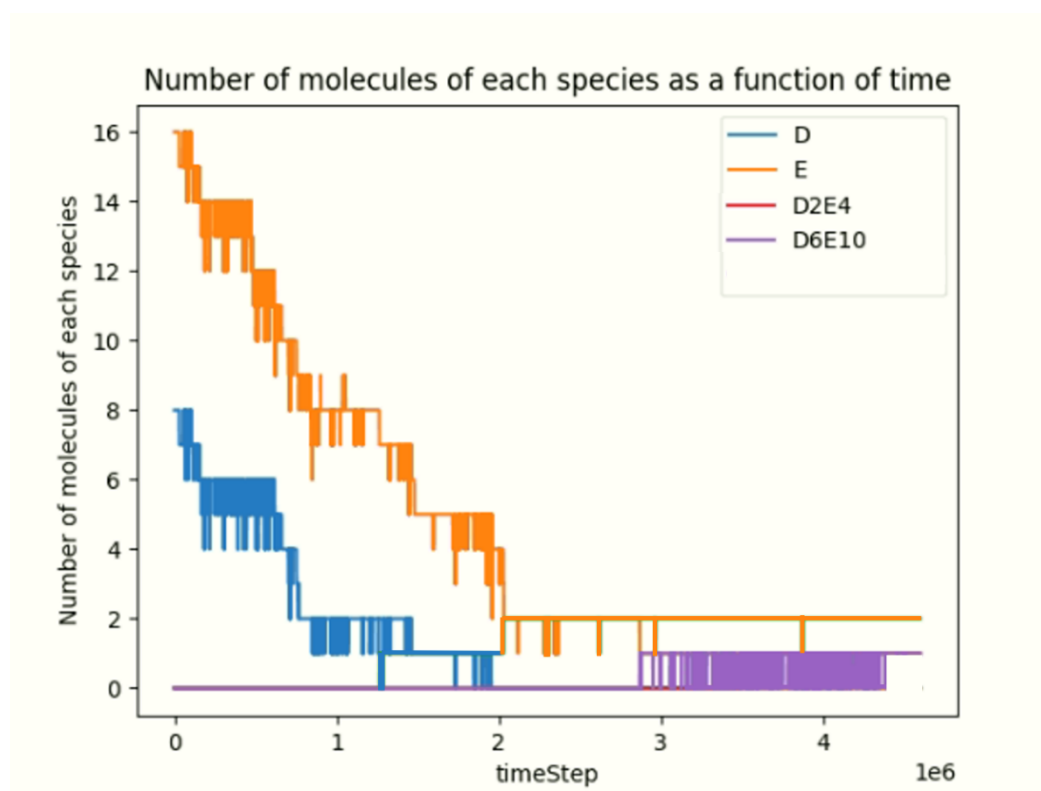
**הסבר:**

הקובץ `species.out`, קובץ פלט של לאמפס מריצת `nvt`, מציג לכל צעד זמן (או ע"פ הגדרה) את מצב המולקולות במערכת (סוג וכמות).

השתמשנו בקוד שקורא את קובץ ה-`species` ומוציא גרף המציג את מצב המולקולות לאורך הריצה.

הגרף הבא הוא מריצה של 8:16, למשך 4.6 מיליון צעדי זמן.

ניתן לראות כי בסוף הריצה התקבלו 2 מולקולות מצולבות גדולות, מולקולות D הצטלבו כולן ונותרו 2 מולקולות E.



### הצגת פלט של התוכנית למציאת פרמטרים אופטימליים:

#### **הסבר:**

הריצה בוצעה על 8:16 למשך 500 אלף צעדי זמן, עם 27 קומבינציות (שילובי כוחות שונים) של f1.

מתוצאות אלו ניתן לראות כי מתוך 27 הריצות היו 6 שילובי כוחות שהיוו ריצה טובה – ללא קרעים וכמות צילוב  $< 0$ .

הריצה האופטימלית, שהגיעה לכמות הצילוב הגבוהה ביותר, הייתה עם שילובי הכוחות של 50, 100, 150. עם פרמטרים אלו המשכנו לריצה הארוכה.

```
runs with good parameters:
f11=50 f12=50 f13=0 f14=100 f2=0.75
Tziluv: 1.0
f11=50 f12=100 f13=0 f14=150 f2=0.75
Tziluv: 6.0
f11=50 f12=150 f13=0 f14=50 f2=0.75
Tziluv: 1.0
f11=100 f12=50 f13=0 f14=100 f2=0.75
Tziluv: 2.0
f11=100 f12=100 f13=0 f14=100 f2=0.75
Tziluv: 4.0
f11=100 f12=150 f13=0 f14=100 f2=0.75
Tziluv: 6.0
```

```
The best parameters:
f11=50
f12=100
f13=0
f14=150
f2=0.75
Tziluv: 6.0
```

### הצגת קובץ CSV מריצה של D8:E16:

#### **הסבר:**

הריצה בוצעה למשך 4.6 מיליון צעדי זמן, עם הפרמטרים האופטימליים שנמצאו, עם 5k צעדי רגיעה לאחר הוספת הפוטנציאל הנוסף (זוהי הריצה האחרונה שהוצאנו, עם התוצאות הטובות ביותר).

ניתן לראות כי השתמשנו פה בפרמטרים האופטימליים שמצאנו עבור ריצות של 8:16 והם: f11=50, f12=100, f14=150.

כפי שהסברנו לעיל, השורות מציגות 11 דגימות של צעדי זמן מהחמישית האחרונה של הריצה.

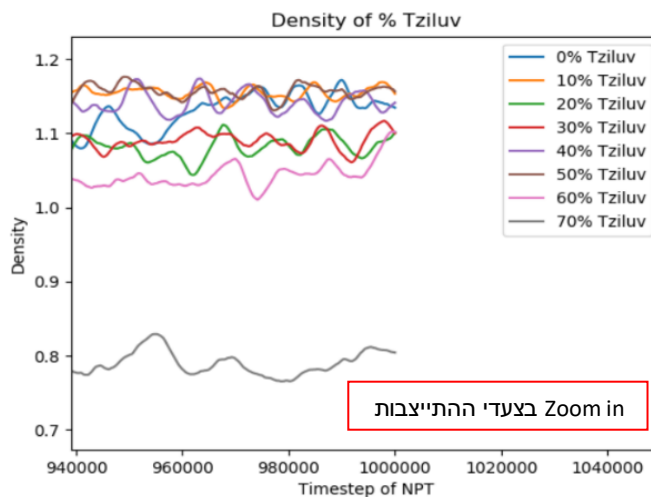
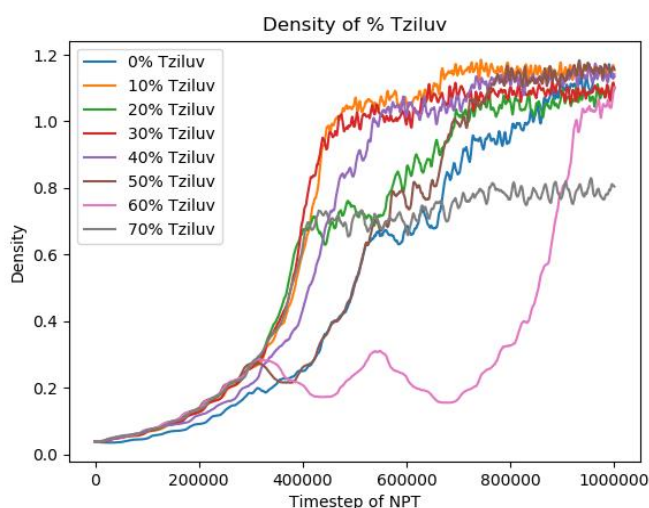
ניתן לראות כי התוצאות היו יציבות. הריצה הגיעה ל-2 צילובים גדולים ונשארו 2E בודדים שלא הצליחו להצטלב.

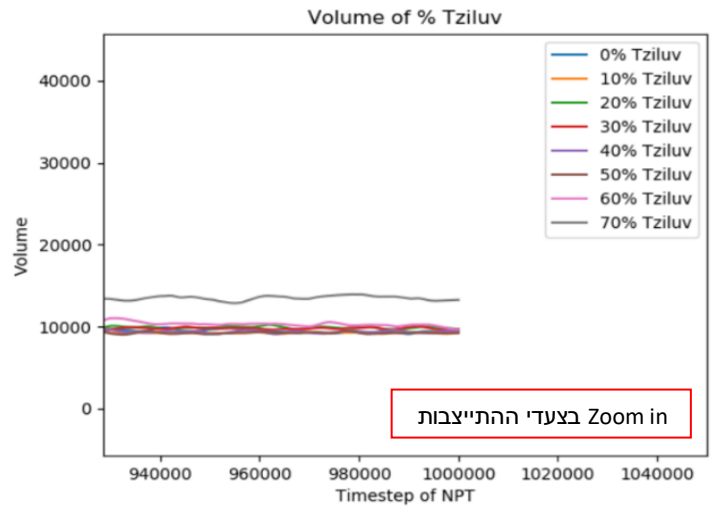
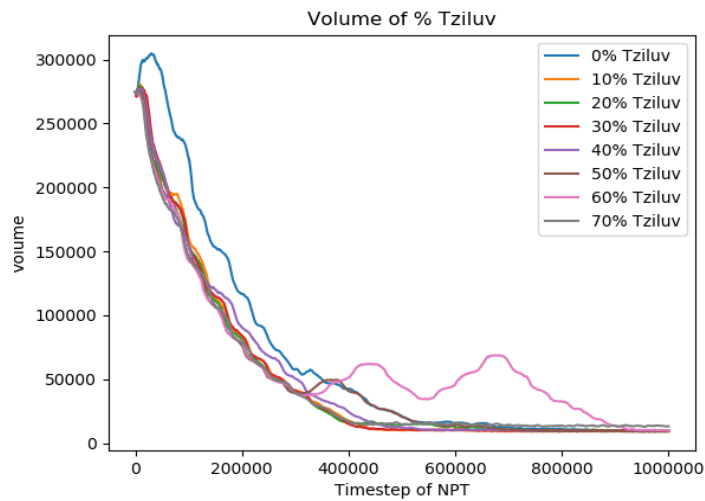
ב-2 השורות למטה יש סיכום של החציון (ששווה לערכי כל השורות, משום שהגענו להתייצבות טובה) וחישוב של מספר הצילובים – 20 צילובים (אחוז הצילוב עומד על כ-70%).

Other	H2O	D6E10	D2E4	E1	f14	f13	f12	f11	Step
0	0	1	1	2	150	0	100	50	3,678,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	3,768,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	3,858,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	3,948,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,038,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,128,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,218,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,308,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,398,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,488,700
0	0	1	1	2	150	0	100	50	4,578,700
		1	1	2					Medians
		1*15+	1*5+	2*0	=20				Tviluv

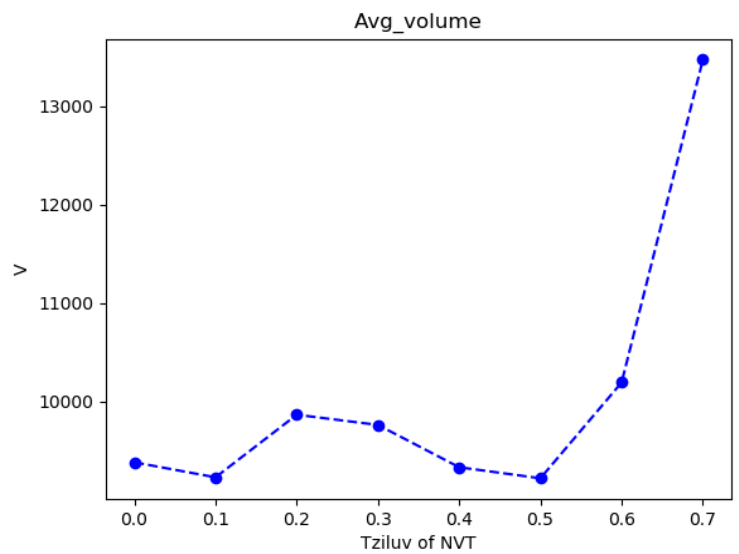
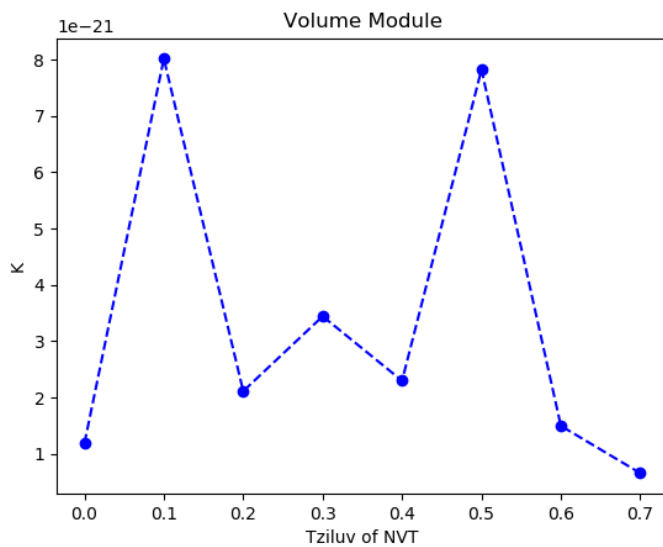
גרפים נוספים מחקירת הפלט של ריצת NPT:

צפיפות ונפח לאורך ריצת ה-NPT, כתלות באחוז צילוב:

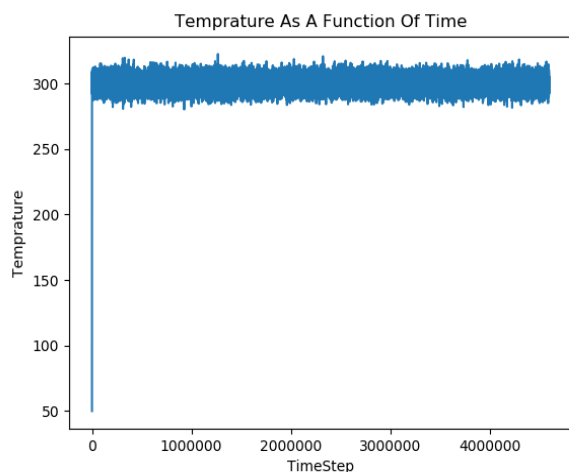




מימין, ממוצע הנפח (ב-50 אלף צעדי זמן האחרונים של ריצת ה-NPT), כתלות באחוז הצילוב.  
משמאל, מודול נפחי (K-ההפכי של הדחיסות האיזותרמית), כתלות באחוז הצילוב.







גרף טמפרטורה מתוצאת ריצת *qt*.

ניתן לראות כי הטמפרטורה קבועה סביב ה-300 מעלות.

#### ד. תכנון הפרויקט

פגישת היכרות, רקע מקדים והכרת הפרויקט	05.05.19
הבנת מבנה התוכנה LAMMPS, מבנה קבצי הקלט לריצות. הבנת המבנה ההיררכי של המחלקות ב source code של LAMMPS	20.05.19 – 06.05.19
פגישה עם פרו' תמר רז, ד"ר נעמי רום וד"ר רוני לתכנון המשך עבודה	16.06.19
פגישה עם אופק, הסטודנטית שהתחילה את הפרוייקט, קבלת הסבר על המצב הקיים	19.06.19
(לאחר חופשת סמסטר...) הרצת סימולציות. כתיבת תוכנית למציאת פרמטרים אופטימליים להתרחשות צילוב.	19.09.19
המשך כתיבת הקוד והוספת קבצי output לניתוח התוצאות. הרצת ריצות לשחזור תוצאות קודמות.	11.11.19 - 10.10.19
כתיבת דו"ח אלפא	30.11.19 - 17.11.19
פגישה עם המנחה ד"ר יהודה חסין, התחלת עבודה וחקירה להרצת המערכת על gpu	11.12.19
מפגש באוניברסיטה העברית יחד עם ד"ר יהודה חסין, ד"ר נעמי רום, פרו' תמר רז וד"ר רוני לסיכום מצב והגדרת הפרויקט הלאה	31.12.19
מפגש באוניברסיטה עם גב' אסתי ליפשיץ לקבלת מחשב מרובה מעבדים	15.01.20

20.02.20 – 01.01.20	<p>עבודה ופיתוח הדברים הבאים:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• התקנת lammps במחשב malbek, קימפלו והרצתו.</li> <li>• קימפול ספריית KOKKOS על gpu.</li> <li>• הוצאת ריצות npt וציור גרפים מתאימים</li> <li>• עדכון הקוד למציאת פרמטרים אופטימליים</li> </ul>
20.02.20	<p>התחלת כתיבת הקוד להפעלת הפוטנציאל על מספר רביעיות בו זמנית</p>
27.02.20	<p>הגשת דו"ח בטא</p>
15.04.20 – 01.03.20	<p>המשך כתיבת קוד הרביעיות, הרצות ובדיקות. הוצאת ריצות npt מתאימות וציור גרפים.</p>
07.05.20 – 20.04.20	<p>כתיבת דו"ח סיום, סרטון לדו"ח סיום במקביל – המשך הוצאת ריצות, ניתוחם וסיכום הדברים.</p>

#### ה. טבלת סיכונים

#	הסיכון	חומרה	מענה אפשרי
1	אי הצלחה בשיפור זמני ריצה ע"י תמיכה בריצה באופן מקבילי	בינוני	במקום שימוש במבני הנתונים הקיימים בLAMMPS לריצה באופן מקבילי, כתיבת מבני נתונים המאפשרים זאת.
2	אי הגעה לתוצאות מספקות ביצירת קשרי bonds בין אטומים	גבוה	חקירת פרמטרים אופטימליים לנוסחה להוספת הפוטנציאל
3	חוסר זמן בהוצאת ריצות ארוכות לבדיקת מולקולות גדולות יותר	בינוני	<ul style="list-style-type: none"> <li>• הוצאת הריצות על מחשב מרובה מעבדים</li> <li>• שינויים בקוד ושיפורו באופן שיגרום לזירוז והאצת התהליך</li> </ul>

ו. רשימת/טבלת דרישות – אין, פרויקט מחקרי.

תגובה מד"ר נעמי רום על תוצאות המחקר:

שלום שירה ומיכל,

ברכות על סיום פרויקט הגמר שלכן!!!  
עשיתן עבודה מרשימה ביותר, נכנסתן לנושא מתקדם בתחום מדעי אשר הוא  
חדש לכן לגמרי,  
למדתן, העמקתן והתקדמתן תוך כדי שאילת שאלות ופתרון בעיות - בצעתן  
תהליך הראוי להערכה רבה.

הכיוון שהלכתם בו לבצע את הצילוב על כמה רביעיות במקביל באותו צעד זמן  
נראה כיוון נכון, והשיפור של % הצילוב מדבר בעד עצמו ומשמעותי ביותר!  
אני מצידו מאד נהייתן ללוות אתכן בתהליך הזה, ושמחה בשבילכן על הגעה  
לקו הסיום.

שבת שלום ובהצלחה,

נעמי