

MINULE URČOVÁNÍ BARIÉR

N-částicový systém

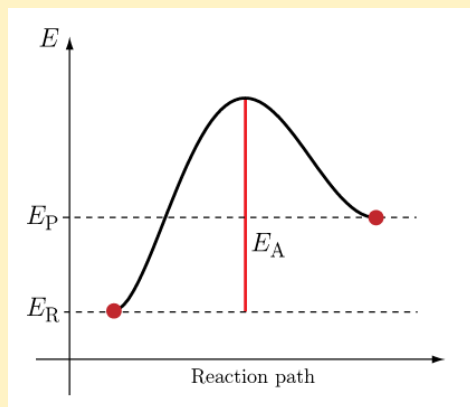
zadáno

- geometrie
- interakce (potenciál)

$$V(\vec{R}_i) \quad i = 1, \dots, N$$

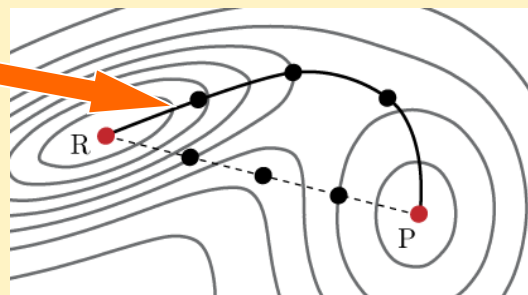
důležité pojmy

- PES – potential energy surface
- MEP – minimum energy path
- energetický profil
- sedlový bod



HLEDÁ SE:

- dráha s minimální energií (MEP) minimum energy path
- sedlový bod



VIZ TĚŽ
BLÁNY pro
Pt/Pt(111)

aktivační energie
 E_A pro přechod z
Reactant do Product

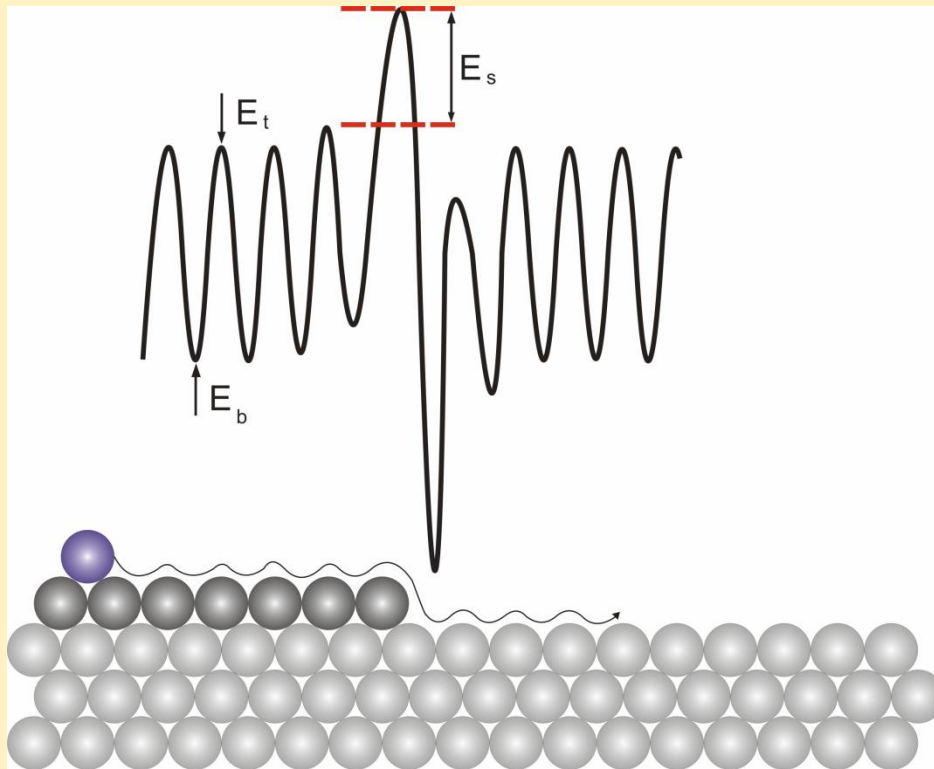
Molekulární statika

např. určování difúzních barier pro pohyb adatomu na povrchu krystalu

rovný povrch $E_d = E_t - E_b$

obecně

$$E_d = E_{sedl} - E_{min}$$



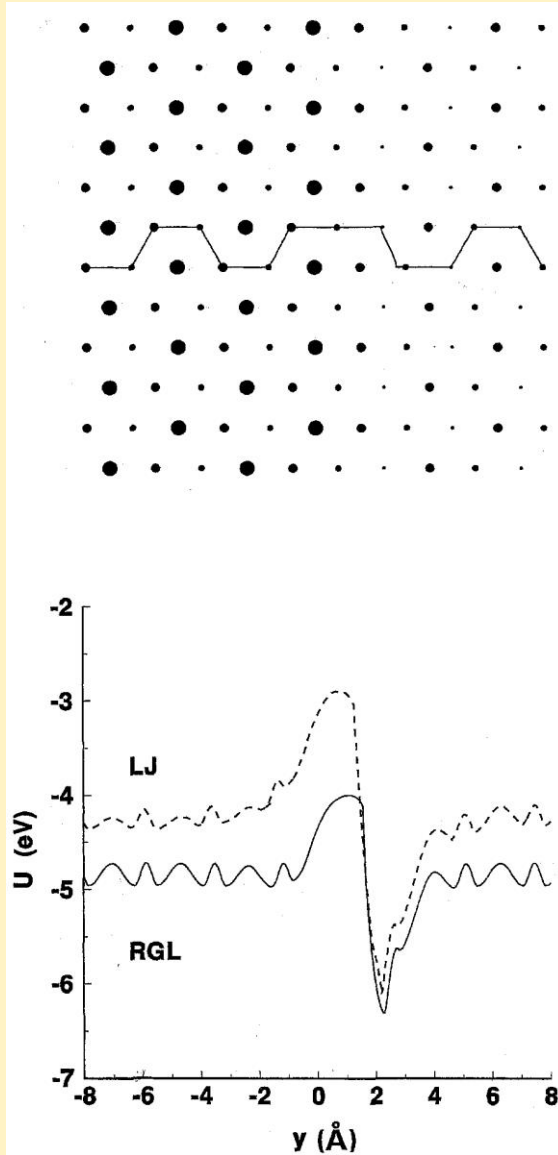
**závisí na
konkrétní geometrii
např. různé shody
na povrchu fcc(111)
viz blány**

příklady difúze na povrchu fcc(111)

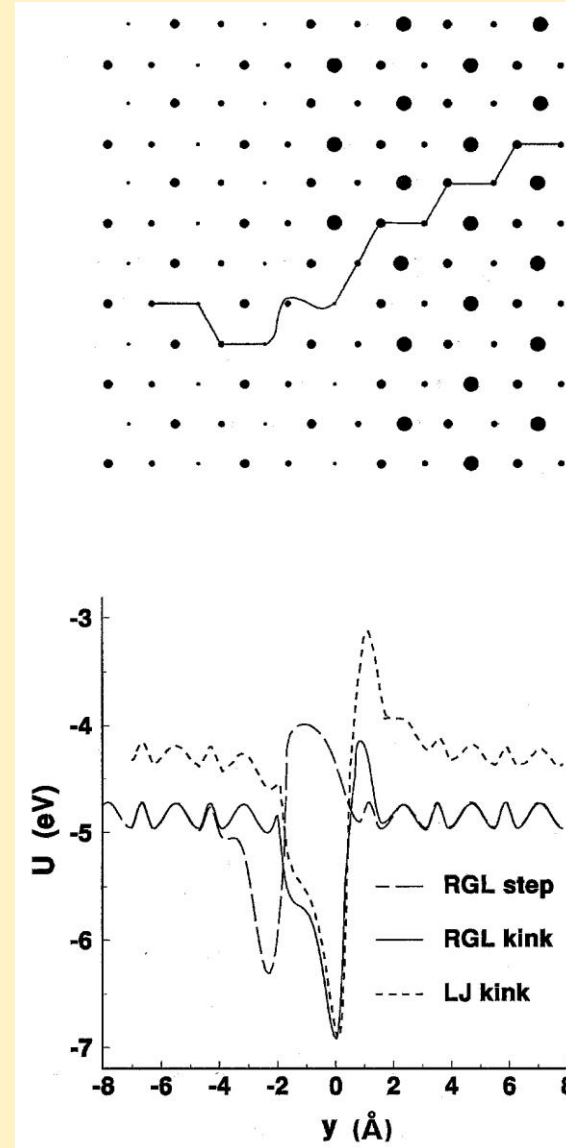
vrstvy:

- 0 nejhořejší
- - 1
- - 2

rovný schod



schod se zlomem



Vlastnosti rozhraní

Rozhraní je obecně hrubé:

Hrubost se popisuje závislostí velikosti fluktuace $W(L)$ na délce vzorku L .

různé situace:

❖ **v termální rovnováze nebo blízko rovnováhy**

- jev adsorpce-desorpce
- jev hrubnutí, $T \rightarrow T_R$, $W \rightarrow \infty$

❖ **daleko od rovnováhy $W(L,t)$**

- tzv. kinetické hrubnutí

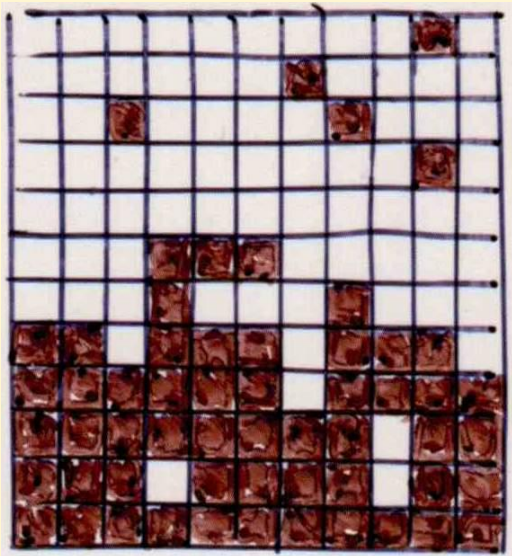
Simulace v různých souborech

MC simulace

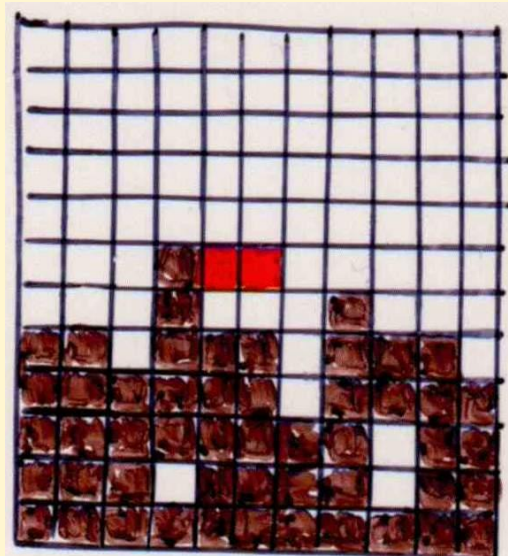
v grandkanonickém souboru

pro měnící se počet částic

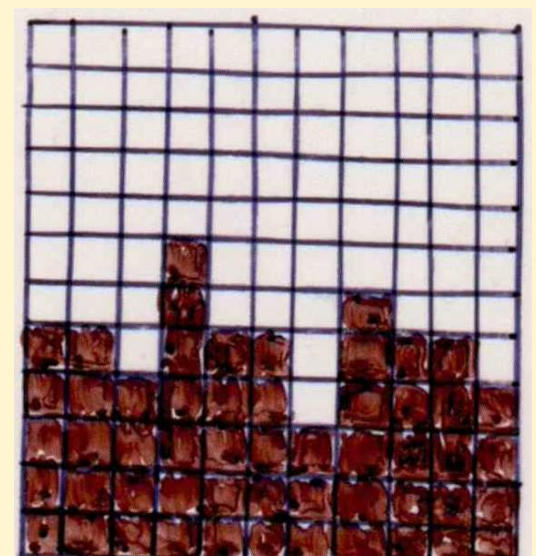
Modelování rozhraní



Mřížový plyn

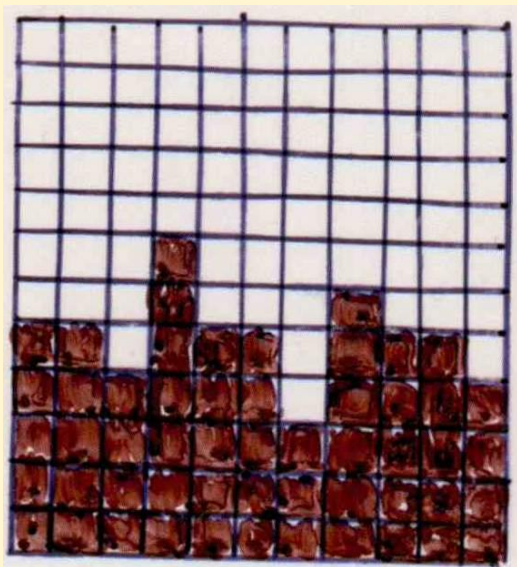


převis



Solid on solid

Výpočet energie v solid-on-solid modelu



Solid on solid

Standardní termodynamické MC

známo: konfigurace $S = \{A\}$, jejich pravděpodobnosti $P\{A\}$

generujeme realizaci Markovovského řetězce A_k , $k = 1, \dots, M$

pomocí matic přechodu $W_{i \rightarrow j} = W(A_i \rightarrow A_j)$

cíl: co nejrychlejší výpočet $\langle X \rangle = \sum_A X(A) P(A)$

používány matice:

Metropolis $W_{i \rightarrow j}^{(M)} = \begin{cases} \exp(-\beta \Delta E) & \text{pro } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{pro } \Delta E \leq 0 \end{cases}$

nebo Glauber $W_{i \rightarrow j}^{(G)} = \frac{1}{2} (1 - \tanh(\beta \Delta E / 2))$

různé matice = různé sekvence stavů,
tj. odpovídají různé dynamice, ale
střední hodnota stejná

$$\Delta E = E(A_j) - E(A_i)$$

Kinetické MC (KMC)

viz např. [M. Kotrla, Comp. Phys. Comm. 97, 82 \(1996\)](#)

stále Markovovská aproximace:

- vývoj popsán řídicí rovnicí
- ale obecně velká libovůle
ve volbě matice přechodu

$$W_{i \rightarrow j} = W(A_i \rightarrow A_j)$$

Správná volba je taková, aby simulační proces odpovídal skutečnému fyzikálnímu procesu.

Kinetické MC (KMC)

viz např. [M. Kotrla, Comp. Phys. Comm. 97, 82 \(1996\)](#)

stále Markovovská aproximace:

- vývoj popsán řídicí rovnicí
- ale obecně velká libovůle
ve volbě matice přechodu

$$W_{i \rightarrow j} = W(A_i \rightarrow A_j)$$

Správná volba je taková, aby simulační proces odpovídal skutečnému fyzikálnímu procesu.

dán kinetický model:

- n možných procesů $p = 1, \dots, n$
- a jejich pravděpodobnosti R_p

matice přechodu

$$W(A_i \rightarrow A_j) = F(R_p)$$

KMC algoritmus I

- Mějme v konfiguraci A *určitý počet možných procesů*.
- Každý proces je realizován různými elementární událostmi α .
- Počet elementárních události je konečný, $\alpha = 1, \dots, N(A)$
- a jejich pravděpodobnosti jsou R_α (obecně nenormované)
- normovaná pravděpodobnost:

$$\pi_\alpha = R_\alpha / R(A), \quad R(A) = \sum_{\alpha=1}^{N(A)} R_\alpha$$

Počet elementárních události N
a jejich pravděpodobnosti R_α závisí na konfiguraci A .

Matice přechodu W je dána součtem přes procesy.

$$W(A_i \rightarrow A_j) = \sum_{\alpha=1}^{N(A)} R_\alpha V^\alpha(A_i \rightarrow A_j)$$

KMC algoritmus I- pokračování

Princip KMC: algoritmus - v k-tém kroku

1. Z množiny $N(A^{(k)})$ možných el. události vybereme událost α s pravděpodobností danou rozložením π_α
2. Přejdeme do nové konfigurace $A^{(k+1)}$
3. Mohou se změnit možné události, přepočítáme $N(A^{(k+1)})$ a R_α , (viz. příklad) a pokračujeme buď 1.

Takovýto algoritmus však nefektivní – prakticky neužíván.

N-fold way, BKL algoritmus

Bortz, Kalos, Lebowitz , J. Comp. Phys. 17, 10 (1975)

v konfiguraci $A^{(k)}$ el. události $\alpha = 1, \dots, N(A^{(k)})$
a jejich pravděpodobnosti $R_\alpha(A^{(k)})$

$$R(A^{(k)}) = \sum_{\alpha=1}^{N(A^{(k)})} R_\alpha$$

algoritmus - v k-tém kroku

1. generuj náhod. číslo r z intervalu $[0, R(A^{(k)}))$

2. urči událost α pomocí nejmenšího
indexu s pro, který platí

$$\sum_{\alpha=1}^s R_\alpha \geq r$$

3. provedením události α přejdi do nové konfigurace $A^{(k+1)}$

4. přepočítej $R(A^{(k+1)})$ a změněné R_α

Je to algoritmus BEZ neúspěšných pokusů,
tj. v každém kroku se systém vyvíjí.

Závislost výpočetního času

Závislost na celkovém počtu procesů N
souvisí s závislostí na velikostí systému.

V BKL je nejnáročnější krok č. 2, při lineárním prohledávání je řádu $O(N)$ ostatní kroky jsou nižšího nebo maximálně stejného řádu.

Prakticky je BKL užíván v jiné formě, v rychlejší variantě pro skupiny procesů - [P. A. Maksym](#) *Semicon. Sci. Technol.* 3, 594 (1988)

Procesy spojíme do skupin
a vybíráme nejprve skupinu procesů
a pak konkrétní proces.

Závislost výpočetního času - pokračování

Je-li ve skupině m procesů: pak náročnost algoritmu má dvě složky: výběr skupiny řádu $O(N/m)$ a výběr ve skupině řádu $O(m)$. Při optimalizaci volíme m úměrné $N^{1/2}$, pak náročnost algoritmu bude **řádu $O(N^{1/2})$** .

Prakticky je BKL užíván v jiné formě, v rychlejší variantě pro skupiny procesů - P. A. Maksym Semicon. Sci. Technol. 3, 594 (1988)

Lze hierachicky pokračovat tak, že tvoříme podskupiny skupin.

Použijeme-li K -úrovnové hledání: pak náročnost algoritmu bude **řádu $O(K n^{1/K})$** .

čas v MC & KMC

V MC obvykle užít prostý počet kroků na částici resp. na uzel.

V realitě, ale různé procesy probíhají různě rychle! Proto je třeba aproximativní popis vztahu k reálnému fyzikálnímu času.

Předpokládáme:

i) rozdělení času na intervaly, tak že v každém intervalu probíhá jen jeden proces ii) události tvoří Poissonův proces.

Pravděpodobnost m událostí během času t je:

$$P^{Poiss}(m) = \left[\frac{(Rt)^m}{m!} \right] e^{-Rt}$$

náhodný interval τ mezi dvěma událostmi má rozdělení

$$P(\tau) = Re^{-R\tau}, \quad \langle \tau \rangle = 1 / R$$

čas v KMC

Algoritmu KMC doplníme tak, že v k-tém kroku spočteme

$$\Delta t_k = -1 / R(A^{(k)}) \ln u_{(0,1)} \leftarrow \text{náhodné číslo}$$

Přírůstek času závisí na okamžité konfiguraci !

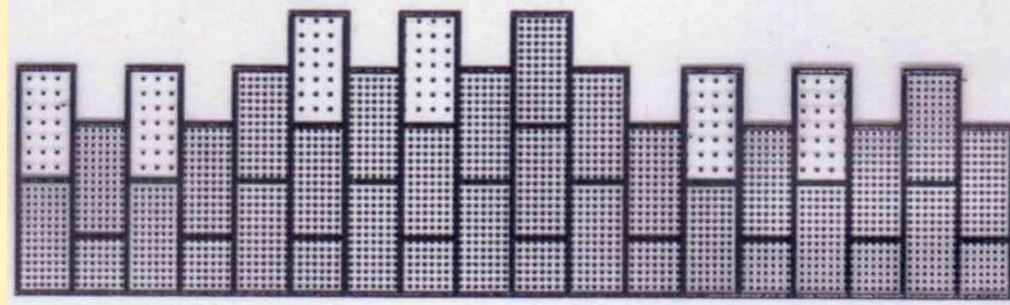
Čas pak je

$$t = \sum_{k=1}^n \Delta t_k$$

a časová střední hodnota

$$\langle X \rangle = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^n X(A^{(k)}) \Delta t_k$$

příklad single step model

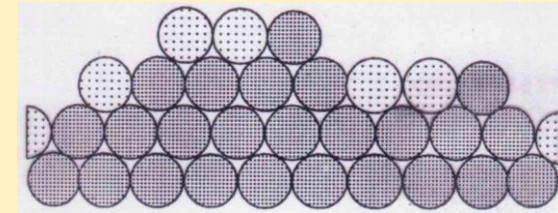
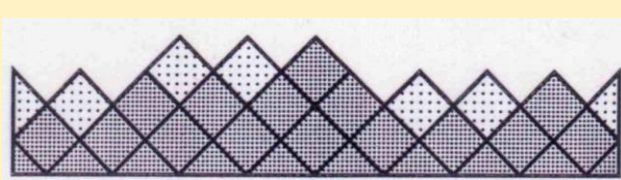


Popis pomocí množiny růstových míst
a jejich počtu N^R

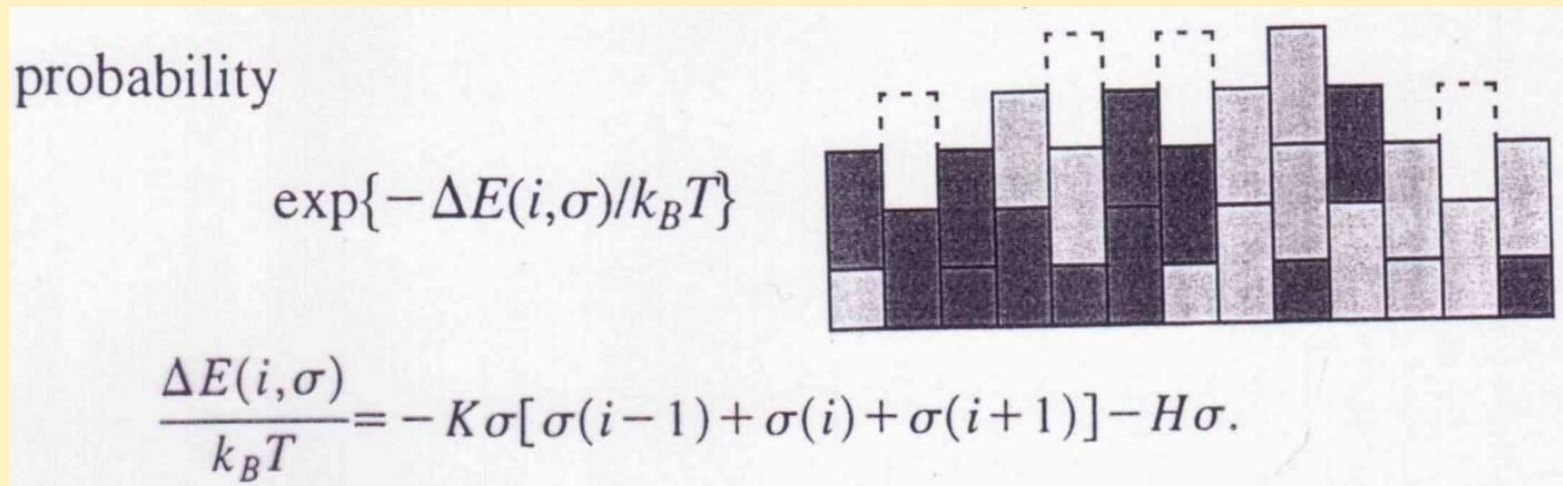
Vývoj konfigurací pro single step model a update N^R

Dvou složkový single step model

různé topologie single step modelu

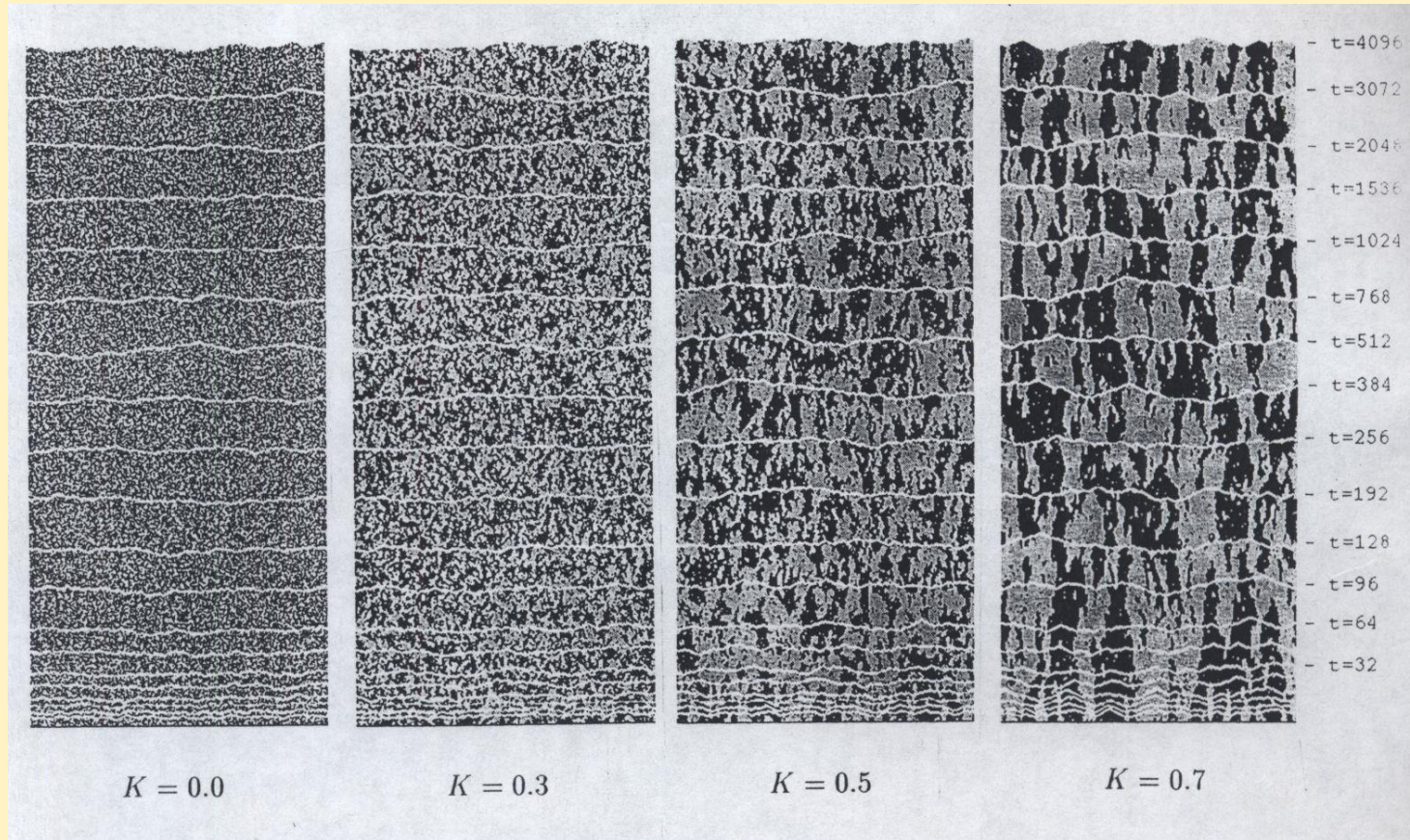


pravidla modelu:

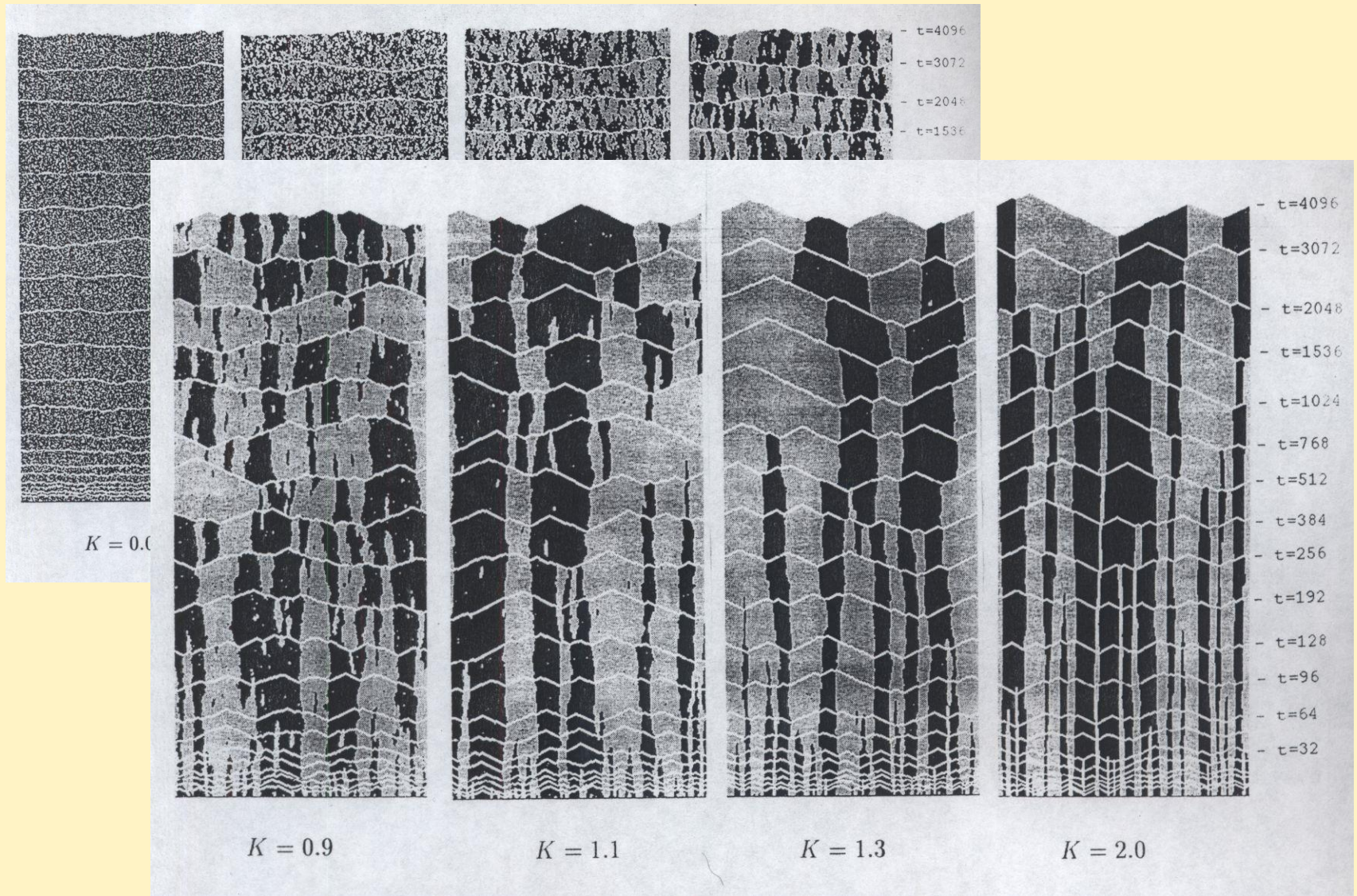


Tvoříme seznam růstových (desorpčních) uzlů a provádíme KMC simulace.

Vývoj konfigurací TCSS modelu



Vývoj konfigurací TCSS modelu



KMC simulace ukazují soutěž hrubnutí vs. uspořádávání

Off lattice

Dále jen pro informaci o možných
KMC simulacích

Limitation of lattice KMC

Applicable only for systems/models with a regular geometrical structure

Approximative for systems with:

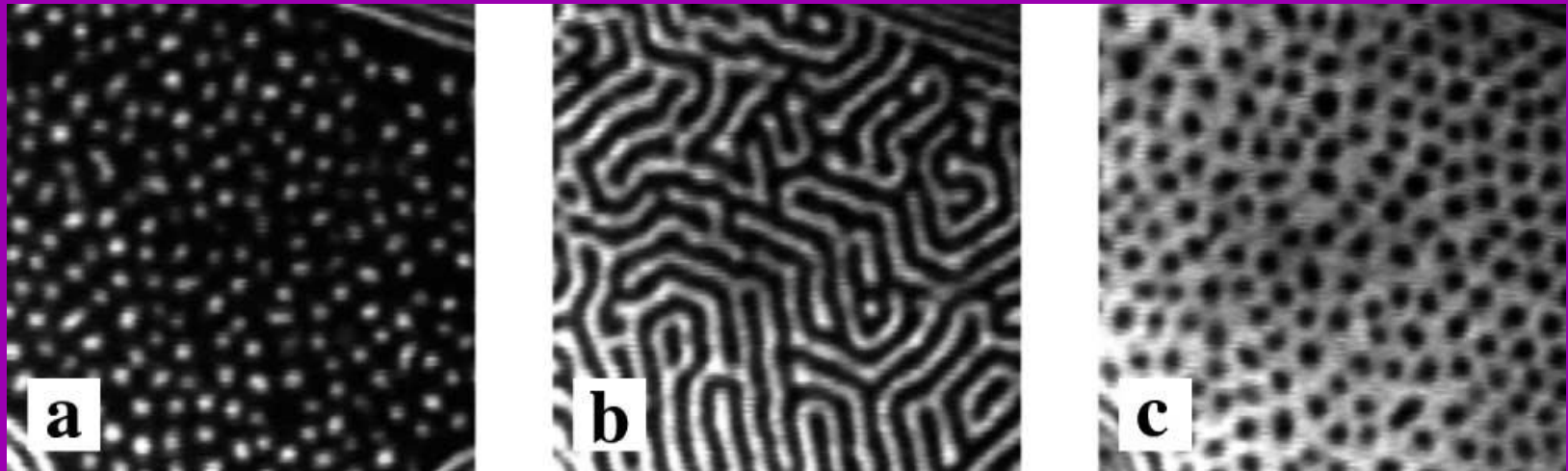
- **strain**
- **extended defects**
- **amorphous materials**
- **alloys**

But these situations are important for today's material science!

Droplets & stripes

Pb deposited on Cu(111)

R.v. Gastel et al. PRL **91** (2003) 055503



Observation:

Variation of the coverage of Pb results in different patterns:

droplets

strips

inverted droplets

Modelling of systems in the continuous space

- Molecular dynamics
 - used for finding parameters and study of equilibrium
 - limitation: time evolution only for short times
- Off-lattice kinetic Monte Carlo (OLKMC)
 - a combination of energy barrier calculation and the method of KMC
 - relatively new several ways of implementation
 - demanding on the computer time
 - possible in equilibrium as well as in the case of growth
 - allows simulation for realistic time scales but only for relatively small systems

Limiting demanding steps of off-lattice kinetic Monte Carlo

- a) Particles are in a continuum space of the given dimension (2,3).
- b) N-particle system is interacting with given continuous potential(s).
- c) **Local minima in the energy landscape of the full N-particle configuration space are identified.**
- d) **Transition rates between local minima are estimated - saddle points have to be found.**
- e) An elementary move is selected and performed.
- f) Changed system is relaxed (equilibrated).

Implementations of off-lattice kinetic Monte Carlo

•H. Jonsson et al. J. Chem. Phys.115 (2001) 6957

Full complexity – no assumptions about the approximative location of the saddle points separating two energy minima is made.

•F. Much et al. J. Comp. Phys. Comm. 147 (2002) 226

Transition points sought in a "frozen crystal" approximation, only a single particle is moved within the configuration space.

Hetero-epitaxy

different materials involved in the growth process, simplest case:
substrate and **adsorbate** with identical crystal structure, but

lattice constants $\left\{ \begin{array}{l} \sigma_A \text{ adsorbate} \\ \sigma_S \text{ substrate} \end{array} \right.$ mismatch $\varepsilon = \frac{\sigma_A - \sigma_S}{\sigma_S}$

initial coherent growth
enforced in first layers



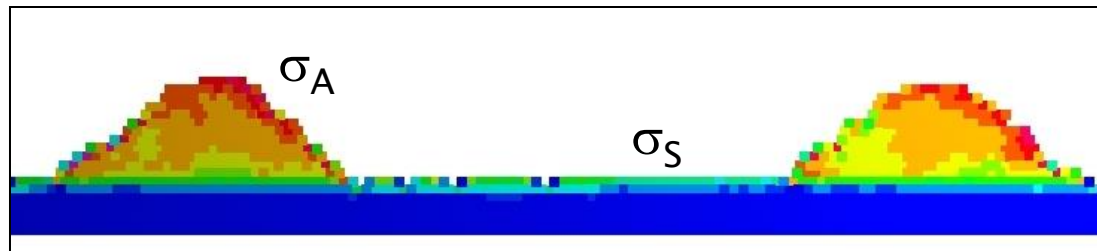
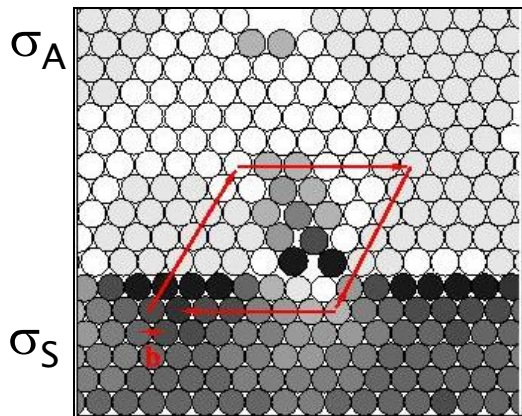
undisturbed adsorbate
far from the substrate

strain relaxation:

dislocations,
lattice defects

and/or

island and mound formation
hindered layered growth
self-assembled 3d structures



A simple lattice mismatched system

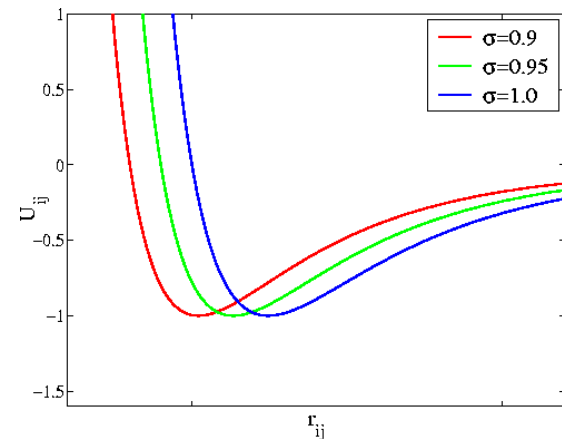
continuous particle positions, without pre-defined lattice
simplest case: (1+1)-dimensional growth

example: Lennard-Jones system → qualitative features of hetero-epitaxy,
investigation of strain effects

$$U_{ij}(U_o, \sigma_o) = 4U_o \left[\left(\frac{\sigma_o}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_o}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

equilibrium distance $\approx \sigma_o$

„short range“: $U_{ij} \approx 0$ for $r_{ij} > 3 \sigma_o$



substrate-substrate

U_S, σ_S

adsorbate-adsorbate

U_A, σ_A

substrate- adsorbate, e.g.

$$U_{AS} = \sqrt{U_S U_A}, \quad \sigma_{AS} = (\sigma_S + \sigma_A)/2$$

lattice mismatch

$$\varepsilon = (\sigma_A - \sigma_S)/\sigma_S$$

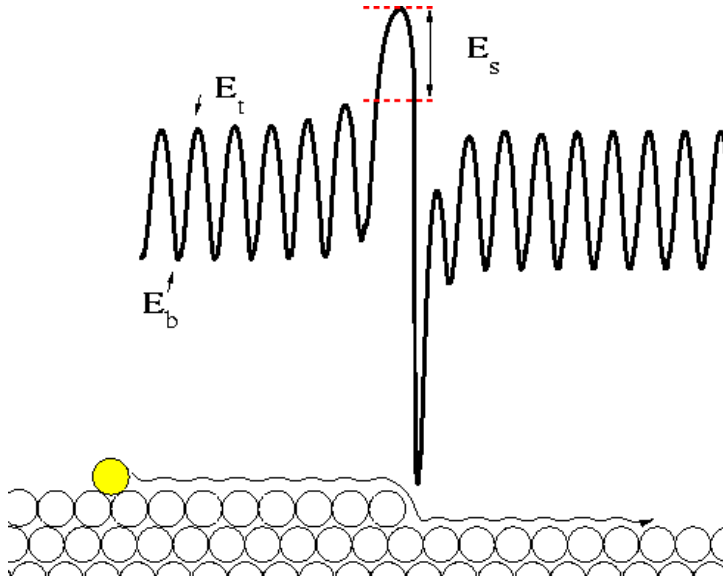
KMC simulations of the LJ-system

- preparation of (here: one-dimensional) **substrate with fixed bottom layer**
- **deposition** of adsorbate particles with rate R_d [ML/s]
- **diffusion** of mobile atoms with Arrhenius rate $R_i = \nu_o e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}}$

simplification: $\nu_o = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ for all diffusion events

Evaluation of activation energies by *Molecular Statics*

virtual moves of a particle, e.g. along x
minimization of potential energy w.r.t. all other coordinates
(including all other particles!)



e.g. hopping diffusion

binding energy E_b (minimum)

transition state energy E_t (saddle)

diffusion barrier $\Delta E = E_t - E_b$

Schwoebel barrier E_s

important simplifications: neglect concerted moves, exchange processes

cut off potential at $3 \sigma_0$

frozen crystal approximation

KMC simulations of the LJ-system

- preparation of (here: one-dimensional) **substrate with fixed bottom layer**
- **deposition** of adsorbate particles with rate R_d [ML/s]
- **diffusion** of mobile atoms with Arrhenius rate $R_i = \nu_o e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}}$

simplification: $\nu_o = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ for all diffusion events

- avoid accumulation of artificial strain energy (inaccuracies, frozen crystal)
by (local) **minimization of total potential energy**

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n U_{ij}$$

w.r.t. all particles after each microscopic event (global)

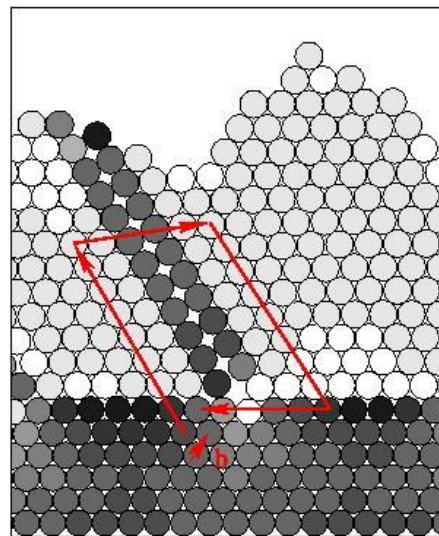
particles in a $3 \sigma_o$ neighborhood of latest event (local)

Simulation of dislocations

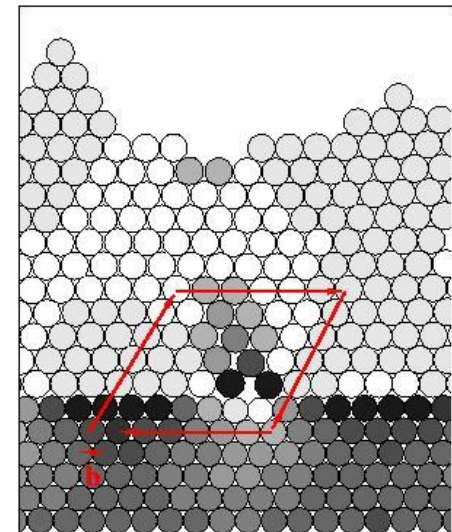
- interactions $U_S = U_A = U_{AS} \rightarrow$ diffusion barrier $\Delta E \approx 1$ eV for $\varepsilon = 0$
- lattice mismatch $-15\% \leq \varepsilon \leq +11\%$
- deposition rate $R_d = 1$ ML / s
- substrate temperature $T = 450$ K
- system sizes $L = 100, \dots, 800$ (# of particles per substrate layer)

large misfits:
dislocations at the
substrate/adsorbate
interface

dislokationen



$\varepsilon = 6\%$



$\varepsilon = 10\%$

(grey level: deviation from $\sigma_{A,S}$, light: compression)

Požadavky k zkoušce MC

1. Integrace metodou MC – prosté a preferenční vzorkování, chyba MC integrace vs. numerické integrace.
2. Stochastické procesy, Markovovy řetězce, metody generování pseudonáhodných čísel.
3. Realizace Monte Carlo kroku při kanonickém rozdělení (zkušební konfigurace, detailní rovnováha, Metropolisova a Bakerova metoda).
4. Užití MC pro geometrické problémy (náhodné procházky, určování prahu perkolace), celulární automaty (typy, počet, užití).
5. Užití MC pro studium fázových přechodů (Isingův model, výpočet měrného tepla a susceptibility).
6. Modely vývoje rozhraní, kinetické simulace, solid on solid modely, simulace v grandkanonickém souboru.
7. Energetické bariéry pro termálně aktivované procesy, dráha s minimální energií a molekulární statika, kinetické Monte Carlo, měření času v MC a v KMC

Nutné vyřešení 4 úloh
termín 1.1. 2018

Požadavky k zkoušce MD

8. Verletův a Gearovy integrátory MD, volba integrátoru a integračního kroku.
9. Radiální distribuční funkce, vyjádření střední hodnoty veličiny (např. energie) pomocí integrálu párové funkce (např. potenciálu) a RDF, dlouhodobá korekce energie.
10. Teplota v MD, termostaty (přeškálování rychlostí, Berendsenův frikční, Andersenův (Maxwellův-Boltzmannův).
11. Měření tlaku v MD a MC, MD simulace při konstantním tlaku; NPT soubor v MC, Gibbsův soubor, reakční soubor.
12. Technické detaily MC – algoritmus pro výpočet změny energie, generování zkušebního posunutí, zlomek přijetí, dosah potenciálu vs. velikost systému, okrajové podmínky.
13. Neboltzmannovské vzorkování konfiguračního prostoru, určování chemického potenciálu virtuálním vkládáním částice.
14. Molekulární potenciály (intermolekulární a intramolekulární). Gromacs – význam souborů (.mdp, .top, .gro, .itp, .edr, .xtc, .tpr, .ndx, .log), příprava konfigurace, simulace a postprocessing (základy), tok informací.