



Atomistiset simulaatiot

Antti Kuronen

Teknillinen korkeakoulu

Laskennallisen tekniikan laboratorio

antti.kuronen@hut.fi

<http://www.lce.hut.fi>

<http://www.lce.hut.fi/research/atomic>



Yleistä

- systeemi: hiukkasia, jotka vuorovaikuttavat jonkin potentiaalienergiamallin $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ mukaisesti
 - atomeja
 - molekyyliä
 - planeettoja, tähtiä galakseja
- simulaatio
 - systeemin aikakehitys
- miksi:
 - mikroskooppiset ilmiöt → makroskooppiset ominaisuudet
 - vapausasteita paljon → analyttinen ratkaisu mahdoton

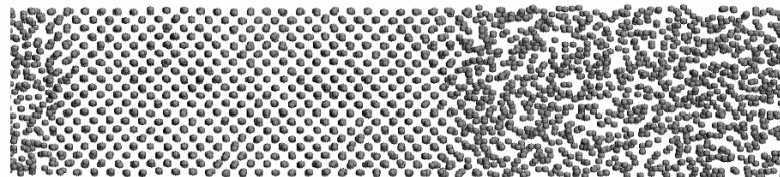


Sovelluskohteet

- tasapainosimulaatiot
 - mikroskooppinen malli → termodynaamiset suureet
 - käydään läpi systeemin faasiavaruutta oikealla todennäköisyydellä

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_t = \frac{1}{t_{\text{sim}}} \int_0^{t_{\text{sim}}} A(t) dt$$

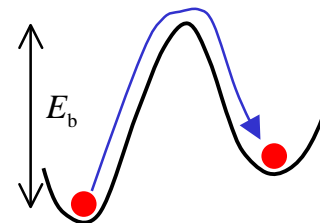
- molekyyldynamiikka (MD)
- Monte Carlo (MC)
- potentiaalienergia, paine, systeemin rakenne jne.
- faasitransitiot, esim. sulamispiste





Sovelluskohteet

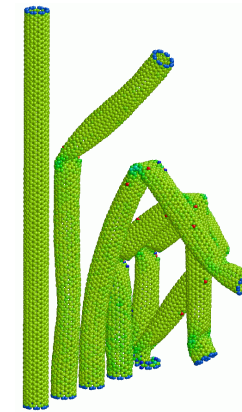
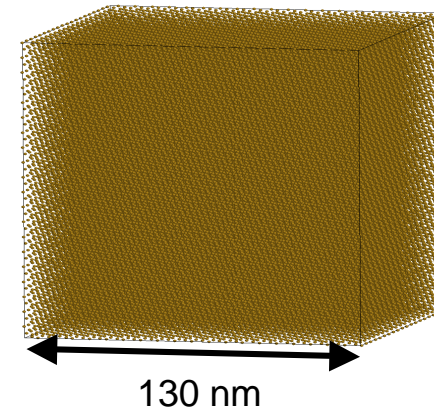
- epätasapainosimulaatiot
 - aineen mekaaniset ominaisuudet (murtuminen) (MD)
 - kidevirheiden kulkeutuminen (MC, MD)
 - kiteen kasvatus (MC, MD)
 - säteilytys (MD, MC)
- rakenneoptimointi
 - mikroskooppisen mallin ennustama tasapainorakenne
 - konjugaattigradiennimenetelmä (conjugate gradient CG) lokaali
 - simuloitu jäähtytys (MD, MC) 'globaali'
 - satulapiste-energiat, minimienergiapolut
 - nudged elastic band –menetelmä (NEB)





Rajoituksia

- systeemin koko
 - enintään $\sim 10^8$ (vastaa piikuutiota, jonka särmä on 130 nm)
 - toisaalta: nanorakenteet yhä pienempiä ja pienempiä (esim. hiilinanoputket)
 - hybridimenetelmät
- aikaskaala
 - MD: enintään nanosekunteja
 - kiihdytysmenetelmät: jopa millisekunteja
 - MC: ei välttämättä aikaskaalaa





Molekyylidynamiikka

- integroidaan N :n hiukkasen (Newtonin) liikeyhtälöitä

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i$$

$$\frac{d}{dt}(m_i \mathbf{v}_i) = \mathbf{F}_i = -\nabla V = -\nabla \left(\sum_j V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{j,k} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \right)$$

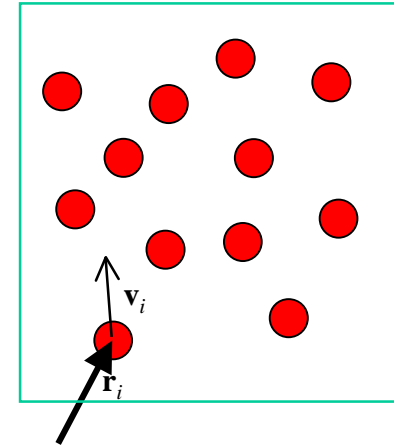
numeerisesti

hyppysammakko:

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \\ \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) \end{cases}$$

$\mathbf{v}_i(t)$ voidaan laskea:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t)]$$



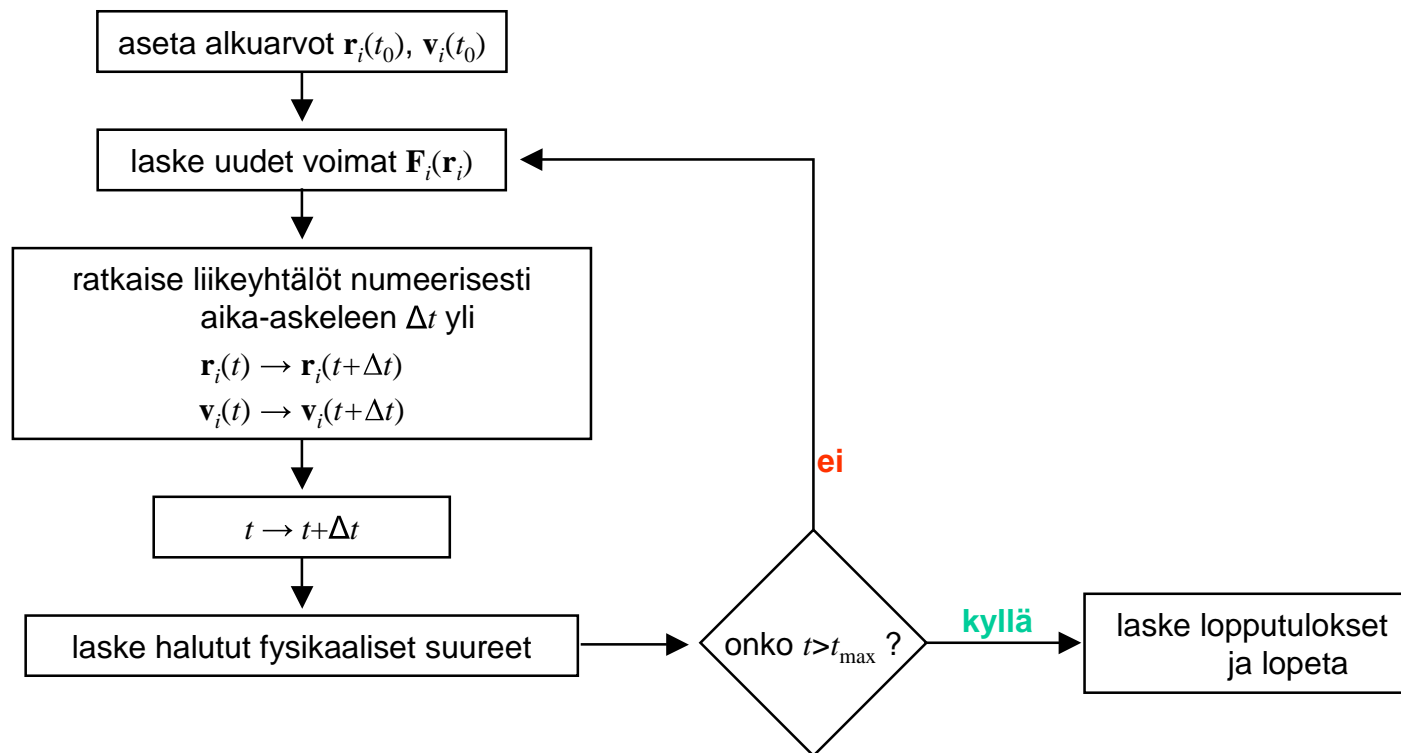
nopeus-Verlet:

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \mathbf{a}_i(t) \\ \mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{m} \mathbf{f}_i(t + \Delta t) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \end{cases}$$



Molekyylidynamiikka

- algoritmi

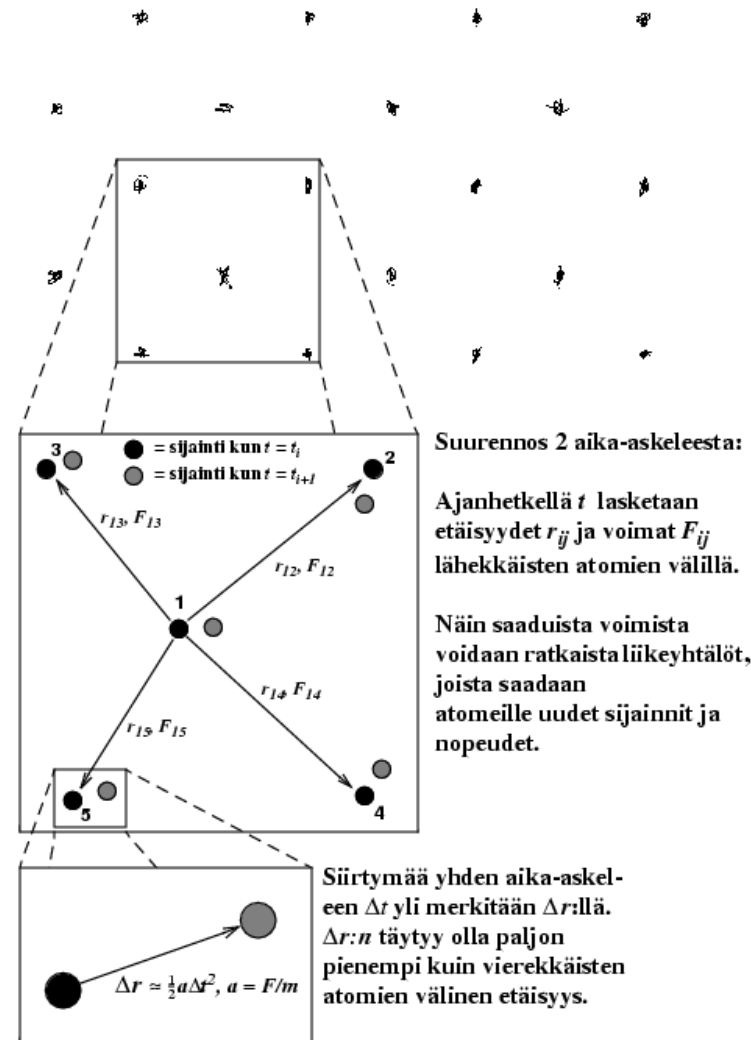




Molekyylidynamiikka

LCE

MD-simulointi lämpöliikkeestä 100 aika-askeleen yli





Molekyylidynamiikka

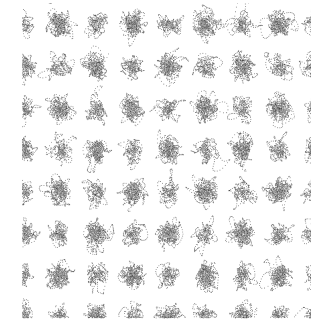
- kaikkien atomien paikat ja nopeudet tiedossa → fysikaalisten suureiden laskeminen
 - esimerkiksi lämpötila T ja paine P

$$k_B T = \frac{2E_k}{3N} = \frac{1}{3N} \sum_i m_i v_i^2$$

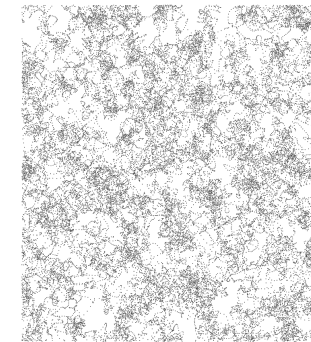
$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

- systeemin rakenne: parikorraatiofunktio $g(r)$
- vapaat energiat, entropia: ei laskettavissa suoraan

Lennard-Jones-neon



40 K



60 K



Molekyylidynamiikka

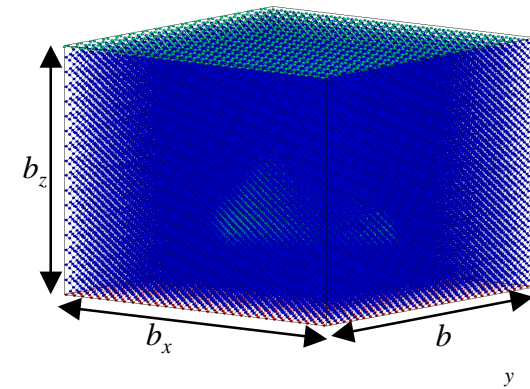
- kokonaisenergia säilyy: NVE-ensemble
- muita ensemblejä mahdollista simuloida
 - NVT: pidetään lämpötila vakiona
 - skaalataan atomien nopeuksia säännöllisin väliajoin
 - kytkentä lämpökylpyyn stokastisilla törmäyksillä
 - ns. extended Lagrangian -menetelmät
 - NPT: simulaatiokopin särmät myös muuttujiksi

$$V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = V(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N, b_x, b_y, b_z)$$

missä skaalatut atomien paikat ovat

$$s_{ix} = \frac{r_{ix}}{b_x}, s_{iy} = \frac{r_{iy}}{b_y}, s_{iz} = \frac{r_{iz}}{b_z}$$

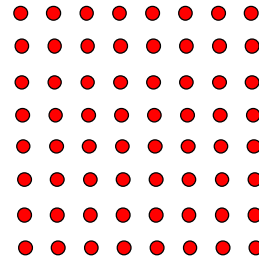
- HUOM: 'termostointi' voi vaikuttaa systeemin dynamiikkaan: esim. murtumasimulaatiot
 - ratkaisu: vain tiettyjä osia termostoidaan



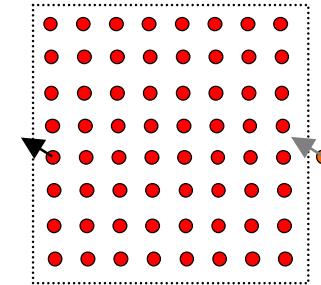


Molekyylidynamiikka

- äärellinen systeemi:
reunaehdot ?



avoimet reunaehdot
(klusteri, nanoputki)



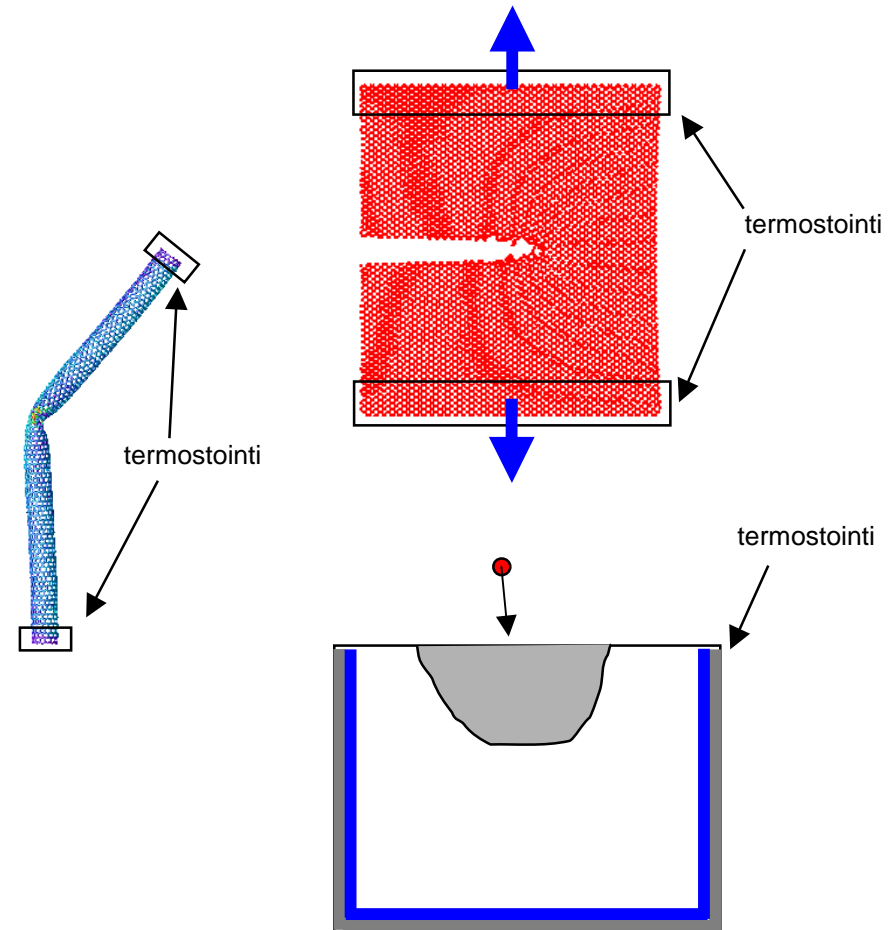
periodiset reunaehdot
(bulkkimateriaali)

- voimien laskussa silmukka atomiparien yli $\rightarrow O(N^2)$
 - potentiaalimallin äärellinen kantama, solumenetelmä $\rightarrow O(N)$
- voimien ja potentiaalienergian laskuun suurin osa CPU-ajasta
- ensimmäinen MD-simulaatio:
B.J.Alder, T.E.Wainwright: Phase Transition for a Hard-Sphere System, *J.Chem.Phys.* **27** (1957) 1208.



Molekyylidynamiikka

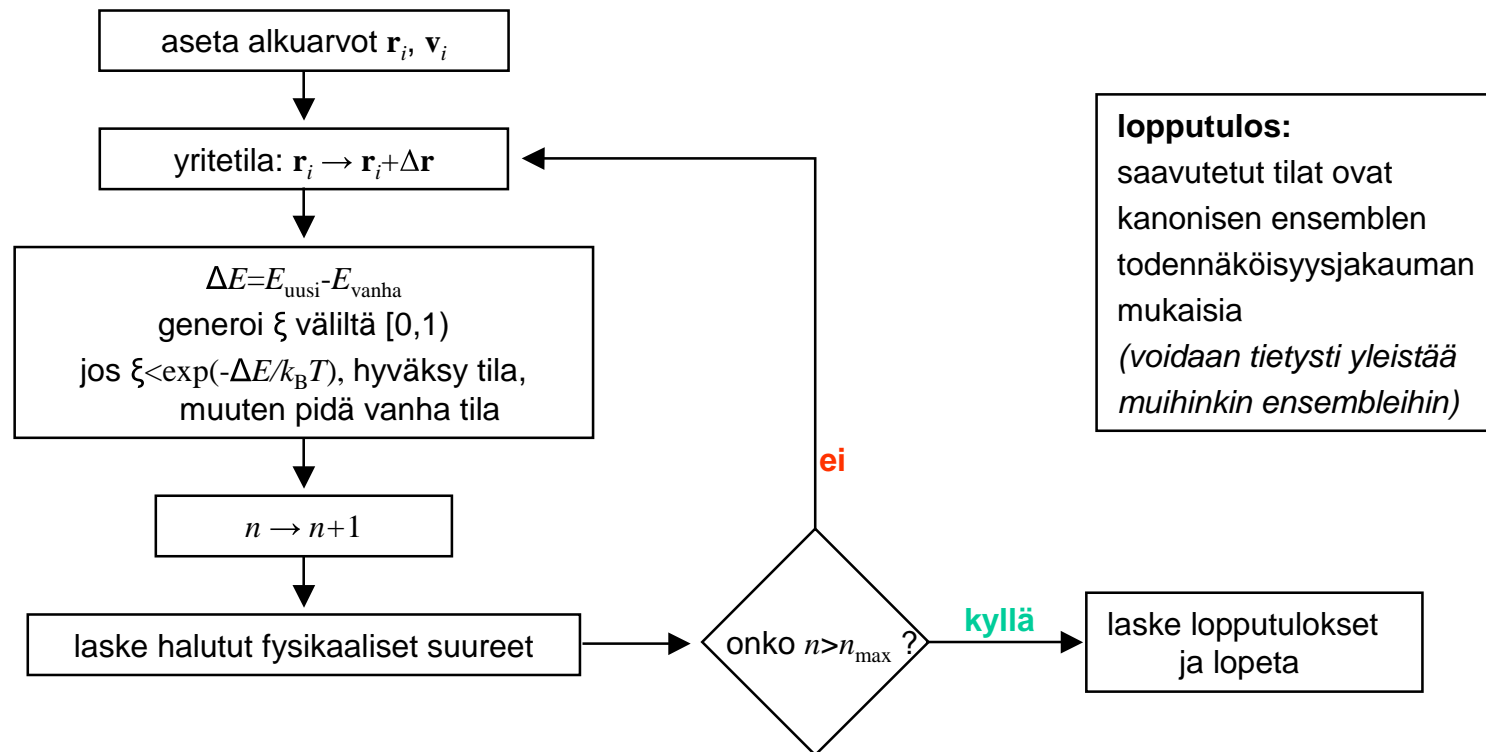
- epätasapainosimulaatiot
 - mekaaniset deformaatiot: murtuma, taivutus, ionisuihkufysiikka, jne.
- systeemiin tuodaan ylimääräistä energiaa
 - termostointi siten, että itse ilmiön dynamiikka ei häiriinny





Monte Carlo

- määritelmä(?): käytetään paljon satunnaislukuja
- tasapainosimulaatiot: Metropolis-MC
 - kuten MD, mutta atomien liike stokastista
 - ei kuvaa systeemin aikakehitystä





Monte Carlo

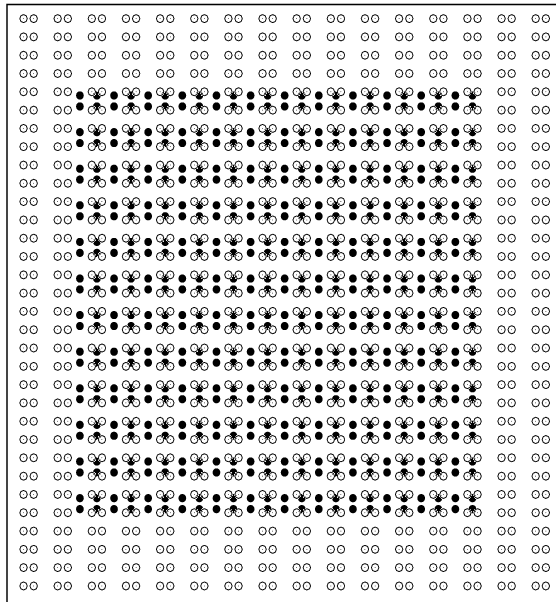
- detaljibalanssin toteutuminen takaa oikean jakauman sämpläyksen

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}$$

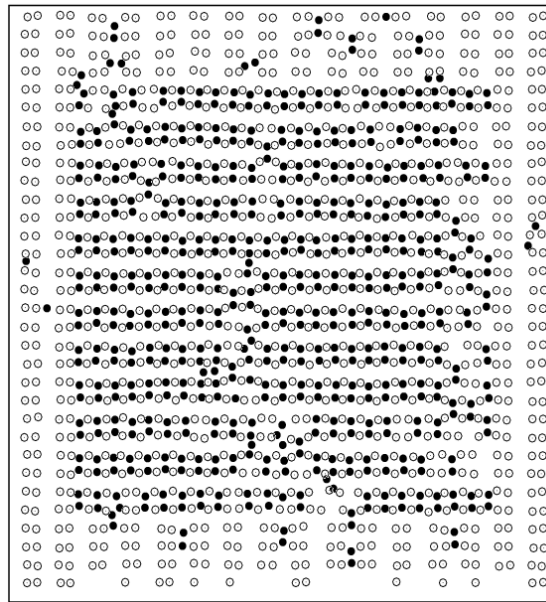
- ehto varsin väljä: voimme käyttää mielikuvitusta *tehokkaiden* siirtojen keksimisessä
- esimerkki: germanium-saarekkeiden rakenne piin (001)-pinnalla: siirretään dimeeriä kerralla (ei yksittäistä atomia)



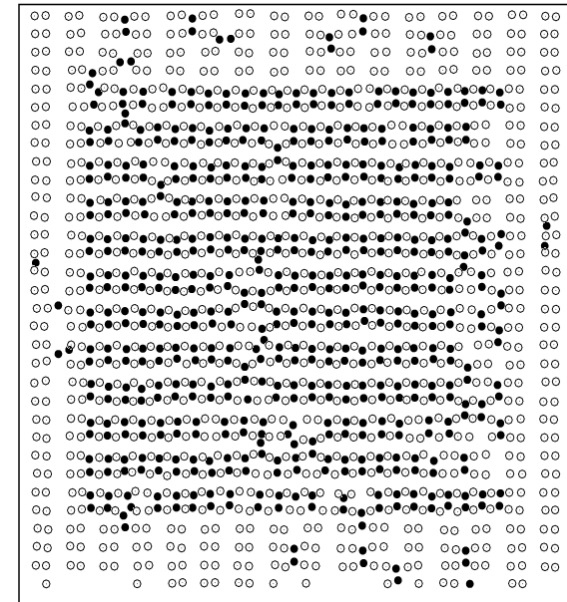
Monte Carlo



$N_{\text{step}}=0$



$N_{\text{step}}=16000$

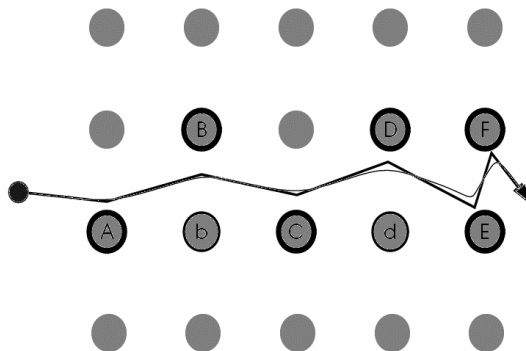


$N_{\text{step}}=18000$

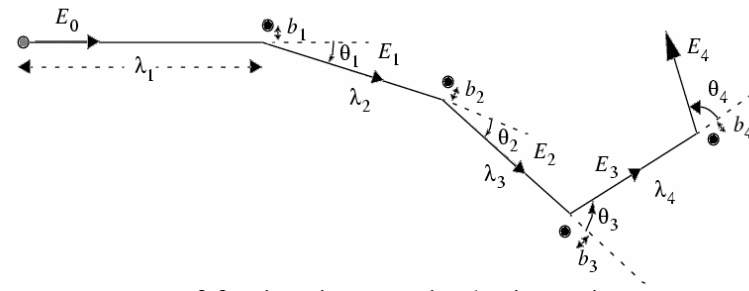


Monte Carlo

- kuljetusilmiöiden MC-simulointi
 - tiedämme mahdolliset tapahtumat ja niiden todennäköisyyden
 - simulaatio etenee tapahtumasta toiseen (*event driven*)
 - esim. suurenergisen ionin eteneminen kiinteässä aineessa

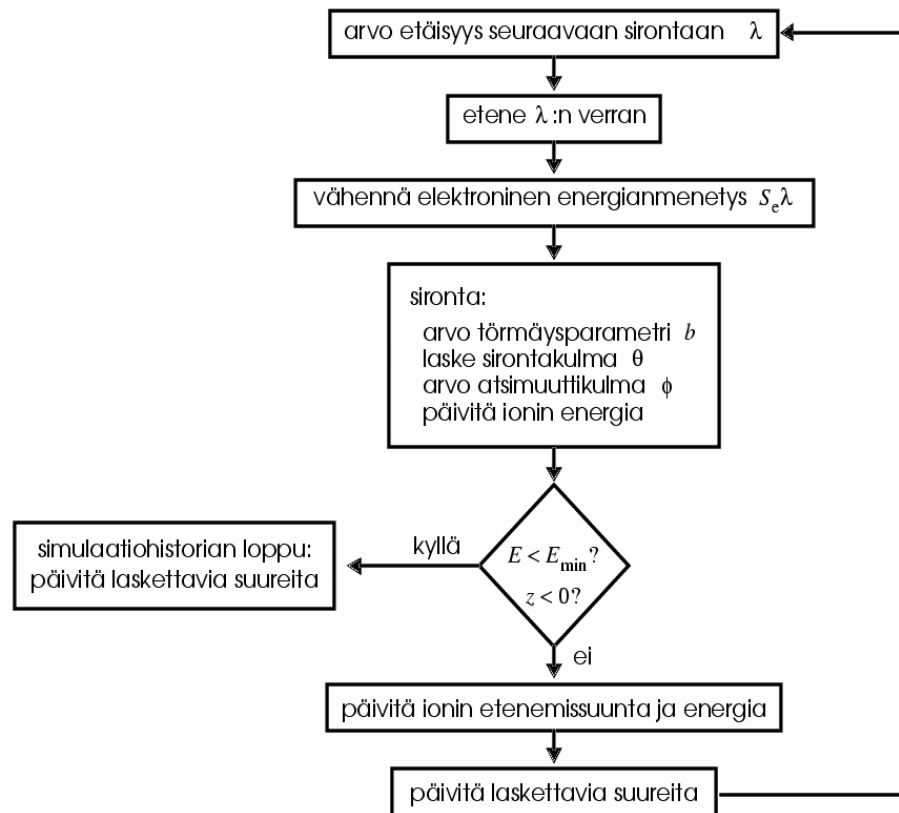


Kuva 8.7: Binääritörmäysaprosimaatio.





Monte Carlo





Monte Carlo

- kineettinen Monte Carlo

KMC perustuu siihen, että kuvaamme systeemiä sellaisella tasolla, että voimme erottaa tietyn joukon diskreettejä tapahtumia $E = \{e_1, e_2, \dots, e_N\}$, joissa systeemi siirtyy tilasta toiseen. Lisäksi aikaskaala on sellainen, että mitkään tapahtumat eivät tapahdu samanaikaisesti. Esimerkiksi kiteen kasvussa kaasufaasista tapahtumia ovat: adsorptio, desorptio ja atomin hypyt pinnalla erilaisissa geometrioissa.

Olkoon tapahtuman a todennäköisyys aikayksikköä kohti (rate) R_a . Yleensä todennäköisyydet $\{R_a\}_{a=1}^N$ ja N riippuvat konfiguraatiosta C .

Määritellään kokonaistodennäköisyys siirtymälle (total rate) tietyssä konfiguraatiossa

$$Q = Q(C) = \sum_{a=1}^N R_a . \quad (8.39)$$

Muodollisesti siirtymätodennäköisyys W voidaan kirjoittaa muodossa

$$W(C \rightarrow C') = \sum_{a=1}^N R_a V^a(C \rightarrow C') , \quad (8.40)$$

missä V^a on tavallaan stokastinen yritematriisi. Se kertoo, onko siirtymä $C \rightarrow C'$ mahdollinen tapahtuman a kautta.

Simulaatiossa tapahtuma a pitäisi valita todennäköisyydellä $R_a/Q(C)$ eli verrannollisesti todennäköisyyteen aikayksikkö kohti.

- BKL-algoritmi

i. Generoi tasaisesti jakautunut satunnaisluku $\xi \in [0, Q(C_k))$.

ii. Valitse tätä vastaava tapahtuma: valitse ensimmäinen indeksi s , jolle pätee

$$\sum_{a=1}^s R_a(C) \geq \xi .$$

iii. Etene uuteen konfiguraatioon C_{k+1} toteuttamalla tapahtuma s .

iv. Päivitä niitä todennäköisyyksiä R_a , jotka ovat muuttuneet tapahtuman s seurauksena.

Päivitä Q ja muut tarvittavat tietorakenteet.



Rakenneoptimointi

- löydettävä potentiaalienergian minimi
 - vapausasteina
 - atomien paikat $\{\mathbf{r}_i\}$
 - systeemin tilavuus eli simulaatiokopin särmät b_x, b_y, b_z
- algoritmina esim. konjugaattigradientti (CG)

Let U denote the potential energy of the system. Usually it is written as a function of the coordinates $\{x_i\}, \{y_i\}, \{z_i\}$ ($i = 1..N, N = \text{number of atoms}$) of the atoms in the system. When the volume is taken as a variable it is easier to write the energy as a function of reduced coordinates $\{s_i\}, \{t_i\}, \{u_i\}$ and sizes of the simulation box in $x, y,$ and z direction: α, β, γ

$$U = U(\{s_i\}, \{t_i\}, \{u_i\}, \alpha, \beta, \gamma), \quad (1)$$

where

$$s_i = x_i/\alpha, t_i = y_i/\beta, u_i = z_i/\gamma. \quad (2)$$

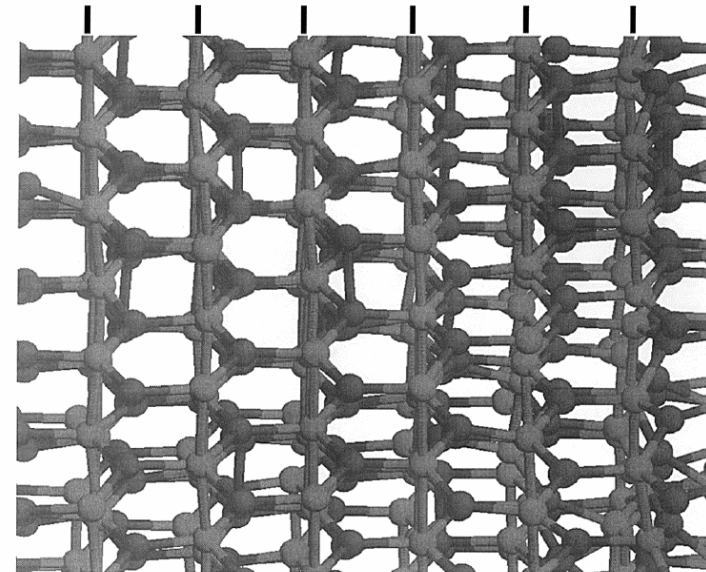
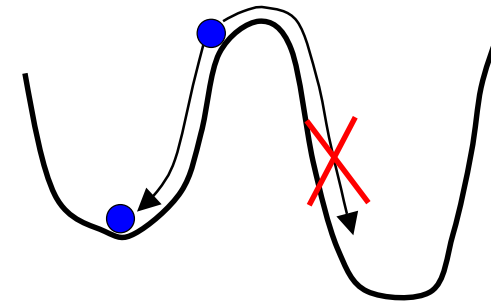
Gradient of the potential energy ∇U (i.e. forces) becomes now

$$\nabla U = \begin{pmatrix} \partial U / \partial s_1 \\ \partial U / \partial s_2 \\ \vdots \\ \partial U / \partial t_1 \\ \partial U / \partial t_2 \\ \vdots \\ \partial U / \partial u_1 \\ \partial U / \partial u_2 \\ \vdots \\ \partial U / \partial \alpha \\ \partial U / \partial \beta \\ \partial U / \partial \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -F_{x1}\alpha \\ -F_{x2}\alpha \\ \vdots \\ -F_{y1}\beta \\ -F_{y2}\beta \\ \vdots \\ -F_{z1}\gamma \\ -F_{z2}\gamma \\ \vdots \\ -1/\alpha \sum_i F_{xi}x_i \\ -1/\beta \sum_i F_{yi}y_i \\ -1/\gamma \sum_i F_{zi}z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -F_{x1}\alpha \\ -F_{x2}\alpha \\ \vdots \\ -F_{y1}\beta \\ -F_{y2}\beta \\ \vdots \\ -F_{z1}\gamma \\ -F_{z2}\gamma \\ \vdots \\ -\mathcal{W}_{xx}/\alpha \\ -\mathcal{W}_{yy}/\beta \\ -\mathcal{W}_{zz}/\gamma \end{pmatrix}, \quad (3)$$



Rakenneoptimointi

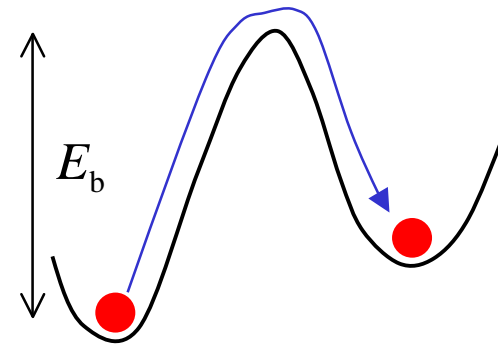
- lokaali minimi vs. globaali minimi
 - CG löytää vain lokaalin minimin
 - globaalimpi minimi voidaan löytää simuloidulla jäähdytyksellä (MC tai MD), koska näillä menetelmillä voidaan kulkea energiamaaastossa myös ylämäkeen
- esimerkki: potentiaalimalli GaAs:lle
 - kuvaa hyvin sinkkivälkerakennetta
 - simuloitu jäähdytys: löytyy rakenne, jolla on pienempi energia kuin sinkkivälkeellä





Rakenneoptimointi

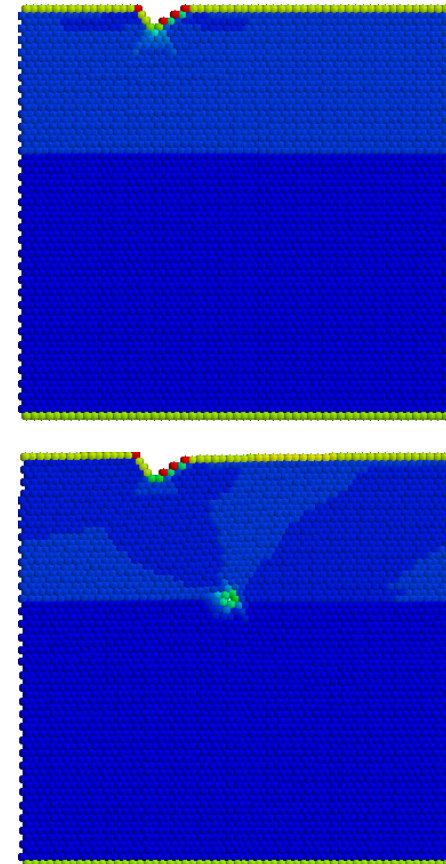
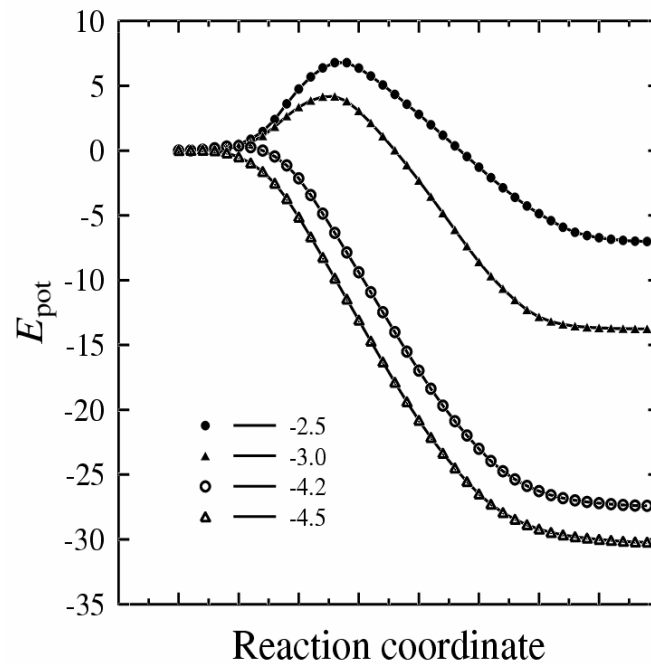
- minimienergiapolun (MEP) ja satulapiste-energioiden (E_b) etsiminen
 - nudged elastic band –menetelmä (NEB)
 - alku- ja lopputilat tiedossa
 - interpoloidaan välille N tilaa
 - kytketään ne jousivoimilla toisiinsa
 - minimoimalla systeemin potentiaalienergia (atomien välinen ja jousivoimasta aiheutuva) löydämme MEP:n





Rakenneoptimointi

- esimerkki: dislokaation nukleaatio heterorakenteessa





Vuorovaikutusmallit

- Paripotentialimallit

$$V = \sum_{i,j} V_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

toimii hyvin vain jalokaasuille

- Puolijohteet: avoin hilarakenne → sidostaivutusvoimat
 - esim. Stillinger-Weber
- Metalleille EAM-potentiaalit
- Tight-binding-mallin eri versiot
- Ab initio -menetelmät

$$V = \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k)$$

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma)$$

$$V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma) \quad .$$

missä V_2 on paripotentialiosuus ja V_3 kolmihiukkaspotentiaali. Funktiot f_i ovat

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - 1)\exp[(r-a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases}$$

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad ,$$

missä θ_{jik} on kulma, jonka vektorit \mathbf{r}_j ja \mathbf{r}_k muodostavat atomin i kohdalla ja funktio h on

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad .$$



Vuorovaikutusmallit

- semiempiirisyys
 - potentiaalinen funktionaalinen muoto teoriasta tai hihasta
 - parametrien arvot sovittamalla kokeellisiin tai teoreettisiin (ab initio) tuloksiin
 - rakenne, hilavakio, elastiset ominaisuudet, ...



Käytännön työkalut

- yleensä UNIX/Linux-ympäristössä
- GNU C, kaupalliset Fortran90-kääntäjät, Intelin C- ja Fortran90-kääntäjät
- visualisointi
 - X Windows –ympäristö
 - Rasmol (<http://www.openrasmol.org>)
 - OpenDX (<http://www.opendx.org>)
- rinnakkaislaskenta
 - domain decomposition: jokaiselle prosessorille oma alue systeemistä
 - MPI-viestinvälityskirjasto



Käytännön työkalut

- koodit kirjoitettu itse tai saatu kollegoilta
- numeeriset työkalut
 - liikeyhtälöiden ratkaisualgoritmit
 - satunnaislukugeneraattorit
 - matriisilaskenta: ominaisarvotehtävät



Esimerkkejä

- Amorfisen piidioksidin mallinnus Monte Carlo – menetelmällä
- Hiilinanoputkien taivutus
- Interaktiivinen simulointi



Amorfinen SiO₂

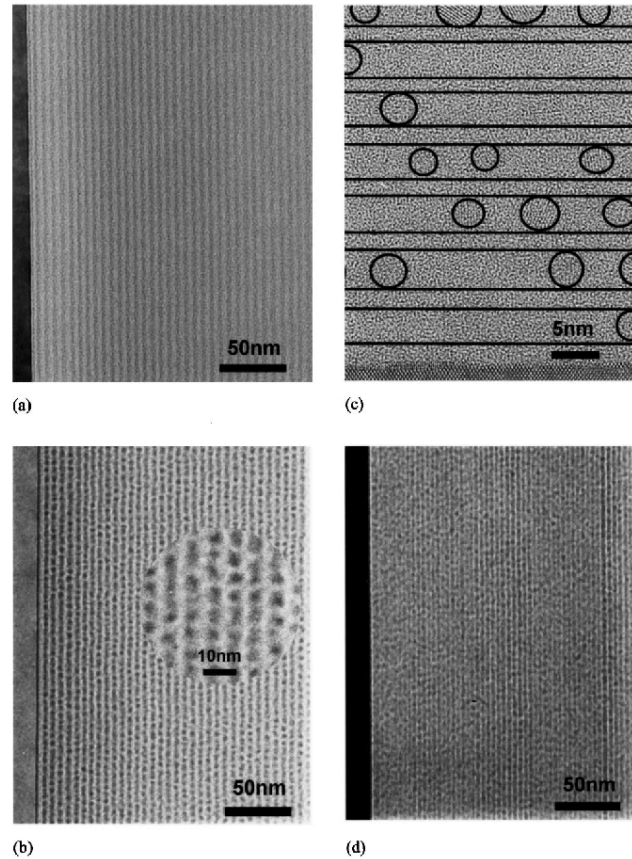
- rakenteen mallina jatkuva satunnaisverkko (continuous random network, **CRN**)
 - lähijärjestys: atomeilla aina sama määrä naapureita
 - ei kaukojärjestystä
 - potentiaalimalli ns. yksinkertaistettu Keating

$$V_{sk} = \sum_{i \in \text{bonds}} \frac{1}{2} k_i^b [b_i - b_{i0}]^2 + \sum_{ij \in \text{angles}} \frac{1}{2} k_{ij}^\theta [\cos \theta_{ij} - \cos \theta_{ij0}]^2$$



Amorfinen SiO₂

- motivaatio: piinanokiteiden kasvatus SiO/SiO₂-superhiloista

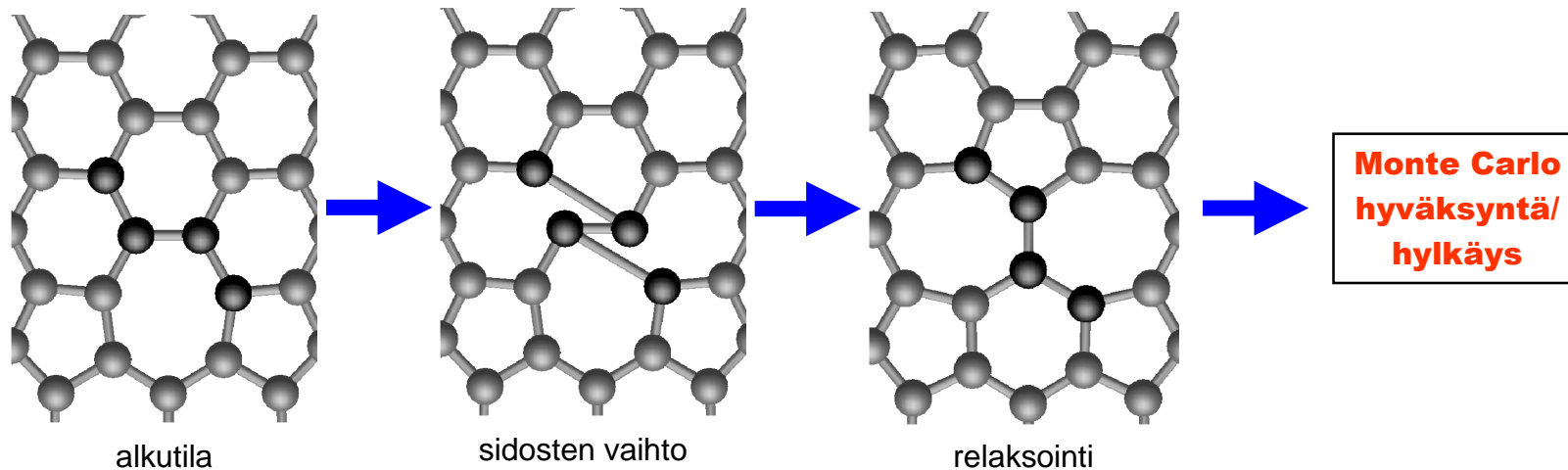


M. Zacharias *et al.*,
Appl. Phys. Lett **80** (2002) 661.



Amorfinen SiO₂

- bond-switch Monte Carlo
 - siirtona kahden naapuriatomin sidosten vaihto

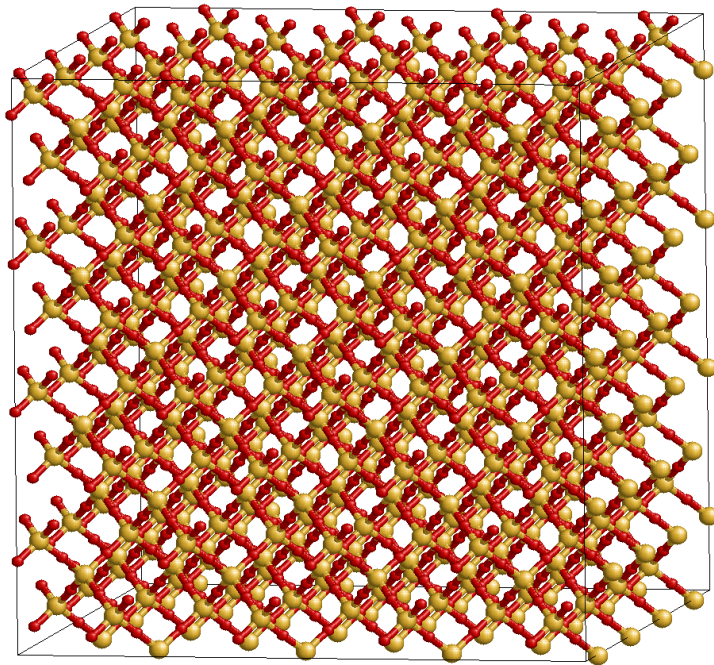


- alkutila kiteinen (pii+happiatomit sidosten väliin)
- sotketaan systeemi: hyväksytään kaikki siirrot
- jäähdytys lämpötilasta $k_B T = 0.5 \text{ eV}$

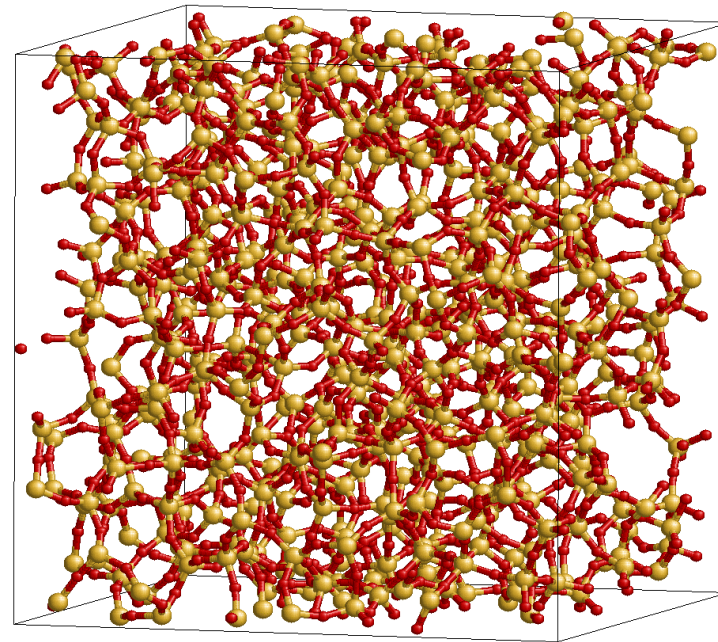


Amorfinen SiO_2

alkutila



lopputila





Amorfinen SiO₂

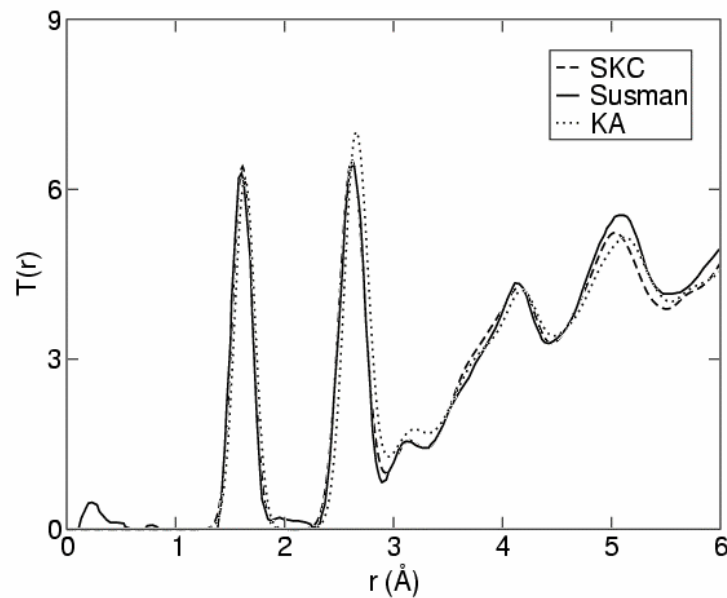


FIG. 4: Comparison of the $T(r)$ obtained with KA and SKC with an experimental result. The $T(r)$ of the computational models have been convoluted with a Gaussian distribution with $\sigma=0.09$ so that the first peak is reproduced correctly.

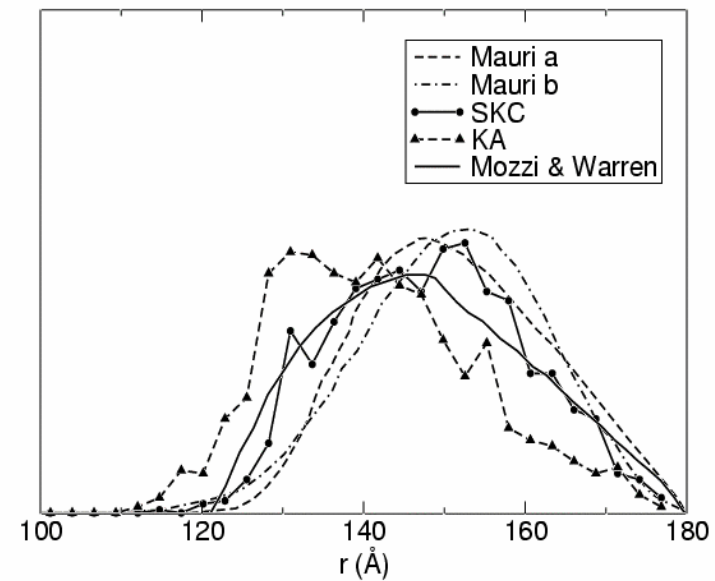
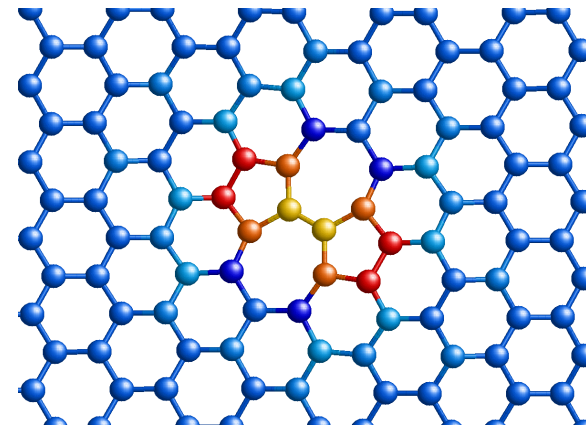
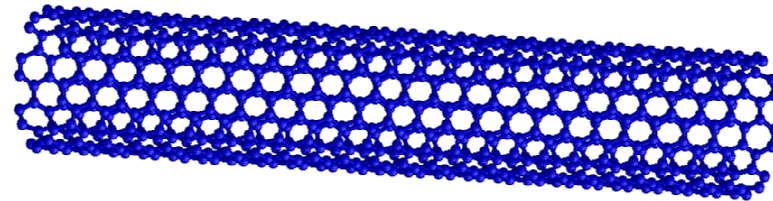


FIG. 6: Comparison of an experimental result with the distribution function of θ_O obtained with KA with SKC.



Hiilinanoputkien taivutus

- nanoputken taivutus → muutoksia johtavuudessa
- taivutuksesta jännityksiä
 - vaurioita, jotka lievittävät jännitystä?

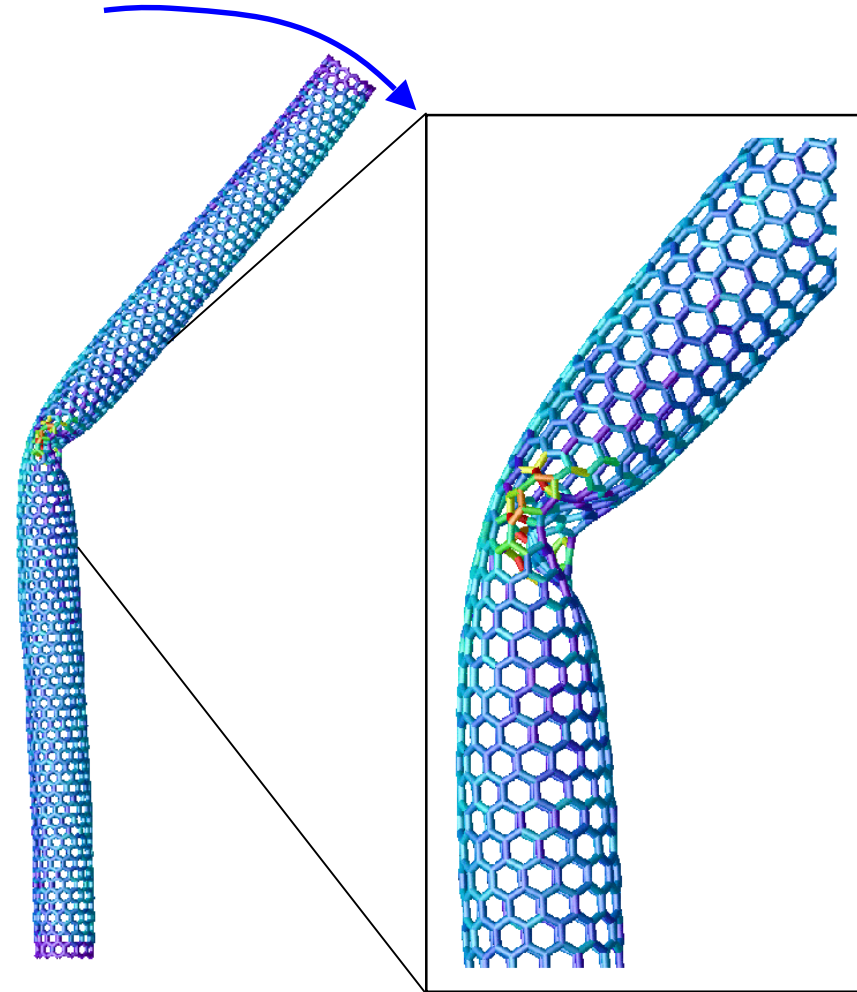


Stone-Wales-vaurio grafiitissa



Hiilinanoputkien taivutus

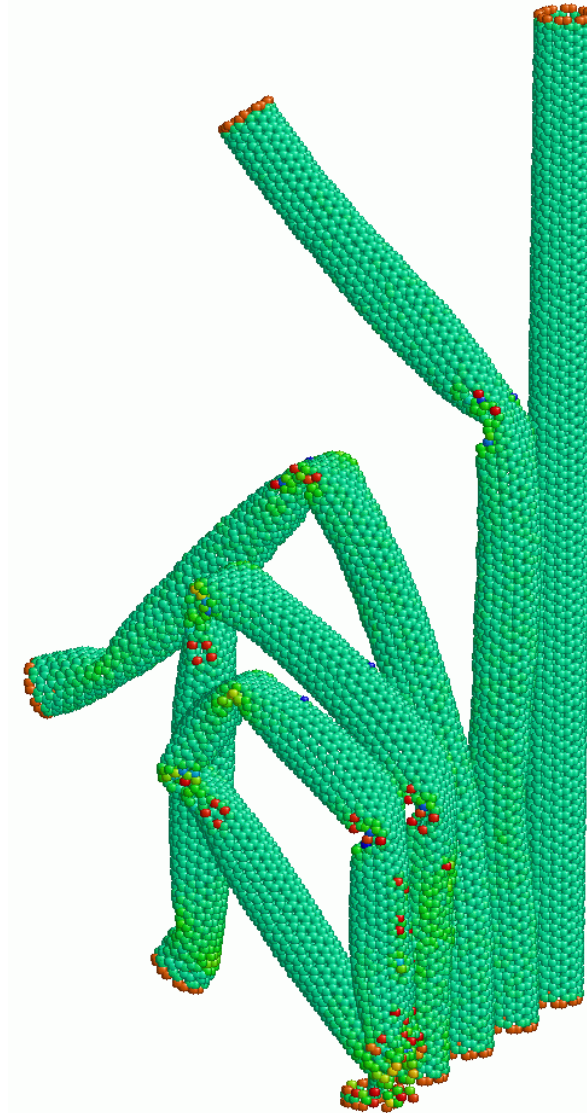
- MD-simulaatio
 - tasainen taivutus
 - MD:n aikaskaala → nopea taivutus, ei aikaa defektien muodostumiseen
 - lämpökäsittely 3300 K
3×130 ps → muutama vaurio
 - tehokkaampi tapa: Monte Carlo





Hiilinanoputkien taivutus

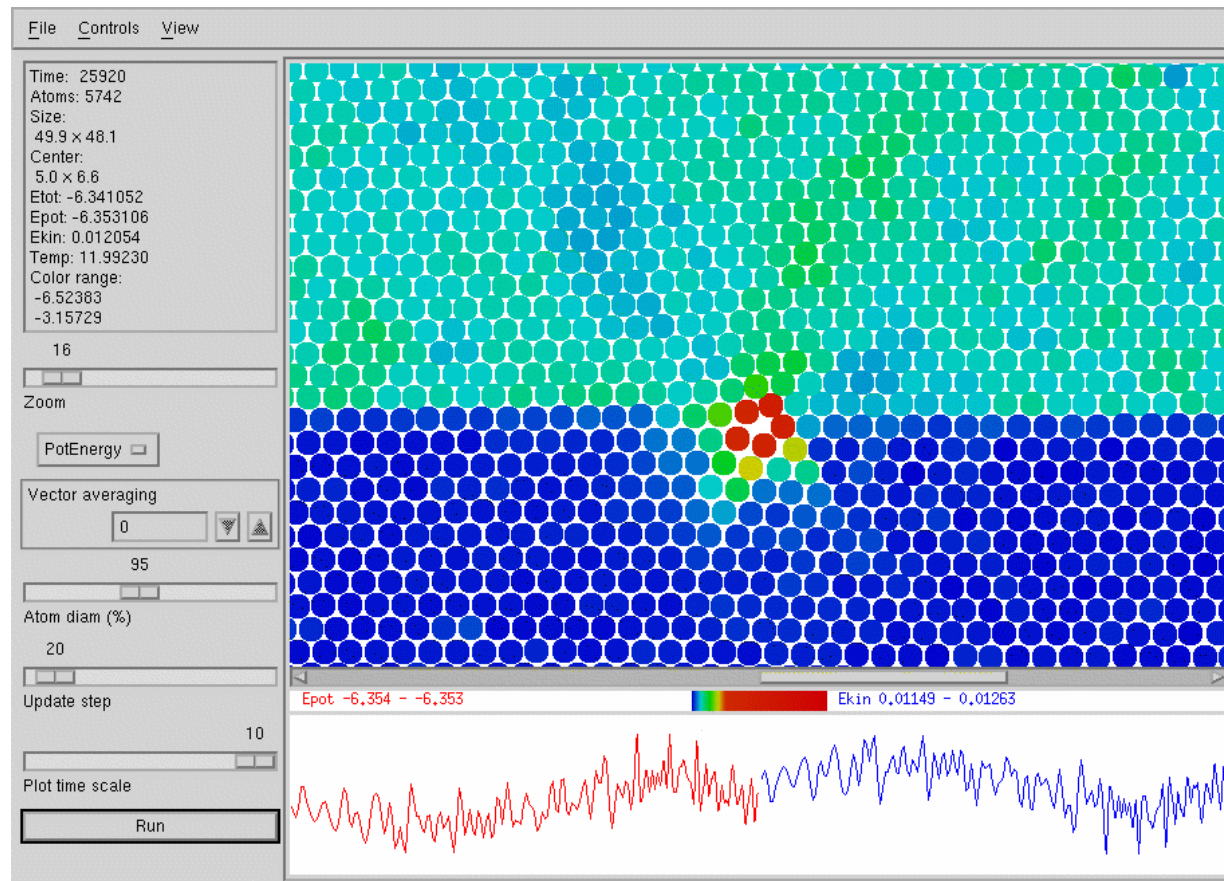
- Mitä tapahtuu, kun taivutus jatkuu?
 - sidoksia katkeaa
 - potentiaalin pätevyysalueen ulkopuolella?





Interaktiivinen simulointi

- demonstraatio





Johtopäätöksiä

- Potentiaalimallit: tarkempia ja 'ab initio-mipia'
- Moniskaalamenetelmät
 - systeemin koko: yhdistetään ab initio, semiempiiriset potentiaalit, jatkumomallit
 - aikaskaala: erilaiset MD:n kiihdytysmenetelmät, MEP:n etsiminen simulaation aikana (on the run)



Lisätietoa

- CSC:n kotisivuilta löytyy hyvä laskennallisen fysiikan oppimateriaalin linkkikokoelma
<http://www.csc.fi/physics/Oppimateriaali.html>
- esiteltävän 2D-simulointiohjelman voi ladata osoitteesta
<http://www.lce.hut.fi/~akuronen/boundary2d>