

# Modelování růstu krystalů

- růst obecně je poměrně složitý děj, protože probíhá několik různých stochastických procesů najednou (zachyt částice, difúze částic na povrchu, odpojení částice a pod.) (kondenzace) (odpaření)
- růst může probíhat na různých materiálech velmi odlišně a též záleží, zda jsou zachytávající se částice v plynném či kapalném skupenství, zda jde o suš nebo čistou látku (z pod.)
- obvykle je obtížné rozpoznat, jak jednotlivé elementární procesy přispívají k výsledným vlastnostem rostoucího útvaru
- proto se používají zjednodušené stochastické modely obvykle založené na jednoduchých elementárních procesech o kterých předpokládáme, že probíhají s určitou rychlostí, a simulujeme pomocí metody Monte Carlo vývoj systému
- ukazuje se, že určité modely se chovají podobně a tvoří pak třídu modelů určitého typu, postupně objeveno několik takových tříd, na základě jejich specifických rysů lze zabežňovat výsledky z jednoduchých modelů na složitější systémy
- používají se jak diskrétní modely (na mřížce), tak spojité modely. My si budee problém růstu ilustrovat na jednoduchých modelech růstu jednodimenzionálních povrchů, a nichž si též představíme metodu kinetického Monte Carla, která má však širší použití

# Diskrétní modely růstu (nejen) krystalů

- částice pouze v uzlech povrchu - vršky (např. kubické)

- základní tři procesy:

1) depozice nových částic

2) vypařování částic z povrchu

3) migrace (difúze, pohyb) částic po povrchu

- ne uvnitř všechny v každém modelu kvůli zjednodušení

- nastávají s pravděpodobností závisující obecně

na aktuální konfiguraci

- nejjednodušší jsou tzv. solid-on-solid (SOS) modely

ktelé neuvazují „převrasy“ a „díry“

pouze kompaktní objekty (útvary)



=> částice leží na sobě a povrch je charakterizován výškou sloupce částic nad podkladový - substrát -

- při simulacích se určují středové veličiny

jako funkce „času“  $t$  (jeho zavedení v MC simulacích není triviální, viz později)

jako např. střední výška (pro jednorozměrný model)

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t), \text{ kde } L \text{ je velikost mřížky}$$

hrubost povrchu (střední kvadratická odchylka  $h$ )

$$w(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2}$$

případně výšková korelační funkce

$$G(r,t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i+r,t) - h(i,t)]^2$$

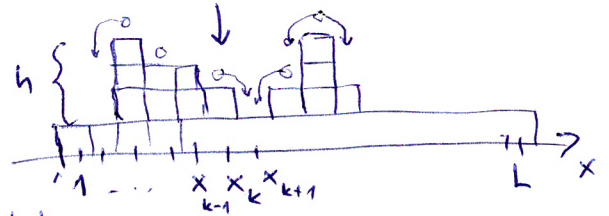
- v průběhu simulace, kdy v každém kroku přidáme částici a čas  $t$  měříme jako počet kroků simulace bude přirozeně  $\bar{h}(t) \propto t$

- u ostatních veličin je závislost složitější, typicky  $\propto t^\beta$  a  $L^\alpha$  pro konečné systémy dochází k saturaci  $\rightarrow$  zářná exponenta pod.

# Základní modely - pro ilustraci

## 1) Edward-Wilkinson (EW) -

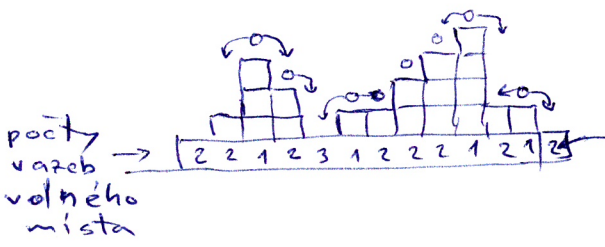
- jednoduchý model růstu v gravitačním poli (sedimentace)



- pokud částice dopadne na místo  $x_k$ , pak pokud  $h(x_k) \leq h(x_{k-1})$  a  $h(x_{k+1})$ , pak zůstane jinak dopadne na sousední místo s nejmenší  $h$
- je-li  $h(x_{k-1}) = h(x_{k+1}) < h(x_k)$ , pak náhodný výběr
- používají se periodické okrajové podmínky

## 2) Wolf-Villain (WV)

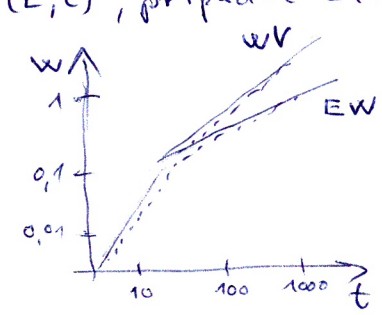
- výběr místa s největší koordinací (s největším počtem vazeb) též v nejbližším okolí



- nerozhoduje výška, ale počet vazeb  $b(x_k)$
- pokud  $b(x_k) \geq b(x_{k-1})$  a  $b(x_{k+1})$  pak zůstane na  $x_k$ , jinak na místo s nejmenším  $b$ , nebo náhodně v případě rovnosti  $b(x_{k-1}) = b(x_{k+1})$

- existují další jednoduché modely, vysvětluje se, jak se chovají veličiny  $w(L,t)$ , případně  $G(r,t)$

⇒ mají odlišné exponenty





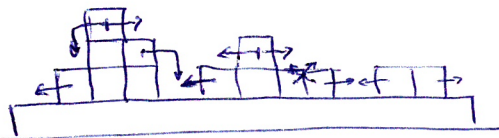
# Modelování růstu pomocí kinetického Monte Carla

- odehrávají se různé procesy různou rychlostí

1) depozice s rychlostní

konstantou (rate)  $R_1$

- počet částic zachycených  
za sekundu - stejně pro  
všechna místa, nebo podle výšky apod.



2) vypařování (odtržení) částice -  $R_2 < R_1$  (jinak nebude  
růst)

3) migrace (difúze apod.) - různé rychlostní konstanty

podle okolí  $R_3, \dots, R_{N_p}$

celkový počet procesů

- rychlostní konstanty  $R_\alpha$  by v principu šlo určit

tzv. metodami „ab initio“ (z prvních principů, z kvant. mech.)

ale většinou obtížné  $\Rightarrow$  buď jednodušší modely,

nebo z experimentů, nebo (často) odhad

a závisí typicky na vnějších podmínkách (teplotě, tlaku apod.)

- jednotlivé procesy jsou realizovány elementárními

událostmi (depozice částice na konkrétní místo atd.)

- jejich počet  $n_\alpha$  závisí na aktuální konfiguraci  $A_k$

v které iteraci simulace (např. zaplnili se v  $A_{k-1}$

díra, pak už do ní v  $A_k$  nemůže soused přeskocit)

- protože  $R_\alpha$  nejsou normované, je nutné pro účely

simulace normovat pomocí „celkové rychlostní konstanty“

$$R(A_k) = \sum_{\alpha=1}^{N_p} n_\alpha(A_k) R_\alpha$$

tj. určit konkrétní událost se stane

s pravděpodobností  $\pi_\alpha = \frac{R_\alpha}{R(A_k)}$  (jde-li o událost  
procesu  $\alpha$ )

$\Rightarrow$  možný (ale neefektivní) algoritmus

1) vyber událost, která se může stát v konf.  $A_k$

2) vygeneruj  $\xi \in (0, 1)$

3) porovnej  $\xi$  s  $\pi_\alpha$  dané události, událost (a aktualizuj  
pokud  $\xi \leq \pi_\alpha$ , pak realizuj vše, co je třeba)  
jinak nic, a opakuji cyklus

- tento algoritmus není dobrý, protože  
 v případě mnoha procesů či událostí, případně  
 pokud některá  $R_\alpha$  jsou malá, dochází příliš  
 často k odmítnutí (rejection) událostí  $\rightarrow$  neefektivní

- potřeba použít algoritmus, který ideálně neodmítá  
 žádné události a přitom jsou zastoupeny podle  
 svých pravděpodobností

$\Rightarrow$  n-fold way neboli BKL algoritmus

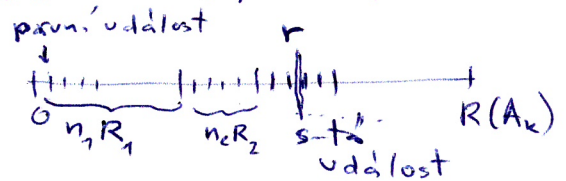
(podle Bortz, Kalos, Lebowitz: J. Comp. Phys. 17, 10 (1975))

- místo výpočtu  $\pi_\alpha$  a porovnání s náhodou  $\sim \}$

generujeme náhodné číslo  $r \in (0, R(A_k))$

a hledáme takovou  
 událost, aby

$$\sum_{i=1}^s p_s \geq r$$



kde  $p_s$  je ~~pravděpodobnost~~ rychlostní konstanta pro  
 danou událost  $S_i = \begin{cases} R_1 & \text{pro událost} \\ & \text{procesu 1} \\ R_2 & \text{--- 2} \\ & \text{atd.} \end{cases}$

- algoritmus (BKL) pak je

- 1) vygeneruj  $r \in (0, R(A_k))$
- 2) najdi událost pomocí  $\sum_{i=1}^s S_i \geq r$   $\leftarrow$  obecně  $O(N)$   
 kde  $N$  je celkový počet událostí
- 3) realizuj událost
- 4) aktualizuj vše potřebné jako  $R(A_k)$   $\leftarrow$  událostí  
 $n_\alpha(A_k)$  apod. obecně  $O(N)$  ale může jít rychleji

- jak už jste si asi uvědomili, ani tento algoritmus  
 není optimální (i když je tzv. rejection-free)

- efektivnější bude rozdělit události do skupin (zde přirozeně  
 co proces, to jedna skupina)

a vybrat nejprve proces pomocí  $\sum_{\alpha=1}^G n_\alpha(A_k) R_\alpha \geq r$

a pak teprve vybrat událost z dané skupiny

(v našem případě již triviální, protože všechny události  
 určitého procesu mají stejnou pravděpodobnost, jen  
 je třeba udržovat seznam možných událostí a ten  
 aktualizovat)

- náročnost algoritmu s rozdělením do  $N_s$  skupin

je pak  $O\left(\frac{N}{N_s}\right)$  (výběr veskupl - ~~prů-ěruy~~ - prů-ěruy)

+  $O(N_s)$  (výběr skupiny)

- optimální by bylo, kdyby  $N_s \sim \sqrt{N}$

pak je algoritmus  $O(N^{1/2})$  (za předpokladu, že aktualizace není náročnější)

- používají se k algoritmy, které

rozdělují skupiny do podskupin atd. až do  $K$ -té úrovně

pak je náročnost  $O(KN^{1/K})$  (v praxi podle počtu

událostí až  $K=4$  nebo  $5$ , dělení až

na nejmenší skupiny po 2 událostech

se nevyplácí, protože aktualizace pak

vyžaduje více než  $O(\ln_2 N)$ )

## Čas v simulacích kinetického MC

- ve standardní MC simulaci není počet kroků

simulace příjný vztah k fyzikálnímu času

a ani vybrané konfigurace neodpovídají

reálné dynamice (vývoji) systému

- v kinetickém MC je situace odlišná, protože

změny konfigurací probíhají podle možných

událostí v reálném systému s pravděpodobností

odpovídající rychlostem jednotlivých procesů

⇒ zavedení času pomocí celkové rychlostní konstanty

tedy přírůstek  $\Delta t_k$  je určen touto veličinou  $R(A_k)$

- standardně se používá vztah

$$\Delta t_k = -\frac{1}{R(A_k)} \ln \xi, \text{ kde } \xi \in (0,1) \text{ je náhodné číslo}$$

a celkový čas a ~~časové~~ střední hodnoty veličiny  $X(A_k)$

jsou

$$t = \sum_{k=1}^n \Delta t_k, \quad \langle X \rangle_{(0,t)} = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^n \Delta t_k X(A_k)$$



## Čas v simulacích KMC podrobněji

- obecně KMC je aproximační řešení tzv.

Řídící rovnice (master equation) pro Markovovské procesy, kdy změna pravděpodobnosti nalezení systému ve stavu  $A$  v čase  $t$  je dána pomocí

$$\frac{\partial P(A,t)}{\partial t} = - \underbrace{\sum_{A' \neq A} W(A \rightarrow A') P(A,t)}_{\text{změna ze stavu } A} + \underbrace{\sum_{A' \neq A} W(A' \rightarrow A) P(A',t)}_{\text{změna do stavu } A}$$

kde  $W(A \rightarrow A')$  udává pst přechodu z  $A$  do  $A'$  za jednotku

času tvoří tzv. matici přechodu obecně závislou na čase

(jde o jinou matici než v rovnovážných simulacích)

- ve standardním MC jsme volili matici přechodu tak, aby limitně vycházelo správné fyzikální rozdělení pravděpodobnosti natezení systému v určitém stavu  $\Rightarrow$  Metropolis, Barker, apod.

- v kinetickém MC volíme  $W(A \rightarrow A')$  tak, aby simulace co nejvíce odpovídala realitě s tím, že typicky uvažujeme  $N_p$  procesů se zadanými rychlostními konstantami  $R_\alpha$ ,  $\alpha=1, \dots, N_p$  (rates)

$$\text{a } W(A \rightarrow A') = F(R_1, \dots, R_{N_p})$$

- velmi často jsou  $W(A \rightarrow A')$  přímo úměrné  $R_\alpha$

- pokud by v řídicí rovnici nebyl vpravo druhý člen, měli bychom

$$\frac{\partial P(A,t)}{\partial t} = -R(A,t) P(A,t)$$

kde

$$R(A,t) = \sum_{A' \neq A} W(A' \rightarrow A) \stackrel{N_p}{=} \sum_{\alpha=1}^{N_p} \eta_\alpha(A) R_\alpha = R(A)$$

↑  
v kinetickém MC

je celková rychlost změny

- pro krátké časy lze přibližně psát

$$P(A, t + \Delta t) = e^{-R(A_k) \Delta t} P(A, t)$$

pst, že se za čas  $\Delta t$  nic nestane  
(systém nereaguje)

(číl - je  $R$  větší, tíl - rychleji klesá k nule)

- za předpokladu, že vždy dojde k jedné elementární události s celkovou rychlostní konstantou  $R$

a že jde o Poissonův proces (sled nezávislých událostí)

bude pst toho, že k nějaké události dojde za čas dána jako  $1 - e^{-Rt}$ , čemuž odpovídá

hustota pravděpodobnosti  $g(t)$ , že k události dojde v čase  $t$

$$g(t) = R e^{-Rt}$$

neboť kumulativní distribuční funkce je právě

$$\Phi(t) = \int_0^t R e^{-Rt} dt = R \left[ -\frac{1}{R} e^{-Rt} \right]_0^t = 1 - e^{-Rt}$$

$\Rightarrow$  proto generujeme náhodný časový interval, po kterém dojde k určité události tak, abychom měli odpovídající hustotu pst  $g(t)$ , např. pomocí inverze  $\Phi(t)$  (viz zimní semestr - generování náh. pro.)

$$\Delta t = \Phi^{-1}(u) = -\frac{1}{R} \ln(1-u), \text{ kde } u \text{ je náhodné číslo na } (0,1)$$

- protože  $1-u$  je opět náhodné číslo na  $(0,1)$

s rovnoměrným rozdělením, používá se v praxi

$$\Delta t_k = -\frac{1}{R(A_k)} \ln \xi_{(0,1)}$$

pro přrůstek času v  $k$ -té iteraci