

kinetic Monte Carlo : Self Study Note

Masahiro Yamamoto
EHCC, Kyoto Univ.

Modified on March 6, 2009 9:28 pm

The method to do the kinetic Monte Carlo simulation is reviewed.

1 通常平衡状態の集団平均をとるために 行われる Monte Carlo シミュレーションで 時間に依存した現象を解析できるのか？

答えは YES です。しかも、分子動力学計算 (ps, ns レベル) では対象外の”たまたま起きる現象”の kinetics を扱うのに適しています。

1.1 平衡状態のモンテカルロシミュレーション: 復習

In an irreducible Markov chain (An irreducible or ergodic chain is one where every state can eventually be reached from another state.), the steady state probability becomes

$$\begin{aligned} \sum_j \rho_i p_{ij} &= \rho_j \\ p_{ij} &> 0 \\ \sum_j p_{ij} &= 1 \end{aligned}$$

The unnecessarily strong condition of 'microscopic reversibility' is usually assumed

$$\begin{aligned} \rho_i p_{ij} &= \rho_j p_{ji} \\ \text{because} \\ \sum_i \rho_i p_{ij} &= \sum_i \rho_j p_{ji} = \rho_j \sum_i p_{ij} = \rho_j \end{aligned}$$

For this condition Metropolis et al. [J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087] proposed

$$\begin{aligned} p_{ij} &= \begin{cases} \alpha_{ij} & (i \neq j, \text{ and } \rho_j/\rho_i \geq 1) \\ \alpha_{ij} \rho_j/\rho_i & (i \neq j, \text{ and } \rho_j/\rho_i < 1) \end{cases} \\ p_{ii} &= 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij} \end{aligned}$$

And α_{ij} should satisfy

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \alpha_{ji} \\ \sum_j \alpha_{ij} &= 1 \end{aligned}$$

If we consider the move of a particle l (Energy is E_i) at \mathbf{r}_l to the new position is the $\mathbf{r}_l + \delta\mathbf{r}_l$ in the R region, we can define

$$\alpha_{ij} = 1/N_R$$

Here N_R is the total number that the particle can move in the R region.

- In the general Metropolis routine,
- 1) Pick up a particle (sequential or random sampling)
 - 2) move the particle to a point in the R region, the state is j
 - 3) If $\rho'_j/\rho_i \geq 1$ accept this move.
 - 4) If $\rho'_j/\rho_i < 1$, generate random number R_1 ($0 < R_1 < 1$)
when $\rho'_j/\rho_i \geq R_1$ accept this move.
when $\rho'_j/\rho_i < R_1$ reject this move.

Monte Carlo Step

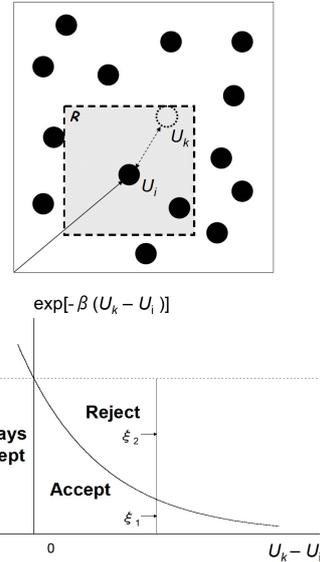


Figure 0: Schematic diagram of MC step and the Metropolis routine

1.2 Canonical Metropolis Sampling

(1) N 個の粒子から 1 個をランダム (あるいは 1 から N まで順番) に選び出す。その粒子の番号を i とし、その位置ベクトルを $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ とする。粒子 i を \mathbf{r}_i から $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ へ移動する。変位ベクトル $\Delta\mathbf{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$ は区間 $(0, 1)$ の一様乱数 ξ_x, ξ_y, ξ_z を用意し、

$$\Delta x_i = \delta(1 - 2\xi_x), \Delta y_i = \delta(1 - 2\xi_y), \Delta z_i = \delta(1 - 2\xi_z)$$

で与える。こうして \mathbf{r}_i を中心とし直交する 3 辺が x, y, z 座標軸に平行な、一辺が 2δ の立方体内に一様分布する点から点 $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ をサンプルする。

(2) 粒子 i の移動後の系のポテンシャルエネルギーを U_k とする。

(i) $U_i > U_k$ であれば、状態 k を $n+1$ 回目の状態に採用し (3) へ跳ぶ。

(ii) $U_i < U_k$ であれば、区間 $(0, 1)$ の一様乱数 ξ が $\xi < \exp\{-\beta(U_k - U_i)\}$ をみたせば、状態 k を $n+1$ 回目の状態として (3) へ跳ぶ。みたさなければ $n+1$ 回目の状態も i のままで (3) へ進む。

(3) $n \rightarrow n+1$ として (1) に戻る。

(i)(ii) をまとめて表せば $\xi < \min[1, \exp\{-\beta(U_k - U_i)\}]$ が成立したとき状態 k を $n+1$ 回目の状態とし、成立しなければ、 $n+1$ 回目の状態も i とする、ということになる。

このアルゴリズムでは状態 i から状態 k への遷移確率 P_{ik} は (1) 遷移先を選ぶ確率 A_{ik} (とおく) と、(2) 遷移するか否かを定める確率の積で与えられている。確率 A_{ik} は、体積 $(2\delta)^3$ の立方体内から 1 点を選ぶ確率であるが、 \mathbf{r}_i と $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ はいずれもこの立方体内の点であるから、逆に状態 k にあるとき状態 i を遷移先を選ぶ確率とも等しい、つまり i, k について対称 ($A_{ik} = A_{ki}$) となっているので式 (7.9) の右辺の分母分子で打ち消されていることを注意しておこう。・パラメータ δ のとりかたによって系の平衡状態への収束が異なる。経験的には粒子移動後の状態が採用される割合と棄却される割合が同程度になるようにとるとよいという。

この MC 法ではパラメータとして入力される粒子数 N , 体積 V , 温度 T が一定であるので NVT 集団の MC 法, 略して NVT -MC 法などと呼ば

れる。また N 回のサンプリングをサンプリングの単位に選び、1 モンテカルロ (MC) 時間と呼び習わしている。

1.3 Kinetic (or dynamical) Monte Carlo

理論的な基礎付けは、K. A. Fichtorn and W. H. Weinberg, "Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations", J. Chem. Phys. 95 (1991) 1090-1096. にある。

すべての過程はまれにしか起こらない(同時に起こることのない) Poisson 過程とする。2つのイベントがおこる待ち時間 τ の分布は $P(\tau) = R \exp(-R\tau)$ である。ここで R は total rate である。 $\langle \tau \rangle = 1/R$ である。0 から 1 までの一様乱数 r_2 を発生させると時間ステップ $\Delta t = -\ln r_2/R$, $r_2 = \exp(-R\Delta t)$ となる。これは、ある時間 t と $t + \Delta t$ の間にイベントが起こらない確率が $\exp(-R\Delta t)$ であることに由来する。[数学的な裏付けは、D. A. McQuarrie "Mathematical methods for Scientists and Engineers" Univ. Sci. Books (2003) pp.1063-1067 を参照のこと。わかりやすく説明してある。]

より具体的に示すために、Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft の P. Ruggerone, A. Kley, and M. Scheffler "Bridging the length and time scales: from *ab initio* electronic structure calculations to macroscopic proportions"の一部を抜粋する。

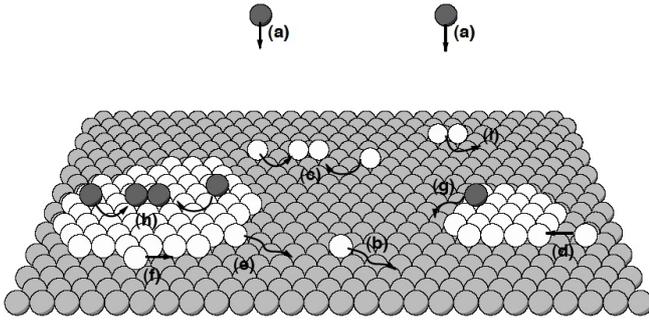


Figure 0: The different atomistic processes for adatoms on a surface: (a) deposition, (b) diffusion at flat regions, (c) nucleation of an island, (d) diffusion towards and capture by a step edge, (e) detachment from an island, (f) diffusion parallel to a step edge, (g) diffusion down from an upper to a lower terrace, (h) nucleation of an island on top of an already existing island, and (i) diffusion of a dimer (or a bigger island). For the processes (a), (c), (g) and (h) also the reverse direction is possible, but typically less likely.

A severe problem in describing crystal growth is the time scale that it is too long for MD simulations. MD runs can provide important insight into elementary microscopic mechanisms but typically they can cover at most picoseconds, possibly some nanoseconds. Since growth patterns usually develop on a time scale of seconds, the inadequacy of MD is evident. Moreover, the growth structures involve large numbers of particles (from $\sim 10^2$ to $\sim 10^4$) far beyond the reach of MD (simulations with $\sim 10^2$ atoms are hardly feasible, and only for very short times). Instead, the method of choice for studying the spatial and temporal development of growth is KMC. The key idea behind KMC is to describe stochastic processes (such as deposition, diffusion, desorption, etc.) on the microscopic scales by rates usually given by:

$$\Gamma^{(j)} = \Gamma_0^{(j)} \exp(-E_d^{(j)}/k_B T) .$$

Here, $\Gamma_0^{(j)}$ is an effective attempt frequency, T the temperature, k_B the Boltzmann constant, and $E_d^{(j)}$ is the energy barrier that needs to be overcome for the event j to take place. In this way one avoids the explicit calculation of unsuccessful attempts, and KMC simulations therefore can describe phenomena with time scales of seconds. Furthermore, large systems can be treated without great difficulties. The basic procedure of a KMC simulation can be sketched as follows:

- 1) Determination of all processes j that possibly could take place with the actual configuration of the system. Here $1 \leq j \leq N$
- 2) Calculation of the total rate $R = \sum_{j=1}^N \Gamma^{(j)}$, where the sum runs over the possible processes [see step 1)]. Deposition is accounted for in this description by the deposition rate F .
- 3) Choose two random numbers ρ_1 and ρ_2 in the range $(0, 1]$.
- 4) Find the integer number l for which

$$\sum_{j=1}^{l-1} \Gamma^{(j)} \leq \rho_1 R < \sum_{j=1}^l \Gamma^{(j)} .$$

- 5) Let process l to take place. Here $1 \leq l \leq N$. ($l = 1$ means $0 \leq \rho_1 R < \Gamma^{(1)}$)
- 6) Update the simulation time $t := t + \Delta t$ with $\Delta t = -\ln(\rho_2)/R$.
- 7) Go back to step 1).

KMC simulations have been used to study crystal growth of semiconductors and metals. However, most of these studies have been based on restrictive approximations. For example, the input parameters, such as activation barriers, have been treated as effective parameters determined rather indirectly, e.g. from the fitting of experimental quantities. Thus, the connection between these parameters and the microscopic nature of the processes may be somewhat uncertain. Often even the surface structure was treated incorrectly, i.e. the simulation was done on a simple quadratic lattice while the system of interest had an fcc or bcc structure. Despite these approximations such studies have provided significant qualitative quantitative insight into growth phenomena. The next better approach is to use semi-empirical calculations such as the embedded atom method or effective medium theory to evaluate the input parameters for KMC simulations of growth. The best, but also most elaborate procedure to obtain these input parameters is to exploit the accuracy of DFT, and this is our *approach*.

以下の論文を紹介したが、kineticMC の計算の詳細の記述はないので省略します。脱離過程をパトラーボルマーで、チオール間の最近接(引力)相互作用のみが考慮されてます。

論文紹介(山本) 2003 Dec. 22

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°アルカンチオールの Au(111) 面のテラスおよびステップからの脱離のモンテカルロシミュレーション [A Monte Carlo simulation for the stripping of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°alkanethiol lattice from Au(111) terraces and steps]

J. Chem. Phys. 117, 2293-2298, 2002

H. Martin, C. Vericat, G. Andreasen, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) (UNLP-CONICET) Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

Monte Carlo simulations of a model for the stripping of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°alkanethiol lattices from terraces and steps of a (111) metal face in aqueous solutions are presented. In the model the stripping probability of an adsorbed alkanethiolate molecule depends on the applied potential, on intermolecular forces that stabilize the alkanethiol layer, and on the presence of substrate defects. Stabilizing intermolecular forces are also responsible for alkanethiolate aggregate formation during the stripping process. Snapshots and voltammograms derived from the model reproduce experimental STM images and electrochemical data for alkanethiol stripping from the Au(111) surface.