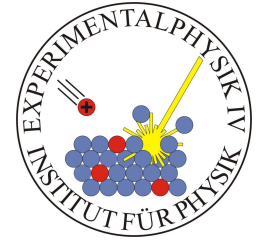


Molekulardynamische Simulation von Silizium



Frank Zirkelbach

14.06.2007

Überblick

Molekulardynamische Simulation von Silizium

- Grundlagen der MD-Simulation
- MD in der Praxis - die Numerik im Detail
- Potential für kovalent gebundene Materialien
- Zusammengefasst: Die *moldyn* Bibliothek

Atomistische Simulationen - Unterschied MC / MD

Methoden zur Beschreibung eines Vielteilchen-Systems

MC:

- stochastische Simulation
- Abrastern des Phasenraums durch Metropolis Algorithmus
- Systemgröße: Mittelwert aus allen Monte Carlo Schritten

MD:

- deterministische Simulation
- Nächster Phasenraumpunkt bestimmt durch Bewegungsgleichung
- Systemgröße: Mittelwert aus allen Zeitschritten

Ergodenhypothese: Gleichheit der zwei Mittelwerte

Prinzip der MD-Simulation

- System von N Teilchen (Molekülen)
- zeitliche Entwicklung von Orten und Geschwindigkeiten $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$
- System Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$
- Hamilton'sche Bewegungsgleichungen:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Propagationsvorschrift im $6N$ -dimensionalen Phasenraum

⇒ mikroskopische Beschreibung des Systems

⇒ observable Größen durch zeitlichen Mittelwert

Notwendige Bestandteile der MD-Simulation

- Methode zum Integrieren der Bewegungsgleichungen (Integrator)
- Modell zur Wechselwirkung (analytische Potentialfunktion)
- Zusatz zur "Kontrolle" des gewünschten Ensembles

Integration der Bewegungsgleichungen

- Keine analytische Lösung für $N > 3 \Rightarrow$ numerische Integration
- $3N$ DGLs zweiter Ordnung **oder** $6N$ DGLs erster Ordnung

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad \text{oder} \quad m_i \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i$$

($\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}$, kartesische Koordinaten)

- Prinzip der Finite-Differenzen-Methode

$$\Gamma(t) \rightarrow \Gamma(t + \delta t)$$

(mit Anfangsbedingungen $\mathbf{r}(0)$, $\mathbf{p}(0)$)

Beispiel Euler:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t)$$

Anforderungen an den Integrator

- fehlerfreie Reproduktion der "echten" Trajektorie
- Erhaltung der Energie, Reversibel in der Zeit
- schnell & nur eine Kraftberechnung pro Zeitschritt δt

Predictor-Corrector Algorithmus

- Vorhersage der Orte, Geschwindigkeiten, Beschleunigungen etc ...

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots$$

$$\mathbf{v}^p(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots$$

$$\mathbf{b}^p(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots$$

- Brechnung der tatsächlichen Kraft/Beschleunigung \mathbf{a}^c für die vorhergesagten Orte \mathbf{r}^p
⇒ Korrekturfaktor: $\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t)$
- Korrektur:

$$\mathbf{r}^c(t + \delta t) = \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{v}^c(t + \delta t) = \mathbf{v}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{a}^c(t + \delta t) = \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{b}^c(t + \delta t) = \mathbf{b}^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

- Optional: Iteration des Korrekturschrittes

C. W. Gear. The numerical integration of ordinary differential equations of various orders. (1966)

C. W. Gear. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. (1971)

Velocity Verlet

Aus formaler Lösung der Liouville-Gleichung für Ensemble Zeitentwicklung:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t (\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t))$$

Algorithmus:

- Berechnung der neuen Ortskoordinaten $\mathbf{r}(t + \delta t)$
- Erste Berechnung der Geschwindigkeiten

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t)$$

- Berechnung der Kräfte für die Orte $\mathbf{r}(t + \delta t) \Rightarrow \mathbf{a}(t + \delta t)$
- Update der Geschwindigkeiten

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \delta t/2) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t + \delta t)$$

Eigenschaften:

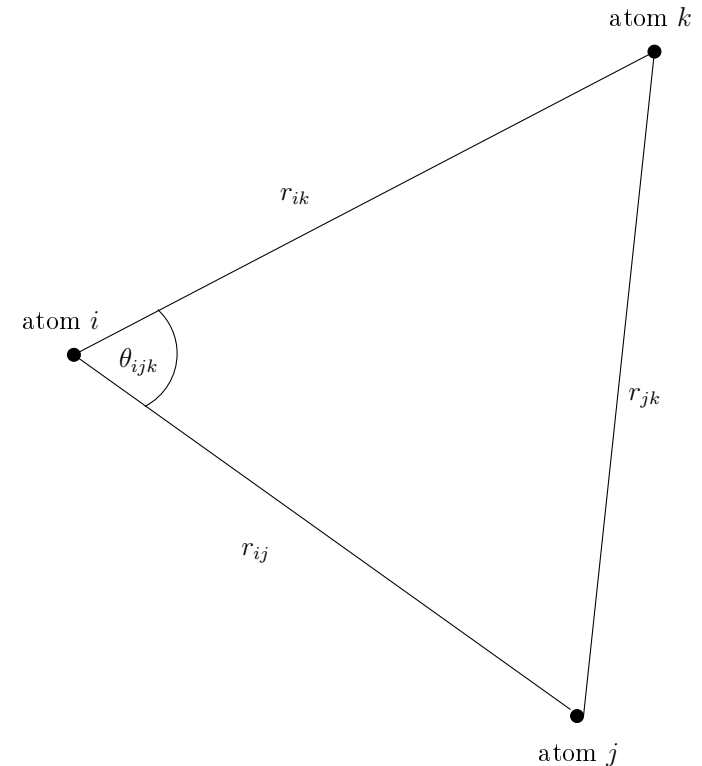
- entspricht *GEAR-3* mit Ortskorrekturfaktor $c_0 = 0$
- einfach, schnell, wenig Speicheraufwand ($9N$)
- verhältnismäßig präzise

Modell zur Wechselwirkung - Das Potential

Klassisches Potential:

$$\mathcal{V} = \sum_i \mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} \mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

- \mathcal{V}_1 : Einkörperpotential (Gravitation, elektrisches Feld)
- \mathcal{V}_2 : Paarpotential (nur abhängig vom Abstand r_{ij})
- \mathcal{V}_3 : Dreikörperpotential (oft $\mathcal{V}_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$)
- oft umgebungsabhängiger Term in \mathcal{V}_2 eingebaut
- Terme höherer Ordnung vermutlich klein (Biologie, Chemie)
- nur Paarpotential
 - ⇒ hcp im Grundzustand
 - ⇒ ungenügend für kovalent gebundene Materialien



Cut-Off Radius r_c :

- Atome i, j mit $r_{ij} > r_c$ wechselwirken nicht
- Korrektur für Potentiale die erst im Unendlichen verschwinden

Kraft: $\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}$

Wahl/Kontrolle des Ensembles

Erinnerung:

- Stichproben aus Zuständen im Phasenraum, $\langle A \rangle_{ens} = \langle A \rangle_t$
- Bewegungsgleichung als Propagationsvorschrift \Rightarrow Gesamtenergie erhalten
- Außerdem konstant: N und V

\Rightarrow Simulation eines NVE-Ensembles

$$\rho_{ens} = \delta(H(t) - E)$$

Für andere Ensembles:

- Anpassung der Bewegungsgleichungen für eine Sequenz von Konfigurationen im gewünschten Ensemble

oder

- Tricks zur Kontrolle von T und $p \Rightarrow NVE \rightarrow NVT, NpT$
Anmerkung: T und p fluktuieren, Mittelwerte entsprechen den gewünschten Werten

kanonisches Ensemble (NVT)

Trick: *temperature scaling*

- forcieren der gewünschten Temperatur in jedem Schritt
- $E_{kin} = 3/2Nk_B T$
- eigentlich *velocity scaling*
- Berendsen Thermostat:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right)}$$

$\tau_T > 100 \times \delta t \Rightarrow$ reale thermische Fluktuationen

Berendsen et al. J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684.

Andersen:

- Zufälliges Ändern der Geschwindigkeit eines Atoms entsprechend der Temperatur
- Physikalische Interpretation: Kopplung an Wärmebad
- **nützlich zum Berechnen thermodynamischer Größen**
- **nicht geeignet zur Beschreibung atomistischer Prozesse**
(unphysikalische Störung der Bewegung des einzelnen Atoms)

isothermales isobares Ensemble (NpT)

Trick: *pressure scaling*

- analog zum *temperature scaling*
- $p = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial V}$ (Alternative später)
- eigentlich *volume scaling*
- Berendsen Barostat:

$$\mu = \left[1 - \frac{\delta t}{\tau_p} \beta (p_0 - p) \right]^{1/3}$$

Andersen:

- modifizierte Bewegungsgleichung (neue Variable Q , $\rho_i = \mathbf{r}_i / V^{1/3}$)

$$\mathcal{L}(\rho^N, \dot{\rho}^N, Q, \dot{Q}) = \frac{1}{2} m Q^{2/3} \sum_i \dot{\rho}_i^2 - \sum_{i < j} \mathcal{V}(Q^{1/3} \rho_{ij}) + \frac{1}{2} M \dot{Q}^2 - \alpha Q$$

- mit $Q = V$: erste 2 Terme \equiv normaler Lagrange-Operator
- Physikalische Interpretation:
Volumen $Q \equiv$ Koordinate eines fiktiven Stempels mit externen Druck α
- Zusammenhang: $V = Q$, $\mathbf{r}_i = Q^{1/3} \rho_i$, $\mathbf{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\dot{\rho}_i Q^{1/3})} = m Q^{1/3} \dot{\rho}_i$

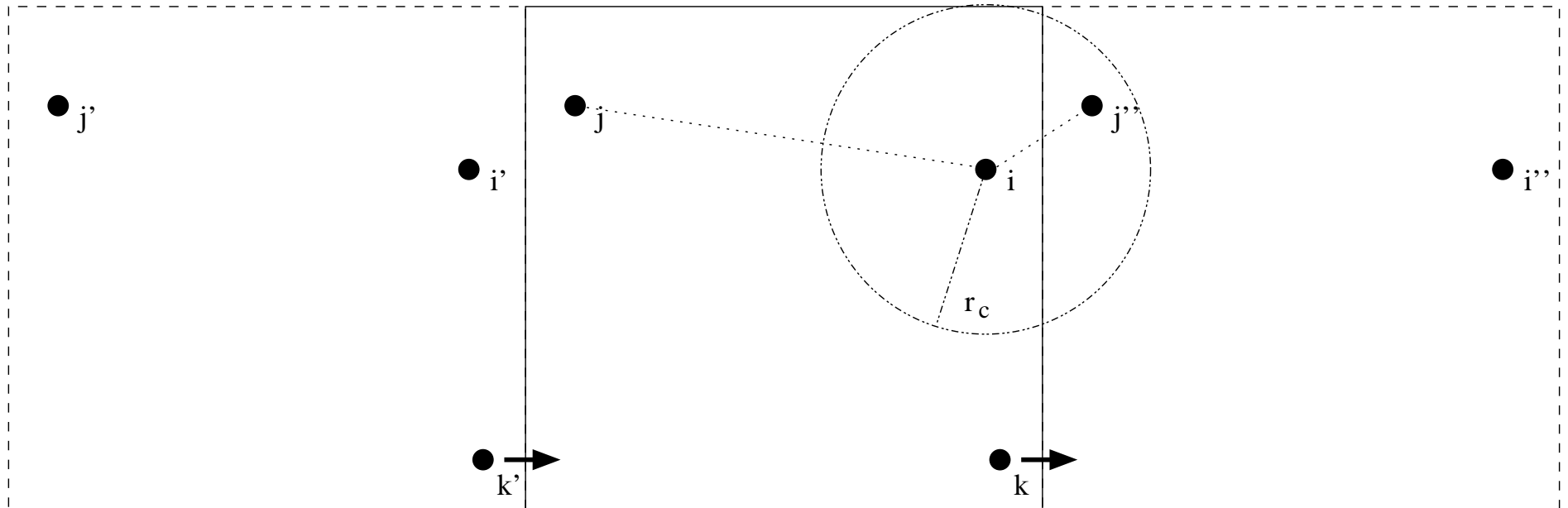
Die Simulationszelle & Randbedingungen

Simulationszelle:

- Ausdehnung in x, y, z -Richtung
- meist orthogonale Simulationszelle
- Nullpunkt sinnvollerweise im Mittelpunkt
- in Simulation nur definiert durch Randbedingungen

Randbedingungen:

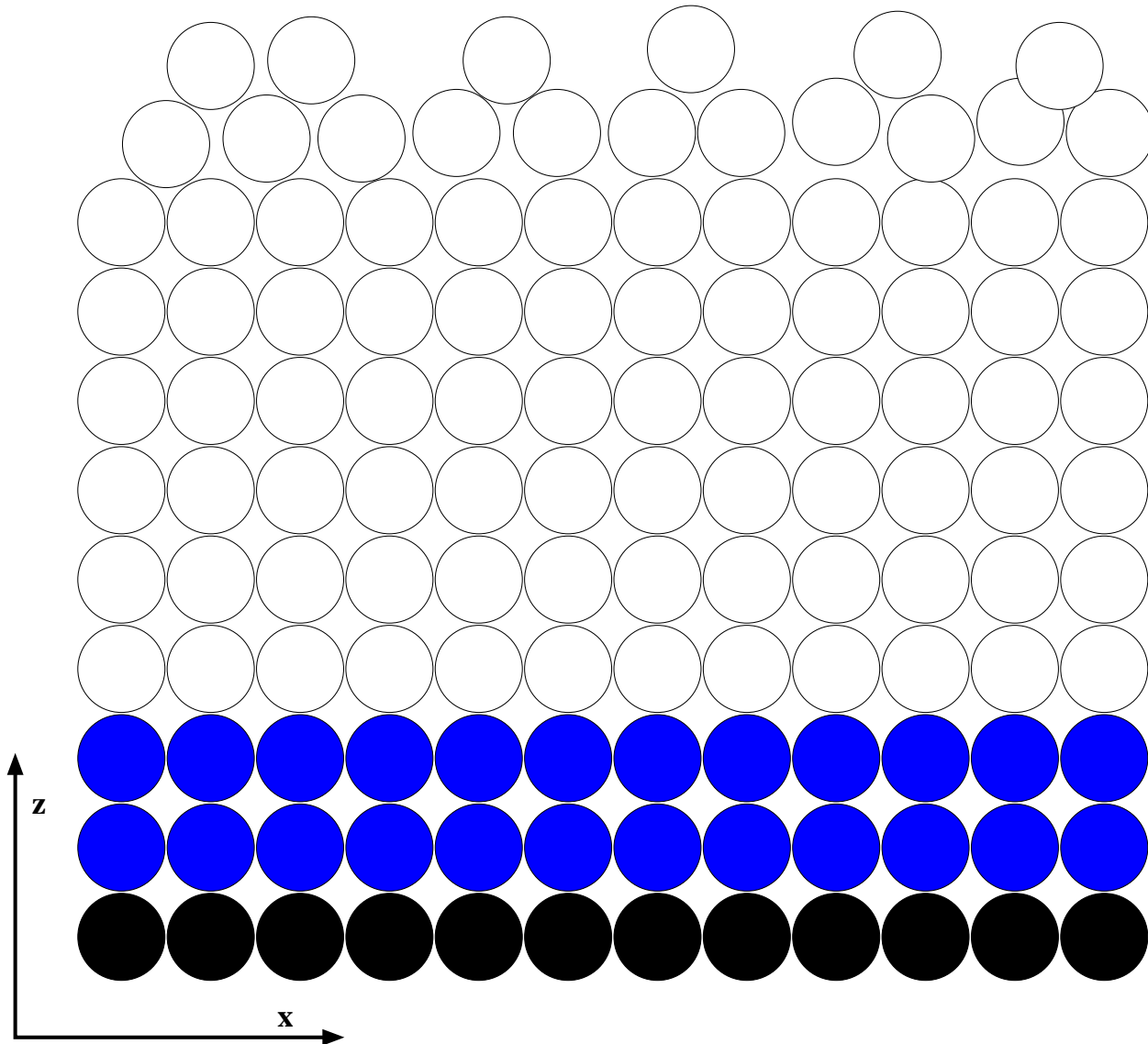
- freie/feste Randbedingungen \Rightarrow Oberflächeneffekte
(Bulk-Eigenschaften nur weit entfernt vom Rand)
- besser: periodische Randbedingungen



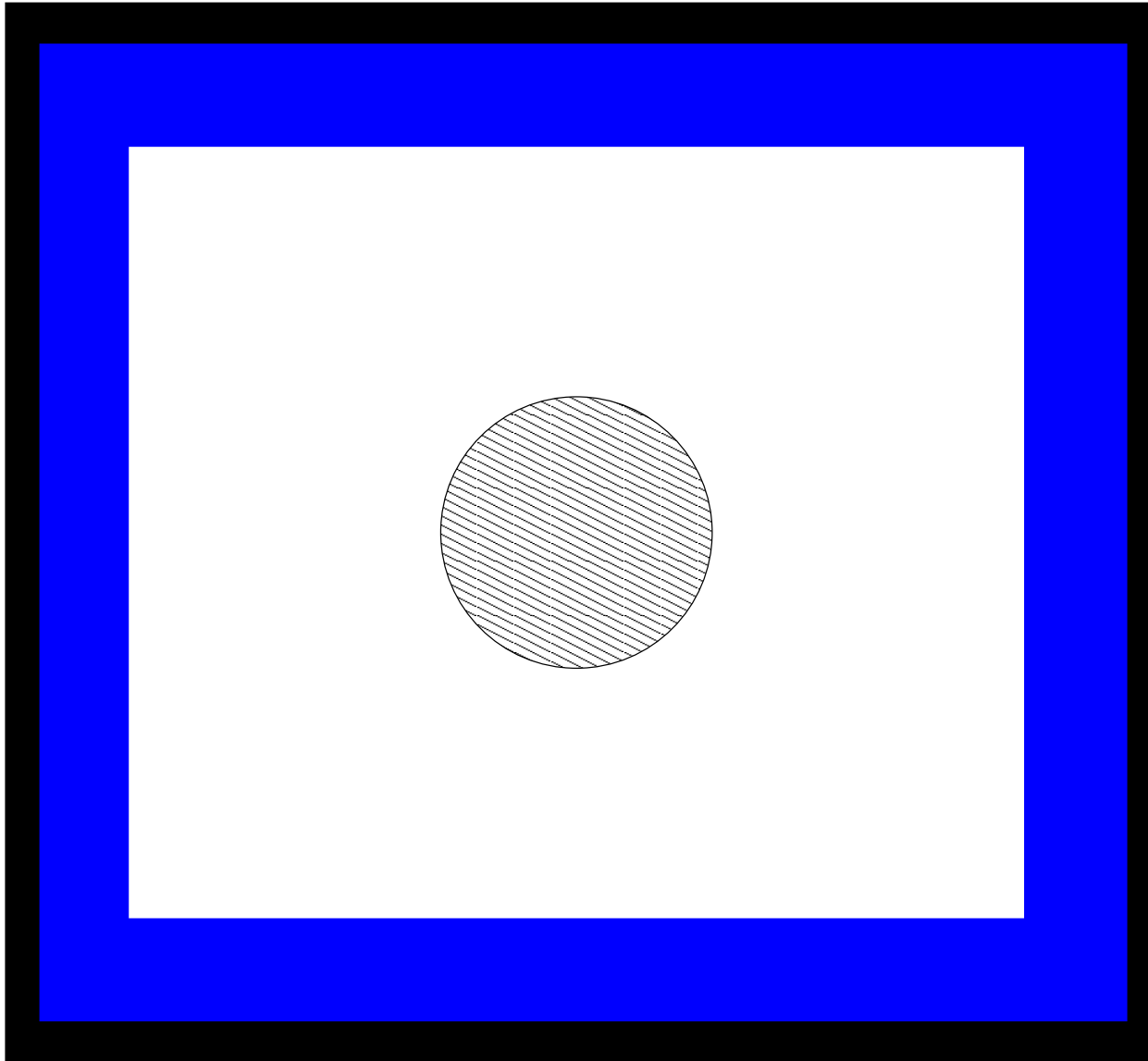
Beispiele für gemischte Randbedingungen

Simulation von Oberflächen:

- ● PBC nur in x, y -Richtung
- ● fixierte Randatome (Bulk)
- ● Schicht aus Atomen mit T -Skalierung



SiC-Ausscheidung in Silizium

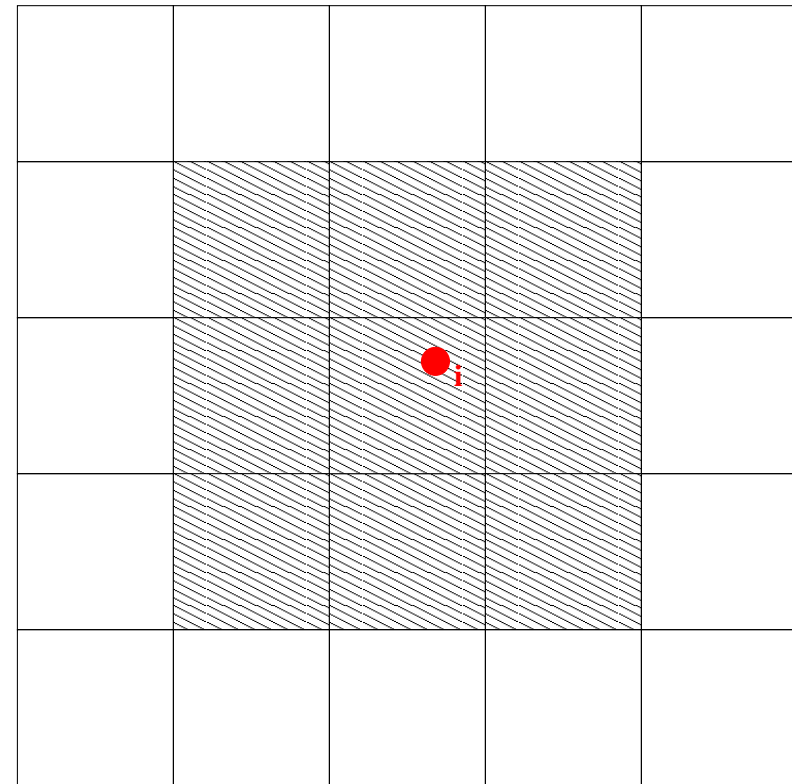


- Zufälliges Hinzufügen von Kohlenstoff (schraffierter Bereich)
⇒ Energie- und Impulszufuhr in die MD-Zelle
- T -Skalierung, Kopplung ans Wärmebad (blauer Bereich)
⇒ Energie/Impuls aus der MD-Zelle
- feste Randatome, Bulk (schwarzer Bereich)

Die Zell-Methode

Problemstellung: Finden der Nachbarn für Wechselwirkung

- intuitive Methode: (für Atom i)
 - gehe alle Atome j durch
 - $r_{ij} < r_c \Rightarrow$ berechne WW $\Rightarrow \mathcal{O}(N^2)$
- Zell-Methode:
 - MD-Zelle (Länge L) aufteilen in $M \times M \times M$ Subzellen mit Länge $l = L/M > r_c$
 - Atome in Subzell-Listen eintragen $\Rightarrow \mathcal{O}(N)$
 - WW mit Atomen aus 27 Subzellen $\Rightarrow \mathcal{O}(27N \frac{N}{M^3})$
 N/M^3 Materialkonstante $\Rightarrow \mathcal{O}(27N \frac{N}{M^3} + N) = \mathcal{O}(N)$



Thermodynamische Größen

- Innere Energie:

$$E = \langle K \rangle + \langle U \rangle = \left\langle \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle + \langle U(\mathbf{q}) \rangle$$

- Temperatur/Druck

$$\left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T, \quad \left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T$$

Äquipartitionstheorem

Temperatur:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \right\rangle = 3Nk_B T \quad \Rightarrow \quad T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right\rangle$$

Druck:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \nabla_{\mathbf{q}_i} \mathcal{U} \right\rangle = 3Nk_B T \quad \text{kart. Koord.} \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U} \right\rangle = -Nk_B T$$

mit

$$-\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U} = \mathbf{f}_i^{tot} = \mathbf{f}_i^{ext} + \mathbf{f}_i^{int}$$

wobei

$$\frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i^{ext} = -pV, \quad \frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i^{int} = -\frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} = \mathcal{W}$$

folgt

$$pV = Nk_B T + \langle \mathcal{W} \rangle$$

Idee des Tersoff Potentials

- Potential für kovalente Bindungen
(Si: sp^3 -Hybridisierung, 4 äußere Elektronen, 4 gerichtete Bindungen, Winkel: $109,47^\circ$)
⇒ Bindungsenergie von 3 Atomen i, j, k abhängig von r_{ij}, r_{ik}, r_{jk} **und** $\theta_{ijk}, \theta_{ikj}, \theta_{kij}$
- *bond order* Potential im Gegensatz zu *explicit angular*

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_R(r_{ij}) + b_{ijk} \mathcal{V}_A(r_{ij})$$

- b_{ijk} : umgebungsabhängiger Term
- $b_{ijk} = \text{const.}$ ⇒ Paarpotential
- Schwächung der Paarbindung je mehr Nachbarn vorhanden
qualitative Motivation: Anzahl der Elektronenpaare pro Bindung
- Stärke der Bindung monoton fallend mit Koordinationszahl
steiler Abfall ⇒ Dimer
schwacher Abfall ⇒ maximale Koordinationszahl (hcp-Struktur)
- Pseudopotentialtheorie:

$$b_{ijk} \sim Z^{-\delta}$$

Abell et al. Phys. Rev. B 31 (1985) 6184.

Form des Tersoff Potentials:

Gesamtenergie:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{V}_{ij}, \quad \mathcal{V}_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$

Repulsiver und attraktiver Beitrag:

$$\begin{aligned} f_R(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \\ f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \end{aligned}$$

Cut-Off Funktion:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\pi (r_{ij} - R_{ij}) / (S_{ij} - R_{ij}) \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases}$$

bond order Term:

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2] \end{aligned}$$

Anmerkung:

- einfach indizierte Parameter nur abhängig vom jeweiligen Atomtyp
- doppelt indizierte: geometrisches Mittel (A, B, R, S, ω, χ), arithmetisches Mittel (λ, μ)

Albe Reparametrisierung

Schwächen von Tersoff (2,3)

- Zu geringe Dimer-Bindungsenergie
- T(2): gut für Oberflächeneigenschaften
- T(3): gut für Bulkeigenschaften

⇒ Reparametrisierung durch Albe et al.

P. Erhart und K. Albe. Phys. Rev. B 71 (2005) 035211

Zusammenfassung / Ausblick

Zusammenfassung	<i>moldyn</i> -Bibliothek	Ausblick und	Priorität
Integrator			
Velocity Verlet	✓		-
Gear Predictor Corrector	✗	GEAR-5	●●
Potential			
Harmonischer Oszillator	✓		-
Lennard-Jones	✓		-
Tersoff	✓		-
Albe	✓		-
Tersoff/Albe (inkl. λ^3)	✗✗		●●●
Ensembles			
<i>temperature scaling</i>	✓		-
<i>pressure scaling</i>	✓		-
Andersen T	✗		-
Andersen p	✗		●
Simulationszelle			
periodische RB	✓		-
T, p -Skalierung pro Atom	✓		-
Thermodynamische Größen	einige	viele	●●●●●