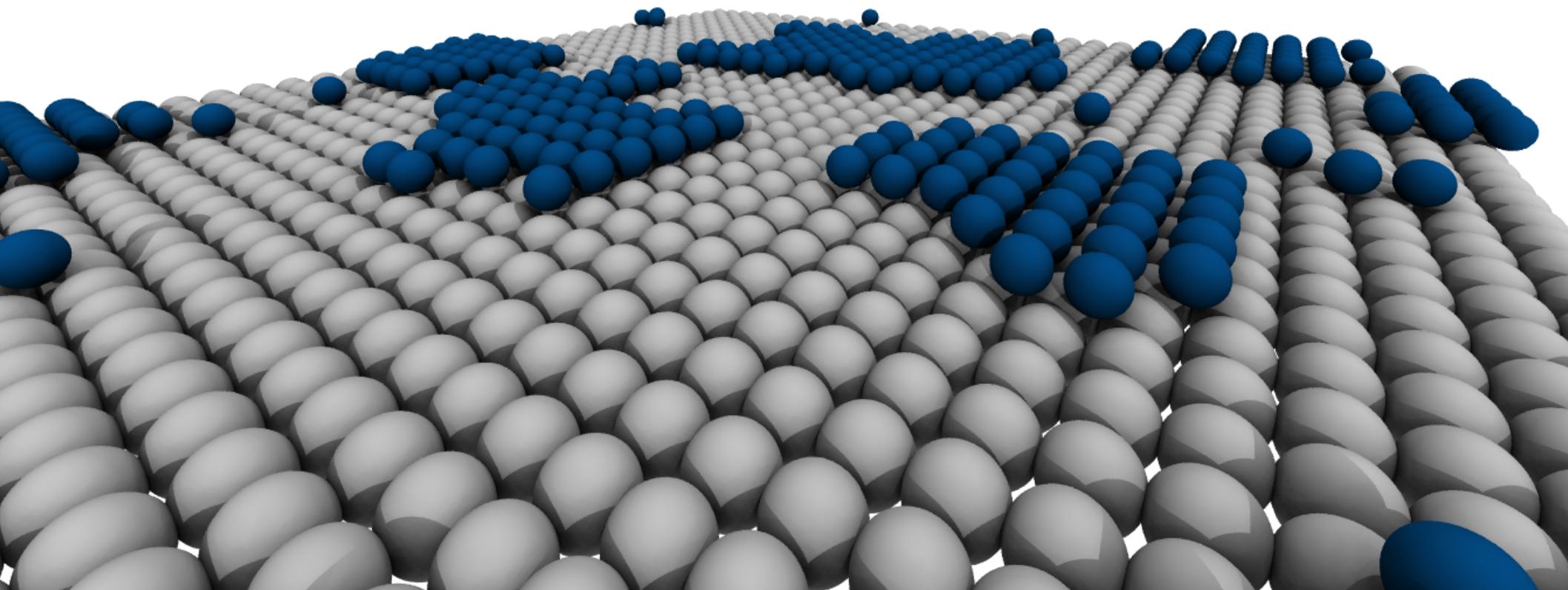


Kinetic Monte Carlo



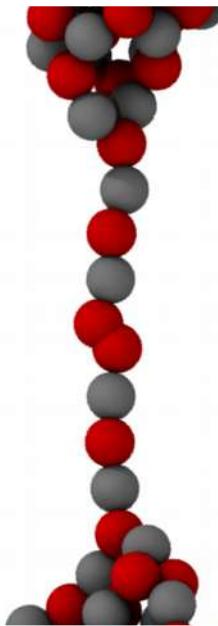
Germán Soldano

Dpto. de Química Teórica y Computacional

¿Cómo podemos estudiar la evolución temporal de sistemas?

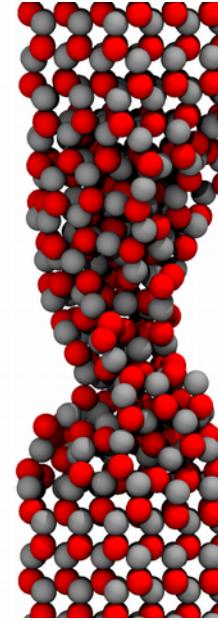
Molecular Dynamics

ab initio MD



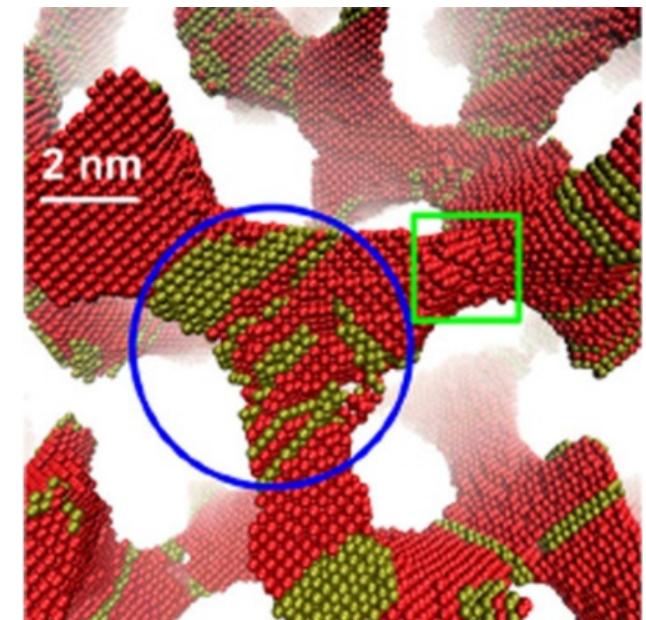
10^2 atoms – 1 ns

classic MD



10^4 atoms - 100 ns

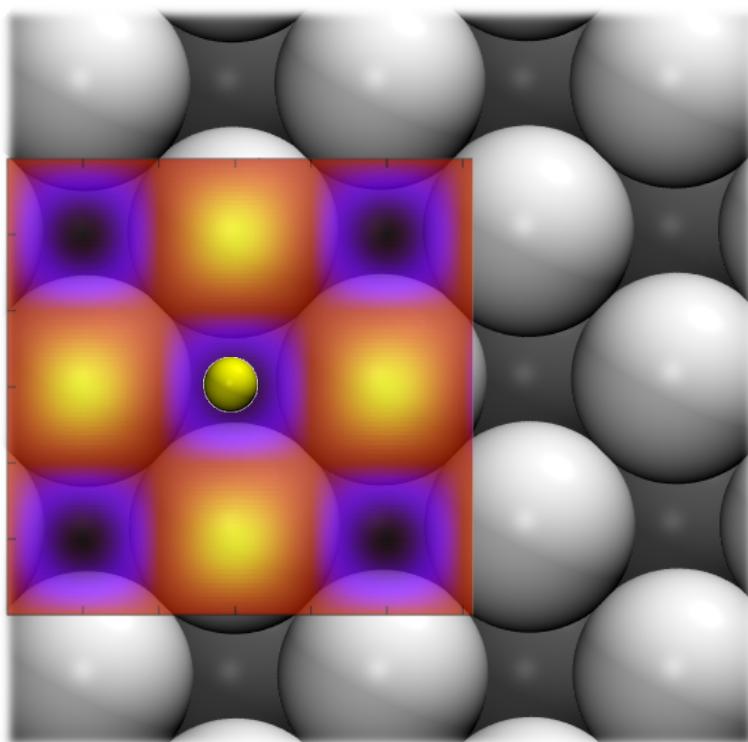
Kinetic Monte Carlo



10^6 atoms – 100 s

Con Dinámica Molecular (MD) es posible simular procesos del orden de los nano y los microsegundos. Muchos procesos ocurren a escalas de tiempo mayores.

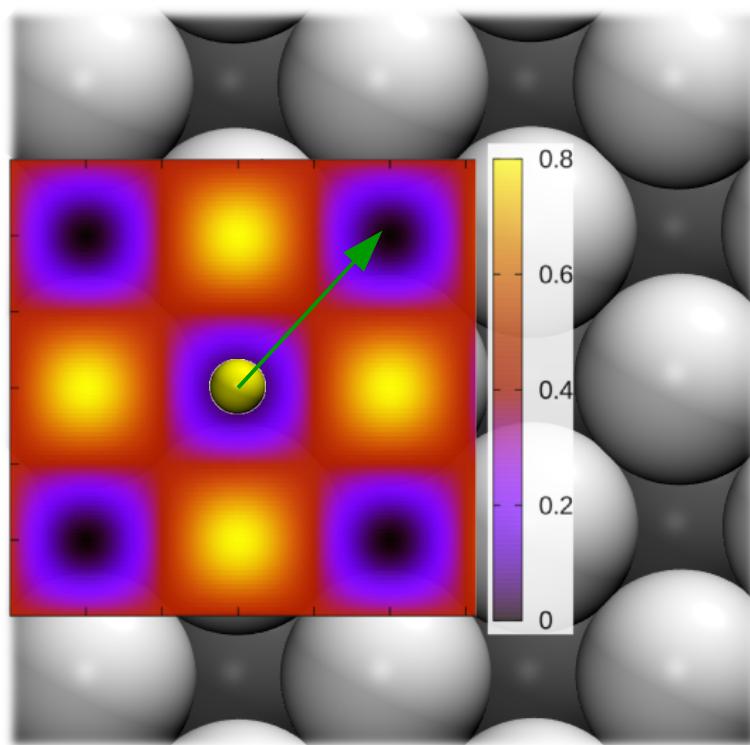
KMC propone una vía alternativa para estudiar la evolución de sistemas, en principio, en cualquier escala temporal.



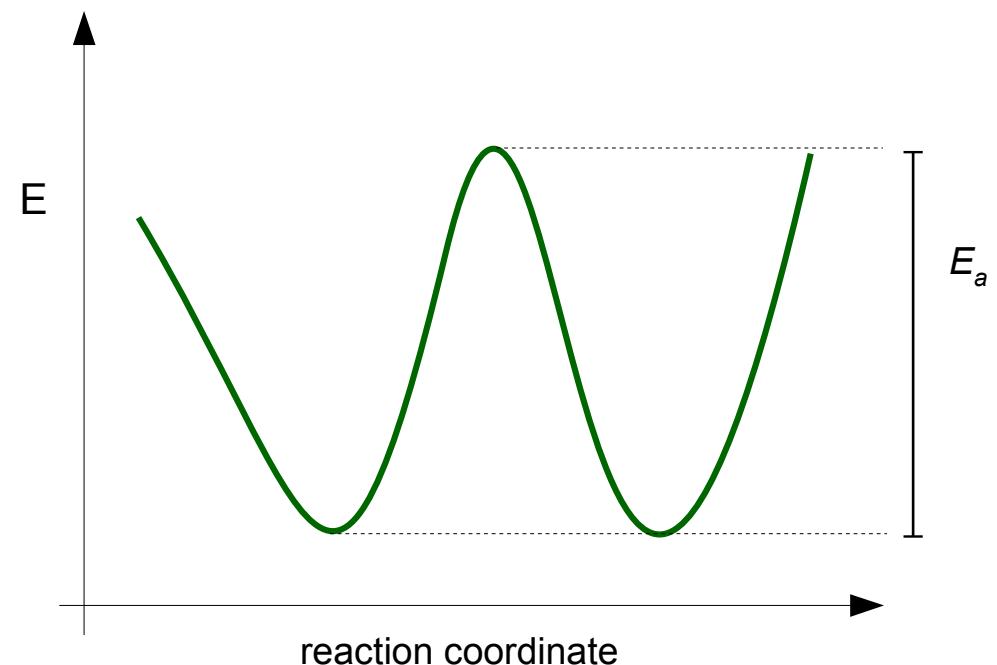
- Procesos de primer orden o elementales (no reacciones en cascada).
- Deben conocerse de antemano todos los eventos infrecuentes posibles, y sus constantes de velocidad.

¿Cómo obtenemos k?

- MD (puede ser computacionalmente caro).
- Transition State Theory

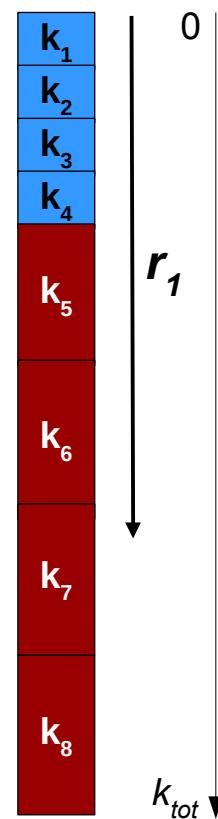
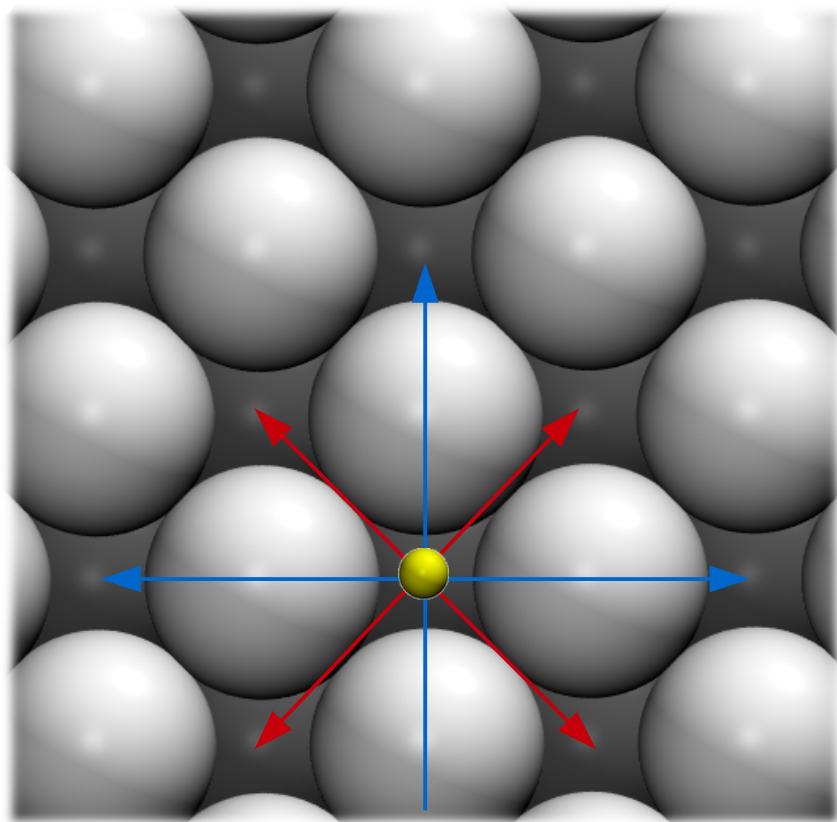


$$k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



Partiendo de una **configuración inicial** de partículas, se arma una lista de velocidades, considerando todos los eventos infrecuentes posibles.

$$k_{tot} = \sum_{i=1}^N k_i \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



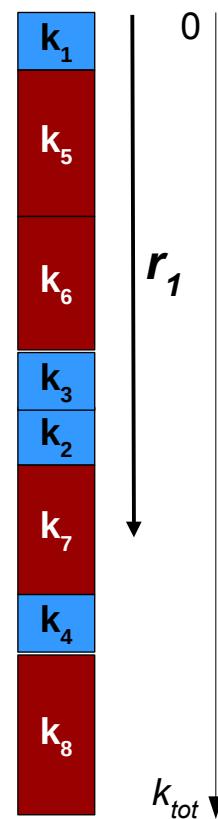
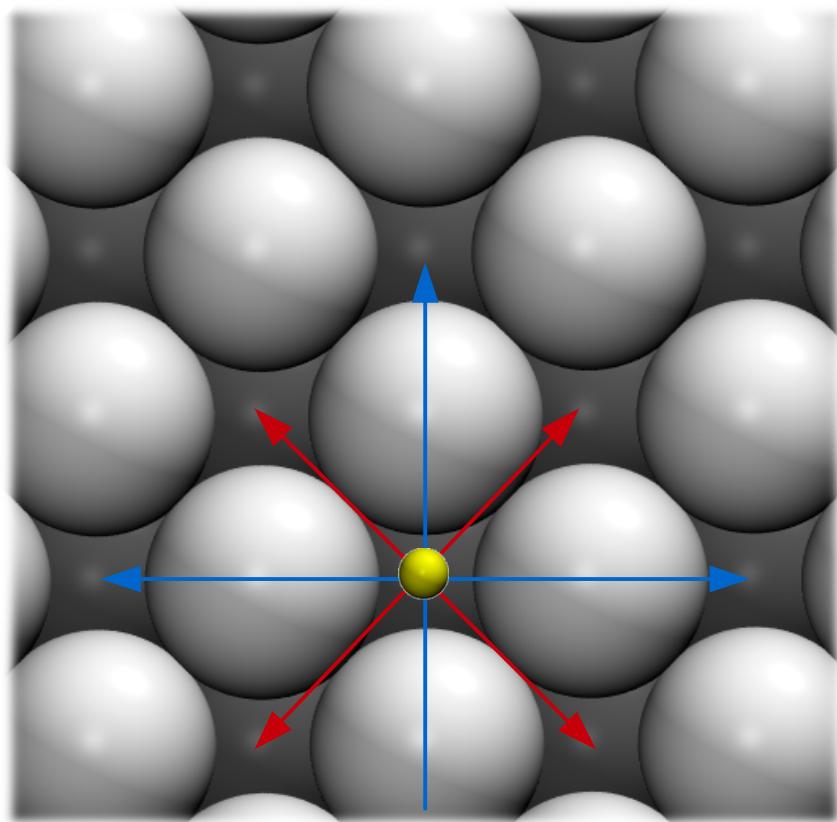
1) Armar listas de velocidades

2) Sortear $r_1 (0, k_{tot})$
(la probabilidad de un evento es proporcional a su k_i)



Partiendo de una **configuración inicial** de partículas, se arma una lista de velocidades, considerando todos los eventos infrecuentes posibles.

$$k_{tot} = \sum_{i=1}^N k_i \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



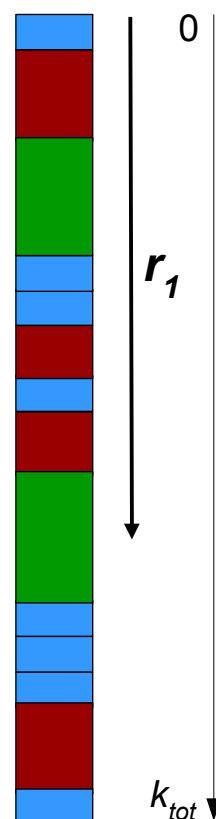
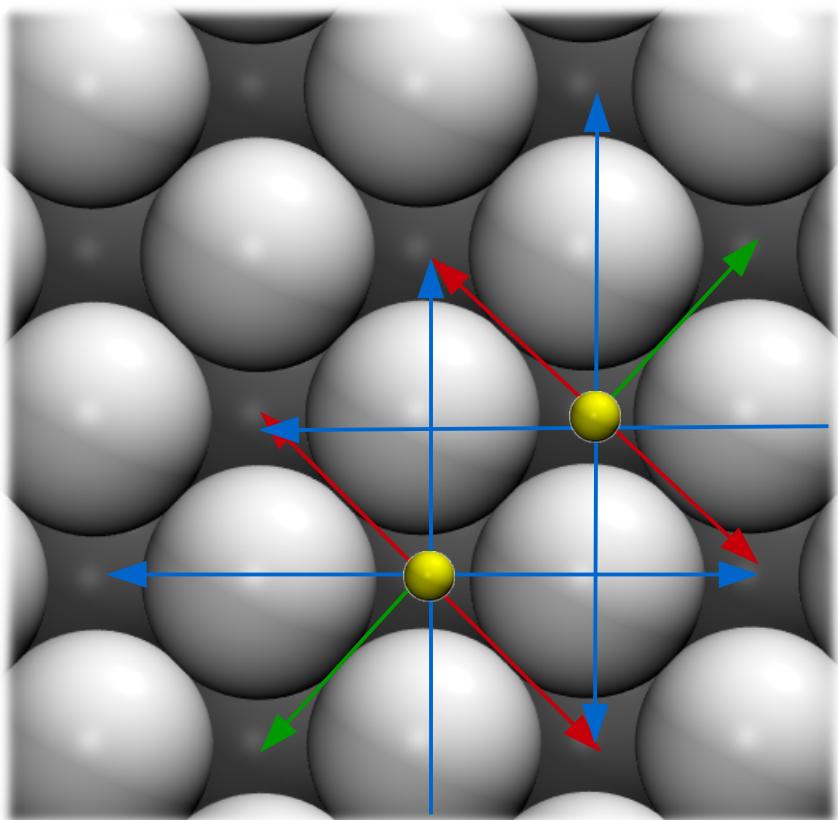
1) Armar listas de velocidades

2) Sortear $r_1 (0, k_{tot})$
(la probabilidad de un evento es proporcional a su k_i)



Partiendo de una **configuración inicial** de partículas, se arma una lista de velocidades, considerando todos los eventos infrecuentes posibles.

$$k_{tot} = \sum_{i=1}^N k_i \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



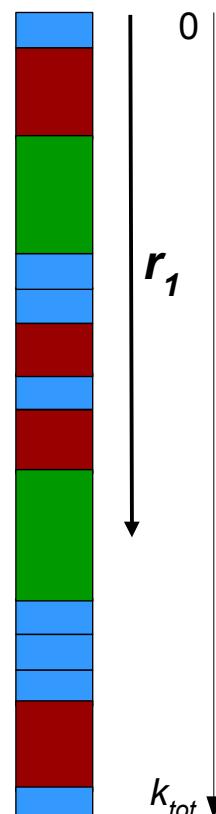
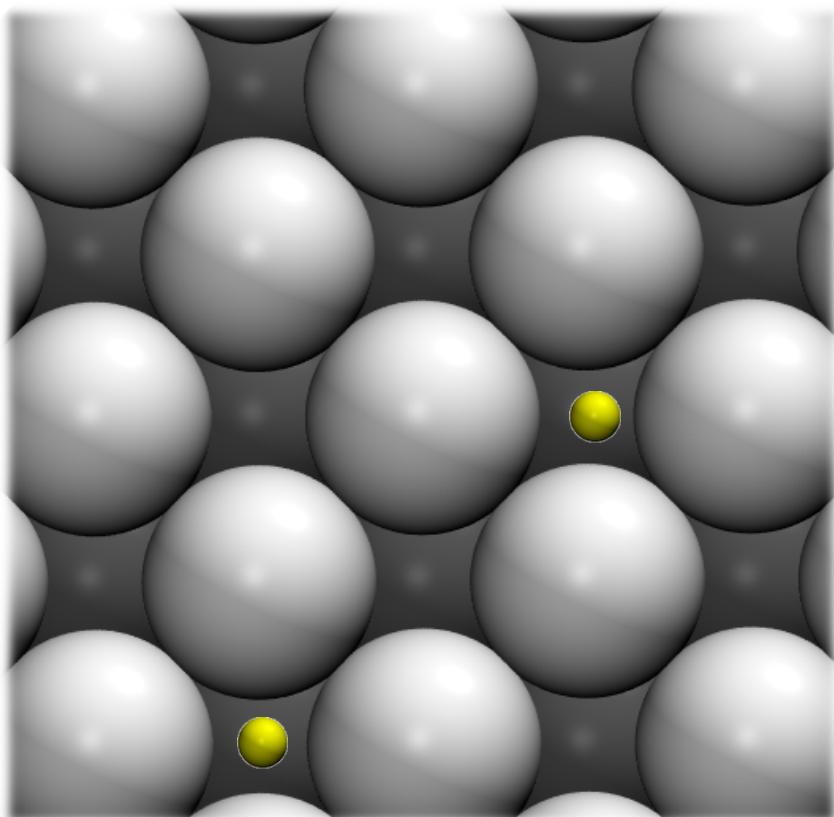
1) Armar listas de velocidades

2) Sortear r_1 ($0, k_{tot}$)
(la probabilidad de un evento es proporcional a su k_i)



Partiendo de una **configuración inicial** de partículas, se arma una lista de velocidades, considerando todos los eventos infrecuentes posibles.

$$k_{tot} = \sum_{i=1}^N k_i \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



1) Armar listas de velocidades

2) Sortear r_1 ($0, k_{tot}$)
(la probabilidad de un evento es proporcional a su k_i)



3) Actualizar posiciones atómicas

4) Avanzar en el tiempo.

???

¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

Los eventos no son determinísticos, es decir, no ocurren puntualmente cada un cierto tiempo.

Los eventos son probabilísticos.

Además, tienen una dada distribución de probabilidad. Existen infinitas distribuciones de probabilidad: gaussiana, lorentziana, exponencial, etc

Supongamos que la constante de velocidad del proceso es $k = 1/\mu\text{s}$.

Si asumimos una distribución gausiana de probabilidad, existe la misma probabilidad de que el evento ocurra a **0.9 μs** que a **1.1 μs** .

¿Qué distribución de probabilidad le corresponde a un evento de primer orden?

¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

A cada incremento de tiempo, el sistema tiene la misma probabilidad de escapar del mínimo local que en un incremento anterior. Esto lo convierte en un proceso de primer orden. La probabilidad de que el sistema no haya escapado del mínimo local está dado por

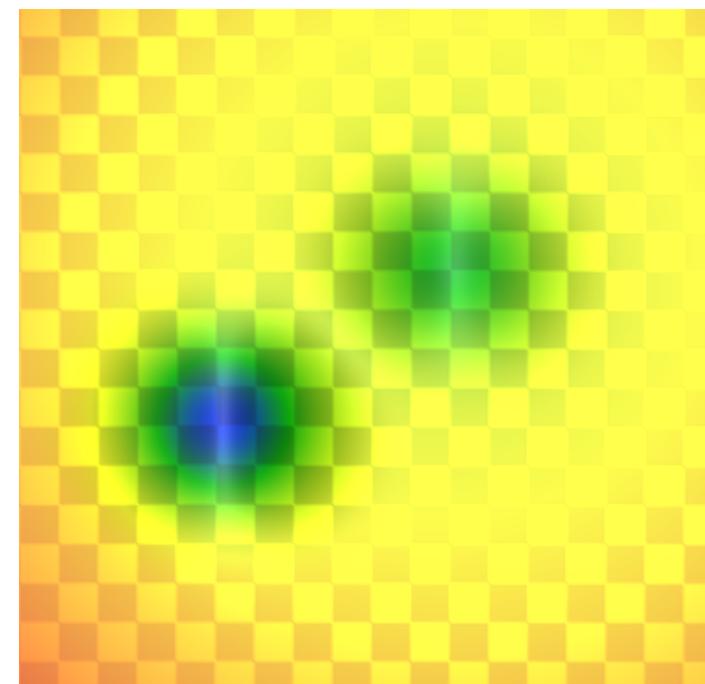
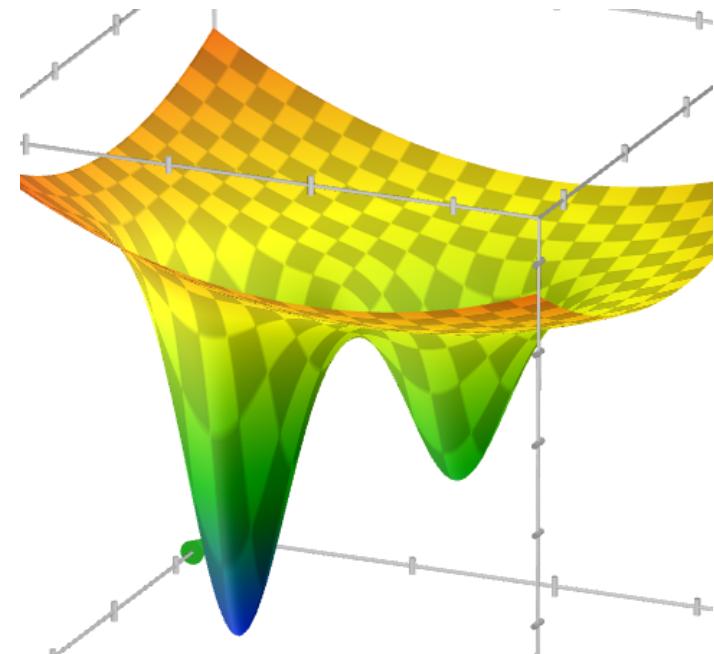
$$P_{in}(t) = \exp(-k_{tot} t)$$

La probabilidad de que haya escapado es entonces:

$$P_{out}(t) = 1 - \exp(-k_{tot} t)$$

Con ella podemos encontrar la **función de distribución de probabilidad** $p(t)$ del primer escape del mínimo local, ya que la integral de dicha función al tiempo t' es igual a $P_{out}(t')$.

$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$

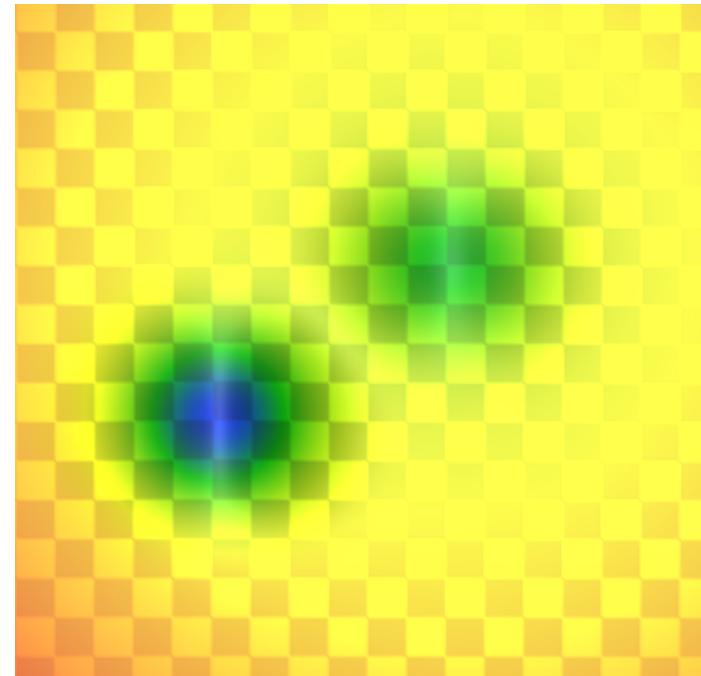
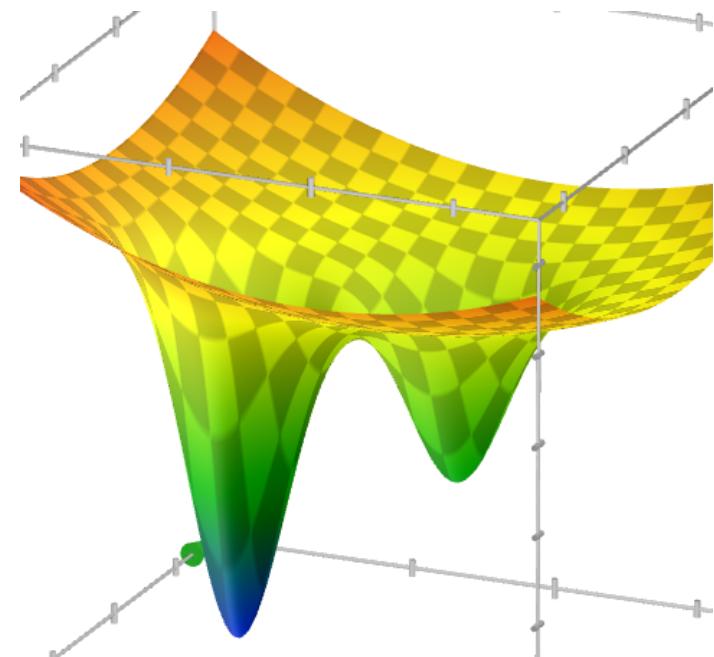


¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

¿Para qué me sirve?



¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

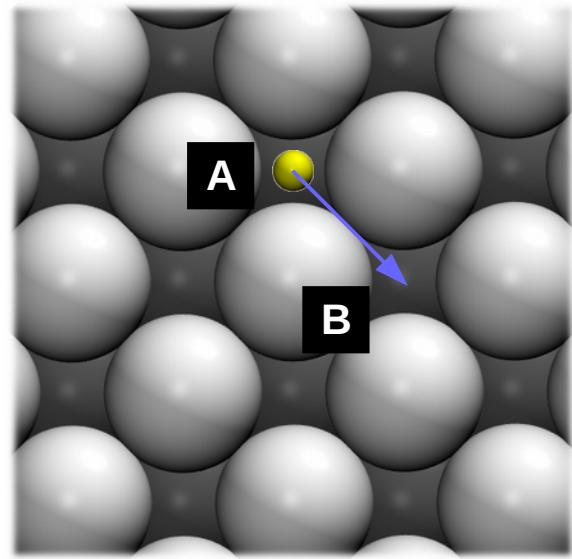
De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

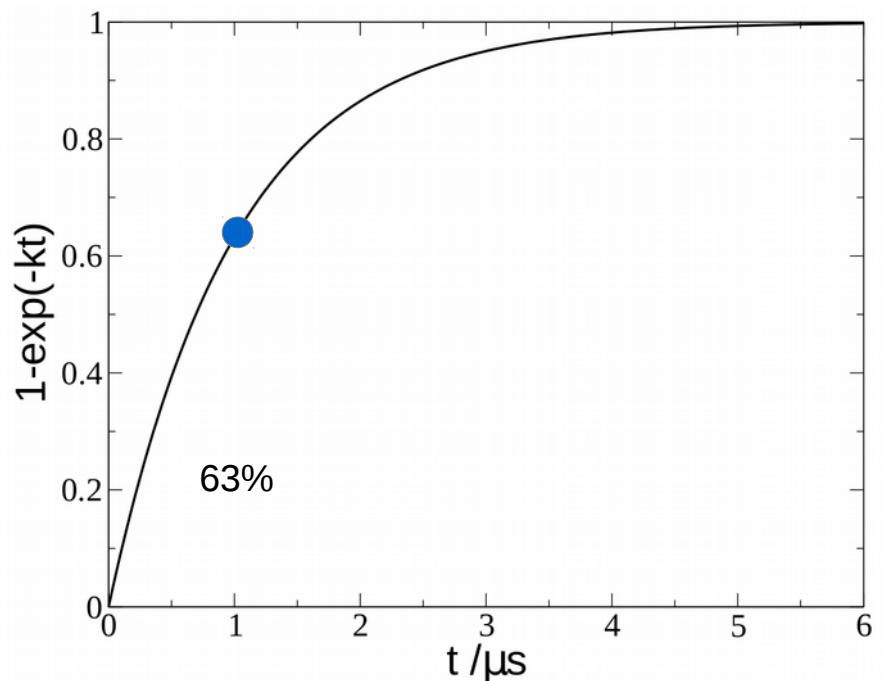
¿Para qué me sirve?

- Calcular la prob. del evento a un tiempo t'

$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$



Probabilidad de difusión A→B a un tiempo t
 $k = 1/\mu\text{s}$



¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

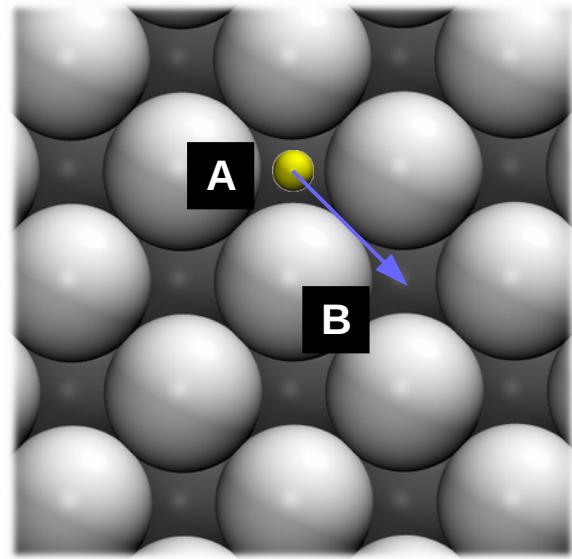
De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

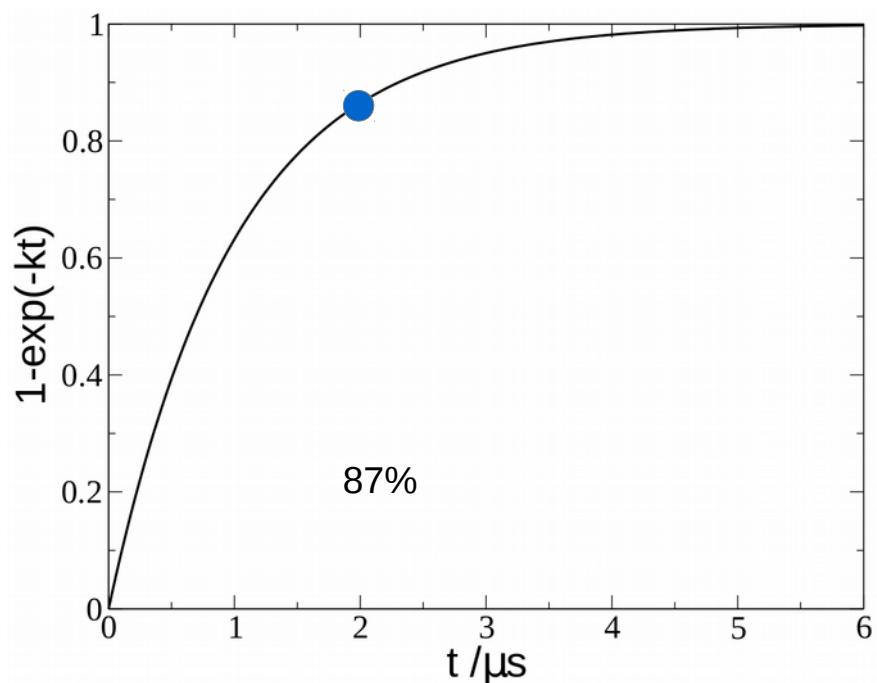
¿Para qué me sirve?

- Calcular la prob. del evento a un tiempo t'

$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$



Probabilidad de difusión A→B a un tiempo t
 $k = 1/\mu\text{s}$



¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

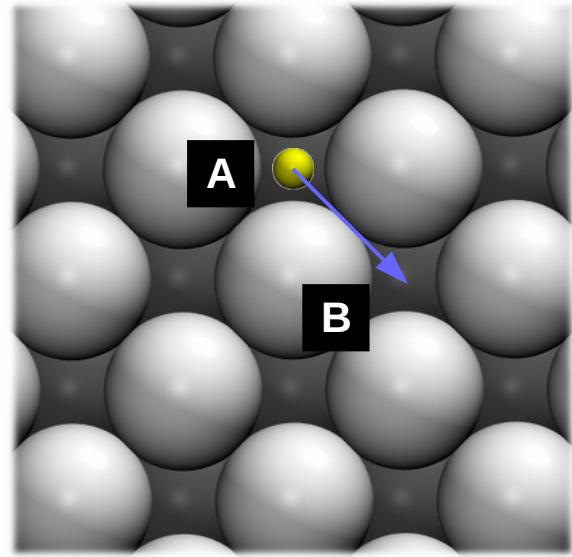
De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

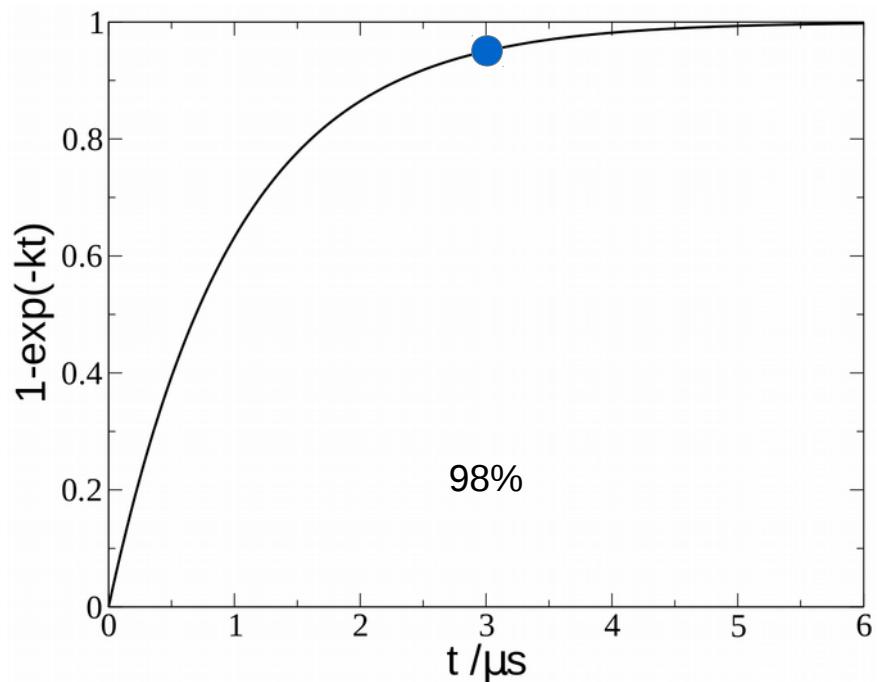
¿Para qué me sirve?

- Calcular la prob. del evento a un tiempo t'

$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$



Probabilidad de difusión A→B a un tiempo t
 $k = 1/\mu\text{s}$



¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

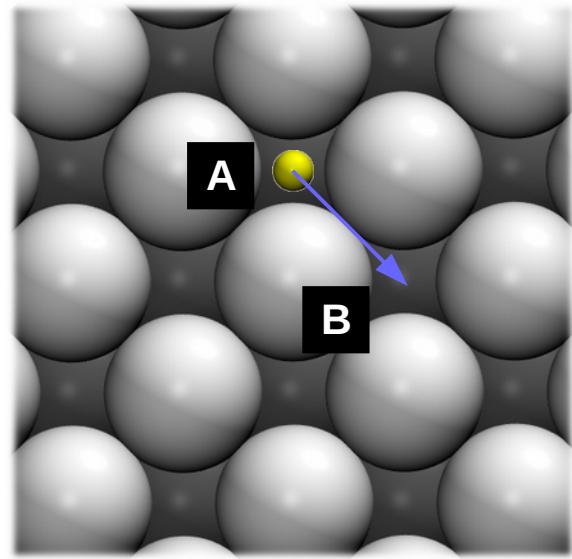
¿Para qué me sirve?

- Calcular la prob. del evento a un tiempo t'

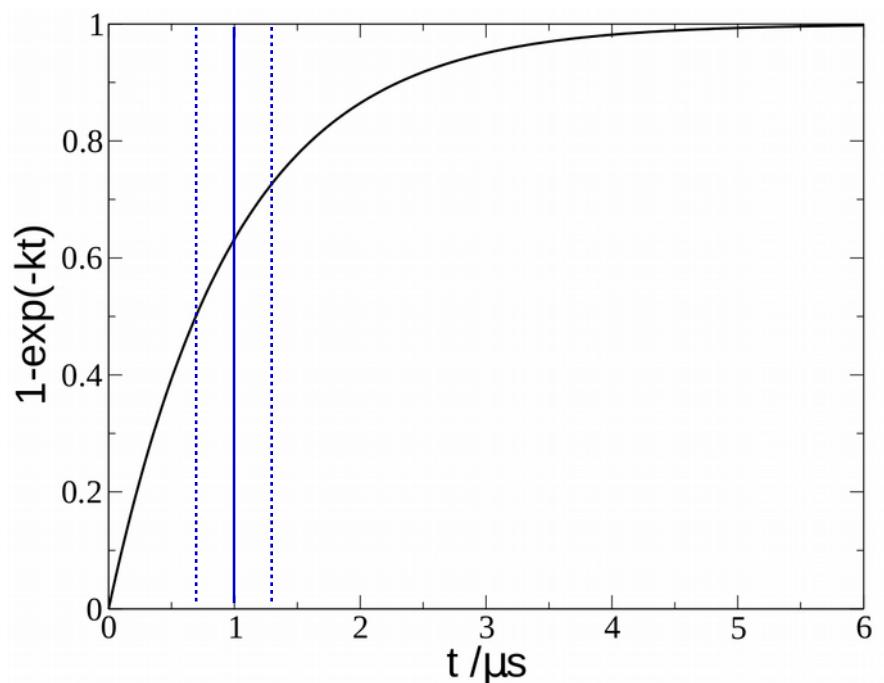
$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$

- Calcular el tiempo promedio del evento

$$\tau = \int_0^{\infty} t p(t) dt = \frac{1}{k_{tot}}$$



Probabilidad de difusión A→B a un tiempo t
 $k = 1/\mu\text{s}$



¿Qué tiempo le asignamos a un evento sorteado?

De esta forma nos queda que

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot} t)$$

¿Para qué me sirve?

- Calcular la prob. del evento a un tiempo t'

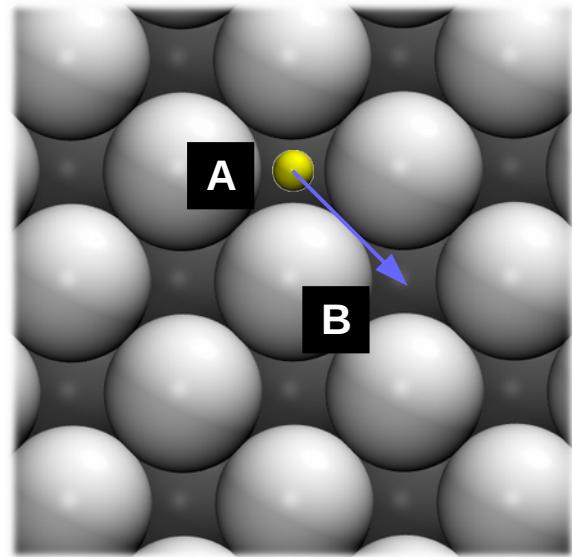
$$\int_0^{t'} p(t) dt = 1 - \exp(-k_{tot} t')$$

- Calcular el tiempo promedio del evento

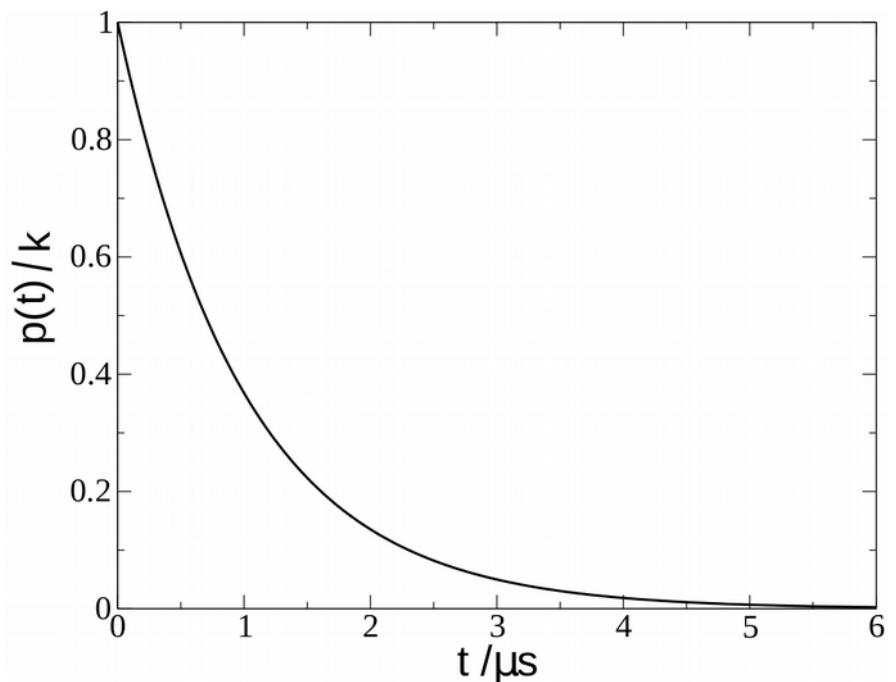
$$\tau = \int_0^{\infty} t p(t) dt = \frac{1}{k_{tot}}$$

- Asignar un tiempo al evento sorteado con una distribución exponencial

$$t = -\frac{\ln(r)}{k_{tot}}$$

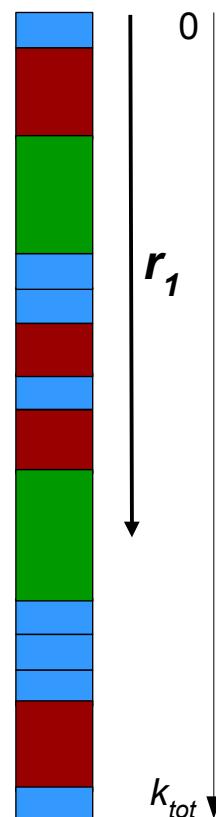
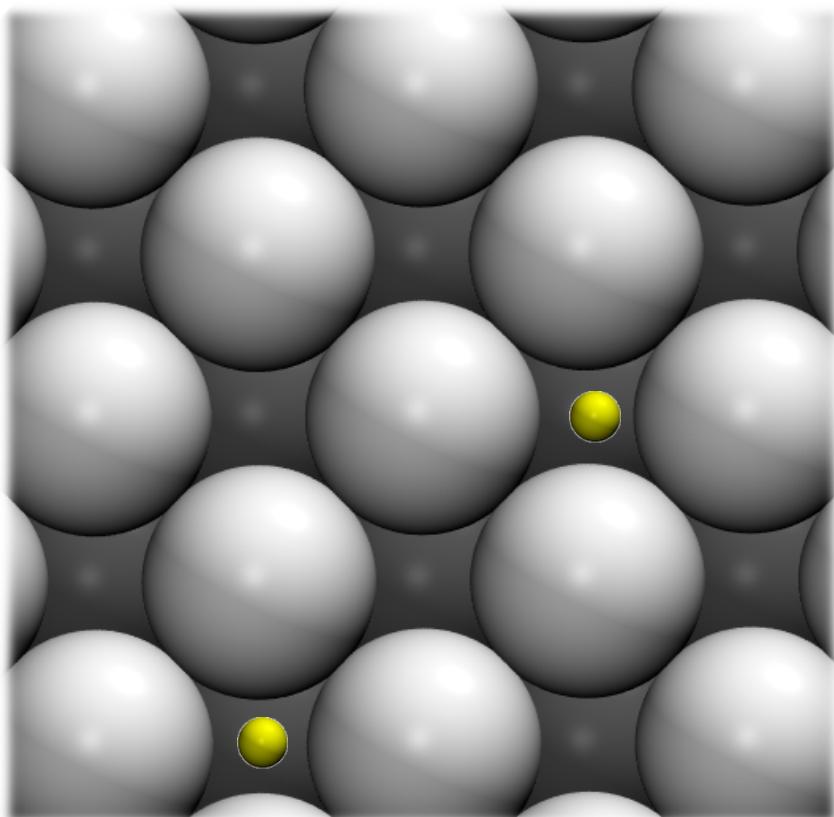


Probabilidad de difusión A→B a un tiempo t
 $k = 1/\mu s$



Partiendo de una **configuración inicial** de partículas, se arma una lista de velocidades, considerando todos los eventos infrecuentes posibles.

$$k_{tot} = \sum_{i=1}^N k_i \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$



- 1) Armar listas de velocidades

 - 2) Sortear r_1 ($0, k_{tot}$)
(la probabilidad de un evento es proporcional a su k_i)
- 
- 3) Actualizar posiciones atómicas

 - 4) Avanzar en el tiempo. Sortear r_2 ($0, 1$)
- $$t = -\frac{\ln(r)}{k}$$

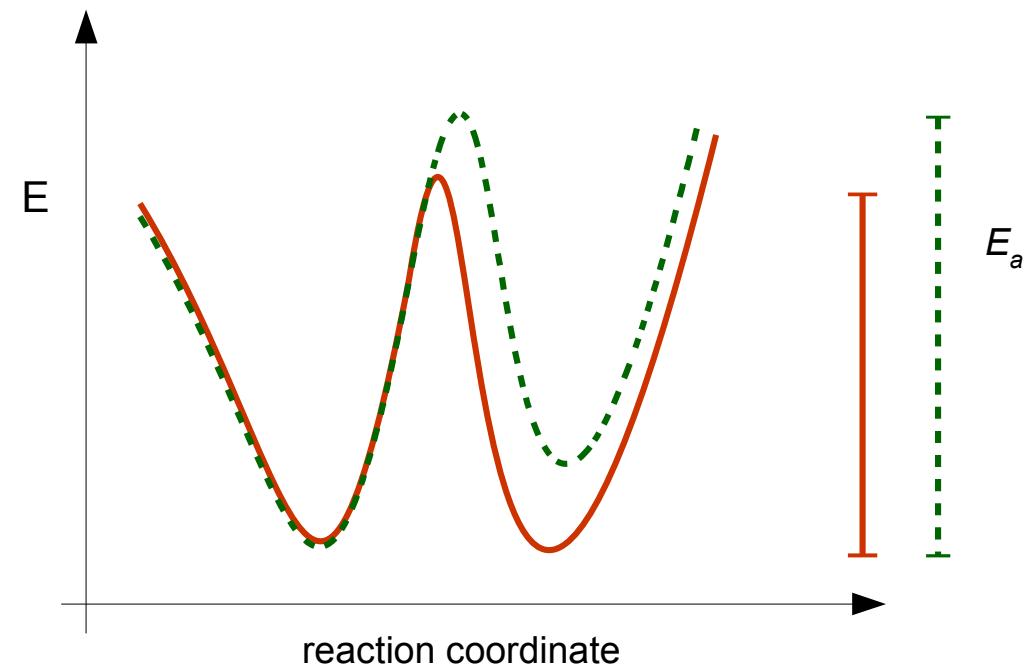
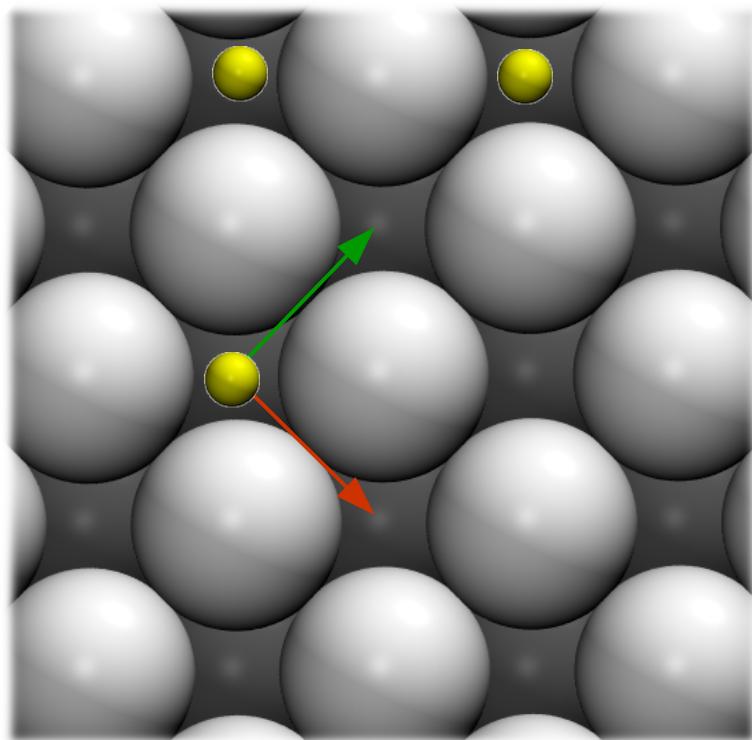
- 5) Comienzo de nuevo

Lista de velocidades

Evaluemos el caso de la difusión de partículas sobre una superficie de Ni(100).

Adsorbatos vecinos pueden interactuar favorable o desfavorablemente, disminuyendo o aumentando la energía del mínimo local respecto del adsorbato aislado.

Para armar la lista de velocidades, debemos considerar todos los casos de difusión posibles.

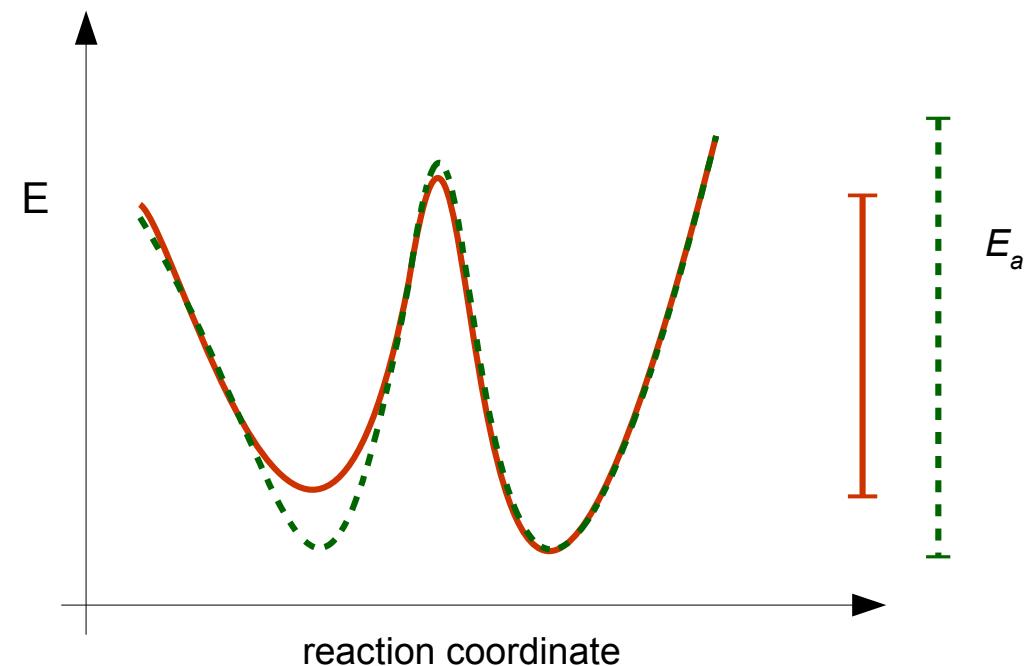
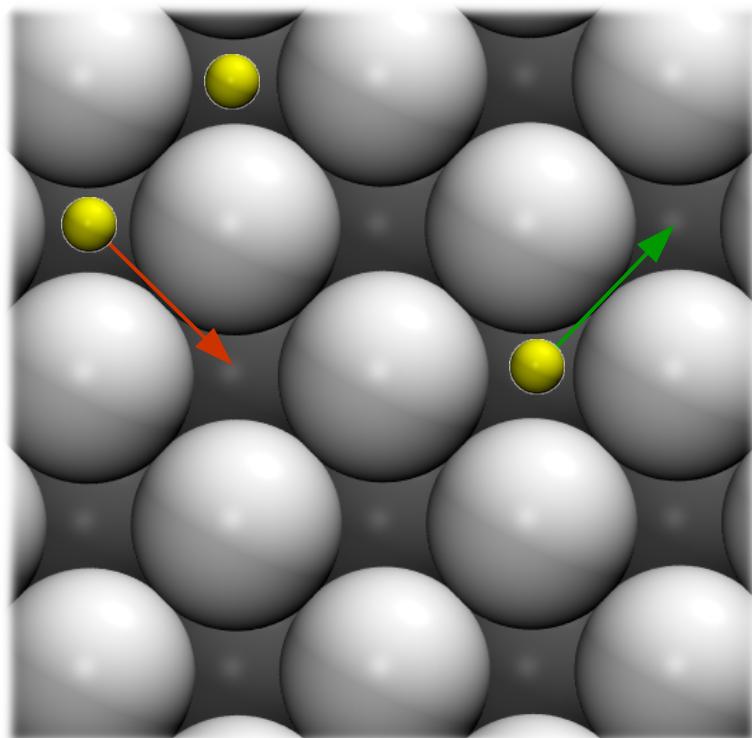


Lista de velocidades

Evaluemos el caso de la difusión de partículas sobre una superficie de Ni(100).

Adsorbatos vecinos pueden interactuar favorable o desfavorablemente, disminuyendo o aumentando la energía del mínimo local respecto del adsorbato aislado.

Para armar la lista de velocidades, debemos considerar todos los casos de difusión posibles.



Lista de velocidades

Realizaremos la siguiente aproximación:

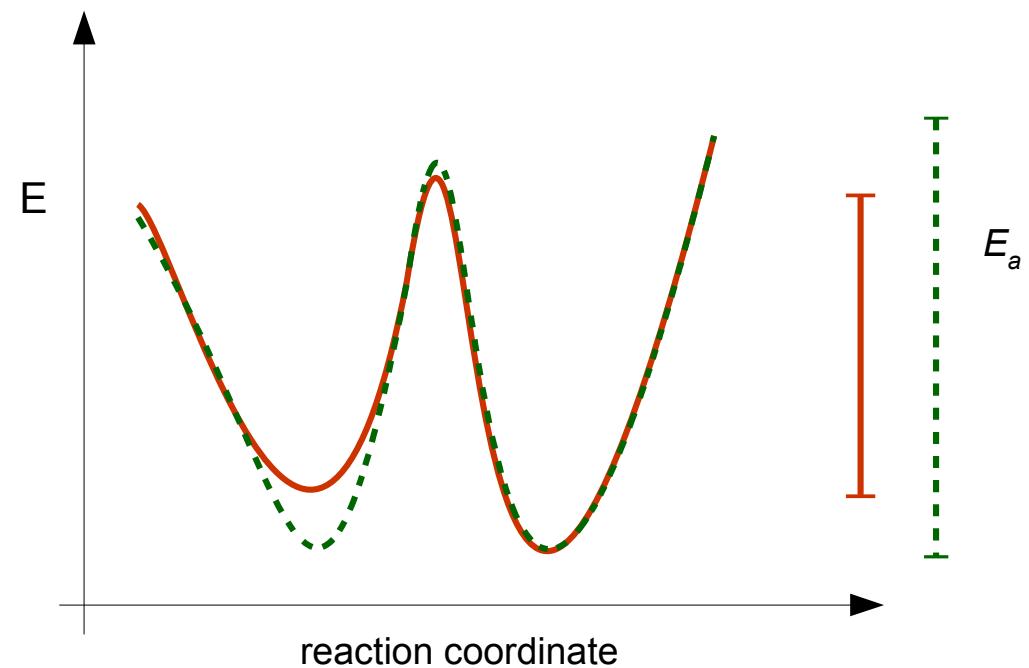
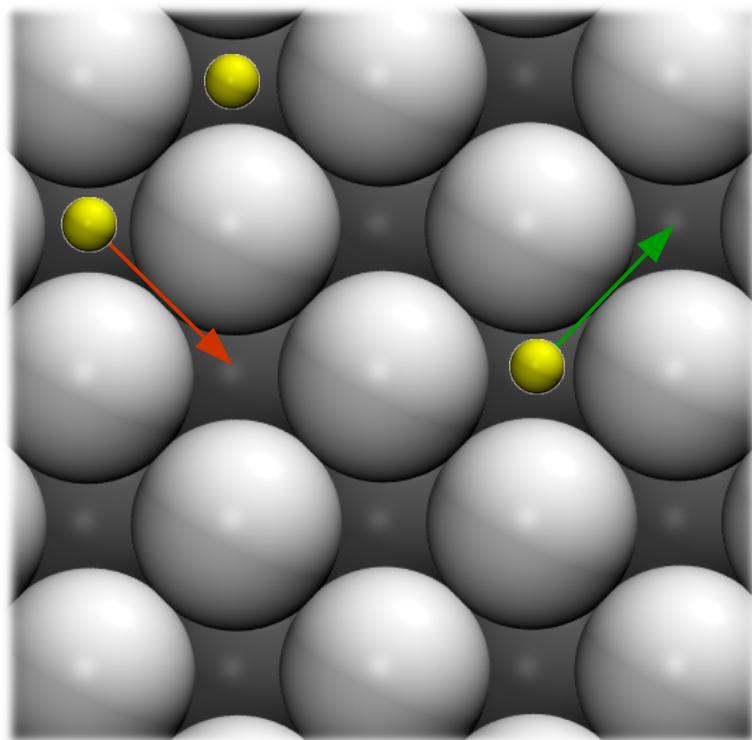
$$E_a = E_{a0} + E_{int}(N_j - N_i) \quad k_i = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$

donde:

E_{a0} es la energía de activación para la difusión de la partícula aislada

E_{int} es la energía de interacción entre adsorbatos vecinos

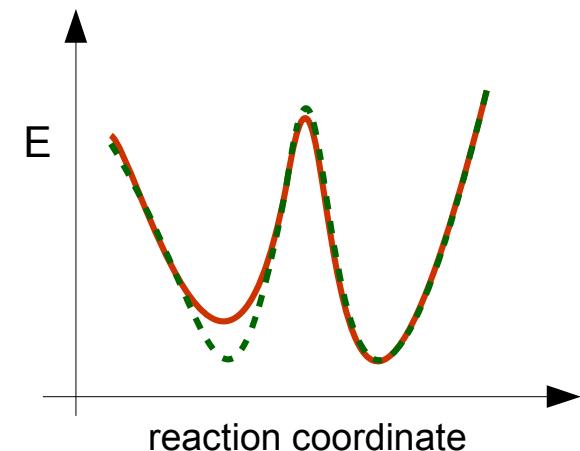
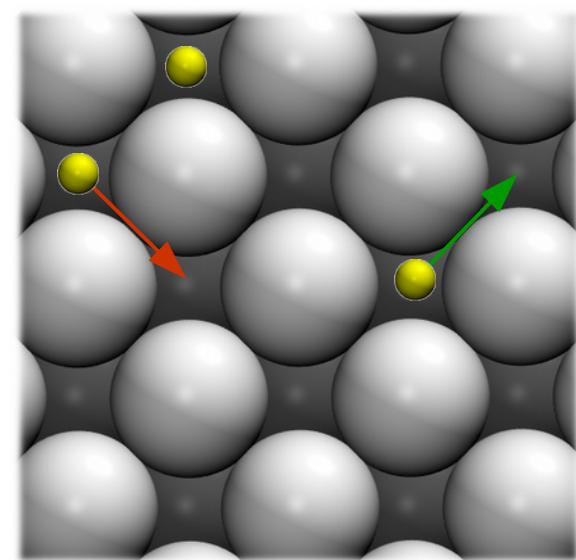
N_x es el número de primeros vecinos del estado x



Ejercicio

1. Abrir el script **1runKMC.sh** y asignarle un valor a la variable E_{int}
¿Qué implicancia tiene que la variable tome valores positivos o negativos?

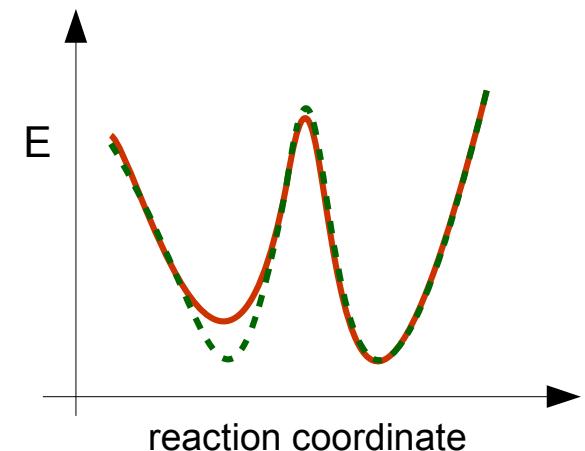
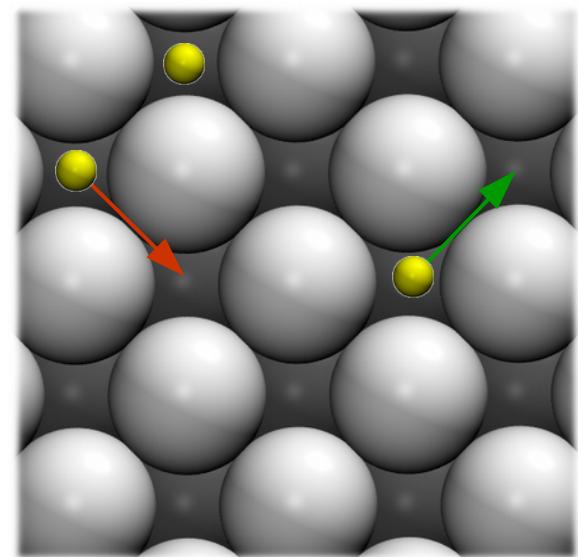
```
C=0.3          # Carbon coverage [Monolayers]
nx=32          # Ni(100) Surface Dimensions (nx x ny)
ny=32
Ea0=0.25       # Activ. E. for C diffusion [eV]
Eint=          # Interaction between C_ad neighbors.
               #  $3|E_{int}| < Ea$ 
Temp=200.       # [K]
hpic=100        # Take picture every hpic frames
nrun=200000     # KMC steps
idum=7318792
#
echo "$nx $ny $C"          > Tar
echo "$Ea0 $Eint"           >> Tar
echo "$nrun $hpic"           >> Tar
echo "$Temp $idum"           >> Tar
gfortran -o kmc kmc.f90
./kmc
```



Ejercicio

1. Abrir el script **1runKMC.sh** y asignarle un valor a la variable E_{int}
¿Qué implicancia tiene que la variable tome valores positivos o negativos?
2. Correr el script mediante: `./1runKMC.sh`
3. Visualizar en VMD: `vmd surf.xyz -f atoms.xyz`
4. Cambiar más variables en el script.

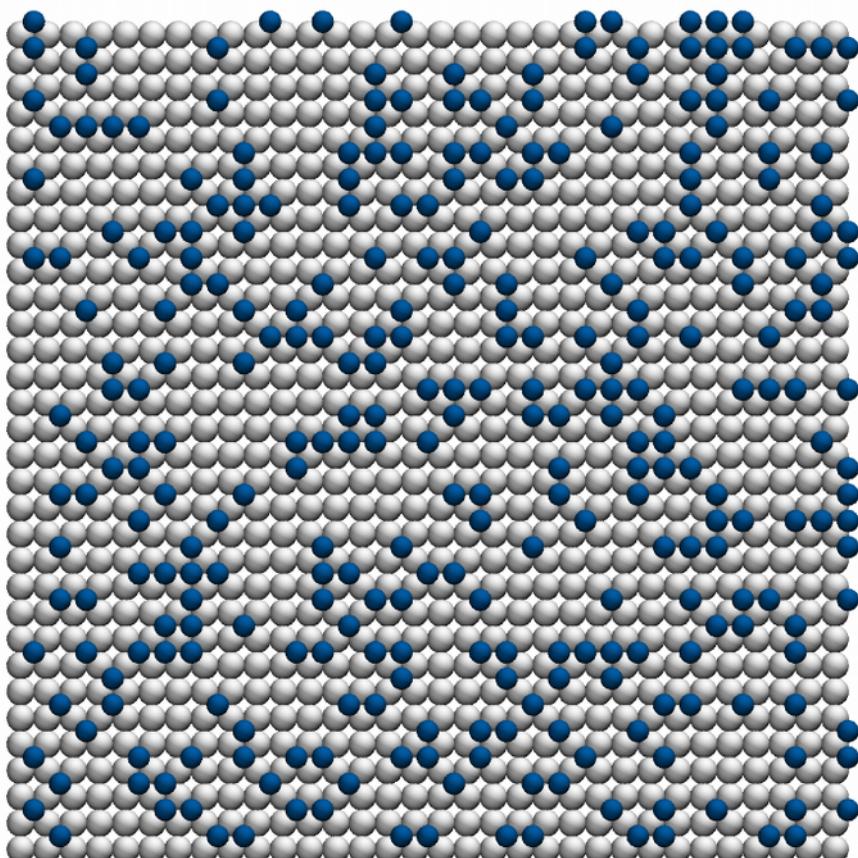
```
C=0.3          # Carbon coverage [Monolayers]
nx=32          # Ni(100) Surface Dimensions (nx x ny)
ny=32
Ea0=0.25       # Activ. E. for C diffusion [eV]
Eint=          # Interaction between C_ad neighbors.
# 3|Eint| < Ea
Temp=200.      # [K]
hpic=100        # Take picture every hpic frames
nrun=200000      # KMC steps
idum=7318792
#
echo "$nx $ny $C"          > Tar
echo "$Ea0 $Eint"           >> Tar
echo "$nrun $hpic"          >> Tar
echo "$Temp $idum"           >> Tar
gfortran -o kmc kmc.f90
./kmc
```



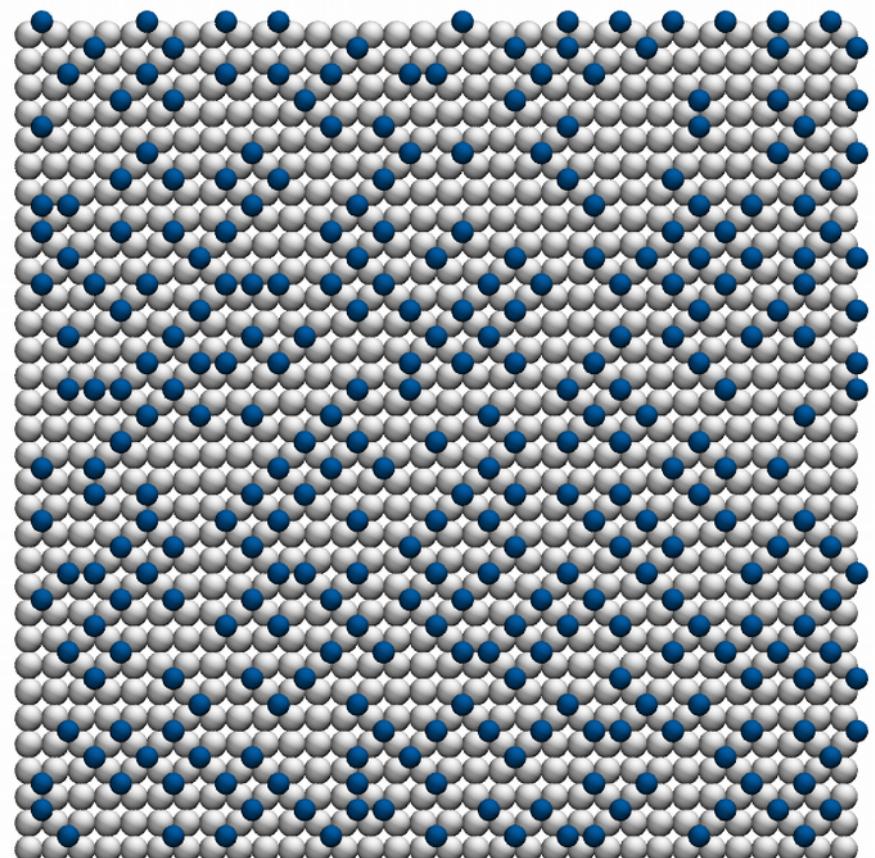
Ejercicio

$$E_{int} > 0$$

Configuración inicial



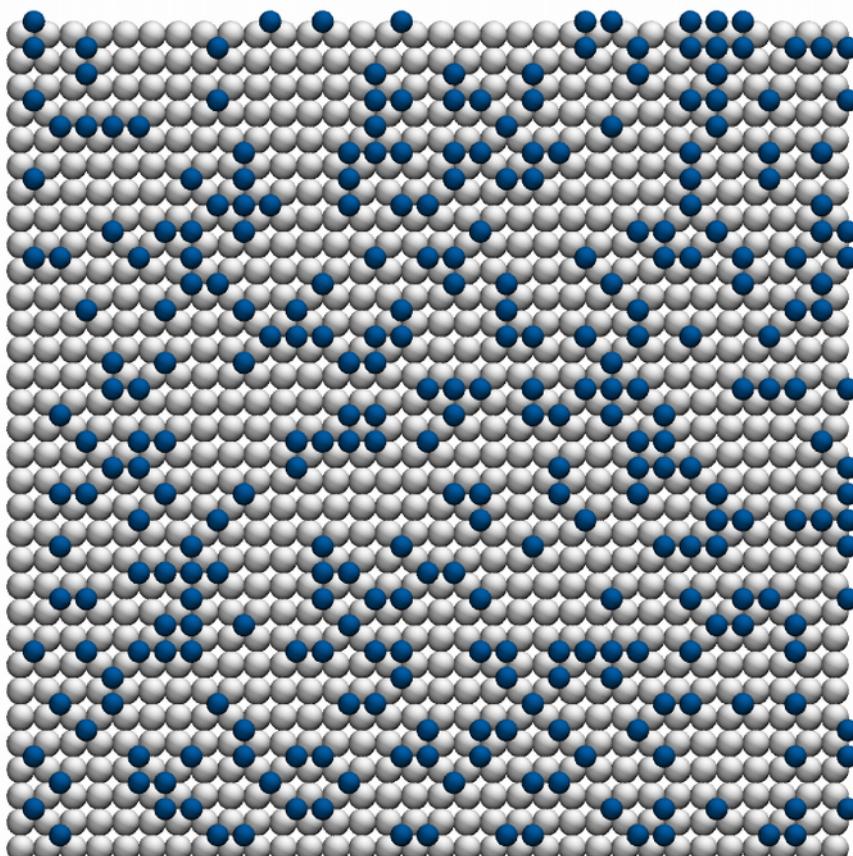
Configuración final



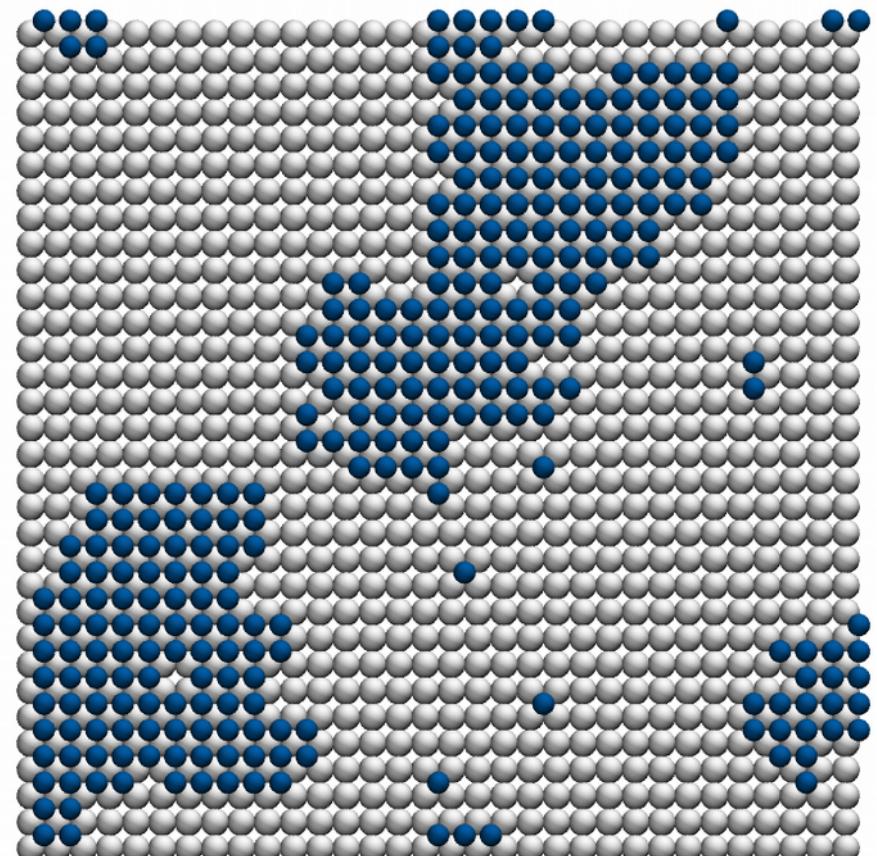
Ejercicio

$$E_{int} < 0$$

Configuración inicial



Configuración final



Todos los eventos infrecuentes deben conocerse. Sin embargo, pueden existir caminos de reacción que no consideramos.

Muchas veces, la naturaleza es más ingeniosa.

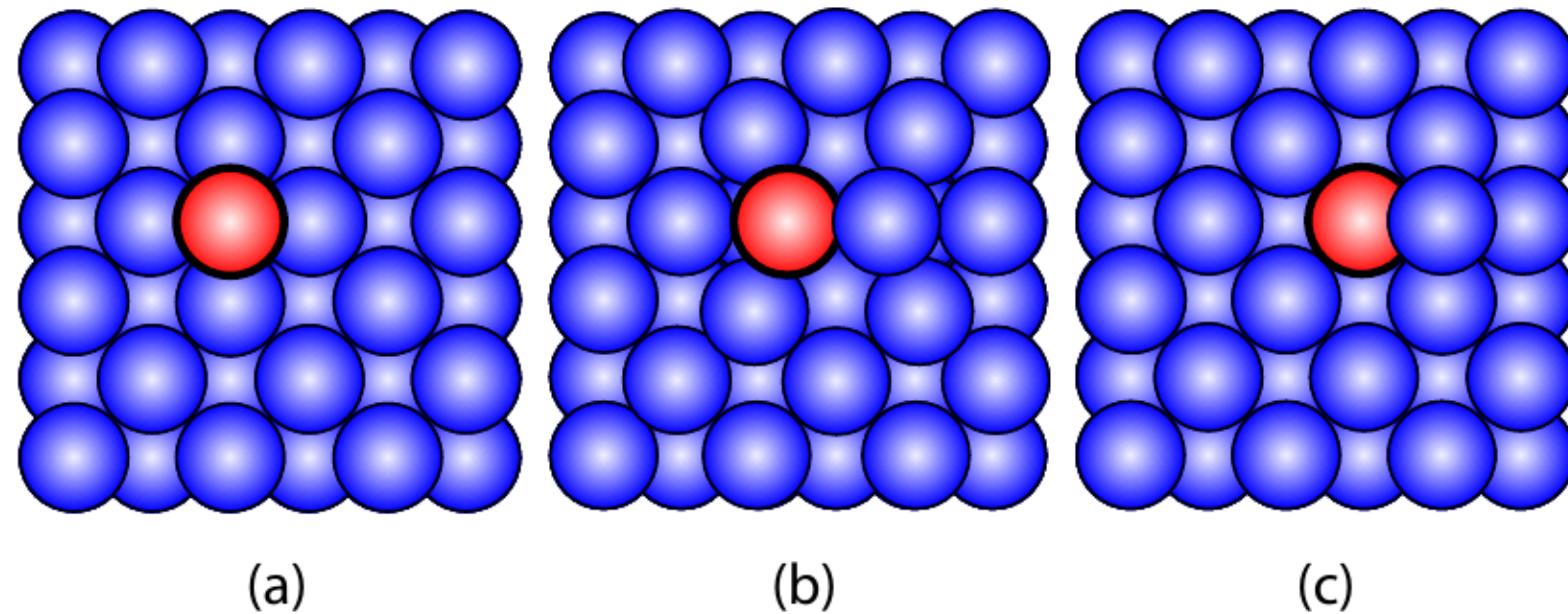
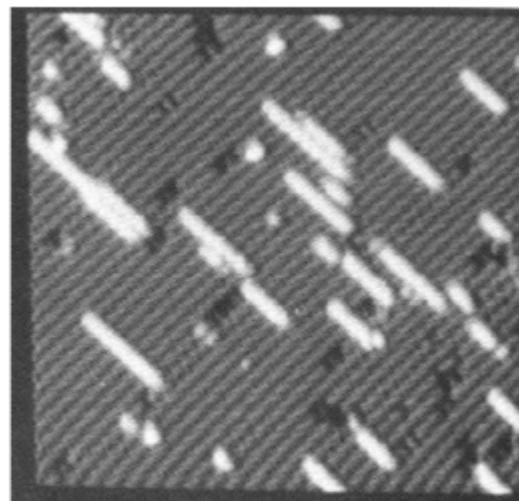
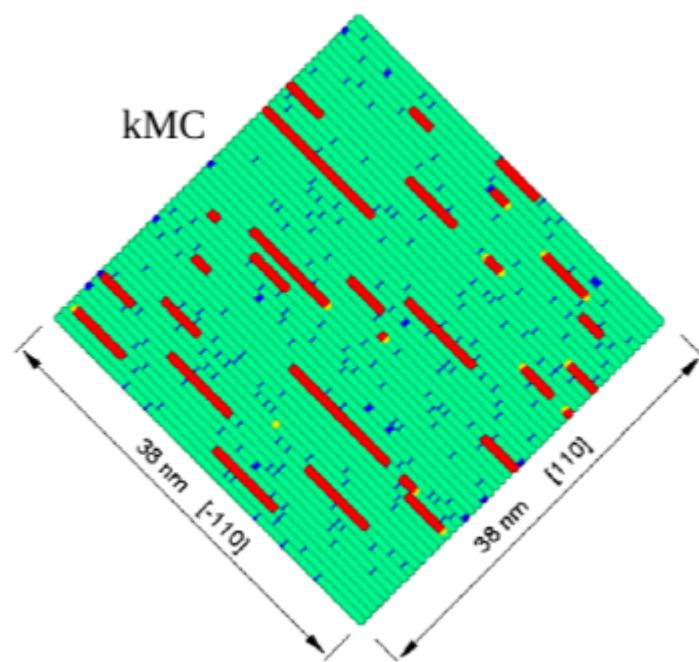


Fig. 6. Exchange mechanism for adatom on fcc(100) surface. (a) initial state; (b) saddle point; (c) final state. This mechanism, unknown until 1990 [52], is the dominant diffusion pathway for some fcc metals, including Al, Pt, and Ir.

Ejemplos

Diffusion of Ge adatoms on a reconstructed Si(001) substrate

Surface structures after deposition of 0.07 ML of Ge on a Si(001) substrate at 400 K with a deposition rate of 0.1 ML/min



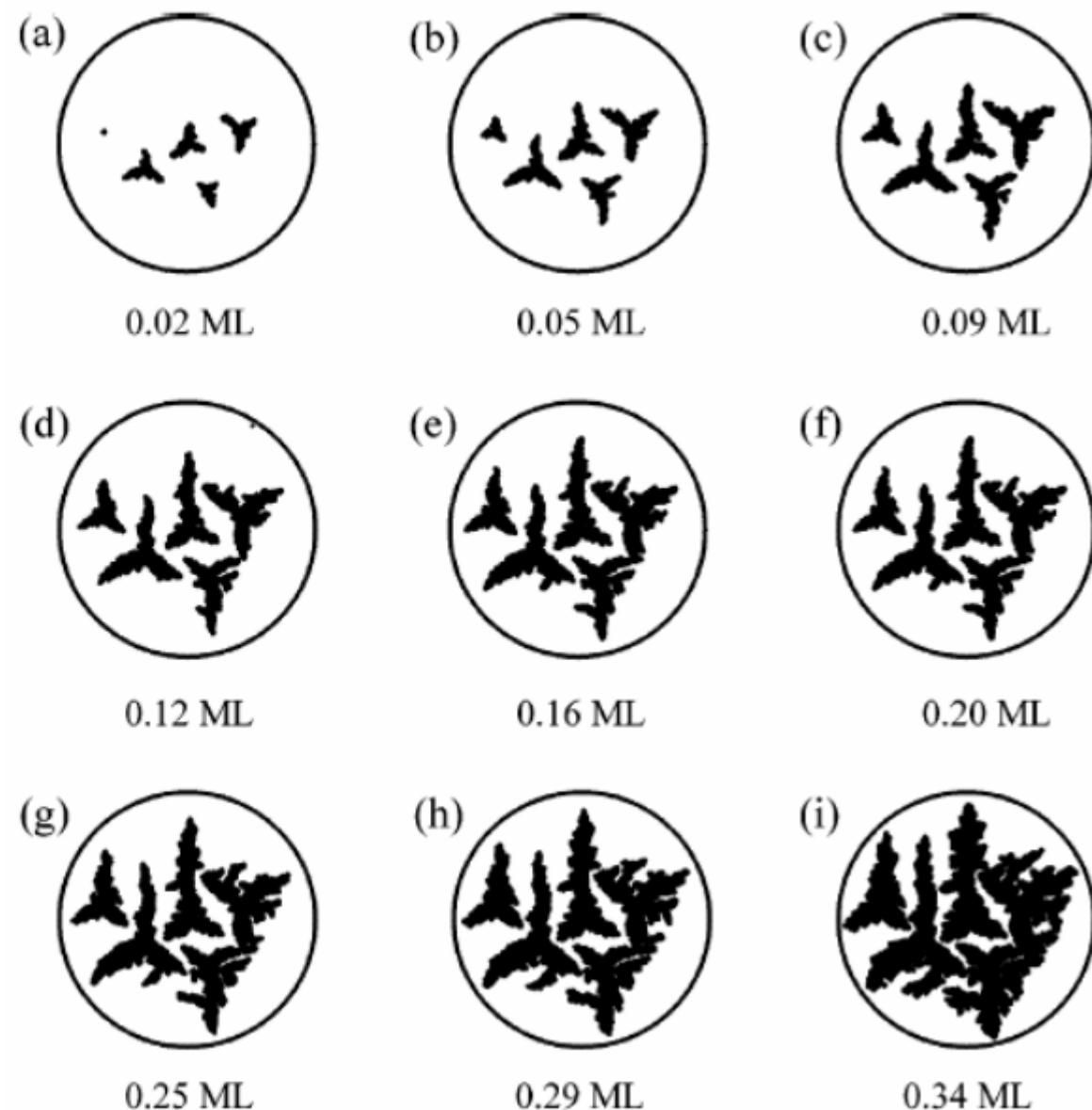
STM, Mo et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991)

Ejemplos

C_{60} dendritic growth on graphene



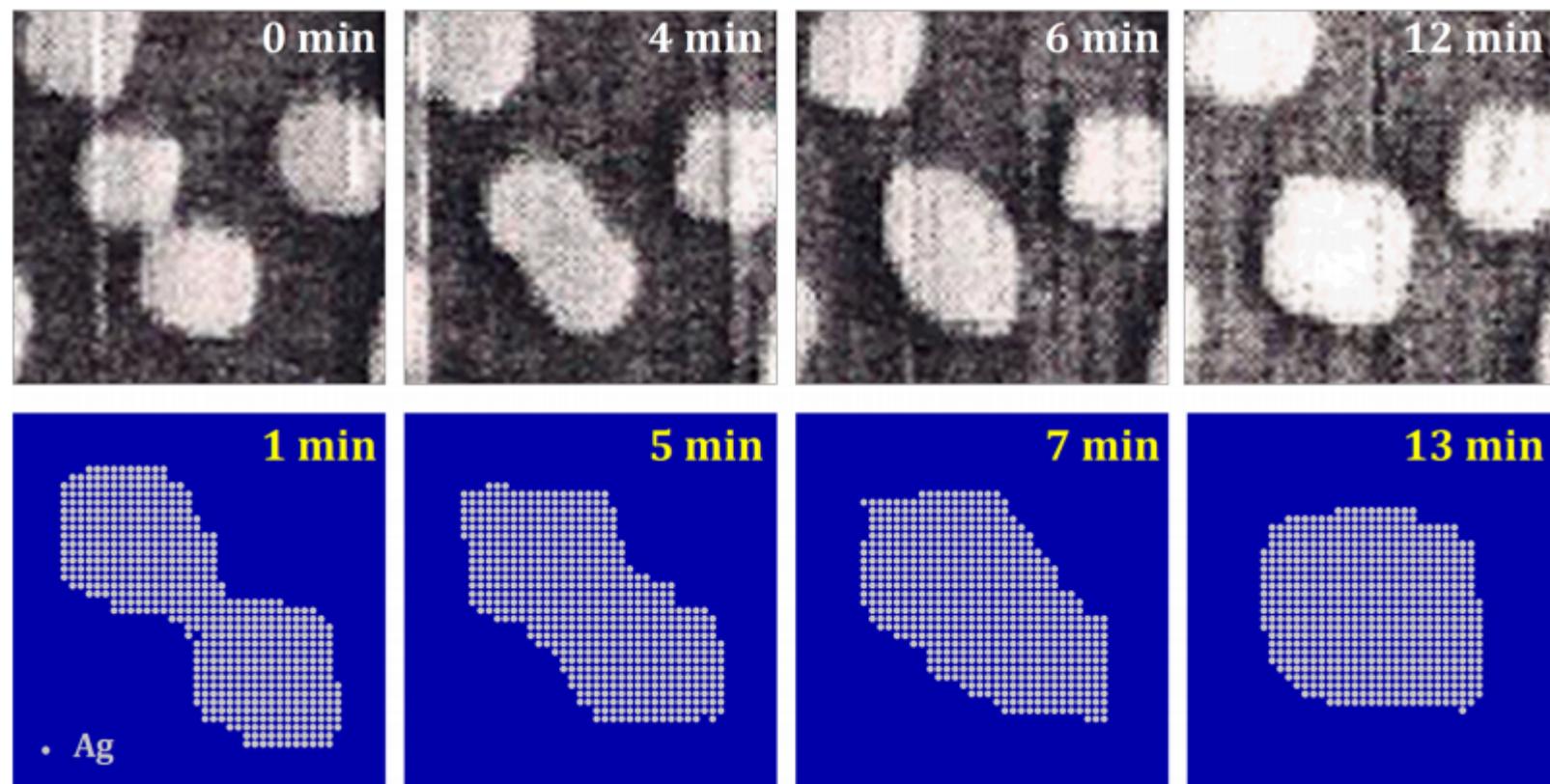
STM images of C_{60} film
growing on graphite



Ejemplos

Self-Assembly and Sintering of Bimetallic Epitaxial Nanoclusters

KMC captures structure evolution for two-dimensional Au-Ag nanoclusters on Ag(100).

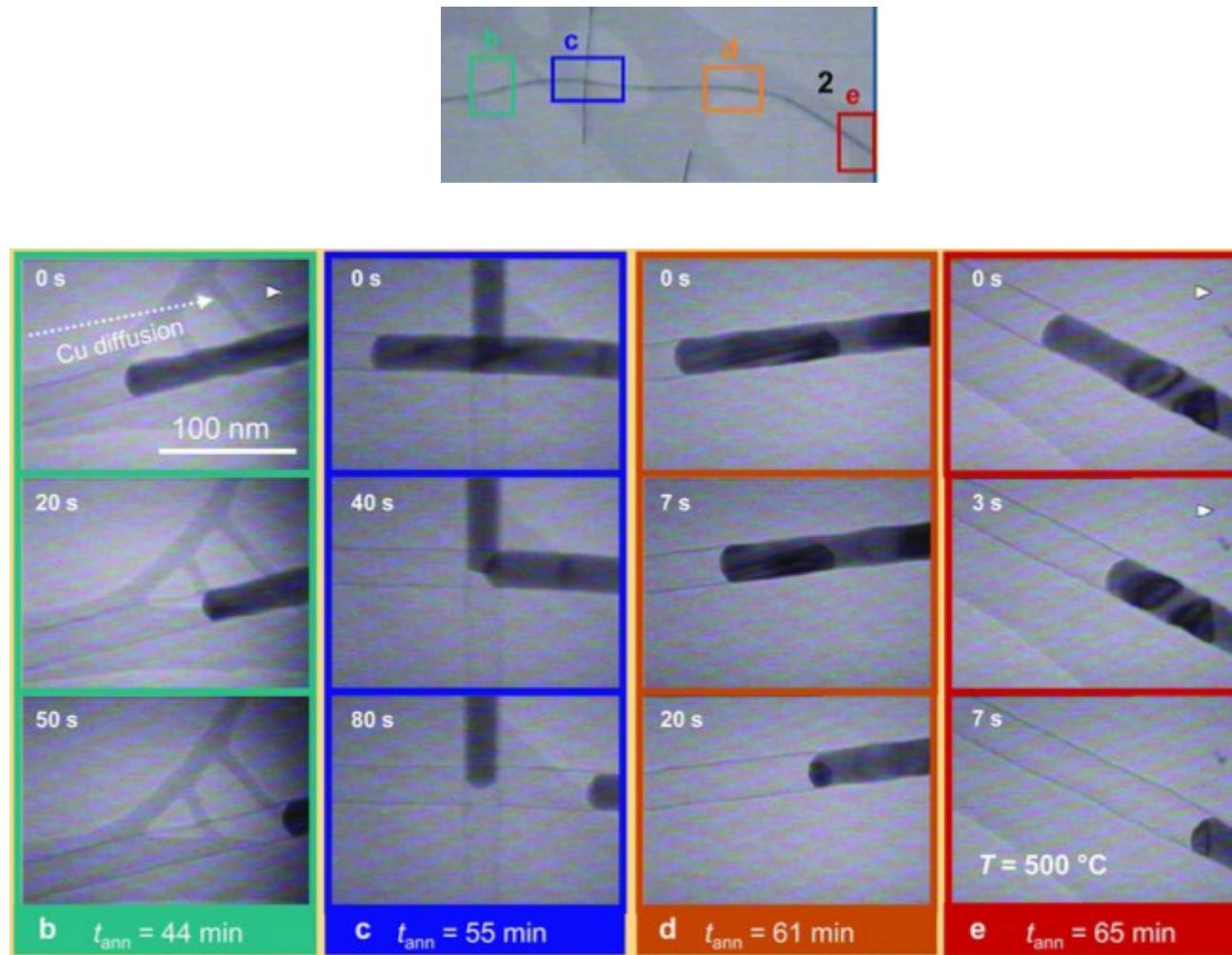


Ejemplos

Pipetting Nanowires

The solid content of the carbon tube is evacuated towards the open end, transforming each nanowire into Cu particle.

KMC simulations propose that this is driven by surface diffusion of Cu atoms along the wire/tube interface.



Pipetting Nanowires

The solid content of the carbon tube is evacuated towards the open end, transforming each nanowire into Cu particle.

KMC simulations propose that this is driven by surface diffusion of Cu atoms along the wire/tube interface.



0000e5 MCS