

Atomiklusterin tasapainomuodon Monte Carlo -simulointi

Jarmo Lähdevaara

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Fysiikan laitos

13.5.2007

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Pro gradu -tutkielma

TIIVISTELMÄ

Tekijä	<i>Jarmo Lähdevaara</i>
Aihe	Atomiklusterin tasapainomuodon Monte Carlo -simulointi
Vuosi	2007
Kieli	suomi
Sivumäärä	67 + 5 liitettä
Ohjaajat	Professori <i>Hannu Häkkinen</i> Akatemiatutkija <i>Karoliina Honkala</i>

Atomiklustereiden tasapainomuotoja ja adatomien sisältävien konfiguraatioiden esiintymistodennäköisyyksiä simuloitiin pinta-atomisiirroilla toteutetun Monte Carlo -menetelmän avulla. Simulointitoteutuksen ominaisuuksia tutkittiin ensin useilla testiajoilla, jonka jälkeen varsinaiset laajan lämpötilaskaalan kattavat simulointisarjat n. 1000 atomin alumiiniklustereille suoritettiin sekä vapaassa avaruudessa että tukipinnan päällä. Alumiiniatomien välisiä vuorovaikutuksia mallinnettiin lähinaapurirajoitteisella EAM-potentiaalimallilla.

Simulointitoteutuksella suoritettujen testiajojen tulokset viittivät tulosten riippuvuudesta käytetystä siirtopainotuksesta, jota tarvittiin parantamaan yritettyjen Monte Carlo -siirtojen hyväksymisprosenttia. Lisäksi testeissä simulointimenetelmän havaittiin tuottavan tasajakautunutta dataa vain hyvin korkeissa lämpötiloissa.

Viralliset simuloinnit pudoteltiin jump-walk -menetelmän avulla korkeista lämpötiloista aina 300 K asti, jotta todellinen matalan lämpötilan tasapainomuoto saatiin selville. Simuloinnin tuloksina saaduissa energiakeskiarvoissa havaittiin muutamia transitiokohtia, joista sulamislämpötilan alapuolella esiintyvän muutoksen todettiin liittyvän klusterin rakenteessa tapahtuvaan sulamisprosessiin.

Suoritettujen simulointien perusteella pinta-atomisiirroilla toteutettu Monte Carlo soveltuu hyvin atomiklustereiden tasapainorakenteiden mallintamiseen sulamislämpötilan alapuolella.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

Department of Physics

Master's Thesis

ABSTRACT

Author	<i>Jarmo Lähdevaara</i>
Topic	Equilibrium structure Monte Carlo simulations of atom clusters
Year	2007
Language	Finnish
Page count	67 + 5 appendices
Supervisors	Professor <i>Hannu Häkkinen</i> Researcher <i>Karoliina Honkala</i>

The properties of a newly developed Monte Carlo realization based on surface atom trial moves were examined. This study was aimed to probe the functionality of the realization by actual simulations. The theoretical framework is introduced only as much as is needed.

After appropriate amount of testing, the ‘surface atom realization’ of the standard Metropolis based Monte Carlo method was applied to find the most probable equilibrium structures of aluminium clusters in free space and on top of a supporting surface structure. The simulated clusters consisted of approximately 1000 atoms.

An *ab initio* –fitted nearest neighbour Embedded Atom Model was used to depict the atomic interactions and an additional adhesion parameter was included for simulations on top of a support. To cover a wide range of temperatures, simulated annealing was imitated by means of a jump-walking method.

Although the optimal structures of the examined clusters in low temperatures were found, the results for averaged energy values showed some mismatch between simulations with different trial move weighting. Therefore, despite the indication of premelting-related structural transition in energy averages, the statistical data obtained from this Monte Carlo realization is not valid for further analysis of true physical phenomena.

ALKUSANAT

Työ suoritettiin Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen alaisuudessa kevätlukukaudella 2007. Kiitokset työn ohjaajille akatemiatutkija Karoliina Honkalalle ja professori Hannu Häkkiselle mielenkiintoisesta tehtävänannosta, jutustelupalaverista ja tietokoneressurssien järjestämisestä.

Äänekoskella 13.5.2007



Jarmo Lähdevaara

KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET

<i>merkintä</i>	<i>suure</i>	<i>SI-yksikkö / arvo</i>
U	potentiaalienergia	$J = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ *
E_{AD}	adheesioenergia	$J = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ *
$\langle E \rangle$	energiakeskiarvo	$J = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ *
k_B	Boltzmannin vakio	$8.617\cdot 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$ *
T	lämpötila	K
T_J	J -walker lämpötila	K
β	Boltzmann-kerroin: $(k_B\cdot T)^{-1}$	$J = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ *
a	hilavakio	m ($10^{-10} \text{ m} = \text{Å}$)
R_0	tasapainoetäisyys	m
ρ	varaustiheys	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$
Z	partitiofunktio	-
Z	lähinaapurilukumäärä	-
Z_A	atomien lähinaapuri-lkm	-
Z_V	vakanssien lähinaapuri-lkm	-
N	atomien kokonaislukumäärä	-
N_A	pinta-atomien lukumäärä	-
N_V	pintavakanssien lukumäärä	-
P_n	tilan n todennäköisyys	-
P_{acc}	hyväksymistodennäköisyys	-
σ_x^2	muuttujan x varianssi	-
σ_x	muuttujan x keskihajonta	-
C	atomikonfiguraatio	-
γ	pintaenergia	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

* konversiokerroin: $1 \text{ eV} = 1.6022\cdot 10^{-19} \text{ J}$

MD = Molekyylidynamiikka, Molecular Dynamics.

MC = Monte Carlo

MT = Mersenne Twister -satunnaislukugeneraattori

DB = Detailed Balance, Monte Carlon yleinen tasapainoehto

EAM = Embedded Atom Model

FCC = Face Centered Cubic -hilarakenne

BCC = Body Centered Cubic -hilarakenne

TIIVISTELMÄ	I
ABSTRACT	II
ALKUSANAT	III
KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET	IV

SISÄLLYS:

1 JOHDANTO	1
2 ATOMIEN VUOROVAIKUTUSMALLI	4
2.1 Empiiriset potentiaalimallit	4
2.2 EAM-potentiaali	5
2.3 Tukipintarakenteen vaikutus	6
3 SIMULOINTIMENETELMÄT	8
3.1 Monte Carlon perusformalismi	8
3.2 Siirtojen biasointi ja painotus Monte Carlossa	11
3.3 Monte Carlo ja lämpötila	12
3.4 Monte Carlo ja satunnaisluvut	14
3.5 Statististen keskiarvosuureiden virhe	14
3.6 Pinta-atomisiirroilla toteutettu Monte Carlo	16
3.6.1 Menetelmän kuvaus	16
3.6.2 Pinta-atomisiirrokset käytännön simuloinnissa	18
3.6.3 Pinta-atomisiirroilla toteutetun MC:n tasapainostatistiikka	21
3.6.4 Pinta-atomisiirtototeutuksen perusongelma	23

4	SIMULOINTIMENETELMÄN TESTAAMINEN	24
4.1	Perusasetukset.....	24
4.2	Siirtojen väliset energiamuutokset.....	26
4.3	Vaikutukset siirtojen rajaamisesta	30
4.4	Atomilukumäärän vaikutukset.....	35
4.5	Simulointiajojen pituus.....	36
4.6	<i>J</i> -walking -jakaumat	37
4.7	Yleisiä huomioita.....	39
5	TULOKSET	42
5.1	Vapaa alumiiniklusteri.....	42
5.1.1	Simulointi 1157 atomin klusterilla.....	42
5.1.2	Simulointi 1289 atomin klusterilla.....	50
5.2	Alumiiniklusteri tukipinnan päällä	55
6	PÄÄTELMÄT	64
	LÄHTEET.....	65

LIITTEET:

- Liite 1, a) energijakaumat ja fluktuaatiot 1400 K lämpötilassa
b) energijakaumat ja fluktuaatiot 1800 K lämpötilassa
c) energijakaumat ja fluktuaatiot 2200 K lämpötilassa
- Liite 2, energijakaumien keskiarvoja eri lämpötiloissa
- Liite 3, esimerkkikonfiguraatioita 1157 atomin simuloinneista
- Liite 4, esimerkkikonfiguraatioita 1289 atomin simuloinneista
- Liite 5, pinta-adheesiokertoimen vaikutuksia tasapainomuotoon

1 JOHDANTO

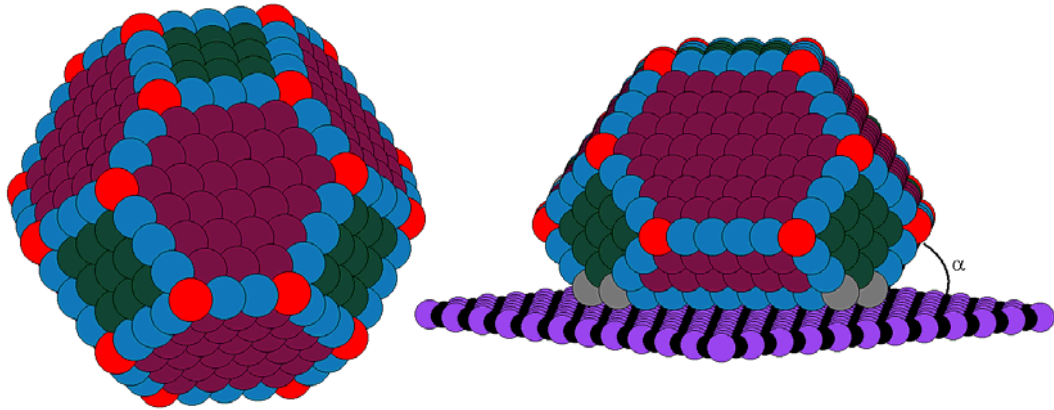
Matalissa lämpötiloissa useista atomeista muodostuva rakenne pyrkii järjestäytymään muotoon, jossa rakenteen kokonaisenergia saavuttaa pienimmän arvonsa. Nanomittaluokan atomirakenteissa energian minimiarvo saavutetaan optimoimalla klusterin pintaenergiat huomioimalla myös geometrisesti optimaalisin pinta-ala/tilavuus -suhde. Tälle minimirakenteelle käytetään kirjallisuudessa nimitystä Wulffin rakenne (Wulff construction) [1]. Puhtaasti matemaattisella tarkastelulla tyhjiössä leijuvalle atomirykelmälle voidaan saada esim. kuvan 1 mukainen tasapainorakenne, jota kutsutaan katkaistuksi oktaedriksi (truncated octahedron). Wulffin periaatteen mukaisesti optimaalisin katkaistu oktaedri täyttää ehdon

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = \frac{d_{100}}{d_{111}},$$

missä γ_{100} ja γ_{111} ovat vastaavien Millerin indeksien suuntaisten pintojen pintaenergiat ja d_{100} sekä d_{111} etäisyydet atomiklusterin keskipisteestä kyseisiin pintoihin. Optimaalisten Wulffin rakenteiden oletetaan olevan yleisimpiä tasapainorakenteita nanokoon atomiklustereilla. [1]

Katkaistun oktaedrin mukainen symmetrinen rakenne on kuitenkin mahdollinen vain tietylle määrälle atomeita. Näitä atomilukuja kutsutaan kirjallisuudessa usein maagisiksi luvuiksi (magic numbers). Käytännön atomirakennelmissa ei kuitenkaan juuri koskaan esiinny maagisia atomilukuja, joten pelkkä geometrinen symmetriatarkastelu ei riitä selvittämään, millaisiin muotoihin tutkittavat atomirykelmät hakeutuvat esim. laboratorio-olosuhteissa. [1]

Metallisen tukipinnan päällä olevien nanoklustereiden tasapainomuodoissa on yleensä havaittavissa eriasteista 'kastumista' (wetting/wettability). Kuvassa 1 on esimerkki tällaisesta kastuneesta muodostelmasta. Atomirakenteen ja pinnan välinen kastumiskulma α määritellään tässä työssä kuvan 1 mukaisesti. Kastumiskulman muoto riippuu materiaaleista, joten kuvan 1 muoto on vain viitteellinen kuvaelma havaitusta ilmiöstä. [2]



Kuva 1. Nanoklustereiden teoreettisia tasapainomuotoja. Vasemmalla vapaassa avaruudessa kelluva, atomeista muotoiltu katkaistu oktaedri; oikealla tasapainottunut atomirakenne tukipinnan päällä.

Atomiklustereiden tasapainorakenteita on mahdollista tarkastella numeerisilla menetelmillä, sillä tietokoneiden avulla useita vapausasteita sisältävien järjestelmien käyttäytymistä voidaan nykyään simuloida, eli jäljitellä, erittäin tarkasti.

Klassisen mekaniikan maalaamassa atomimaailmassa tukeudutaan usein kahteen simulointimenetelmään. Useimmiten atomien välisiä vuorovaikutuksia tarkastellaan molekyyldynaamisten (MD) simulointien avulla. MD-simuloinneilla saadaan tietoa systeemin aidosta fysikaalisesta kehitymisestä ajan funktiona [3]. Monte Carlo (MC) -menetelmä sen sijaan tuottaa tilastollista dataa, jota voidaan analysoida tilastomatematiikan keinoin. MC-menetelmillä saadut tulokset tulee ymmärtää todennäköisyyksinä, joista voidaan määrittää tarkkoja arvoja likiarvoisesti kuvaavat keskiarvosuureet. MC-menetelmissä systeemin tilaa voidaan muuttaa hyvinkin epäfysikaalisilla tavoilla, jolloin voidaan keskittyä tarkastelemaan ilmiöitä, jotka ovat ajasta riippuvan MD-simuloinnin saavuttamattomissa [3]. Yleisesti tekniikassa ja fysiikassa MC-simulointia voidaan soveltaa suurien lineaaristen järjestelmien optimointiin, sillä MC-menetelmällä tutkittavan suureen minimiarvo löydetään varmasti.

Aikaisempia simulointipohjaisia tutkimuksia nanomittaluokan atomiklustereiden tasapainorakenteisiin liittyen on tehty harvakseltaan. Eräs uudehko rakenne- ja dynamiikkasimulointi on toteutettu MD-menetelmällä, jossa minimirakenteen löytämiseen on sovellettu manuaalista redusointia teoreettisiin symmetriamuotoihin

(Wulffin rakenne) perustuen [4]. Kyseisessä tutkimuksessa MD-simulointien aikariippuvuus asettaa omat rajoitteensa eri rakenteiden tutkimiseen.

Vuosien saatossa uudentyyppisiä MC-toteutuksia on täsmäkehitetty vastaamaan erilaisten simulointilanteiden tarpeita. Atomirakenteiden simuloiteja varten on kehitetty uusi MC-siirtototeutus, jossa atomiklusterin tasapainomuotoa etsitään pinta-atomeita järjestelemällä [5,6]. Tässä gradutyössä paneudutaan kyseisen MC-toteutuksen ominaisuuksien tutkimiseen ja sovelletaan pinta-atomisiirroilla toteutettua simulointimenetelmää sekä vapaan että tukipinnan päällä olevan alumiiniklusterin tasapainomuodon mallintamiseen eri lämpötiloissa.

2 ATOMIEN VUOROVAIKUTUSMALLI

Simuloinnin ydin on matemaattinen malli, jonka sisältävät muuttujariippuvuudet kuvaavat tarkasteltavan systeemin vasteita erilaisille ärsykeille. Simuloinnista saatavien tuloksien tarkkuus käy käsi kädessä matemaattisen mallin tarkkuuden kanssa. Tässä luvussa esitellään olennainen teoriapohja työssä käytetylle atomipotentiaalimallille.

2.1 Empiiriset potentiaalimallit

Atomijärjestelmien käyttäytymistä tutkittaessa tarvitaan MC- tai MD-simuloinneissa tieto atomikohtaisesta potentiaalienergiasta. Pieniä atomirakenteita, joissa atomilukumäärä on korkeintaan kymmeniä, voidaan mallintaa numeerisesti suoraan differentiaaliyhtälöitä ratkaisemalla. Isompien atomirykelmien simuloimista varten kehitettyjä approksimatiivisia vuorovaikutusmalleja, jotka määrittelevät atomijärjestelmän potentiaalienergian, on olemassa useita, esimerkiksi:

- Finnis-Sinclair, (FS) [7]
- Sutton-Chen, (SC) [8]
- Embedded Atom Model, (EAM) [9]
- Tight Binding model, (TB) [10]
- Effective Medium Theory, (EMT) [11]

Näitä malleja kutsutaan *empiirisiksi* tai *semi-empiirisiksi* malleiksi [12], koska niiden materiaalikohtaiset parametrisaatiot saadaan aikaisempiin kokeellisiin tai teoreettisiin tuloksiin (*ab initio*) sovittamalla. Tyypillisesti sovitukset tehdään hilavakion, koheesioenergian, tms. tunnettujen arvojen suhteen. Empiiriset potentiaalimallit kuvaavat materiaalin ominaisuuksia tietyllä tapaa keskimääräistäen, joten näistä malleista saatavat tulokset ovat enimmäkseen suuntaa antavia. Kuitenkin suurien atomirykelmien ominaisuuksien simuloimisessa nämä potentiaalimallit ovat tällä hetkellä käyttökelpoisin vaihtoehto, sillä ne mahdollistavat suuren määrän laskutoimituksia kohtuullisessa ajassa.

Tässä työssä käytettävä empiirinen malli tukeutuu EAM-teoriaan, jonka pohjalta voidaan johtaa yksinkertainen, atomien lähinaapurilukumääristä riippuva potentiaalilauseke.

2.2 EAM-potentiaali

Tässä potentiaalimallissa atomirykelmän, jossa on N kappaletta atomeita, sidosenergia kirjoitetaan yleisesti muodossa

$$U_{tot} = \sum_i^N U_i = \sum_i^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) + F(\rho_i) \right], \quad (1)$$

missä paripotentialimuotoinen termi $\Phi(R_{ij})$ kuvaa repulsiivista elektrostaattista vuorovaikutusta naapuriatomien i ja j kesken. Termi $F(\rho_i)$ on ”embedding” potentiaali, edustaen energiaa, joka vaikuttaa atomiin i sen sulautuessa naapuriatomien j varaustiheyksien ρ_{atomi} muodostamaan varaustiheyskenttään ρ_i , eli

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_{atomi}(R_{ij}). \quad (2)$$

Tässä sulautumispotentiaalimallissa jokaista yksittäistä atomia käsitellään epäpuhtausatomina naapuriatomiansa joukossa. Yleisessä tapauksessa sulautumispotentiaalilauseke määritetään tekemällä sovitus useisiin eri materiaalikohtaisiin arvoihin, kuten hilavakioon a , elastisiin vakioihin C_{xy} ja sublimaatioenergiaan E_{sub} [9]. Yksinkertaisemmassa tarkastelussa [13 (s. 131)] voidaan potentiaalilauseke (1) kirjoittaa atomien lähinaapurilukujen Z avulla. Tutkimukset heliumilla ja vedyllä ovat osoittaneet, että jos materiaalin atomeilla on täydet elektronikuoret, sulautumispotentiaalia $F(\rho_i)$ riittää kuvaamaan lineaarinen termi $a \cdot \rho_i$, missä a on materiaalikohtainen verrannollisuuskerroin. Sitä vastoin vajaan elektronikuoren tapauksessa sulautumispotentiaalimallin muoto on kaareva ja sitä kuvaamaan tarvitaan lisäksi attraktiivinen neliöjuurimuotoinen termi, jolloin

$$F(\rho_i) = a\rho_i - b\sqrt{\rho_i}. \quad (3)$$

Yhdistämällä yhtälöt (2) ja (3), saadaan

$$F(\rho_i) = a \sum_{j \neq i} \rho_{\text{atomi}}(R_{ij}) - b \sqrt{\sum_{j \neq i} \rho_{\text{atomi}}(R_{ij})}. \quad (4)$$

Yksinkertaistaen oletetaan, että atomit ovat sidottu kiinteisiin hilapaikkoihin materiaalikohtaisessa hilarakenteessa (FCC, BCC, yms.) ja että ne vuorovaikuttavat vain lähimpien naapureidensa kanssa. Tällöin pelkästä lähinaapureiden välimatkasta R_0 riippuvat funktiot ovat vakioita ja summa lähinaapureiden yli tarkoittaa vakion kertomista lähinaapureiden lukumäärällä Z . Nyt yhtälö (4) tulee muotoon

$$F(\rho_i) = a \cdot Z \cdot \rho_{\text{atomi}}(R_0) - b \sqrt{Z \cdot \rho_{\text{atomi}}(R_0)}.$$

Hilapisteisiin kiinnitettyjen atomien tapauksessa myös termi $\frac{1}{2} \cdot \sum \Phi(R_{ij})$ yhtälössä (1) on vakio: $\frac{1}{2} \cdot Z \cdot \Phi(R_0)$, ja merkitsemällä

$$A = \frac{1}{2} \Phi(R_0) + a \rho_{\text{atomi}}(R_0) \quad ; \quad B = -b \sqrt{\rho_{\text{atomi}}(R_0)},$$

saadaan EAM-potentiaalille atomin i lähinaapuriluvusta Z_i riippuva muoto

$$U_{\text{tot}} = \sum_i^N U_i = \sum_i^N [A \cdot Z_i + B \sqrt{Z_i}]. \quad (5)$$

Empiiristen mallien periaatteen mukaisesti vakiot A ja B ovat nyt vapaasti sovitettavissa materiaalikohtaisiin arvoihin. Yksi helppo yhtälö vakioiden A ja B kiinnittämiseen on koheesioenergian E_{coh} avulla:

$$E_{\text{coh}} = A \cdot Z_{\text{bulk}} + B \sqrt{Z_{\text{bulk}}},$$

missä Z_{bulk} vastaa hilyyppin (FCC, BCC, yms.) suurinta lähinaapurilukua.

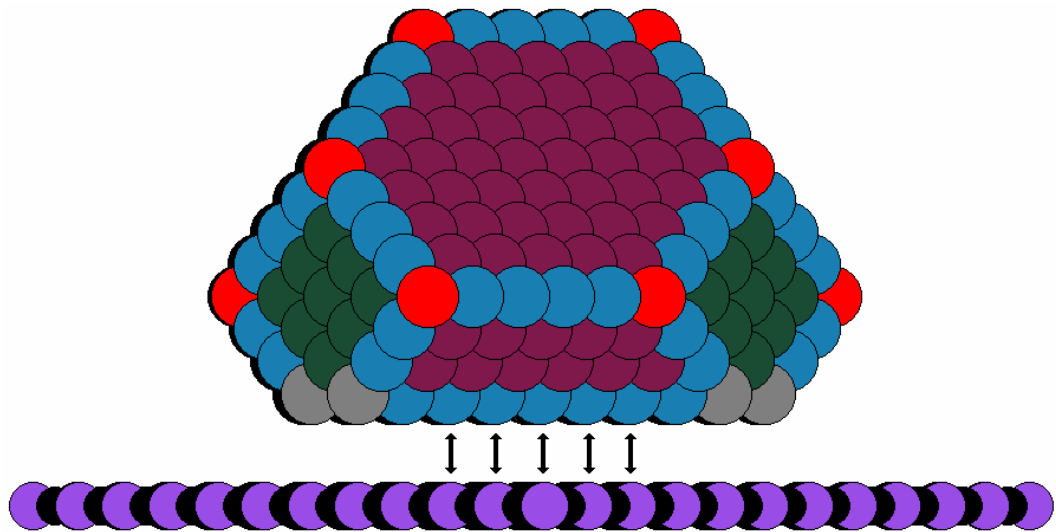
2.3 Tukipintarakenteen vaikutus

Empiiriset potentiaalimallit kuvaavat yleensä vain homogeenisen materiaalin atomien välistä vuorovaikutusta tyhjiössä. Tarkasteltaessa atomien käyttäytymistä toisen materiaalin muodostaman tukipinnan päällä, tulee potentiaalimalliin lisätä pintavuorovaikutusta eli adheesioenergiaa E_{AD} kuvaava termi. Yksinkertaistaen

tämäkin termi voidaan ilmoittaa energiana atomia kohden, jolloin yhtälö (5) tulee muotoon

$$U_{tot} = \sum_i^N U_i = \sum_i^N [A \cdot Z_i + B\sqrt{Z_i} + E_{AD} \cdot Z_i^{su}], \quad (6)$$

missä on oletettu atomin adheesiovuorovaikutuksen riippuvan vain lähimmästä tukipintanaapurista ($Z^u = 1$ tai 0), kuten kuvassa 2 on esitetty.



Kuva 2. Atomirakenteen tukipintaa vasten olevien atomien lähinaapurit tukipinnassa, kun tukipinnan hilavakio vastaa likimain atomirakenteen hilavakiota.

3 SIMULOINTIMENETELMÄT

Tässä luvussa käsitellään Monte Carlo -menetelmän yleinen teoria, kuten se statistisen fysiikan simuloinneissa esiintyy. Tämän jälkeen esitellään pinta-atomi-siirroilla toteutetun MC:n erityisominaisuuksia perusteorian valossa.

3.1 Monte Carlon perusformalismi

Minkä tahansa Monte Carlon periaatetta hyödyntävän algoritmin täytyy toteuttaa ns. tasapainoehto {Detailed Balance, lyh. (DB)}

$$P_n(t) \times \pi(n \rightarrow m) = P_m(t) \times \pi(m \rightarrow n), \quad (7)$$

joka määrittelee tilojen n ja m välisen siirtotaajuuden tasapainon. Merkintä $P_n(t)$ tarkoittaa järjestelmän tilan n todennäköisyyttä ajanhetkellä t ja $\pi(n(m) \rightarrow m(n))$ kuvaa siirtymistaajuutta tilasta $n(m)$ tilaan $m(n)$. Tasapainoehto (7) siis vaatii, että tilasta n tilaan m yritettyjä muutoksia tietyllä aikavälillä tulee keskimäärin hyväksyä yhtä paljon kuin muutoksia tilasta m tilaan n . [14 (s. 70)]

Siirryttäessä tarkastelemaan klassista statistista järjestelmää, lauseke

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad (8)$$

missä E_n on tilan n energia, $\beta = 1/k_B T$, jossa T on lämpötila ja k_B Boltzmannin vakio, antaa Boltzmannin todennäköisyysjakauman mukaisen esiintymistodennäköisyyden P_n systeemin energiatilalle n . Yleensä partitiofunktion Z täsmällistä matemaattista muotoa ei kuitenkaan tiedetä, ja tällöin tietyn energiatilan n absoluuttista todennäköisyyttä ei saada selville. Määrittelemällä todennäköisyys lausekkeella

$$\frac{P_n}{P_m} = e^{-\beta(E_n - E_m)} = e^{-\beta \Delta E}, \quad (9)$$

saadaan saman järjestelmän kahden eri energiatilan välinen suhteellinen todennäköisyys ilmaistua ilman ongelmallista partitiofunktiota. Tällöin todennäköisyys muodostuu tilojen välisen energiaerotuksen perusteella. [14 (s. 70)]

Yhtälössä (7) esiintyvä siirtymistaajuus $\pi(n \rightarrow m)$ voidaan kirjoittaa havainnollisemmassa muodossa

$$\pi(n \rightarrow m) = \alpha(n \rightarrow m) \times P_{acc}(n \rightarrow m), \quad (10)$$

missä $\alpha(n \rightarrow m)$ kuvaa yritettyjen siirtojen frekvenssiä ja $P_{acc}(n \rightarrow m)$ yritettyjen siirtojen hyväksymistodennäköisyyttä tilasta n tilaan m siirryttäessä [15(s.29), 16]. Yleisesti $\alpha(n \rightarrow m)$ on matriisi, jonka alkiot määrittelevät yritettyjen siirtojen frekvenssin eri energiatilojen välillä. Jos $\alpha(n \rightarrow m) = \alpha(m \rightarrow n)$, matriisi on symmetrinen, ja yhtälö (7) voidaan kirjoittaa muodossa

$$P_n \times P_{acc}(n \rightarrow m) = P_m \times P_{acc}(m \rightarrow n), \quad (11)$$

josta edelleen yhtälöä (9) hyödyntäen saadaan

$$\frac{P_m}{P_n} = \frac{P_{acc}(n \rightarrow m)}{P_{acc}(m \rightarrow n)} = e^{-\beta(E_m - E_n)}.$$

Perinteisesti statistisen fysiikan simuloinnit perustuvat nk. Metropolis-menettelyyn [17], jossa määritellään edeltävien yhtälöiden sanelemana

$$P_{acc}(n \rightarrow m) = \begin{cases} e^{-\beta\Delta E} & \text{jos } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{jos } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (12)$$

ja yleisemmin käytetään merkintää

$$P_{acc}(n \rightarrow m) = \min(1, e^{-\beta\Delta E}), \quad (13)$$

joissa $\Delta E = E_m - E_n$. [15 (s. 30), 16]

Edellä olevan perusteella saadaan myös hyväksytyjen siirtojen taajuuksille lauseke

$$\pi(n \rightarrow m) = \begin{cases} \alpha(n \rightarrow m) \cdot e^{-\beta\Delta E} & \text{jos } \Delta E > 0 \\ \alpha(n \rightarrow m) & \text{jos } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (14)$$

Koska aikaisemmin todennäköisyydet määriteltiin eri tilojen välisien todennäköisyyksien suhteena, on simuloinnin suorittamista ajatellen luonnollista valita tilojen läpikäymistä varten Markovin ketjuun [18] perustuva satunnaiskävelijä. Tässä statistisessa prosessissa järjestelmän muutostodennäköisyys seuraavaan energiatilaan riippuu ainoastaan systeemin senhetkisestä tilasta. Tällöin systeemistä tarvitaan vain kaksi peräkkäistä energiatilaa, joiden erotuksen perusteella voidaan määrittää edellytykset siirron hyväksymiselle ja seuraavan satunnaiskävelyaskeleen ottamiseen. Nyt edellä merkitty tila m saa merkityksen siirron jälkeisenä uutena energiatilana ja tila n tarkoittaa siten siirroksen lähtötilanteen vanhaa energiatilaa. Metropolis-algoritmin mukaisten siirtojen hyväksymistodennäköisyydet riippuvat yhtälön (13) mukaisesti vain uuden ja vanhan konfiguraation energioiden erotuksesta ΔE ja lämpötilasta T .

Monte Carlo -simuloinneissa aikaa luonnehtii vain suoritettujen MC-askelten lukumäärä, sillä kyse ei ole todellisesta dynaamisesta prosessista. Yleisen määritelmän mukaan yhden MC-askeleen aikana käydään kertaalleen läpi kaikki simuloitavaan systeemiin liittyvät muuttujat. Atomijärjestelmiin sovellettaessa yksi MC-askel sisältää siten atomien lukumäärän N verran siirtoyrityksiä. [14 (ss. 70-71)]

Atomiklusterit, jotka ovat kymmenien tai jopa tuhansien atomien ryhmämuodostelmia, soveltuvat hyvin MC-simulointien kohteeksi jos tarkoituksena on minimoida jokin tietty klusteriin liittyvä suure, kuten esim. klusterin energia. Edellä kuvatun Metropolis-menetelmän yleinen ”step-by-step”-algoritmi sovellettuna atomiklusteriin on:

1. muodostetaan jokin alkukonfiguraatio
2. valitaan konfiguraatiosta satunnaisesti jokin atomi
3. siirretään valittua atomia satunnainen matka satunnaiseen suuntaan
4. lasketaan siirrosta aiheutunut energian muutos $\Delta E = E_{\text{uusi}} - E_{\text{vanha}}$
5. generoidaan satunnaisluku $0 \leq r \leq 1$

6. jos $r < \exp(-\beta\Delta E)$, hyväksytään siirto
7. palataan kohtaan 2.

Tässä perusmetodissa atomien siirtomatka skaalataan yleensä siten, että siirtoyritysten hyväksymistodennäköisyys on n. 50 %. Algoritmin kohdat 2 ja 3 ovat vahvasti riippuvaisia simuloitavan järjestelmän erikoispiirteistä ja niiden kohdalla esiintyy usein vaihtoehtoisia tapoja siirtojen toteuttamiseen.

3.2 Siirtojen biasointi ja painotus Monte Carlossa

Yksinkertaisissa Monte Carlo -sovelluksissa yritettyjen siirtojen todennäköisyyttä kuvaava matriisi $\alpha(n \rightarrow m)$ on yleensä symmetrinen, mutta näin ei välttämättä tarvitse aina olla. Siirtoyrityksiä voidaan biasoida tarkoituksellisesti tai sitten systeemi on luonnostaan epäsymmetrinen. Tällöin yhtälö (11) kirjoitetaan muodossa

$$P_n \times \alpha(n \rightarrow m) \times P_{acc}(n \rightarrow m) = P_m \times \alpha(m \rightarrow n) \times P_{acc}(m \rightarrow n), \quad (15)$$

ja toisin

$$\frac{P_{acc}(n \rightarrow m)}{P_{acc}(m \rightarrow n)} = \frac{\alpha(m \rightarrow n)}{\alpha(n \rightarrow m)} \frac{P_m}{P_n}.$$

Simulointimenetelmän redusoinnilla voidaan siis saada aikaan tietynlaisia siirtoja suosiva tekijä, joka luonnostaan biasoi energiatilojen esiintymistodennäköisyyksiä $P_{n(m)}$. Tilojen n ja m välisissä siirtoyritystodennäköisyyksissä esiintyvä epätasapaino korjataan vastaavilla epäsymmetrisillä matriiseilla $\alpha(n(m) \rightarrow m(n))$. Korjauksen ansiosta siirrot, jotka lopulta hyväksytään, toteuttavat tasapainoehdon (DB). ”Manuaalisella” biasoinnilla voidaan usein parantaa MC-siirtojen hyväksymistodennäköisyyttä ja täten nopeuttaa simulointia. [15 (ss. 321-323)]

Simulointia voidaan myös tehostaa valitsemalla siirtoyritematriisiin vain sellaiset järjestelmän osat, joiden välisillä siirroilla on mahdollisimman suuri hyväksymistodennäköisyys. Tällöin tiettyjä järjestelmän osajoukkoja painotetaan koko järjestelmään nähden. Jos konfiguraatioavaruutta C ajatellaan perusjoukkona, josta vain osa valitaan statistiseen otokseen painokertoimella $P(C)$, täytyy tämä paino-

tus normalisoida energiatilan hyväksymistodennäköisyydessä siten, että jaetaan koko järjestelmän energiatilojen esiintymistodennäköisyyksiä edustava Boltzmannin jakaumafunktio (8) painotustekijällä $P(C)$. Tämä siksi, että painottamalla muodostetun tilan esiintymistodennäköisyys määritetään kuitenkin jakaumafunktiosta, jossa kaikki systeemin energiatilat ovat edustettuna, vaikka painotettujen tilojen esiintymistodennäköisyys todellisuudessa kasvaa suhteessa muihin tiloihin. Kirjallisuudessa tätä painotusnormalisointimenettelyä kutsutaan yleistetyksi Rosenbluthin metodiksi. [19]

3.3 Monte Carlo ja lämpötila

Metropolis-algoritmissa satunnaisesti tehtyjen siirtojen hyväksymistodennäköisyys riippuu yhtälöiden (12) ja (13) mukaisesti lämpötilasta. Korkeissa lämpötiloissa systeemi on ergodininen, jolloin järjestelmässä tehty äärettömän pitkä satunnaiskävely käy varmasti läpi systeemin kaikki tilat. Systeemin ergodisuus kuitenkin laskee lämpötilan mukana ja tällöin matalissa lämpötiloissa satunnaiskävely yleensä jää loukkuun johonkin paikalliseen minimiin. Tästä syystä matalan lämpötilan simuloinnit sisältävät usein systemaattista virhettä, eivätkä siten johda oikeisiin lopputuloksiin vaikka jonkinlainen minimi löytyisikin.

Useita menetelmiä ergodisuusongelman poistamiseksi on onneksi olemassa. Eräs yksinkertaisimmista menetelmistä on nk. jump-walking -menetelmä [20], jossa matalan lämpötilan satunnaiskävelijä tekee hyppyjä korkeammassa lämpötilassa liikkuvan satunnaiskävelijän jakaumaan. Tämä korkeamman lämpötilan jakauma saadaan tallentamalla simuloinnin aikana tietyin väliajoin näytteistettyjä konfiguraatioita tiedostoon, josta seuraavassa alhaisemman lämpötilan simuloinnissa näytteistetään satunnaisesti. Toisaalta voidaan myös ajaa kahden eri lämpötilan simulaatioita yhtä aikaa ja välillä näytteistää korkeammasta lämpötilasta, mutta tällöin ongelmaksi muodostuu korrelaatio mittauservojen välillä.

Atomiklustereihin sovellettaessa hyppiminen tarkoittaa matalan lämpötilan atomikonfiguraation C korvaamista korkeamman lämpötilan konfiguraatiolla C^* hyväksymistodennäköisyydellä

$$P_{acc}(C \rightarrow C^*) = \min\left(1, e^{(\beta_J - \beta)(E(C^*) - E(C))}\right), \quad (16)$$

missä $\beta_J = 1 / k_B T_J$, eli J -walk -konfiguraation lämpötilaan T_J liittyvä kerroin. Yhtälö (16) ei sisällä mitään magiikkaa, sillä se vastaa yhtälön (13) määrittelemää Metropolis-algoritmin mukaista hyväksymisehtoa, jossa suhteellinen todennäköisyys kahden eri lämpötiloissa esiintyvän energiatilan välillä on

$$\frac{P_n(T_J)}{P_m(T)} = e^{-(\beta - \beta_J)(E_n(T_J) - E_m(T))},$$

josta luonnollisesti seuraa yhtälö (16). Jump-walking perustuu siten suoraan Metropolis-menetelmään, jonka ohjeistettu - mutta ei pakollinen - siirtojen hyväksymisprosentin skaalaaminen 50 %:iin soveltuu myös hyppykävelyyn. Parhaisiin tuloksiin pääseminen edellyttää kuitenkin tapauskohtaista tarkastelua hyväksymisprosentin suhteen.

Siirron hyväksymisen jälkeen matalan lämpötilan kävelijä jatkaa kävelyä uudesta konfiguraatiosta, joka on saatu korkeamman lämpötilan ergodisemman kävelijän tuloksena. Menetelmä näin ollen yrittää estää matalan lämpötilan kävelijän jumittumista tietyn minimin ympäristöön hyppäyttämällä lokaaliin minimiin mahdollisesti ajautunutta kävelijää. [20]

Valitettavasti hyppykävelymetodi ei täysin toteuta MC-tasapainoehtoa (DB), sillä hyppyjen hyväksymistodennäköisyydet eivät täysin mukaile todellista Markovin prosessia. Tätä ei kuitenkaan pidetä ongelmallisena lopputulosten tilastitiikan kannalta ainakaan suurilla konfiguraatioilla. J -walking -menetelmästä on johdettu hieman kehittyneempiä menetelmiä, kuten nk. C-walking, joka täysin toteuttaa MC-tasapainoehdon. [21]

J -walking -menetelmää käyttäen voitaneen toteuttaa myös ns. simuloitu jäähdytys (simulated annealing) [22], jossa systeemiä simuloidaan ensin yleensä sulamislämpötilan yläpuolella olevassa lämpötilassa, josta lämpötilaa pudotetaan pienin intervallein kohti tavoitelämpötilaa. Simuloidun jäähdytyksen tavoitteena on löy-

tää systeemille mahdollisimman globaali minimi ja siihen päätyäkseen lämpötilaa tulee alentaa harkitsevan 'hitaasti'.

3.4 Monte Carlo ja satunnaisluvut

Monte Carlo -simuloinnit perustuvat yksinomaan satunnaisuuteen, joten satunnaisluvuilla on tärkeä rooli simulointien onnistumisessa. Täydellisen tasaisesti jakautuneen satunnaislukusarjan generoiminen ohjelmallisesti käyttäen matemaattisia algoritmeja on käytännössä mahdotonta, ja siksi algoritmitason satunnaislukuja kutsutaan pseudosatunnaisiksi. Toisaalta algoritmeilla tuotetut satunnaislukusarjat ovat toistettavissa, mikä on tärkeää simulointiajajojen tulosten keskinäisissä vertailuissa.

Ohjelmointikielten (C, Fortran, yms.) tarjoamat valmiit satunnaislukufunktiot ovat todettu yleisesti käyttökelpottomiksi pitkissä simulaatioissa. Eri simulointimenetelmille on siksi räätälöity useita algoritmeja, jotka ottavat huomioon käytetyn menetelmän erikoisvaatimukset. Koska Monte Carlo -simuloinneissa tarvitaan erityisen paljon satunnaislukuja, niitä generoivan algoritmin tulee olla pitkäjäksoinen ja nopea. Monte Carlo -simulointeja varten on kehitetty nk. Mersenne Twister -satunnaislukugeneraattori (MT), joka testeissä ja käytännön kautta on todettu hyväksi ja nopeaksi generaattoriksi [23]. Hiljan on esitelty myös uudempi MT-versio, jota mainostetaan kaksi kertaa nopeammaksi ja satunnaisuusominaisuuksiltaan hivenen parannelluksi algoritmiksi [24].

3.5 Statististen keskiarvosuureiden virhe

Useiden normaalijakaumaa noudattavien mittaustulosten joukosta poimitun yksittäisen mittauspisteen x_1 keskimääräistä eroa mittaustulosten keskiarvoon luonnehtii keskihajonta σ_x . Jos mittaustuloksia tai yleensäkin diskreettiä dataa on L näytteen verran, voidaan keskiarvoa estimoida yhtälöllä

$$\langle x \rangle \approx \bar{x} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L x_i, \quad (17)$$

missä merkintä $\langle x \rangle$ kuvaa teoreettista keskiarvoa ja merkintä \bar{x} käytännön diskreetistä mittausdatasta laskettua keskiarvoa. Keskihajonta σ_x saadaan ottamalla neliöjuuri varianssin σ_x^2 lausekkeesta

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [x_i - \bar{x}]^2. \quad (18)$$

Jos mitatut arvot eivät sisällä korrelaatiota, eli kun mittaustulos ei riipu millään tavalla näytteenoton ajanhetkestä, keskiarvon (17) keskivirhe $\sigma_{\bar{x}}$ on verrannollinen näyteeseen L käänteiseen neliöjuureen ja yleisesti määritellään, että

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{L}}. \quad (19)$$

Simulointidata sisältää kuitenkin aina korrelaatiota mittaushetken t ja siitä saatavan tuloksen $x_i(t)$ kesken, jolloin yhtälö (19) ei anna todellista kuvaa datakeskiarvoon sisältyvästä virheestä.

Korreloituneen datan keskiarvoon liittyvää virhettä estimoimaan on johdettu todella yksinkertainen menetelmä [25], jossa datajoukkoa puolitetaan järjestelmällisesti laskemalla keskiarvoja aina vierekkäisistä datapareista, jolloin saadaan edellistä puolet pienempi datajoukko x' , jonka yksittäinen data-arvo

$$x'_i = \frac{1}{2}(x_{2i-1} + x_{2i}),$$

missä x_i kuvaa aina edellisen ”blokin” yksittäistä data-arvoa. Näin saadun uuden datajoukon pituus

$$L' = \frac{1}{2}L,$$

missä L kuvaa aina edellisen blokin datalukumäärää. Tätä nk. blokkimenettelyä jatketaan kunnes $L' = 2$. [25]

Jos simulointiajo on ollut riittävän pitkä ja näytteistysvälitys sopivan harva, puoli-
tetuista datajoukoista lasketun varianssin tulisi vakioitua joidenkin blokkioperaa-
tioiden jälkeen, eli

$$\frac{\sigma^2(x')}{L'-1} \approx \text{vakio.} \quad (20)$$

Tätä vakioarvoa voidaan pitää hyvänä estimaattina korreloittumattomalle varians-
sille, josta virheen laskemisessa tarvittava keskihajonta saadaan. Varianssille (20)
voidaan myös määrittää virhetermi, jolloin alkuperäisen datajoukon varianssi

$$\sigma^2(x) \approx \frac{\sigma^2(x')}{L'-1} \pm \sqrt{\frac{2\sigma^4(x')}{(L'-1)^3}}. \quad (21)$$

Koska varianssi vakioituu yleensä sellaisten blokkien kohdalla joiden sisältämä
keskiarvoistettu datamäärä on pieni, voidaan yhtälöstä (21) laskettua keskihajon-
taa

$$\sigma(x) \approx \sqrt{\frac{\sigma^2(x')}{L'-1}} \pm \frac{\sqrt{\sigma^2(x')}}{\sqrt{2}(L'-1)}$$

käyttää suoraan alkuperäisen datajoukon keskiarvon virhe-estimaattina. Blokki-
keskiarvomenetelmä on erittäin käyttökelpoinen, sillä se antaa tarkan estimaatin
datajoukon varianssista ja jos varianssia ei pystytä datajoukosta määrittämään, on
simulointiajo ollut liian lyhyt. [15 (ss. 529-531)]

3.6 Pinta-atomisiirroilla toteutettu Monte Carlo

3.6.1 Menetelmän kuvaus

Hiljattain on kehitetty uudenlainen MC-siirtotyyppi, jossa pinta-atomeihin rajoi-
tettuja siirroksia generoidaan satunnaisesti kiinteiden hilapisteiden välillä [5].
Näillä MC-siirroilla voidaan tehokkaasti tutkia mm. atomirykelmien tasapaino-
muotoja ja adatomien esiintymistodennäköisyyksiä klusterin pinnalla. Adatomien
diffuusiosta aiheutuvat mahdolliset 'transientit' muutokset atomirykelmän pinta-

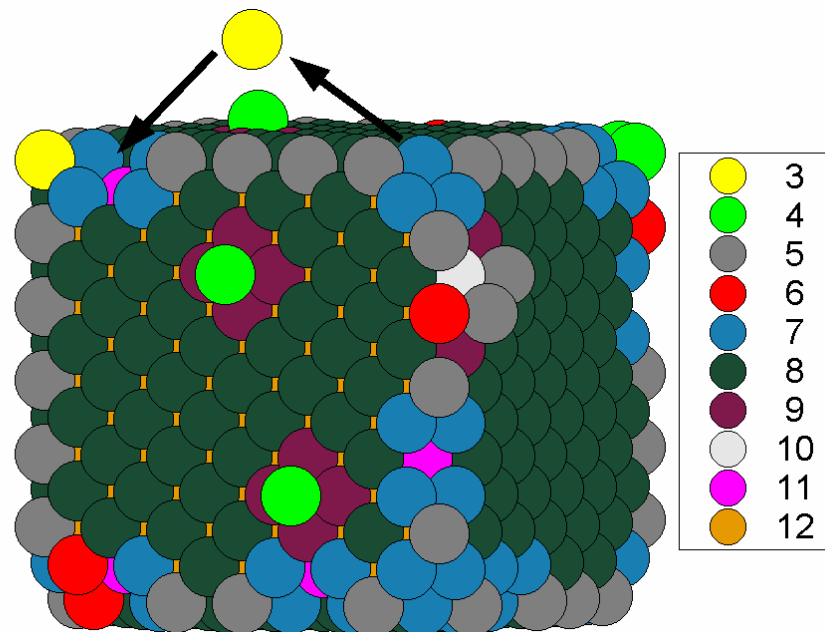
konfiguraatiossa havaitaan yleensä mikro- tai millisekuntien aikaskaalassa, joten MD-simuloinnin soveltaminen tähän tarkoitukseen ei ole laskenta-ajallisesti mahdollista. Pinta-atomisiirroksilla toteutettu MC on äärimmilleen yksinkertaistettu ja esim. atomien paikallista värähtelyä, jota voidaan tarkastella esim. luvussa 3.1 kuvatulla perinteisellä Monte Carlo -algoritmillä, ei erityisemmin huomioida. Yksinkertaistusten ansiosta saavutetaan laskennallista tehokkuutta, joka kohdistetaan havaitsemaan konfiguraatioita, joissa adatomi on diffuntoitunut klusterin tasopinnalle. Koska tässä simulointimenetelmässä atomien oletetaan esiintyvän vain hilarakenteen kiinteissä pisteissä, potentiaalienergian lausekkeeksi muotoutuu yhtälön (6) mukainen lähinaapurilukumääräsidonnainen esitys.

Vaikka atomien hyppiminen klusterin pintarakenteessa onkin mahdollinen diffuusiomekanismi [26], eivät tämän simulointimenetelmän pinta-atomisiirrokset kuitenkaan kuvaa mitään todellista atomiklustereiden pintarakenteessa havaittavaa diffuusioprosessia [27]. Atomeilla ei todellisuudessa ole mahdollisuutta hyppiä minne tahansa atomirakenteen pinnalla, kuten tämän simulointimenetelmän atomisiirrot antavat ymmärtää. Pinta-atomisiirtojen ei täten ole tarkoitettukaan antavan mitään informaatiota tavasta, jolla adatomi on kulkeutunut tasopinnalle; menetelmä vain tuo mukanaan uudenlaisen tavan muuttaa atomien järjestäytymistä hilapisteiden välillä ja antaa todennäköisyyksiä erilaisille tilanneotoksille eri lämpötiloissa mahdollisesti esiintyvistä konfiguraatioista. [5]

Pinta-atomisiirtojen lisäksi tässä simulointimenetelmässä sovelletaan myös muunlaisia siirtoyritemenetelmiä. Matalissa lämpötiloissa atomikonfiguraation tasapainomuotoa lähestytään jäljittelemällä simuloitua jäädytystä *J-walking* -algoritmin avulla, joka pöyhii atomirykelmää tuomalla näytteistettäväksi korkeamman lämpötilan konfiguraatioita simuloinnin aikana. Tämä menettely mahdollistaa useamman energiatilan läpikäymisen yhdellä simulaatioajolla ja tarkoituksena olisi päätyä mahdollisimman globaaliin energiajakaumaan lokaalin minimin sijaan. [5]

Jotta MC-siirtoyritykset kohdistuisivat tasapainomuodon saavuttamisen kannalta olennaisimpiin atomeihin, siirrot rajoitetaan pinta-atomien ja pintavakanssien välille. Tämä johtaa konfiguraatioavaruuden epätasaiseen näytteistämiseen ja epäsymmetrisiin MC-siirtoyritematriiseihin, koska pinta-atomien lukumäärä N_A ja

pintavakanssien lukumäärä N_V muuttuvat jatkuvasti simuloinnin aikana. Kuva 3 havainnollistaa simuloinnissa tehtäviä pinta-atomisiirtoja.



Kuva 3. Pinta-atomisiirto, jossa kulma-atomi $Z_A = 3$ siirretään pintavakanssipaikkaan $Z_V = 5$. Atomin väritys vastaa atomin lähinaapurilukua Z .

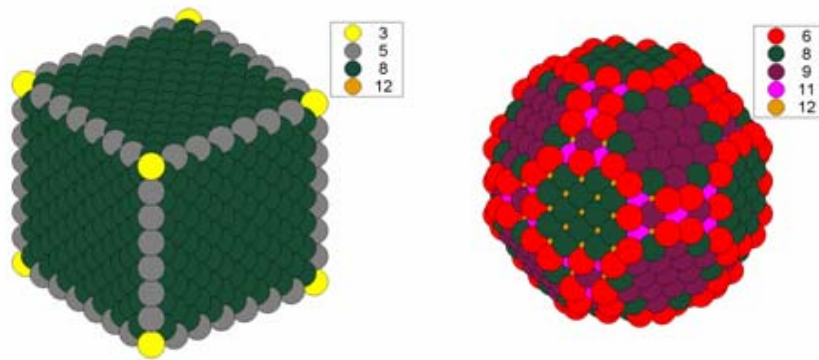
3.6.2 Pinta-atomisiirrokset käytännön simuloinnissa

Pinta-atomit ja -vakanssit voidaan periaatteessa tunnistaa niiden lähinaapurilukumäärien Z perusteella. Hilakuutiosta Millerin indeksien osoittamiin $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ja $\langle 100 \rangle$ perussuuntiin leikatut tasot muodostuvat pääosin atomeista, joiden lähinaapuriluvut ovat $Z_{A111} = 9$, $Z_{A110} = 7$ ja $Z_{A100} = 8$. Näiden perussuuntaisten tasojen pinnalla olevat vakanssipaikat ovat lähinaapuriluvultaan vastaavasti $Z_{V111} = 3$, $Z_{V110} = 5$ ja $Z_{V100} = 4$. Nämä perussuunnat ja niihin liittyvät lähinaapuriluvut ovat olennaisia tasapainomuotoista atomirykelmää tarkasteltaessa.

Atomin voidaan katsoa olevan pinta-atomi, jos $3 \leq Z_A \leq 9$ ja vakanssipaikka on pinnassa kiinni, jos $Z_V \geq 3$. Varsinaista alarajaa Z_A :lle ei kuitenkaan käytännössä kannata asettaa ja 9-koordinaatiolukuisten atomien yksiselitteinen pinnalla olo voidaan kyseenalaistaa niiden esiintyessä $\{100\}$ pinnoilla nelosatomien alla. Toisaalta myös Z_{10} ja Z_{11} atomit voitaneen katsoa osaksi pintaa ja näin on alun perin ajateltukin [5]. Z_{10} ja Z_{11} atomien määrittelemisellä pinta-atomeiksi on vain vä-

häistä merkitystä, sillä niiden lukumäärä tasapainomuotoisessa atomirykelmässä on mitätön suhteessa muiden lähinaapurilukujen atomeihin.

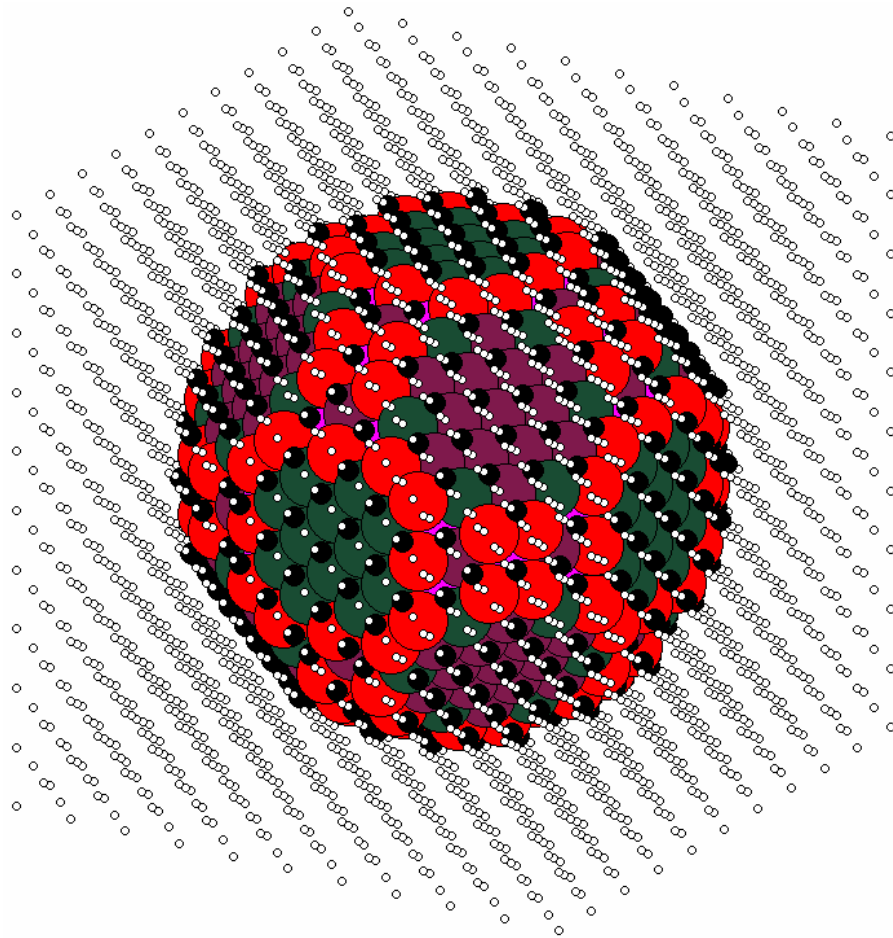
Simuloinnin alkukonfiguraatioksi on helpointa asettaa hilasta leikattu kuvan 4 mukainen pallo tai kuutio, joka on symmetrinen keskipisteen suhteen. Pallomuoto on monella tapaa universaalimpi aloituskonfiguraatio, sillä siinä esiintyy luonnostaan useimpien lähinaapurilukujen atomeita. Tällöin simuloinnin tasapainotusjakso lähtee nopeasti konvergoitumaan kohti tasapainomuotoa.



Kuva 4. Simuloinnin kannaltaärkevimmät alkukonfiguraatiot.

Tarkasteltava systeemi on isobaarinen ja isoterminen ensemble, jossa atomien lukumäärä N , systeemin paine P ja lämpötila T ovat vakioita. On helppo asettaa paineelle vakioarvo nolla, jolloin sen vaikutukset systeemiin jätetään huomiotta. Simulointitilanteessa luodaan kuution muotoinen hila-avaruus, jonka tilavuus on V_0 . Tässä tilavuudessa olevat hilapisteet indeksoidaan simulointikirjanpidossa n_k hilapistelistaan kiinteillä indeksiluvuilla. NTP-ensemblen määritelmän mukaisesti perustilavuus V_0 sisältää vaihtuvatilavuuksisen $V_A(t)$ atomiryhmittymän.

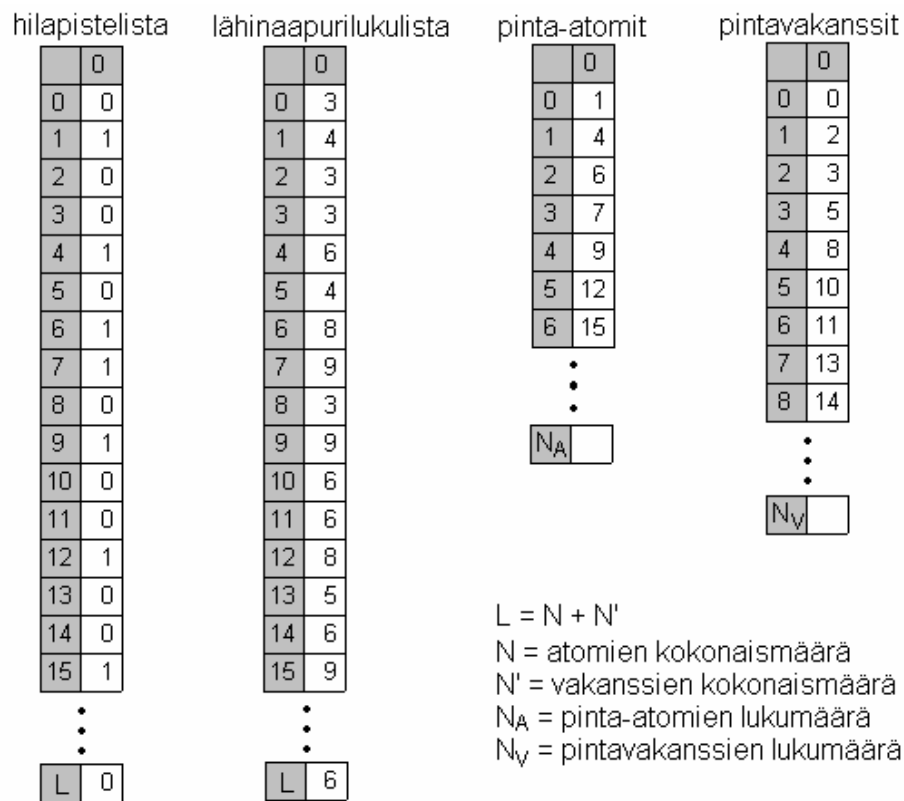
Atomirykelmässä olevan atomin paikka merkitään hilapistelistaan kyseisen hilapisteindeksin kohdalle ykkösellä ja vakanssi merkitään nolllalla, atomi 'on', atomi 'off' periaatteella. Järjestelmän realisaatio näyttää kuvan 5 mukaiselta.



Kuva 5. Nanoklusteri simulointiavaruudessa. Mustat pisteet ovat pintavakansseja, valkoiset pisteet kuvaavat ympäröivää vakanssiavaruutta.

Kuvan 5 hilasteemissä sijaitsevan klusterin pinta-atomit ovat väritytty koodinaatiolukunsa mukaan ja pintavakanssit ovat värierotettu tavallisesta vakanssi-paikasta. Hilapistelistan lisäksi simuloinnin aikana pidetään pituudeltaan dynaamisesti muuttuvia listoja pinta-atomien ja -vakanssien indekseistä (ks. kuva 6), joista siirtoon osallistuvan atomi-vakanssi -parin indeksit hilapistelistassa valitaan skaalaamalla kaksi $[0,1)$ satunnaislukua listojen kokoon eli pinta-atomien ja pintavakanssien lukumäärään nähden. Lisäksi simulointikirjanpitoon tulee kuulua lista lähinaapuriluvuista kullekin hilapisteindeksille. Tätä listaa päivitetään jatkuvasti simuloinnin aikana. Simuloinnin alustuksessa tulee luoda myös kiinteä lähinaapurilista, joka sisältää kuhunkin hilapisteindeksiin liittyvien lähinaapureiden indeksit. Lista nopeuttaa huomattavasti kaikkia simuloinnin aikana tehtäviä toimen-

piteitä, kuten energiamuutoksien laskemista ja atomien/vakanssien lähinaapurilukujen päivittämistä.



Kuva 6. Simuloinnin aikana päivittyvä kirjanpito.

3.6.3 Pinta-atomisiirroilla toteutetun MC:n tasapainostatistiikka

Jotta simuloinneista saataisiin määritettyä luotettavia statistisia keskiarvoja, tulee siirtoyritykset hyväksyä yleistä MC-tasapainoehtoa

$$P_o \times \alpha(o \rightarrow n) \times P_{acc}(o \rightarrow n) = P_n \times \alpha(n \rightarrow o) \times P_{acc}(n \rightarrow o) \quad (22)$$

noudattaen. Yhtälössä (22) P_o kuvaa o -alaindeksiin liittyvän atomikonfiguraation esiintymistodennäköisyyttä Boltzmannin jakauman mukaisesti, $P_{acc}(o \rightarrow n)$ on yritetyn siirron hyväksymistodennäköisyys ja $\alpha(o \rightarrow n)$ on siirtoyritysten frekvenssi siirroksille vanhasta konfiguraatiosta o uuteen konfiguraatioon n .

MC-menetelmissä simuloitavaa kohdetta näytteistetään yleensä tasaisesti, eli jokaisella atomilla on tällöin sama todennäköisyys tulla valituksi MC-siirron koh-

teeksi. Tällöin Markovin prosessiin perustuvan MC:n tasapainoehto toteutuu automaattisesti, sillä seuraavalla siirrolla on yhtä todennäköistä, että sama atomi siirretään lähtöpaikkaansa. Tästä seuraa, että siirtymisellä vanhasta energiakonfiguraatiosta C_o uuteen konfiguraatioon C_n on sama todennäköisyys kuin siirtymisellä energiakonfiguraatiosta C_n vanhaan konfiguraatioon C_o ja tämä vastaa tasapainoehdon (7) toteutumista. [15 (s. 42)]

Pinta-atomeihin ja -vakansseihin rajoituttaessa, joitakin konfiguraatioon kuuluvia atomeita simuloitavan klusterin keskellä ei edes yritetä siirtää. Tästä seuraa virheenomainen painokerroin $P(C_i)$ Boltzmannin jakauman lausekkeeseen $e^{-\beta E(C_i)}$, joka ilmoittaa koko atomikonfiguraation C_i kunkin energiatilan $E(C_i)$ esiintymistodennäköisyyden tarkasteltavassa järjestelmässä. Jos systeemin kaikkien atomien lukumäärä on N ja vakanssien lukumäärä N' , painotekijän lausekkeeksi tulee

$$P(C) = \frac{N_A}{N} \frac{N_V}{N'}.$$

Kertoimessa on järkeä siinä mielessä, että jos $N_A = N$ ja $N_V = N'$, kerroin on yksi, eikä painotusta tapahdu. Näytteistyksessä tehty painotus on huomioitava tasapainoehdon lausekkeessa (22) jakamalla konfiguraation esiintymistodennäköisyyttä kuvaava Boltzmannin tekijä (8) painokertoimella $P(C)$, jotta todennäköisyysjakauma olisi edelleen oikein normitettu. Selvästikin jonkin rajatun konfiguraation energiatilojen suhteellinen esiintymistodennäköisyys on suurempi verrattuna koko konfiguraation energiatilojen suhteellisiin esiintymistodennäköisyyksiin.

Painotusefektin lisäksi pinta-atomien ja pintavakanssien lukumäärissä tapahtuu $n. \pm 1\%$ muutosta simuloinnin aikana, jolloin todennäköisyys löytää sama kiinteä atomi-vakanssi -indeksipari hilapistelistassa Markovin prosessin periaatteen mukaisesti heti edellisen siirron jälkeen ei ole vakio. Tällöin siirtoyritematriiseille $\alpha(o \rightarrow n)$ ja $\alpha(n \rightarrow o)$ täytyy määrittää omat lausekkeensa. Koska siirtoon osallistuvien hilapaikkojen indeksit hilapistelistassa valitaan pinta-atomilistasta ja pintavakanssilistasta todennäköisyyksillä $1/N_A$ ja $1/N_V$, kuvaavat nämä todennäköisyydet myös siirtojen todennäköisiä frekvenssejä, eli määriä tietyssä aikayksikössä. Tällöin

$$\alpha(o \rightarrow n) = \frac{1}{N_{Ao}} \frac{1}{N_{Vo}} \quad \text{ja} \quad \alpha(n \rightarrow o) = \frac{1}{N_{An}} \frac{1}{N_{Vn}},$$

ja ottaen edellä mainittu painokerroin huomioon, saadaan tämän pinta-atomi MC-mallin yksityiskohtaiseksi tasapainoehdoksi

$$\frac{P_o}{P(C_o)} \times \frac{1}{N_{Ao}} \frac{1}{N_{Vo}} \times P_{acc}(o \rightarrow n) = \frac{P_n}{P(C_n)} \times \frac{1}{N_{An}} \frac{1}{N_{Vn}} \times P_{acc}(n \rightarrow o).$$

Tästä seuraa Metropolis-menettelyn määrittelyjen mukaisesti hyväksymistodennäköisyyslauseke siirrolle vanhasta konfiguraatiosta uuteen:

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min \left(1, \left(\frac{N_{Ao} N_{Vo}}{N_{An} N_{Vn}} \right)^2 e^{-\beta(E_n - E_o)} \right). \quad (23)$$

3.6.4 Pinta-atomisiirtototeutuksen perusongelma

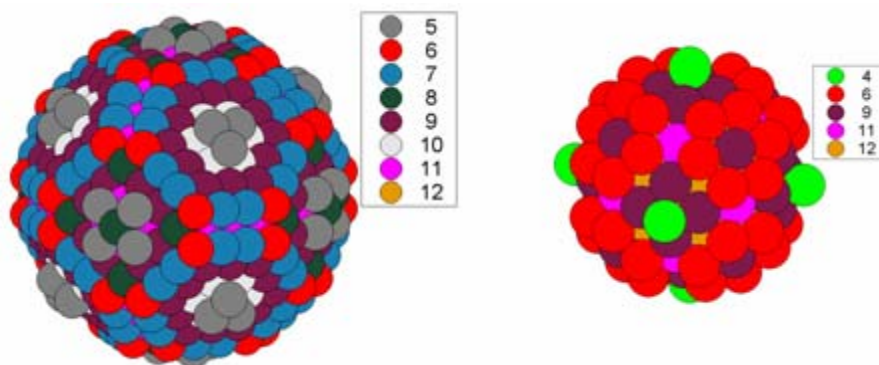
Hilapisteidenvälisillä atomisiirroilla toteutetulla Monte Carlo -menetelmällä voidaan minimoida nanometriluokan atomiklusterin energiaa, jolloin simulaatioajot hakeutuvat kohti atomikokonaisuuden tasapainotilaa pinta-atomeita järjestelmällä. Siirroksissa tapahtuvat energiamuutokset kiinteisiin hilapisteisiin rajoituttaessa riippuvat ainoastaan kunkin atomin lähinaapuriluvusta Z , jota ei erityisemmin huomioida tasaisessa pinta-atomi otannassa. Siirtoyrityksiin valituiksi atomi-vakanssi -pareiksi tulee enimmäkseen sellaisen lähinaapuriluvun omaavia pinta-atomeita ja -vakansseja, joita simuloitavassa klusterissa on suhteellisesti eniten. Tästä johtuen mallin perusongelma on, että siirtojen hyväksymisprosentti jää todella alhaiseksi ($\sim 1\%$), jos siirroksen atomi-vakanssi pari valitaan tasaisella sattunaisuudella kaikista pintaindekseistä.

Ongelma voidaan ratkaista rajoittamalla siirtoyrityksiä jollakin prosenttiosuudella tietyn lähinaapuriluvun Z omaavien atomi-vakanssi parien välisiin siirtoihin [5]. Tämä metodi on kuitenkin kyseenalainen sekä DB:n toteutumista ajatellen että simuloinneista saatavan energiajakauman kannalta.

4 SIMULOINTIMENETELMÄN TESTAAMINEN

4.1 Perusasetukset

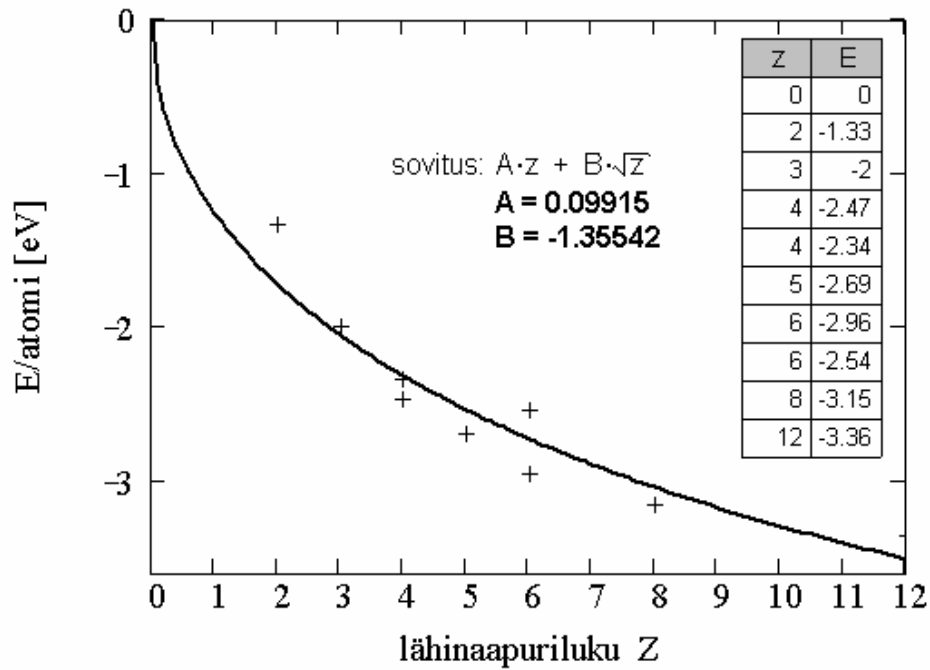
Simulointimenetelmän soveltuvuutta atomiklustereiden tasapainotilojen mallintamisessa testattiin nanoklustereilla, jotka muodostuivat 141 - 1157 atomin pallomaisista alkukonfiguraatioista mittakaavassa 1.6 nm - 3.4 nm. Suurimmaksi osaksi esitetyt testitulokset ovat saatu 1157 atomin konfiguraatiolla; pienemmät mallit antoivat tietyissä tilanteissa hyviä vertailutuloksia. Kuvassa 7 on esitetty testiklusterien alkukonfiguraatiot sekä suurimmalle 1157 atomin että pienimmälle 141 atomin rykelmälle. Erikokoisten konfiguraatioiden tuloksia verrattaessa on hyvin todennäköistä, että saadut tulokset riippuvat muodostelmien geometrinen pintojen luontaisesti erilaisista suhteista.



Kuva 7. Testaamisessa käytettyjä alkukonfiguraatioita $N = 1157$ ja $N = 141$.

Nanomittaluokan atomiryhmän fysikaalisia ominaisuuksia kuvaamaan käytettiin EAM-potentiaalimallia, jonka määrittelemä potentiaalienergia muotoutuu atomikohtaisen lähinaapuriluvun mukaan kuten yhtälössä (5). Potentiaalimallin parametrit A ja B sovitettiin kuvan 8 mukaisesti kirjallisuudesta löydettyihin arvoihin eri lähinaapurilukuisten alumiiniatomien potentiaalienergiasta [12].

Sovitetun potentiaalifunktion avulla voidaan verrata joitakin mallin antamia tuloksia kirjallisuudesta löydettyihin aikaisempiin tuloksiin. Tärkeitä arvoja mallin toimivuuden kannalta ovat mm. pintaenergiat olennaisimmista Millerin indeksien suunnista ja eri pintaenergioiden suhteet.



Kuva 8. Alumiinia kuvaava EAM potentiaaliparametrisointi.

Lausekkeet pintaenergioiden γ_{111} , γ_{100} ja γ_{110} laskemiseksi löytyvät mm. EAM-potentiaalia käsittelevästä artikkelista [28]. Yhtälöissä esiintyvät pinta-alakertoimet saadaan vastaavien pintojen hilapisteiden muodostamista pinta-aloista, kun hilapisteillä rajattu alue sisältää yhden kokonaisen atomin.

$$\gamma_{111} = \frac{4}{\sqrt{3} a^2} [E(9) - E(12)] = 749 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \quad (24)$$

$$\gamma_{100} = \frac{2}{a^2} [E(8) - E(12)] = 910 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \quad (25)$$

$$\gamma_{110} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} [E(7) + E(11) - 2 \cdot E(12)] = 988 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \quad (26)$$

Edelle olevissa yhtälöissä a :lle on annettu arvo alumiinin hilavakiosta, joka on $4.05 \cdot 10^{-10}$ m [29]. Käytetty yksikkö tarkoittaa millijoulea per neliometri, joka antaa saman lukuarvon kuin yksikössä ergs/cm² ilmoitetut tulokset. Kirjallisuudesta löytyvät arvot sisältävät suurta hajontaa, joten on mahdotonta arvioida

tämän mallin pintaenergioiden todenmukaisuutta. Saadut lukemat ovat kuitenkin hyvin lähellä useita aikaisempia tuloksia [30].

Käytetyn potentiaalimallin tärkeimmät pintaenergiasuhteet edellä saatujen lukuarvojen perusteella ovat:

$$\frac{\gamma_{111}}{\gamma_{110}} = 0.758$$

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = 1.214,$$

joiden perusteella mallin todenmukaisuutta voidaan verrata ehkä tulevaisuudessa saataviin tarkkoihin kokeellisiin tuloksiin.

Systeemin toimintaa simulointikeinoin tutkittaessa ajojen pituudet vaihtelivat tarpeen mukaan ja pienempiä atomikonfiguraatiota käytettiin vertailukohtien saamiseksi ja erityisesti pidempien simulointiajojen vaikutuksien tutkimiseen.

Lukuisten testiajojen jälkeen lähtökohdaksi systeemin ominaisuuksien tarkastelemiseen valittiin 1800 K lämpötila, jossa suurimman 1157 atomin konfiguraation todettiin käyvän läpi tarpeeksi ergodista muodonmuutosprosessia simulointiajon aikana.

4.2 Siirtojen väliset energiamuutokset

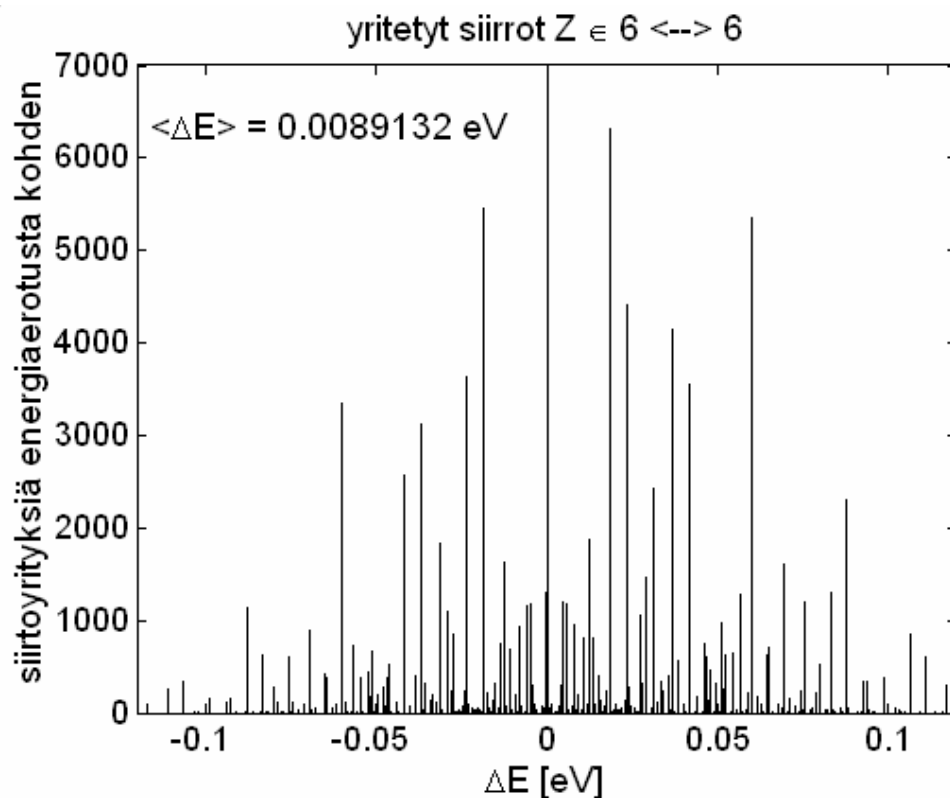
Kuvan 8 mukaisella EAM-mallilla siirrostien välisiksi keskimääräisiksi energiaeroiksi tulee taulukon 1 mukaisia arvoja, jotka ovat saatu keräämällä dataa 1800 K lämpötilassa tehdystä 150000 MC-askeleen simulointiajosta 1157 atomin konfiguraatiolla. Siirtoyrityksiä oli siten yhteensä n. 150 miljoonaa (N kertaa MC-askelten lukumäärä). Keskiarvoja laskettaessa jokaiseen siirtoyritykseen liittyvä energiamuutos on otettu huomioon. Taulukossa 1 rivi-indeksit ilmoittavat siirrettävän atomin lähinaapuriluvun Z ja sarakeindeksit siirron kohdevakanssin lähinaapuriluvun.

Taulukko 1. Alumiinimallin atomisiirroksissa esiintyvät keskimääräiset energiaerotukset [eV] eri lähinaapurilukuisten atomien ja vakanssien välillä.

Z	3	4	5	6	7	8	9
3	0.00964	-0.44521	-0.78805	-1.10114	-1.39382	-1.65259	-1.86116
4	0.46237	0.00725	-0.33492	-0.64750	-0.94063	-1.19726	-1.40511
5	0.80770	0.35235	0.01006	-0.30215	-0.59445	-0.85415	-1.05967
6	1.12082	0.66536	0.32285	0.01045	-0.28171	-0.54132	-0.74727
7	1.41430	0.95872	0.61624	0.30380	0.01143	-0.24816	-0.45278
8	1.67975	1.22420	0.88198	0.56914	0.27713	0.01656	-0.18837
9	1.88504	1.43024	1.08775	0.77461	0.48213	0.22252	0.01710

Kuten taulukosta 1 huomataan, esim. siirron $Z_A, Z_V = 6,5$ keskimääräinen energiamuutos ei ole itseisarvoltaan aivan sama kuin siirron $Z_A, Z_V = 5,6$ vastaava muutos. Tämä juontuu siitä, että systeemissä esiintyy enemmän sellaisia siirtomahdollisuuksia, joissa energiamuutos tapahtuu todellisen keskimääräisen arvon suhteen positiiviseen suuntaan. Systeemin siirrokset ovat siis energiamuutoksien kannalta luonnostaan positiivisesti biasoituneita. Taulukosta 1 voidaan silmämääräisesti arvioida, että jokaiseen taulukkoindeksiin liittyvä bias on n. +0.01 eV. Biasoituminen nähdään selvästi kuvasta 9, jossa siirtojen $Z_A = 6, Z_V = 6$ energiaerotusten esiintymislukumäärät ovat esitetty 10^{-5} eV jaotuksella. Selvästi enemmän siirtoja yritetään positiiviselle puolelle, ja koska siirtojen valitsemisessa ei ole käytetty mitään painotuksia tai rajoitteita, kuva 9 viittaa tällaisten siirtojen luontaiseen enemmistöön tarkasteltavassa atomiklusterissa.

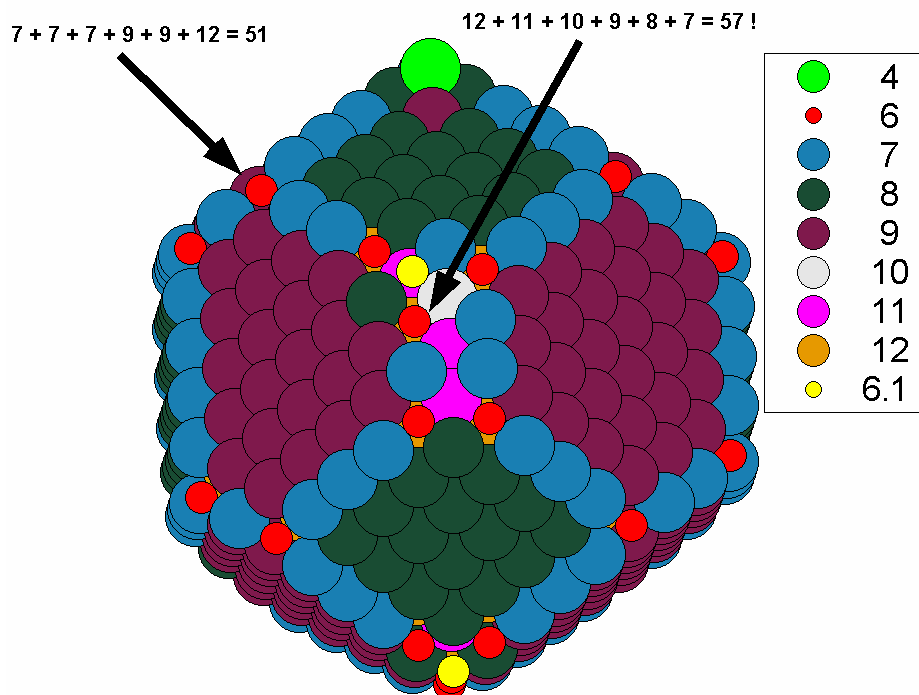
Kuvan 9 mukaan pelkästään lähinaapuriluvun $Z = 6$ omaavien hilaindeksien välillä siirroilla voi olla todella paljon erilaisia energiamuutoksia. Käytetyssä potentiaalimallissa atomin siirtämisestä aiheutuva energiamuutos riippuu ainoastaan siirrokseen kytkeytyvien lähinaapureiden lähinaapuriluvuista Z ja käytännössä esim. atomin $Z_A = 6$ lähinaapureiden lähinaapurilukujen summa voi vaihdella paljonkin.



Kuva 9. Siirtoyritysten luontainen painottuminen positiivisille energiamuutoksille.

Kuva 10 havainnollistaa tilannetta, jossa saman lähinaapuriluvun atomeilla on erilaiset lähinaapurit. Kuvassa punaiset kutosatomit ovat piirretty normaalia pienemmällä, jotta alla oleva rakenne näkyisi. Keltaiset pallot merkitsevät mielenkiintoista erikoistapausta, jossa $Z_V = 6$ vakanssipaiikka sijaitsee kutosatomin lähinaapurina. Kuvasta nähdään, että ”tavallisen” kutosatomin (sijainti kulmissa) lähinaapureiden Z -arvoista muodostuu summa 51 ja erikoispaikan summasta saadaan tässä tapauksessa 57. Tämä aiheuttaa jo suuren eron kutospaikkojen välisten siirtojen energiamuutoksiin potentiaalilausekkeen (5) mukaisesti.

Valitettavasti lähinaapureiden lähinaapurilukujen summien laskeminen ei vielä riitä erottamaan energioiltaan erilaisia kutospaikkoja toisistaan, sillä sama summa voidaan saada usealla eri lukukombinaatiolla. Tällöin potentiaalienergian lausekkeessa atomien välistä attraktiota kuvastava neliöjuuritermi aiheuttaa pienen eron kutospaikkojen energiaan.



Kuva 10. Kutosatomien lähinaapureiden lähinaapurilukujen summia.

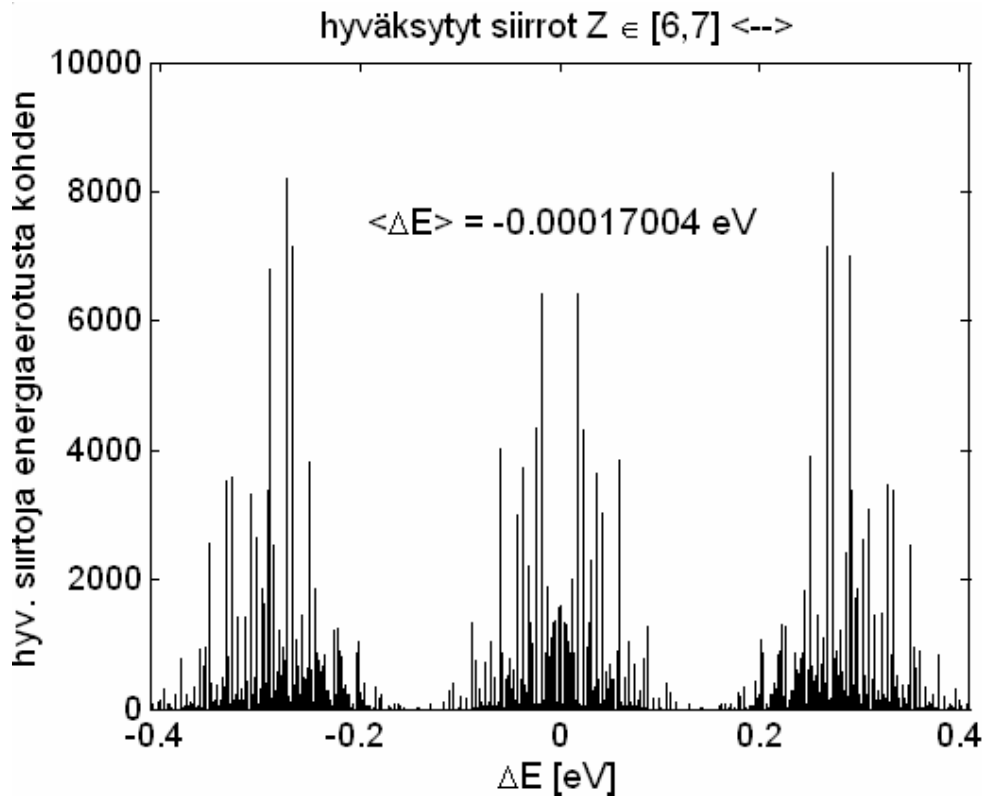
Vaikka tarkasteltavassa atomijärjestelmässä siirtoyrityksiä onkin yleisesti enemmän positiivisen energian puolelle, hyväksytyjen siirtojen energiamuutokset ovat silti lähellä tasapainoa vastaavien lähinaapurilukuparien kanssa. Taulukon 2 datalähteenä on sama siirrosten suhteen rajoittamaton simulointiajo kuin taulukossa 1.

Taulukko 2. Hyväksytyjen siirroksien keskimääräiset energiamuutokset [eV].

Z	3	4	5	6	7	8	9
3	-0.00042	-0.44521	-0.78805	-1.10114	-1.39382	-1.65259	-1.86116
4	0.44466	0.00010	-0.33492	-0.64750	-0.94063	-1.19726	-1.40511
5	0.78728	0.33492	0.00007	-0.30215	-0.59445	-0.85415	-1.05967
6	1.10006	0.64753	0.30232	0.00009	-0.28171	-0.54132	-0.74727
7	1.38996	0.93956	0.59475	0.28194	-0.00002	-0.24816	-0.45278
8	1.65712	1.19874	0.85410	0.54183	0.24870	-0.00007	-0.18837
9	1.85841	1.40519	1.06033	0.74729	0.45417	0.18904	-0.00015

Toisen näkökulman energiamuutoksien tasapainoon antaa kuva 11, johon on kerätty dataa (n. 170000 energia-arvoa kuuden desimaalin tarkkuudella; $T = 1400$ K) hyväksytyistä atomisiirroista 6 ja 7 lähinaapurilukuisten hilapaikkojen välillä.

Dataa kerätessä siirtoyrityksiä oli painotettu 70 % atomien $Z_A \in [5,7]$ ja vakanssien $Z_V \in [5,7]$ välille ja loput 30 % siirroista olivat 'tavallisia' pintaindeksien välisiä siirtoja, joissa $Z_{A,V} \in [3,9]$.



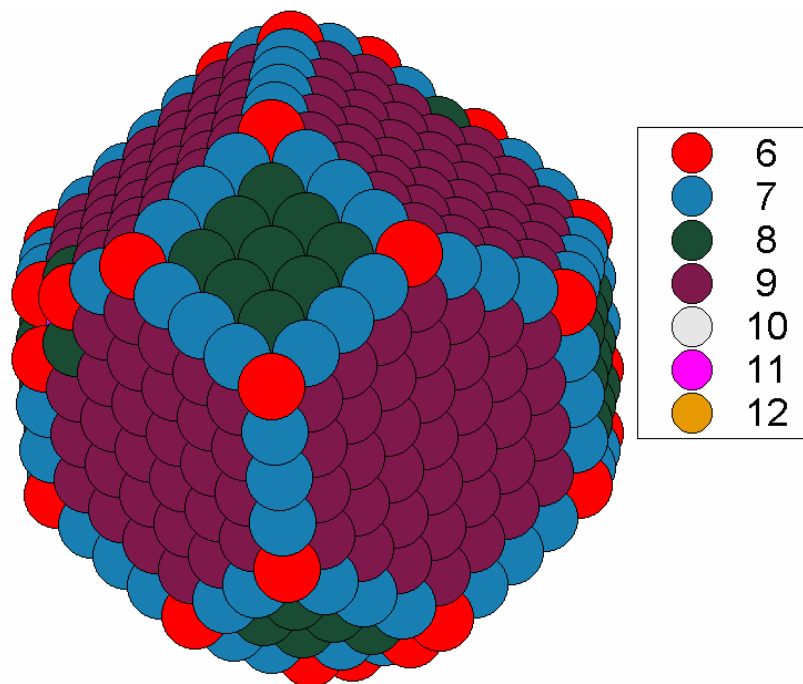
Kuva 11. Hyväksytyjen siirtojen energiaerotuksiin liittyvät lukumäärät. Dataa on rekisteröity $Z_{A,V} \in [6,7]$ välisistä hyväksytyistä siirroista.

Täydellistä siirtotasapainoa ei tietyn lähinaapuriluvun omaavien hilapaikkojen välillä kuitenkaan koskaan saavuteta. Vertailua tehtiin siinä toivossa, että voitaisiin kokeellisesti todentaa tasapainoehdon (7) toteutuminen hyväksymistodennäköisyyden lausekkeella (23). Systemi on kuitenkin niin monimutkainen, että simuloinnin aikana tietyn lähinaapuriluvun atomien lukumäärät elävät jatkuvasti, eikä kuvan 11 tai taulukon 2 mukaisella vertailulla näin ollen saada todellista tietoa koko systeemin energiatilojen välillä tapahtuvista siirroksista.

4.3 Vaikutukset siirtojen rajaamisesta

Simulointimenetelmän toimivuuden kulmakivi piilee siirtojen rajoittamisessa tietyn lähinaapuriluvun omaavien hilapisteiden välille. Siirtojen hyväksymistoden-

näköisyys jää mitättömäksi, jos siirtoyrityksen atomi-vakanssi pari valitaan tasaisella satunnaisuudella kaikista pintaindekseistä. Kuten kuvasta 12 nähdään, tasapainomuotoa lähestyttäessä atomien $Z_A = 9$ suhteellinen osuus kasvaa ja tämän seurauksena myös $Z_V = 3$ vakansseja on suhteellisesti enemmän. Tällöin siirtoyritys kohdistuu hyvin suurella todennäköisyydellä näihin atomi-vakanssi pareihin, ja koska tällaiseen siirrokseen liittyy suuri positiivinen energian muutos, siirtoa ei koskaan tulla hyväksymään Monte Carlon perusidean hengessä.



Kuva 12. Atomien järjestäytyminen tasapainotilaa lähestyttäessä

Simulointimallin toiminnan selvittämiseksi dataa kerättiin pintaindeksien kesken rajoittamattomalla 60000 MC-askeleen simulointiajolla 1800 K lämpötilassa eri lähinaapurilukujen Z välillä tehtävistä siirroista. Taulukkoon 3 on kerätty dataa rajoittamattomien siirtoyritysten kohdistumisesta eri atomi-vakanssi -parien kesken. Lähes 40 % siirtoyrityksistä kohdistuu $Z_A = 9$, $Z_V = 3$ pareihin, johtuen yksinkertaisesti systeemin geometriasta. Siirtojen painottuminen taulukon vasempaan alakulmaan on sitä voimakkaampaa mitä matalammassa lämpötilassa simulointia ajetaan.

Taulukko 3. Rajoittamattomat siirtoyritykset (prosentuaaliset osuudet [%])

Z	3	4	5	6	7	8	9
3	0.12511	0.01926	0.01199	0.00685	0.00163	0.00023	0.00024
4	0.35350	0.05537	0.03454	0.01973	0.00474	0.00067	0.00063
5	2.04648	0.31599	0.20282	0.11533	0.02747	0.00397	0.00366
6	8.88905	1.37375	0.87092	0.49277	0.11663	0.01719	0.01584
7	14.03588	2.17117	1.35822	0.77248	0.18413	0.02683	0.02503
8	11.05113	1.70820	1.07860	0.61409	0.14557	0.02240	0.01971
9	38.64928	5.94224	3.73091	2.14218	0.50940	0.07310	0.06785

Samasta statistiikka-ajosta kerättiin dataa myös hyväksytyistä siirroista. Taulukko 4 kertoo näiden siirtojen prosentuaaliset osuudet. Olennaista on huomata hyväksytyjen siirtojen painottuminen lähinaapurilukujen 5, 6 ja 7 alueelle, joka on värikorostettuna taulukossa 4. Tämä tieto antaa luonnostaan vihjeen niistä lähinaapuriluvuista, joiden välille siirtoja kannattaa rajoittaa hyväksymisprosentin nostamiseksi.

Tarkkaavainen lukija havaitsee taulukon 4 lievän epäsymmetrisyyden, vaikka kyseessä ovat hyväksytyt siirrot. Kuinka on DB:n laita? Edelleenkin siirtomääriä eri lähinaapuriparien välillä tarkkailemalla ei voida tehdä johtopäätöksiä koko systeemin eri energiatilojen välillä tapahtuvista muutoksista.

Taulukko 4. Hyväksytyt siirtoyritykset (prosentuaaliset osuudet [%])

Z	3	4	5	6	7	8	9
3	5.61082	0.99649	0.62027	0.35463	0.08459	0.01175	0.01222
4	0.99333	2.53340	1.78742	1.02103	0.24503	0.03483	0.03274
5	0.62766	1.78310	9.01649	5.96805	1.42164	0.20555	0.18936
6	0.36415	1.02896	5.99426	21.85737	6.03526	0.88942	0.81956
7	0.08259	0.24199	1.42194	6.06662	8.12699	1.38836	1.29510
8	0.01321	0.03676	0.20490	0.88080	1.37829	0.95409	1.01879
9	0.01184	0.03447	0.19142	0.82513	1.30339	1.01474	2.89101

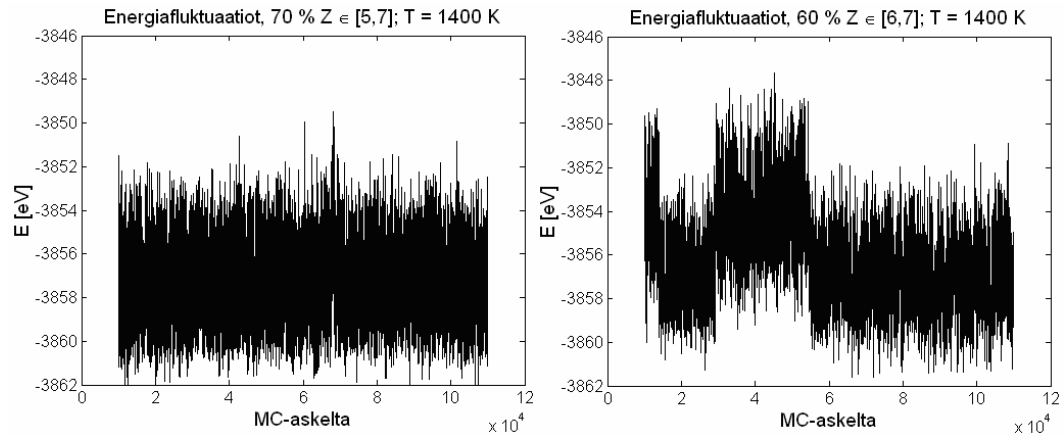
Siirtoyritysten rajaamisen vaikutuksia simulointimenetelmän tuottamiin energijakaumiin tutkittiin kolmessa eri lämpötilassa tehtyjen 100000 MC-askeleen ajosarjojen perusteella. Lämpötiloiksi valittiin 1400 K, 1800 K ja 2200 K, koska systeemin todennettiin olevan suhteellisen ergodinen tällä lämpötila-alueella ja toisaalta rajoitettuja siirtoja ei näissä lämpötiloissa jouduttu hylkäämään vakanssien puutumisen vuoksi.

Vertailua varten simuloiteja ajettiin ilman rajoitteita (tavallinen pinta-atomisiirto) ja siirtorajoitteilla 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ ja 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$, joissa rajoiteprosenttien ulkopuolelle jäävät siirrot olivat tavallisia pinta-atomisiirtoja. Perusteluja käytetyille rajoiteprosentteille saadaan taulukosta 4, josta voidaan lukea rajoittamattoman ajon aikana hyväksytyjen siirtojen suhteellisia osuuksia eri lähinaapurilukujen kesken. Kullakin rajoitetyypillä tehtiin viisi 100000 MC-askeleen testiajoa kussakin em. lämpötilassa. Ajojen yksityiskohtaiset jakaumat ja fluktuaatiot ovat esitetty liitteissä 1a, 1b ja 1c sekä näiden viiden ajon sarjojen perusteella muodostetut keskiarvoiset energijakaumat eri lämpötiloissa liitteessä 2.

Tarkoituksena oli selvittää siirtorajoitteiden keskimääräiset vaikutukset energijakaumien muotoon ja keskiarvoon, kun vertailukohtana ovat rajoittamattomien ajojen keskimääräisten jakaumien vastaavat suuret. Liitteessä 2 esitettyjen kuvaajien perusteella siirtojen rajoittaminen vaikuttaa selvästi keskiarvoon, ja rajoitteen 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ kohdalla hieman myös energijakauman muotoon korkeampien energia-arvojen puolella. Selvästi myös energiatilojen läpikäyminen on liitteen 1 energiafluktuaatiokuvaajien perusteella erilaista eri rajoitteilla.

Testiajosarjoista voidaan myös huomata matalammissa lämpötiloissa yleisesti esiintyvä äkillinen siirtymä jollekin toiselle selvästi poikkeavalle energiatilalle, jonka ympärillä fluktuaatio jatkuu huomattavan pitkään. Nähtävästi tämä ongelma liittyy tehottomaan energiatilojen läpikäymiseen $Z_{A,V} \in [3,9]$ ja 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ rajoitteilla. Ainakaan kutosia ja seiskoja edestakaisin pyörittämällä ei saada kunnan muokkausta atomirakenteessa aikaan ja tällöin pitkäaikainen hypähtäminen nk. metastabiilille tilalle on todennäköinen. Hypähdysilmiö on sitä todennäköisempää mitä matalammassa lämpötilassa simuloidaan, koska systeemissä ei

ole tällöin paljoakaan mahdollisuuksia sellaisten atomisiirtojen suorittamiseen, joissa tapahtuisi koko systeemin kannalta merkittävä energiamuutos. Kuvassa 13 vertaillaan 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ ja 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ ajoja 1400 K asteessa, jossa energiatason äkillisiä muutoksia tapahtuu.



Kuva 13. Vertailua siirtorajoitteiden energiafluktuaatioiden eroavaisuuksista

Tätä MC-toteutusta voidaan pitää tyypiesimerkkinä, jossa energiatilojen läpikäyminen matalammalla hyväksymisprosentilla onkin yllättäen tehokkaampaa. Rajoitteella 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ ajettuja simulaatioita näyttävät liitteen 2 kuvaajien ja kuvan 13 perusteella sahaavan energiaskaalaa tasaisemmin ja hivenen laajemmalla alueella verrattuna esim. 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ rajoitteeseen, jossa taulukon 5 mukaan siirtoyrityksiä hyväksytään huomattavasti suuremmalla prosentilla.

Taulukko 5. Rajoitettujen siirtoyritysten hyväksymisprosentteja eri lämpötiloissa.

	$Z_{A,V} \in [3,9]$	70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$	60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$
1400 K	1 %	16 %	25 %
1800 K	2.5 %	22 %	31 %
2200 K	5 %	28 %	36 %

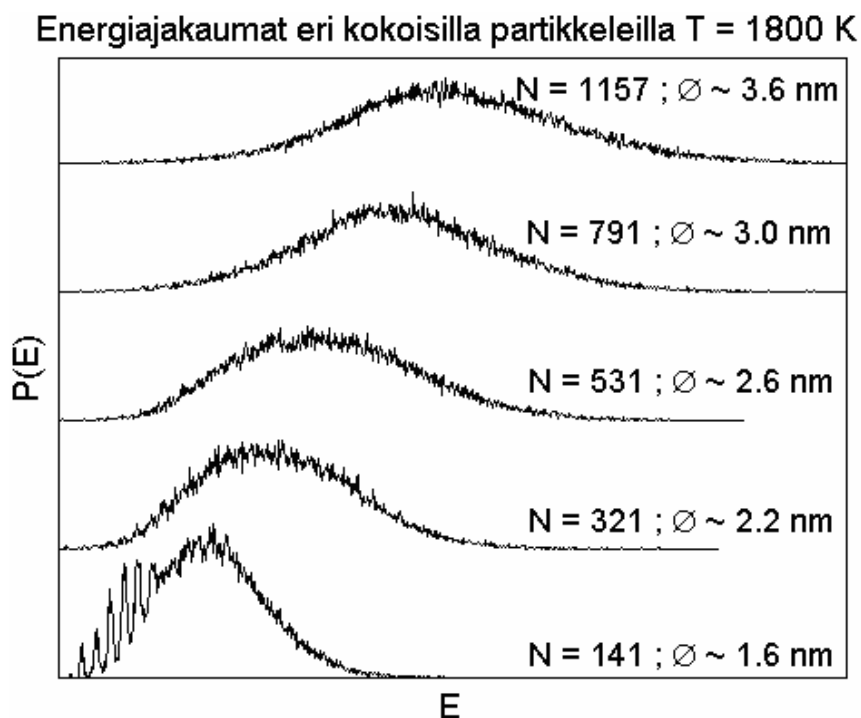
Taulukko 6 antaa tietoa siirtorajoitusten vaikutuksista yritettyjen siirtojen prosentuaaliseen jakaumaan eri lähinaapurilukuisten atomien ja vakanssien välillä. Datankeruussa käytettiin rajoitetta 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ ja verrattuna taulukkoon 3, siirtoyritykset kohdistuvat nyt enemmän sellaisiin atomi-vakanssi -pareihin joiden välillä tapahtuva siirto on todennäköisesti hyväksyttävissä.

Taulukko 6. Rajoitettujen siirtoyritysten (70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$) prosentuaalinen jakautuminen eri lähinaapurilukujen kesken

Z	3	4	5	6	7	8	9
3	0.03673	0.00570	0.00338	0.00191	0.00048	0.00009	0.00008
4	0.10497	0.01661	0.00990	0.00585	0.00152	0.00020	0.00018
5	0.60219	0.16375	3.28637	1.93126	0.45999	0.00114	0.00109
6	2.65192	0.68130	14.47196	8.50189	2.05106	0.00517	0.00474
7	4.21588	1.07832	22.92402	13.51139	3.28711	0.00816	0.00755
8	3.32497	0.51495	0.51501	0.18097	0.04302	0.00689	0.00595
9	11.69348	1.80064	1.08763	0.63352	0.15197	0.02252	0.02096

4.4 Atomilukumäärän vaikutukset

Tarkasteltaessa energiajakaumien muotoa erikokoisilla atomirykelmillä, tuloksien huomattiin olevan atomien lukumäärästä riippuvaisia. Samassa 1800 K lämpötilassa tehtyjen, atomivalinnoiltaan rajoittamattomien, 50000 MC-askeleen pituisten simulointiajojen tulokset ovat esillä kuvassa 14.



Kuva 14. Klusterin koon vaikutus energiajakauman muotoon. Kuvaaja on siirretty energia-akselilla alkamaan yhdenmukaisesti samasta kohdasta.

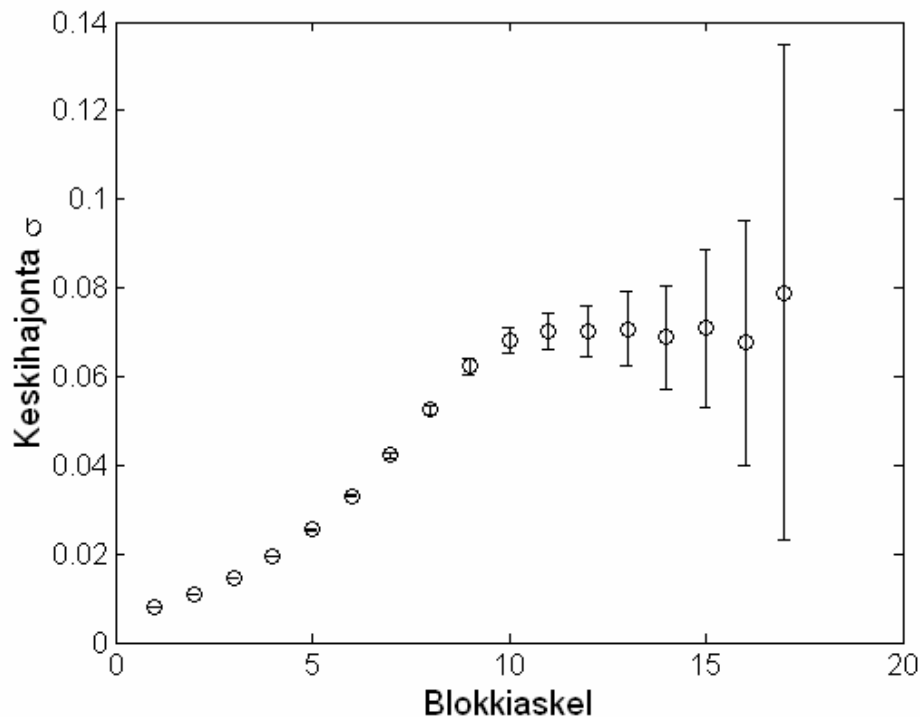
Kuvan 14 perusteella pienissä atomikonfiguraatioissa ei yksinkertaisesti ole riittävästi siirtomahdollisuuksia muuttaa energijakaumaa tasaisesti, kun konfiguraation muoto lähenee optimaalista tasapainotilaa (kuvassa energia laskee luonnollisesti vasemmalle). Kuvan 14 alimman jakauman piikittynyt muoto tulee yhä selvemmin esiin alhaisemmissa lämpötiloissa ja piikkejä on lopulta havaittavissa myös suurimman atomirykelmän jakaumassa n. 1000 K lämpötilassa. Lisäksi pienissä atomimuodostelmissa siirtojen rajoitukset tuottavat liian paljon tilanteita, joissa siirtoa ei voida edes yrittää vakanssien puuttumisen takia.

4.5 Simulointiajojen pituus

Kuinka monta MC-askelta täytyy suorittaa ennen kuin pinta-atomisiirroilla toteutettu MC-simulointi konvergoituu luotettavaan statistiseen keskiarvoon? Tähän kysymykseen etsittiin vastausta tutkimalla simulointiajojen blokkikeskiarvojen tasaantumista. Selvästikin keskiarvo konvergoituu paremmin ja näytteistettyjen arvojen välinen korrelaatio pienenee, kun konfiguraatio muuttuu tarpeeksi paljon energia-arvojen tallentamisen välissä. Suurpiirteisesti voidaan sanoa siirtojen hyväksymisprosentin ja näytteistysvälityksen suhteen olevan ratkaiseva tekijä määrittäessä simulointiajon riittävää pituutta.

Tällainen sopiva suhde on löytynyt kuvassa 15, jossa 2000 K lämpötilassa tehdyn 300000 MC-askelen mittaisen simulointiajon energianäytteitä on analysoitu määrittämällä datajoukon keskihajontaa blokkikeskiarvomenetelmällä. Kuvassa nähdään esimerkillinen keskihajonnan tasaantuminen kymmenen blokkiaskeleen jälkeen. Tästä voidaan päätellä, että simulointiajo on tässä tapauksessa ollut riittävän pitkä ja että siitä voidaan määrittää tarkka statistinen keskiarvo virhearvioineen.

Matalissa lämpötiloissa yritettyjen siirtojen hyväksymisprosentti on huomattavasti pienempi ja tällöin simulointia joudutaan ajamaan pitempään. Korrelaation välttämiseksi näytteistystaajuutta tulee tällöin harventaa sopivassa suhteessa siirtoyritteiden hyväksymisprosenttiin nähden.



Kuva 15. Näytteistettyjen energia-arvojen [eV] blokkikeskiarvon keskihajonnan käyttäytyminen blokkiaskeleiden funktiona.

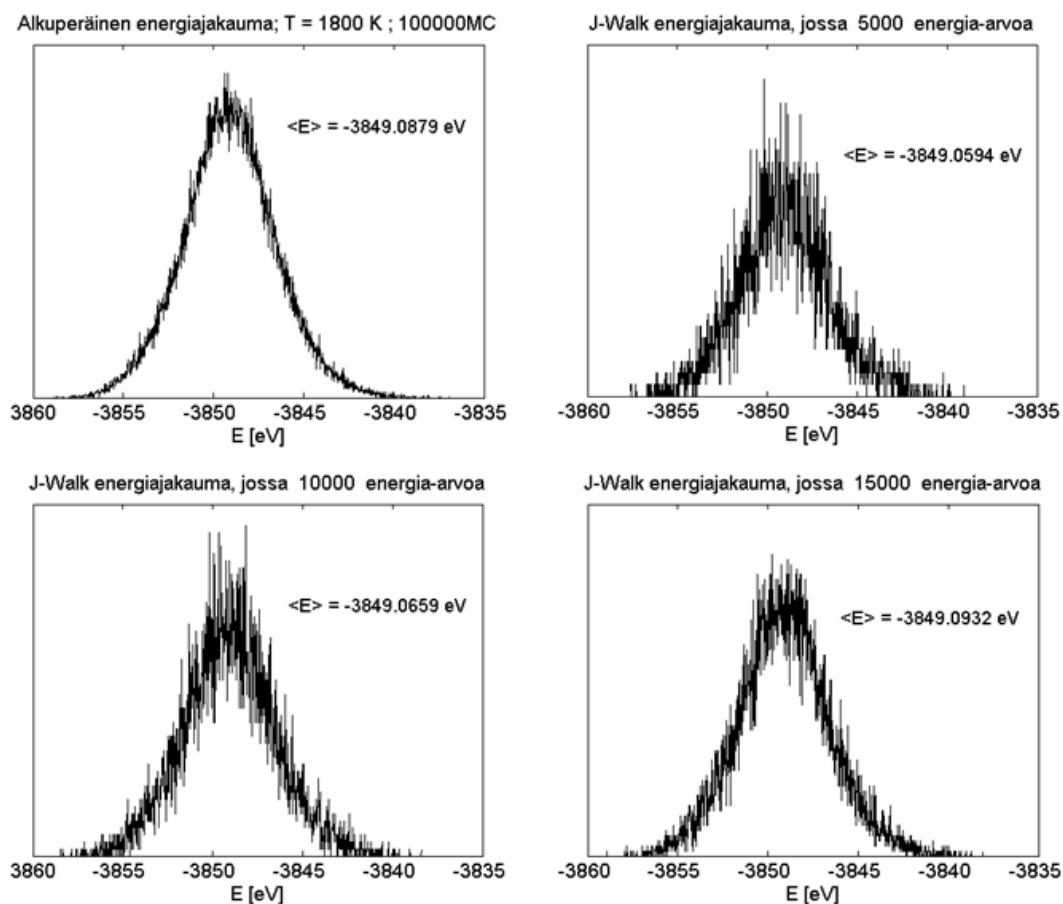
Keskiarvon konvergoitumista voidaan myös yksinkertaisesti tarkastella laskemalla keskiarvoa MC-askeleiden funktiona ja katsomalla tasaantumiskohta piirretystä kuvaajasta. Kumulatiivisen keskiarvokuvaajan fluktuaation tulisi tasaantumisen jälkeen mahtua blokkikeskiarvomenetelmällä saatujen virherajojen sisäpuolelle, joten näiden kahden menetelmän yhteiskäytöllä voidaan simuloinnin riittävä pi-tuus varmistaa helposti.

On kuitenkin syytä muistaa, että *J*-walking -menetelmä tuo oman mausteensa simuloinnista saatavien statististen keskiarvosuureiden virhearvioon [20], jolloin blokkikeskiarvon antamaa virhearviota ei suoraan voida hyödyntää.

4.6 *J*-walking -jakaumat

Matalissa lämpötiloissa tapahtuvaa konfiguraatioiden läpikäyntiä voidaan huomattavasti parantaa *J*-walking -metodin avulla. Tällöin hyppyjä tehdään korkeamman lämpötilan simulaatiosta tallennettuihin konfiguraatioihin, jotka muodostavat jonkinlaisen approksimaation korkeamman lämpötilan energiajakaumasta. Olennais-

ta olisi tietää, kuinka monta tallennettua konfiguraatiota riittää edustamaan korkeamman lämpötilan jakaumaa, sillä konfiguraatioiden tallentaminen vie paljon aikaa varsinaisesta simulointiajasta ja toisaalta *J*-walking tiedostojen koot kasvavat helposti erittäin massiivisiksi, ~ 100 megatavun tiedostoiksi. *J*-walk -jakauman edustavuutta havainnollistettiin piirtämällä muutama esimerkkijakauma kuvaan 16.



Kuva 16. *J*-walk energijakaumia, jotka edustavat vasemmassa yläkulmassa sijaitsevaa alkuperäistä 100000 energia-arvon jakaumaa.

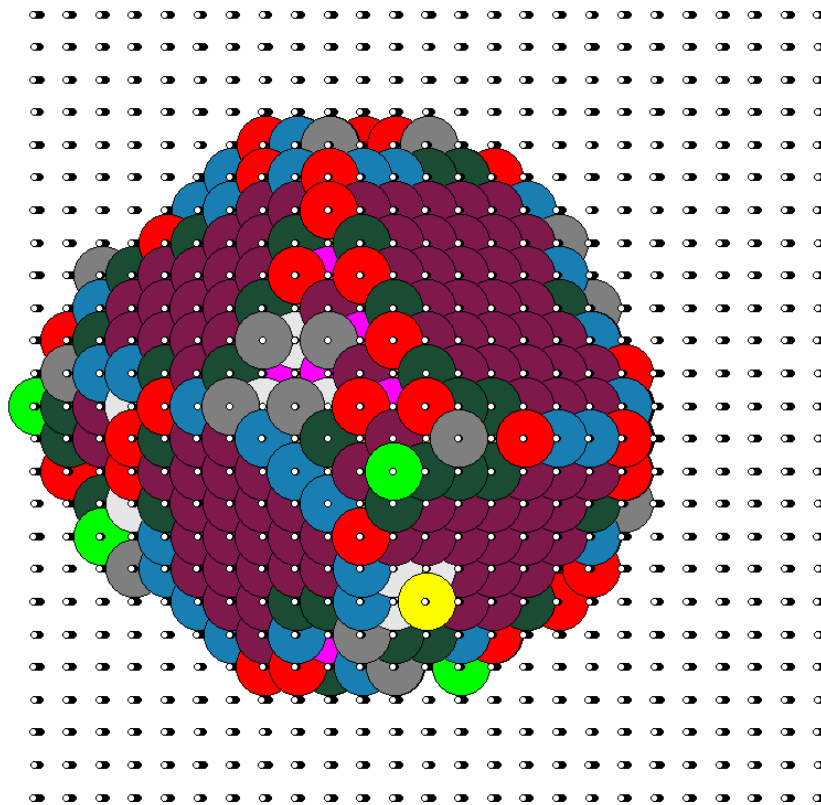
Jotta tiedostokoot pysyisivät sopivina, voitaneen olettaa kuvassa 16 esitetyn 10000 energia-arvon edustavan riittäväällä tarkkuudella alkuperäistä jakaumaa. Näin on arvioitu myös aikaisemmassa tarkastelussa [5]. Periaatteessa tilanne tulisi katsastaa tapauskohtaisesti, kun alkuperäisen jakauman muoto poikkeaa tasajakautuneesta muodosta runsaasti.

4.7 Yleisiä huomioita

Ohessa on listattuna testiajojen aikana ilmitulleita asioita, jotka ehkä ovat mainittamisen arvoisia:

- Rajoitettaessa siirtoja tiettyjen lähinaapurilukuisten hilapaikkojen välille, voi esiintyä tilanteita, joissa systeemissä ei ole yhtään vakanssia ja useita siirtoja joudutaan perumaan tämän takia. Ilmiötä esiintyy yleisesti pienten atomikonfiguraatioiden kohdalla ja matalissa lämpötiloissa myös isoilla > 1000 atomin konfiguraatioilla. Simulointikirjanpidossa tämä seikka tulee ehdottomasti ottaa huomioon, vähintään siten, että seurataan vakanssien puuttumisen takia hylättyjen siirtojen lukumäärää, jonka perusteella voidaan siirtorajoitteita säätää sopivammaksi.
- Jos siirtoja rajoitetaan tietyille lähinaapuriluvuille, on yleensä parasta tehdä rajoitus atomien ja vakanssien suhteen symmetrisesti, esim. $Z_A \in [5,7]$ & $Z_V \in [5,7]$. Joskus vakanssien puuttumisen takia tuntuisi olevan järkevää valita esim. $Z_A \in [6,7]$ & $Z_V \in [5,7]$, mutta tämä vain huonontaa hyväksymisprosenttia ja yleensä käy myös niin, että kutosatomeita siirretään paljon vitospaikoille, joista ne edelleen kulkeutuvat enemmän kohti pintaa. Kutsuttakoon tätä kaivautumisilmiöksi. Lisäksi pitää muistaa DB, joka toteutuu, jos toteutuu, ainoastaan atomien ja vakanssien lähinaapurilukujen suhteen symmetrisissä rajoituksissa.
- Statiikan keräämisen kannalta on olennaista, että huomioidaan tilanteet joissa siirtoon valitut atomi ja vakanssi ovat toistensa lähinaapureita. Tällöin siirto vaikuttaa aluksi normaalilta $Z_A \rightarrow Z_V$ siirroilta, mutta onkin todellisuudessa $Z_A \rightarrow (Z_V - 1)$ siirto.
- Työn alkuvaiheissa kokeiltiin potentiaalimallin sovittamista kultaklusterin ominaisuuksiin, mutta tämä sovitus ei toiminut hyvin, koska mallin pintaenergiat yhtälöiden (24) - (26) mukaan tulivat n. kaksi kertaa keskimääräisiä kirjallisuusarvoja suuremmiksi. Sovitus tehtiin koheesioenergian ja $\gamma_{111} / \gamma_{110}$ -pintaenergiasuhteen perusteella, jonka arvoksi keskiarvoistettiin kirjallisuudesta n. 0.8. Lähemmäksi todellisia pintaenergia-arvoja olisi päästy 0.75 tai 0.76 luokkaa olevalla suhteella, jolloin potentiaalimallin antamat energijakaumat olisivat olleet verrattavissa alumiinimalliin. Tämä antaa hyvän kuvan simulointimenetelmän herkkyydestä käytetyille parametrialueille. Kohtalaisen pieni muutos parametrien sovituksessa vaikuttaa ainakin simuloituihin energijakaumiin siirtämällä niitä lämpötilassa alas tai ylöspäin, joka puolestaan liittyy todennäköisyyksiin havaita tietty määrä adatomeita tietyssä lämpötilassa.
- Korkeissa lämpötiloissa (> 1200 K) systeemi elää voimakkaasti ja liikkuu usein lähellä reunoja, jolloin reunailmiö (todellista vähemmän vakansseja) voi vaikuttaa lopputulokseen (ks. kuva 17). Tätä voidaan ehkäistä työntämällä atomikonfiguraatiota lähemmäs simulointialueen keskustaa. Tämä

menettely on tämän simulointimenetelmän puitteissa sallittua ja mahdollistaa erityisen korkean lämpötilan, eli ~ 2000 K simulaatiot pienissä simulointialueissa, mikä merkitsee todellista säästöä simulointiaikoihin.



Kuva 17. Atomiryhmittymä deformatuu lähellä simulointikopin reunaa

- *J*-walker simuloinneissa lämpötilaeroa alemman lämpötilan simulointiin saattaa joutua säätämään silloin tällöin. Tämä säätäminen on oman harkinnan varassa ja vaikuttaa hivenen lopputuloksiin. Halutaanko siistejä jakaumia, vai tyydytäänkö tasaintervallein tehtyyn lämpötilan pudotukseen? Lisäksi mikäköhän mahtaa olla sopiva *J*-walking siirtoyritysprosentti suhteessa tavallisiin siirtoihin? *J*-walking -siirto kuluttaa paljon laskenta-aikaa verrattuna tavallisiin siirtoihin, joten kovin suurella prosentilla ei sitä kuitenkaan kannata painottaa. Tämän työn puitteissa kokeiltiin 1 %, 2 % ja jopa 5 % *J*-walking painotusta, eikä näiden ajojen tuottamissa energiajakaumissa havaittu silmännähtävää eroa. *J*-walking painotusprosenttia kasvattamalla ei siis voida vaikuttaa ainakaan energiajakaumien piikittymiseen matalissa lämpötiloissa.
- Kahden atomin siirtämistä samalla kertaa kokeiltiin siten, että ensin valittiin yksi atomi-vakanssi -siirtopari, ja sitten toinen siirtopari, jonka jälkeen laskettiin tapahtunut energian muutos. Siirtojen hyväksymisehto täytyi tietenkin laskea uudelleen (otanta ilman takaisinpanoa!). Mitään

hyötyä tällä tavalla toteutetusta kahden atomin siirtämisestä siirtojen hyväksymisprosenttiin ei havaittu, pikemminkin haittaa. Tämä johtuu siitä, että systeemissä on enemmistö $Z_A = 9$ ja $Z_V = 3$ paikkoja. Nyt kun ensimmäiseen atomiin liittyvä siirto valitaan siten, että se hyväksymisehdon mukaan olisi hyväksyttävissä, on erittäin todennäköistä, että toinen siirtoyrite on $9 \rightarrow 3$ siirto, jonka suuri positiivinen energian muutos aiheuttaa siirron hylkäämisen. Kuitenkin kahden atomin yhtäaikainen siirtäminen on toteutettavissa myös monilla muilla tavoilla, joilla on mahdollisuuksia toimia paremmin.

5 TULOKSET

Varsinaiset tuotantosimulaatiot suoritettiin käyttäen kuvassa 8 alumiinin ominaisuuksiin sovitettua potentiaalimallia. Simuloitavien klusterien koot olivat tuhanen atomin, eli n. 3 nm luokkaa. Tämä kokoluokka oli sekä käytetyn simulointimenetelmän antamien energijakaumien että siirtorajoitteiden toteuttamisen kannalta kaikkein toimivin, pois lukien suuremmat atomirykelmät, joiden simuloimisessa olisi kulunut liikaa aikaa.

5.1 Vapaa alumiiniklusteri

Pinta-atomisiirroksilla toteutettua MC:a sovellettiin jäljittelemään nanomittaluokan alumiiniklusterin tasapainomuotoja eri lämpötiloissa, ja erityisesti kiinnostus kohdistui atomirykelmän muotoutumiseen matalissa lämpötiloissa. Alle 700 K lämpötiloissa tehty simulointi ei juurikaan edennyt alkukonfiguraatiosta eteenpäin, joten tämän lämpötilan alapuolella *J-walking* -algoritmia todella tarvittiin. Lisäksi pinta-atomisiirroksilla toteutettu MC oli testien perusteella oikeasti ergodinen vasta n. 2000 K lämpötilassa, josta lähtien simulointisarjat pudoteltiin 100 K välityksin aina 300 K lämpötilaan asti. Kyseisellä 100 K jaotuksella *J-walking* siirtojen hyväksymisprosentit asettuivat yleensä n. 50 %:iin tai sen yläpuolelle, mikä tuntui olevan tulosten kannalta oleellista, koska tällöin eri lämpötilojen tasajakautuneissa energijakaumissa oli riittävästi päällekkäisyyttä. Pienempää 50 K välitystä kokeiltiin myös, koska sillä yritettiin estää energijakaumien piikittymistä matalissa lämpötiloissa. Pienemmällä välityksellä ei ollut vaikutusta tuloksiin.

5.1.1 Simulointi 1157 atomin klusterilla

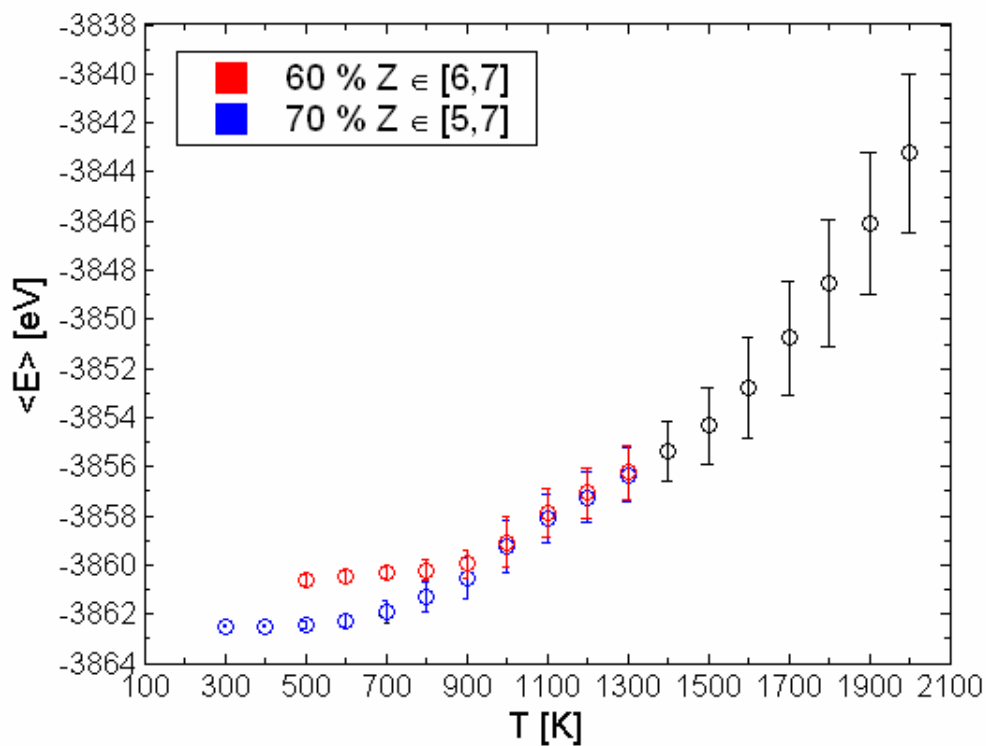
Vapaan alumiiniklusterin simuloinnit suoritettiin ensin 1157 atomin konfiguraatiolla. Simulointiajoissa systeemiä tasapainotettiin ensin 10000 MC-askelta, jonka jälkeen dataa kerättiin 300000 MC-askeleen ajalta. Energia-arvot näytteistettiin jokaisen MC-askeleen jälkeen ja tiedot eri lähinaapurilukuisten atomien lukumääristä kirjoitettiin tiedostoon koko konfiguraation tallentamisen yhteydessä. Konfiguraatioita kustakin lämpötilasta tallennettiin tiedostoon 10000 kappaleen otos,

jonka edustavuutta alkuperäiseen energijakaumaan nähden oli jo testiajoissa tutkittu. Näiden J -walk -tiedostojen kooksi muodostui tällöin n. 100 megatavua. Jälkeenpäin todettiin J -walkerin nopeuttavan energiakeskiarvon konvergoitumista selvästi, jolloin 100000 MC-askeleen datankeruuajakso olisi ollut riittävä ainakin korkeammissa lämpötiloissa. Myös korrelaatiot näytteistetyissä energia-arvoissa poistuivat tehokkaasti J -walkerin avulla.

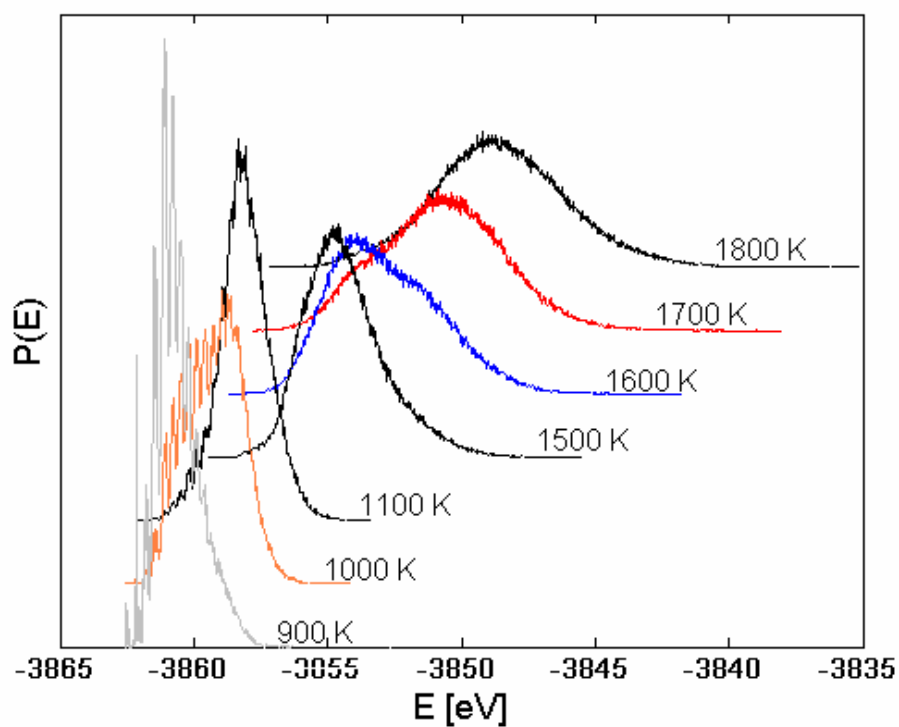
Siirtoyritteiden painotus oli aluksi 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ ja lisäksi J -walk todennäköisyys 1 % kuten [5]:ssa, mutta alle 1000 K lämpötiloissa esiintyi tilanteita, joissa vakanssien puuttuminen vaikutti häiritsevästi lopputuloksiin eikä alle 500 K lämpötilassa enää ollut mielekästä simuloida em. painotuksella. Näin ollen ajosarja vietiin loppuun 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ siirtoyritepainotuksella ja 2 % J -walk todennäköisyydellä lämpötilasta 1300 K alkaen.

Ennen tarkempaa tulosten analysointia on todettava lopputulosten selkeä riippuvuus valitusta siirtopainotuksesta. Kuvassa 18 on verrattu 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ ja 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ painotuksilla saatuja energiakeskiarvoja. Matalampia lämpötiloja kohti mentäessä tulokset eroavat yhä selkeämmin, koska 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ painotuksella ajettu simulointi jäi tässä tapauksessa junaamaan 900 K lämpötilassa löydetyn paikallisen minimin ympärille. Analysoinnin kohteeksi valittiin siten rajoitteella 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ saadut tulokset, joissa energijakaumat olivat hieman silotellumpia verrattuna 60 % $Z_{A,V} \in [6,7]$ simulointiin. Kuvaan 19 on valittu otoksia tiettyihin muutoskohtiin liittyvistä energijakaumista.

Saadut energijakaumat näyttävät siisteiltä aina 1000 K saakka, josta lähtien alkaa muodostua selvää piikikkyyttä. Piikikkyys kuuluu pinta-atomisiirroilla toteutetun MC:n ominaisuuksiin, koska matalan lämpötilan kompaktissa tasapainomuotoisessa atomimuodostelmassa ei ole enää kovin montaa erilaista siirtomahdollisuutta ja näin ollen myös mahdolliset energiamuutoksetkin ovat hyvin diskreettejä ilmiöitä. Toisaalta siirtoyritepainotuksellakin on pieni vaikutus energijakaumien muotoon ja piikkien muodostumiseen.

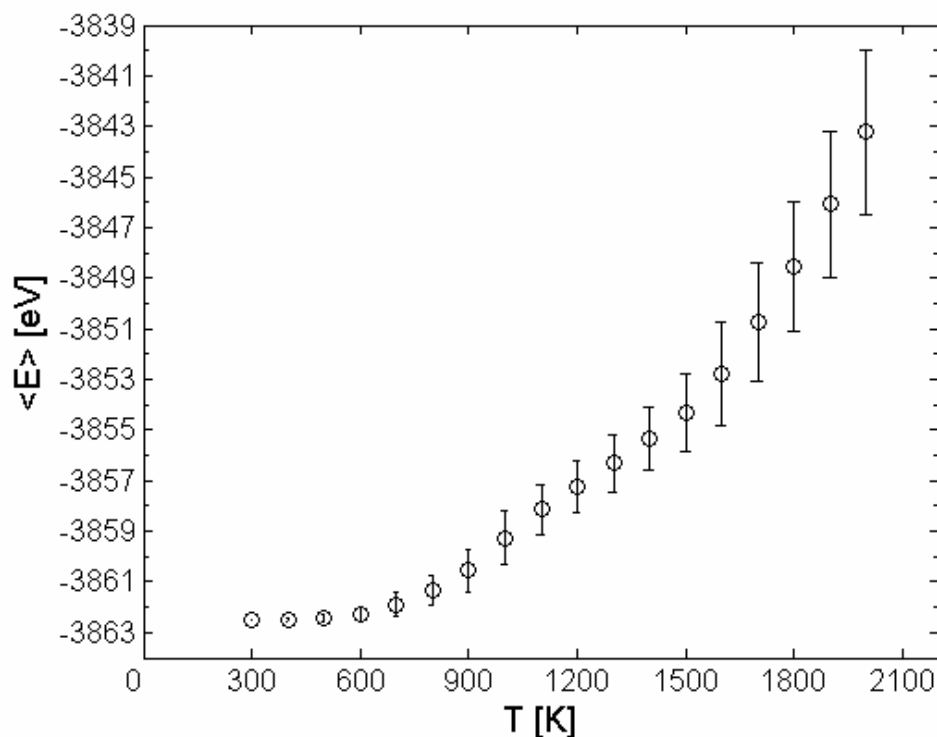


Kuva 18. Siirtoyritepainotuksen vaikutus energiakeskiarvoihin.



Kuva 19. Esimerkkioitoksia simuloituista energiajakaumista eri lämpötiloissa. Muutoskohtiin liittyvät jakaumat ovat värierotettu 'tavallisista' jakaumista

Alumiiniklusterin 1157 atomin konfiguraatiolla suoritetun tuotantosimulaation tuloksia edustaa kokonaisuudessaan kuvan 20 energiakeskiarvot, jotka ovat selvyyden vuoksi piirretty uudestaan kuvasta 18. Keskiarvopisteiden ympärille piirretty haarukointi kuvaa mittaustulosten keskihajontaa, eikä sillä ole mitään tekemistä virherajojen kanssa. Testeissä jo aiemmin ilmeni, että energiakeskiarvoihin liittyvät statistiset virheet ovat 0.1 eV:n luokkaa. Tuotantoajojen tuloksiin liittyvää todellista virhettä on kuitenkin hankalaa arvioida, sillä atomien vuorovaiikutuksen mallintamiseen käytetty empirinen potentiaalimalli aiheuttaa osaltaan virhettä lopputuloksiin ja lisäksi J -walk -algoritmi tuo mukanaan oman virheterminsä.

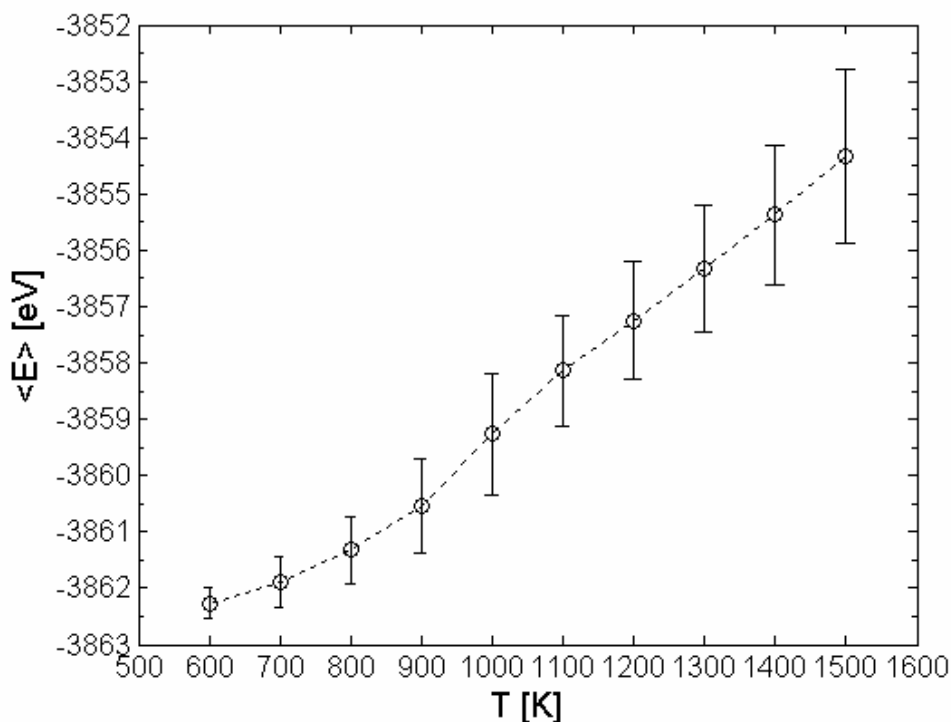


Kuva 20. Energiakeskiarvot keskihajontoineen 1157 atomin klusterille.

Kuvassa 20 huomataan kaksi selkeää muutosta 600 K ja 1600 K lämpötiloissa. Lisäksi 900 K kohdalla on pienempi muutos, joka nähdään paremmin kuvasta 21. Alumiinin sulamislämpötilan on havaittu olevan n. 960 K, mutta pienillä nanometriluokan atomiklustereilla sulamislämpötila on todettu olevan bulkkimateriaalia alhaisempi. Alumiiniklustereiden sulamistransitio ei myöskään tapahdu tarkalleen tietyssä lämpötilassa vaan sulamisprosessi alkaa vähitellen pintarakenteesta

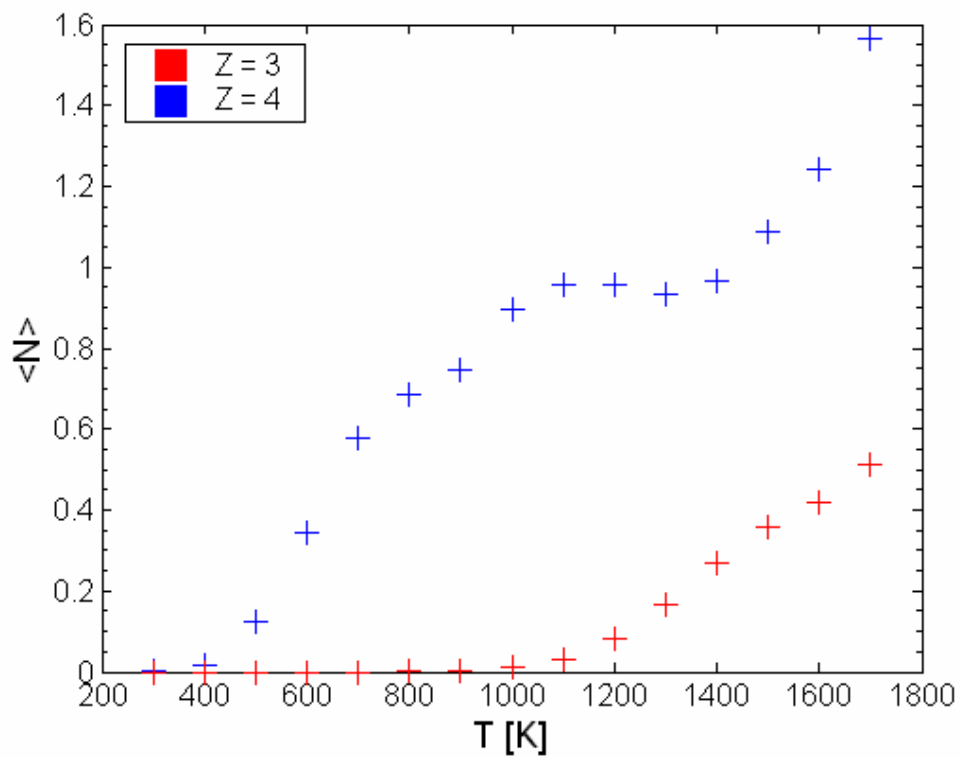
lähtien [31]. Kuvassa 20 esiintyvä ensimmäinen muutos 600 K jälkeen liittyy todennäköisesti em. hitaasti alkavaan pinnansulamislmiöön, joka huipentuu koko atomiklusterin sulamiseen 1000 K läheisyydessä.

Kuvassa 21 keskitytään tarkastelemaan energiakeskiarvoja 1000 K ympäristössä. Kuvan 21 tulkitsemista tukee myös kuva 22, jossa esitetään $Z = 3$ ja $Z = 4$ atomien keskimääräiset lukumäärät simulointiajon aikana. Nämä kolmos- ja nelosatomit ovat *yleensä* niitä atomeita, jotka esiintyvät yksittäin klusterin pinnalla ja näin kuvaavat atomeiden kasvavaa liikehdintää pintarakenteessa. Kuvassa 21 nähtävä muutos voitaneen tulkita merkiksi sulamistransitiosta, tai simulointimenetelmän luonteen perusteella sulamiseen liittyväksi rakenteelliseksi muutokseksi, koska tällöin adatomeita alkaa esiintyä myös alumiiniklusterin $\{111\}$ pinnoilla.

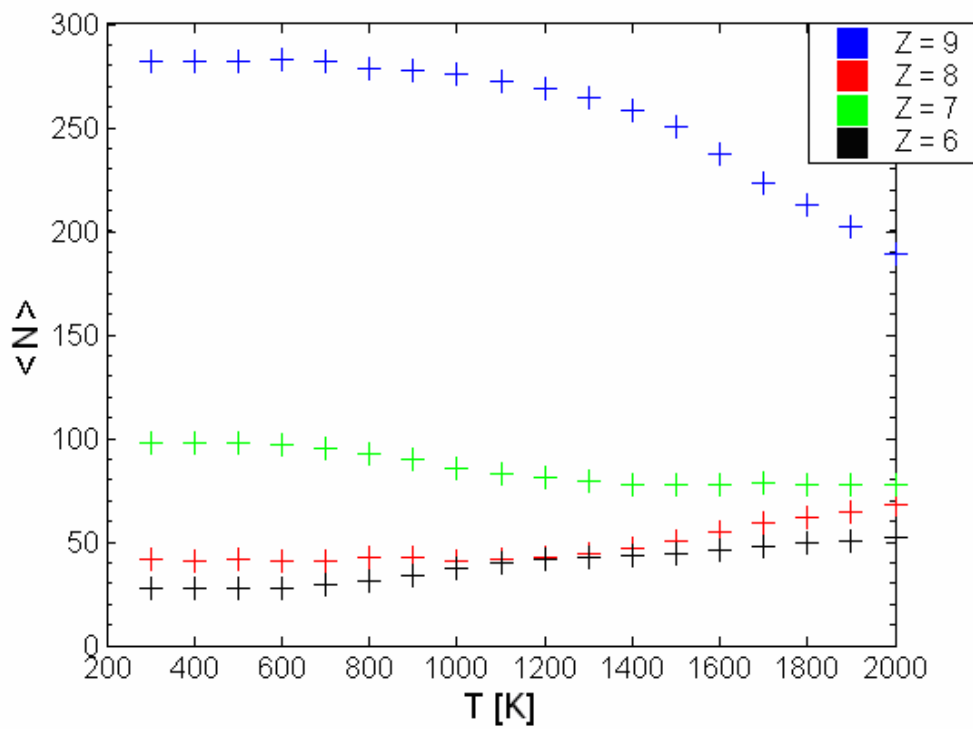


Kuva 21. Muutos energiakeskiarvon asymptotisessa käyttäytymisessä lämpötilavälillä 900 K – 1100 K

Pinta-atomien keskimääräisiä lukumääriä eri lämpötiloissa tarkastellaan yleisemmin kuvassa 23. Selvintä muutosta tapahtuu $Z = 9$ atomien lukumäärässä, joka kasvaa lämpötilan laskiessa. Kuvan 20 transiioalueita ei kuitenkaan ole mahdollista paikallistaa ysiatomien lukumäärien perusteella.

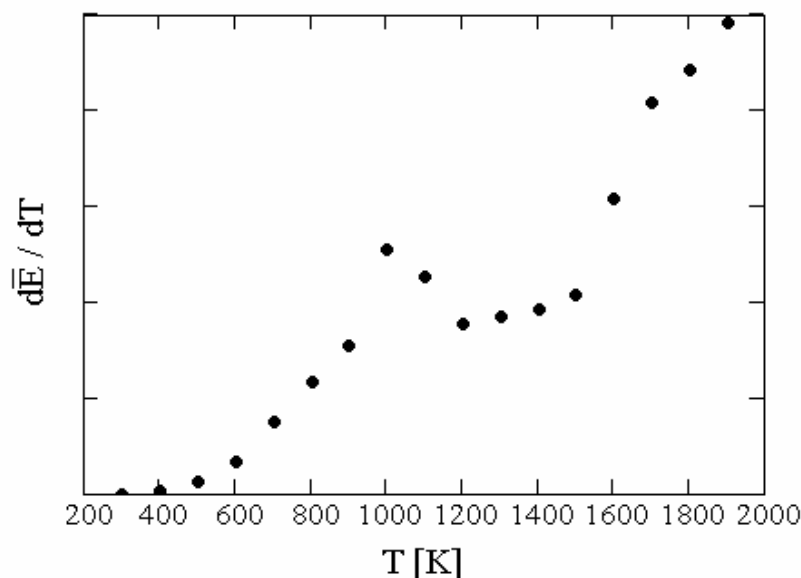


Kuva 22. $Z = 3$ ja $Z = 4$ atomien keskimääräiset lukumäärät eri lämpötiloissa



Kuva 23. Lähinaapurilukujen 6, 7, 8 ja 9 atomien keskimääräiset lukumäärät eri lämpötiloissa.

Sulamiseen liittyvä muutos luokitellaan yleisesti 1. kertaluvun faasitransitioksi, jossa energia-arvoista lämpötilan suhteen lasketussa derivaatassa (joka on verrannollinen systeemin lämpökapasiteettiin) esiintyy piikki sulamislämpötilan kohdalla [32]. Piikin aiheuttaa epäjatkuvuuskohta energiakeskiarvojen asymptotisessa käyttäytymisessä. Kuvaan 24 piirrettyssä kuvan 21 energiakeskiarvojen numeerisessa derivaatassa on havaittavissa vaimeahko piikki lähellä alumiinin sulamislämpötilaa. Piikin vaimeutta voidaan ainakin selittää liian harvalla lämpötilavälityksellä transitiopisteen läheisyydessä. Lisäksi käytetyn potentiaalimallin yksinkertaisuus ja itse simulointimenetelmästä johtuvat epävarmuudet voivat olla myös osasyllisiä.

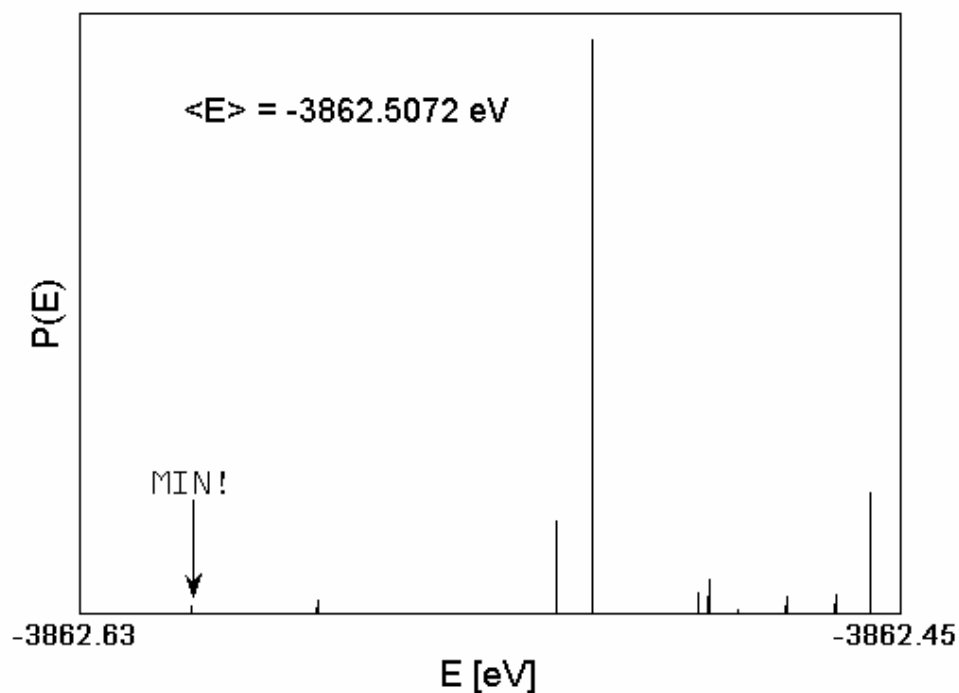


Kuva 24. Energiakeskiarvojen derivaatan käyttäytyminen lämpötilan funktiona.

Kuvassa 20 havaittua korkeamman lämpötilan transiioaluetta 1500 K nurkilla ei ole mielekästä lähteä tämän MC-toteutuksen tiimoilta analysoimaan, sillä oletettavasti sulamislämpötilan yläpuolella pintaan rajoitetut atomisiirrokset eivät anna energettisessä ja rakenteellisessa mielessä todellista kuvaa systeemin käyttäytymisestä. Simuloinneissa sovellettujen pinta-atomisiirrosten puitteissa sulamislämpötilan yläpuolella atomit pystyisivät jo siirtymään irralleen klusterin perusrakenteesta, mutta nämä siirrot ovat rajattu pois pinta-atomitoteutuksessa. Todellisuutta päästäisiin tälläkin siirtomenetelmällä mallintamaan, kunhan siirtomahdollisuuksien pintarajoituksesta luovuttaisiin sulamislämpötilan yläpuolella.

Yksittäisiä testisimulointeja ajettiin aina 2400 K asti, jotta kuvan 20 energiakeskiarvojen mahdollinen lineaarinen käyttäytyminen korkeissa lämpötiloissa selviäisi. Näiden yksittäisten ajojen perusteella todetaan, että > 2000 K lämpötiloissa havaitaan lisää vastaavanlaisia transiioalueita, joiden todellisuusperää ei voida kiinnittää mihinkään ennestään havaittuun ilmiöön.

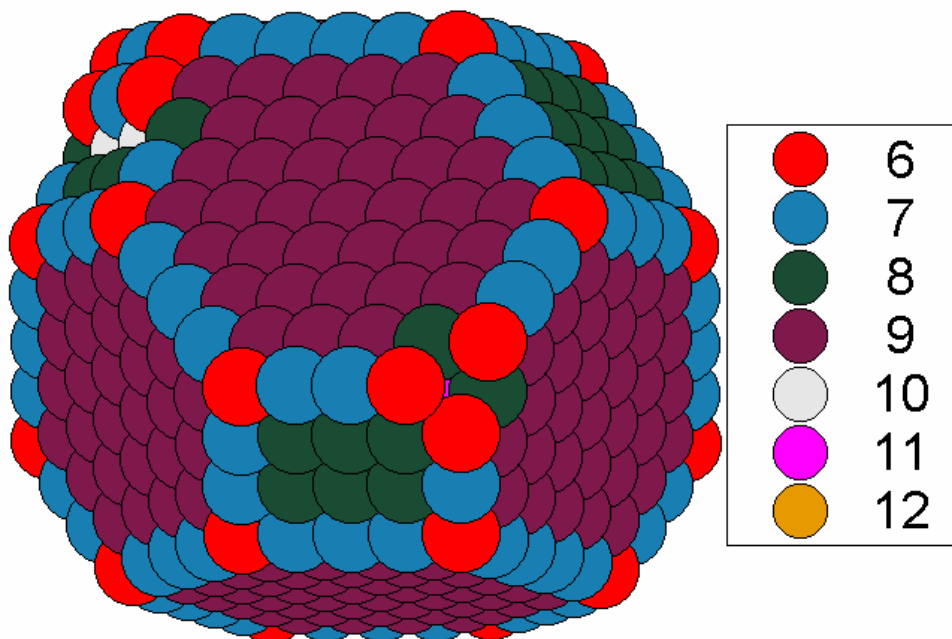
Lähestyttäessä likiarvoista laboratoriolämpötilaa 300 K, tämän MC-toteutuksen antamat energiajakaumat näyttävät tyypillisesti kuvan 25 mukaisilta. Perusminirakenne on jo löytynyt korkeammissa lämpötiloissa ja 300 K lämpötilassa on atomirykelmässä enää muutama atomi joita on mahdollista hyväksytysti siirtää pintarakenteessa. Tästä seuraa erittäin diskreetti energiajakauma, joka keskittyy todennäköisimmän arvon ympäristöön.



Kuva 25. Energiajakauma lämpötilassa 300 K

Kuvassa 26 esitetään kuvan 25 korkeinta piikkiä, eli todennäköisintä energiaa vastaava atomirakenne. Tämä rakenne ei ole millään muotoa symmetrinen, mikä johtuu ensisijaisesti atomien epämaagisesta lukumäärästä. Erikoisin piirre on yhden kulma-atomin puuttuminen ja ylimääräisen saarekkeen esiintyminen jonkin $\{100\}$

pinnan päällä. Tämä vastaava rakenneilmiö havaittiin alun perin myös 1152 atomin kultaklusterilla [5].



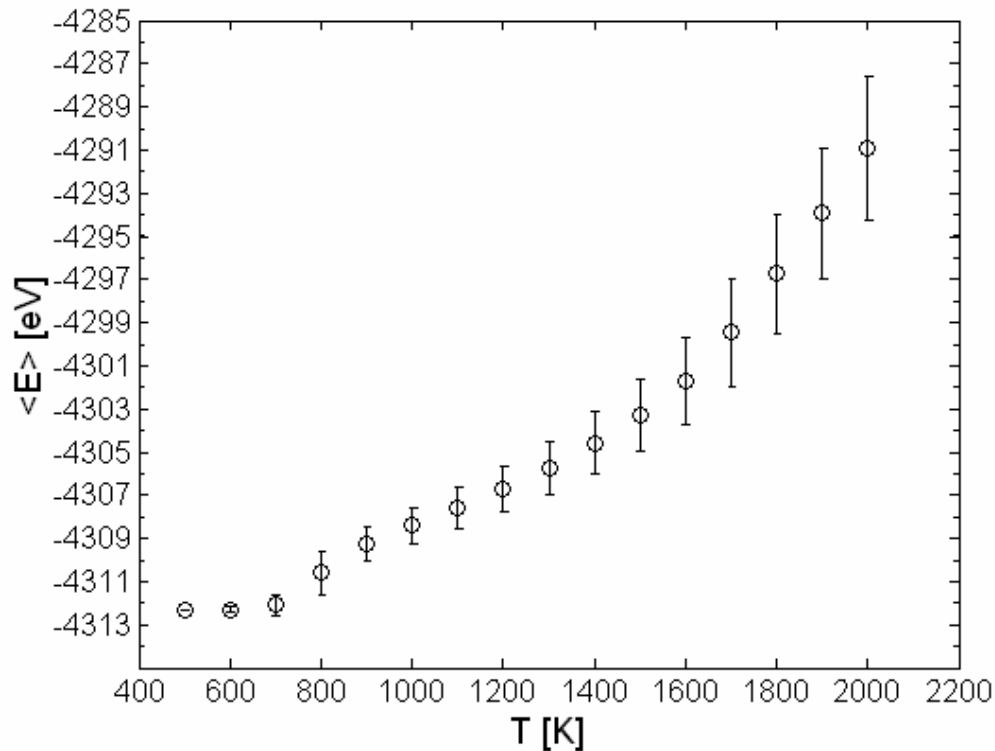
Kuva 26. Alumiiniklusterin (1157 atomia) todennäköisin tasapainomuoto 300 K lämpötilassa. Muuten kompakti, mutta kulmapala puuttuu ja 'ylimääräiset' atomit ovat kasaantuneet $\langle 100 \rangle$ suuntaisen pinnan päälle.

Absoluuttinen 1157 atomin minimienergia on merkitty nuolella kuvaan 25. Tässä rakenteessa kaikki kulma-atomit ovat paikallaan ja kiinteä saareke on edelleen jonkin $\{100\}$ pinnan päällä (ks. ylin kuva liitteessä 3).

5.1.2 Simulointi 1289 atomin klusterilla

Toinen simulointisarja tehtiin 1289 atomin konfiguraatiolla, jonka tulisi tasapainottuessaan asettua ideaaliseen katkaistun oktaedrin muotoon (vrt. kuva 1). Tällä konfiguraatiolla voitiin testata menetelmän toimivuutta tasapainomuodon löytämisessä, kun lopputulos oli jo tiedossa. Simuloinneissa käytettiin 70 % $Z_{A,V} \in [5,7]$ siirtoyriterajoitetta, mutta alhaisissa lämpötiloissa jouduttiin rajoitus vaihtamaan välille $[4,7]$, sillä katkaistussa oktaedrissa ei esiinny vitos- ja kutosvakansseja. J -walk painotusprosentti oli kaikissa simulointiajoissa 2 %. Tasapainotusjakson pituus oli 10000 MC-askelta ja datankeruuseen käytetty MC-askelmäärä oli 100000 askelta, joka 1157 atomin simulointien perusteella todettiin riittäväksi.

Ideaalinen matalan lämpötilan tasapainomuoto löytyikin yllättävän nopeasti jo lämpötilassa 700 K, jota matalammissa lämpötiloissa ei muita mahdollisia tiloja juuri esiinny. Tästä syystä ei ollut erityistä tarvetta ajaa simulointeja 500 K:ta alemmissa lämpötiloissa, koska energiakeskiarvo ei enää muutu klusterin ollessa koko ajan ideaalisessa tasapainomuodossaan.



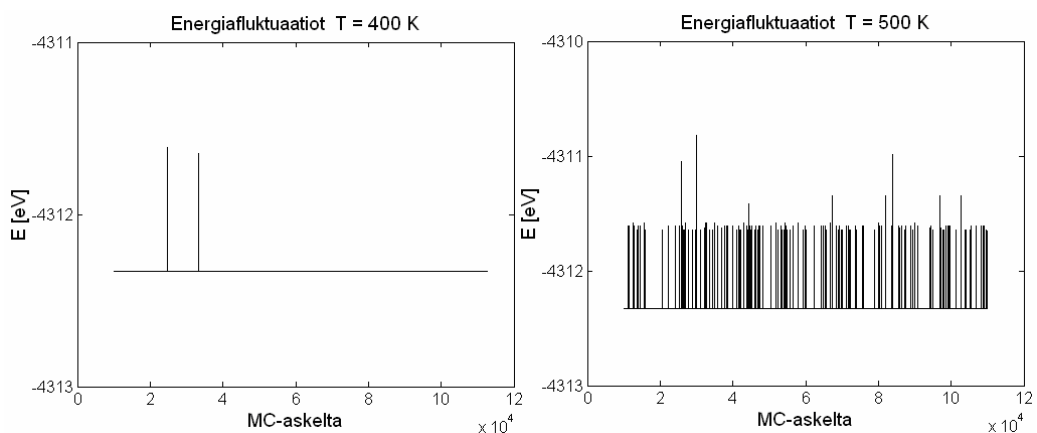
Kuva 27. Energiakeskiarvot keskihajontoineen 1289 atomin klusterilla.

Sulamisaueella tämän maagisen 1289 atomin klusterin tulokset ovat hieman erilaisia kuin 1157 atomin epämaagisen klusterin kohdalla. Ideaalisen katkaistun oktaedrin rakenteessa esiintyvien atomien lähinaapurilukumäärät ovat ≥ 6 ja vakanssien lähinaapurilukumäärät vastaavasti ≤ 4 . Tällöin ensimmäinen mahdollinen hyväksyttävissä oleva atomisiirto on siirtää $Z = 6$ atomi $Z = 4$ vakanssipaikkaan, joka ei suuren positiivisen energiamuutoksen takia ole todennäköinen siirto matalissa lämpötiloissa. Katkaistu oktaedri on siten hyvin stabiili rakenne, jonka sulamiseen liittyvät rakenteelliset muutokset tapahtuvat kuvan 27 perusteella suhteellisen nopeasti lähellä bulkin rakenteen sulamislämpötilaa. Kuvasta 27 ei kuitenkaan voida erottaa varsinaiseen sulamistransitioon liittyvää hyppäyskohtaa,

joka huomattiin vaimeana 1157 atomin simuloinneissa. Tämä simulointimenetelmä ei siten tarjoa tietoa sulamistransitiosta sellaisessa muodossa, joka havaitaan energiakuvaajissa MD-simulointien tuloksena [4].

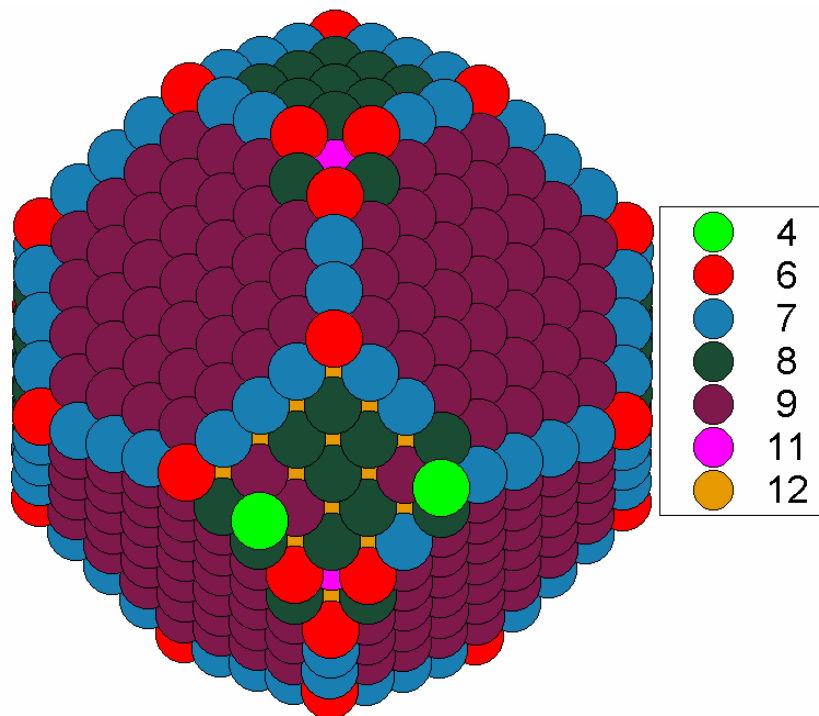
Kuvassa 28 on esitetty jokaisen MC-askeleen jälkeen näytteistettyjen energia-arvojen flukтуаatioita 400 K ja 500 K lämpötiloissa. Kuvasta nähdään, että vielä 400 K lämpötilassa on sattunut kaksi sellaista tapausta, joissa nelosatomi esiintyy klusterin pinnalla. Laboratoriolämpötilassa ei simulointia suoritettu, koska on suhteellisen helppo päätellä, että flukтуаatiokuvaaja olisi 300 K lämpötilassa vain suora viiva. Toisaalta 500 K:ssa on jo kohtalaisen todennäköistä, että adatomi esiintyy alumiiniklusterin pinnalla.

Flukтуаatiokuvaajassa esiintyy 500 K lämpötilassa myös korkeampia piikkejä, joissa nelosatomi on todennäköisesti siirtynyt kolmosatomiksi $\{111\}$ pinnalle ja kaikkein korkeimmat piikit liittyvät joko kahden nelosatomin yhtäaikaiseen esiintymiseen $\{100\}$ pinnoilla tai yksittäisten nelos- ja kolmosatomien yhtäaikaiseen esiintymiseen $\{100\}$ ja $\{111\}$ pinnoilla. Toisaalta seiska-atomilla on mahdollisuus siirtyä vitoseksi nelosatomien viereen ja aiheuttaa energiamuutoksen, joka on samaa luokkaa $6 \rightarrow 4$ siirroksen kanssa (ks. taulukko 1). Muitakin mahdollisia siirtoja on tietenkin lukuisia. Täyttä varmuutta adatomien esiintymiseen $\{111\}$ pinnalla 500 K lämpötilassa ei saatu, koska tarkempaa tietoa eri lähinaapurilukujen atomien lukumääristä kerättiin vain 10 MC-askeleen välein, eikä korkean piikin tapausta saatu tällä kertaa tallennettua.



Kuva 28. Energiaflukтуаatioita 400 K ja 500 K lämpötiloissa

Kuvassa 29 on tilanneotos 700 K simulaatiosta, jossa kaksi adatomia esiintyy klusterin (100) pinnalla. Ainakin klusterin geometrian perusteella on todennäköisempää, että adatomit esiintyvät lähellä pinnan reunoja kuin keskellä (100) pintaa. Kuvasta 29 huomataan myös, että kutosatomit eivät halua siirtyä lähinaapuripaikoihinsa (100) pinnalle, vaan siirtyvät etäämmäs muille paikoille.

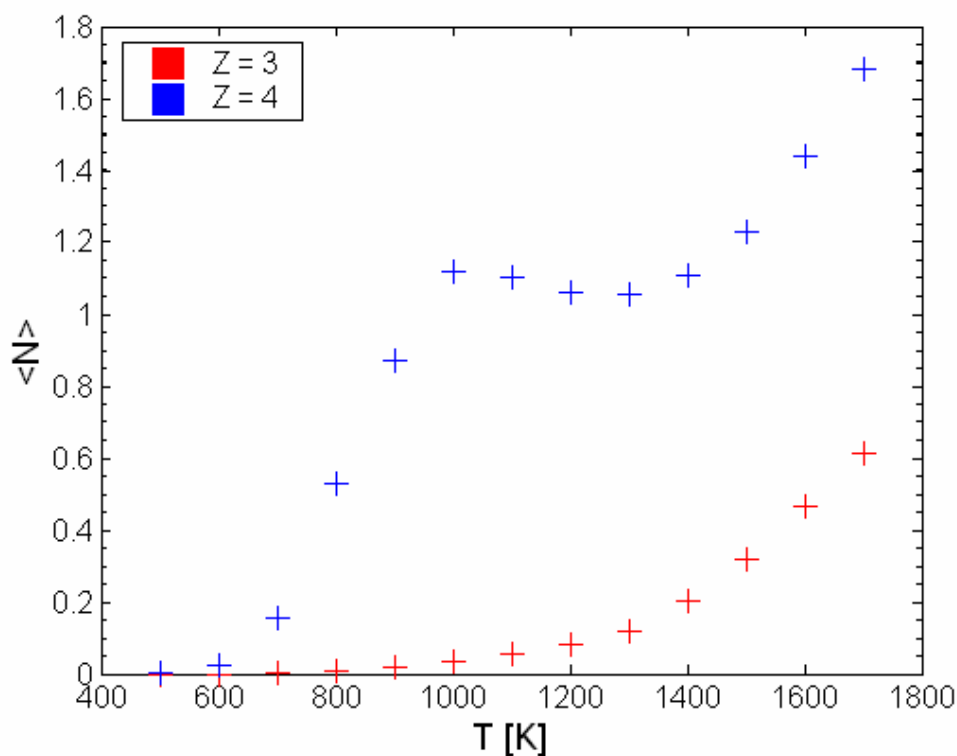


Kuva 29. Adatomeita 1289 atomin alumiiniklusterin pinnalla. Rakennekuva simulaatiosta lämpötilassa 700 K.

Pinnalla esiintyvien adatomien yleinen lämpötilasta riippuva käyttäytyminen (ks. kuva 30) on hyvin samanlaista kuin 1157 atomin simuloinneissa ja silmiinpistävä piirre on pieni käännekohta nelosatomien keskimääräisessä esiintymisessä lähellä sulamislämpötilaa. Yllättävää on, että kolmosatomeita alkaa esiintyä jo 700 K lämpötilassa, kun 1157 atomin simuloinneissa niitä esiintyi ensimmäisen kerran vasta 800 K lämpötilassa.

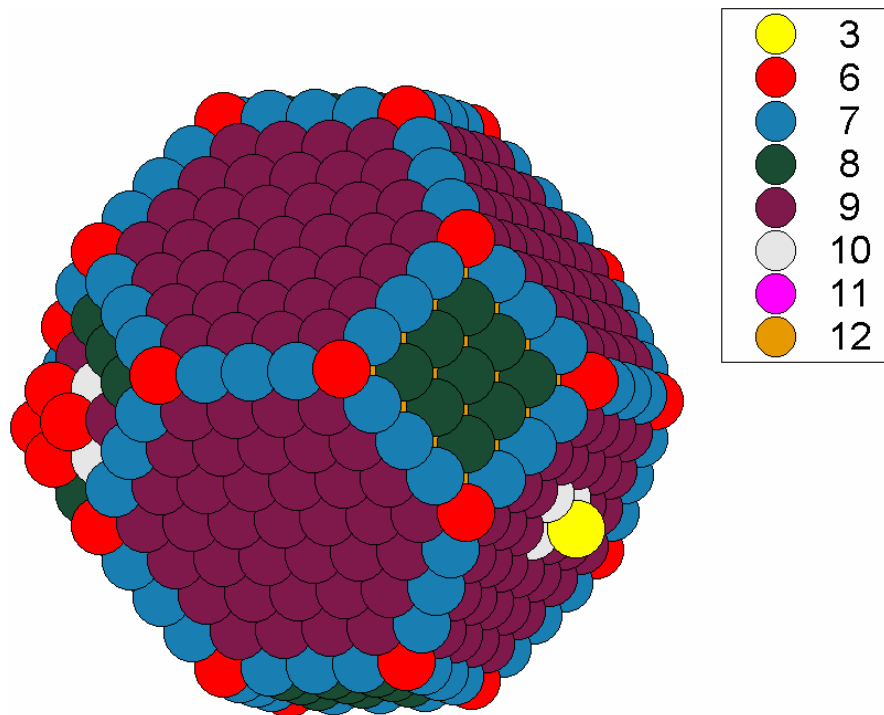
Tallennettuja J -walk konfiguraatioita tarkasteltaessa voidaan todeta, että kolmosatomit esiintyvät todennäköisemmin $\{111\}$ pinnoilla, vaikka mielekkäämmältä prosessilta tuntuisi kutosatomien kellahtaminen lähinaapuripaikkaansa kolmoseksi $\{100\}$ pinnalle (koska lähinaapurisiirroksissa yksi naapurisidos hukataan). Kui-

tenkaan yhdessäkään tallennetussa konfiguraatiossa ei esiintynyt tällaista kellahtamista, vaan kaikki tapaukset liittyivät kolmosien esiintymiseen $\{111\}$ pinnoilla. On tietenkin selvää, että matalissa lämpötiloissa vain nelosatomilla on mahdollisuus siirtyä kolmoseksi, joka tällöin esiintyy juuri $\{111\}$ pinnoilla.



Kuva 30. Kolmos- ja nelosatomien keskimääräiset lukumäärät 1289 atomin konfiguraatiossa.

Kuvassa 31 on esimerkkikonfiguraatio 700 K simulointiajosta, jossa kolmosatomi esiintyy (111) pinnalla ja lisäksi (100) pinnalle on kehittynyt pieni kutossaareke. Tämän saarekkeen ansiosta myös seiska- ja kasiatomeilla on mahdollisuus tulla siirretyiksi pinnalle. Vastaavalla periaatteella epämaagisissa atomiklustereissa ad-atomien on helpompi ilmaantua pintarakenteeseen, kun jo pinnalla olevat kompaktiin rakenteeseen sopeutumattomat atomit antavat ”energiatukea”.



Kuva 31. Tilannekuva 700 K simuloinnista, jossa kolmosatomi esiintyy (111) pinnalla ja lisäksi huomio kiinnittyy pieneen kutossaarekkeeseen (100) pinnalla.

Tyypillisiä 1289 atomin konfiguraatioita eri lämpötiloissa on esitetty liitteessä 4.

5.2 Alumiiniklusteri tukipinnan päällä

Heti aluksi kävi ilmi, ettei tällaiseen lähinaapuripotentialimalliin voida suoraan liittää esim. kirjallisuudesta löydettyä parametria, joka kuvaisi todellista adheesiota atomiklusterin ja tukipintamateriaalin välillä. Potentialimallin parametrisoinnin ja adheesioparametrin määrittämiset tulisivat tehdä samanlaiseen *ab initio*-teoriaan perustuen, jotta niitä voitaisiin käyttää samassa potentiaalilausekkeessa. Tässä työssä käytetty alumiinimalli on sovitettu kirjallisuudesta löydettyihin, kvanttimekaanisilla menetelmillä saatuihin tuloksiin [12], eikä vastaavalla menetelmällä laskettua adheesioenergia-arvoa valitettavasti ollut saatavilla.

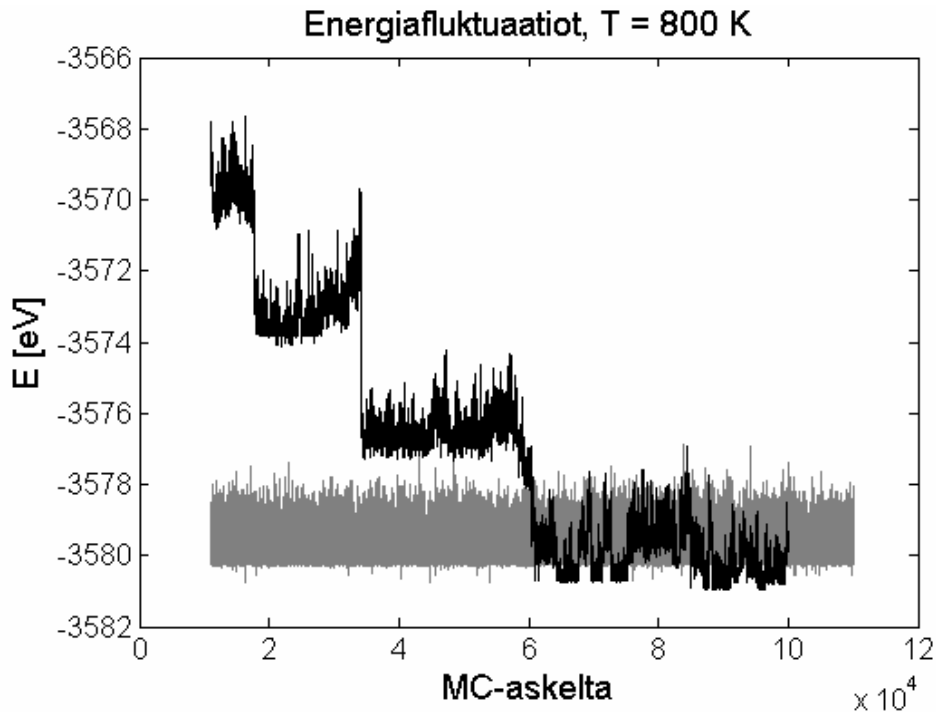
Simuloinneissa olisi haluttu tarkastella alumiiniklusterin käyttäytymistä MgO-pintarakenteen päällä. Todellisuudessa tiheysfunktionaliteorian mukaiset laskelmat antavat alumiiniatomin ja MgO-pinnan O-atomin väliseksi adheesioenergiaksi n. -1.2 eV [33]. Tätä arvoa ei voida millään muotoa käyttää näissä simuloinneissa,

koska alumiiniklusterin kastuminen olisi aika totaalista tällä arvolla. Tämän vuoksi tukipintaa ei nimetty, ja simuloinneilla tyydyttiin tutkimaan adheesioparametrien suuruusluokan vaikutuksia atomiklusterin tasapainomuotoon.

Koska tukipinnan päällä oleva klusteri litistyy huomattavasti verrattuna vapaan avaruuden simulointeihin, jouduttiin simulointiboksin kokoa kasvattamaan huomattavasti. Tällä toimenpiteellä oli suora vaikutus simulointiaikoihin ja tämän takia simuloinneissa keskityttiin lähinnä sulamislämpötilan ympäristöön. Simuloinnit suoritettiin 1066 atomin konfiguraatiolla, koska haluttiin saada selkeä käsitys klusterin muotoutumisesta. Pienemmillä klustereilla ei välttämättä nähdä kaikkia yksityiskohtaisia piirteitä atomien vähyden vuoksi.

Varsinainen simulointijärjestely piti sisällään 10000 MC-askeleen lämmittelyjakson ja 100000 MC-askeleen datankeruujakson. Siirtoyritysten painotus oli 70 % $Z_{A,V} \in [4,7]$, koska klusteri muotoutuu tukipinnan päällä siten, että systeemissä harvoin esiintyy edes vitosvakansseja. Painotusvalinta vaikutti tietenkin myös siirtoyritysten hyväksymisprosenttiin, joka vaihteli 0.1 – 5 prosenttiin lämpötilavälillä 300 K – 1400 K. J -walk painotus oli 2 %. Ajosarjat em. lämpötilavälillä suoritettiin adheesioparametrien arvoilla -0.25 eV, -0.35 eV, ..., -0.75 eV. Näiden arvojen välillä huomataan selkeä muutos klusterin kastumiskulmassa.

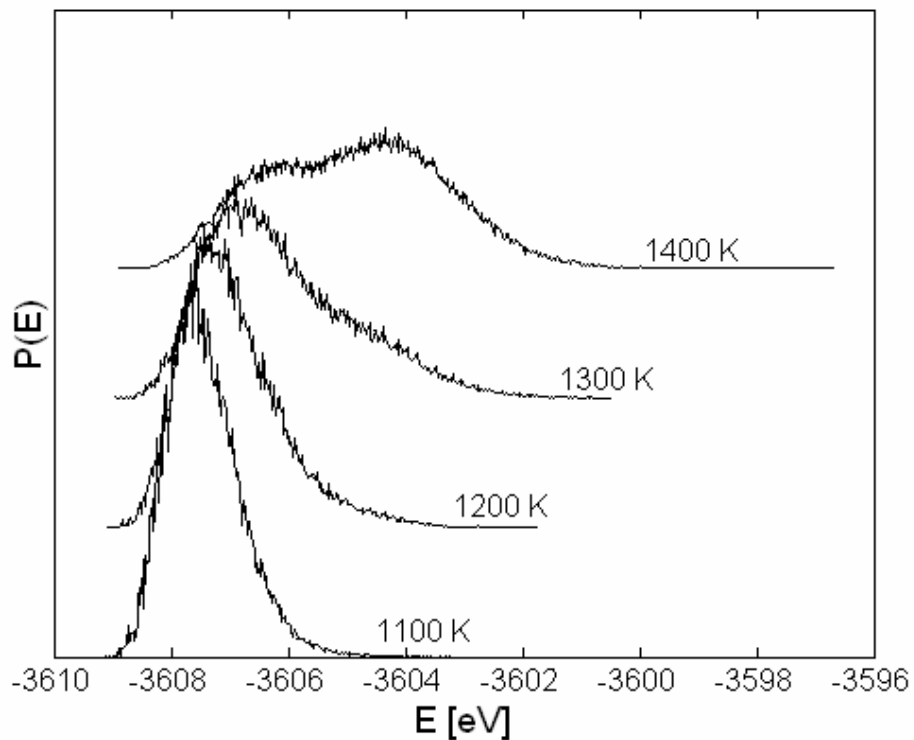
Ensin yritettiin ajaa vertailevia simulointeja eri adheesiokertoimilla samassa kiinteässä lämpötilassa. Tietenkin oli järkevää valita jokin lämpötila sulamispisteen alapuolelta ja jotta siirtoyrityksiä hyväksyttäisiin edes jollakin prosentilla, valittiin lämpötilaksi 800 K. Kuitenkin energiafluktuatiokuvaajaa tarkastellessa osoittautui, että klusteri ei saata millään deformatua riittäväällä intensiteetillä pelkällä suoralla ajolla 800 K asteessa. Siispä suoritettiin vertailuajosarja J -walkerin kanssa 1400 K \rightarrow 800 K ja tämä vertailu visualisoidaan kuvassa 32.



Kuva 32. *J*-walkerin avulla saatu energiafluktuaatio on piirretty harmaalla. Tähän on verrattu yksittäistä ajoa 800 K lämpötilassa (piirretty mustalla).

Tukirakenteen päällä sijaitsevan klusterin simuloitunut energiajakaumat eri lämpötiloissa eivät oleellisesti poikkea vapaan klusterin jakaumista, mutta kuvassa 33 adheesioparametrin arvolla -0.65 eV havaitaan selkeä kaksikyttyräinen energiajakauma lämpötilassa 1400 K.

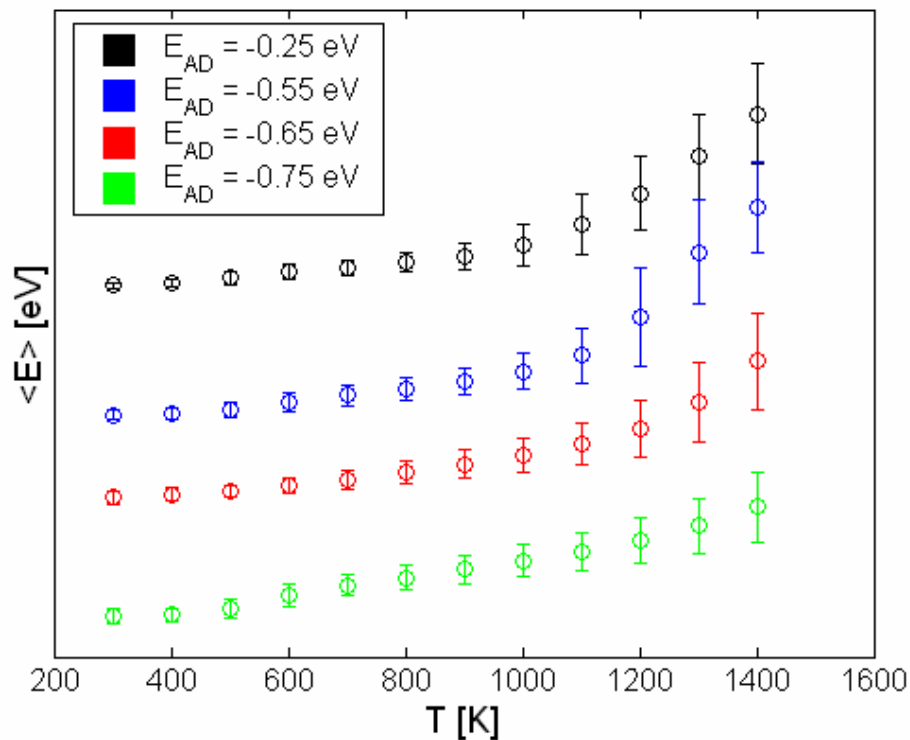
Tässä tapauksessa kyse ei kuitenkaan ollut energiafluktuaatioiden jumittumisesta selkeästi kahden eri tilan välille kuten liitteessä 1, vaan 1400 K fluktuaatiokuvaaja oli tasainen. Ilmiö liittyy mitä ilmeisimmin klusterin rakenteellisiin seikkoihin, koska vastaavanlainen bimodaalinen jakauma esiintyi vaimeampana myös -0.55 eV:n adheesioparametrilla 1300 K ja 1200 K lämpötilojen välissä. Juuri -0.45 eV ja -0.55 eV arvojen välissä tapahtuu rakenteellinen muutos, jossa klusterin kastumiskulma muuttuu terävästä tylpäksi. Tämä muutos vaikuttaa olennaisesti ysiatomien määrän kasvuun ja seiska-atomien määrän vähenemiseen. Bimodaaliset energiajakaumat voivat liittyä kahden kiinteän faasin transitoioon, jossa molemmilla faaseilla on lähestulkoon yhtä suuri esiintymistodennäköisyys [1], mutta tässä tapauksessa bimodaalisuus esiintyy sulamislämpötilan yläpuolella.



Kuva 33. Pintasimulointien energiajakaumia; adheesioparametri on -0.65 eV. Kuvassa esiintyy bimodaalinen jakauma lämpötilassa 1400 K.

Kuvaan 33 liittyen, *J*-walkerin käyttäminen ei tuntuisi olevan järkevää simuloinneissa, joissa siirtoyrteiden hyväksymisprosentti on pieni. Tällaiset simuloinnit eivät edisty, vaan jäävät sahaamaan edellisen simuloinnin energiajakauman alaisuuteen. Kuvassa 33 lämpötilan 1100 K energiajakauma on melkein täysin 1200 K jakauman alla, eikä uusia minimienergia-arvoja juurikaan saavuteta.

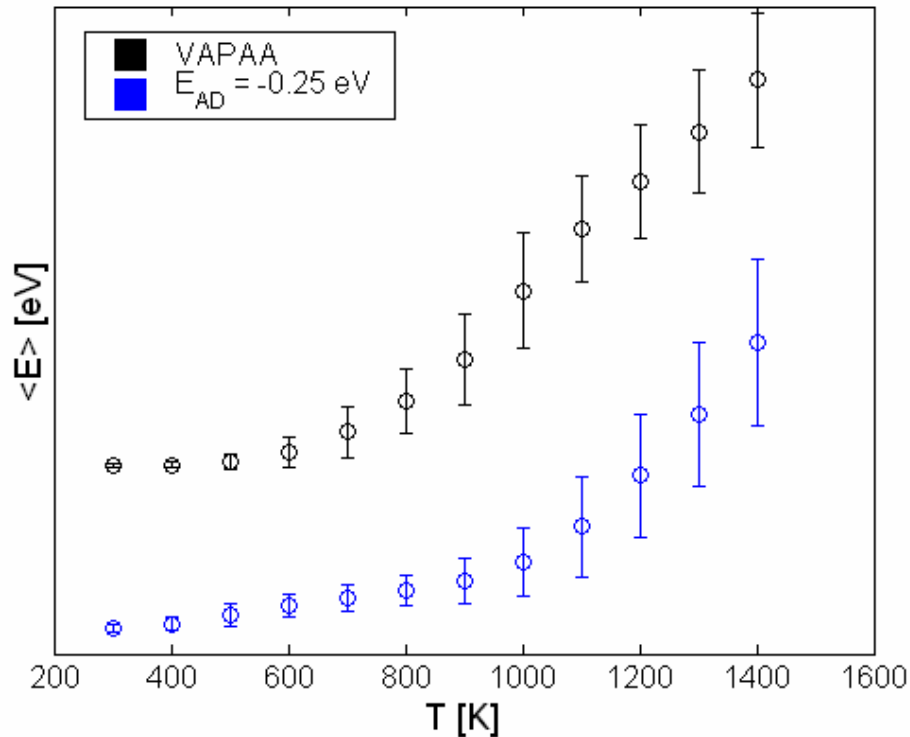
Kuvassa 34 esitetään muutamien eri adheesioparametrien arvoilla suoritettujen ajosarjojen energiakeskiarvoja. Energia-arvojen käyttäytyminen muuttuu selvästi adheesioparametrin funktiona, johtuen klusterin asteittaisesta litistymisestä tukipinnan päällä. Suuremmilla adheesioparametreilla kuvaajissa havaittu transitiokohta näyttää siirtyvän korkeampaan lämpötilaan. Toisaalta tylpän kastumiskulman omaavat rakenteet ovat optimoimisen kannalta hankalia tapauksia, koska niissä esiintyy pääasiassa vain $\{111\}$ ja $\{100\}$ pintoja jo hyvin korkeissakin lämpötiloissa. Ehkä tästä syystä niiden rakenteellinen kehittyminen on hitaampaa ja ne vaatisivat huomattavasti pidempiä simulointiajoja.



Kuva 34. Energiakeskiarvoja eri adheesioparametrien arvoilla.

Aikaisemmassa MD-pohjaisessa tutkimuksessa [4] oli verrattu vapaan avaruuden ja tukipinnalla olevan klusterin sulamiskäyttäytymistä. Tutkimuksessa huomattiin tukipinnan päällä olevan klusterin sulamistransitio hieman korkeammassa lämpötilassa vapaaseen klusteriin verrattuna. Tekemällä vastaava vertailu tämän MC-toteutuksen antamilla tuloksilla (kuva 35), saadaan tukea jo aikaisemmin havaitulle yhteydelle energiakeskiarvojen muutoskohtien ja sulamistransition välillä.

Liitteessä 5 on esitetty tyypilliset tasapainomuotoiset atomikonfiguraatit 300 K lämpötilassa jokaisella simuloitulla adheesioparametriarvolla. Kaikkia konfiguraatioita yhdistää tukipinnan läheisyydessä olevien kulmien asteittainen typistyminen. Suuremmilla adheesioparametreilla saaduissa muodostelmissa atomeita jää vajaaksi tai ylimääräiseksi kompaktista rakenteesta ja näistä ylimääräisyyksistä muodostuu askelmia pintarakenteeseen. Ilmiö voidaan kuitenkin kyseenalaistaa minimaalisen pienen siirtojen hyväksymistodennäköisyyden nojalla, sillä nyt saadut rakenteet voivat hyvinkin olla joitakin lokaaleja minimirakenteita.

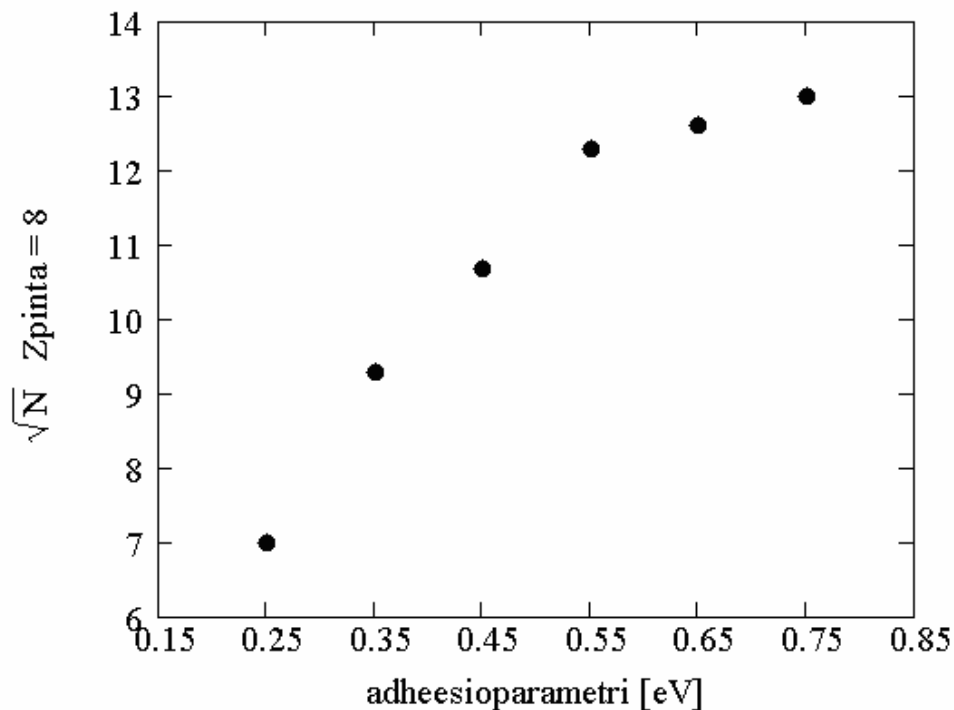


Kuva 35. Transitiopisteen siirtyminen tukipinnan päällä sijaitsevan klusterin energiakeskiarvoissa verrattuna vapaaseen klusteriin.

Liitteen 5 kuvista voidaan päätellä, että jos todellinen adheesioparametri alumiiniatomien ja MgO-pinnan happiatomien välillä on luokkaa -1.2 eV, on alumiinipartikkelin kastumiskulma MgO-pintaan nähden todellisuudessa tylppä. Enempää todellisuutta kuvaavaa informaatiota ei kuitenkaan saada, koska käytettyyn potentiaalimalliin suhteutettua parametriarvoa ei tiedetä.

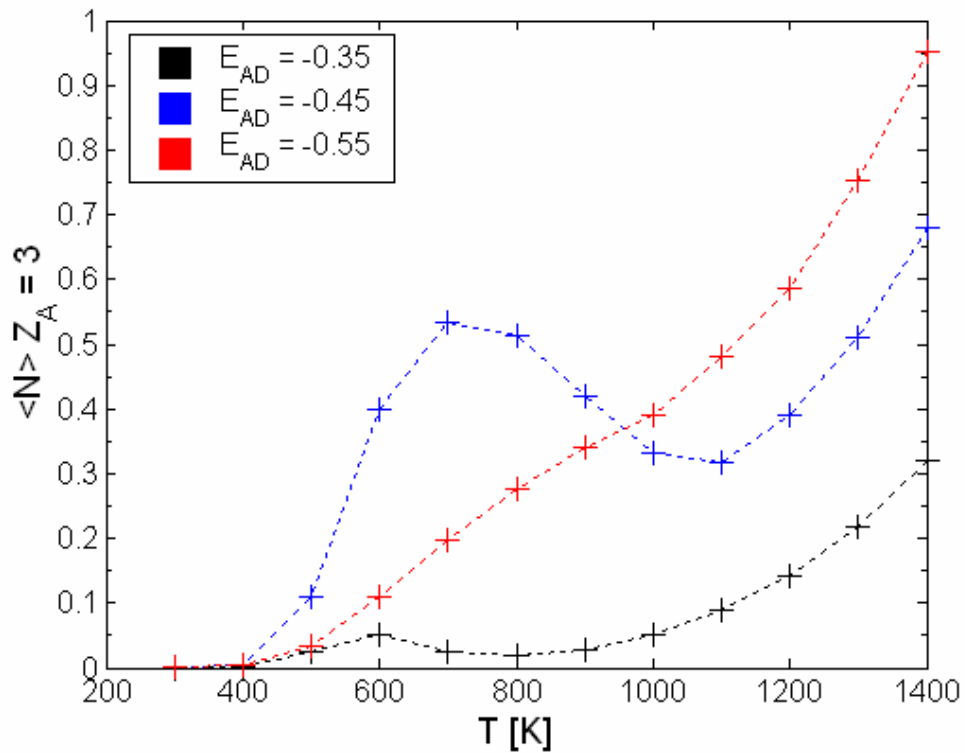
Klusterin muodon voisi kuvitella leviävän tukipinnan päällä jokseenkin lineaarisesti suhteessa adheesioparametriarvon kasvuun. Kuitenkin klusterin leviäminen hidastuu korkeammilla parametriarvoilla ja rakenteellinen kehitys näyttäisi painottuvan enemmänkin litistymiseen. Klusterin leviämistä tukipinnalla adheesioparametrin funktiona on havainnollistettu kuvaajassa 36, jossa on määritetty tukipintaa vasten olevien alumiiniatomien lukumäärän neliöjuuri. Tämä neliöjuuriarvo kuvaa suurpiirteisesti sitä atomilukumäärää, joka muodostaa yhden sivun klusterin neliömäisestä pohjarakenteesta. Tukipintaa vasten olevien bulkkiatomien lähinaapurilukumäärä alumiiniklusterinssa on kahdeksan ($Z = 8$), ja näitä atomeita reu-

nustavat seiska-atomit terävän kastumiskulman tapauksessa ja vitosatomit tylpän kastumiskulman konfiguraatioissa.

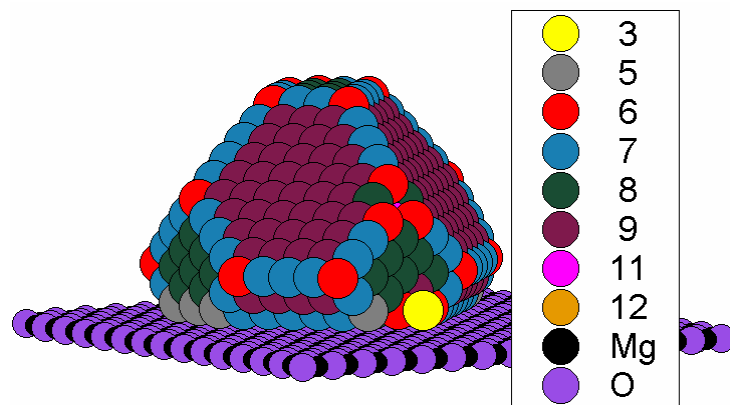


Kuva 36. Pintaa vasten likimain neliönmuotoisen atomirykelmän yhden sivun atomien likiarvoiset lukumäärät adheesiokertoimen funktiona. Lukumäärät yrittävät havainnollistaa klusterin levinneisyyttä tukipinnalla.

Kolmosatomien esiintyvyyttä tarkastellessa huomataan adheesioparametrin suuruuteen nähden verrannollisesti siirtyvä huippukohta matalissa lämpötiloissa. Tämä ilmiö esitetään kuvassa 37, jossa huippu esiintyy parametrien arvoilla -0.35 eV ja -0.45 eV. Parametriarvosta -0.55 eV eteenpäin huippukohtia ei enää nähdä, eli huippukohdan esiintyminen liittyy olennaisesti kastumiskulmaan. Terävän kastumiskulman konfiguraatioissa kolmosatomit esiintyvät yleensä tukipinnan läheisyydessä, jossa ne eivät kuitenkaan ole osa $\{111\}$ atomipintaa. Yleensä kolmosatomit ovat kiinni klusterin tyvistetyissä kulmakohdissa, kuten kuvassa 38.



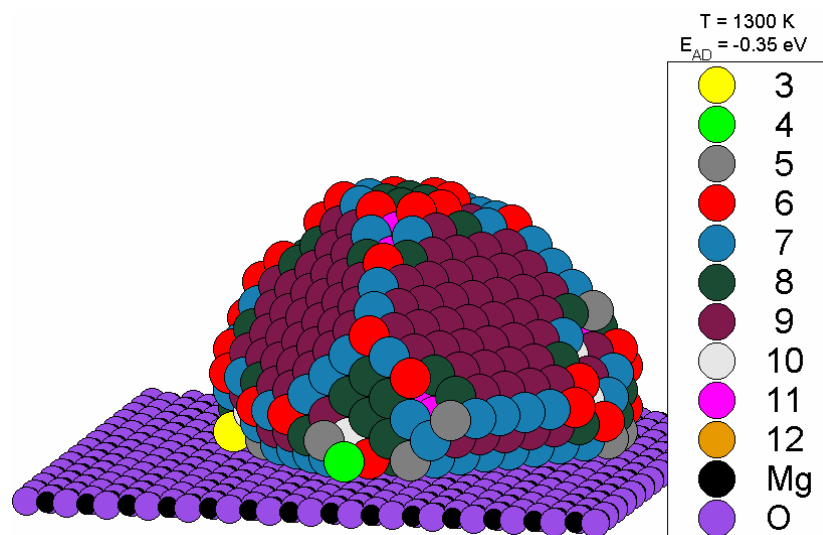
Kuva 37. Kolmosatomien keskimääräisissä lukumäärissä esiintyviä huippukohtia.



Kuva 38. Tukipinnan päällä olevassa atomiklusterissa kolmosatomit esiintyvät mitä eriskummallisimmissa paikoissa tukipinnan läheisyydessä.

Korkeammissa lämpötiloissa ja etenkin sulamislämpötilan yläpuolella klusterin kastumismuodossa (kuva 39) ei ole eroavaisuuksia matalan lämpötilan vastaaviin muotoihin. Tämä vahvistaa simulointimenetelmän kuvaavan vain muutoksia ato-

mirykelmän pinnalla eivätkä korkean lämpötilan simuloinnit anna todellista informaatiota systeemin käyttäytymisestä sulamislämpötilan yläpuolella. Korkean lämpötilan simulaatiot ovat kuitenkin välttämättömiä, koska tällöin alempiin lämpötiloihin siirtyä mahdollisimman suuri osa todennäköisistä konfiguraatioista.



Kuva 39. Pinta-atomi MC:lla mallinnettu atomirakenne sulamislämpötilan yläpuolella (1300 K) vastaa kastumismuodoltaan matalan lämpötilan kastumista. Vain klusterin pintarakenne on röpelöisempi.

6 PÄÄTELMÄT

Tässä työssä tutkittiin pinta-atomisiirtoihin perustuvan Monte Carlo -toteutuksen toimivuutta atomiklustereiden minimirakenteiden mallintamisessa ja eri lämpötiloihin liittyvien fysikaalisten ilmiöiden kuvaamisessa. Pintarakenteeseen rajoitetut atomisiirrokset mahdollistavat atomiklusterin tasapainorakenteiden mallintamisen sulamislämpötilan alapuolella ja tällä simulointitoteutuksella saadaan olennaista informaatiota klusterin rakenteellisista todennäköisyyksistä eri lämpötiloissa. Kuitenkin eri siirtorajoitteilla saadut toisistaan poikkeavat lopputulokset tuovat pientä epävarmuutta todennäköisyysjakaumissa esiintyvien rakenteiden suhteellisiin todennäköisyyksiin erityisesti matalissa lämpötiloissa.

Alumiinimallilla suoritettujen simulointien tuloksina saaduissa energiakeskiarvo-kuvaajissa huomataan selkeä muutoskohta, joka liittyy klusterin pintarakenteessa tapahtuvaan sulamisprosessiin. Energiakeskiarvoissa havaittavan muutoksen luonne poikkeaa MD-simuloinneilla luonnollisemmin mallinnetusta sulamistransitios-
ta, mutta työssä suoritettujen simulointien nojalla voidaan perustellusti todeta muutoksen sulamisriippuvuus.

Vapaan atomiklusterin simuloinneissa maagisella atomilukumäärällä saavutettiin johdantoluvussa kuvattu teoreettinen tasapainomuoto. Tämän perusteella voidaan päätellä käytetyn simulointitoteutuksen antavan todenmukaisia tasapainorakenteita myös epämaagisilla atomimäärillä. Tukipinnalla oleville klustereille löydettiin myös siistit minimirakenteet ja samalla todettiin aikaisemmissa MD-pohjaisissa tutkimuksissa havaittu tukipinnan vaikutus sulamistransition lämpötilariippuvuuteen.

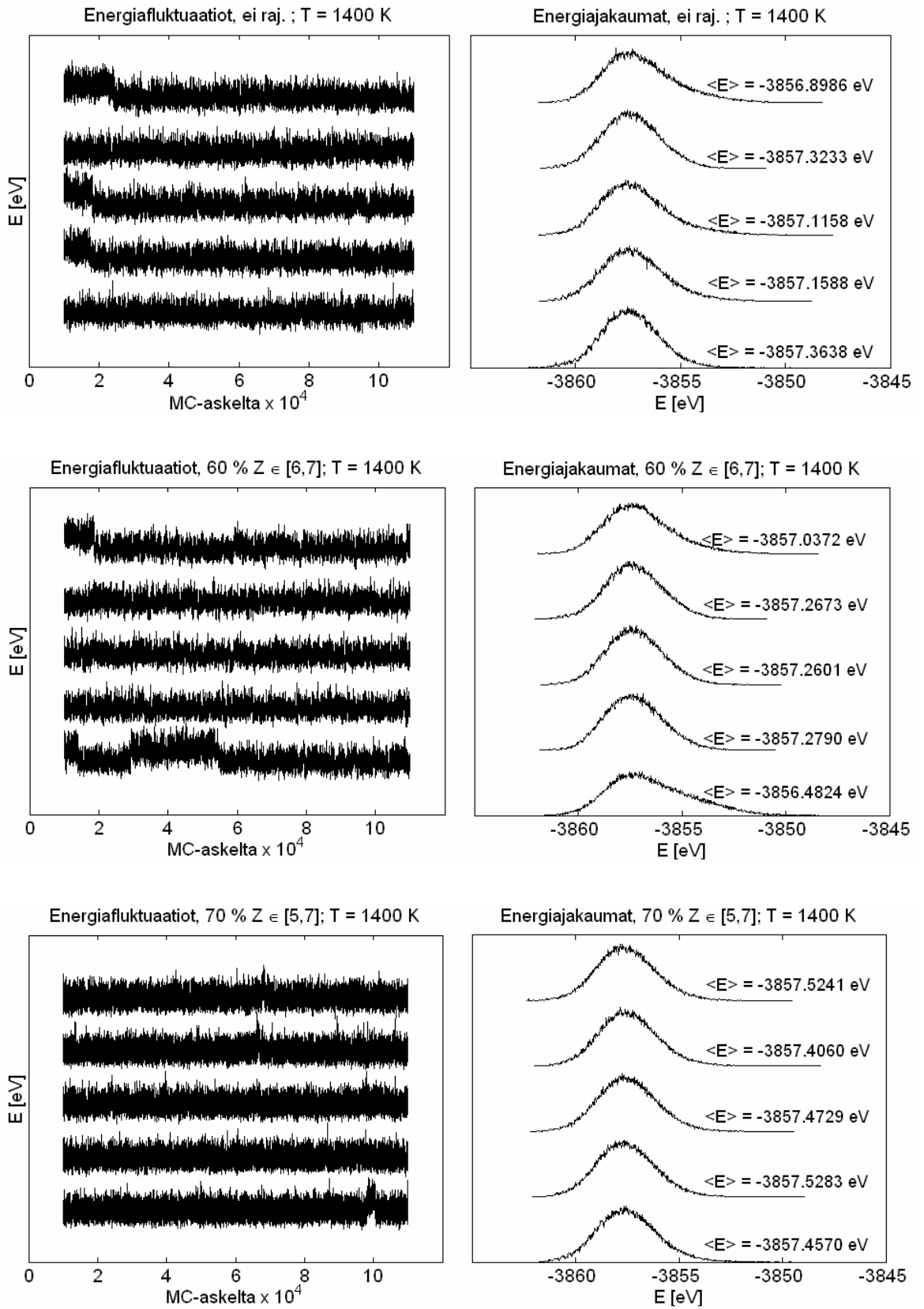
Saavutettujen tulosten tarkkuutta voidaan parantaa kehittämällä atomien vuorovaikutuksia kuvaavaa potentiaalimallia. Parannellulla potentiaalimallilla pyrittäisiin ensisijaisesti kohentamaan simulointitoteutuksen tuottamien rakenteellisten todennäköisyysjakaumien luotettavuutta.

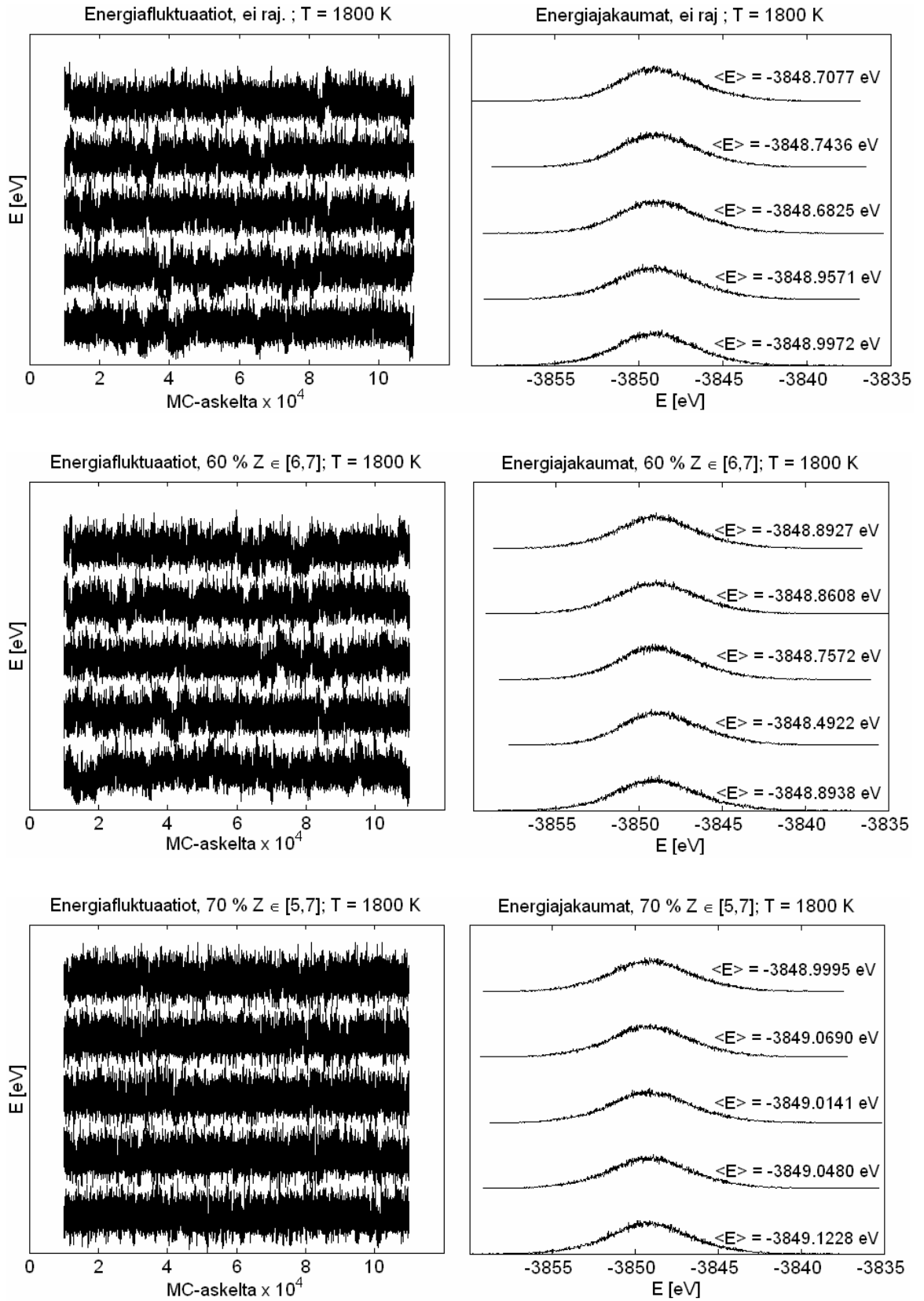
LÄHTEET

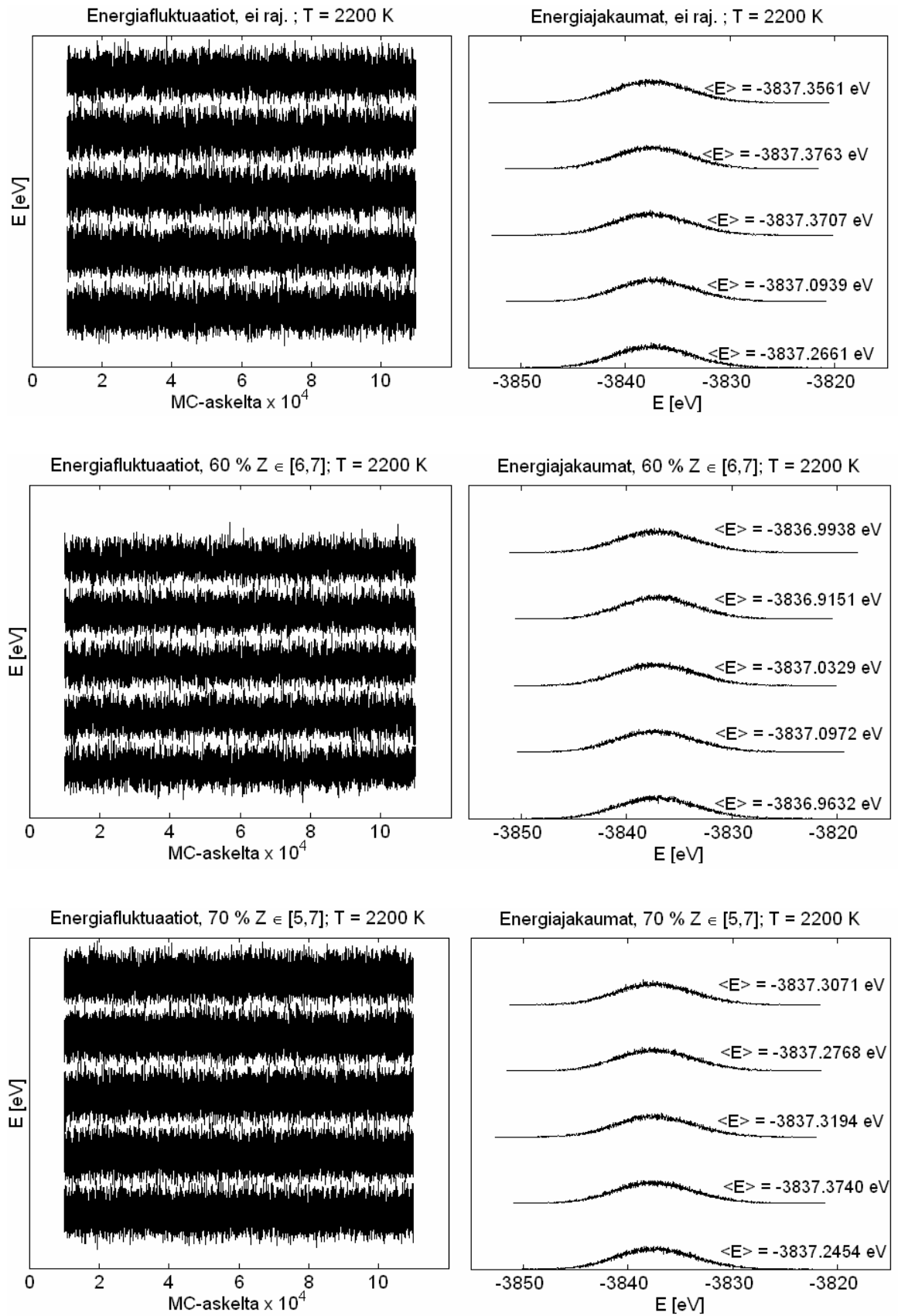
- [1] Baletto, F. & Ferrando, R. (2005), Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 77, pp. 371-423.
- [2] de Gennes, P.G. (1985), Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 57, pp. 827-863.
- [3] Mezei, M. (2002), On the potential of Monte Carlo methods for simulating macromolecular assemblies. Sisältyy julkaisuun: Gan, H.H. & Schlick, T. "Third international workshop for methods for macromolecular modeling conference proceedings", Springer Verlag
- [4] Mottet, C. *et al.* (2004), Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics. *Phase Transitions*, Vol. 77, pp. 101-113
- [5] McKenna, K.P. *et al.* (2007), Dynamics of low-coordinated surface atoms on gold nanocrystallites. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, pp. 154704-(1-9)
- [6] McKenna, K.P. *et al.* (2007), Transient atomic configurations of supported gold nanocrystallites at finite temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 111, pp. 2823-2826
- [7] Finnis, M.W. & Sinclair, J.E. (1984), A simple N-body potential for transition metals. *Phil. Mag. A*, Vol. 50
- [8] Sutton, A.P. & Chen, J. (1990), *Philos. Mag. Lett.*, Vol. 61
- [9] Daw, M.S. & Baskes, M.I. (1984), Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 29, pp. 6443-6453
- [10] Guillopé, M. & Legrand, B. (1989), *Surf. Sci.*, Vol. 215
- [11] Jacobsen, K.W. *et al.* (1987), *Phys. Rev. B*, Vol. 35

- [12] Heine, V. *et al.* (1991), Many-atom interactions in solids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 334, pp. 393-405
- [13] Pettifor, D.G. (1995), *Bonding and structure of molecules and solids*. Clarendon Press, Oxford.
- [14] Landau, D. P. & Binder, K. (2005), *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, 2. painos, Cambridge University Press.
- [15] Frenkel, D. & Smit, B. (2002), *Understanding molecular simulation (from algorithms to applications)*, 2. painos, Academic Press.
- [16] Frenkel, D. (2004), *Introduction to Monte Carlo methods*. Sisältyy julkaisuun: "Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins, lecture notes" John von Neumann institute for computing, Jülich. Löytyy myös: <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume23> (viitattu 4.3.2007)
- [17] Metropolis, N.A. *et al.* (1953), Equation of state calculation by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, Vol. 21, pp. 1087-1092
- [18] Hastings, W.K. (1970), Monte Carlo sampling methods using Markov Chains and their applications. *Biometrika*, Vol. 57, pp. 97-109
- [19] Grassberger, P. *et al.* (1998), PERM: A Monte Carlo strategy for simulating polymers and other things. *cond-mat/9806321 v1*.
- [20] Frantz, D. D. *et al.* (1990), Reducing quasi-ergodic behavior in Monte Carlo simulations by *J*-walking: Applications to atomic clusters. *J. Chem. Phys.* Vol. 93, pp. 2769-2783
- [21] Brown, S. & Head-Gordon, T. (2003), Cool Walking: A new Markov chain Monte Carlo sampling method. *J. Comput. Chem.* Vol. 24, pp. 68-76
- [22] Kirkpatrick, S. *et al.* (1983), Optimization by simulated annealing. *Science*, Vol. 220, pp. 671-680

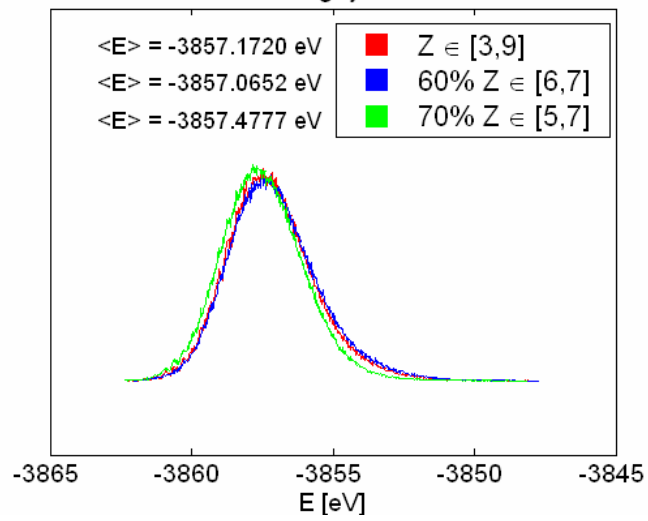
- [23] Matsumoto, M. & Nishimura, T. (1998), Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator. *ACM Trans. on modeling and computer simulation*, Vol. 8, pp. 3-30
- [24] Mutsuo, S. & Matsumoto, M. (2007), SIMD-oriented Fast Mersenne Twister (SFMT). (viitattu 12.2.2007).
www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/~m-mat/MT/SFMT/index.html
- [25] Flyvbjerg, H. & Petersen, H.G. (1989), Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, pp. 461-466
- [26] Valkealahti, S. & Manninen, M. (1998), Diffusion on aluminum-cluster surfaces and the cluster growth. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, pp. 15533-15540
- [27] Baletto, F. *et al.* (2000), Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters. *Surf. Sci.*, Vol. 446, pp. 31-45
- [28] Johnson, R.A. (1987), Analytic nearest-neighbor model for fcc metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 3924-3931
- [29] Elliott, S. (1998), *The Physics and chemistry of solids*. J. Wiley & Sons.
- [30] Szelestey, P. *et al.* (2002), Modified EAM potentials for modelling stacking-fault behavior in Cu, Au, Al and Ni. *Int. J. Mod. Phys. B*, Vol. 16 pp. 2823-2835
- [31] Lai, S.L. *et al.* (1998). Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp. 1098-1100
- [32] Binder, K. (1987), Theory of first order phase transitions. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 50, pp. 783-859.
- [33] Honkala, K. (avustava laskutoimenpide tätä työtä varten.)



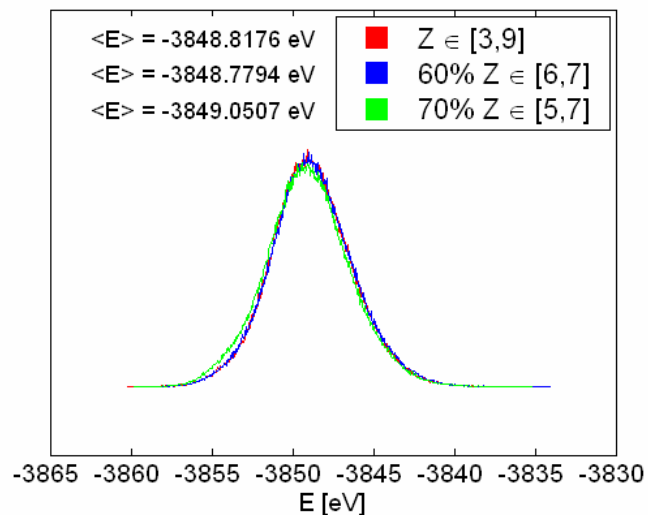




Keskiarvoistetut energiajakaumat T = 1400 K



Keskiarvoistetut energiajakaumat T = 1800 K



Keskiarvoistetut energiajakaumat T = 2200 K

