

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО В ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ

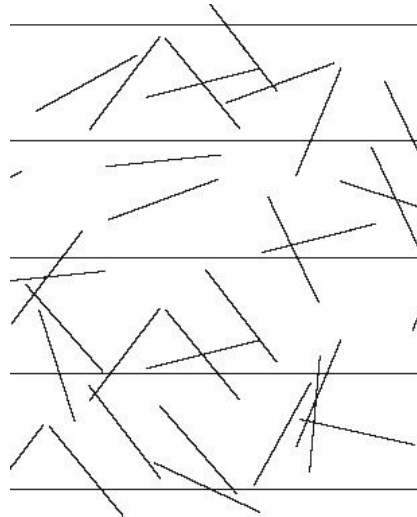


Казино в Монте-Карло

ДАВНЯЯ ПРЕДЫСТОРИЯ: ЗАДАЧА БУФФОНА



Жорж-Луи
Леклер, граф
де Бюффон
(1707-1788)

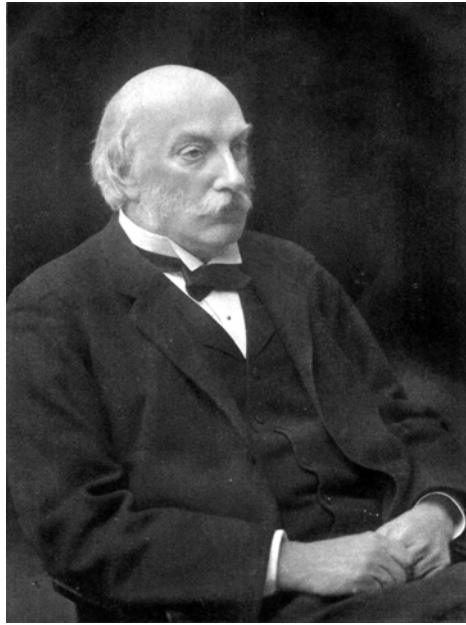


$$P = \int_0^{\pi} \int_0^{L \sin \theta} \frac{1}{r\pi} dA d\theta$$

$$P = \frac{2L}{r\pi}$$

	Число бросаний	Число пересечений	Длина иглы	Расстояние между прямыми	Вращение	Значение
Первая попытка	500	236	3	4	отсутствует	3.1780
Вторая попытка	530	253	3	4	присутствует	3.1423
Третья попытка	590	939	5	2	присутствует	3.1416

ВТОРОЙ ЭТАП: ОТ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ К ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ УРАВНЕНИЯМ

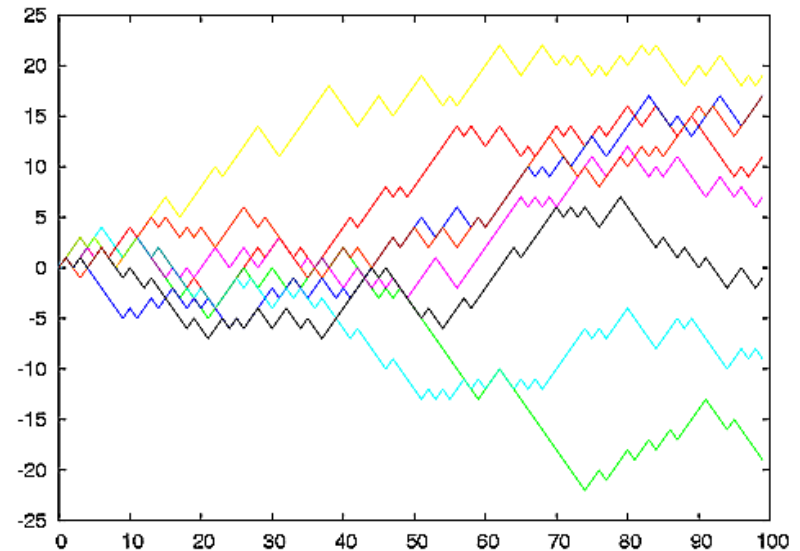


$$Y_n = Y_0 + \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{Одномерный случайный процесс}$$

$$X_i = \begin{cases} 1, & p_i \\ -1, & q_i \equiv 1 - p_i \end{cases}, \quad 0 < p_i < 1, \quad i \in \mathbb{N}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) + f(x, t)$$

Одномерное дифференциальное
параболическое уравнение



Графики $X_i(t)$ восьми одномерных
случайных блужданий.

ЦЕПЬ МАРКОВА

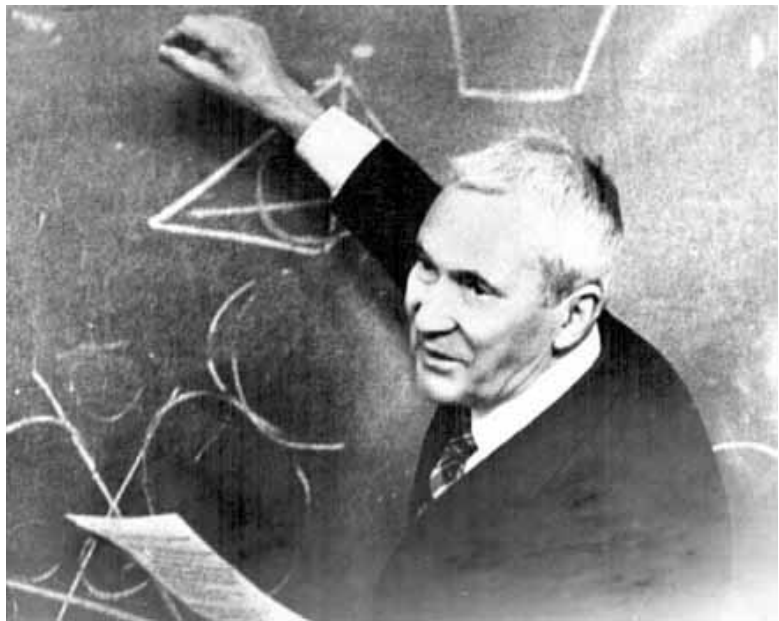


Одномерное дискретное случайное блуждание является цепью Маркова с целыми состояниями.

Ее начальное распределение задаётся функцией вероятности случайной величины X_0 , а матрица переходных вероятностей имеет вид

$$P \equiv (p_{ij})_{i,j \in \mathbb{Z}} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & \\ & q_{-1} & 0 & p_{-1} & & & \\ & & q_0 & 0 & p_0 & & \\ & & & q_1 & 0 & p_1 & \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

ВТОРОЙ ЭТАП: ОТ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ К ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ УРАВНЕНИЯМ



А. Н. Колмогоров (1931): доказал, что цепи Маркова связаны с некоторыми интегро-дифференциальными уравнениями

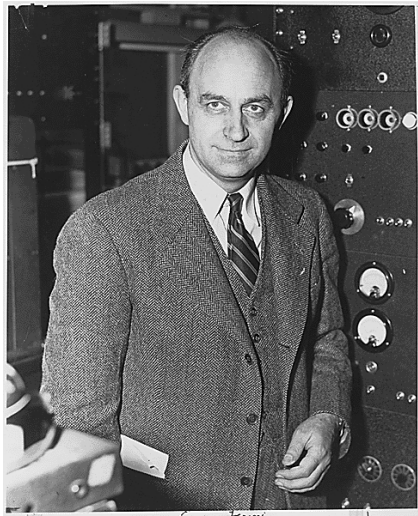


И. Г. Петровский (1933): случайное блуждание, образующее Марковскую цепь асимптотически связано с решением эллиптического дифференциального уравнения в частных производных

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(x, y, z) = f(x, y, z).$$

Уравнение Пуассона

РОЖДЕНИЕ МЕТОДА В ЛОС-АЛАМОСЕ. ГОД РОЖДЕНИЯ - 1949



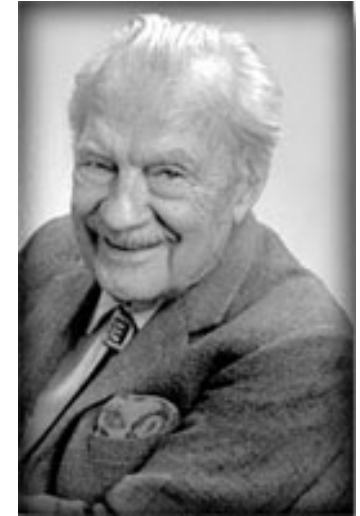
Э. Ферми



Дж. фон Нейман



С. Улам

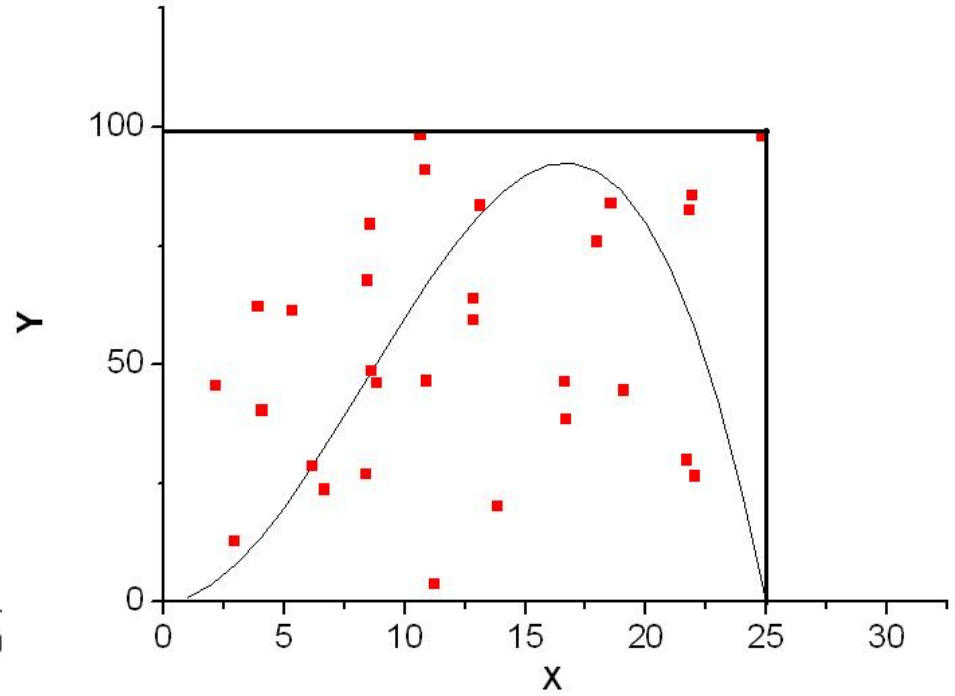
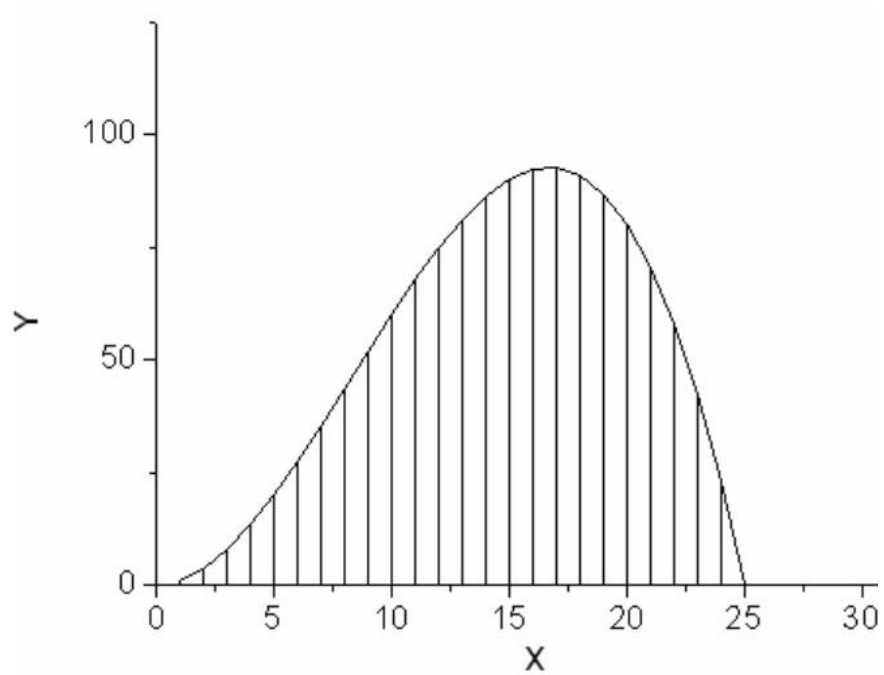


Н. Метрополис

Связь между стохастическими процессами и дифференциальными уравнениями можно использовать «в обратную сторону»

N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, J. Amer. statistical assoc. 1949 44
№ 247 335—341.

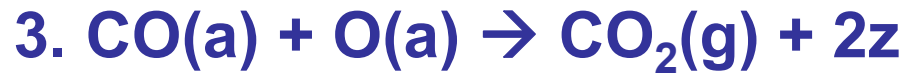
ПРОСТЕЙШИЙ ПРИМЕР: ИНТЕГРИРОВАНИЕ



$$S = S_{par} \frac{K}{N}$$

ПРОСТОЙ ПРИМЕР КМС: ОКИСЛЕНИЕ СО НА Pt(111)

Химическое упрощение: трехстадийный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда:



Граничные значения параметра P_{CO} :

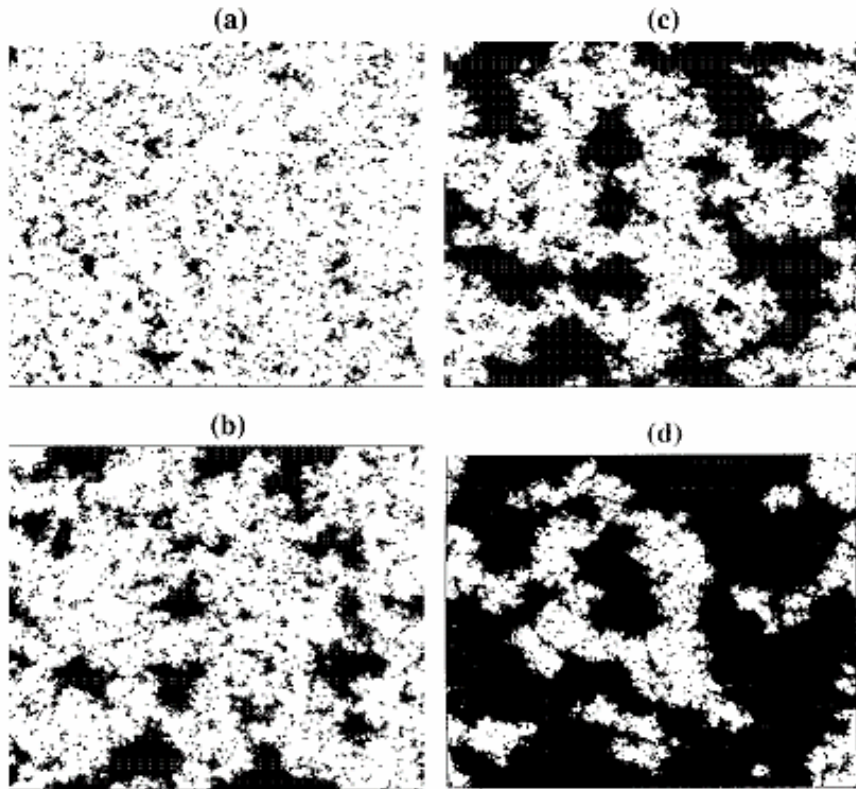
$$B1 = 0.387386$$

$$B2 = 0.525540$$

$P_{\text{CO}} < B1$ и $P_{\text{CO}} > B2$ - отравление катализатора

$B1 < P_{\text{CO}} < B2$ - стационарный режим

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ КМС МОДЕЛИРОВАНИЯ



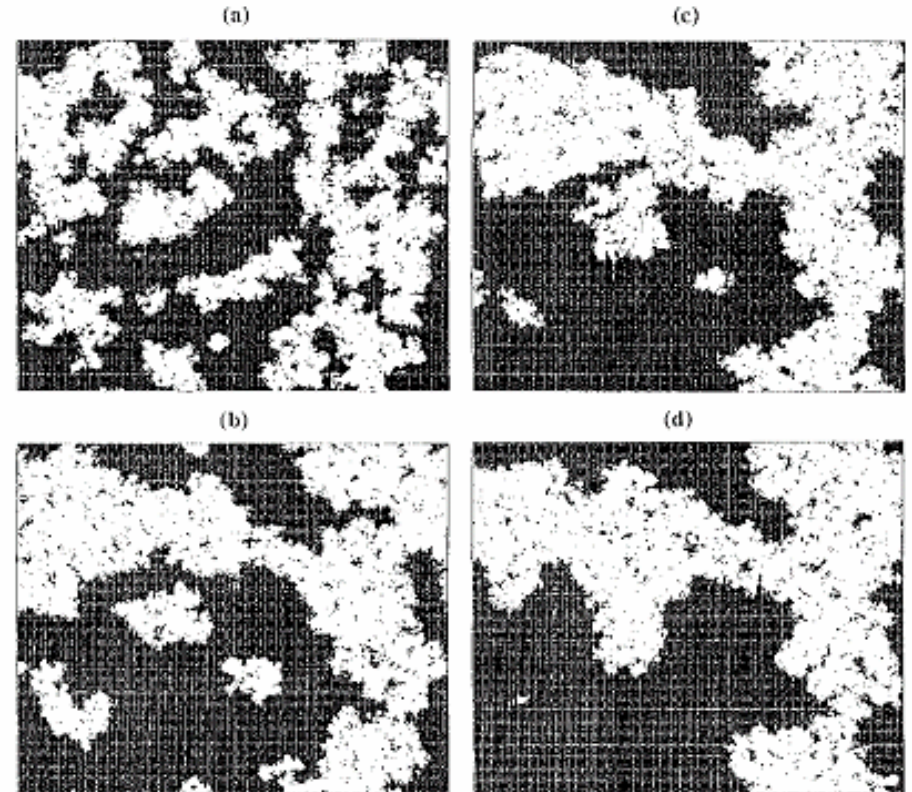
Режим отравления. $P_{CO} = 0.53$; $L=256$

(a) $t = 100$; $\theta = 0.098$

(b) $t = 500$; $\theta = 0.286$

(c) $t = 750$; $\theta = 0.449$

(d) $t = 1000$; $\theta = 0.728$



Стационарный режим. $P_{CO} = 0.51$; $L=256$

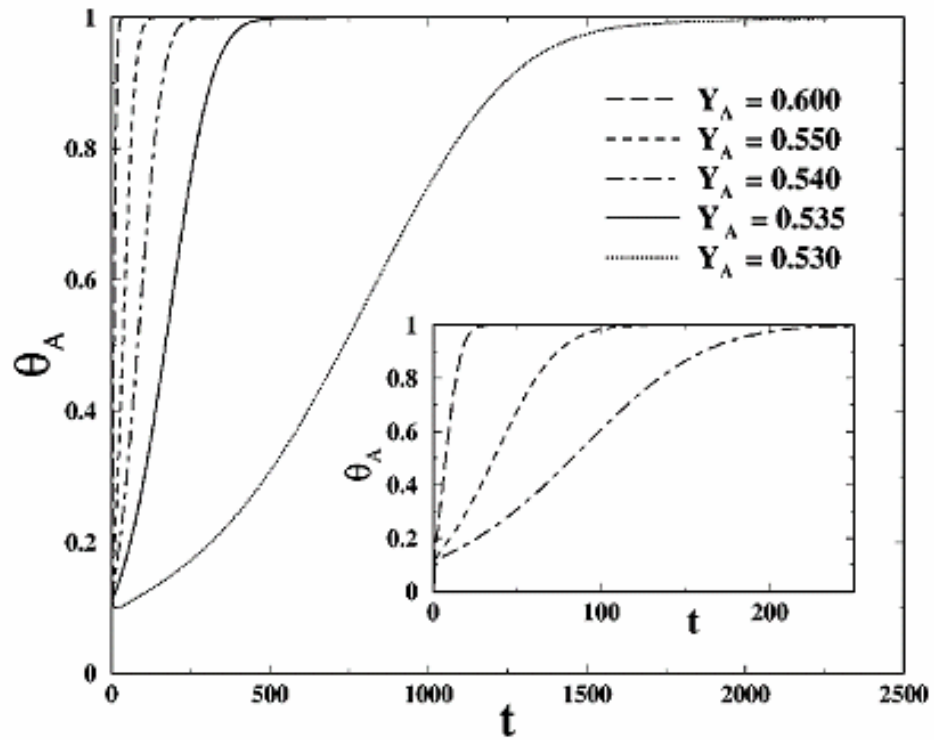
(a) $t = 100$; $\theta \cong 0.4$

(b) $t = 500$; $\theta \cong 0.5$

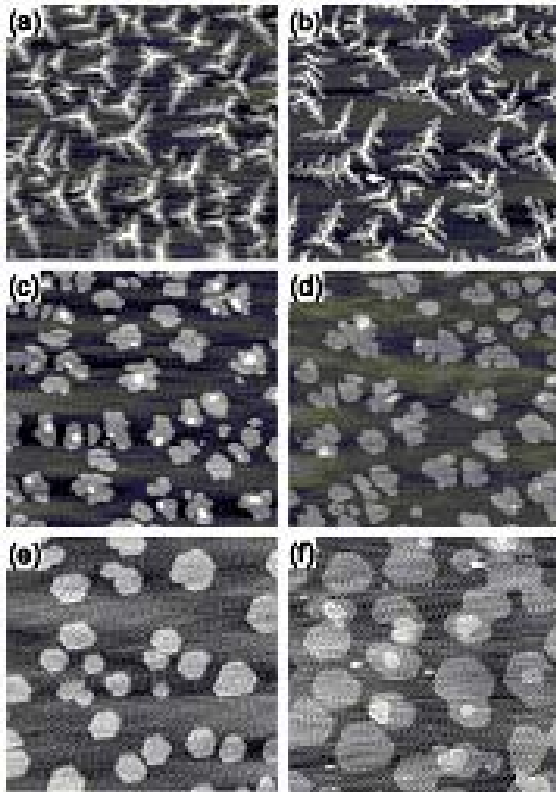
(c) $t = 750$; $\theta \cong 0.5$

(d) $t = 1000$; $\theta \cong 0.5$

КИНЕТИКА ОТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА



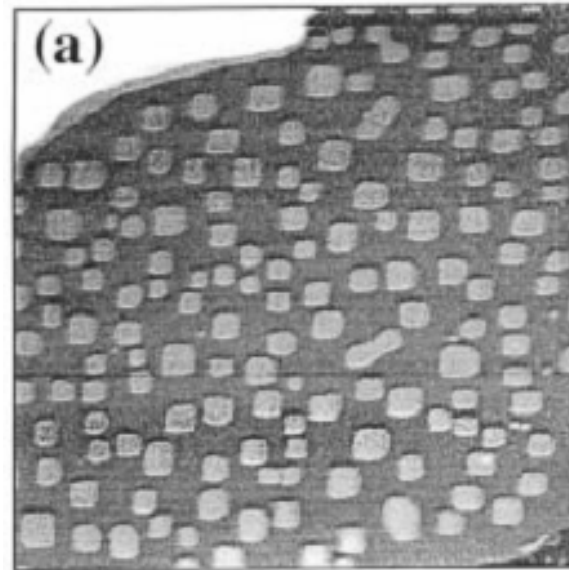
Shape transition



0.3 ML Ag/Ag(111); STM

(a) 120, (b) 135, (c) 150,
(d) 165, (e) 180, (f) 200 K

(PHYS. REV. B 71,115414 (2005))

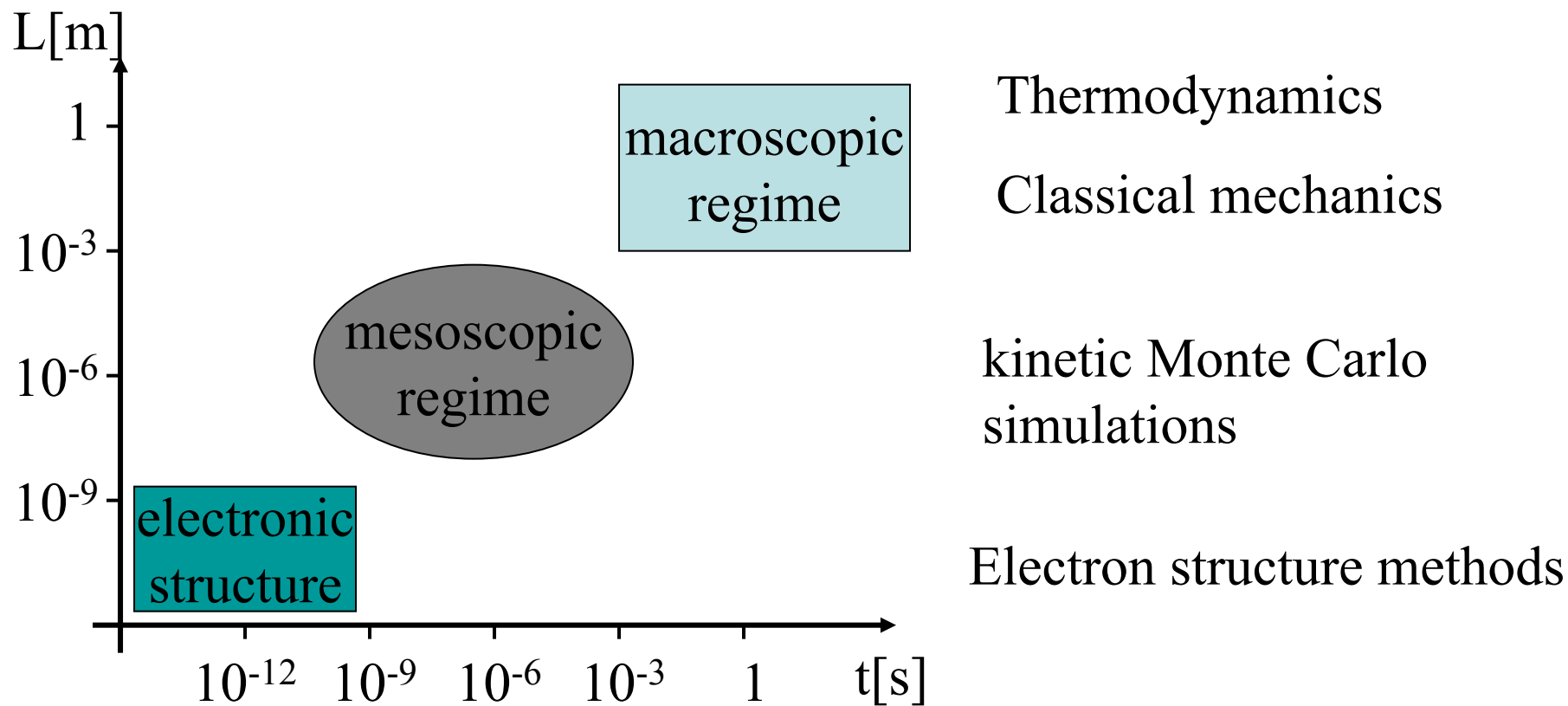


0.3 ML Ag/Ag(100); STM

(a) 295 K

(Langmuir 1998, 14, 1487)

ИЕРАРХИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ



Total energy methods

Simple empirical potentials

- Force fields, pair potentials...

Intermediate methods

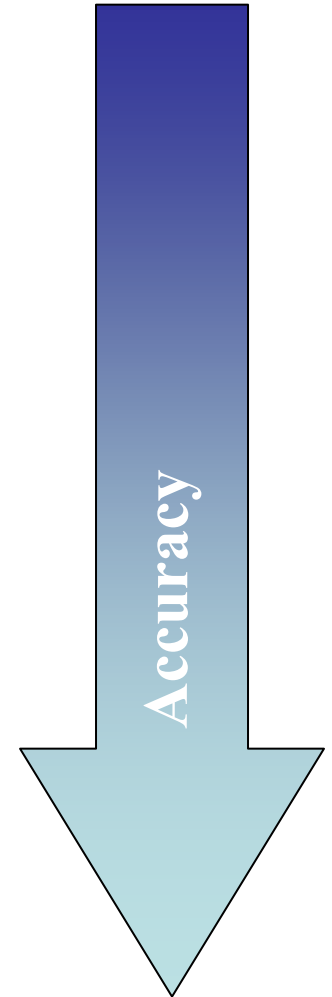
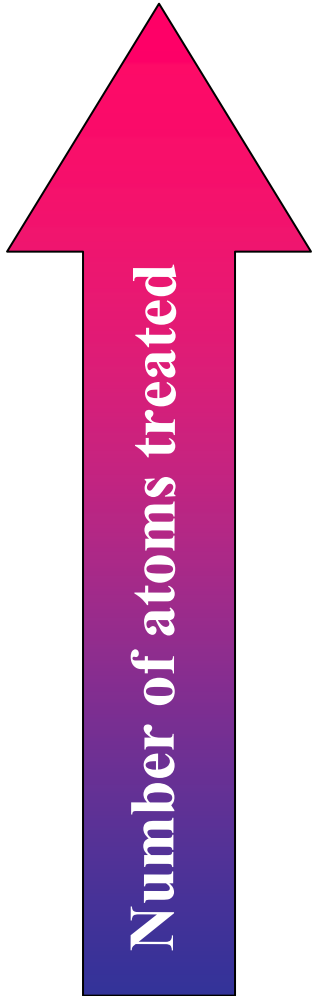
- Tight-binding,
- many-body potentials: EAM

ab-initio techniques

- Hartree-Fock
- Density functional theory (DFT)

Beyond DFT:

- GW
- Quantum Monte Carlo
- Quantum Chemical: CI



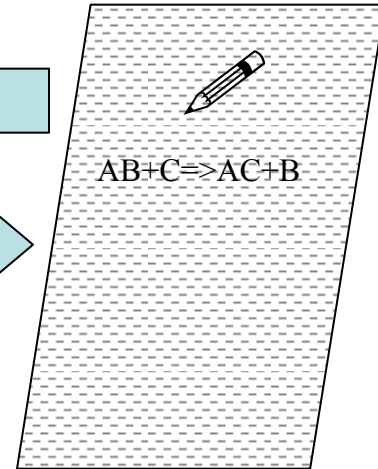
Surface Science methods



Experimental
surface science



Computational
surface science



Construction
of models

