

FIZIKĀLĀ UN ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

(IV) Monte Karlo metode

V. Kuzovkovs un G. Zvejnieks

1. Markova vienādojums

Apzīmēsim:

α – sākuma stāvoklis (σ_l – mono un $\sigma_l\sigma_n$ – bimolekulāram gadījumam)

β – beigu stāvoklis (σ'_l – mono un $\sigma'_l\sigma'_n$ – bimolekulāram gadījumam)

Z – kaimiņu stāvoklis ($\{\sigma_l^z\}$ – mono un ($\{\sigma_l^z\}; \{\sigma_n^z\}$) – bimolekulāram gadījumam)

Ieviešam:

- Normalizētas varbūtības $W(\alpha)$ un $W(\beta)$, kur $W(\alpha) + W(\beta) = 1$, atrast sistēmu stāvoklī attiecīgi α un β .
- Pārejas ātrumus $K(\alpha \rightarrow \beta | Z)$

Tad atgriezeniskam procesam var uzrakstīt Markova vienādojumu:

$$\frac{dW(\beta)}{dt} = -\frac{dW(\alpha)}{dt} = K(\alpha \rightarrow \beta)W(\alpha) - K(\beta \rightarrow \alpha)W(\beta) \quad (1)$$

2. Detalizētā balansa princips

Lokālā līdzsvara gadījumā ($t \rightarrow \infty$) sagaidām, ka stāvokļa varbūtības būs Gibbsa sadalījuma formā

$$W(\beta) = W^{eq}(\beta | Z) = \frac{\exp(-H(\beta | Z)/kT)}{\exp(-H(\beta | Z)/kT) + \exp(-H(\alpha | Z)/kT)}$$

kur H ir sistēmas enerģija attiecīgajā stāvoklī.

No vien. (1) līdzsvara gadījumā iegūstam detalizētā balansa nosacījumu:

$$\frac{K(\alpha \rightarrow \beta)}{K(\beta \rightarrow \alpha)} = \frac{W^{eq}(\beta | Z)}{W^{eq}(\alpha | Z)} = \exp(-\delta H / kT), \quad \delta H = H(\beta | Z) - H(\alpha | Z)$$

Balansa princips nosaka tikai reakciju ātrumu attiecību \Rightarrow reakcijas ātrumus nevar viennozīmīgi noteikt!

Ir nepieciešams papildus nosacījums.

3. Dinamikas

Ja interesē sistēmas Monte-Karlo modelēšana termodinamiskā līdzsvarā, tad:

Metropolisa dinamika

$$K(\alpha \rightarrow \beta) = \begin{cases} 1, & \delta H \leq 0 \\ \exp(-\delta H / kT), & \delta H > 0 \end{cases}$$

Glauberu dinamika

$$K(\alpha \rightarrow \beta) = \frac{1}{1 + \exp(\delta H / kT)}$$

3.1 Standarta modelis

Ja interesē procesa kinētika un/vai daļiņu mijiedarbība, tad var izmantot simetrisku reakcijas ātrumu definīciju.

Standarta modelis

$$\begin{aligned} K(\alpha \rightarrow \beta) &= QW^{eq}(\beta | Z), \\ K(\beta \rightarrow \alpha) &= QW^{eq}(\alpha | Z) \end{aligned}$$

kur reizinātājs Q nav atkarīgs no apkārtējās daļiņu konfigurācijas Z .

No šejienes robežgadījumā varam iegūt Glauberu dinamikas reakcijas ātrumus.

4. Enerģija

Aplūkosim enerģētisko aspektu standarta modeli

Monomolekulārā gadījumā:

$$H(\alpha | Z) \equiv H(\sigma_l | \{\sigma\}_l^z) = \varepsilon(\sigma_l) - \chi(\sigma_l; T) + \sum_{i=1}^z E_{\sigma_l \sigma_i}$$

kur ε – ir daļiņas enerģija, E – ir mijiedarbības enerģiju matrica, χ – ķīmiskais potenciāls.

Bimolekulārā gadījumā:

$$H(\sigma_l \sigma_n | \{\sigma\}_l^{z-1}; \{\sigma\}_n^{z-1}) = \varepsilon(\sigma_l) - \chi(\sigma_l; T) + \varepsilon(\sigma_n) - \chi(\sigma_n; T) + E_{\sigma_l \sigma_n} + \sum_{i=1}^{z-1} E_{\sigma_l \sigma_i} + \sum_{i=1}^{z-1} E_{\sigma_n \sigma_i}$$

4.1 Adsorpcija un desorpcija

Vienas daļiņas adsorpcija tukšā režģī

Monomolekulārs process $\Rightarrow H(\alpha | Z) \equiv H(0 | \{0\}_l^z) = \varepsilon(0) - \chi(0; T) = 0$

$$H(\beta | Z) \equiv H(A | \{0\}_l^z) = \varepsilon(A) - \chi(A; T)$$

Reakcijas ātrums $\Rightarrow K(\alpha \rightarrow \beta) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{\omega}{1 + \omega} \equiv p_{ads}$

$$K(\beta \rightarrow \alpha) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1 + \omega} \equiv p_{des}$$

$$\omega = \exp(-(H(\beta | Z) - H(\alpha | Z))/kT) = \exp(-(\varepsilon(A) - \chi(A; T))/kT)$$

No šejienes var izteikt nezināmo konstanti Q : $Q = p_{ads} + p_{des}$

Var iegūt sekojošu fizikālu interpretāciju:

$$\varepsilon(A) - \chi(A; T) = -kT \ln \omega = kT \ln \frac{p_{des}}{p_{ads}} = kT \ln \frac{p_{des}^0}{p_{ads}} - E_{des} \quad p_{des} = p_{des}^0 \exp(-E_{des}/kT)$$

4.2 Daļiņu difūzija

Daļiņas difūzija tukšā režģī

Bimolekulārs process \Rightarrow

$$H(\alpha | Z) \equiv H(A0 | \{0\}_l^{z-1}; \{0\}_n^{z-1}) = \varepsilon(A) - \chi(A; T) + \varepsilon(0) - \chi(0; T)$$

$$H(\beta | Z) \equiv H(0A | \{0\}_l^{z-1}; \{0\}_n^{z-1}) = \varepsilon(0) - \chi(0; T) + \varepsilon(A) - \chi(A; T)$$

Reakcijas ātrums \Rightarrow $K(\alpha \rightarrow \beta) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{\omega}{1 + \omega} = \frac{Q}{2} \equiv D$

$$K(\beta \rightarrow \alpha) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1 + \omega} = \frac{Q}{2} \equiv D$$

$$\omega = \exp(-(H(\beta | Z) - H(\alpha | Z)) / kT) = 1$$

No šejienes var izteikt nezināmo konstanti Q :

$$Q = 2D = 2D_0 \exp(-E_{diff} / kT)$$

4.3 Daļiņu mijiedarbības ievērošana

Adsorpcijas un desorpcijas gadījumā:

Monomolekulārs process \Rightarrow

$$H(\alpha | Z) \equiv H(0 | \{\sigma_i^z\}) = \varepsilon(0) - \chi(0; T) + \sum_{i=1}^z E_{0\sigma_i} = 0$$

$$H(\beta | Z) \equiv H(A | \{\sigma_i^z\}) = \varepsilon(A) - \chi(A; T) + \sum_{i=1}^z E_{A\sigma_i}$$

Reakcijas ātrums atkarīgs no konfigurācijas \Rightarrow

$$K(\alpha \rightarrow \beta | \{\sigma_i^z\}) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{w}{1+w}$$

$$K(\beta \rightarrow \alpha | \{\sigma_i^z\}) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1+w}$$

$$w = \omega \exp\left(-\sum_{i=1}^z E_{A\sigma_i} / kT\right)$$

Tukšā režģī bija:

$$K(\alpha \rightarrow \beta | \{0\}_i^z) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{\omega}{1+\omega} \equiv p_{ads}$$

$$K(\beta \rightarrow \alpha | \{0\}_i^z) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1+\omega} \equiv p_{des}$$

$$\omega = \exp(-(\varepsilon(A) - \chi(A; T)) / kT) = p_{ads} / p_{des}$$

$$Q = p_{ads} + p_{des}$$

Aplūkosim divus robežgadījumus:

(i) $p_{ads} \rightarrow 0$ & $p_{des} = const$ (ii) $p_{des} \rightarrow 0$ & $p_{ads} = const$

$\Rightarrow \omega$ & $w \rightarrow 0$ $\Rightarrow \omega$ & $w \rightarrow \infty$

$\Rightarrow K(\alpha \rightarrow \beta | \{\sigma_i^z\}) \rightarrow 0$ $\Rightarrow K(\alpha \rightarrow \beta | \{\sigma_i^z\}) \rightarrow p_{ads}$

$K(\beta \rightarrow \alpha | \{\sigma_i^z\}) \rightarrow p_{des}$ $K(\beta \rightarrow \alpha | \{\sigma_i^z\}) \rightarrow 0$

Reakcijas ātrumi nav atkarīgi no daļiņu mijiedarbības!!!

4.3 Daļiņu mijiedarbības ievērošana

Difūzijas gadījumā:

Bimolekulārs process $\Rightarrow H(\alpha | Z) \equiv H(A0 | \{\sigma_l\}^{z-1}; \{0\}_n^{z-1}) = \varepsilon(A) - \chi(A; T) + \sum_{i=1}^{z-1} E_{\sigma_l \sigma_i}$

$$H(\beta | Z) \equiv H(0A | \{0\}_l^{z-1}; \{\sigma_n\}^{z-1}) = \varepsilon(A) - \chi(A; T) + \sum_{i=1}^{z-1} E_{\sigma_n \sigma_i}$$

Reakcijas ātrums atkarīgs no konfigurācijas $\Rightarrow K(\alpha \rightarrow \beta | Z) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{\omega}{1 + \omega}$

$$K(\beta \rightarrow \alpha | Z) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1 + \omega}$$

$$\omega = \exp(-(H(\beta | Z) - H(\alpha | Z)) / kT)$$

Tukšā režģī bija:

$$K(\alpha \rightarrow \beta) = QW^{eq}(\beta | Z) = Q \frac{\omega}{1 + \omega} = \frac{Q}{2} \equiv D$$

$$K(\beta \rightarrow \alpha) = QW^{eq}(\alpha | Z) = Q \frac{1}{1 + \omega} = \frac{Q}{2} \equiv D$$

$$\omega = \exp(-(H(\beta | Z) - H(\alpha | Z)) / kT) = 1$$

$$Q = 2D = 2D_0 \exp(-E_{diff} / kT)$$

5. Pāru algoritms

Markova vienādojums \Rightarrow Monte Karlo modelēšanas algoritms

- Aplūkosim režģi ar koordinācijas skaitli z
- Katras režģa vietas l stāvokli nosaka mainīgais σ_l
- $\sigma = \{0, A, \dots\}$, kur (0 – tukša vieta, A – aizņemts ar daļiņu A, etc.)
- Visu sistēmu raksturo $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots)$

Markova vienādojums:

Aplūkosim tikai mono- un bimolekulāros procesus!!!

Ieviešam papildus apzīmējumus:

$P(l \rightarrow l')$, kur $l = \sigma_l = (\sigma_1, \dots, \sigma_l, \dots)$ un $l' = \sigma'_l = (\sigma_1, \dots, \sigma'_l, \dots)$

$Q(lm \rightarrow l'm')$, kur $lm = \sigma_{lm} = (\sigma_1, \dots, \sigma_l, \sigma_m, \dots)$ un $l'm' = \sigma'_{lm} = (\sigma_1, \dots, \sigma'_l, \sigma'_m, \dots)$

$$\frac{d\rho(lm)}{dt} = \sum_{\langle l,m \rangle} \sum_{l',m'} k(l'm' \rightarrow lm) \rho(l'm') - \sum_{\langle l,m \rangle} \sum_{l',m'} k(lm \rightarrow l'm') \rho(lm)$$

$$k(lm \rightarrow l'm') = \frac{1}{z} (P(l \rightarrow l') \delta_{mm'} + P(m \rightarrow m') \delta_{ll'} + Q(lm \rightarrow l'm'))$$

kur $\langle l,m \rangle$ – nozīmē summēšanu pa tuvāko kaimiņu (NN) pāriem, bet z – ieviests ērtības labad.

5. Pāru algoritms

Monte Karlo:

- MK modelēšana = gadījuma klejojumi (random walk)

Gadījuma klejotumapraksts:

$$\rho_{n+1}(lm) = \sum_{\langle l', m' \rangle} \frac{1}{M} \sum_{l' m'} u(l' m' \rightarrow lm) \rho_n(l' m')$$

$$t_{n+1} = t_n + \delta t_n$$

kur pārejas varbūtības gadījuma pāri ir normalizētas:

$$\sum_{l' m'} u(lm \rightarrow l' m') = 1$$

Attiecīgais Monte Karlo algoritms ir šāds:

- gadījuma pēc izvēlas vienu NN pāri no $M=(z/2)L^2$ režģa pāriem (L – sistēmas izmērs)
- vienu no iespējamiem notikumiem pāri izvēlas ar gadījuma skaitļa palīdzību $RN \in [0,1)$ saskaņā ar svaru $u(l' m' \rightarrow lm)$.

5. Pāru algoritms

Markova vienādojums \Rightarrow Monte Karlo:

No gadījuma klejojumu apraksta izveidojam diferenciālvienādojumu:

$$\frac{\rho_{n+1}(lm) - \rho_n(lm)}{\delta t_n} \Rightarrow \frac{d\rho(lm)}{dt}$$

kur pieņemts, ka $\delta t_n = \delta t = \text{const}$.

Vienkāršākajā MK algoritmā pieņemam:

$$\delta t = \frac{z\tau}{M}$$

un iegūstam:

$$\frac{d\rho(lm)}{dt} = \sum_{\langle l,m \rangle} \sum_{l',m'} \frac{1}{z\tau} u(l'm' \rightarrow lm) \rho(l'm') - \sum_{\langle l,m \rangle} \sum_{l',m'} \frac{1}{z\tau} u(lm \rightarrow l'm') \rho(lm)$$

Atšķirība starp Markova vienādojumu un MK ir šāda: $u(lm \rightarrow l'm') = z\tau k(lm \rightarrow l'm')$

Definējot: $1/\tau = \max[W_{lm}]$

$$W_{lm} = z \sum_{l' \neq l \ \& \ m' \neq m} k(lm \rightarrow l'm') = \sum_{l'} P(l \rightarrow l') + \sum_{m'} P(m \rightarrow m') + \sum_{l'm'} Q(lm \rightarrow l'm')$$

Iegūstam normalizētu summu:

$$\sum_{l' \neq l \ \& \ m' \neq m} u(lm \rightarrow l'm') \leq 1$$