

## Узагальнені рівняння реакційно-дифузійних процесів у теорії каталітичних реакцій

Петро Костробій<sup>1</sup>, Владислав Алексєєв<sup>2</sup>,  
Богдан Маркович<sup>3</sup>, Михайло Токарчук<sup>4</sup>

<sup>1</sup> к. ф.-м. н., професор, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013

<sup>2</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, e-mail: viaash@ukr.net

<sup>3</sup> к. ф.-м. н., Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013

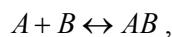
<sup>4</sup> д. ф.-м. н., професор, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенцицького, 1, Львів, 79017

*За допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева отримано узагальнені рівняння переносу для узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «газ-адсорбат-поверхня каталізатора» з урахуванням бімолекулярних реакцій між адсорбованими атомами через амплітуди хімічних реакцій, які входять у середні значення операторів швидкостей реакцій та ядра переносу. Розглянуто граничні випадки переходу від узагальнених рівнянь переносу реакційно-дифузійних процесів у системі «газ-адсорбат-поверхня каталізатора» до рівнянь хімічної кінетики феноменологічних і напівфеноменологічних підходів.*

**Ключові слова:** адсорбція, каталітичні процеси, реакційно-дифузійні процеси, статистична модель.

**Вступ.** Дослідження дифузії адсорбованих атомів, каталітичних реакцій між ними, утворення наноструктур на металічних поверхнях є актуальні задачі сучасної фізики поверхні [1-5]. Вони провадяться на основі реакційно-дифузійних рівнянь переносу, одержаних феноменологічно або напівфеноменологічно, на основі тих чи інших статистичних підходів [6-9] із константами адсорбції, десорбції, коефіцієнтами дифузії та константами хімічних реакцій, які, переважно, визначаються експериментальними методами. Однак, саме у цих константах приховано механізми проходження певних фізичних процесів, які залежать як від характеру взаємодії атомів між собою та поверхнею металу, так і від електронних і поляризаційних властивостей поверхні. Зокрема, процеси оксидації CO на поверхні платини, що описують з допомогою рівнянь хімічної кінетики на основі моделі ZGB [7] та її узагальнень [8-10], містять задані константи адсорбції CO й O та хімічної реакції синтезу молекули CO<sub>2</sub> на поверхні. Тому розвиток статистичних методів одержання кінетичних рівнянь хімічних реакцій з ядрами переносу, які визначають відповідні «константи» реакцій, є однією з актуальних проблем сучасної статистичної механіки. У цьому напрямку застосовували статистичну нерівноважну термодинамічну теорію [6], кінетичну теорію [11], модифіковану теорію зіткнення [12], кінетичну теорію [13, 14], яка активно розвивається на основі методу Боголюбова, нерівноважну статистичну теорію хімічних реакцій [15, 16] на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева [17, 18] тощо.

Узгоджений опис хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу вимагає врахування як ефектів екранування, так і поверхневої дифузії для адсорбованих атомів (молекул) і дифузії газової фази. Біля поверхні металу в неоднорідному електричному полі, що створюється як електронами провідності та локалізованими електронами (наприклад, *d*-електронами перехідних металів), так і іонами поверхні металу, молекули газу поляризуються та можуть зазнавати дисоціації, іонізації. Продукти дисоціації адсорбуються на поверхні металу. Саме так представляється механізм дисоціації молекул газу в багатьох каталітичних реакціях (зокрема, каталізі аміаку). Далі продукти дисоціації різних молекул, які адсорбовані на поверхні металу, вступають у хімічні реакції, енергетичний поріг яких значно нижчий, ніж протікання їх в об'ємних умовах без каталізатора. Після цього продукти реакцій десорбуються з поверхні. Сучасні каталітичні реакції на поверхні в основному є бімолекулярні, або по-кроково бімолекулярні



хоча в процесі їх протікання активну участь приймають електрони поверхні металу.

У даній роботі запропоновано статистичний підхід до узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «газ–адсорбат–метал» із використанням методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [17, 18].

### 1. Нерівноважний статистичний оператор для системи «газ–адсорбат–метал»

Ми будемо виходити з гамільтоніану системи «газ–адсорбат–метал», який має вигляд

$$H = H' + H_{\text{reac}}, \quad H' = H_a + H_a^{\text{int}}, \quad (1)$$

де  $H_a$  — гамільтоніан газової підсистеми, атоми якої розглядаються класично;  $H_a^{\text{int}}$  — гамільтоніан, який описує взаємодії між атомами газу й атомами, адсорбованими на поверхні металу;  $H_{\text{reac}}$  — гамільтоніан взаємодії між адсорбованими атомами чи молекулами на поверхні металу типу [17, 18]

$$H_{\text{reac}} = \sum_{\bar{a}, \bar{b}, \bar{a}', \bar{b}'} \left( \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle \hat{q}_{\bar{a}}^+ \hat{q}_{\bar{b}}^+ \hat{q}_{\bar{a}} \hat{q}_{\bar{b}} + \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle^* \hat{q}_{\bar{a}}^+ \hat{q}_{\bar{b}}^+ \hat{q}_{\bar{a}} \hat{q}_{\bar{b}} \right), \quad (2)$$

який дає можливість описати хімічні реакції з амплітудами  $\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle = \langle \bar{a}, \bar{b} | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}', \bar{b}' \rangle$  реакцій між реагентами  $A, B$  та продуктів реакцій  $AB$ , які вважаються відомими з квантової механіки. Тут і надалі ми будемо використовувати індекси  $\bar{a}, \bar{b}$  й  $\bar{a}', \bar{b}'$  для відзначення станів реагентів  $A, B$  (атомів чи молекул) і для станів атомів у продуктах реакцій  $AB$ . Оператори породження та знищення станів атомів  $\bar{a}', \bar{b}'$ ,  $\bar{a}$  та  $\bar{b}$  для молекул  $AB, A$  та  $B$ , відповідно [19] позначимо  $\hat{q}_{\bar{a}}^+, \hat{q}_{\bar{b}}^+, \hat{q}_{\bar{a}}^-, \hat{q}_{\bar{b}}^-$  і  $\hat{q}_{\bar{a}}, \hat{q}_{\bar{b}}, \hat{q}_{\bar{a}}, \hat{q}_{\bar{b}}$ .

Для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «газ–адсорбат–метал» за основні параметри скороченого опису виберемо: середні значення густин адсорбованих і неадсорбованих на поверхні металу атомів газу

$$\langle \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle^t = \text{Sp}(\hat{n}_a^v(\mathbf{R})\rho(t)), \quad (3)$$

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \text{Sp}(\hat{n}_a(\mathbf{r})\rho(t)), \quad (4)$$

$$\langle \hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t = \text{Sp}(\hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rho(t)) \quad (5)$$

— нерівноважні парні функції розподілу адсорбованих атомів чи молекул на поверхні металу,  $\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  — мікроскопічна густина числа атомів газу,  $\hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \hat{n}_b^\mu(\mathbf{R}')$ ,  $\hat{n}_a^v(\mathbf{R})$  — оператор густини атомів газу, адсорбованих у стані  $v$  на поверхні металу

$$\hat{n}_a^v(\mathbf{R}) = \sum_j^{N_a^d} \hat{\psi}_{vj}^+(\mathbf{R}) \hat{\psi}_{vj}(\mathbf{R}), \quad (6)$$

де  $\hat{\psi}_{vj}^+(\mathbf{R})$ ,  $\hat{\psi}_{vj}(\mathbf{R})$  — оператори породження та знищення адсорбованих атомів газу у стані  $v$  на поверхні металу, що задовольняють комутаційним співвідношенням бозе-типу [19]. Надалі, оскільки у даній моделі явно не будемо розглядати поверхню каталізатора, під станами  $v$  та  $\mu$  розуміємо адсорбційні центри, у яких можуть перебувати атоми.

У співвідношеннях (3)-(5) середні значення обчислюють за допомогою  $\rho(t)$  — нерівноважного статистичного оператора атомів системи «газ–адсорбат–метал», який задовольняє рівняння Ліувілля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL_N \rho(t) = 0 \quad (7)$$

з оператором Ліувілля, що відповідає повному гамільтоніану (1).

Таке введення нерівноважних парних функцій розподілу для адсорбованих атомів є розширення параметрів скороченого опису з метою опису колективних ефектів на поверхні металу та хімічних реакцій. Дане розширення параметрів скороченого опису колективних адсорбційних процесів формулюється вперше в методі нерівноважного статистичного оператора. Якщо між адсорбованими атомами виникає хімічний зв'язок, стимульований поверхнею металу, то, перейшовши від системи координат для кожного з атомів  $\hat{n}_a^v(\mathbf{R})$ ,  $\hat{n}_b^\mu(\mathbf{R})$  до їх системи центру мас, знайдемо координату  $L_{ab}$  молекули (кластера), що складається з двох атомів у станах  $\mu$  та  $v$ . Тоді  $\langle \hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$  є середня густина молекул, які утворилися в результаті хімічної реакції між адсорбованими атомами на поверхні металу. І навпаки, молекули, які складаються з двох атомів у станах  $\mu$  та  $v$ , під дією неоднорідного електричного поля поверхні металу можуть спочатку дисоціювати на атоми, які далі адсорбуються поверхнею металу. Тоді  $\langle \hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$  — нерівноважна функція

розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Для знаходження нерівноважного статистичного оператора для системи «газ–адсорбат–метал» із рівняння Ліувілля використаємо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева [17, 18], увівши нескінченно мале джерело у праву частину рівняння Ліувілля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + iL_N \rho(x^N; t) = \varepsilon [\rho(x^N; t) - \rho_q(x^N; t)], \quad (4)$$

де  $\varepsilon \rightarrow +0$  після термодинамічного граничного переходу. За заданого набору параметрів скороченого опису (3)-(5) квазірівноважний статистичний оператор  $\rho_q(x^N; t)$  визначаємо стандартним чином [17, 18]. Отримаємо

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left( H - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a}} \sum_v \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}) - \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu\mu} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t) \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right) \right\}, \quad (8)$$

де

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left( H - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a}} \sum_v \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}) - \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu\mu} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t) \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right) \right\}$$

— функціонал Масье-Планка.  $\text{Sp}(\dots) = \prod_{\alpha} \int \frac{(dx)^{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}! (2\pi\hbar)^{3N_{\alpha}}} \text{Sp}_{(v, \xi, \sigma)}(\dots)$ ,  $dx = d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ ,

$N_{\alpha} = \{N_a, N_{\bar{a}}\}$ ,  $\text{Sp}_{(v, \xi, \sigma)}$  — усереднене підсумовування за всіма значеннями спіна та квантових чисел.

Параметри  $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mu_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}; t)$ ,  $M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$  визначаємо з відповідних умов самоузгоджень

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t = \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle_q^t. \quad (9)$$

Тут  $\mu_a(\mathbf{r}, t)$  — локальний хімічний потенціал атомів газу;  $\mu_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}; t)$  — локальний хімічний потенціал адсорбованого атома в стані  $v$  на поверхні металу. Відповідно до рівняння (А) та співвідношення (8) нерівноважний статистичний оператор системи «газ–адсорбат–метал» буде мати такий вигляд

$$\rho(t) = \rho_q(t) + \sum_a \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} T_q(t, t') \times$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left( \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{r}; t') \right) dt' + \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t, t') \times \\
 & \times \left( \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}; t') \right) dt' + \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \times \\
 & \times T_q(t, t') \left( \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t') \right) dt', \quad (10)
 \end{aligned}$$

де

$$T_q(t, t') = \exp_+ \left\{ - \int_{t'}^t [1 - P_q(t'')] iL_N dt'' \right\},$$

у якому оператор Ліувілля та проєкційний оператор Кавасакі-Гантона мають структуру, яка визначається наступними співвідношеннями

$$\begin{aligned}
 iL_N &= iL_N^{cl} + iL_N^{qun}, \\
 iL_N^{cl} &= \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'}^{N_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} V_{aa}(|r_j - r_{j'}|) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{j'}} \right) - \\
 & - \sum_{j, \beta, f}^{N_a, N_\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} [V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f) + U_a(\mathbf{r}_j)] \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}
 \end{aligned}$$

— класична частина, яка відповідає взаємодіючому газу,  $V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f)$  — потенціал атом-атомної взаємодії газу,  $U_a(\mathbf{r}_j)$  — потенціал, що описує вплив металевого підкладу на атоми газу, а

$$i\hat{L}_N^{qun} \hat{A} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{A}, H_e + H_i^{int} + H_a^{int} + U + H_{reac} \right]$$

— квантова частина повного оператора Ліувілля.

Проєкційні оператори Кавасакі-Гантона та Морі пов'язані співвідношенням

$$P_q(t) \hat{A} \rho_q(t) = \int_0^1 d\tau (\rho_q)^\tau P(t) \hat{A} \rho_q'(t)^{1-\tau},$$

де

$$\begin{aligned}
 P(t) \hat{A} &= \langle \hat{A} \rangle_q^t + \sum_a \int d\mathbf{r} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t} \left( \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t \right) + \\
 & + \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t} \left( \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) - \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t \right) +
 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu\mu} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t} \left[ \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t \right].$$

Проекційний оператор  $P(t)$  діє на оператори та має відповідні властивості проектування

$$P(t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{n}_a(\mathbf{r}), \quad P(t) \hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) = \hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}), \quad P(t) \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), \\ P(t)P(t') = P(t), \quad P(t)[1 - P(t)] = 0.$$

У структуру нерівноважного статистичного оператора входять узагальнені потоки

$$I_a(\mathbf{r}; t') = [1 - P(t')] \hat{n}_a(\mathbf{r}), \quad I_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t') = [1 - P(t')] \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}), \\ I_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t') = [1 - P(t')] \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), \quad (11)$$

де

$$\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H], \\ \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}), H], \quad \hat{n}_a(\mathbf{r}) = iL_N^c \hat{n}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

— мікроскопічна густина імпульсу атомів (чи молекул) газу. Важливо зазначити, що відповідно до подання (1)  $\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$  в узагальненому потоці  $I_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t')$  має два складники

$$\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}), H] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}), H'] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}), H_{reac}].$$

Перший доданок у правій частині зв'язаний з оператором густини імпульсу адсорбованих атомів і за відсутності хімічних реакцій між адсорбованими атомами відповідає мікроскопічному закону збереження адсорбованих атомів. Другий доданок визначає оператор швидкості відповідних хімічних реакцій [17, 18], явний вигляд якого можна отримати в конкретному випадку. Внесок від амплітуд хімічних реакцій буде проявлятися й у виразах

$$\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H'] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H_{reac}].$$

Таким чином, ми отримали загальне подання для нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  для атомів (адсорбованих і неадсорбованих на поверхню металу) з урахуванням хімічних реакцій у системі «метал–адсорбат–газ». Він є функціонал

параметрів скороченого опису (3)-(5)  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$  та узагальнених потоків (11), які описують дисипативні процеси разом із хімічними реакціями. Для повноти опису нерівноважних процесів у системі необхідно за допомогою нерівноважного статистичного оператора отримати узагальнені рівняння переносу для параметрів скороченого опису (3)-(5). Для цього використаємо такі тотожності

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{B}_n \rangle^t = \langle iL_N \hat{B}_n \rangle^t = \langle iL_N \hat{B}_n \rangle_q^t + \langle I_B(t) \rangle^t,$$

де  $\hat{B}_n = (\hat{n}_a(\mathbf{r}), \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'))$  та  $I_B(t) = (I_a(\mathbf{r}; t), I_a^\nu(\mathbf{R}; t), I_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}; t))$ .

Усреднюючи праву частину цього рівняння за допомогою нерівноважного статистичного оператора (10), отримуємо самоузгоджені узагальнені рівняння переносу для середніх значень густин адсорбованих і неадсорбованих атомів та для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів (чи молекул). Така система має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{r}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'\mathbf{R}''; t, t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}'\mathbf{R}''; t') dt', \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t &= \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H'] \right\rangle_q^t + \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H_{\text{reac}}] \right\rangle_q^t + \\ &+ \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_b}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{r}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_{\bar{b}}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'\mathbf{R}''; t, t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}'\mathbf{R}''; t') dt', \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t &= \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H'] \right\rangle_q^t + \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H_{\text{reac}}] \right\rangle_q^t + \\ &+ \sum_{b'} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}} n_{b'}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_{b'}(\mathbf{r}'; t') dt' + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\bar{b}} \sum_{v'} \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu v'}}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}''; t, t') \beta_{\mu}^{v'}(\mathbf{R}'; t') dt' + \\
 & + \sum_{\bar{a}\bar{b}'} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu v'} G_{\bar{a}\bar{b}}}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}''\mathbf{R}'''; t, t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}'}^{v'\mu'}(\mathbf{R}''\mathbf{R}'''; t') dt', \quad (14)
 \end{aligned}$$

де  $\varphi_{n_a n_b}$ ,  $\varphi_{n_{\bar{a}} n_{\bar{b}}}^{v v'}$ ,  $\varphi_{n_a n_{\bar{a}}}$ ,  $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu v'} G_{\bar{a}\bar{b}}}$  — узагальнені ядра переносу, які описують дисипативні процеси в системі. Другий доданок правої частини рівняння (13) визначає середнє значення оператора швидкості хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу. Прямий вклад амплітуд хімічних реакцій містить також

доданок  $\left\langle \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H_{reac} \right] \right\rangle_q^t$  у правій частині рівняння (14) для парної нерівно-

важної функції розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (11) з урахуванням вкладів амплітуд хімічних реакцій у потоках  $I_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t') = [1 - P(t')] \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ ,  $I_{\bar{a}}^v(\mathbf{R}; t') = [1 - P(t')] \hat{n}_{\bar{a}}^v(\mathbf{R})$  і мають таку структуру

$$\varphi_{B B'}(t, t') = \text{Sp} \left[ I_B(t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{B'}(t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right]. \quad (15)$$

Зокрема, ядра переносу  $\varphi_{n_a n_b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  описують динамічні кореляції дифузійних потоків атомів газу й, як буде показано, пов'язані з неоднорідним коефіцієнтом дифузії  $D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  атомів газу (чи молекул). Подібно, ядра переносу  $\varphi_{n_{\bar{a}} n_{\bar{b}}}^{v v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  описують динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків адсорбованих атомів у станах  $v$  та  $v'$  (адсорбційних центрах) на поверхні металу та визначають неоднорідний коефіцієнт дифузії  $D_{\bar{a}\bar{b}}^{v v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$  адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу  $\varphi_{n_{\bar{a}} n_b}^v(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$ ,  $\varphi_{n_a n_{\bar{b}}}^{v'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$  описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу й адсорбованими атомами на поверхні металу та визначають неоднорідний коефіцієнт взаємної дифузії  $D_{\bar{a}\bar{b}}^{v'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t)$  «атом газу–адсорбований атом». Дослідження цих коефіцієнтів дифузії в адсорбційних процесах є дуже важливі. Ядра переносу  $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu p}}^{v\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t, t')$   $\{p = n, \bar{n}, d\}$  описують дисипативні кореляції між потоками та густиною адсорбованих атомів і густинами потоків атомів, молекул і густиною потоків адсорбованих атомів, молекул. Ядра  $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu v'} G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v\mu v'}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}''\mathbf{R}'''; t, t')$  описують дифузійно-реакційні процеси на поверхні металу між адсорбованими атомами. Вони є вищі функції пам'яті за динамічними змінними  $G_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}$ . Розрахунок ядер переносу є відома проблема нерівноважної статистичної механіки.



Отже, ми отримали узагальнені рівняння переносу (12)-(14) для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «газ–адсорбат–метал». Ці рівняння є сильно нелінійні та просторово неоднорідні. Вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі. У наступному пункті ми розглянемо слабо нерівноважні реакційно-дифузійні процеси в системі «газ–адсорбат–метал».

## 2. Слабо нерівноважні процеси в системі «газ–адсорбат–метал»

Дослідимо слабо нерівноважні процеси, за яких середні нерівноважні густини неадсорбованих і адсорбованих атомів газу  $\langle \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$  і відповідні їм термодинамічні параметри  $\mu_a^v(\mathbf{R}; t)$ ,  $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ ,  $M_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$  мало змінюються порівняно з рівноважними значеннями. Тоді квазірівноважний статистичний оператор (8) можна розкласти за відхиленнями термодинамічних параметрів  $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mu_a^v(\mathbf{R}; t)$ ,  $M_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$  від рівноважних значень  $\mu_a(\mathbf{r}) = \mu_a$ ,  $\mu_a^v(\mathbf{R}) = \mu_a^v$ ,  $M_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = M_{ab}^{v,\mu}$  й обмежитися лінійним наближенням. Тоді узагальнені рівняння переносу (12)-(14) із використанням інтегрального перетворення за часом  $t > 0$

$$\langle \hat{A} \rangle_z = i \int_0^\infty e^{izt} \hat{A}(t) dt, \quad z = \omega + i\varepsilon, \quad (16)$$

можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} z \langle \delta \hat{p}_n \rangle_z - \sum_b \int d\mathbf{r}' \Omega_{p_n n_b}(\mathbf{r}'; z) \langle \delta \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle_z - \\ - \sum_b \sum_{v'} \int d\mathbf{R}' \Omega_{p_n n_b}^{v'}(\mathbf{R}'; z) \langle \delta \bar{n}_b^{v'}(\mathbf{R}') \rangle_z - \\ - \sum_{ab} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \Omega_{p_n G_{ab}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; z) \langle \delta \bar{G}_{ab}^{v'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle_z = \langle \delta \hat{p}_n \rangle^{t=0}, \end{aligned} \quad (17)$$

де  $\delta \hat{p}_n = (\delta \bar{n}_a(\mathbf{r}), \delta \bar{n}_a^v(\mathbf{R}), \delta \bar{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'))$ . Тут  $\delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) = \bar{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0$ ,  $\delta \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) = \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) - \langle \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle_0$ ,  $\delta \bar{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \bar{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \langle \bar{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle_0$ , у яких середні значення  $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$  обчислюють за допомогою рівноважного статистичного оператора

$$\begin{aligned} \rho_0 = Z^{-1} \exp \left[ -\beta \left( H - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_a \sum_v \int d\mathbf{R} \mu_a^v(\mathbf{R}) \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) - \sum_{ab} \sum_{v\mu} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' M_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \hat{G}_{ab}^{v,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right) \right], \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$Z = \text{Sp exp} \left\{ -\beta \left[ H - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_a \sum_v \int d\mathbf{R} \mu_a^v(\mathbf{R}) \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) - \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu\mu} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right] \right\} \quad (19)$$

— велика статистична сума системи «газ–адсорбат–метал». Процедура виключення відхилень параметрів  $\beta\delta\mu_a(\mathbf{r}; t)$ ,  $\beta\delta\mu_a^v(\mathbf{R}; t)$  та  $M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  у  $\rho_q(t')$  з допомогою умов самоузгоджень (9) у лінійному наближенні привела до ортогоналізованого набору параметрів скороченого опису нерівноважного стану системи

$$\bar{n}_a^v(\mathbf{R}) = \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) - \sum_{ab} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}\mathbf{r}')]_{ab} \hat{n}_b(\mathbf{r}'), \\ \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \\ - \sum_{a'b'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \hat{n}_{a'}(\mathbf{r}') \rangle_0 [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}'\mathbf{r}'')]_{a'b'} \hat{n}_b(\mathbf{r}'') - \\ - \sum_{a'b'} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \bar{n}_{a'}^{\nu'}(\mathbf{R}'') \rangle_0 [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{R}''\mathbf{R}''')]_{\bar{a}'\bar{b}'}^{\nu'\mu'} \bar{n}_{b'}^{\mu'}(\mathbf{R}''').$$

Умовам ортогональності відповідають рівняння

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle_0 = 0, \quad \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle_0 = 0.$$

Функції  $[\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{ab}$  та  $[\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}$  є обернені до відповідних рівноважних кореляційних функцій газової системи

$$\Phi_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle_0, \quad (20)$$

$$\Phi_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) \bar{n}_b^\mu(\mathbf{R}') \rangle_0. \quad (21)$$

і визначаються з відповідних інтегральних співвідношень

$$\sum_c \int d\mathbf{r}'' [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')]_{ac} \Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta_{ab} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \sum_\gamma \sum_{\bar{c}} \int d\mathbf{R}'' [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')]_{\bar{a}\bar{c}}^{\nu\gamma} \Phi_{\bar{c}\bar{b}}^{\gamma\mu}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') = \delta_{\bar{a}\bar{b}} \delta_{\nu\gamma} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \\ \Omega_{AB}(z) = i\Omega_{AB} - \Phi_{AB}(z). \quad (22)$$

$i\Omega_{AB}$  — перенормовані статичні кореляційні функції, що мають таку структуру

$$i\Omega_{AB} = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_0 \Phi_{BB}^{-1}. \quad (23)$$

Тут  $\hat{B}, \hat{A} = \{\bar{n}_a(\mathbf{r}), \hat{n}_a(\mathbf{R})\}$ ,  $\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ ,  $\dot{\hat{A}} = iL_N \hat{A}$ ,  $\Phi_{AB}(t, t')$  — перенормовані ядра переносу з відповідною структурою

$$\bar{\Phi}_{AB}(t, t') = \langle \bar{I}_A T_0(t, t') \bar{I}_B \rangle_0 \Phi_{AB}^{-1}, \quad (24)$$

де  $T_0(t, t') = \exp\{-(t' - t)(1 - P_0)iL_N\}$  — оператор еволюції у лінійному наближенні;  $\bar{I}_A, \bar{I}_B = \{\bar{I}_a(\mathbf{r}), \bar{I}_a^{\nu}(\mathbf{R}), \bar{I}_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\}$ ,

$$\bar{I}_a(\mathbf{r}) = (1 - P_0)\hat{n}_a(\mathbf{r}), \quad \bar{I}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = (1 - P_0)\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}), \quad \bar{I}_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = (1 - P_0)\dot{\bar{G}}_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$$

— узагальнені потоки у лінійному наближенні, в яких оператор Морі  $P_0$  має структуру

$$\begin{aligned} P_0(\dots) = & \langle \dots \rangle_0 + \sum_{ab} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \dots \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{ab} \bar{n}_b(\mathbf{r}') + \\ & + \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu\mu} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \dots \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle_0 [\Phi_{mn}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'} \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}') + \\ & + \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\bar{a}'\bar{b}'} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\mu\mu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \langle \dots \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle_0 \times \\ & \times [\Phi_{GG}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''')]_{\bar{a}\bar{b}\bar{a}'\bar{b}'}^{\nu\nu'\mu\mu'} \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}^{\mu\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \end{aligned}$$

і такі властивості:  $P_0 P_0 = P_0$ ,  $P_0(1 - P_0) = 0$ ,  $P_0 \bar{n}_a(\mathbf{r}) = \bar{n}_a(\mathbf{r})$ ,  $P_0 \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})$ ,  $P_0 \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ .

Функції  $i\Omega_{AB}$  (23) — статичні кореляційні функції, які можуть бути виражені через відповідні міжчастинкові потенціали взаємодії та структурні рівноважні функції розподілу атомів досліджуваної системи;  $\bar{\Phi}_{AB}(t, t')$  — побудовані на узагальнених потоках часові кореляційні функції, що описують дисипативні процеси в системі. Зокрема,  $\bar{\Phi}_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ ,  $\bar{\Phi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  описують неоднорідні дифузійні процеси адсорбованих і неадсорбованих атомів газу. Всі інші функції пам'яті описують перехресні дисипативні кореляції між потоками атомів у просторово неоднорідній системі «газ–адсорбат–метал». Як бачимо, узагальнені рівняння переносу (17) для слабо нерівноважних процесів є лінійні, замкнуті та самоузгоджено описують атомні реакційно-дифузійні процеси в системі «газ–адсорбат–метал».

Система рівнянь переносу (17), що описує дифузійно-реакційні процеси для адсорбованих і неадсорбованих атомів газу, у явній формі має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = & - \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' - \\ & - \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} K_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^{t'} dt', \quad (25) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t = \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{\bar{n}_a \bar{n}_b}^{(react)\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t + \\
 & + \sum_{\bar{b}\bar{c}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' i\Omega_{\bar{n}_a G_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') \rangle^t - \\
 & - \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' - \\
 & - \sum_{\bar{b}} \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}\bar{b}}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' + \\
 & + \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} K_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu, \nu', \mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu, \mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^{t'} dt', \quad (26) \\
 & \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t = \sum_{\bar{b}'} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}'' i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{(react)\nu\mu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') \langle \delta \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}'') \rangle^t + \\
 & + \sum_{\bar{b}'\bar{c}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{b}'\bar{c}}}^{(react)\nu\mu, \nu', \mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}'\bar{c}}^{\nu', \mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^t + \\
 & + \sum_{\bar{b}} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} n_b}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' + \\
 & + \sum_{\bar{b}'} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{\nu\mu, \nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}''; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}''} \langle \delta \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}'') \rangle^{t'} dt' - \\
 & - \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{\nu\mu, \nu', \mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') \times \\
 & \times \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}^{\nu', \mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^{t'} dt'. \quad (27)
 \end{aligned}$$

Кореляційні функції  $i\Omega_{\bar{n}_a \bar{n}_b}^{(react)\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ ,  $i\Omega_{\bar{n}_a \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ,  $i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{(react)\nu\mu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ,  $i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{b}'\bar{c}}}^{(react)\nu\mu, \nu', \mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''')$  є рівноважні функції та містять складники, які враховують вклад амплітуд хімічних реакцій, зокрема,

$$i\Omega_{\bar{n}_a \bar{n}_b}^{(react)\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{\nu''\bar{b}} \int d\mathbf{R}'' \left\langle \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H_{react} \right] \bar{n}_b^{\nu''}(\mathbf{R}'') \right\rangle_0 \left[ \Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') \right]_{\nu''\nu'}.$$

Рівняння (25) описує просторово неоднорідну дифузію  $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$  атомів газу з урахуванням взаємної дифузії  $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$  з адсорбованими на поверхні металу атомами та з парою взаємодіючих між собою адсорбованих атомів, між якими можуть виникати хімічні зв'язки, що описуються гамільтоніаном взаємодії (2) через  $i\Omega_{AB}^{(react)}$  —

функції й узагальнені ядра переносу. Рівняння (26) описує просторово неоднорідну дифузію  $D_{aa}^{vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  адсорбованих атомів на поверхні металу з урахуванням взаємної дифузії  $D_{aa}^{v'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$  атомів газу з парою інших взаємодіючих між собою адсорбованих атомів. Рівняння (27) описує часову еволюцію парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів з урахуванням взаємної дифузії  $K_{n_a G_{a\bar{b}}}^{v, v'\mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t')$  з атомами газу та  $K_{G_{a\bar{b}} n_b}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}'; t, t')$  іншими адсорбованими атомами. Коефіцієнти дифузії  $D_{aa}^{v'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$ ,  $D_{aa}^v(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$ ,  $D_{aa}^{vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  мають подібну структуру до  $D_{aa}$  та є узагальнення формул Гріна-Кубо для дифузії у просторово неоднорідних системах. Їх розрахунок залежить від розгляду нерівноважних процесів: довгохвильова чи короткохвильова границі.

Ядра переносу  $K_{G_{a\bar{b}} n_b}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}'; t, t')$ ,  $K_{n_a G_{a\bar{b}}}^{v, v'\mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t')$ ,  $K_{G_{a\bar{b}} G_{a\bar{b}}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t')$  є вищі функції пам'яті й описують дифузійно-реакційні процеси в системі. Вони мають таку структуру

$$K_{G_{a\bar{b}} n_b}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}'; t, t') = \sum_{b'} \int d\mathbf{r}'' \left\langle \bar{I}_{G_{a\bar{b}}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') T_0(t, t') \bar{I}_{b'}(\mathbf{r}'') \right\rangle_0 \left[ \Phi_{nn}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \right]_{b'b}, \quad (28)$$

$$K_{n_a G_{a\bar{b}}}^{v, v'\mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') = \sum_{\mu'b'} \int d\mathbf{R}''' \left\langle \bar{I}_{G_{a\bar{b}}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') T_0(t, t') \bar{I}_{b'}^{\mu'}(\mathbf{R}''') \right\rangle_0 \times \\ \times \left[ \Phi_{nn}^{-1}(\mathbf{R}''', \mathbf{R}'') \right]_{b'\bar{a}'}^{v, \mu}, \quad (29)$$

$$K_{G_{a\bar{b}} G_{a\bar{b}}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') = \\ = \sum_{\gamma'\bar{c}'} \sum_{\bar{c}'} \int d\mathbf{R}_4 \int d\mathbf{R}_5 \left\langle \bar{I}_{G_{a\bar{b}}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') T_0(t, t') \bar{I}_{\bar{c}\bar{c}'}^{\gamma'\mu'}(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5) \right\rangle_0 \times \\ \times \left[ \Phi_{GG}^{-1}(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \right]_{\bar{c}\bar{c}'\bar{a}'\bar{b}'}^{\gamma'\nu', \mu'}, \quad (30)$$

де  $\left[ \Phi_{nn}^{-1}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}'') \right]_{b'\bar{a}'}^{v, \mu}$ ,  $\left[ \Phi_{GG}^{-1}(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \right]_{\bar{c}\bar{c}'\bar{a}'\bar{b}'}^{\gamma'\nu', \mu'}$  — елементи обернених матриць, які знаходяться за інтегральними співвідношеннями для матриць, елементами яких є рівноважні кореляційні функції

$$\Phi_{b'\bar{a}'}^{v, \mu}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}'') = \left\langle \bar{n}_{b'}^v(\mathbf{R}'') \bar{n}_{\bar{a}'}^\mu(\mathbf{R}'') \right\rangle_0, \\ \Phi_{\bar{c}\bar{c}'\bar{a}'\bar{b}'}^{\gamma'\nu', \mu'}(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') = \left\langle \bar{G}_{\bar{c}\bar{c}'}^{\gamma'\nu'}(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5) \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}^{\nu', \mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \right\rangle_0$$

для адсорбованих атомів у відповідних станах на поверхні металу. Кореляційні функції (20)-(23) визначаються через чотири-, три-, дво- й одночастинкові функції розподілу. Їх розрахунок — відома проблема рівноважної статистичної механіки взаємодіючих частинок. У нашому випадку вона ускладнюється розглядом просторово неоднорідної системи «газ-адсорбат-метал».

### 3. Марківське наближення для рівнянь реакційно-дифузійних процесів каталітичного синтезу речовин

Система рівнянь (25)-(27) описує реакційно-дифузійні процеси з урахуванням немарківських процесів у системі «газ–адсорбат–поверхня каталізатора». Такі процеси є складні з точки зору теоретичних і числових моделювань. Прийmemo марківське наближення, що полягає у нехтуванні ефектами пам'яті. За такого наближення система рівнянь (25)-(27) суттєво спрощується та набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= - \sum_b \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^t - \\ &- \sum_{\bar{b}} \sum_{v'} \int d\mathbf{R}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{ab}^{v'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_b^{v'}(\mathbf{R}') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{a}\bar{b}} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} K_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v'\mu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^t, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle^t &= - \sum_b \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{ab}^v(\mathbf{R}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{b}} \sum_{v'} \int d\mathbf{R}' \left( i\Omega_{n_a \bar{n}_b}^{(react)vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}\bar{b}}^{vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \right) \langle \delta \bar{n}_b^{v'}(\mathbf{R}') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{b}\bar{c}} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \left( i\Omega_{n_a G_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)vv'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} K_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v, v'\mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \right) \times \\ &\times \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') \rangle^t, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t &= \sum_b \int d\mathbf{r}' K_{G_{\bar{a}\bar{b}} n_b}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{b}} \sum_{v'} \int d\mathbf{R}'' \left( i\Omega_{G_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{(react)v\mu v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') + K_{G_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{v\mu, v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}'') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}''} \right) \langle \delta \bar{n}_b^{v'}(\mathbf{R}'') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{b}\bar{c}} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \left( i\Omega_{G_{\bar{a}\bar{b}} G_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') - \right. \\ &\left. - K_{G_{\bar{a}\bar{b}} G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') \right) \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^t. \end{aligned} \quad (33)$$

Отримана система рівнянь переносу не залежить від часових ефектів пам'яті, однак має складну просторово-неоднорідну залежність. Для математичного моделювання на її основі необхідно задати розрахунок просторово-неоднорідних коефіцієнтів дифузії  $D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ,  $D_{ab}^v(\mathbf{R}, \mathbf{r}')$  і функцій  $K_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v'\mu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}'', \mathbf{R}''')$ ,  $i\Omega_{G_{\bar{a}\bar{b}} G_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''')$ ,  $K_{G_{\bar{a}\bar{b}} G_{\bar{a}\bar{b}}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t')$ , які враховують також вклад від хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні каталізатора. Наступним спрощенням даної системи рівнянь переносу є врахування тільки нерівноважних процесів між адсорбованими

атомами, включаючи хімічні реакції на поверхні каталізатора. Тоді, нехтуючи вкладом від газової фази, отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle^t &= \sum_b \sum_{v'} \int d\mathbf{R}' \left( i\Omega_{\bar{n}_a \bar{n}_b}^{(react)vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \right. \\ &- \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot D_{\bar{a}\bar{b}}^{vv'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \left. \right) \langle \delta \hat{n}_b^{v'}(\mathbf{R}') \rangle^t + \sum_{\bar{b}\bar{c}} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \left( i\Omega_{\bar{n}_a \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)vv'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') - \right. \\ &- \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot K_{\bar{n}_a \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}}^{v, v'\mu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}', \mathbf{R}'') \left. \right) \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') \rangle^t, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t &= \\ &= \sum_b \sum_{v'} \int d\mathbf{R}'' \left( i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{(react)v\mu v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') + K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{n}_b}^{v\mu, v'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{R}'') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}''} \right) \langle \delta \hat{n}_b^{v'}(\mathbf{R}'') \rangle^t + \\ &+ \sum_{\bar{b}'\bar{c}} \sum_{v'\mu'} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \left( i\Omega_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{b}'\bar{c}}}^{(react)v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''') - \right. \\ &- K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''; t, t') \left. \right) \langle \delta \bar{G}_{\bar{b}'\bar{c}}^{v'\mu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \rangle^t. \end{aligned} \quad (35)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - \\ &- \sum_{\bar{a}'\bar{b}'} \sum_{v''\mu''} \int d\mathbf{R}'' \int d\mathbf{R}''' \left\langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{v\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') n_{\bar{a}'}^{v''}(\mathbf{R}'') \right\rangle \left[ \Phi_{m}^{-1}(\mathbf{R}'' \mathbf{R}''') \right]_{\bar{a}'\bar{b}'}^{v''\mu''} \hat{n}_{\bar{b}'}^{\mu''}(\mathbf{R}'''). \end{aligned}$$

Система рівнянь переносу (34), (35) описує реакційно-дифузійні процеси між адсорбованими атомами на поверхні металу з урахуванням просторової неоднорідності у відповідних функціях типу  $i\Omega_{\bar{n}_a \bar{G}_{\bar{b}\bar{c}}}^{(react)vv'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ ,  $K_{\bar{G}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{G}_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{v\mu, v'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}''')$ , які описують, своєю чергою, структурні властивості, дифузійні процеси та хімічні реакції між адсорбованими атомами. З даної системи рівнянь переносу можемо перейти до системи рівнянь для моделі типу «ґраткового газу» поверхні каталізатора, на активні центри якої адсорбуються атоми. Якщо поверхню каталізатора представити як двовимірну ґратку з вузлами, у яких знаходяться адсорбційні центри  $f$  для атомів, то, формально переходячи від координатного представлення до вузлового (напрямки  $OX$  і  $OY$  у площині вважаються рівноправними), систему рівнянь (34), (35) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta n_a(f; t) &= \sum_{f_1, b} \left[ \bar{K}_{ab}(f, f_1) - D_{ab}(f, f_1) \right] \delta n_b(f_1; t) + \\ &+ \sum_{f_1, f_2, bc} \left[ i\Omega_{\bar{n}_a \bar{G}_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) + \bar{K}_{\bar{n}_a \bar{G}_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \right] \delta G_{bc}(f_1, f_2; t), \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta G_{ab}(f, f_1; t) &= \sum_{f_2, b'} \bar{K}_{G_{ab}n_{b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \delta n_{b'}(f_2; t) - \\ &- \sum_{f_2, f_3, a'b'} \bar{K}_{G_{ab}G_{a'b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2, f_3) \delta G_{a'b'}(f_2, f_3; t), \end{aligned} \quad (37)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{K}_{ab}(f, f_1) &= i\Omega_{ab}(f, f_1) - \sum_{f_2, c} \left[ i\Omega_{n_a G_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) + \bar{K}_{n_a G_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \right], \\ \bar{K}_{G_{ab}n_{b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) &= i\Omega_{G_{ab}n_{b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) - K_{G_{ab}n_{b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) - \\ &- \sum_{f_3, c} W_{abc}(f, f_1, f_3) \left[ \bar{K}_{cb'}(f_3, f_2) - D_{cb'}(f_3, f_2) \right] - \\ &- \sum_{f_3, f_4, a'c} \left[ i\Omega_{G_{ab}G_{a'c}}^{(react)}(f, f_1, f_3, f_4) + K_{G_{ab}G_{a'c}}^{(react)}(f, f_1, f_3, f_4) \right] W_{a'b'c'}(f_3, f_4, f_2), \\ \bar{K}_{G_{ab}G_{a'b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2, f_3) &= - \left[ i\Omega_{G_{ab}G_{a'c}}^{(react)}(f, f_1, f_2, f_3) + K_{G_{ab}G_{a'b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2, f_3) \right] + \\ &+ \sum_{f_4, c} W_{abc}(f, f_1, f_4) \left[ i\Omega_{n_c G_{a'b'}}^{(react)}(f_4, f_2, f_3) + \bar{K}_{n_c G_{a'b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \right]; \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \delta G_{a'b'}(f_2, f_3; t) &= \langle \hat{G}_{a'b'}(f_2, f_3) \rangle^t - \langle \hat{G}_{a'b'}(f_2, f_3) \rangle_0, \\ \delta n_a(f; t) &= \langle \hat{n}_a(f) \rangle^t - \langle \hat{n}_a(f) \rangle_0. \end{aligned} \quad (39)$$

Для опису хімічних реакцій між адсорбованими атомами для нерівноважної парної кореляційної функції  $\delta G_{a'b'}(f_2, f_3; t)$  зручно використати кластерне подання

$$\begin{aligned} \delta G_{a'b'}(f_2, f_3; t) &= \delta g_{a'b'}(f_2, f_3; t) + \delta n_{a'}(f_2; t) \delta n_{b'}(f_3; t) + \\ &+ \delta n_{a'}(f_2; t) n_{b'}(f_3; 0) + n_{a'}(f_2; 0) \delta n_{b'}(f_3; t) + n_{a'}(f_2; 0) n_{b'}(f_3; 0). \end{aligned} \quad (40)$$

Тут  $\delta g_{a'b'}(f_2, f_3; t)$  — незвідна нерівноважна кореляційна функція розподілу адсорбованих атомів сорту  $a'$  та  $b'$  в адсорбційних центрах  $f_2$  та  $f_3$ ,  $n_a(f, 0) = \langle \hat{n}_a(f) \rangle_0$  — рівноважне середнє значення адсорбованих атомів сорту  $a$  в адсорбційному центрі  $f$ . Одним із критеріїв протікання хімічних реакцій між адсорбованими атомами може бути утворення димера на окремому адсорбційному центрі:  $\delta g_{a'b'}(f_2, f_3; t) = \delta g_{a'b'}(f_2 = f_3; t)$  на поверхні каталізатора. Отже,  $\delta g_{a'b'}(f_2, f_3; t)$  описує незвідні парні кореляції між адсорбованими атомами. Якщо відбувається хімічна реакція з утворенням продукту, то  $\delta g_{a'b'}(t)$  буде залежати від одного центру адсорбції зі зміною центра мас нової молекули, утвореної з атомів  $a', b'$ . У цьому випадку  $\delta g_{a'b'}(f_2 = f_3; t)$  є внутрішньомолекулярна функція розподілу атомів, між якими виник хімічний зв'язок відповідно до гамільтоніана системи. Враховуючи подання (40), у наближенні парних кореляцій система рівнянь (36)-(37) може бути трансформована у систему рівнянь переносу для  $\delta n_a(f; t)$ ,  $\delta g_{ab}(f, f_1; t)$



$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta n_a(f; t) = & \sum_{f_1, b} [\bar{K}_{ab}(f, f_1) - D_{ab}(f, f_1)] \delta n_b(f_1; t) + \\ & + \sum_{f_1, f_2, bc} \left[ i\Omega_{n_a G_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) + \bar{K}_{n_a G_{bc}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \right] \times \\ & \times [\delta g_{bc}(f_1, f_2; t) + \delta n_b(f_1; t) \delta n_c(f_2; t)], \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta g_{ab}(f, f_1; t) = & \sum_{f_2, b'} \bar{K}_{G_{ab} n_{b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2) \delta n_{b'}(f_2; t) - \\ & - \sum_{f_2, b'} [\bar{K}_{ab'}(f, f_2) - D_{ab'}(f, f_2)] \delta n_{b'}(f_2; t) \delta n_b(f_1; t) - \\ & - \sum_{f_2, b'} [\bar{K}_{bb'}(f_1, f_2) - D_{bb'}(f_1, f_2)] \delta n_{b'}(f_2; t) \delta n_a(f_1; t) - \\ & - \sum_{f_2, f_3, a'b'} \bar{K}_{G_{ab} G_{a'b'}}^{(react)}(f, f_1, f_2, f_3) [\delta g_{a'b'}(f_2, f_3; t) + \delta n_{a'}(f_2; t) \delta n_{b'}(f_3; t)]. \end{aligned} \quad (42)$$

Отримана система рівнянь переносу є узагальнення рівнянь кінетики хімічних реакцій, сформованих на основі моделі типу «ґраткового газу» [10], з урахуванням рівняння для нерівноважних парних кореляцій. Зокрема, якщо коефіцієнти дифузії та функції реакцій незалежні від адсорбційних центрів і вплив середовища (поверхні каталізатора, взаємодії з газовою підсистемою) враховується тільки через дані константи, то система рівнянь (41), (42) спрощується. Ввівши функції  $\delta\Theta_A$ ,  $\delta\Theta_B$ ,  $\delta\Theta_{AB} = \delta\Theta_C$  покриття частинками поверхні металу [7-10], для опису кінетики хімічних реакцій типу  $A + B \leftrightarrow AB = C$  одержимо систему рівнянь

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta\Theta_A = & (K_{AA} - D_{AA}) \delta\Theta_A + (K_{AB} - D_{AB}) \delta\Theta_B + K_+^{react} \delta\Theta_C - K_-^{react} \delta\Theta_A \delta\Theta_B, \\ \frac{\partial}{\partial t} \delta\Theta_B = & (K_{AA} - D_{AA}) \delta\Theta_A + (K_{BB} - D_{BB}) \delta\Theta_B + K_+^{react} \delta\Theta_C - K_-^{react} \delta\Theta_A \delta\Theta_B, \\ \frac{\partial}{\partial t} \delta\Theta_C = & -K_+^{react} \delta\Theta_C + K_-^{react} \delta\Theta_A \delta\Theta_B. \end{aligned} \quad (43)$$

Тут  $K_+^{react}, K_-^{react}$  — відповідні константи реакцій, які у нашому випадку пов'язані з функціями (38).

У роботах [9, 20] спрощену систему рівнянь (43) застосовано для вивчення кінетики процесів каталізу аміаку й окислення чадного газу.

**Висновки.** За допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева вперше отримано узагальнені рівняння переносу для узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «газ–адсорбат–поверхня каталізатора» з урахуванням бімолекулярних реакцій між адсорбованими атомами через амплітуди хімічних реакцій, які входять у середні значення операторів швидкостей

реакцій та ядра переносу. Отримані рівняння можна використати для опису як сильно, так і слабо нерівноважних процесів. Теорія базується на рівноправному описі атом-атомних взаємодій між адсорбованими та неадсорбованими атомами. В основні параметри скороченого опису включено парні нерівноважні функції розподілу адсорбованих атомів, між якими можуть проходити хімічні реакції, амплітуди яких відомі з квантової механіки. Розглянуто граничні випадки переходу від узагальнених рівнянь переносу для узгодженого опису реакційно-дифузійних атомних процесів у системі «газ–адсорбат–поверхня каталізатора» до рівнянь хімічної кінетики феноменологічних і напівфеноменологічних підходів.

### Література

- [1] *Ala-Nissila T., Ferrando R. and Ying S. C.* Collective and single particle diffusion on surfaces // *Adv. Phys.* — 2002. — Vol. 51, № 3. — P. 949-1078.
- [2] *Kiselev V., Krylov O.* Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. — Berlin; New York: Springer-Verlag, 1989. — 445 p.
- [3] *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований /* Под ред. Роко М. К., Уильямса Р. С., Аливисатоса П. — Москва: Мир, 2002. — 292 с.
- [4] *Tsong T. T.* Mechanisms of surface diffusion // *Prog. Surf. Sci.* — 2001. — Vol. 67. — P. 235-248.
- [5] *Gomer R.* Diffusion of adsorbates on metal surfaces // *Rep. Prog. Phys.* — 1990. — Vol. 53. — P. 917-1002.
- [6] *Кайзер Дж.* Статистическая термодинамика неравновесных процессов. — Москва: Мир, 1990. — 606 с.
- [7] *Ziff R. M., Gulari E., Barshad Y.* Kinetic phase transitions in an irreversible surface reaction model // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56, No 24. — P. 2553-2556.
- [8] *Zhdanov V. P.* Surface restructuring kinetic oscillations and chaos in heterogeneous catalytic reactions // *Phys. Rev. E.* — 1999. — Vol. 59, No 6. — P. 6292-6305.
- [9] *Костробій П. П., Токарчук М. В., Алексєєв В. І.* Кінетика часового покриття адсорбованими частинками в каталітичних процесах окисації СО // *Журн. фіз. хім. тверд. тіла.* — 2006. — Т. 7, № 1. — С. 25-33.
- [10] *Pavlenko N., Kostrobij P., Suchorski Yu., Imbihl R.* Alkali metal effect on catalytic CO oxidation on a transition metal surface: a lattice-gas model // *Surf. Sci.* — 2001. — Vol. 489. — P. 29-36.
- [11] *Cukier R. I., Kapral R., Mehaffey J. R., Shin K. J.* Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. I. Pair phase spacekinetic equation. // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72, No 3. — P. 1830-1843.
- [12] *Yang M., Lee S., Shin K. J.* Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. I. Steady-state fluorescence quenching kinetics // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 108, No 1. — P. 117-133.
- [13] *Gopich I. V., Doktorov A. B.* Kinetics of diffusion-influenced reversible reaction  $A + B \rightarrow C$  in solutions // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105, No 6. — P. 2320-2332.
- [14] *Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* General kinetic laws of of dissociation and reversible reaction  $A + B \rightarrow AB$  insolutions // *Physica A.* — 2003. — Vol. 317. — P. 63-82.

- [15] Токарчук М. В., Костробій П. П., Гуменюк Й. А. Узагальнені рівняння переносу дифузійно-реакційних процесів. Метод нерівноважного статистичного оператора // Журнал фізичних досліджень. — 2001. — Т. 5, № 2. — С. 111-120.
- [16] Kostrobii P. P., Rudavskii Yu. K., Ignatyuk V. V., Tokarchuk M. V. Chemical reactions on adsorbing surface kinetic level of description // Condens. Matt. Phys. — 2003. — Vol. 6, No 3(35). — P. 409-423.
- [17] Zubarev D., Morozov V., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. — Berlin, Akad. Verl. GmbH, 1996. — 375 p.
- [18] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. — Москва: Наука, 1971. — 371 с.
- [19] Боголюбов Н. Н. Избранные труды. Т. 2. — Київ: Наук. думка, 1970. — 522 с.
- [20] Костробій П. П., Токарчук М. В., Алексеев В. І. Математичне моделювання часового покриття адсорбованими атомами в процесах каталітичного синтезу аміаку // Журнал фізичних досліджень. — 2004. — Т. 8, № 4. — С. 346-351.

## **General equations of reaction and diffusion processes in theory of catalytic reactions**

Petro Kostrobii, Vladyslav Alekseyev, Bogdan Markovych, Mykhailo Tokarchuk

*Using the method of non-equilibrium statistical operator of Zubarev the general equations of transfer of the coordinated description for reaction-diffusion processes in the system «gas-adsorbed substance-catalyst surface» are obtained. In this case the bi-molecular reactions between the adsorbed atoms through the amplitude of chemical reactions which are included in the average values of operators of reaction speeds and transfer kernels are taken into account. The boundary cases of transition from the general equations of transfer of the coordinated description of reaction-diffusion nuclear processes in the «gas-adsorbed substance-catalyst surface» system to the equations of chemical kinetics of phenomenological and semi-phenomenological approaches are considered.*

## **Обобщенные уравнения реакционно-диффузионных процессов в теории каталитических реакций**

Петр Костробий, Владислав Алексеев, Богдан Маркович, Михаил Токарчук

*С использованием метода неравновесного статистического оператора Зубарева получены обобщенные уравнения переноса для согласованного описания реакционно-диффузионных процессов в системе «газ-адсорбат-поверхность катализатора» с учетом бимолекулярных реакций между адсорбированными атомами через амплитуды химических реакций, входящих в средние значения операторов скоростей реакций и ядра переноса. Рассмотрены граничные случаи перехода от обобщенных уравнений переноса для согласованного описания реакционно-диффузионных атомных процессов в системе «газ-адсорбат-поверхность катализатора» к уравнениям химической кинетики феноменологических и полупеноменологических подходов.*

Отримано 05.06.08