Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–02–25U

Костробій П.П., Токарчук М.В., Гуменюк Й.А.

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ СЛАБОНЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ

ЛЬВІВ

УДК: 530.1. 535.37

PACS: 05.30.Ch, 05.20.Dd, 73.40.Gk; 68.45.Kg

Узагальнені рівняння хімічної кінетики слабонерівноважних процесів

Костробій П.П., Токарчук М.В., Гуменюк Й.А.

Анотація. Для випадку слабонерівноважних процесів у хімічнореаґуючих сумішах отримано систему реакційно-дифузійних рівнянь переносу для флуктуацій числа частинок кожного сорту і флуктуацій парних функцій розподілу. Отримані рівняння є нелінійними відносно флуктуацій. Проаналізовано випадок марківського наближення для узагальнених ядер переносу і розглянуто його на прикладі реакції “асоціація–дисоціація”

Generalized equations of chemical kinetics for weakly non-equilibrium processes

Kostrobii P.P., Tokarchuk M.V., Humenyuk Y.A.

Abstract. In the case of weakly non-equilibrium processes in chemically reacting mixtures the system of reaction-diffusion transport equations for number particle and pair distribution function fluctuations is obtained. These equations are nonlinear ones with respect to the fluctuations. The case of the Markovian approximation for generalized transport kernels is analyzed and the reaction “association–dissociation” is considered as an example.

1. Вступ

Послідовний вивід марківських та немарківських кінетичних рівнянь хімічних реакцій залишається однією із актуальних проблем сучасної нерівноважної статистичної механіки. У цьому напрямку застосовувались статистична нерівноважна термодинамічна теорія [1,2], кінетична теорія [3-7], модифікована теорія зіткнення [8], кінетична теорія [9,10], яка активно розвивається на основі методу Боголюбова [11], нерівноважна статистична теорія хімічних реакцій [12] на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [13,14]. Одним із важливих питань даних робіт є одержання мікроскопічних виразів для "констант"реакцій дисоціації, асоціації молекул, хімічних реакцій як в об'ємній фазі, так і адсорбції, десорбції атомів, молекул і каталітичних явищ на поверхні твердих тіл. У [12] були отримані узагальнені реакційно-дифузійні рівняння переносу для багатокомпонентної суміші взаємодіючих атомів та молекул. Параметрами скороченого опису нерівноважних процесів та хімічних реакцій було вибрано нерівноважні одно- та двочастинкову функції розподілу хімічнореагуючих атомів, подібно як у [9,10]. Реально, утворення, зокрема двоатомної молекул AB з атомів A і B описується середньою потенціальною енергією хімічного зв'язку, яку можна оцінити експериментальними методами, а теоретично, у класичному випадку, як

$$E^{\rm reac}_{AB}(t)=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\varPhi^{\rm reac}_{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')f^{AB}_m(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t),$$

де $\varPhi^{\rm reac}_{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ — парний притягувальний потенціал, моделює хімічний зв'язок і $f^{AB}_m(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t)$ — нерівноважна внутрімолекулярна двочастинкова функція розподілу атомів A і B, які утворили молекулу AB. Це є особливий доданок у середній повній потенціальній енергії взаємодіючих атомів:

$$\sum_{AB}E^{\rm int}_{AB}(t)=\sum_{AB}(E^{\rm short}_{AB}(t)+E^{\rm reac}_{AB}(t)+E^{\rm long}_{AB}(t)),$$

яка разом з кінетичною частиною енергії складають середню повну енергію; $E^{\rm short}_{AB}(t)$ і $E^{\rm long}_{AB}(t)$ — короткодіюча та далекодіюча частини повної потенціальної енергії. Середня повна енергія є спостережуваним параметром системи і задовольняє закон збереження енергії. У повній потенціальній енергії взаємодіючих атомів тільки $E^{\rm reac}_{AB}(t)$ зв'язана із нерівноважною внутрімолекулярною функцією розподілу атомів $f^{AB}_m(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t)$ і з точки зору опису кінетики хімічних реакцій,

$E^{\rm reac}_{AB}(t)$ може бути вибрана в ролі одного з характерних параметрів процесу, що описує утворення або розпад молекул. Однак, у нашому підході [12] $f^{AB}_m(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t)$ входить у систему реакційно-дифузійних рівнянь переносу і тому в узагальнених ядрах переносу необхідно чітко виділяти вклад парного притягувального потенціалу $\varPhi^{\rm reac}_{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$, що моделює хімічний зв'язок між атомами A і B. У даній роботі ми детально проаналізуємо узагальнені реакційно-дифузійні рівняння для слабонерівноважних хімічнореагуючих систем з точки зору опису флуктуацій.

2. Узагальнені рівняння хімічної кінетики

Будемо розглядати багатокомпонентну суміш взаємодіючих атомів та молекул, між деякими компонентами якої можуть відбуватися оборотні бімолекулярні хімічні реакції:

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}\quad\rightleftarrows\quad\mathrm{AB}.$$

Гамільтоніан такої системи можна представити у вигляді:

$$H=\sum_\alpha\sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{p_j^2}{2m_\alpha}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\gamma}\sum_{j\neq l}^{N_\alpha,N_\gamma}\varPhi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l),\tag{1}$$

де $\boldsymbol{p}_j$ — імпульс j-го атома чи молекули (які для простоти вважаються безструктурними, хоча можуть бути дипольними, магнітними чи зарядженими частинками), $\varPhi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$ — парні потенціали взаємодії між частинками сортів α і γ. Індекси сортів пробігають значення A, B, C, D . $\varPhi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$ складається з короткосяжної частини $\varPhi^{\rm short}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$, з внеском $\varPhi^{\rm reac}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$, який описує хімічний зв'язок і далекосяжної частини $\varPhi^{\rm long}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$.

У роботі [12] нами за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [13,14] були отримані узагальнені реакційно-дифузійні рівняння переносу для багатокомпонентної суміші взаємодіючих атомів та молекул. Вони справедливі для опису як сильно-, так і слабонерівноважних процесів. У випадку слабонерівноважних процесів таку систему рівнянь для реакційно-дифузійних процесів можна представити у вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)=-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{\varphi}^{\alpha\alpha_1}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')-\tag{2}$$

$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{\varphi}_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t'),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)= \tag{3}$$
$$=-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{\varphi}_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{\varphi}_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times$$
$$\times\ \delta\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t'),$$

де

$$\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)=\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t-\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0,$$
$$\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)=\langle\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t-\langle\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_0,$$
$$\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)-\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\chi_{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2),$$
$$\chi_{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\,\xi_2^{\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)f_3^{\alpha_1\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1).$$

$\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum\limits_{j=1}^{N_{al}}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)$ — мікроскопічна густина числа частинок сорту α, $\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)$, $\langle\ldots\rangle^t=\int\mathrm{d}\Gamma_N\ldots\rho(x^N;t)$, $\rho(x^N;t)$ — повна нерівноважна функція розподілу частинок, яка задовольняє відповідне рівняння Ліувіля з джерелом у правій частині [12] , $\langle\ldots\rangle_0=\int\mathrm{d}\Gamma_N\ldots\rho_0(x^N)$,

$$\rho_0(x^N)=\frac{1}{Q}\exp\Big\{-\beta\Big(H-\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})-$$
$$-\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\}$$

— великий канонічний розподіл Гібса для хімічно-реаґуючої суміші,

$$Q=\int\mathrm{d}\Gamma_N\exp\Big\{-\beta\Big(H-\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})- \tag{4}$$
$$-\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\}$$

— велика статистична сума, $\mu_\alpha(\boldsymbol{r})$ — локальний рівноважний хімічний потенціал сорту α, $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ — локальний рівноважний хімічний потенціал груп з двох атомів сортів α і γ, $\beta=1/k_BT$, k_B — постійна Больцмана, T — рівноважне значення температури. $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0$ — унарна рівноважна функція розподілу частинок сорту α. $f_3^{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)=\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0$ — тричастинкова рівноважна функція розподілу. Функція $\xi_2^{\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)$ визначається за допомогою інтеґрального співвідношення

$$\sum_{\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\,\xi_2^{\gamma_1\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_4)f_2^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_3)=\delta_{\gamma_1\alpha_1}\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_3). \tag{5}$$

$f_2^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_3)=\langle\hat{G}_{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_3)\rangle_0=\langle\hat{n}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_4)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0$ — парна рівноважна функція розподілу частинок сорту α_2,α_1. У ріняннях переносу (2), (3) узагальнені ядра переносу, що описують дисипативні процеси, мають структуру:

$$\bar{\varphi}_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')=\sum_{\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\langle I_n^\alpha(\boldsymbol{r})T_0(t,t')I_n^{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0\times \tag{6}$$
$$\times\,\xi_2^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1),$$
$$\bar{\varphi}_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')=\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\,\langle I_n^\alpha(\boldsymbol{r})\times \tag{7}$$
$$\times\,T_0(t,t')I_G^{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\rangle_0\xi_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),$$
$$\bar{\varphi}_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')=\sum_{\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\,\langle I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\times \tag{8}$$
$$\times\,T_0(t,t')I_n^{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0\xi_2^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2),$$
$$\bar{\varphi}_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2;t,t')=\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\,\langle I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\times \tag{9}$$
$$\times\,T_0(t,t')I_G^{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\rangle_0\,\xi_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3),$$

де

$$I_n^\alpha(\boldsymbol{r})=(1-\wp_0)\,iL_N\,\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{10}$$
$$I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=(1-\wp_0)\,iL_N\,\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$$

— узагальнені потоки, у яких iL_N — оператор Ліувіля задачі [12], $\wp_0$ — проекційний оператор Морі з наступною структурою:

$$\wp_0\hat{A}(\boldsymbol{r})=\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle_0+ \tag{11}$$

$$+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0\,\xi_2^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)+$$
$$+\sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\,\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle_0\times$$
$$\times\,\xi_4^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\,\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4),$$

з такими проекційними властивостями:

$$\wp_0\wp_0=\wp_0,\quad \wp_0\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r})=\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}),\quad \wp_0\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1).$$

Функція $\xi_4^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)$ визначається із інтеґрального співвідношення:

$$\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_6\,\xi_4^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_6)\,f_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_6;\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)=$$
$$=\delta_{\alpha\alpha_1}\delta_{\gamma\gamma_1}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_3)\,\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_4),$$

де

$$f_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)=\langle\bar{G}_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_6)\,\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\rangle_0, \tag{12}$$

$iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})=-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\frac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})$, $\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_{j=1}^{N_\alpha}\boldsymbol{p}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)$ — мікроскопічна густина імпульсу частинок сорту α;

$$iL_N\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\frac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)-\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\frac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)+$$
$$\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\,\xi_2^{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\,f_3^{\gamma_2\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\frac{1}{m_{\alpha_2}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2).$$

Одержана система рівнянь (2), (3) реакційно-дифузійних процесів містить приховану нелінійність, оскільки

$$\langle\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t=\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t-\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\chi_{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_2)\rangle^t, \tag{13}$$

де $\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t=f_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ — нерівноважна функція розподілу частинок сорту α і γ, для якої справедливе співвідношення

$$f_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)=g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)+\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t\,\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t \tag{14}$$

як і для рівноважної парної функції розподілу [15]

$$\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_0=g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0\,\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0, \tag{15}$$

де, відповідно, $g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ — нерівноважна парна кореляційна (незвідна) та $g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ — рівноважна парна кореляційна (незвідна) функції розподілу частинок сортів α і γ. Враховуючи, що $\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)=\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t-\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0$, а також рівняння (13)–(15), відхилення $\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ представимо у вигляді:

$$\begin{aligned}\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)&=\delta g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)+\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)\,\delta n_\gamma(\boldsymbol{r}_1;t)+\\&+\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)\,\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0+\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r})\rangle_0\,\delta n_\gamma(\boldsymbol{r}_1;t)-\\&-\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\chi_{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t),\end{aligned} \tag{16}$$

де $\delta g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)=g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)-g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$, і, як бачимо, $\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ є квадратичною функцією за флуктуаціями δn. Щоби повністю розкрити нелінійність системи рівнянь переносу (2), (3) перетворимо її відносно флуктуацій $\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)$ та флуктуацій нерівноважної незвідної функції розподілу $\delta g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$. Після відповідних перетворень із (2), (3) одержимо наступну систему рівнянь для опису реакційно-дифузійних процесів:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)&=-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}[\bar{\varphi}_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')+\\&+\Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')-\\&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{\varphi}_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\times\\&\times[\delta g_2^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')+\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t')],\end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)&=\\&=-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{\Sigma}_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-\\&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\Sigma_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times\end{aligned} \tag{18}$$

$$\times\ \delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3;t')+$$
$$+\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\,\delta n_{\gamma}(\boldsymbol{r}_1;t')+$$
$$+\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\Sigma_{nn}^{\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\,\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t')+$$
$$+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}[\varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\gamma}(\boldsymbol{r}_1;t')+$$
$$+\ \varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\,\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t')]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3;t')-$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\Sigma_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times$$
$$\times\ \delta g_2^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')+$$
$$+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times$$
$$\times\ \delta g_2^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')\,\delta n_{\gamma}(\boldsymbol{r};t)+$$
$$+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nG}^{\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times$$
$$\times\ \delta g_2^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')\,\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t),$$

де наступні функції $\Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')$, $\tilde{\Sigma}_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, а також $\Sigma_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, зв'язані з узагальненими ядрами переносу (6)–(9). Їхню структуру наведено в додатку.

Із структури рівнянь переносу (17), (18) слідує, що вони, а отже і система рівнянь (2), (3) є нелінійною, а саме, третього порядку за флуктуаціями $\delta n_{\gamma}(\boldsymbol{r}_1;t')\,\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t')\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2;t')$ Узагальнені рівняння переносу враховують також немарківські процеси та просторову неоднорідність, і тому надзвичайно важливо проаналізувати їх у простих наближеннях. Ми розглянемо випадок марківських процесів, коли для ядер переносу (6)–(9) можна припустити наступну часову залежність $\varphi_{AB}(t;t')\sim\varphi_{AB}(t)\,\delta(t-t')$. Крім того, будемо враховувати флуктуації не вище другого порядку, тобто $\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t')\,\delta n_{\gamma}(\boldsymbol{r}_1;t')$. Тоді у випадку стаціонарного розв'язку рівняння (18) $\frac{\partial}{\partial t}\delta g_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)=0$,

для третього рівняння (17) одержимо такий вираз:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{r};t)=&-\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_1[\varphi_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)-\\&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2[K_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+\\&+K_{nG}^{\alpha\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t),\end{aligned}\tag{19}$$

де

$$\begin{aligned}\tilde{\Sigma}_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=&\ \Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\\&+\sum_{\gamma_1\alpha_2}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\bar{\varphi}_{nG}^{\alpha\alpha_2\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Omega_{Gn}^{\alpha_2\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_1),\end{aligned}\tag{20}$$

$$\begin{aligned}K_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=&\sum_{\alpha_2}\int d\boldsymbol{r}_3\bar{\varphi}_{nG}^{\alpha\alpha_1\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)\times\\&\times\bar{\Omega}_{Gn}^{\alpha_1\alpha_2\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2),\end{aligned}\tag{21}$$

і структуру Ω-функцій представлено в додатку. Всі функції (20), (21) та (27)–(32) виражаються через узагальнені ядра переносу (6)–(9) у марківському наближенні та через рівноважні структурні функції розподілу частинок $f_1^{\alpha}(\boldsymbol{r})=\langle\hat{n}_{\alpha}(\boldsymbol{r})\rangle_0$, $f_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$, $f_3^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$, $f_4^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)$ та $\chi_{\alpha\gamma\xi}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$. У рівнянні (19) ми виділили чисто дифузійний внесок, пов'язаний з ядром переносу $\varphi_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$:

$$\varphi_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)=\sum_{\gamma}\int d\boldsymbol{r}_2\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2)\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\xi_2^{\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\tag{22}$$

де

$$D^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2)=\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}\langle I_n^{\alpha}(\boldsymbol{r})I_n^{\gamma}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0\tag{23}$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії, залежний від просторових координат.

Розгляньмо структуру системи рівнянь (19) для реакцій типу $\mathrm{A}+\mathrm{B}\rightleftarrows\mathrm{AB}$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_A(\boldsymbol{r};t)=&-\int d\boldsymbol{r}_1[\varphi_{nn}^{AA}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}_{nn}^{AA}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)-\\&-\int d\boldsymbol{r}_1[\varphi_{nn}^{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}_{nn}^{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)-\end{aligned}\tag{24}$$

$$-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{A\alpha_1}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{A\alpha_1}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)-$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{AAA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{AAA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{AAB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{ABA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{ABA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{AAB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{ABB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{ABB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{AA\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{A\alpha_1A}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{AB\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{A\alpha_1B}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1,\alpha_2\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{A\alpha_1\alpha_2}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{A\alpha_2\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2;t),$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_B(\boldsymbol{r};t)\ =&-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{BA}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{BA}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)-\\ &-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{BB}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{BB}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)- \qquad (25)\\ &-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{B\alpha_1}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{B\alpha_1}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)-\end{aligned}$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BAA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{BAA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BAB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{BBA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BBA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{BAB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BBB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{BBB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BA\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{B\alpha_1A}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{BB\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{B\alpha_1B}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_1,\alpha_2\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{B\alpha_1\alpha_2}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{B\alpha_2\alpha_1}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]\times$$

$$\times\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2;t),$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r};t)\ =&-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{\alpha_1A}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{\alpha_1A}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)-\\ &-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{\alpha_1B}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{\alpha_1B}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)- \qquad (26)\\ &-\sum_{\alpha_2\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1[\varphi^{\alpha_1\alpha_2}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)+\tilde{\Sigma}^{\alpha_1\alpha_2}_{nn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1;t)-\end{aligned}$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1AA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1AA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1AB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1BA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1BA}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1AB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1BB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1BB}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_2\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1A\alpha_2}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1\alpha_2A}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]\times$$

$$\times\,\delta n_A(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$-\sum_{\alpha_2\neq A,B}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K^{\alpha_1B\alpha_2}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K^{\alpha_1\alpha_2B}_{nG}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times$$

$$\times\,\delta n_B(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2;t)$$

$$
-\sum_{\alpha_2,\alpha_3\neq A,B}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2[K_{nG}^{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+K_{nG}^{\alpha_1\alpha_3\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\times
\times\,\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1;t)\,\delta n_{\alpha_3}(\boldsymbol{r}_2;t),
$$

де враховано, крім рівнянь для флуктуацій атомів сортів A і B, між якими можуть виникати хімічні зв'язки з утворенням молекул AB, рівняння (26) для частинок, які безпосередньо не беруть участи у хімічних реакціях, однак, через відповідних характер взаємодії з молекулами A, B, а також опосередковано через ядра переносу, зокрема $K_{nG}^{\alpha_1 AB}$ чи $K_{nG}^{\alpha_1 BA}$, можуть суттєво впливати на перебіг хімічних реакцій. Більше того, в ролі сорту α_1 може виступати сама молекула AB, яка утворилася на якомусь етапі часової еволюції, що потребує розгляду немарківських процесів. В хімічній кінетиці, як правило, не беруть до уваги рівняння для флуктуацій густини числа частинок, котрі не беруть участи в реакціях.

Система рівнянь (24)–(26) є сильно нелінійною і для конкретних хімічних процесів, тобто для заданих ядер переносу (28)–(33), повинна розв'язуватись при відомих початкових умовах для флуктуацій $\delta n_A(\boldsymbol{r};t=t_0)$, $\delta n_B(\boldsymbol{r};t=t_0)$, $\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r};t=t_0)$.

Таким чином, для випадку слабонерівноважних процесів у хімічно реагуючих сумішах одержано систему реакційно-дифузійних рівнянь переносу для флуктуацій числа частинок кожного сорту і флуктуацій парних функцій розподілу частинок. Як виявилось, ці рівняння мають третій порядок відносно флуктуацій. У наближенні другого порядку за флуктуаціями одержану систему рівнянь можна звести до системи рівнянь типу хімічної кінетики для флуктуацій середньої густини числа частинок з узагальненими "константами" швидкости реакцій. Така система рівнянь проаналізована на випадок марківського наближення для узагальнених ядер переносу на прикладі реакції "асоціація—дисоціація".

Додаток

$$
\Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')=2\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{nG}^{\alpha\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\langle\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0-
-\sum_{\gamma_1\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{nG}^{\alpha\gamma_1\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\chi_{\gamma_1\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_1),
\tag{27}
$$

$$
\tilde{\Sigma}_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')=\Sigma_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')+
+\sum_{\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\chi_{\alpha\gamma\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3)\Sigma_{nn}^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2;t,t')-
-\Sigma_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t')\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0-\Sigma_{nn}^{\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0,
\tag{28}
$$

$$
\Sigma_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')=\varphi_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')+
+2\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\varphi_{GG}^{\alpha\gamma\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2;t,t')+\langle\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0-
-\sum_{\gamma_1\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\varphi_{GG}^{\alpha\gamma\gamma_1\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')+\chi_{\gamma_1\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_2),
\tag{29}
$$

$$
\Sigma_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')=\varphi_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')+
+\sum_{\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\chi_{\alpha\gamma\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4)\varphi_{nG}^{\alpha_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-
-\varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\langle\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0-\varphi_{nG}^{\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0.
\tag{30}
$$

$$
\Omega_{Gn}^{\alpha_2\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_1)=
=\sum_{\alpha_3\gamma_3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\,W_{GG}^{\alpha_2\gamma_1\alpha_3\gamma_3}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\tilde{\Sigma}_{Gn}^{\alpha_3\gamma_3\alpha_1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_1),
\tag{31}
$$

$$
\bar{\Omega}_{Gn}^{\alpha_1\alpha_2\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2)=
=\sum_{\alpha_3\gamma_3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5W_{GG}^{\alpha_2\gamma_1\alpha_3\gamma_3}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\Sigma_{nn}^{\gamma_3\alpha_1}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}),
\tag{32}
$$

де функція $W_{GG}^{\alpha_2\gamma_1\alpha_3\gamma_3}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)$ задовольняє співвідношення:

$$
\sum_{\alpha'\beta'}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}''W_{GG}^{\alpha_1\gamma_1\alpha'\beta'}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\Sigma_{GG}^{\alpha'\beta'\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)=
=\delta_{\alpha_1\alpha_2}\,\delta_{\gamma_1\gamma_2}\,\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_4)\,\delta(\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_5).
\tag{33}
$$

Література

1. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. Москва, "Мир", 1990, 606 с.

2. Molski A. and Keizer J. Spatially nonlocal fluctuation theory of rapid chemical reactions. // J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, No 10, p. 3567–3578.
3. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R. and Shin K.J. Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. I. Pair phase space kinetic equation. // J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, No 3, p. 1830–1843.
4. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R. and Shin K.J. Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. II. Configuration space equation. // J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, No 3, p. 1844–1850.
5. Yang M., Lee S. and 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.
6. Yang M., Lee S. and Shin K.J. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. II. Reversible reaction $A + B \rightleftarrows C + B$ // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, No 20, p. 8557–8571.
7. Yang M., Lee S. and Shin K.J. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. III. Reversible association-dissociation: $A + B \rightleftarrows C$. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, No 21, p. 9069–9085.
8. Gopich I.V., Doktorov A.B. Kinetics of diffusion-influenced reversible reaction $A+B \rightleftarrows C$ in solutions. // J. Chem. Phys., 1996, vol. 105, No 6, p. 2320–2332.
9. Doktorov A.B., Kipriyanov A.A. Non-Markovian kinetic equations of dissociation and reversible reaction $A + B \rightleftarrows AB$ in solutions. // Physica A, 2003, vol. 317, p. 41–62.
10. Kipriyanov A.A., Doktorov A.B. General kinetic laws of of dissociation and reversible reaction $A + B \rightleftarrows AB$ in solutions. // Physica A, 2003, vol. 317, p. 63–82.
11. Bogolubov N.N.,Bogolubov N.N.(Jr) Introduction to Quantum Statistic Mechanics. World Scien., Singp., 1982.
12. 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, No 2, с. 111–120.
13. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. Москва, Наука, 1971, 371с.
14. Zubarev D., Morozov V., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. Berlin, Akad. Verl.GmbH, 1996, 375p.
15. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат.,1946.

Петро Петрович Кostробій
Михайло Васильович Токарчук
Йосип Андрійович Гуменюк

Узагальнені рівняння хімічної кінетики слабонерівноважних процесів

Роботу отримано 19 грудня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України