

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Петро Петрович Костробій
Андрій Ігорович Василенко
Богдан Михайлович Маркович
Михайло Васильович Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ДЛЯ
В'ЯЗКО-РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ СИСТЕМИ “МЕТАЛ –
ПРОМОТОРИ – ГАЗ”

Роботу отримано 11 грудня 2009 р.

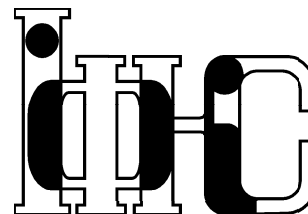
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-09-10U

П.П.Костробій*, А.І.Василенко, Б.М.Маркович*, М.В.Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ДЛЯ
В'ЯЗКО-РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ
СИСТЕМИ “МЕТАЛ – ПРОМОТОРИ – ГАЗ”

*Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С.Бандери, 12,
Львів 79013

ЛЬВІВ

УДК: 536, 537

PACS: 05.60.Gg, 05.70.Np, 63.10.+a, 68.43, 82.20.Xr

Узагальнені рівняння переносу для в'язко-реакційно-дифузійної моделі для системи "метал – промотори – газ"

П.П.Костробій, А.І.Василенко, Б.М.Маркович, М.В.Токарчук

Анотація. Запропоновано квантово-статистичну теорію в'язко-реакційно-дифузійних процесів для системи "метал – промотори – адсорбат – газ". Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів-промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для атомів, адсорбованих на поверхні металів у каталітичних процесах.

Generalized transport equations for the viscosity-reaction-diffusion model of the system of "metal – promoters – gas"

P.P.Kostrobij, A.I.Vasylenko, B.M.Markovych, M.V.Tokarchuk

Abstract. Quantum-statistical theory of the viscosity-reaction-diffusion processes for the system of "metal – promoters – adsorbate – gas" is presented. Generalized transport equations that describe the visco-elastic electron processes in accordance with the diffusion-electromagnetic processes for atoms-promoters (magnetic dipoles) on the metal surface and with the reaction-diffusion processes for atoms, adsorbed on the metal surface in catalytic processes are obtained.

Подається в J. Chem. Phys.
Submitted to J. Chem. Phys.

© Інститут фізики конденсованих систем 2009
Institute for Condensed Matter Physics 2009

1. Вступ

У сучасних технологіях каталітичних процесів особливу роль становлять промоторні ефекти, які виникають внаслідок модифікування поверхні каталізатора атомами певних елементів. Зокрема, для синтезу аміаку на залізних каталізаторах промоторами є атоми калію, для окислення CO на платині - атоми літію [1–3]. Важливу роль у фізичній сутності промоторів мали дослідження по польовій іонній мікроскопії [4,5]. У цих дослідженнях була показана виразно відмінна поведінка молекул CO та O, адсорбованих на поверхні платини в умовах сильного електростатичного поля. Такий результат явно вказував на те, що полем можна впливати на хід каталітичної реакції окислення CO до CO₂ на поверхні платини. Більше того, у роботі [5] була реалізована штучна наномасштабна модифікація поверхні перехідного металу (Pt, Rh) за допомогою контрольованої полем співадсорбції літію, яка суттєво модифікувала фазову діаграму каталітичного окислення CO на поверхні платини. Очевидно, цей вплив пов'язаний із перебудовою електронної густини поверхні каталізатора за рахунок промоторів та утворення над відповідними атомами поверхні локальних електричних полів, які і стимулюють проходження відповідних реакцій синтезу. З точки зору теоретичних досліджень надзвичайно важливо побудувати статистичні моделі опису поведінки промоторів, зокрема для атомів барію на поверхні платини, який створює великі дипольні моменти (і як результат локальні електричні поля) і цим самим стимулює протікання реакції окислення CO.

Опису кінетики хімічних реакцій у каталітичних процесах, дослідженням дифузійних, хемосорбційних процесів для індукованих магнітних диполів, іонів адсорбованих на поверхні перехідних d, f-металів приділяється значна увага [6–14] у зв'язку з їх практичною важливістю. Основні моделі опису кінетики хімічної реакції, зокрема оксидації CO [15–18] не враховують квантової природи поверхневих явищ, зокрема те, що поверхня каталізаторів у таких реакціях є магнітоактивною (зумовлюється електронною структурою поверхні). Взаємодія молекул CO, та атомів кисню з поверхнею перехідного металу має магніто-дипольну природу [10], що може зумовлювати процеси кластерного покриття CO та O поверхні каталізатора при проходженні реакції оксидації CO. Неоднорідні магнітні поля створені магнітними спінами локалізованих електронів на поверхні перехідних металів [19–22] впливають на процеси адсорбції, хемосорбції, поверхневої дифузії молекул, атомів, іонів, які на поверхні є

магнітними диполями, і тому повинні враховуватись у відповідних рівняннях переносу.

Оскільки електронна підсистема напівобмеженого металу та промотори (типу атомів Ва) на його поверхні суттєво впливають на процеси адсорбції, проходження каталітичних хімічних реакцій між атомами адсорбованими на поверхні металу, то для послідовного опису хімічної кінетики ми розглянемо модель, яка буде базуватися на:

- узагальнених рівняннях переносу для електронної підсистеми напівобмеженого металу у в'язко-еластичному описі, що відповідає узагальненню TDCFD [23];
- узагальнених рівняннях переносу для в'язко-дифузійної моделі, коли поверхня металу модифікована атомами-промоторами, між якими є магніто-дипольна взаємодія;
- узагальнених рівняннях переносу для в'язко-дифузійної моделі, враховуючи хімічні реакції між атомами адсорбованими на поверхні металу.

2. Узагальнені рівняння переносу для електронної підсистеми напівобмеженого металу у в'язко-еластичному описі

Гамільтоніан нерівноважного неоднорідного електронного газу поверхні металу з врахуванням електромагнітних процесів має вигляд:

$$\tilde{H}(t) = \tilde{T}(t) + H_{hp} + V_{ee} + V_{ei} + V_{ii}, \quad (2.1)$$

де

$$\tilde{T}(t) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i - \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}_i; t) \right)^2 + \sum_{i=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i; t), \quad (2.2)$$

c – швидкість світла, $\mathbf{a}(\mathbf{r}_i; t)$, $\varphi(\mathbf{r}_i; t)$ – векторний та скалярний потенціали квантованого електромагнітного поля з енергією

$$H_{ph} = \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{f}}^+(\mathbf{r}; \omega) \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}; \omega), \quad (2.3)$$

$\hbar\omega$ – енергія фотона, $\hat{\mathbf{f}}^+(\mathbf{r}; \omega)$, $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}; \omega)$ – бозонні польові оператори породження та знищення кванта електромагнітного поля в просторово-частотному представленні:

$$\begin{aligned} \left[\hat{\mathbf{f}}_i(\mathbf{r}; \omega) \hat{\mathbf{f}}_j^+(\mathbf{r}'; \omega) \right] &= \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \left[\hat{\mathbf{f}}_i(\mathbf{r}; \omega) \hat{\mathbf{f}}_j(\mathbf{r}'; \omega) \right] &= \left[\hat{\mathbf{f}}_i^+(\mathbf{r}; \omega) \hat{\mathbf{f}}_j^+(\mathbf{r}'; \omega) \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$ відповідає мікроскопічне значення оператора векторного потенціалу, що виражається через оператори породження та знищення фотонів електромагнітного поля:

$$\hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda\mathbf{k}} \left(\frac{2}{V\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \hat{f}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* \hat{f}_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right], \quad (2.5)$$

де $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ – вектори поляризації фотонів, що задовольняють умовам: $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{k} = 0$, $\sum_{\lambda=1}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}$, $\lambda = 1, 2$ – поляризація фотона. $\hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r})$ визначає оператори квантованих магнітного та електричного полів

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{E}}^t(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{E}}^t(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot \left(\int d\mathbf{r}' \frac{\hat{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{R} \frac{\hat{\rho}_{ion}(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

$\hat{\mathbf{E}}^t(\mathbf{r})$ – оператор квантованого поперечного електричного поля, $\hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r})$ – повздовжнє кулонівське поле, що створюється електронною підсистемою у полі позитивно заряджених іонів напівобмеженого металу. $\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r})$ та $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$ задовольняють відповідним мікроскопічним рівнянням Максвелла-Лоренца:

$$\nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{c} \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}),$$

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = 4\pi (e\hat{\rho}(\mathbf{r}) + Ze\hat{\rho}_{ion}(\mathbf{R})),$$

де

$$\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2m} \left\{ \left(\nabla + \frac{ie}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) - ep.cn. \right\} + \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \psi^+(\mathbf{r})\sigma\psi(\mathbf{r})$$

– оператор густини електричного струму електронів з врахування спінових ступенів вільності, σ – матриця власного магнітного моменту електрона, $\psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ – польові оператори породження та знищення електронів: $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. Векторний та скалярний потенціали в гамільтоніані (2.1) визначаються із усереднених рівнянь Максвелла-Лоренца:

$$\nabla \times \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t + \frac{4\pi}{c} \langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

$$\nabla \cdot \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = 0, \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = 4\pi (e \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t + Ze \langle \hat{\rho}_{ion}(\mathbf{R}) \rangle^t),$$

$$\langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \nabla \times \langle \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \nabla \times \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{E}}^t(\mathbf{r}) \rangle^t + \langle \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}^t(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}),$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) \rangle^t = -\nabla \cdot \left(\int d\mathbf{r}' \frac{\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle^t}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{R} \frac{\langle \hat{\rho}_{ion}(\mathbf{R}) \rangle^t}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right),$$

де середні значення $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp}(\dots \rho(t))$ розраховуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$, що задовольняє рівняння Ліувілля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL(t)\rho(t) = 0, \quad (2.13)$$

з умовою нормування $\text{Sp}\rho(t) = 1$, $iL(t)$ – оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану (2.1): $iL(t)\rho(t) = \frac{1}{\hbar} [\tilde{H}, \rho(t)]$.

Нерівноважний статистичний оператор $\rho(t)$ як розв'язок рівняння Ліувілля будемо шукати методом нерівноважного статистичного оператора НСО Д.Зубарева [24]. У цьому методі загальний розв'язок для (2.13) з врахуванням проектування Кавасакі-Гантона може бути представлений у вигляді:

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int dt' e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t, t') (1 - P_q(t')) iL(t') \rho_q(t'), \quad (2.14)$$

де $\varepsilon \rightarrow +0$ після термодинамічної границі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ і відбирає запізнюючі розв'язки рівняння Ліувілля (2.13) [24].

$$T_q(t, t') = \exp_+ \left(\int_t^{t'} (1 - P_q(\tau)) iL(\tau) d\tau \right)$$

оператор еволюції з врахуванням оператора проектування Кавасакі-Гантона $P_q(t)$, структура якого залежить від допоміжного статистичного оператора $\rho_q(t)$, про формулюванні задачі Коші для рівняння Ліувілля при $t = t_0$, $\rho(t_0) = \rho_q(t_0)$ [24].

В методі НСО [24] $\rho_q(t)$ знаходиться за Гіббсом із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих параметрах скороченого опису і виконанні умови нормування $\text{Sp}\rho(t) = 1$. Для опису нерівноважних властивостей просторово неоднорідного електронного газу напівобмеженого металу з врахуванням електромагнітних процесів за параметри скороченого опису у роботі [25] були вибрані середні нерівноважні значення густин числа електронів $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, їх імпульсу $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ та повної енергії $\langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t$, які задовольняють відповідним законам збереження. При цьому $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ визначає нерівноважне значення густини заряду електронів $\langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle^t = e \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, а $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ середнє нерівноважне значення електричного струму електронів $\langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t = \frac{e}{m} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$. Водночас $\langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t$ відповідно до (2.10)–(2.12) визначають середні нерівноважні значення квантованих магнітного і електричного полів та їх потенціали.

У даній роботі ми будемо розглядати ізотермічні процеси, тобто за параметри скороченого опису будуть взяті тільки середні значення $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, таким чином буде розглянуто в'язко-еластичне наближення. При такому виборі параметрів скороченого опису для $\rho_q(t)$ відповідно методу НСО [25] отримаємо (в нерелятивістському наближенні)

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \right. \quad (2.15)$$

$$\left. \beta \left(H - \int d\mathbf{r} \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \mu_{el}(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right) \right\},$$

де $\Phi(t)$ – функціонал Масье-Планка:

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \times \right. \quad (2.16)$$

$$\left. \left(H - \int d\mathbf{r} \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \mu_{el}(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right) \right\},$$

$\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$, $\mu_{el}(\mathbf{r}; t)$ – множники Лагранжа, які визначаються із умови самоузгодження

$$\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad (2.17)$$

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad (2.18)$$

де $\langle \dots \rangle_q^t = \text{Sp}(\dots \rho_q(t))$. Фізичний зміст множників Лагранжа $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$, $\mu_{el}(\mathbf{r}; t)$ визначаються із термодинамічних співвідношень:

$$\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right)} = \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_q^t = \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (2.19)$$

$$\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \beta \mu_{el}(\mathbf{r}; t)} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_q^t = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (2.20)$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}; t) \rangle^t} = -\beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right), \quad (2.21)$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}; t) \rangle^t} = -\beta \mu_{el}(\mathbf{r}; t). \quad (2.22)$$

і означають електрохімічний потенціал електронної підсистеми: $\mu_{el}(\mathbf{r}; t) = \mu(\mathbf{r}; t) + e\varphi(\mathbf{r}; t)$, $\mu(\mathbf{r}; t)$ – локальний нерівноважний хімічний потенціал електронів, $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ – вектор середньої швидкості електронів. $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – постійна Больцмана, T – рівноважне значення температури. $S(t)$ – нерівноважна ентропія, визначена за Гіббсом:

$$S(t) = -\langle \ln \rho_q(t) \rangle_q^t = \quad (2.23)$$

$$\Phi(t) - \int d\mathbf{r} \beta \left(\left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \mu_{el}(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_q^t \right),$$

або з врахуванням умов самоузгодження (2.17):

$$S(t) = \Phi(t) - \int d\mathbf{r} \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t - \int d\mathbf{r} \left(\mu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t + e\varphi(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t \right). \quad (2.24)$$

Нерівноважна ентропія є функціоналом нерівноважних середніх густин імпульсу та числа електронів та спряжених до них термодинамічних параметрів $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$ та $\mu(\mathbf{r}; t)$ і польових потенціалів $\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$,

$\varphi(\mathbf{r}; t)$. Відповідно структурі статистичного оператора (2.15) проєкційний оператор Кавасаки-Гантона буде мати вигляд:

$$P_q(t) \rho' = \rho_q(t) - \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t + \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t \right) \text{Sp} \rho' + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t} \text{Sp}(\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rho') + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t} \text{Sp}(\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rho') \quad (2.25)$$

з операторними властивостями:

$$P_q(t) P_q(t') = P_q(t), \quad P_q(t) \rho' = \rho_q(t), \quad P_q(t) \rho_q(t') = \rho_q(t).$$

Розкривши дію оператора Ліувілля $iL(t)$ і $(1 - P_q(t))$ на квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$ (2.15) відповідно (2.14) для нерівноважного статистичного оператора просторово неоднорідного електронного газу отримаємо:

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t, t') \times \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_p(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t') \right), \quad (2.26)$$

де $I_p(\mathbf{r}; t')$ – узагальнений потік імпульсу:

$$I_p(\mathbf{r}; t') = (1 - P(t)) iL(t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

$P(t)$ – проєкційний оператор Морі, структура якого пов'язана із структурою оператора Кавасаки-Гантона і має наступний вигляд:

$$P(t) \hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_q^t + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t) + \int d\mathbf{r} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t). \quad (2.28)$$

$P(t)$ на відміну від $P_q(t)$ діє на оператори динамічних величин і має операторні властивості проєктування на простір параметрів скороченого опису $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, $\hat{\rho}(\mathbf{r})$:

$$P(t) P(t') = P(t), \quad P(t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad P(t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\rho}(\mathbf{r}).$$

При цьому виконується рівність $(1 - P(t)) iL(t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) = 0$.

Отже, ми отримали нерівноважний статистичний оператор просторово неоднорідного електронного газу на основі ідеї скороченого

опису методом нерівноважного статистичного оператора у в'язко-еластичному наближенні. Він є функціоналом операторів динамічних змінних, середні значення яких становлять спостережувані величини $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ та функціоналом узагальнених потоків (2.27), які описують дисипативні процеси пов'язані як з рухом та взаємодією електронів так і з квантованим електромагнітним полем. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.26) з врахуванням тотожностей

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle iL(t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle iL(t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t + \langle I_p(\mathbf{r}; t) \rangle^t, \end{aligned}$$

можуть бути отримані рівняння переносу (гідродинаміки) для просторово неоднорідного електронного газу напівобмеженого металу:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle iL(t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t - \\ &\int_{-\infty}^t d\mathbf{r}' \int dt' e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{I_p I_p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right), \end{aligned} \quad (2.30)$$

де $\varphi_{I_p I_p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ – просторово неоднорідне узагальнене ядро переносу (функція пам'яті), яка пов'язана із узагальненим коефіцієнтом в'язкості для просторово неоднорідного електронного газу. Ядро має структуру функцій Кубо:

$$\varphi_{I_n I_m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \text{Sp} \left\{ I_n(\mathbf{r}; t) T_q(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_m(\mathbf{r}'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right\}. \quad (2.31)$$

Отримана система рівнянь (2.29), (2.30) описує сильно нелінійні процеси переносу середніх значень густини та імпульсу для неоднорідного нерівноважного електронного газу напівобмеженого металу. Ця система рівнянь є незамкнута, оскільки функціонально містить термодинамічні параметри $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$, $\mu(\mathbf{r}; t)$, які визначаються із умов самоузгодження (2.17), векторний і скалярний потенціали $\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$,

$\varphi(\mathbf{r}; t)$, які визначають магнітне та електричне поля, що задовольняють усередненим рівнянням Максвелла (2.10)–(2.12). Таким чином, узагальнені рівняння переносу (2.29), (2.30) повинні узгоджено розглядатися разом із усередненими рівняннями Максвелла (2.10)–(2.12) для електромагнітного поля. Одержані рівняння переносу є узагальненням рівнянь TDCFD [23] (сформульованої в методі проєкційних операторів Морі) для сильно нерівноважних процесів.

3. Узагальнені рівняння переносу для в'язко-дифузійної моделі для системи "метал – промотори"

У запропонованому підході стає зрозуміло, що у випадку взаємодії електронної підсистеми напівобмеженого металу із атомами чи молекулами газу, зокрема у каталітичних процесах, насамперед відбувається електромагнітна поляризація атомів та молекул, а далі можливі процеси їх адсорбції, десорбції та хімічних реакцій. Власні електричні та магнітні поля магнітних диполів біля добре провідної поверхні металу, з врахуванням дипольного екранування детально досліджувались у недавній роботі [19]. Для опису дифузійних та поляризаційних процесів для магнітних диполів локалізованих у певних енергетично вигідних центрах на поверхні металу шляхом адсорбції, крім параметрів скороченого опису $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ для електронної підсистеми введемо параметри скороченого опису для магнітних диполів: середні значення густини $\langle \hat{n}(\mathbf{R}) \rangle^t$, густин дипольного $\langle \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle^t$ та магнітного $\langle \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle^t$ моментів, локалізованих магнітних диполів на поверхні металу. У цьому випадку квазірівноважний статистичний оператор (2.15) буде мати наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_q(t) &= \exp \left\{ -\Phi(t) \right. \\ &- \int d\mathbf{r} \beta \left(\hat{H} - (\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \nu(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right) \\ &\left. + \beta \int d\mathbf{R} \left(\hat{n}(\mathbf{R}) \mu_{pr}(\mathbf{R}; t) + \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \mathbf{b}(\mathbf{R}; t) + \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \mathbf{e}(\mathbf{R}; t) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

без врахування нерівноважних процесів переносу енергії електронної підсистеми (ізотермічні процеси). $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) = \sum_l \mathbf{d}_l \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l)$, $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) = \sum_l \mathbf{M}_l \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l)$, \mathbf{d}_l та \mathbf{M}_l – дипольний та магнітний моменти атома,

$\mu_{pr}(\mathbf{R}; t)$ – нерівноважне значення хімічного потенціалу магнітних диполів (промоторів), їх внутрішні магнітне $\mathbf{b}(\mathbf{R}; t)$ та електричне $\mathbf{e}(\mathbf{R}; t)$ поля, створювані індукованими магнітними диполями локалізованими на поверхні металу. $\tilde{H} = H + H_{sur,pr} + H_{pr,pr}$, де перший доданок відповідає (2.1), другий доданок описує взаємодію електронної та іонної підсистем напівобмеженого металу з атомами-промоторами і третій доданок включає кінетичну та потенціальну енергію взаємодії для атомів-промоторів. При цьому потенціальна енергія взаємодії атомів-промоторів містить магніто-дипольну взаємодію [26]. Для системи "метал - промотори" нерівноважний статистичний оператор системи буде мати наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_q(t) - \quad (3.2) \\ & \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t, t') \left\{ \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_n(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{r}; t') \right. \\ & + \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_d(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}; t') \\ & + \left. \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_M(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}; t') \right\} \\ & - \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_p(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(\mathbf{r}; t') \\ & \times \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t') \right), \end{aligned}$$

де $I_n(\mathbf{R}; t')$, $I_d(\mathbf{R}; t')$, $I_M(\mathbf{R}; t')$ – відповідні узагальнені потоки для магнітних диполів, які мають структуру подібну до (2.27), однак узагальнений проєкційний оператор Морі $P(t)$ побудований на наборі операторів скороченого опису: $\hat{\rho}(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, $\hat{n}(\mathbf{R})$, $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R})$, $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R})$. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (3.2) можемо отримати систему рівнянь переносу для повного набору параметрів скороченого опису $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle^t$. Оскільки нас будуть цікавити тільки електричні та магнітні процеси для магнітних диполів, то ми запишемо частину рівнянь переносу, що

відповідають цим процесам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{R}; t) \rangle^t = & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}'; t') \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_d}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'; t') \quad (3.3) \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'; t') \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle^t = & \langle iL(t) \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle_q^t - \quad (3.4) \\ & \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}'; t') - \\ & \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_d}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'; t') - \\ & \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'; t') - \\ & \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle^t = & \langle iL(t) \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle_q^t - \quad (3.5) \\ & \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}'; t') - \\ & \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_d}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'; t') - \end{aligned}$$

$$\int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'; t') -$$

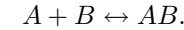
$$\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right),$$

де $\varphi_{I_n I_n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$, $\varphi_{I_d I_d}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$, $\varphi_{I_M I_M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ - узагальнені ядра переносу зв'язані з узагальненими коефіцієнтами дифузії, дипольної та магнітної дифузії атомів-проторів на поверхні металу. Ядра переносу $\varphi_{I_n I_p}$, $\varphi_{I_d I_p}$, $\varphi_{I_M I_p}$ описують дисипативні кореляції між узагальненими потоками для атомів-проторів (дифузійним, дипольним, магнітним) із потоками електронної підсистеми напівобмеженого металу. Структура рівнянь для електронної підсистеми є відома (2.29)–(2.31), однак вони будуть враховувати також вклади від динаміки атомів-проторів, локалізованих на поверхні металу. Система рівнянь (3.3)–(3.5) є нелінійною і для її замикання необхідно враховувати усереднені рівняння Максвелла (2.10)–(2.12) з врахуванням магнітних диполів. У наступному розділі в систему "метал - протори" ми введемо газову суміш, молекули якого під впливом неоднорідного електромагнітного поля електронної підсистеми, локалізованих магнітних диполів на поверхні металу можуть поляризуватись і зазнавати іонізації та дисоціації. Цей процес може підсилюватись атомами-проторами. Продукти процесів дисоціації та молекули можуть адсорбуватись на поверхню металу, модифіковану атомами-проторами. Саме так виглядає механізм дисоціації молекул газу в багатьох каталітичних реакціях, зокрема, в каталізі аміаку. Далі будемо вважати, що між адсорбованими атомами (продуктами дисоціації молекул) чи молекулами можуть проходити біомолекулярні хімічні реакції з суттєво нижчим енергетичним порогом у порівнянні з протіканням таких реакцій в об'ємних умовах без каталізатора. Після цього продукти реакцій десорбуються з поверхні. Прикладом такого ходу процесів є окисація СО, каталізу аміаку.

4. Узагальнені рівняння переносу для в'язко-дифузійної моделі для системи "метал – протори – адсорбат – газ"

Для узгодженого опису хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу нам необхідно враховувати ефекти екранування, поверхневу дифузію для адсорбованих атомів (молекул) та

дифузію газової фази. Предметом багатьох сучасних досліджень є біомолекулярні, або покровоко біомолекулярні каталітичні реакції на поверхні:



У цьому розділі ми пропонуємо статистичний підхід узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів в системі "метал – протори – адсорбат – газ" на основі розвинутого підходу у попередніх розділах з використанням методу нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева [24, 27].

Гамільтоніан системи "метал – протори – адсорбат – газ" має вигляд:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= H' + H_{reac}, \\ H' &= \tilde{H} + H_a + H_a^{int} \end{aligned} \quad (4.1)$$

де H_a – гамільтоніан газової підсистеми, атоми якої розглядаються класично; H_a^{int} – гамільтоніан, який описує взаємодії між атомами газу та атомами адсорбованими на поверхні металу з електронною, іонною та проторною підсистемами; H_{reac} – гамільтоніан взаємодії для хімічних реакцій між адсорбованими атомами чи молекулами на поверхні металу типу [27]:

$$\begin{aligned} H_{reac} &= \sum_{\bar{a}, \bar{b}, \bar{a}', \bar{b}'} (\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{reac} | \bar{a}, \bar{b} \rangle \hat{q}_{\bar{a}'}^+ \hat{q}_{\bar{b}'}^+ \hat{q}_{\bar{a}} \hat{q}_{\bar{b}} \\ &+ \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{reac} | \bar{a}, \bar{b} \rangle^* \hat{q}_{\bar{a}}^+ \hat{q}_{\bar{b}}^+ \hat{q}_{\bar{a}'} \hat{q}_{\bar{b}'}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

З амплітудами $\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{reac} | \bar{a}, \bar{b} \rangle = \langle \bar{a}, \bar{b} | \Phi_{reac} | \bar{a}', \bar{b}' \rangle$ реакцій між реагентами A , B і продуктів реакцій AB , які вважаються відомими із квантової механіки (ми будемо використовувати індекси \bar{a} , \bar{b} і \bar{a}' , \bar{b}' , для станів реагентів A , B (атомів чи молекул) і для станів атомів у продуктах реакцій AB). Тут $\hat{q}_{\bar{a}'}^+$, $\hat{q}_{\bar{b}'}^+$, $\hat{q}_{\bar{a}}^+$, $\hat{q}_{\bar{b}}^+$ та $\hat{q}_{\bar{a}'}$, $\hat{q}_{\bar{b}'}$, $\hat{q}_{\bar{a}}$, $\hat{q}_{\bar{b}}$ – оператори породження і знищення станів атомів \bar{a} , \bar{b} , \bar{a}' , \bar{b}' для молекул AB , A і B , відповідно. Для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів з врахуванням електромагнітних процесів в системі "метал – протори – адсорбат – газ" за основні параметри скороченого опису виберемо крім параметрів $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle^t$ та $\langle \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle^t$ також середні значення густин адсорбованих та не адсорбованих на поверхні металу атомів газу [27]:

$$\langle \hat{n}_a^v(\mathbf{R}) \rangle^t = Sp(\hat{n}_a^v(\mathbf{R})\rho(t)), \quad (4.3)$$

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = Sp(\hat{n}_a(\mathbf{r})\rho(t)), \quad (4.4)$$

де $\hat{n}_a^\alpha(\mathbf{R})$ – оператор густини атомів газу адсорбованих у стані ν на поверхні металу:

$$\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) = \sum_j^{N_a^d} \hat{\psi}_{\nu j}^+(\mathbf{R}) \hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R}), \quad (4.5)$$

$\hat{\psi}_{\nu j}^+(\mathbf{R})$, $\hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R})$ – оператори породження та знищення адсорбованих атомів газу у стані ν на поверхні металу, що задовольняють комутаційним співвідношенням бозе - типу:

$$\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

– мікроскопічна густина числа атомів газу;

$$\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t = \text{Sp}(\hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rho(t)) \quad (4.6)$$

– нерівноважна парна функція розподілу адсорбованих атомів чи молекул на поверхні металу, де

$$\hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{b}}^\mu(\mathbf{R}').$$

Вводячи нерівноважні парні функції розподілу для адсорбованих атомів, ми розширюємо набір параметрів скороченого опису з метою дослідження колективних ефектів на поверхні металу та хімічних реакцій. Якщо між адсорбованими атомами виникає хімічний зв'язок стимульований поверхнею металу, то перейшовши від системи координат для кожного з атомів $\hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R})$, $\hat{n}_{\bar{b}}^\mu(\mathbf{R})$ до їх системи центру мас, знайдемо координату $L_{\bar{a},\bar{b}}$ молекули (кластера), що складається з двох атомів в стані μ та ν . Тоді $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$ є середньою густиною молекул, які утворились в результаті хімічної реакції між адсорбованими атомами на поверхні металу. І навпаки, молекули, які складаються із двох атомів у стані μ та ν під дією неоднорідного електричного поля поверхні металу можуть спочатку дисоціювати на атоми, які далі адсорбуються поверхнею металу. Тоді $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$ – нерівноважна функція розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. У (4.3), (4.4), (4.6) середні значення розраховуємо за допомогою $\rho(t)$ – нерівноважного статистичного оператора атомів системи "метал – промотори – адсорбат – газ", який знайдемо як розв'язок

рівняння Ліувілля, коли квазірівноважний статистичний оператор має вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_q(t) &= \exp\{-\Phi(t)\} \quad (4.7) \\ &- \int d\mathbf{r} \beta \left(\bar{H} - \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \nu(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right) \\ &+ \beta \int d\mathbf{R} \left(\hat{n}(\mathbf{R}) \mu_{pr}(\mathbf{R}; t) + \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \mathbf{b}(\mathbf{R}; t) + \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \mathbf{e}(\mathbf{R}; t) \right) \\ &+ \beta \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) + \beta \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \\ &\beta \sum_{\bar{a},\bar{b}} \sum_{\nu,\mu} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t) \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'). \end{aligned}$$

$$\text{Sp}(\dots) = \prod_{\alpha} \int \frac{(dx)_{\alpha}^N}{N_{\alpha}! (2\pi\hbar)^{3N_{\alpha}}} \text{Sp}_{(\nu,\xi,\sigma)}(\dots),$$

$dx = d\mathbf{r} d\mathbf{p}$, $N_{\alpha} = N_a, N_{\bar{a}}, N, N_{pr}$, $\text{Sp}_{(\nu,\xi,\sigma)}(\dots)$ – усереднене сумування за всіма значеннями спіну і квантових чисел. Параметри $\mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$, $M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$ визначаються з відповідних умов самоузгодження

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad (4.8)$$

$$\langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle_q^t,$$

$$\langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t = \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle_q^t$$

і означають, що $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ – локальний хімічний потенціал атомів газу; $\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$ – локальний хімічний потенціал адсорбованого атома в стані ν на поверхні металу. Нерівноважний статистичний оператор системи "метал - промотори - адсорбат - газ" буде мати наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_q(t) \quad (4.9) \\ &- \sum \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{r}; t') dt' \\ &+ \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \\ &\times \beta \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}; t') dt' + \sum_{\bar{a},\bar{b}} \sum_{\nu,\mu} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t') dt' \\
& - \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t dt' e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \left\{ \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_n(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}; t') dt' \right. \\
& + \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_d(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}; t') dt' \\
& + \left. \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_M(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}; t') dt' \right\} \\
& - \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_p(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \\
& \times \beta(\mathbf{v}(\mathbf{r}; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t')) dt',
\end{aligned}$$

де

$$T(t, t') = \exp \left\{ - \int_{t'}^t (1 - \mathcal{P}_q(t'')) i L_N dt'' \right\}$$

– узагальнений оператор еволюції з врахуванням проектування та оператора Ліувілля:

$$\begin{aligned}
iL_N &= iL_N^{cl} + iL_N^{qun} + i\tilde{L}, \quad (4.10) \\
iL_N^{cl} &= \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'}^{N_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} V_{aa}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{j'}} \right) - \\
& \sum_{j, \beta, f}^{N_a, N_\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f) + U_a(z_j)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}
\end{aligned}$$

– класична частина оператора Ліувілля, що відповідає взаємодіючому газу. $V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f)$ – потенціали атомної взаємодії.

$$i\hat{L}_N^{qun} \hat{A} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}, H_e + H_i^{int} + H_a^{int} + U \right] \quad (4.11)$$

– квантова частина оператора Ліувілля. Частина оператора Ліувілля $i\tilde{L}$ відповідає гамільтоніану \hat{H} . Проекційний оператор Кавасакі-

Гантона зв'язаний з проекційним оператором Морі співвідношенням:

$$\mathcal{P}_q(t) \hat{A} \rho_q(t) = \int_0^1 d\tau (\rho_q)^\tau \mathcal{P}(t) \hat{A} \rho'_q(t)^{1-\tau}.$$

Він має структуру (2.29) але побудований на параметрах скороченого опису $\hat{\rho}(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, $\hat{n}(\mathbf{R})$, $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R})$, $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R})$, $\hat{n}_a(\mathbf{r})$, $\hat{n}_b^\mu(\mathbf{R})$, $\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$.

У структуру нерівноважного статистичного оператора входять узагальнені потоки:

$$\begin{aligned}
I_a(\mathbf{r}; t') &= (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}), \quad (4.12) \\
I_a^\nu(\mathbf{R}; t') &= (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{n}}_a^\nu(\mathbf{R}) \\
I_{G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t') &= (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{G}}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'),
\end{aligned}$$

де $\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) = iL_N^{cl} \hat{n}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, $\dot{\hat{n}}_a^\nu(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H]$ – мікроскопічна густина імпульсу атомів (молекул) газу.

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

Важливо зазначити, що $\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r})$ в узагальненому потоці $I_a^\nu(\mathbf{R}; t')$ має два вклади відповідно до (4.1):

$$\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{r}), \bar{H}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{r}), H'] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{r}), H_{reac}].$$

Перший доданок у правій частині зв'язаний з оператором густини імпульсу адсорбованих атомів і при відсутності хімічних реакцій між адсорбованими атомами давав би мікроскопічний закон збереження адсорбованих атомів. Другий доданок визначає фактично оператор швидкості відповідних хімічних реакцій [27], явний вигляд якого можна отримати в конкретному випадку. Вклад від амплітуд хімічних реакцій буде входити і у виразах

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

Таким чином, ми отримали загальний вираз для нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ атомів (адсорбованих і неадсорбованих на поверхню металу) з врахуванням хімічних реакцій в системі “метал – промотори – адсорбат – газ”. Він є функціоналом параметрів скороченого опису $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$,

$\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ та $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\mu,\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$ та узагальнених потоків (2.27), (4.12), які описують дисипативні процеси, включаючи хімічні реакції. Для повноти опису нерівноважних процесів у системі необхідно за допомогою нерівноважного статистичного оператора отримати узагальнені рівняння переносу для основних параметрів скороченого опису. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (4.9) можна отримати узагальнену систему рівнянь для повного набору параметрів скороченого опису. Тут ми представимо тільки рівняння для $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ та $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\mu,\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} & - \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{r}', t') dt' \\ & - \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}', t') dt' \\ & - \sum_{\bar{a}\bar{b}'} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \\ & \times \varphi_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'\mathbf{R}''; t, t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'', t') dt' \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}', t') dt' \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'; t') dt' \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_M}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'; t') dt' \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right) dt', \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}), H'] \rangle_q^t - \langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}), H_{reac}] \rangle_q^t \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} & - \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_b}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{r}', t') dt' \\ & - \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}', t') dt' \\ & - \sum_{\bar{a}\bar{b}'} \sum_{\nu'\mu'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \\ & \times \varphi_{n_a G_{\bar{a}\bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'\mathbf{R}''; t, t') \beta M_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}'', t') dt' \quad (4.15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}', t') dt' \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'; t') dt' \\ & - \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_M}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'; t') dt' \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{n_a I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right) dt', \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rangle^t \quad (4.16)$$

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

$$\begin{aligned}
& \times \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}G_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{\nu\mu\nu'\mu'}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}''\mathbf{R}'''; t, t') \beta M_{\bar{a}'\bar{b}'}^{\nu'\mu'}(\mathbf{R}''\mathbf{R}''', t') dt' \quad (4.17) \\
& - \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_n}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''; t, t') \beta \mu_{pr}(\mathbf{R}'', t') dt' \\
& - \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_d}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''; t, t') \beta \mathbf{e}(\mathbf{R}'', t') dt' \\
& - \int d\mathbf{R}'' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''; t, t') \beta \mathbf{b}(\mathbf{R}'', t') dt' \\
& - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\epsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_p}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{r}'; t, t') \\
& \times \beta \left(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right) dt',
\end{aligned}$$

де $\varphi_{n_a n_b}$, $\varphi_{n_a n_{\bar{a}}}$, $\varphi_{n_a n_{\bar{a}}}$, $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}G_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{\nu\mu\nu'\mu'}$ – узагальнені ядра переносу, які описують дисипативні процеси в системі. Ядра переносу $\varphi_{n_a I_n}$, $\varphi_{n_a I_d}$, $\varphi_{n_a I_M}$, $\varphi_{n_a I_p}$, $\varphi_{n_{\bar{a}} I_n}$, $\varphi_{n_{\bar{a}} I_d}$, $\varphi_{n_{\bar{a}} I_M}$, $\varphi_{n_{\bar{a}} I_p}$, $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_n}$, $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_d}$, $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_M}$, $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}I_p}$ описують дисипативні кореляції між узагальненими потоками молекул (атомів) газової суміші та узагальненими потоками для атомів-промоторів і електронної підсистеми. У рівнянні (4.14) другий доданок $\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H_{reac}]_q^t \rangle$ у правій частині визначає середнє значення оператора швидкості хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу. Прямий вклад амплітуд хімічних реакцій містить також доданок $\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu,\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), H_{reac}]_q^t \rangle$ у правій частині рівняння (4.16) для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу з врахуванням електромагнітних процесів, які формуються електронною, іонною підсистемами та поляризованими атомами-промоторами. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (4.12) з врахуванням вкладів амплітуд хімічних реакцій та мають наступну структуру:

$$\varphi_{BB'}(t, t') = \text{Sp} \left(I_B(t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{B'}(t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right). \quad (4.18)$$

Зокрема, $\varphi_{n_a n_b}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ описує динамічні кореляції дифузійних потоків атомів газу, і як буде показано, зв'язане з неоднорідним коефіцієнтом дифузії $D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ атомів газу (чи молекул). Подібно,

ядра переносу $\varphi_{n_{\bar{a}} n_{\bar{b}}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ описують динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків адсорбованих атомів у станах ν і ν' (адсорбційних центрах) на поверхні металу і визначають неоднорідний коефіцієнт дифузії $D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$ адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу $\varphi_{n_{\bar{a}} n_b}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$, $\varphi_{n_{\bar{a}} n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$ описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу і адсорбованими атомами на поверхні металу і визначають неоднорідний коефіцієнт взаємної дифузії $D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t)$ “атом газу – адсорбований атом”. Дослідження цих коефіцієнтів дифузії в адсорбційних процесах є дуже важливі. Ядра переносу $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}p}^{\nu\mu}(\mathbf{R}\mathbf{R}'; t, t')$ $\{p = n, \bar{n}, d\}$ описують дисипативні кореляції між потоками і густиною адсорбованих атомів та густинами потоків атомів, молекул і густиною потоків адсорбованих атомів, молекул. $\varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}}G_{\bar{a}'\bar{b}'}}^{\nu\mu\nu'\mu'}(\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}''\mathbf{R}'''; t, t')$ описують дифузійно-реакційні процеси на поверхні металу між адсорбованими атомами з врахуванням електромагнітних процесів. Вони є вищими функціями пам'яті за динамічними змінними $G_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\mu}$. Розрахунок цих ядер переносу становить відому проблему нерівноважної статистичної механіки. Отже, ми отримали узагальнені рівняння переносу (4.13)-(4.16) для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів в системі “метал – промотори – адсорбат – газ”. Як бачимо, ці рівняння є сильно нелінійні та просторово неоднорідні, вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі. Ми представили квантово-статистичну теорію опису реакційно-дифузійних процесів між атомами, адсорбованими на поверхні металу, що модифікована атомами-промоторами (магнітними диполями) у каталітичних процесах з врахуванням в'язко-еластичних електронних кореляцій напівобмеженого металу.

Література

1. Yakovkin I.N., Katrich G.A., Loburets A.T., Vedula Yu.S., Naumovets A.G. Alkaline earth overlayers on furrowed transition metal surfaces: an example of tailoring the surface properties.// *Prog.Surf.Sci.*, 1998, vol. 59, No 1-4, p.355-365.
2. Yakovkin I.N., Chernyi V.I., Naumovets A.G. Effect of Li on the adsorption of CO and O on Pt.// *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 1999, vol.32, p.841.
3. Yakovkin I.N., Chernyi V.I., Naumovets A.G. Oxidation of CO on Li – precovered Pt.// *Surf.Sci.*, 1999, vol.442, No 1, p.81-89.
4. Suchorski Yu. Field Ion Appearance Energy Spectroscopy of CO(+), an O2(+) Emitted from Pt(111) Surface Step Sites.// *Ukr.J.Phys.*, 1997, vol.7, p.874-849.
5. Suchorski Yu., Imbuhl R., Medvedev V.K. Compability of Field Emitter Studies of Oscillating Surface Reactions with Single Crystal Measurements: Catalitic CO Oxidation on Pt.// *Surf.Sci.*, 1998 vol.401, p.392-399.
6. March N.H. Chemical Bonds Outside Metal Surfaces.- Plenum Press, NewYork and London, 1986.-264p.
7. Теорія хемосорбції. (Под ред. Дж.Смит). - М.: Мир, 1983.-329.
8. Suhl H., Smith J.H., and Kumar P. Role of spin fluctuations in the Desorption of Hydrogen from Paramagnetic Metals.//*Phys.Rev.Lett.*-1970.-**25**, No 20. - p.1442-2445.
9. Yusel S. Theory of ortho-para conversion in hydrogen adsorbed on metal and paramagnetic surfaces at low temperatures.// *Phys.Rev.B.*- 1989.- **39**,No 5.- p.3104-3115.
10. Kato H.S., Okuyama H., Yoshnobi J., Kawai M. Estimation of Direct and indirect interactions between CO molecules on Pd(110).// *Surf.Sci.*- 2002.- **513**.- p.239-248.
11. Rastelli E., Regina S., and Tassi A. Planar triangular model with long-range interactions.// *Phys.Rev.B.*- 2002.- **66**, No 5.- p.054431(1-11).
12. Ala-Nissila T., Ferrando R., and Ying S.C. Collective and single particle diffusion on surfaces.// *Adv.Phys.*-2002.-**51**, No 3.-p.949-1078.
13. Martinez-Casako R., Sanz A.S., and Miret-Artes S. Quantum surface diffusion of interactig adsorbates.// *arXiv:0803.0535v1[cond-mat stat-mech]*, 2008.-4p.
14. Etz C., Zabloudil J., and Weinberger P., Vedmedenko E.Y. Magnetic properties of single atoms of Fe and Co on Ir(111) and Pt(111).//

- arXiv:0805.3610v1[cond-mat stat-mech], 2008.-7p.
15. Zhdanov V.P. Surface restructuring kinetic oscillations and chaos in heterogeneous catalytic reactions.//*Phys.Rev.E.*- 1999.- **59**, No 6.- p.6292-6305.
16. Cisternas J., Kevekidis I., Li X. CO oxidatin on thin Pt crystals: Temperature slaving and derivation of lumped models.// *J.Chem.Phys.*- 2003.-**118**, No 7.-p.3312-3328.
17. Nekhamkina O., Digilov R. and Sheintuch M. Modeling of temporally complex breating patterns during Pd-catalyzed CO oxidation.// *J.Chem.Phys.*- 2003.-**119**, No 4.- p.2322-2332.
18. Pavlenko N., Kostrobij P.P., Suchorski Yu., Imbuhl R. Alkali metal effect on catalytic CO oxidation on a transition metal surface: a lattice-gas model.// *Surf.Sci.*- 2002.- **489**.- p.29-36.
19. Arnoldus H.F. Surface currents on a perfect conductor, induced by a magnetic dipole.// *Surf.Sci.*, 2007, vol.601, p.450-459.
20. Weber W., Riesen S., Back C.H., Shorikov A., Anisimov V., and Siegmann H.C. Spin motion of electrons during reflection from a ferromagnetic surface.// *Phys.Rev.B*, 2002, vol.66, p.100405(R).
21. Dantziger M., Glismann B., Scheffler S., Zimmermann B., and Jensen P.J. In-plane dipole coupling anisotropy of a square ferromagnetic Heisenberg monolayer.// *Phys.Rev.B*, 2002, vol. 66, p.094416(6).
22. Muniz R.B., and Mills D.L. Local spin dynamics of magnetic moments on metal surfaces.// *Phys.Rev.B*, 2003, vol. 68, p.224414(6).
23. Ullrich C.A., Vignale G. Time-dependent current density functional theory for the linear response of weakly disordered systems. [*cond-mat/0201483*, 2002].
24. Zubarev D., Morozov V., Ropke G. Statistical Mechanics of nonequilibrium Processes.// *Academy Verlag*, 1996.
25. Kostrobii P., Markovych B., Vasylenko A., Tokarchuk M., Rudavskii Yu. Nonequilibrium statistical Zubarev's operator and Green's functions for an inhomogeneous electron gas.//*Condens. Matter Phys.*, 2006, vol. 9, p.519 - 533.
26. Рудавський Ю.К., Костробій П.П., Токарчук М.В., Бацевич О.Ф. Неоднорідні рівняння дифузії магнітоактивних атомів у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу. Львів, 2005, Препринт -ICMP-05-02U, 14с.
27. Kostrobii P.P., Markovych B.M., Rudavskii Yu.K., Tokarchuk M.V. Statistical theory of diffusion-reaction processes in the system "metal-adsorbate-gas".//*Condens. Matter Phys.*, 2001 vol. 4, No 3(27), p. 407-430.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>