



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-02-21U

П.П.Костробій, Ю.К.Рудавський, В.В.Ігнатюк, М.В.Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ  
СИНТЕЗУ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ  
ХАББАРДА

УДК: 530.1, 535.37, 5396

PACS: 05.70.Np, 71.10, 71.27, 82.20.-w, 82.20.Db

**Узагальнені рівняння каталітичних процесів синтезу на поверхні металу на основі моделі Хаббарда**

П.П.Костробій, Ю.К.Рудавський, В.В.Ігнатюк, М.В.Токарчук

**Анотація.** На основі ефективної моделі Хаббарда запропонований статистичний опис дифузійно-реакційних процесів у системі частинок газу, адсорбованих на поверхні металу. Отримано систему рівнянь переносу для опису процесів дифузії на поверхні субстрату та реакцій синтезу. Проведено аналіз вкладів усіх фізичних процесів в формування коефіцієнтів дифузії та констант хімічних реакцій.

**Generalized equations for catalytic processes of syntheses on metallic surface on the basis of Hubbard model**

P.P.Kostrobii, Yu.K.Rudavskii, V.V.Ignatyuk, M.V.Tokarchuk

**Abstract.** On the basis of the effective Hubbard model one has proposed the statistical description of reaction-diffusion processes for gas particles absorbed on the metallic surface. The system of transport equations for description of particles diffusion as well as reactions of syntheses is obtained. One has carried out the analysis of the contributions of all physical processes to formation of diffusion coefficients and chemical reactions constants.



## 1. Вступ

Дослідження механізмів дифузії адсорбованих атомів, каталітичних реакцій між ними, утворення наноструктур на металічних поверхнях є актуальними задачами в сучасній фізиці поверхні [1-3]. Вони проводяться на основі реакційно-дифузійних рівнянь переносу, одержаних феноменологічно, або напівфеноменологічно на основі тих чи інших статистичних підходів [3-4] з константами адсорбції, десорбції, дифузії, сталими хімічних реакцій, які переважно визначаються експериментальним шляхом. Однак, саме у цих константах скриті механізми проходження певних фізичних процесів, які залежать від характеру взаємодії атомів між собою і поверхнею металу, електронних, поляризаційних властивостей поверхні. Зокрема, процеси оксидації СО на поверхні платини описуються за допомогою рівнянь хімічної кінетики на основі моделі ZGB [5] та її узагальнень [6-8], які містять задані константи адсорбції СО і О, та хімічної реакції синтезу молекули СО<sub>2</sub> на поверхні.

Для з'ясування механізмів проходження тих чи інших процесів необхідно враховувати характер взаємодії адсорбованих атомів між собою та з поверхнею металу, особливості електронної структури поверхні, структурного розподілу адсорбованих атомів. В даній роботі нами запропоновано статистичний опис дифузійно-реакційних процесів у системі частинок газу, адсорбованих на силових центрах скінченної ґратки, які можуть здійснювати перескоки з вузла на вузол, взаємодіяти з фононами субстрату та вступати в реакції синтезу при знаходженні двох реагуючих частинок на сусідніх вузлах (ефективна модель Хаббарда). На основі даної моделі отримано систему рівнянь переносу для опису процесів синтезу на поверхні металу. Дана система включає в себе рівняння для одночастинкових функцій розподілу та рівняння для парної кореляційної функції, і після перенормування за рахунок виключення динамічної кореляції зводиться до ланцюжка рівнянь хімічної кінетики.

## 2. Узагальнені рівняння переносу

Будемо розглядати двосортну систему адсорбованих атомів, між якими можуть проходити реакції синтезу на поверхні металу. Для вивчення кінетики таких каталітичних хімічних реакцій застосуємо модель, що описується узагальненим гамільтоніаном Хаббарда:

$$H = H_A + H_{ph} + H_{int} + H_{reac}, \quad (2.1)$$

де  $H_A$  – гамільтоніан адсорбованих атомів на поверхні металу,:

$$H_A = \sum_{f,f',\sigma} \sum_{\alpha} (-t_0^{\alpha} a_{\alpha f 0 \sigma}^{\dagger} a_{\alpha f' 0 \sigma} + t_1^{\alpha} a_{\alpha f 1 \sigma}^{\dagger} a_{\alpha f' 1 \sigma}) + \sum_{\alpha f} \frac{W_{\alpha}}{2} (n_{\alpha f 1} - n_{\alpha f 0}) + \sum_{\alpha f} \frac{U_{\alpha}}{2} n_{\alpha f} (n_{\alpha f} - 1), \quad (2.2)$$

де  $f, f'$  – адсорбційні центри (АЦ) на поверхні металу, в яких перебувають атоми в основному (0) та першому (1) збуджених станах з відповідними амплітудами тунелювання ( $t_0^{\alpha}, t_1^{\alpha}$ ) з одного центра  $f$  в  $f'$ ;  $\sigma$  – спин атома,  $W_{\alpha}$  – коливна частота переходу між основним і першим збудженими станами адсорбованого атома сорту  $\alpha$ ;  $a_{\alpha f i \sigma}^{\dagger}, a_{\alpha f i \sigma}$  – оператори породження та знищення атомів сорту  $\alpha$  в АЦ  $f$ , в коливному стані  $i$  зі спіном  $\sigma$ ,

$$n_{\alpha f i \sigma} = a_{\alpha f i \sigma}^{\dagger} a_{\alpha f i \sigma} \quad (2.3)$$

– оператор густини атомів сорту  $\alpha$  у відповідному стані  $f, i, \sigma$ .  $U_{\alpha}$  – енергія відштовхування адсорбованих атомів одного сорту.

$$H_{ph} = \sum_k \hbar \omega_k \left( b_k^{\dagger} b_k + \frac{1}{2} \right) + H_{ph}^{int} \quad (2.4)$$

– гамільтоніан фононної підсистеми, що описує поверхню металу;  $b_k^{\dagger}, b_k$  – оператори породження та знищення фононів з нормальними модами  $k$ ,  $H_{ph}^{int}$  – гамільтоніан взаємодії фононів з атомами адсорбату:

$$H_{int} = \sum_{\alpha, f} \left( f_{\alpha f} \sum_k \gamma_{fk}^{\alpha} (b_k + b_k^{\dagger}) + \sum_{\sigma} (a_{\alpha f 0 \sigma}^{\dagger} a_{\alpha f 1 \sigma} + a_{\alpha f 1 \sigma}^{\dagger} a_{\alpha f 0 \sigma}) \right) \times \sum_k \chi_{fk}^{\alpha} (b_k + b_k^{\dagger}), \quad (2.5)$$

при чому вважається, що амплітуди взаємодії між фононною системою і густиною адсорбату  $\gamma$  та між фононною системою і коливними збудженнями адсорбату  $\chi$  залежать лише від сорту частинки та від АЦ. Крім того,

$$n_{\alpha f i} = \sum_{\sigma} n_{\alpha f i \sigma}, \quad n_{\alpha f} = n_{\alpha f 0} + n_{\alpha f 1}. \quad (2.6)$$

Гамільтоніан, який описує хімічні реакції між адсорбованими атомами на поверхні металу запишемо у представленні вторинного квантування як

$$H_{\text{reac}} = \sum_{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\alpha}', \bar{\beta}'} \langle \bar{\alpha}', \bar{\beta}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{\alpha}, \bar{\beta} \rangle a_{\bar{\alpha}'}^\dagger a_{\bar{\beta}'}^\dagger a_{\bar{\alpha}} a_{\bar{\beta}} + \langle \bar{\alpha}', \bar{\beta}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{\alpha}, \bar{\beta} \rangle^* a_{\bar{\beta}}^\dagger a_{\bar{\alpha}}^\dagger a_{\bar{\beta}'} a_{\bar{\alpha}'}, \quad (2.7)$$

де індекси  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  означають набір усіх квантових чисел  $\{\alpha, f, i, \sigma\}$ ,  $\{\beta, f', i', \sigma'\}$  (сорт, номер АЦ, стан, спіні), а  $\langle \bar{\alpha}', \bar{\beta}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{\alpha}, \bar{\beta} \rangle$  – амплітуди реакцій<sup>1</sup>.

Кінетика хімічних реакцій у запропонованій моделі описується нерівноважними одно- та двочастинковими функціями розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу

$$\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t \equiv \langle f_{\alpha f i \sigma, \alpha' f' i' \sigma'} \rangle^t = \text{Sp} \left[ a_{\alpha' f' i' \sigma'}^\dagger a_{\alpha f i \sigma} \rho(t) \right], \quad (2.8)$$

$$\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t = \text{Sp} \left[ a_{\alpha' f' i' \sigma'}^\dagger a_{\alpha f i \sigma} a_{\beta' s' j' k'}^\dagger a_{\beta s j k} \rho(t) \right], \quad (2.9)$$

де  $\rho(t)$  – нерівноважний статистичний оператор, який задовольняє квантовому рівнянню Ліувілля нашої системи:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho(t) = 0, \quad (2.10)$$

$iL$  – оператор Ліувілля,

$$iL\rho(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)]. \quad (2.11)$$

Будемо вважати, що фононна підсистема (поверхня металу) є рівноважним термостатом. Однак, якщо ставити питання врахування реконструкції поверхні металу в результаті процесів адсорбції, хімічних реакцій та десорбції, то опис кінетики фононної підсистеми можна провести за допомогою нерівноважної однофононної функції розподілу:

$$\langle n_{ph}(k) \rangle^t = \text{Sp} [n_{ph}(k) \rho(t)], \quad (2.12)$$

де  $n_{ph}(k) = b_k^\dagger b_k$  – оператор густини фононів.

Для розрахунку середніх значень (2.8), (2.9) чи отримання для них рівнянь переносу необхідно знайти розв'язки квантового рівняння Ліувілля для  $\rho(t)$ . Використавши метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева [10], запізнаючи розв'язки для  $\rho(t)$

<sup>1</sup>Гамільтоніан (2.7) описує бімолекулярні реакції, хоча його можна узагальнити і на випадок каталітичних реакцій синтезу  $A+B \rightarrow AB$

представимо з врахуванням проектування у вигляді:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') (1 - \rho_{\text{rel}}(t')) iL \rho_{\text{rel}}(t') dt', \quad (2.13)$$

де  $\rho_{\text{rel}}(t)$  – допоміжний статистичний оператор, за допомогою якого формулюється гранична умова  $\rho(t)_{t=t_0} = \rho_{\text{rel}}(t_0)$  задачі для розв'язку рівняння (2.10) і який будується з екстремуму інформаційної ентропії  $S(t) = -\langle \ln \rho_{\text{rel}}(t) \rangle_{\text{rel}}^t$  при фіксованих значеннях параметрів скороченого опису (2.8), (2.9) і збереженні умови нормування  $\text{Sp} \rho_{\text{rel}}(t) = 1$ . Квазірівноважний статистичний оператор  $\rho_{\text{rel}}(t)$  має такий вигляд:

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left( H - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(t) f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}(t) G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \right) \right\}, \quad (2.14)$$

де

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left( H - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(t) f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}(t) G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \right) \right\} \quad (2.15)$$

– функціонал Масьє-Планка,  $\beta$  – обернене значення температури ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  – стала Больцмана),  $\mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(t)$ ,  $\mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}(t)$  – множники Лагранжа, які визначаються з умов самоузгоджень:

$$\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t = \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle_{\text{rel}}^t, \quad (2.16)$$

$$\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t = \langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle_{\text{rel}}^t, \quad (2.17)$$

їх діагональні елементи означають залежні від часу хімічний потенціал адсорбованих атомів у стані  $\bar{\alpha}$  та хімічний потенціал комплексу з двох атомів  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$ . У виразі (2.13) для нерівноважного статистичного оператора  $T_{\text{rel}}(t, t')$  – оператор еволюції в часі з врахуванням проектування:

$$T_{\text{rel}}(t, t') = \exp_+ \left\{ \int_t^{t'} (1 - P_{\text{rel}}(t'')) iL dt'' \right\}, \quad (2.18)$$

а  $P_{\text{rel}}(t)$  – проєкційний оператор Кавасакі-Гантона, що має наступну структуру:

$$P_{\text{rel}}(t) \rho' = \left\{ \rho_{\text{rel}}(t) - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \frac{\delta \rho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t} \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t \right\}$$

$$- \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \frac{\delta\rho_{rel}(t)}{\delta\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \rangle^t} \langle G_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \rangle^t \Big\} \text{Sp}\rho'$$

$$+ \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \frac{\delta\rho_{rel}(t)}{\delta\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t} \text{Sp}(f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rho') + \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \frac{\delta\rho_{rel}(t)}{\delta\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \rangle^t} \text{Sp}(G_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \rho')$$

і задовольняє властивості проектування:  $P_{rel}(t)P_{rel}(t') = P_{rel}(t)$ ;  $P_{rel}(t)\rho(t) = \rho_{rel}(t)$ ,  $P_{rel}(t)\rho_{rel}(t') = \rho_{rel}(t)$ , а  $\rho'$  – будь-який нормований статистичний оператор.

У методі нерівноважного статистичного оператора [10] за допомогою  $\rho(t)$  (2.13) можна отримати узагальнені рівняння переносу для  $\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t$ ,  $\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\alpha}'\bar{\beta}'} \rangle^t$  у вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t = \langle \dot{f}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle_{rel}^t - \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}, f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t') dt'$$

$$- \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}', \bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}, G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t') dt', \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t = \langle \dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle_{rel}^t - \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}, f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t') dt'$$

$$- \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}', \bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}, G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t') dt', \quad (2.20)$$

де

$$\varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}, f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') = \text{Sp} \left( I_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}}(t) T_{rel}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{rel}^\tau(t') I_{f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t') \rho_{rel}^{1-\tau}(t') \right), \quad (2.21)$$

$$\varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}, G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') = \text{Sp} \left( I_{n_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}}(t) T_{rel}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{rel}^\tau(t') I_{G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t') \rho_{rel}^{1-\tau}(t') \right), \quad (2.22)$$

$$\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}, G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') = \text{Sp} \left( I_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}}(t) T_{rel}(t, t') \right.$$

$$\left. \times \int_0^1 d\tau \rho_{rel}^\tau(t') I_{G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t') \rho_{rel}^{1-\tau}(t') \right) \quad (2.23)$$

– узагальнені ядра переносу, що описують дисипативні процеси для адсорбованих атомів на поверхні металу. Дані ядра є часовими кореляційними функціями, побудованими на узагальнених потоках:

$$I_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}}(t) = (1 - \mathcal{P}(t)) \dot{f}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'},$$

$$I_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}}(t) = (1 - \mathcal{P}(t)) \dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}, \quad (2.24)$$

$$\dot{f}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} = \frac{i}{\hbar} [H, f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}], \quad \dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} = \frac{i}{\hbar} [H, G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}].$$

Пізніше ми зупинемось більш детально на структурі дисипативних потоків (2.24), коли будемо аналізувати функції пам'яті рівнянь переносу у випадку малих відхилень від рівноважного стану.  $\mathcal{P}(t)$  – проєкційний оператор Морі, який у нашому випадку має наступну структуру:

$$\mathcal{P}(t)A = \langle A \rangle_{rel}^t + \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \frac{\delta\langle A \rangle_{rel}^t}{\delta\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t} (f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} - \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t)$$

$$+ \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \frac{\delta\langle A \rangle_{rel}^t}{\delta\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t} (G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} - \langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t). \quad (2.25)$$

Система рівнянь переносу (2.19), (2.20) описує часову еволюцію одно- та двочастинкових функцій розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Зауважимо, що при отриманні рівнянь хімічної кінетики нас в першу чергу будуть цікавити діагональні елементи матричних рівнянь переносу.

Якщо між атомами  $\bar{\alpha}$  і  $\bar{\beta}$  виник хімічний зв'язок, тобто утворилась двоатомна молекула (чи відбулась бімолекулярна реакція за схемою “адсорбція–реакція–десорбція–дисоціація”,  $A+B \rightarrow AB \rightarrow A'+B'$ ) то  $\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t$  пов'язана з нерівноважною середньою густиною молекул, які утворились в результаті каталітичного синтезу між адсорбованими атомами  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  на поверхні металу. Якщо ж між адсорбованими атомами  $\bar{\alpha}$  і  $\bar{\beta}$  немає хімічного зв'язку, то  $\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t$  – нерівноважна парна функція розподілу адсорбованих атомів  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  на поверхні металу. Для неї справедливе співвідношення:

$$\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t = g_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}(t) + \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t \langle f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t - \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\beta}'} \rangle^t \langle f_{\bar{\beta}\bar{\alpha}'} \rangle^t, \quad (2.26)$$

де  $g_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}(t)$  – парна нерівноважна кореляційна (незвідна) функція розподілу адсорбованих атомів на поверхні, значення якої прямує до нуля, коли відстань між АЦ  $f$ ,  $f'$  для атомів сорту  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  прямує до нескінченності.

Узагальнені рівняння переносу описують немарківські процеси і є нелінійними, параметри  $\mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t')$ ,  $\mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t')$  у них визначаються із умов самоузгодження (2.16)-(2.17). Узагальнені ядра переносу  $\varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t')$  описують динамічні дисипативні кореляції між потоками одночастинкових динамічних змінних  $I_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}}(t)$  адсорбованих атомів, а їх діагональні елементи  $\varphi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}} \equiv \varphi_{n_{\bar{\alpha}}n_{\bar{\gamma}}}$  зв'язані з узагальненими коефіцієнтами дифузії адсорбованих атомів на поверхні металу. Діагональні елементи ядер  $\varphi_{n_{\bar{\alpha}}G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t')$ ,  $\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{n}_{\bar{\gamma}}}}(t, t')$  мають третій порядок за динамічними змінними і описують дисипативні кореляції між потоками адсорбованих атомів  $\dot{n}_{\bar{\alpha}}$  та парними флуктуаціями  $\dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} = \dot{n}_{\bar{\alpha}}n_{\bar{\beta}} + n_{\bar{\alpha}}\dot{n}_{\bar{\beta}}$ . Однак, якщо між атомами сорту  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  виник хімічний зв'язок, відповідно взаємодіям (2.7) з утворенням молекули, то перейшовши до координат центру мас атомів  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  в утвореній молекулі, ми отримаємо, що  $\dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} = \dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}^m$  - потік двоатомних молекул, тоді  $\varphi_{n_{\bar{\alpha}}G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t')$ ,  $\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{n}_{\bar{\gamma}}}}(t, t')$ , відповідно будуть рівні  $\varphi_{n_{\bar{\alpha}}G_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}^m(t, t')$ ,  $\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{n}_{\bar{\gamma}}}}^m(t, t')$ , і описуватимуть дифузійні процеси між адсорбованими атомами і молекулами, що утворилися внаслідок хімічних реакцій між адсорбованими атомами. Ядра переносу  $\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t')$  є четвертого порядку за динамічними змінними і описують динамічні дисипативні кореляції між парними флуктуаціями  $\dot{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}$ ,  $\dot{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}$  потоків і густин адсорбованих атомів. У випадку, коли адсорбовані атоми  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$  та  $\bar{\zeta}$ ,  $\bar{\gamma}$  утворили, відповідно, молекули, то ядро переносу  $\varphi_{G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}^m(t, t')$  описуватиме дифузійні процеси між утвореними молекулами. Важливо зазначити, що ядра переносу (2.21)-(2.23) через узагальнені потоки (2.24) та оператор еволюції  $T_{rel}(t, t')$  залежать від параметрів взаємодії модельного гамільтоніану (2.1), зокрема - від амплітуд хімічних реакцій (2.7).

Одержана система рівнянь (2.19), (2.20) для часових одно- та двочастинкових функцій розподілу адсорбованих атомів на поверхні є незамкнутою, тому складною для аналізу. Надалі ми розглянемо перше наближення, що описує слабонерівноважні дифузійно-реакційні процеси для адсорбованих атомів, коли термодинамічні параметри  $\mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t')$ ,  $\mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t')$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень  $\mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}$ ,  $\mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}$ . Це еквівалентно тому, що нерівноважні середні  $\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t$ ,  $\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень  $\langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle_0$ ,  $\langle G_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle_0$  - унарної і парної рівноважних функцій розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Тут  $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$ ,  $\rho_0 = \exp\{-\Phi - \beta(H - \sum_{\bar{\alpha}} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} n_{\bar{\alpha}} - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} \mu_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} n_{\bar{\alpha}} n_{\bar{\beta}})\}$ .

У такому випадку квазірівноважний статистичний оператор (2.14)

і, відповідно, нерівноважний статистичний оператор (2.13) та узагальнені рівняння переносу (2.19)-(2.20) можна розкласти за відхиленнями  $\delta\mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t) = \mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t) - \mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}$ ,  $\delta\mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t) = \mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t) - \mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}$ . Обмежившись лінійним наближенням за  $\delta\mu_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t)$ ,  $\delta\mu_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}(t)$ , і виключивши їх із  $\rho_{rel}(t)$ ,  $\rho(t)$  та рівнянь (2.19)-(2.20) за допомогою умов самоузгодження (2.16)-(2.17), для узагальнених рівнянь переносу одержимо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta f_{\bar{\alpha}} \rangle^t &= \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \Omega_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}} \langle \delta f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^t - \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \langle \delta f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^{t'} dt' + \\ & \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \Omega_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}} \langle \delta \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^t - \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \langle \delta \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^{t'} dt' \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t &= \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \Omega_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}} \langle \delta f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^t + \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \Omega_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}} \langle \delta \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^t \\ & - \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{f}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \langle \delta f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^{t'} dt' \\ & - \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'=-\infty}^t \int e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'\bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') \langle \delta \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (2.28)$$

де  $\delta f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} = f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} - \langle f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rangle_0$ ,  $\delta \bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} = \bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} - \langle \bar{G}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle_0$ ,

$$\bar{G}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} = G_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} - \sum_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'} \langle G_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1} f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'}, \quad (2.29)$$

$[\Phi_{ff}]_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1}$  - матриця, обернена до двочастинкової рівноважної кореляційної функції  $\Phi_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\beta}\bar{\beta}'}}} = \langle f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0$ , яка знаходиться із співвідношення

$$\sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} [\Phi_{ff}]_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1} \Phi_{f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'\bar{f}_{\bar{\beta}\bar{\beta}'}}} = \delta_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} \delta_{\bar{\alpha}'\bar{\beta}'}. \quad (2.30)$$

У рівняннях переносу (2.27)-(2.28)  $\Omega$  - статичні кореляційні функції, які визначаються наступним чином:

$$\Omega_{f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'\bar{f}_{\bar{\beta}\bar{\beta}'}}} = \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \langle \dot{f}_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'\bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1}, \quad (2.31)$$

$$\Omega_{f_{\bar{\alpha}\alpha'} G_{\bar{\beta}\beta'} \bar{\gamma}\bar{\gamma}'} = \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\nu}\bar{\nu}'} \langle \dot{f}_{\bar{\alpha}\alpha'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\nu}\bar{\nu}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\nu}\bar{\nu}', \bar{\beta}\bar{\beta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1}, \quad (2.32)$$

$$\Omega_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha'} \bar{\beta}\bar{\beta}' f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}} = \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \langle \dot{\bar{G}}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau f_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1}, \quad (2.33)$$

$$\Omega_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \bar{G}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'}} = \sum_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\kappa}\bar{\kappa}'} \langle \dot{\bar{G}}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{G}_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\kappa}\bar{\kappa}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\kappa}\bar{\kappa}', \bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'}^{-1}, \quad (2.34)$$

$[\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]^{-1}$  - матриця, обернена до матриці рівноважних кореляційних функцій четвертого порядку з елементами

$$\Phi_{\bar{G}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}} = \langle \bar{G}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 \quad (2.35)$$

і визначається із співвідношень

$$\sum_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}', \bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1} \Phi_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \bar{G}_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'}} = \delta_{\bar{\nu}\bar{\gamma}} \delta_{\bar{\nu}'\bar{\gamma}'} \delta_{\bar{\mu}\bar{\zeta}} \delta_{\bar{\mu}'\bar{\zeta}'}. \quad (2.36)$$

Відповідно, ядра переносу  $\phi$  в (2.27)-(2.28) мають наступну структуру:

$$\phi_{f_{\bar{\alpha}\alpha'} f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'}}(t, t') = \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \langle \bar{I}_{f_{\bar{\alpha}\alpha'}} T^0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_{f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1}, \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \phi_{f_{\bar{\alpha}\alpha'} \bar{G}_{\bar{\beta}\bar{\beta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') &= \sum_{\bar{\mu}\bar{\mu}' \bar{\nu}\bar{\nu}'} \langle \bar{I}_{f_{\bar{\alpha}\alpha'}} T^0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}'}} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 \\ &\quad \times [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}', \bar{\beta}\bar{\beta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\phi_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} f_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') = \sum_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \langle \bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}} T^0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_{f_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}'}} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1}, \quad (2.39)$$

$$\phi_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}}(t, t') = \sum_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}'} \langle \bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}} T^0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}'}} \rho_0^{-\tau} \rangle_0$$

$$\times [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\nu}\bar{\nu}' \bar{\mu}\bar{\mu}', \bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1}, \quad (2.40)$$

де  $\bar{I}_{f_{\bar{\alpha}\alpha'}}$ ,  $\bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}}$  - узагальнені дисипативні потоки у слабонерівноважному наближенні:

$$\bar{I}_{f_{\bar{\alpha}\alpha'}} = (1 - \mathcal{P}_0) \dot{f}_{\bar{\alpha}\alpha'}, \quad \bar{I}_{\bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}} = (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\bar{G}}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}, \quad (2.41)$$

$\mathcal{P}_0$  - проєкційний оператор Морі, який в слабонерівноважному наближенні має наступну структуру:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0 A &= \langle A \rangle_0 + \sum_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \langle A \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau f_{\bar{\alpha}\alpha'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'}^{-1} f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'} + \\ &\quad \sum_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \sum_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}' \bar{\zeta}\bar{\zeta}'} \langle A \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{G}_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}'} \rho_0^{-\tau} \rangle_0 [\Phi_{\bar{G}\bar{G}}]_{\bar{\alpha}\alpha' \bar{\beta}\bar{\beta}', \bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{-1} \bar{G}_{\bar{\zeta}\bar{\zeta}' \bar{\gamma}\bar{\gamma}'} \end{aligned} \quad (2.42)$$

і входить у оператор еволюції  $T^0(t, t') = \exp\{(1 - \mathcal{P}_0) iL(t' - t)\}$ .

Зараз ми більш детально зупинимось на структурі дисипативних потоків (2.41). Враховуючи те, що ми вважаємо фононну систему термостатом, і беручи до уваги комутаційні співвідношення для ферміонних операторів  $[a_{\bar{\alpha}}^\dagger, a_{\bar{\beta}}]_- = \delta_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}$ , запишемо результат дії оператора Ліувілля (комутатора з гамільтоніаном (2.1)) на одночастинкову динамічну змінну  $f_{\bar{\alpha}\alpha'} = a_{\bar{\alpha}}^\dagger a_{\bar{\alpha}}$ . Для зручності аналізу, ми приведемо вклади від різних частин гамільтоніана (2.1) окремо. Крім того, ми випишемо повністю залежності операторів Фермі від сортів частинок, номерів АЦ, коливних станів та спінів частинок. Будемо також вважати, що константа Хаббардівського відштовхування  $U$  в останньому доданку гамільтоніана (2.2) не залежить від сортів частинок <sup>2</sup>.

Результатом комутатора з гамільтоніаном адсорбованих частинок (2.2) є наступний потік:

$$I_{f_{\bar{\alpha}\alpha'}}^A = \frac{i}{\hbar} \left[ a_{\alpha f i \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'}, H_A \right] = \quad (2.43)$$

$$\frac{i}{\hbar} \sum_{s'} \left( -t_0^{\alpha'} a_{\alpha f i \sigma}^\dagger a_{\alpha' s' 0 \sigma'} \delta_{i' 0} + t_0^\alpha a_{\alpha s' 0 \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'} \delta_{i 0} \right) - (0 \rightarrow 1) +$$

<sup>2</sup>Врахування сортової залежності  $U_\alpha$  приводить до появи доданка, квадратичного за операторами породження та знищення частинок, при чому цей член не даватиме вкладу в коефіцієнти дифузії частинок, див. наступну сторінку

$$\frac{i}{2\hbar} \left( W_{\alpha'} a_{\alpha' f i \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' 1 \sigma'} \delta_{i' 1} - W_{\alpha} a_{\alpha f 1 \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'} \delta_{i 1} \right) - (1 \rightarrow 0)$$

Із структури виразу (2.43) для потоку видно, що його діагональна частина містить лише перший доданок, при чому, як це і мало бути, повне число частинок сорту  $\alpha$  не міняється внаслідок перескоків з одного АЦ на інший, осциляцій між основним та збудженим станом на певному АЦ локалізації частинки та Хаббардівського відштовхування:  $\sum_{s i \sigma} I_{f \alpha s i \sigma}^A = 0$ . Важливо також зауважити, що потік одночастинкової динамічної змінної (2.43) сам є лінійною комбінацією  $a^\dagger a$ .

Зупинемось тепер на вкладі в потік одночастинкової динамічної змінної від  $H_{int}$  (2.5):

$$\begin{aligned} I_{f_{\alpha \alpha'}}^{int} &= \frac{i}{\hbar} \left[ a_{\alpha f i \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'}, H_{int} \right] = \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \left( \gamma_{f' k}^{\alpha'} - \gamma_{f k}^{\alpha} \right) \left( b_k^\dagger + b_k \right) a_{\alpha f i \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'} + \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\frac{i}{\hbar} \sum_k \left( b_k^\dagger + b_k \right) \left( \chi_{f' k}^{\alpha'} a_{\alpha' f' i' \sigma'}^\dagger a_{\alpha f i \sigma} - \chi_{f k}^{\alpha} a_{\alpha f 0 \sigma}^\dagger a_{\alpha' f' i' \sigma'} \delta_{i 1} \right) + (0 \leftrightarrow 1).$$

Проаналізувавши вираз для потоку  $I_{f_{\alpha'} f_{\alpha}}^{int}$ , можна зауважити, що його діагональна складова містить лише доданок, зв'язаний з  $\chi$ -вклад в дифузію даватиме лише взаємодія між фононами та коливними модами адсорбату. Крім того, внаслідок взаємодії з субстратом вираз (2.44) вже не є лінійною комбінацією одночастинкових динамічних змінних  $a^\dagger a$ , і саме це визначатиме ненульовий дисипативний потік  $\bar{I}_{f_{\alpha} f_{\alpha'}} (2.41)$ .

Насамкінець, запишемо вклад в потік одночастинкової динамічної змінної внаслідок хімічних перетворень (2.7). Для зручності запису, виокремимо лише діагональний вклад:

$$I_{f_{\alpha \alpha}}^{reac} = \frac{i}{\hbar} \sum_{\bar{\beta} \bar{\gamma} \bar{\zeta}} \left\{ \langle \bar{\gamma} \bar{\zeta} | \Phi_{reac} | \bar{\alpha} \bar{\beta} \rangle a_{\bar{\zeta}}^\dagger a_{\bar{\gamma}}^\dagger a_{\bar{\alpha}} a_{\bar{\beta}} - \langle \bar{\gamma} \bar{\zeta} | \Phi_{reac} | \bar{\alpha} \bar{\beta} \rangle^* a_{\bar{\beta}}^\dagger a_{\bar{\alpha}}^\dagger a_{\bar{\gamma}} a_{\bar{\zeta}} \right\}. \quad (2.45)$$

З означення проекційного оператора Морі (2.42) та виразів для дисипативних потоків (2.41) видно, що лише величина  $I_{f_{\alpha} f_{\alpha'}}^{int}$  даватиме вклад в функції пам'яті  $\phi_{ff}$ ,  $\phi_{f\bar{G}}$ ,  $\phi_{\bar{G}f}$ : лінійний за одночастинковими динамічними змінними вклад від (2.43) та квадратичний вклад від (2.45) зануляється проекційним оператором  $(1 - \mathcal{P}_0)$ . Що стосується дисипативного потоку  $\bar{I}_{\bar{G}}$ , то він міститиме внески від взаємодії субстрата з адсорбатом та від хімічних реакцій (останні є кубічними за

одночастинковими динамічними змінними  $a^\dagger a$ ), тоді як квадратичний внесок від  $I_{\bar{G}}^A$  занулятиметься внаслідок дії проектора  $(1 - \mathcal{P}_0)$ .

Крім того, вважаючи, що в стані рівноваги

$$\langle (b^\dagger + b) a^\dagger a \rangle_0 \approx \langle (b^\dagger + b) \rangle_0 \langle a^\dagger a \rangle_0, \quad (2.46)$$

можна зауважити, що дисипативний потік  $\bar{I}_f = (1 - \mathcal{P})_0 \bar{f}$  можна отримати з (2.44) простою заміною  $b_k^\dagger, b_k \rightarrow \delta b_k^\dagger, \delta b_k$ , де  $\delta b_k = b_k - \langle b_k \rangle_0$ ,  $\delta b_k^\dagger = b_k^\dagger - \langle b_k^\dagger \rangle_0$ . В роботі [11] вихідний гамільтоніан (2.1) без врахування хімічних реакцій (2.7) подвійним унітарним перетворенням приводився до форми, в якій взаємодія між фононами та частинками адсорбату входила в операторну експоненту  $\exp[(b^\dagger - b) a^\dagger a]$ , а лінійний за операторами Бозе член був відсутній. Зрозуміло, що усереднюючи  $b_k^\dagger, b_k$  за рівноважним розподілом з нетрансформованим гамільтоніаном (2.1), ми повинні отримати відмінне від нуля значення  $\langle b_k^\dagger \rangle_0, \langle b_k \rangle_0$ . В загальному випадку (як це вже зазначалось раніше), коли нас цікавить нерівноважна динаміка поверхні, ми повинні ввести одночастинкову функцію розподілу фононів в базисний набір скороченого опису і записувати систему рівнянь для  $f(t)$ ,  $\bar{G}(t)$  та  $\langle n_{pk}(k) \rangle^t = \langle b_k^\dagger b_k \rangle^t$ .

Останнім зауваженням, яке слід зробити на даному етапі, є те, що при умові наближення (2.46) немає перехресних вкладів від  $\bar{I}_{\bar{G}}^{int}$  та  $\bar{I}_{\bar{G}}^{reac}$  в функції пам'яті (2.40), а вклад в ядра (2.38)-(2.39) даватимуть лише  $\bar{I}_f^{int}$  та  $\bar{I}_{\bar{G}}^{int}$ .

Отримані рівняння переносу (2.27)-(2.28) є замкнутими відносно  $\langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}'} \rangle^t$ ,  $\langle \delta \bar{G}_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'} \rangle^t$ , однак містять скриту нелінійність за флуктуаціями одночастинкової функції розподілу (див. означення незвідної кореляційної функції (2.26)). Для подальших досліджень системи (2.27)-(2.28), останнє рівняння запишемо через флуктуацію кореляційної функції  $\delta g(t)$  згідно співвідношення

$$\begin{aligned} \langle \delta \bar{G}_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'} \rangle^t &= \delta g_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'}(t) + \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\beta}'} \rangle^t + \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\beta}'} \rangle_0 + \\ \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\beta}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}'} \rangle_0 &- \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\beta}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\alpha}'} \rangle^t - \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\beta}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\alpha}'} \rangle_0 - \langle \delta f_{\bar{\beta} \bar{\alpha}'} \rangle^t \langle \delta f_{\bar{\alpha} \bar{\beta}'} \rangle_0 \\ &- \sum_{\bar{\nu} \bar{\nu}'} \chi_{\bar{G}_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'} f_{\bar{\nu} \bar{\nu}'}} \langle \delta f_{\bar{\nu} \bar{\nu}'} \rangle^t. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Тут

$$\delta g_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'}(t) = g_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'}(t) - g_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'}^0, \quad (2.48)$$

$$\chi_{\bar{G}_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'} f_{\bar{\nu} \bar{\nu}'}} = \sum_{\bar{\gamma} \bar{\gamma}'} \langle G_{\bar{\alpha} \bar{\alpha}' \bar{\beta} \bar{\beta}'} f_{\bar{\gamma} \bar{\gamma}'} \rangle_0 [\Phi_{ff}]_{\bar{\gamma} \bar{\gamma}' \bar{\nu} \bar{\nu}'}^{-1} \quad (2.49)$$



-статична кореляційна функція адсорбованих атомів. Після підстановки (2.47) в (2.27)-(2.28), систему рівнянь переносу можна записати в наступному вигляді, виокремивши лінійні, квадратичні та кубічні за флуктуаціями внески:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta f \rangle^t &= \Omega_{ff}^{(1)} \langle \delta f \rangle^t - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{ff}^{(1)}(t, t') \langle \delta f \rangle^{t'} dt' + \Omega_{f\bar{G}} \left( \delta g(t) \right. \\ &\left. + \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} \right) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{f\bar{G}}(t, t') \left( \delta g(t') + \overline{\langle \delta f \rangle^{t'} \langle \delta f \rangle^{t'}} \right) dt'. \quad (2.50) \end{aligned}$$

Рівняння (2.50) записано в матричній формі, при чому для позначення перестановок індексів з врахуванням Фермі статистики ми ввели скорочений запис  $\overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} = \langle \delta f_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} \rangle^t \langle f_{\bar{\beta}\bar{\beta}'} \rangle^t - \langle \delta f_{\bar{\alpha}\bar{\beta}'} \rangle^t \langle f_{\bar{\beta}\bar{\alpha}'} \rangle^t$ . Рівняння для флуктуацій кореляційної функції (2.48) запишеться в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta g(t) &= \Omega_{Gf}^{(2)} \langle \delta f \rangle^t - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{Gf}^{(2)}(t, t') \langle \delta f \rangle^{t'} dt' - \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \Omega_{ff}^{(1)12}} \cdot \langle \delta f \rangle^t \\ &+ \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \phi_{ff}^{(1)}(t, t')}^{12} \cdot \langle \delta f \rangle^{t'} dt' + \Omega_{G\bar{G}}^{(1)} \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} \\ &- \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{G\bar{G}}^{(1)}(t, t') \overline{\langle \delta f \rangle^{t'} \langle \delta f \rangle^{t'}} dt' - \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \Omega_{n\bar{G}}^{12}} \cdot \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} \\ &+ \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \phi_{n\bar{G}}(t, t')}^{12} \cdot \overline{\langle \delta f \rangle^{t'} \langle \delta f \rangle^{t'}} + \Omega_{G\bar{G}}^{(2)} \delta g(t) \\ &- \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{G\bar{G}}^{(2)}(t, t') \delta g(t') dt' - \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \Omega_{n\bar{G}}^{12}} \cdot \delta g(t) \quad (2.51) \\ &+ \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes \phi_{n\bar{G}}(t, t')}^{12} \cdot \delta g(t') dt'. \end{aligned}$$

В останньому рівнянні ми використали символи  $\otimes$  для позначення прямого добутку двох матриць та  $\cdot$  для позначення скалярного добутку. Верхні індекси над знаком перестановок означають перестановки (з врахуванням статистики Фермі) лише за індексами динамічних змінних, які стоять на вказаних позиціях.

В рівнянні (2.51)  $\Omega^{(1)}$ ,  $\Omega^{(2)}$ ,  $\phi^{(1)}$ ,  $\phi^{(2)}$  - перенормовані функції, представлені в Додатку, які виражаються через статичні кореляційні функції (2.31)-(2.34) та узагальнені ядра переносу (2.37)-(2.40). За структурою отримана система рівнянь (2.50)-(2.51) є третього порядку за флуктуаціями. Надалі, поставивши за мету одержати рівняння хімічної кінетики з узагальненими константами реакцій, які визначаються через ядра переносу, структурні функції розподілу вільних та адсорбованих атомів на поверхні металу, ми проведемо наступні наближення в системі рівнянь переносу. Насамперед, ми будемо враховувати тільки другий порядок за флуктуаціями, використаємо марківське наближення для усіх ядер переносу (2.37)-(2.40) (хоча зрозуміло, що затухати вони будуть по різному: часи релаксації ядер (2.38)-(2.40) менші, ніж ядер (2.37), побудованих виключно на одночастинкових функціях розподілу). В результаті система рівнянь переносу (2.50)-(2.51) набере наступного вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta f \rangle^t = M_{ff}^{(1)}(t) \langle \delta f \rangle^t + M_{f\bar{G}}(t) \left( \delta g(t) + \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} \right), \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta g(t) &= M_{Gf}(t) \langle \delta f \rangle^t + M_{G\bar{G}}^{(1)}(t) \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t} - \overline{\langle \delta f \rangle^t \otimes M_{ff}^{(1)}(t)}^{12} \cdot \langle \delta f \rangle^t + \\ &+ M_{G\bar{G}}^{(2)}(t) \delta g(t), \quad (2.53) \end{aligned}$$

де ми ввели позначення

$$M_{f\bar{G}}(t) = \Omega_{f\bar{G}}^{(1)} - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{f\bar{G}}^{(1)}(t, t') dt', \quad (2.54)$$

$$M_{G\bar{G}}(t) = \Omega_{G\bar{G}}^{(2)} - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{G\bar{G}}^{(2)}(t, t') dt', \quad (2.55)$$

$$M_{ff}^{(1)}(t) = \Omega_{ff}^{(1)} - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{ff}^{(1)}(t, t') dt', \quad (2.56)$$

$$M_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)}(t) = \Omega_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)} - \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \phi_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)}(t, t') dt', \quad (2.57)$$

$$M_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t) = \Omega_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)} - \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \phi_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t, t') dt'. \quad (2.58)$$

Перенісши останній доданок рівняння (2.53) в ліву частину, можемо знайти формальний розв'язок для кореляційних функцій  $\delta f(t)$  в операторній формі по  $\left[\frac{\partial}{\partial t} - M_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t)\right]^{-1}$ , що знову ж приводить до вищих ніж другий порядоків за флуктуаціями в рівнянні (2.52) для  $\langle \delta f \rangle^t$ . Тому ми розглядатимемо стаціонарний розв'язок рівняння (2.53), коли  $\frac{\partial}{\partial t} \delta g(t) = 0$ . У цьому випадку розв'язок рівняння для флуктуацій кореляційної функції підставимо в рівняння (2.53) і після нескладних перетворень запишемо:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta f \rangle^t = - \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \phi_{ff}^{(1)}(t, t') dt' \langle \delta f \rangle^t + \hat{\Sigma}_{ff}(t) \langle \delta f \rangle^t - K_{fff} \overline{\langle \delta f \rangle^t \langle \delta f \rangle^t}, \quad (2.59)$$

де

$$\hat{\Sigma}_{ff}(t) = \Omega_{ff}^{(1)} - M_{f\bar{G}}(t) \left[ M_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t) \right]^{-1} M_{\bar{G}f}(t), \quad (2.60)$$

$$K_{fff}(t) = M_{f\bar{G}}(t) \left[ M_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t) \right]^{-1} M_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)}(t) - M_{f\bar{G}}(t) \left[ M_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t) \right]^{-1} M_{ff}^{(1)}(t) + \mathcal{I}. \quad (2.61)$$

Отже, ми отримали нелінійне кінетичне рівняння для флуктуації одночастинкової функції розподілу атомів, адсорбованих на поверхні металу. В рівнянні (2.59) ми виділили доданок з ядром переносу  $\phi_{nn}$ , яке пов'язане з узагальненим коефіцієнтом дифузії адсорбованих атомів. Інші функції -  $\hat{\Sigma}_{ff}(t)$ ,  $K_{fff}(t)$  - зв'язані із статичними кореляційними функціями та ядрами переносу в марківському наближенні, які, відповідно, виражаються через матричні елементи вихідного гамільтоніана (включаючи хімічні реакції), структурні функції розподілу та коефіцієнти переносу адсорбованих атомів на поверхні металу. Як приклад, ми розглянемо двокомпонентну хімічно реагуючу суміш атомів А і В з утворенням продукту реакції - комплексу АВ. Для спрощення запису рівнянь хімічної кінетики будемо вважати, що внаслідок реакції синтезу  $A+B \rightarrow AB$ , новоутворений комплекс АВ зразу ж десорбує та покидає поверхню. Формально

це означає нехтування флуктуаціями одночастинкової функції розподілу молекули АВ. Відтак, беручи діагональні елементи рівняння (2.59) і сумуючи за усіма квантовими числами (номер АЦ, стан та спін) запишемо рівняння хімічної кінетики для частинок сорту А та В:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta n_A \rangle^t &= \left( \hat{\Sigma}_{n_A n_A}(t) - \phi_{n_A n_A}(t) \right) \langle \delta n_A \rangle^t \\ &+ \left( \hat{\Sigma}_{n_A n_B}(t) - \phi_{n_A n_B}(t) \right) \langle \delta n_B \rangle^t - K_{AAA}(t) \langle \delta n_A \rangle^t \langle \delta n_A \rangle^t - \\ &K_{AAB}(t) \langle \delta n_A \rangle^t \langle \delta n_B \rangle^t - K_{ABA}(t) \langle \delta n_B \rangle^t \langle \delta n_A \rangle^t - K_{BBB}(t) \langle \delta n_B \rangle^t \langle \delta n_B \rangle^t, \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta n_B \rangle^t &= \left( \hat{\Sigma}_{n_B n_A}(t) - \phi_{n_B n_A}(t) \right) \langle \delta n_A \rangle^t \\ &+ \left( \hat{\Sigma}_{n_B n_B}(t) - \phi_{n_B n_B}(t) \right) \langle \delta n_B \rangle^t - K_{BAA}(t) \langle \delta n_A \rangle^t \langle \delta n_A \rangle^t - \\ &K_{BAB}(t) \langle \delta n_A \rangle^t \langle \delta n_B \rangle^t - K_{BBA}(t) \langle \delta n_B \rangle^t \langle \delta n_A \rangle^t - K_{BBB}(t) \langle \delta n_B \rangle^t \langle \delta n_B \rangle^t, \end{aligned} \quad (2.63)$$

де  $K_{AAA}$ ,  $K_{ABA}$ ,  $K_{BAB}$ ,  $K_{BBA}$  відіграють роль “констант реакції” між адсорбованими атомами А і В,  $\phi_{n_A n_A}$ ,  $\phi_{n_B n_B}$  пов'язані з коефіцієнтами дифузії адсорбованих атомів А та В, а  $\phi_{n_A n_B}$ ,  $\phi_{n_B n_A}$  - з коефіцієнтами взаємної дифузії. Для детального аналізу усіх функцій, які входять в рівняння хімічної кінетики (2.63)-(2.62) необхідно провести конкретні розрахунки як для  $\Omega$ -функцій, так і для ядер переносу у визначеному наближенні.

### 3. Висновки

Використавши ефективну модель Хабарда та метод нерівноважно-го статистичного оператора Зубарева одержано систему рівнянь переносу для опису реакційно-дифузійних процесів для адсорбованих атомів на поверхні металу, справедливу як для сильно, так і слабонерівноважних процесів. Показано, що у такій моделі в дисипативні ядра переносу дають вклади потоків пов'язаних із взаємодією адсорбату із фонами субстрату, та взаємодіями, які приводять до хімічних реакцій. У випадку слабонерівноважних процесів система рівнянь переносу для нерівноважних одночастинкової та парної кореляційної ( незвідної) функції функції розподілу адсорбованих атомів виявилась нелінійною - третього порядку за флуктуаціями. У наближенні парних флуктуацій одержано рівняння переносу реакційно-дифузійних процесів типу рівнянь хімічної кінетики з

"константами" реакцій, які зв'язані з узагальненими ядрами переносу (функціями пам'яті).

## А. Додаток

Частотні  $\Omega$ -матриці та функції пам'яті, які входять в рівняння переносу (2.50)-(2.51) можна представити в матричній формі наступним чином:

$$\Omega_{ff}^{(1)} = \Omega_{ff} + \overline{\Omega_{f\bar{G}}^2} \langle f \rangle_0 - \Omega_{f\bar{G}} \chi_{Gf}, \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_{ff}^{(1)}(t, t') = \phi_{ff}(t, t') + \overline{\phi_{f\bar{G}(t,t')}^2} \langle f \rangle_0 - \phi_{f\bar{G}}(t, t') \chi_{Gf}, \quad (\text{A.2})$$

$$\Omega_{Gf}^{(2)} = \Omega_{Gf}^{(1)} - \overline{\Omega_{ff}^{(1)} \langle f \rangle_0} + \chi_{Gf} \Omega_{ff}^{(1)}, \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_{Gf}^{(2)}(t, t') = \phi_{Gf}^{(1)}(t, t') - \overline{\phi_{ff}^{(1)}(t, t') \langle f \rangle_0} + \chi_{Gf} \phi_{ff}^{(1)}(t, t'), \quad (\text{A.4})$$

при чому

$$\Omega_{\bar{G}f}^{(1)} = \Omega_{\bar{G}f} + \overline{\Omega_{\bar{G}\bar{G}}^2} \langle f \rangle_0 - \Omega_{\bar{G}\bar{G}} \chi_{Gf}, \quad (\text{A.5})$$

$$\phi_{\bar{G}f}^{(1)}(t, t') = \phi_{\bar{G}f}(t, t') + \overline{\phi_{\bar{G}\bar{G}}(t, t')^2} \langle f \rangle_0 - \phi_{\bar{G}\bar{G}}(t, t') \chi_{Gf}, \quad (\text{A.6})$$

$$\Omega_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)} = \Omega_{\bar{G}\bar{G}} - \overline{\Omega_{ff}^{(1)} \mathcal{I}} - \overline{\Omega_{f\bar{G}} \langle f \rangle_0}^{-13} + \chi_{Gf} \Omega_{f\bar{G}}, \quad (\text{A.7})$$

$$\phi_{\bar{G}\bar{G}}^{(1)}(t, t') = \phi_{\bar{G}\bar{G}}(t, t') - \overline{\phi_{ff}^{(1)}(t, t') \mathcal{I}}^{-13} - \overline{\phi_{f\bar{G}}(t, t') \langle f \rangle_0}^{-13} + \chi_{Gf} \phi_{f\bar{G}}(t, t'), \quad (\text{A.8})$$

$$\Omega_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)} = \Omega_{\bar{G}\bar{G}} - \overline{\Omega_{f\bar{G}} \langle f \rangle_0}^{-13} + \chi_{Gf} \Omega_{f\bar{G}}, \quad (\text{A.9})$$

$$\phi_{\bar{G}\bar{G}}^{(2)}(t, t') = \phi_{\bar{G}\bar{G}}(t, t') - \overline{\phi_{f\bar{G}}(t, t') \langle f \rangle_0}^{-13} + \chi_{Gf} \phi_{f\bar{G}}(t, t'). \quad (\text{A.10})$$

Як бачимо, усі вони є перенормованими статичними функціями (2.31)- (2.34) та ядрами переносу (2.37)-(2.40), які повинні розраховуватись в тому чи іншому наближенні.

## Література

1. Naumovets A.G., Zhenyn Zhang. Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group and settle in virgin areas? // *Sufr. Science*, 2002, vol.500 №, p.414-436.
2. Tsong T.T. Mechanisms of surface diffusion.// *Prog. Sufr. Scien.*, 2001, vol.67, p.235-248.
3. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces.//*Rep. Prog. Phys.*, 1990,vol.53, p.917-1002.

4. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. Москва, "Мир", 1990, 606 с.
5. Ziff R.M., Gulari E and Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface reaction model.//*Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol 56, №24, p.2553-2556.
6. Zhdanov V.P. Surface restructuring kinetic oscillations and chaos in heterogeneous catalytic reactions.//*Phys. Rev. E*, 1999, vol.59, №6, p.6292-6305.
7. Kuzovkov V.N., Kortluke O. and von Niessen W. Kinetic oscillations in the catalytic CO-oxidations on Pt single crystal surfaces: theory and simulation.//*J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 108, №13, p.5571-5580.
8. Chavez F., Vicente L. and Perera A. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) with absorbed impurities.//*J. Chem. Phys.*, 2000, vol.113, №22, p.10353-10360.
9. Kostrobii P.P., Markovych B.M., Rudavskii Yu.K, Tokarchuk M.V. Statistical theory of diffusion-reaction processes in the system "metal-adsorbate-gas".//*Cond. Matt. Phys*, 2001, vol.4, p.407-430.
10. D.N. Zubarev, V.G. Morozov, G. Röpke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, vol.1, Akademie Verlag, Berlin, 1997.
11. Reilly P.D., Harris R.A. and Whaley K.B. Multiple-band theory of dynamics for interacting adsorbates coupled to phonons. I. Variationally optimized Hamiltonian // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol.95, №11, p.8599-8615.
12. Reilly P.D., Harris R.A. and Whaley K.B. Multiple-band theory of dynamics for interacting adsorbates coupled to phonons. II. Single adsorbate dynamics. // *J. Chem. Phys.*, 1992, vol.97, №9, p.6976-6990.

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  
Юрій Кирилович Рудавський  
Василь Васильович Ігнатюк  
Михайло Васильович Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ НА  
ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ХАВБАРДА

Роботу отримано 12 грудня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної  
теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені