

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

МАРКОВИЧ Богдан Михайлович



УДК 536.75; 538.93; 538.94

**КВАНТОВО-СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС РІВНОВАЖНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТА ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У
ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ**

01.04.02 – теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка».

Науковий консультант — доктор фізико-математичних наук, професор **Костробій Петро Петрович**, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), завідувач кафедри прикладної математики

Офіційні опоненти — академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Слюсаренко Юрій Вікторович**, Інститут теоретичної фізики ім. О. І. Ахієзера ННЦ ХФТІ (м. Харків), начальник відділу статистичної фізики і квантової теорії поля

доктор фізико-математичних наук, професор **Репецький Станіслав Петрович**, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (м. Київ), старший науковий співробітник Інституту високих технологій

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Держко Олег Володимирович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України (м. Львів), завідувач відділу квантової статистики

Захист відбудеться «4» вересня 2019 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026, м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано «23» липня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
доктор фіз.-мат. наук



А. М. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасної техніки та технологій ставить завдання отримати матеріали з передбаченням їх властивостей, побудови пристроїв, суттєвими рисами яких є сильна просторова неоднорідність та макроскопічний прояв квантових ефектів. Незважаючи на значні досягнення фізики конденсованого стану речовини, фактично на початковому етапі свого розвитку залишається мікроскопічна теорія неоднорідних систем. Причиною цього є надзвичайна складність теоретичного дослідження рівноважних та нерівноважних властивостей просторово обмежених металів внаслідок відсутності трансляційної інваріантності. Ця обставина суттєво ускладнює послідовне врахування багаточастинкових ефектів в електронній підсистемі. Найбільші успіхи у дослідженні електронних властивостей просторово обмежених металів досягнуті в межах теорії функціоналу густини (DFT)¹⁾. Однак дослідження властивостей просторово обмежених металів з врахуванням дискретності іонної підсистеми є проблематичним у цій теорії, оскільки не існує однозначної методики побудови необхідних функціоналів енергії.

Бурхливий розвиток нанотехнологій за участю процесів осадження металів на різних підкладах потребує теоретичного аналізу та розуміння електронних ефектів у нанокластерних та наноплівкових структурах. Якщо розмір наноструктури співмірний із відповідною довжиною хвилі Фермі електронів у ній, то різні фізичні властивості можуть сильно залежати від розміру цієї наноструктури. Таке явище називається «квантово-розмірний ефект»²⁾ і є характерним для багатьох фізичних характеристик металевих наноплівочок, наприклад, термодинамічної стійкості, електричного опору, роботи виходу, поверхневої енергії і т.д. Внаслідок суттєвих відмінностей властивостей металевої наноструктури від об'ємних властивостей макроскопічного зразка цього ж матеріалу, їх дослідження становлять значний теоретичний та експериментальний інтерес.

Актуальними також залишаються дослідження нерівноважних процесів електронної підсистеми просторово обмежених металів, які є важливими у каталітичних процесах, для формування наноструктур у нанотехнологіях. Для опису нерівноважних процесів (дифузії, адсорбції, десорбції) у просторово неоднорідних електрон-атомних систем існують та розвиваються різні теоретичні підходи, зокрема широко використовується часовозалежна теорія функціоналу густини (TDDFT)³⁾, яка за роки свого розвитку продемонструвала значні досягнення та

¹⁾Dreizler R. M., Gross E. K. U. *Density functional theory*. Springer, 1996;
Lundqvist S., March N. H. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Springer US, 1983;
Lang N. D., Kohn W. *Phys. Rev. B*. **1**, 4555 (1970).

²⁾de Heer W. A. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993); Brack M. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).

³⁾Runge E., Gross E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984);
Vignale G., Kohn W. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2037 (1996);
Ullrich C. A., Gossmann U. J., Gross E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 872 (1995);
Onida G., Reining L., Rubio A. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002);
Tokatly I. V., Pankratov O. *Phys. Rev. B*. **67**, 201103 (2003);
Schirmer J., Dreuw A. *Phys. Rev. A*. **75**, 022513 (2007);
Marques M. A. L., Gross E. K. U. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).

продовжує розширювати свої межі застосувань⁴⁾. Важливо зазначити, що TDDFT у своїй основі має таку ж ідею та подібну стратегію досліджень, як і DFT¹⁾, внаслідок цього обидві теорії мають спільні проблеми⁵⁾. Проблеми формулювання часовозалежної теорії функціоналу густини розглянуто у праці⁶⁾, радикального формулювання — у праці⁷⁾, переформулювання TDDFT критично проаналізовано у праці⁵⁾. Ймовірно вирішення цих проблем може полягати у побудові послідовної теорії нерівноважних процесів.

За допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева⁸⁾ у працях⁹⁾ розвинуто квантово-статистичну теорію опису нерівноважних процесів у системах «метал–адсорбат–газ». Зокрема, самоузгоджений опис атомної та електронної підсистем при дослідженні нерівноважних процесів подано у праці¹⁰⁾, причому проведено кінетичний опис електронних процесів. У процесах адсорбції, десорбції, поверхневої дифузії поверхня металу зазнає реконструкції зі зміною нерівноважних властивостей як електронної, так і іонної підсистем. При цьому змінюються електродифузійні, в'язко-теплові та електромагнітні властивості електронної підсистеми у полі іонів напівобмеженого металу. З цієї точки зору побудова послідовної квантово-статистичної теорії просторово обмеженого металу з урахуванням нелокальної електрон–іонної взаємодії та екстенсивної статистичної механіки нерівноважних процесів є актуальними на теперішній час.

Опису кінетики хімічних реакцій у каталітичних процесах, дослідженням дифузійних, хемосорбційних процесів для індукованих магнітних диполів, адсорбованих іонів на поверхнях перехідних d та f -металів приділяється значна увага¹¹⁾ у зв'язку з їх практичною важливістю. Основні моделі опису кінетики хімічних реакцій, зокрема оксидації CO¹²⁾, не враховують квантової природи поверхневих явищ, зокрема те, що поверхня каталізаторів у таких реакціях є магнітоактивною (зумовлена електронною структурою поверхні). Взаємодія молекул CO та атомів кисню з поверхнею перехідного металу має магнітно-дипольну природу¹³⁾, що може зумовлювати процеси кластерного покриття CO та O поверхні каталізатора під час проходження реакції оксидації CO.

Тоді як методи опису дифузійних процесів у конденсованих системах у межах статистики Гіббса на даний час добре розроблені, то опис суб- та супер-

⁴⁾Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. *J. Chem. Phys.* **123**, 062206 (2005).

⁵⁾Schirmer J., Dreuw A. *Phys. Rev. A.* **75**, 022513 (2007).

⁶⁾Runge E., Gross E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).

⁷⁾Marques M. A. L., Gross E. K. U. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).

⁸⁾Зубарев Д. Н. *Итоги науки и техн. Сер. Соврем. пробл. мат.* **15**, 131 (1980).

⁹⁾Kostrobiei P. P., Markovych B. M., Rudavskii Yu. K., Tokarchuk M. V. *Condens. Matter Phys.* **4**, 407 (2001);

Kostrobiei P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. *Ukr. J. Phys.* **52**, 1096 (2007); Костробій П. П. та ін. *Реакційно-дифузійні процеси в системах «метал–газ»*. НУ ЛПІ, 2009.

¹⁰⁾Kostrobiei P. P., Markovych B. M., Rudavskii Yu. K., Tokarchuk M. V. *Condens. Matter Phys.* **4**, 407 (2001).

¹¹⁾March N. H. *Chemical Bonds Outside Metal Surfaces*. Plenum Press, 1986;

Kato H. S. et al. *Surf. Sci.* **513**, 239 (2002); Etz C. et al. *Phys. Rev. B.* **77**, 184425 (2008).

¹²⁾Cisternas J. et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 3312 (2003); Arnoldus H. F. *Surf. Sci.* **601**, 450 (2007).

¹³⁾Kato H. S., Okuyama H., Yoshinobu J., Kawai M. *Surf. Sci.* **513**, 239 (2002).

дифузійних процесів у різних середовищах виходить за межі статистики Гіббса і розглядається в узагальнених статистиках Тсалліса¹⁴⁾, Рені¹⁵⁾, Шарма–Мітал¹⁶⁾, суперстатистиці¹⁷⁾ та ін., які також інтенсивно застосовуються для дослідження самоорганізаційних і фрактальних структур, субдифузії, турбулентності, хімічних реакцій, а також різних економічних, соціальних і біологічних систем. Ентропію Тсалліса широко використовують у різних застосуваннях неекстенсивної статистичної механіки¹⁸⁾. Усе частіше використовують ентропія Рені, яка залежить від параметра q ($0 < q \leq 1$) та у разі $q = 1$ співпадає з ентропією Гіббса–Шеннона¹⁹⁾, зокрема, у праці²⁰⁾ встановлено зв'язок між параметром q та теплоємністю системи. У праці²¹⁾ застосовано метод нерівноважного статистичного оператора та ентропію Рені для опису дуже далеких від рівноваги систем.

Тому є важливою побудова статистичного опису дифузійних процесів у статистиці Рені, для якої характерні степеневі закони для розподілів у часі, послідовне виведення рівнянь переносу у дробових похідних для статистичного опису процесів переносу в різних системах, зокрема з фрактальною структурою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка». Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт у межах бюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Математичне моделювання каталітичних процесів на металічних наноструктурах» (2004–2006 рр., номер державної реєстрації 0104U002309), «Кінетика нанопроцесів в системах газ–метал: математичні та чисельні дослідження» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0107U000825), «Дослідження математичних моделей конкретних типів систем» (2007–2012 рр., номер державної реєстрації 0107U009516), «Моделі квантово–статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах» (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U001091), «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії» (2013–2015 рр., номер державної реєстрації 0113U003189), «Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики» (2013–2017 рр., номер державної реєстрації 0113U005296).

¹⁴⁾Tsallis C. *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988); Tsallis C. *Braz. J. Phys.* **29**, 1 (1999).

¹⁵⁾Rényi A. *Probability theory*. North-Holland, 1970;

Beck C., Schlogl F. *Thermodynamics of Chaotic Systems*. Cambridge, 1993;

Климонтів Ю. Л. *Стат. теор. открытых систем*. ТОО «Янус», 1995;

Башкиров А. Г. *ТМФ*. **149**, 299 (2006);

Markiv B. B., Tokarchuk R. M., Kostrobij P. P., Tokarchuk M. V. *Physica A*. **390**, 785 (2011).

¹⁶⁾Sharma B. D., Mittal D. P. *J. Math. Sci.* **1**, 28 (1975);

Akturk E., Bageci G. B., Sever R. arXiv:cond-mat/0703277v1 (2007).

¹⁷⁾Beck C. *Cont. Mech. Thermod.* **16**, 293 (2004);

Beck C. *Superstatistics: Theoretical Concepts and Physical Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2008;

Sob'yanin D. N. *Phys. Rev. E*. **84**, 051128 (2011).

¹⁸⁾Abe S., Okamoto Y. *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*. Springer-Verlag, 2001; Tsallis C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics. Approaching a complex world*. Springer-Verlag, 2009.

¹⁹⁾Anghel D. V., Parvan A. S. *J. Phys. A*. **51**, 445002 (2018).

²⁰⁾Башкиров А. Г., Суханов А. Д. *ЖЭТФ*. **122**, 513 (2002).

²¹⁾Vasconcellos A. R. et al. *Int. J. Mod. Phys. B*. **20**, 4821 (2006).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розроблення квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик просторово обмежених неперехідних металів та реакційно-дифузійних процесів у них. Для досягнення цієї мети у роботі було передбачено низку завдань, серед яких:

- розрахувати термодинамічні та структурні характеристики напівобмеженого металу в межах моделі «желе» та з врахуванням дискретності іонної підсистеми;
- дослідити хімічний потенціал електронів, ефективний потенціал міжелектронної взаємодії та роботу виходу для тонкої металевої плівки в межах моделі «желе»;
- отримати узагальнені рівняння опису електродифузійних та в'язко-еластичних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу з урахуванням динамічного екранування;
- побудувати узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–проторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металів атомів;
- отримати узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок у статистиці Рені з часовою та просторовою нелокальністю.

Об'єктом дослідження є система «метал–адсорбат–газ», електронна підсистема просторово обмеженого металу, мультишарові наноструктури. *Предмет дослідження:* термодинамічні рівноважні та нерівноважні характеристики електронної підсистеми напівобмеженого металу та системи «метал–адсорбат–газ», реакційно-дифузійні процеси на поверхні металу, субдифузійний імпеданс мультишарових наноструктур. Для досягнення зазначеної мети використано: методи рівноважної квантової статистичної фізики, метод функціонального інтегрування, метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева та числові методи.

Наукова новизна отриманих результатів. За результатами дисертаційної роботи вперше:

- 1) використавши базисний підхід та модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано новий вираз для термодинамічного потенціалу та s -частинкової функції розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми;
- 2) знайдено новий вираз для термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу у межах моделі «желе», на основі якого розраховано внутрішню та поверхневу енергію, яка є додатною для усіх значень радіуса Вігнера–Зейтца (r_s);
- 3) з коректним врахуванням умови електронейтральності розраховано ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії, хімічний потенціал та роботу виходу для тонкої металевої плівки, яка розглядається у межах моделі «желе» та знаходиться у вакуумі або на діелектричному підкладі, та досліджено вплив на них товщини плівки;

- 4) розвинуто статистичну теорію електродифузійних та в'язко-еластичних електронних процесів напівобмеженого металу з врахуванням дискретності іонної підсистеми металу, отримано узагальнені рівняння опису цих процесів з урахуванням динамічного екранування через розрахунок квазірівноважного функціоналу $Mac\epsilon$ -Планка;
- 5) отримано систему рівнянь типу Кеттано для опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з урахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами;
- 6) побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів у межах механізму Ленгмюра-Гіншелвуда на поверхні металевого каталізатора, яка дає можливість врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платинового каталізатора;
- 7) удосконалено методику розрахунку перерізу розсіяння іонізованих атомів на вістрі польового іонізаційного детектора, що полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису іонізації атома, за допомогою якого розраховано значення перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними;
- 8) отримано нові узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок у статистиці Рені, у разі дифузійних процесів отримано узагальнені (немарковські) рівняння дифузії у дробових похідних, зокрема, узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла-Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю;
- 9) на основі узагальненого рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю проведено розрахунки субдифузійного імпедансу для мультишарової системи GaSe з інкапсульованим β -циклодекстрином (β -CD), які якісно узгоджуються з експериментальними даними.

Практичне значення одержаних результатів. Розвинутий у дисертаційній роботі підхід до розрахунку термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу дозволяє ставити та розв'язувати задачі розрахунку термодинамічних характеристик багатоелектронних металевих систем довільної геометрії з урахуванням ефектів самоузгодження, обміну та кореляцій, діелектричного екранування в неоднорідному електронному газі, дискретності іонної підсистеми у довільних порядках за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії. Серед можливих об'єктів його подальшого застосування є: малі металеві частинки, металеві кластери та пори в металах. Удосконалена методика розрахунку перерізу іонізованих атомів забезпечила добре узгодження з експериментальними даними для гелію та може бути використана для побудови детекторів інертних газів. Отримані узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів-проторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металу атомів, можуть бути застосовані для моделювання та пояснення каталітичних процесів, зокрема, окисдації CO. У та-

кий спосіб запропоновано квантово-статистичну модель процесів окисації CO, яка є більш реалістичною за існуючі моделі. Отримані узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано для фрактальних систем можуть бути застосовані для опису та моделювання дифузійних, електро-дифузійних процесів у пористих мембранних, електродних системах з фрактальною структурою. Розрахунки субдифузійного імпедансу на основі рівняння дифузії типу Кеттано у дробових похідних отримали практичне застосування у поясненні експериментальних даних з імпедансної спектроскопії для мультишарових наноструктур, зокрема для системи GaSe з інкапсульованим β -CD, які експериментально отримані в Національному університеті «Львівська політехніка». Запропонована модель дає можливість проаналізувати та пояснити нелінійну природу явищ переносу заряду у мультишарових наноструктурах з фрактальною структурою на основі частотної залежності дійсної та уявної частин її узагальненого опору. Теоретичні та практичні результати дослідження використовуються у навчальному процесі (лекційні курси: «Стохастичні моделі систем», «Математичне моделювання в нанотехнологіях», «Випадкові процеси»), а також студентами кафедри прикладної математики під час виконання курсових, кваліфікаційних бакалаврських та магістерських робіт у Національному університеті «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача. Усі викладені в дисертації оригінальні результати отримано автором самостійно або за його безпосередньої участі. Автору дисертації належить постановка задачі, розрахунки у частині III монографії [1], розділах 2 та 5 монографії [2, 3], у статтях [5–12, 15–21, 23–27, 29], а також інтерпретація розрахунків. У розділі 8 монографії [4], статтях [13, 14, 22, 28, 30, 31] автору дисертації належить постановка задачі, участь у проведенні та інтерпретації розрахунків.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на 22 міжнародних і державних наукових та науково-технічних конференціях, наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» та наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини Інституту фізики конденсованих систем НАН України, зокрема: Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM'2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine; Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications (Lviv, 23–25 June 2009); Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov (Kyiv, September 15–18, 2009); Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics” (Kyiv, December 22–24, 2010); The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine); 28th European Conference on Surface Science (Wroclaw, Poland; 28 August – 2 September, 2011); 5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures (Ladec Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011); The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends

and Applications (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine); VIII International Conference POROUS MATERIALS: Theory and Experiment (INTERPOR' 12) (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine); XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV) (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine); V Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013); X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, Kyiv, Ukraine); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 22–24 вересня 2015, 17–18 вересня 2018); Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016); Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017); International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM-5'2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018).

Публікації. Матеріали дисертації представлено в одній монографії [1], трьох розділах [2–4] двох монографій, 27 статтях [5–31], з яких 22 статті відповідають вимогам до опублікування результатів дисертації [5–26], 17 у наукових фахових виданнях України [5–18, 29–31], 13 у наукових періодичних виданнях інших держав [6, 8, 9, 12, 19–27], матеріалах і тезах конференцій [32–53]. Зазначений перелік публікацій включає 17 публікацій, які індексовані у Scopus [6, 8, 9, 12, 17–27, 31, 32].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, шести розділів з викладом результатів оригінальних досліджень, висновків, списку цитованих джерел і додатків. Роботу викладено на 273 сторінках (разом із переліком джерел і додатками — на 344 сторінках). Загальна кількість додатків — 6, рисунків — 56, таблиць — 1, список використаних джерел містить 450 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність теми досліджень, сформульовано мету роботи, визначено її наукову новизну та практичне значення.

У **першому розділі** оглянуто основні підходи до квантово-статистичного опису напівобмеженого металу та статистичного опису дифузійних процесів. Зокрема, детально розглянуто модель напівобмеженого «желе», метод функціонального інтегрування та врахування поправки на локальне поле для цієї моделі, метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені.

Модель напівобмеженого «желе» — це система N електронів в об'ємі $V = SL$ у полі обмеженого площиною поділу $Z = 0$ додатного заряду з розподілом $\varrho_+(\mathbf{R}) \equiv \varrho_+(\mathbf{R}_{||}, Z) = \varrho_0 \theta(-Z)$, де $\theta(x)$ — функція Хевісайда, $\mathbf{R}_{||} = (X, Y)$, $X, Y \in [-\sqrt{S}/2, +\sqrt{S}/2]$, $S \rightarrow \infty$, $Z \in [-L/2, +L/2]$, $L \rightarrow \infty$, причому справджується умова електронейтральності. Така проста модель задовільно описує прості напівобмежені метали. Гамільтоніан цієї моделі має вигляд:

$$H_{\text{jell}} = H_{\text{jell}}^{\text{unif}} + \sum_{j=1}^N V_{\text{surf}}(r_j) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{R}_1 \int_V d\mathbf{R}_2 \frac{\varrho_+(\mathbf{R}_1)\varrho_+(\mathbf{R}_2) - (eN/V)^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|},$$

де $H_{\text{jell}}^{\text{unif}}$ — гамільтоніан однорідного «желе», $V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_j) = \int_V d\mathbf{R} \frac{e(eN/V - \rho_+(\mathbf{R}))}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}|}$ — поверхневий потенціал, у полі якого знаходиться електрон з радіус-вектором \mathbf{r}_j . Цей потенціал формується відхиленням розподілу додатного заряду від однорідного. Внаслідок симетрії задачі поверхневий потенціал $V_{\text{surf}}(\mathbf{r})$ є функцією лише нормальної до площини поділу координати електрона, тобто $V_{\text{surf}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{surf}}(z)$; рух електронів у паралельній площині до поверхні поділу є вільним.

Використання моделі напівобмеженого «желе» без врахування кулонівської взаємодії між електронами як базисної та методу функціонального інтегрування дозволяє подати термодинамічний потенціал моделі напівобмеженого «желе» у такому вигляді²²⁾:

$$\Omega_{\text{jell}} = \Omega_0 - \frac{1}{2S} \langle N \rangle_0 \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) + \Omega_{\text{int}}, \quad (1)$$

де $\Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha} \ln [1 + e^{\beta(\mu - E_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}))}]$ — термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи, який залежить від хімічного потенціалу μ взаємодіючих електронів, β — обернена термодинамічна температура, $E_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel})$ — енергія електрона в стані $(\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$, α — деяке квантове число, яке визначається поверхневим потенціалом, \mathbf{k}_{\parallel} — хвильовий вектор електрона у площині поділу, $\langle N \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha} \frac{1}{1 + e^{\beta(E_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}) - \mu)}}$, $\nu(\mathbf{q}, 0) = 2\pi e^2/q$, $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$, $q_{x,y} = \frac{2\pi}{\sqrt{S}} m_{x,y}$, $m_{x,y} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$,

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{\beta} \ln \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left(\frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \int (d\omega) J_G(\omega), \quad (2)$$

$(d\omega)$ — елемент фазового простору, ν — бозівські частоти,

$$J_G(\omega) = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{\nu} \left(\frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \right)^{-1} \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \right], \quad (3)$$

$g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$ — фур'є-образ ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії,

$$\left(\frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \right)^{-1} = \left(\frac{\beta}{SL} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \right)^{-1} \delta_{k_1 + k_2, 0} - D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu),$$

$\nu_k(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/(q^2 + k^2)$ — тривимірний фур'є-образ кулонівської взаємодії. Функція $D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$ визначається таким матричним співвідношенням:

$$\mathbf{D} = \overline{\mathfrak{M}} (\mathbf{I} + \mathbf{V} \overline{\mathfrak{M}})^{-1} = \overline{\mathfrak{M}} - \overline{\mathfrak{M}} \mathbf{V} \mathbf{D},$$

де \mathbf{I} — одинична матриця, $\mathbf{V} = \left\| \frac{\beta}{SL} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \delta_{k_1 + k_2, 0} \right\|$, $\mathbf{D} = \left\| D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) \right\|$, $\overline{\mathfrak{M}} = \left\| \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) \right\|$, $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu)$ — двочастинкова кореляційна функція «густина–густина», усереднення в якій виконується із гамільтоніаном усієї системи H_{jell} . Результат обчислення гауссівського функціонального інтеграла (2):

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \ln \frac{\det g(\mathbf{q}, \nu)}{\prod_k \frac{1}{L} \nu_k(\mathbf{q})}, \quad (4)$$

де $g(\mathbf{q}, \nu) = \left\| g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \right\|$. З виразу (4) видно, що необхідно розрахувати визначник матриці, розмір якої є безмежним, а це є складною проблемою, яка вирішена у наступному розділі.

У праці²²⁾ викладено загальну схему врахування три- та чотиричастинкових кореляційних функцій базової неоднорідної фермі-системи, проте практична її

²²⁾Kostrobyj P. P., Markovych B. M. *Condens. Matter Phys.* **6**, 347 (2003).

реалізація є надзвичайно складною. Для того, щоб обійти ці труднощі у праці²³⁾ запропоновано простий підхід для врахування поправки на локальне поле. Цей підхід використовує відомі для неї результати з теорії однорідної електронної рідини, проте він враховує ефекти зображення, які є принциповими для просторово обмежених електронних систем. У межах цього підходу для двочастинкової кореляційної функції $\overline{\mathfrak{M}}$ отримано таке матричне рівняння:

$$\overline{\mathfrak{M}} = \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 \mathbf{V} (\mathbf{I} - \mathfrak{G}) \overline{\mathfrak{M}}, \quad (5)$$

де \mathfrak{M}^0 — матриця двочастинкової кореляційної функції «густина–густина» без врахування кулонівської взаємодії між електронами.

Одним із важливих методів дослідження у теорії нерівноважних процесів є метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева⁸⁾, який успішно застосовувався до проблем кінетичної теорії, гідродинаміки рідин, газів, плазми, фізики твердого тіла, фізичної хімії та ін. Подальші дослідження базуються на цьому методі. В його основі лежить ідея Боголюбова²⁴⁾ скороченого опису системи, яка полягає у тому, що нерівноважний макроскопічний стан системи описується набором спостережуваних величин $\langle \hat{P}_m \rangle^t$, які є середніми значеннями базисних динамічних змінних \hat{P}_m . За допомогою цих змінних здійснюється огрублений опис еволюції системи на вибраній шкалі часу. У методі нерівноважного статистичного оператора рівняння переносу для середніх значень $\langle \hat{P}_m \rangle^t$ вибраного набору динамічних змінних отримуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора (нерівноважної функції розподілу) $\varrho(x^N; t)$, де x — фазові координати частинки, як розв'язку рівняння Ліувілля з початковою умовою $\varrho(x^N; t)_{t=t_0} = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t_0)$ і який з врахуванням проектування має вигляд⁸⁾:

$$\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (1 - P_{\text{rel}}(t')) iL_N \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt', \quad (6)$$

де $\varepsilon \rightarrow +0$ після термодинамічного переходу, iL_N — оператор Ліувілля взаємодіючих частинок, $T(t, t') = \exp_+ \left\{ - \int_{t'}^t (1 - P_{\text{rel}}(t'')) iL_N dt'' \right\}$ — оператор еволюції у часі з врахуванням проектування, $P_{\text{rel}}(t)$ — проекційний оператор Кавасаки–Гантона, що визначається релевантним статистичним оператором (релевантною функцією розподілу) $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t)$, який знаходиться з умови максимуму функціоналу ентропії Рені²⁵⁾ за фіксованих параметрах скороченого опису $\int d\Gamma_N \hat{P}_n \varrho(x^N; t) = \langle \hat{P}_n \rangle^t$ і має такий вигляд:

$$\varrho_{\text{rel}}(t) = \frac{1}{Z_R} \left(1 - \frac{q-1}{q} \sum_n F_n(t) \delta \hat{P}_n \right)^{\frac{1}{q-1}}, \quad Z_R(t) = \int d\Gamma_N \left(1 - \frac{q-1}{q} \sum_n F_n(t) \delta \hat{P}_n \right)^{\frac{1}{q-1}}$$

— статистична сума релевантного статистичного оператора, $\delta \hat{P}_n = \hat{P}_n - \langle \hat{P}_n \rangle^t$, множники Лагранжа $F_n(t)$ визначаються умовами самоузгодження:

$$\langle \hat{P}_n \rangle^t = \langle \hat{P}_n \rangle_{\text{rel}}^t. \quad (7)$$

Нерівноважний статистичний оператор (нерівноважна функція розподілу) з вра-

²³⁾ Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. *Препр./ НАН України. ІФКС; ISMP-06-15U* (2006).

²⁴⁾ Боголюбов Н. Н. *Проблемы динамической теории в статистической физике*. Гостехиздат, 1946.

²⁵⁾ Markiv V. B., Tokarchuk R. M., Kostrobij P. P., Tokarchuk M. V. *Physica A*. **390**, 785 (2011).

хуванням структури $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t)$ є таким:

$$\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) + \sum_n \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') I_n(t') F_n(t') \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt', \quad (8)$$

де $I_n(t)$ — узагальнені потоки.

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (8) для параметрів скороченого опису отримуються узагальнені рівняння переносу:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{P}_m \rangle^t = \langle \dot{\hat{P}}_m \rangle_{\text{rel}}^t + \sum_n \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{mn}(t, t') F_n(t') dt', \quad (9)$$

де $\varphi_{mn}(t, t') = \int d\Gamma_N \{ \dot{\hat{P}}_m T(t, t') I_n(t') \varrho_{\text{rel}}(t') \}$ — узагальнені ядра переносу (функції пам'яті), які описують дисипативні процеси в системі та побудовані на узагальнених потоках $I_n(t)$. Рівняння переносу (9) в загальному випадку враховують ефекти пам'яті, а у наближенні $\varphi_{mn}(t, t') \approx \varphi_{mn} \delta(t - t')$ описують марковські процеси. У рівняннях переносу присутні множники Лагранжа (нерівноважні термодинамічні параметри у випадку гідродинамічного опису), які визначаються із умов самоузгоджень (7), внаслідок цього система рівнянь переносу стає замкненою. Нерівноважний статистичний оператор (8) і рівняння переносу (9) складають повний інструмент для моделювання нерівноважних процесів у далеких від рівноваги системах, коли вибрано параметри скороченого опису $\langle \hat{P}_n \rangle^t$.

У **другому розділі** за допомогою методу функціонального інтегрування, використовуючи невзаємодіючу систему як базисну, отримано загальний вираз для термодинамічного потенціалу напівобмеженого «желе», на основі якого розраховано внутрішню та поверхневу енергії. Для розрахунку термодинамічного потенціалу визначальним є ефективний потенціал міжелектронної взаємодії, поведінку якого детально досліджено у різних наближеннях. Показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал та внутрішню енергію можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функцій розподілу електронів.

У попередньому розділі показано, що для розрахунку термодинамічного потенціалу моделі напівобмеженого «желе» Ω_{jell} (1) необхідно обчислити термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи Ω_0 та визначник матриці ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії (4). Розрахунок Ω_0 не складає принципових труднощів [1], натомість розрахунок визначника матриці є доволі складною задачею, оскільки її порядок є безмежним. Для цього можна скористатися відомою тотожністю $\ln \det \mathbf{A} = \text{Sp} \ln \mathbf{A}$ з наступним розвиненням у ряд $\ln \mathbf{A}$, обчисленням сліду матричних доданків в отриманому ряді та підсумовуванням цього ряду. Для уникнення такої процедури запропоновано інший підхід, який полягає у побудові диференціального рівняння для шуканої величини Ω_{int} . Для цього замість функції $J_G(\omega)$ (3) введено у розгляд функцію $J_G(\omega, \lambda)$, яка залежить від параметра λ :

$$J_G(\omega, \lambda) = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{\nu} \left(\frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda) \right)^{-1} \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \right],$$

де $g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda)$ — фур'є-образ ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії,

який залежить від параметра λ :

$$\left(\frac{\beta}{S}g_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda)\right)^{-1} = \left(\frac{\beta}{SL}\nu_{k_1}(\mathbf{q})\right)^{-1}\delta_{k_1+k_2,0} - \lambda D_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu),$$

причому $g_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu) \equiv g_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu, 1)$, $J_G(\omega) \equiv J_G(\omega, 1)$. Тоді Ω_{int} стає функцією параметра λ , яка задовільняє диференціальне рівняння першого порядку з однорідною умовою в точці $\lambda = 0$. Шукана величина є розв'язком цієї задачі у точці $\lambda = 1$ та є такою:

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{int}} &\equiv \Omega_{\text{int}}(1) = -\frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \int_0^1 g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda) d\lambda = \\ &= -\frac{1}{2SL^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 D(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) \int_0^1 g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2, \lambda) d\lambda.\end{aligned}$$

Подальший розрахунок Ω_{int} за цією формулою необхідно проводити чисельно. З метою отримання аналітичних результатів зроблено такі наближення: (1) наближення хаотичних фаз: $D \approx \mathfrak{M}^0$; (2) нехтування залежністю ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії від бозівської частоти ν : $g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2, \lambda) \approx g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda)$. Ці наближення дозволяють записати термодинамічний потенціал моделі напівобмеженого «желе» у вигляді функціоналу від унарної $F_1^0(z)$ та бінарної $F_2^0(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1, z_2)$ функцій розподілу електронів, в яких не враховано кулонівську взаємодію між ними:

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{jell}} &= \Omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\langle N \rangle_0 S}{V} \int_{-L/2}^{+L/2} dz F_1^0(z) \int_0^1 d\lambda \left(g(\mathbf{r}_{\parallel}, z, z, \lambda) - \frac{e^2}{r_{\parallel}} \right) \Big|_{r_{\parallel}=0} + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\langle N \rangle_0^2 S}{V^2} \int_S d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 (F_2^0(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1, z_2) - F_1^0(z_1) F_1^0(z_2)) \int_0^1 d\lambda g(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1, z_2, \lambda),\end{aligned}$$

де $g(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1, z_2, \lambda)$ — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії у координатному представленні, який залежить від параметра λ .

У результаті термодинамічний потенціал можна подати так:

$$\Omega_{\text{jell}} = \Omega_{\text{bulk}} + \Omega_{\text{surf}},$$

де перший доданок — об'ємна частина термодинамічного потенціалу (пропорційна до об'єму системи SL), а другий — поверхнева (пропорційна до площі поверхні S).

На основі термодинамічного потенціалу системи розраховано хімічний потенціал і виявлено, що врахування кулонівської взаємодії призводить до зменшення хімічного потенціалу електронів, отримано вираз для внутрішньої енергії системи U_{jell} , яка у границі низьких температур є такою:

$$U_{\text{jell}} = \Omega_{\text{jell}} + \mu \langle N \rangle = U_{\text{bulk}} + U_{\text{surf}},$$

$$U_{\text{bulk}} = \Omega_{\text{bulk}} + \mu N_{\text{bulk}}, \quad U_{\text{surf}} = \Omega_{\text{surf}} + \mu N_{\text{surf}}$$

— відповідно об'ємна та поверхнева частини внутрішньої енергії. Згідно з працями²⁶⁾, у границі низьких температур відношення U_{surf}/S є вільною поверхневою енергією σ_{jell} , а величина $U_{\text{surf}} = \sigma_{\text{jell}} S$ — роботою незворотного процесу створення нової вільної поверхні S . Величина σ_{jell} описує надлишок енергії приповерхневих

²⁶⁾Kiejna A., Wojciechowski K. F. *Metal Surface Electron Physics*. Pergamon, 1996;
Paasch G., Hietschold M. *Die Oberfläche der festen Körper*. Springer-Verlag, 1983.

областей порівняно з енергією всередині тіла.

Для подальших чисельних розрахунків поверхневий потенціал змодельовано прямокутним потенціальним бар'єром, який знаходиться у точці $z = d$, має висоту W та допускає аналітичний розв'язок одновимірного стаціонарного рівняння Шредінгера. Параметр d , який є віддалю від краю додатного заряду до потенціального бар'єру визначається умовою електронейтральності та залежить від його висоти.

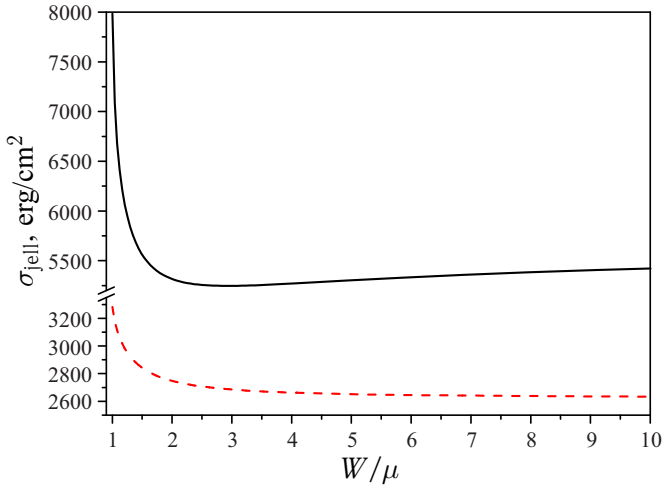


Рис. 1. Залежність поверхневої енергії від висоти потенціального бар'єру (суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова — для невзаємодіючої).

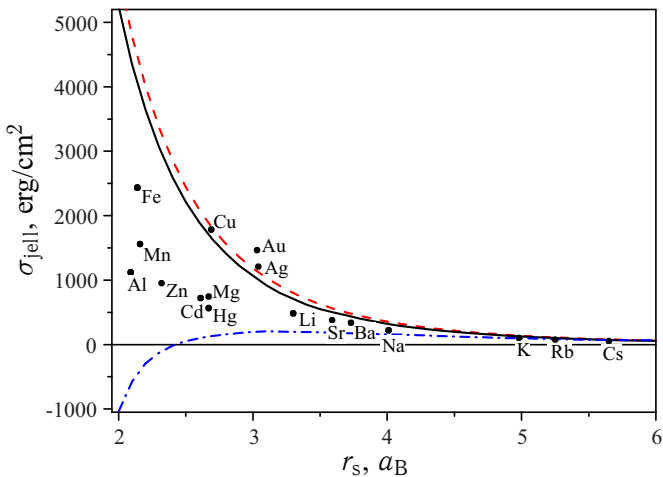


Рис. 2. Залежність поверхневої енергії від радіуса Вігнера–Зейтца (суцільна лінія — для висоти потенціального бар'єру, яку знайдено з мінімуму поверхневої енергії; штрихова — для безмежно високого потенціального бар'єру, штрихпунктирна — розрахунки Ленга та Кона; крапки — експериментальні значення поверхневої енергії деяких металів).

отримане для безмежно високого потенціального бар'єру [20]. Зі зменшенням висоти потенціального бар'єру до рівня хімічного потенціалу поверхнева енергія невзаємодіючої системи зростає, що фізично зрозуміло: середня віддаль між

Дослідження залежності унарної функції розподілу електронів від нормальної до площини поділу координати електрона і різних значень значень висоти потенціального бар'єру показало, що врахування кулонівської взаємодії призводить до збільшення періоду загасаючих осциляцій унарної функції навколо свого значення в глибині металу, яке дорівнює одиниці; збільшення висоти потенціального бар'єру призводить до швидшого загасання функції розподілу біля площини поділу.

Розраховано залежність параметра d , який є віддалю від площини поділу ($z = 0$) до потенціального бар'єру, від радіуса Вігнера–Зейтца для різних значень висоти потенціального бар'єру та виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до збільшення цієї віддалі та її нелінійної поведінки як функції r_s , тоді як в невзаємодіючій системі залежність d від r_s є лінійною.

Розрахунки залежності поверхневої енергії σ_{jell} від висоти потенціального бар'єра W для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца (див. рис. 1) показали, що зі зростанням висоти потенціального бар'єру значення поверхневої енергії прямують до значення, яке

електронами зростає, вони можуть виходити далі в область $z \geq 0$, і тому поверхнева енергія зростає. Врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до появи мінімуму. Оскільки система завжди прагне перейти у стан з мінімальною енергією, то мінімум поверхневої енергії розглянуто як самоузгоджену умову для знаходження висоти потенціального бар'єру.

Досліджено поверхневу енергію як функцію радіуса Вігнера–Зейтца для моделі прямокутного потенціального бар'єру скінченої висоти та виявлено, що вона є додатною в усій області; в області $r_s > 5a_B$ результати розрахунків поверхневої енергії для моделей скінченого та безмежного потенціальних бар'єрів добре узгоджуються з результатами Ленга та Кона (див. рис. 2). Крім того, розраховані значення поверхневої енергії досить добре, як на таку просту модель напівобмеженого металу, якою є модель напівобмеженого «желе», узгоджуються з експериментальними даними²⁷⁾ для простих металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba), які задовільно описуються моделлю «желе». Причиною цього є домінуюча роль електронної підсистеми простого металу порівняно з іонною підсистемою²⁸⁾.

Проведено розрахунки ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії для калію у границі низьких температур, моделюючи поверхневий потенціал безмежним потенціальним бар'єром та використовуючи для поправки на локальне поле $\mathcal{G}_{k_1, k_2}(\mathbf{q})$ у рівнянні (5) для двочастинкової кореляційної функції апроксимацію у формі Хаббарда з теорії однорідного електронного газу²⁹⁾: $\mathcal{G}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{q^2 + k_1^2}{q^2 + k_1^2 + \xi \mathcal{K}_F^2} \delta_{k_1, k_2}$. Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі призводить до поглиблення та віддалення потенціальної ями ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії порівняно з розрахунками без її врахування (див. рис. 3). Зокрема, у наближенні хаотичних фаз без врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі в глибині металу потенціальна яма відсутня, тоді як її врахування приводить до виникнення ями. Апроксимація Хаббарда ($\xi = 1$), як і в теорії однорідної електронної системи, спричинює найглибшу потенціальну яму, а апроксимація Гелдарта та Воско ($\xi = 2$) — проміжне значення глибини потенціальної ями.

Досліджено поведінку ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від

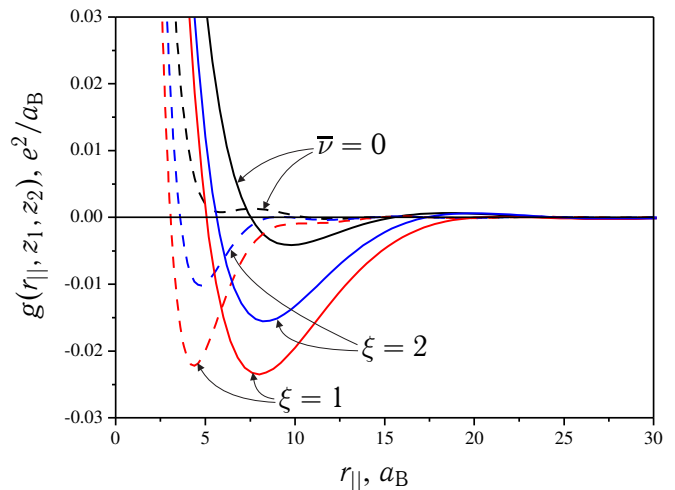


Рис. 3. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії як функція міжелектронної віддалі в площині поділу для $z_1 = z_2 = -30a_B$. Суцільні лінії — з врахуванням кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі, штрихові лінії — без врахуванням кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі.

²⁷⁾Tyson W. R., Miller W. A. *Surf. Sci.* **1**, 267 (1977).

²⁸⁾de Heer W. A. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).

²⁹⁾Mahan G. D. *Many-particle physics*. Plenum Press, 1990.

міжелектронної віддалі в площині поділу (r_{\parallel}) та нормальних до площини поділу координат електронів (z_1 та z_2). У глибині металу ефективний потенціал міжелектронної взаємодії є аксіально симетричним у площині $r_{\parallel}Oz_1$, немає впливу площини поділу, а з наближенням електрона до площини поділу ця симетрія поступово втрачається. Біля площини поділу потенціальна яма праворуч від зафіксованого електрона зникає, а залишається лише ліворуч від нього. Внаслідок такої поведінки ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до появи тріщин та інших дефектів.

У **третьому розділі** досліджено металеву плівку у межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами та коректним врахуванням умови електронейтральності [1, 24]. На основі термодинамічного потенціалу металеві плівки, моделюючи поверхневий потенціал прямокутною потенціальною ямою з безмежно високими стінками, розраховано хімічний потенціал металеві плівки із врахуванням кулонівської міжелектронної взаємодії. Виявлено, що залежність хімічного потенціалу від товщини плівки немонотонна, є чергування піків, тобто спостерігається квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу. Це є наслідком квантування енергетичних рівнів електронів, рух яких у перпендикулярному напрямку до плівки є обмеженим. Зі збільшенням товщини плівки квантово-розмірний ефект зникає, значення хімічного потенціалу наближаються до об'ємних. Врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного зменшення хімічного потенціалу, а також до посилення квантово-розмірного ефекту: піки стають вищими, а ями — глибшими, період чергування піків та ям збільшується. Виявлено, що у разі врахування міжелектронної кулонівської взаємодії віддалі між сусідніми піками хімічного потенціалу становить, як і для ідеального електронного газу, половину довжини хвилі Фермі³⁰⁾.

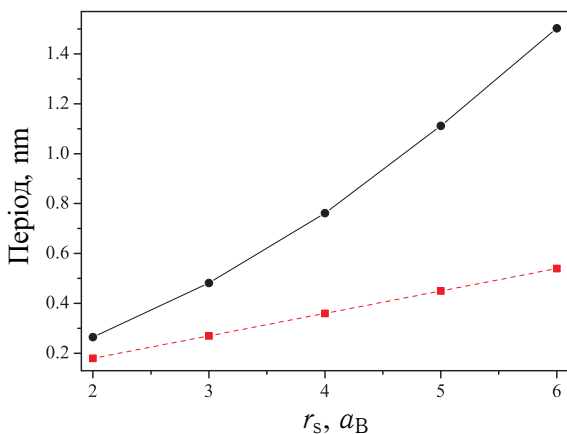


Рис. 4. Період чергування піків хімічного потенціалу як функція радіуса Вігнера-Зейтца (суцільна лінія — з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штрихова — без її врахування).

Досліджено період чергування піків хімічного потенціалу як функцію радіуса Вігнера-Зейтца (див. рис. 4). У разі невзаємодіючої системи електронів цей період зростає лінійно зі зростанням радіуса Вігнера-Зейтца. Врахування ж кулонівської взаємодії призводить до зростання середньої віддалі між електронами і період, як функція радіуса Вігнера-Зейтца, зростає швидше, ніж лінійно. Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії призводить до дуже доброго узгодження цього періода з експериментальними даними для періода коливань провідності платинової плівки³¹⁾.

³⁰⁾Schulte F. K. *Surf. Sci.* **55**, 427 (1976); Schulte F. K. *Phys. Stat. Sol. (B)* **79**, 149 (1977).

³¹⁾Fischer G., Hoffmann H. *Z. f. Phys. B.* **39**, 287 (1980); *Phys. Rev. B.* **22**, 6065 (1980).

Досліджено електронейтральну металеву плівку з товщиною l_{slab} у межах невзаємодіючої моделі «желе», яка розташована у просторі так, що правіше від неї знаходиться діелектрик, а лівіше — вакуум [27]. Поверхневий потенціал змодельовано прямокутною потенціальною ямою зі стінками різної висоти (несиметрична прямокутна потенціальна яма) та шириною l .

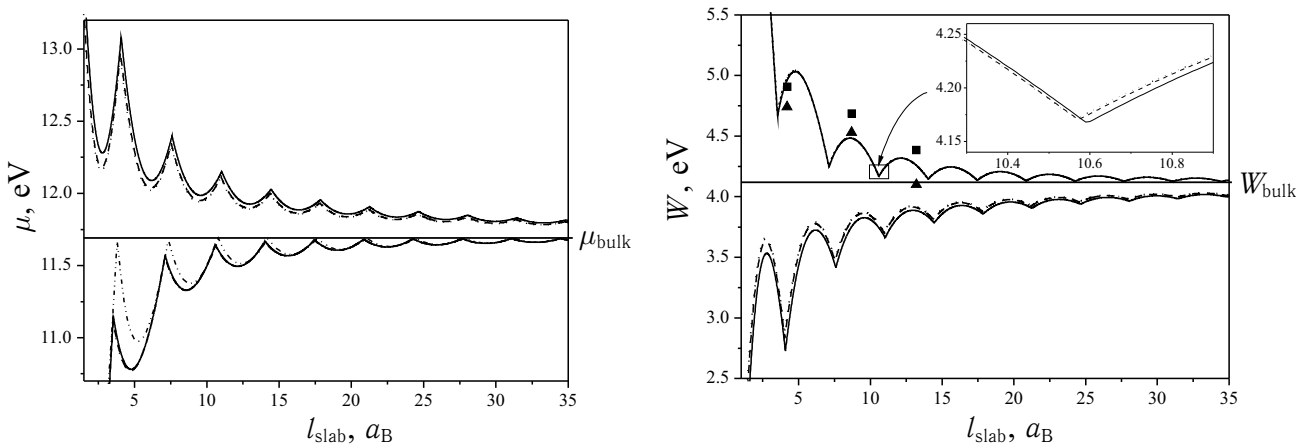


Рис. 5. Залежність хімічного потенціалу μ (ліворуч) та роботи виходу W (праворуч) від товщини алюмінієвої плівки l_{slab} . Верхні три криві ліворуч та нижні три криві праворуч — розрахунки³²⁾ з неправильним врахуванням умови електронейтральності (тобто при $l = l_{\text{slab}}$), нижні три криві ліворуч та верхні три криві праворуч — з правильним врахуванням умови електронейтральності. Суцільна лінія — плівка знаходиться у вакуумі, штрихова — плівка на SiO_2 , лінія з крапок — плівка на Al_2O_3 , штрихдвопунктирна — для безмежної прямокутної потенціальної ями. Горизонтальна пряма ліворуч — об'ємне значення хімічного потенціалу для алюмінію у моделі невзаємодіючих електронів, $\mu_{\text{bulk}} = 11.695$ eV, горизонтальна пряма праворуч — робота виходу з об'ємного зразка алюмінію, $W_{\text{bulk}} = 4.119$ eV (згідно з працею³²⁾).

З рис. 5 видно, що як хімічний потенціал, так і робота виходу, розраховані з коректним врахуванням умови електронейтральності, зі зростанням товщини плівки прямують до своїх об'ємних значень. На відміну від цього, у разі неправильного врахування умови електронейтральності, як це було зроблено у праці³²⁾ для цих самих випадків, хімічний потенціал є завищеним, а робота виходу — занижена. Це фізично зрозуміло, оскільки за такого неправильного врахування умови електронейтральності вважається, що товщина плівки дорівнює ширині потенціальної ями, в якій знаходяться електрони. Насправді ж плівка є вужчою і кількість додатного заряду є меншою, ніж кількість від'ємного, тобто плівка є від'ємно зарядженою і електронам легше покинути металеву плівку, внаслідок цього робота виходу є меншою, ніж для електронейтральної плівки.

Виявлено відносно добре узгодження розрахованої роботи виходу з результатами Шульте³⁰⁾ для товстих плівок, а для тонких плівок є суттєва відмінність: робота виходу збільшується зі зменшенням товщини плівки, що є фізично правильним. Крім того, як видно з рис. 5(праворуч), отриманий результат узгоджується з результатами праць³³⁾ та³⁴⁾ для $\text{Al}(111)$, які позначені прямокутниками та трикутниками відповідно.

³²⁾Korotun A. V. *Phys. Sol. St.* **57**, 391 (2015).

³³⁾Boettger J. C., Birkenheuer U., Rösch N., Trickey S. B. *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 675 (1994)

³⁴⁾Feibelman P. J., Hamann D. R. *Phys. Rev. B.* **29**, 6463 (1984).

У четвертому розділі, використовуючи модель напівобмеженого «желе», яка досліджена у перших двох розділах, як базисну та теорію збурень за «різнице-вим потенціалом» [1, 5, 6], послідовно розвинуто теорію збурень для просторово обмеженого металу, який може описуватися нелокальними псевдопотенціалами. Велику статистичну суму напівобмеженого металу подано у вигляді розвинення за степенями цього потенціалу. У частковому випадку локального псевдопотенціалу ця теорія збурень співпадає з результатами праці Каїма³⁵⁾.

У такому підході отримано велику статистичну суму напівобмеженого металу, іони якого мають заряд Ze та декартові координати $\mathbf{R}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$, $j = 1, \dots, N_{\text{ion}}$, де $-\infty < X_j, Y_j < +\infty$, $-\infty < Z_j \leq 0$, $Z = 0$ — рівняння поверхні (площини) поділу «метал–вакуум», $j = 1, \dots, N_{\text{ion}}$, електрони напівобмеженого металу мають координати \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N$,

$$\Xi = e^{-\beta\delta H_{\text{ii}}} \Xi_{\text{jell}} \langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}},$$

де δH_{ii} — енергія іонної підсистеми без потенціальної енергії додатного заряду моделі напівобмеженого «желе», $\Xi_{\text{jell}} = e^{-\beta\Omega_{\text{jell}}}$ — велика статистична сума моделі напівобмеженого «желе», Ω_{jell} — термодинамічний потенціал, який розраховувався у другому розділі,

$$\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}} = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \right. \\ \left. \times \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta\omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta\omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (10)$$

$S_{k_n}(\mathbf{q}_n) = \frac{1}{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{||j} - ikZ_j}$ — геометричний структурний фактор іонної підсистеми напівобмеженого металу, $\delta\omega_k^l(\mathbf{q}) = -Z\nu_k(\mathbf{q})(1 - \delta_{\mathbf{q},0}) + f_k^l(\mathbf{q})$, $\nu_k(\mathbf{q})$ та $f_k^l(\mathbf{q})$ — тривимірні фур'є-образи кулонівського потенціалу та нелокальної частини псевдопотенціалу відповідно, $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — n -частинкова кореляційна функція «густина–густина» електронів з орбітальними числами l_1, \dots, l_n , які пов'язані з s -частинковими матрицями густини електронів²⁴⁾. Отже, розрахунок великої статистичної суми зведено до розрахунку багаточастинкових матриць густини. У разі локального псевдопотенціалу необхідно розрахувати лише діагональні елементи багаточастинкових матриць густини, тобто треба знайти багаточастинкові функції розподілу електронів³⁶⁾; причому у першому порядку цей вираз співпадає з виразом, який, як правило, найчастіше використовується³⁷⁾. На відміну від цього, розвинутий підхід не містить принципових труднощів з урахуванням другого та вищих порядків.

Отримано аналітичний вираз для ефективного потенціалу парної міжіонної взаємодії [1, 5, 26] та чисельно розраховано його для калію у границі низьких температур, використовуючи модель безмежного потенціального бар'єру, псевдопотенціал Краско–Гурського³⁸⁾ та поправку на локальне поле у формі Хаббарда.

³⁵⁾Каим С. Д. *Укр. фіз. журн.* **26**, 1354 (1981).

³⁶⁾Костробій П. П., Маркович Б. М. *Журн. фіз. досл.* **7**, 298 (2003).

³⁷⁾Lang N. D., Kohn W. *Phys. Rev. B*. **1**, 4555 (1970); Fiolhais C. et al. *Prog. Surf. Sci.* **67**, 285 (2001).

³⁸⁾Гурский З. А., Краско Г. Л. *ДАН СССР*. **197**, 810 (1971).

Виявлено, що апроксимація Хаббарда, як і в теорії необмеженого металу, спричинює найглибшу потенціальну яму, а наймілкішу — апроксимація Шема, решта розглянутих поправок забезпечують проміжні значення глибини потенціальних ям. Врахування поправки на локальне поле призводить до значного поглиблення потенціальної ями, яка є у разі наближення хаотичних фаз³⁹⁾.

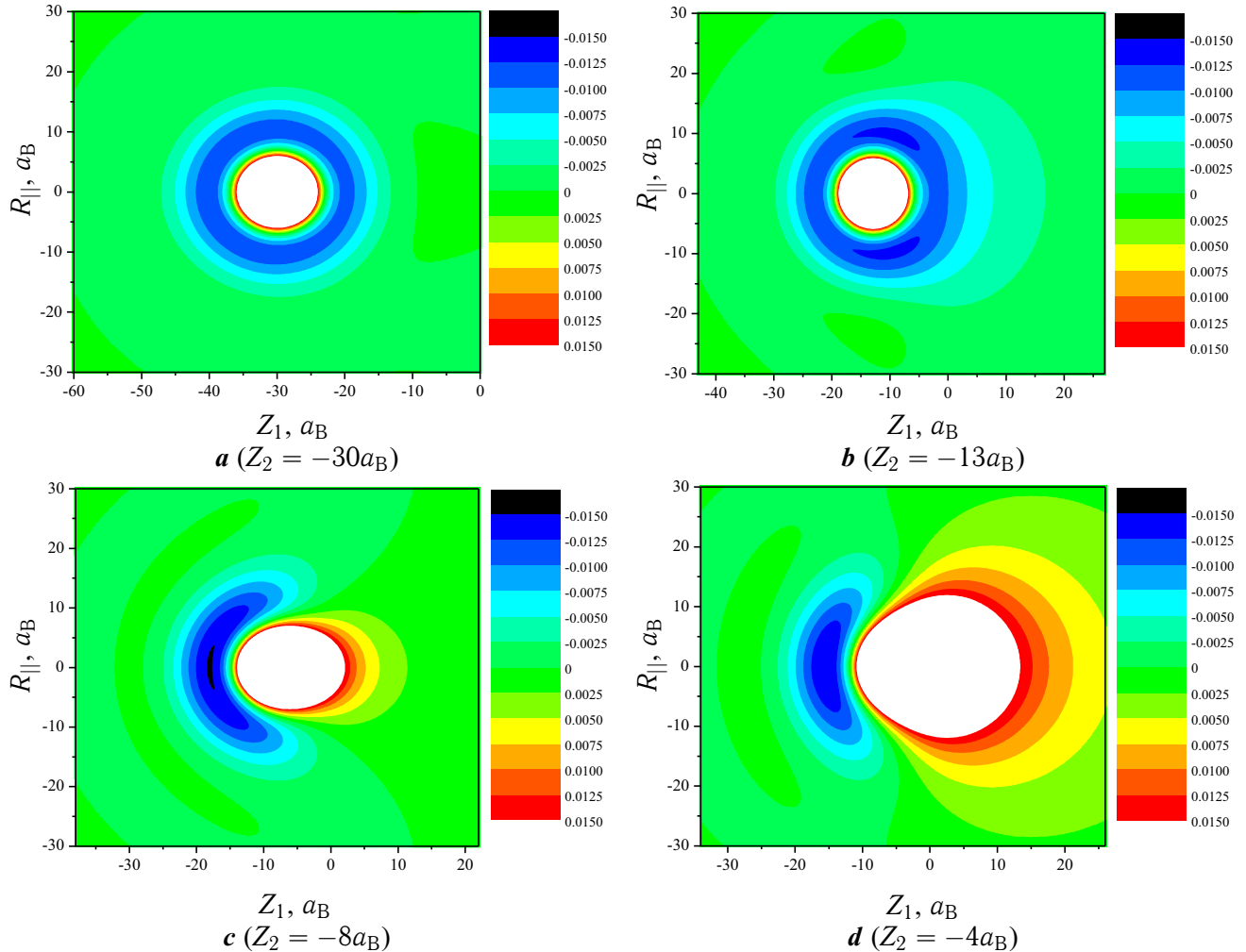


Рис. 6. Ефективний потенціал міжіонної взаємодії для калію як функція міжіонної віддалі в площині поділу та нормальної координати одного з іонів.

Врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі також призводить до поглиблення та зсуву праворуч потенціальної ями ефективного потенціалу міжіонної взаємодії порівняно з розрахунками без її врахування. Зокрема, у наближенні хаотичних фаз без врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі в глибині металу потенціальна яма відсутня, тоді як її врахування призводить до виникнення ями.

Досліджено поведінку ефективного потенціалу міжіонної взаємодії як функції нормальних до площини поділу координат іонів (Z_1 та Z_2) та віддалі між іонами в площині поділу ($R_{||}$) (див. рис. 6) [1, 5, 26]. Виявлено, що цей потенціал у глибині металу є аксіально симетричним у площині $r_{||}Oz$, тобто вплив поверхні поділу відсутній, а з наближенням іона до площини поділу ця симетрія порушується. Зокрема, з наближенням іона до площини поділу виникають дві глибші

³⁹⁾Shyu W.-M., Wehling J. H., Cordes M. R., Gaspari G. D. *Phys. Rev. B.* **4**, 1802 (1971).

симетричні відносно прямої $R_{\parallel} = 0$ потенціальні ями, тобто притягальна взаємодія між іонами в паралельному до площини поділу шарі є сильнішою, ніж між іонами з різних шарів. З подальшим наближенням іона до площини поділу ці дві ями зникають, натомість є одна глибока потенціальна яма ліворуч від фіксованого іона, яка з наступним наближенням іона до площини поділу зменшується. Така анізотропна поведінка ефективного потенціалу міжіонної взаємодії обумовлює реконструкцію приповерхневих шарів металевої ґратки.

Досліджено поведінку ефективного потенціала електрон–іонної взаємодії як функції віддалі між електроном та іоном у площині поділу (r_{\parallel}), нормальних до площини поділу координат електрона (z) та іона (Z) [18]. Виявлено, що в глибині метала ефективний потенціал електрон–іонної взаємодії також є аксіально симетричним у площині $r_{\parallel}Oz$, тобто вплив поверхні поділу відсутній, а з наближенням іона до площини поділу аксіальна симетрія порушується. З наближенням іона до площини поділу потенціальна яма між іоном та площиною поділу зменшується внаслідок зменшення концентрації електронів біля площини поділу.

Використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну та теорію збурень за «різницею потенціалом» [1], отримано такий загальний вираз для s -частинкової функції розподілу електронів $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$ згідно з означенням Боголюбова²⁴⁾:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \times \right. \\ \left. \times S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta\omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta\omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(1)l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right],$$

де $F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$ — s -частинкова функція розподілу електронів просторово обмеженого металу в моделі «желе», $\Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — відхилення неусередненої за комплексом s електронів n -частинкової кореляційної функції «густина–густина» електронів з орбітальними числами l_1, \dots, l_n від повністю усередненої такої функції.

У наближенні хаотичних фаз чисельно розраховано розподіл електронної густини за низьких температур для моделі безмежного потенціального бар'єра, моделюючи електрон–іонний потенціал псевдопотенціалом Краско–Гурського та псевдопотенціалом «зникаючого ядра»⁴⁰⁾. Виявлено, що електронна густини для обох модельних псевдопотенціалів якісно відрізняються в області між іонами ґратки, оскільки псевдопотенціал «зникаючого ядра» на відміну від моделі Краско–Гурського, дозволяє якісно враховувати відмінність електронної структури іона ґратки від воднево-подібної, що особливо важливо для металів із більшим за одиницю зарядом іона ґратки. Для обох моделей електрон–іонної взаємодії результати чисельного розрахунку електронної густини показують, що вплив поверхні поділу «метал–вакуум» стає нехтовно малий для віддалей від поверхні

⁴⁰⁾Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M., Brajczewska M. *Phys. Rev. B.* **51**, 14001 (1995).

поділу (в глибину металу), які перевищують півтори періода ґратки металу [7].

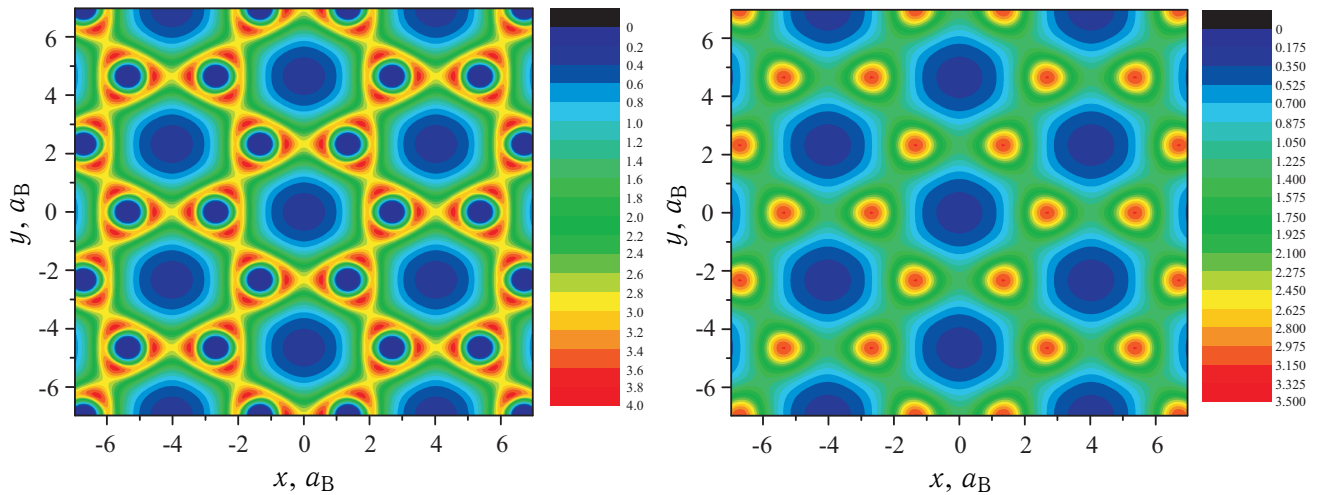


Рис. 7. Розподіл електронної густини ($n(x, y, z)$) вуглецю [0001] за відсутності зовнішнього електричного поля ($\mathcal{E}_{\text{ext}} = 0$) як функція координат x та y . Нормальна до поверхні поділу координата зафіксована: $z = Z_{\text{ion}}^1$, де $Z_{\text{ion}}^1 = 0$ — нормальна координата першого іонного шару (ліворуч), $z = 1a_B$ — (праворуч).

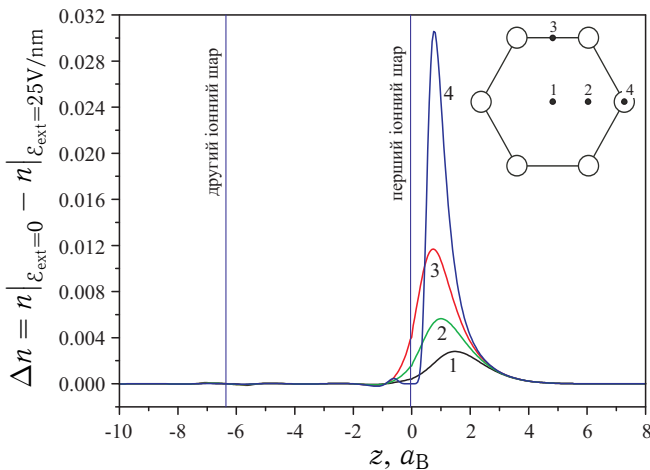


Рис. 8. Розподіл різниці електронних густин ($\Delta n = n|_{\mathcal{E}_{\text{ext}}=0} - n|_{\mathcal{E}_{\text{ext}}=25\text{V/nm}}$) вуглецю [0001] за відсутності зовнішнього електричного поля та у його присутності з напруженістю $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$ як функція нормальної до поверхні поділу координати z .

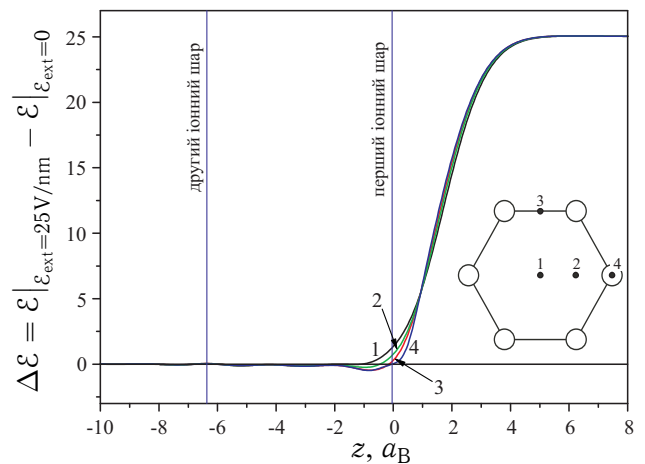


Рис. 9. Розподіл напруженості ефективного зовнішнього електричного поля, тобто різниця напруженостей електричного поля при включенні зовнішнього поля ($\mathcal{E}_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$) та при його виключенні як функція нормальної до поверхні поділу координати z .

Чисельно розраховано розподіли електронної густини (див. рис. 7, 8) та напруженості ефективного зовнішнього електричного поля (див. рис. 9), як різниці напруженостей електричного поля при включенні зовнішнього поля з напруженістю $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$ та при його виключенні, для поверхні [0001] вуглецю, оскільки такий матеріал широко використовується для вирощування нанотрубок. Як модельний псевдопотенціал взято локальний псевдопотенціал⁴¹⁾. Поверхневий потенціал $V_{\text{surf}}(z)$ змодельовано лінійним потенціалом, який дозволяє врахувати присутність зовнішнього постійного електричного поля з напруженістю \mathcal{E}_{ext} . Виявлено, що зовнішнє постійне електричне поле збудує електронну підсистему на відстанях до $2a_B$ в глибину та до $5a_B$ у вакуум за першим іонним шаром, вплив

⁴¹⁾Якібчук П. М., Швець В. Т. *Модельні методи у фізиці металів*. ЛНУ, 2012.

зовнішнього електричного поля на другий іонний шар практично відсутній. Зовнішнє електростатичне поле ефективно екранується електронною підсистемою, проникає на глибину до $4a_B$ та починає спадати на віддальх $4.5a_B$ перед першим іонним шаром [1, 2].

У п'ятому розділі отримано аналітичні вирази для нерівноважного статистичного оператора у гауссівському та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями при розрахунку квазірівноважної (релевантного) статистичної суми, що дало можливість вийти за межі лінійного наближення за просторовим градієнтом від електрохімічного потенціалу. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини електронів.

Для опису електродифузійних процесів за основний параметр скороченого опису нерівноважних процесів електронної підсистеми напівобмеженого металу вибрано середнє значення оператора густини кількості електронів $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$, яке пов'язане з відповідним неоднорідним електричним полем $\nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}; t) = e \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$, де усереднення виконується з нерівноважним статистичним оператором $\rho(t)$, що задовольняє рівняння Ліувілля з гамільтоніаном напівобмеженого металу у випадку локального псевдопотенціалу. Значенню $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$ відповідає середнє $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$, де $\rho_k(\mathbf{q})$ — змішане фур'є-представлення локальної густини кількості електронів. Отримано нерівноважний статистичний оператор у загальній формі та рівняння переносу для $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ у гауссівському та наступному за ним наближеннях.

Для опису електро-в'язко-еластичних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу за основні параметри скороченого опису вибрано середні значення операторів густини електронів $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$ та густини їх імпульсу $\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle^t$, які пов'язані з відповідними неоднорідними електричним та магнітним полями:

$$\nabla \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle^t = e \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

$$\nabla \times \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle^t + \frac{4\pi e}{c} \frac{e}{m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle^t.$$

За такого набору параметрів скороченого опису вперше розраховано статистичну суму квазірівноважного статистичного оператора у гауссівському та наступному за ним наближеннях за флуктуаціями густини $\rho(\mathbf{r})$ та імпульсу $\mathbf{p}(\mathbf{r})$. Отримано нерівноважний статистичний оператор, за допомогою якого для $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ та $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ отримано рівняння переносу у гауссівському та вищих наближеннях за кореляціями. У наступному за гауссівським наближенні отримано такі рівняння переносу для параметрів скороченого опису $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ та $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ [2, 9]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t &= \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rangle_{(G+1)}^t - \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt' - \\ &- \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt', \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \langle \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) \rangle_{(G+1)}^t - \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\mathbf{p}\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt' -$$

$$- \sum_{q'} \sum_{k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt', \quad (12)$$

де $\langle \dots \rangle_{(G+1)}^t$ — усереднення з квазірівноважним статистичним оператором у наступному за гауссівським наближенні, $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$, $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$, $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$, $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ — узагальнені ядра переносу, які описують дифузійні, в'язко-дифузійні та в'язкі процеси для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Зокрема, $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ визначається через коефіцієнт нелінійної дифузії електронної підсистеми напівобмеженого металу, а $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ — через коефіцієнт нелінійної в'язкості. Узагальнені рівняння переносу (11) та (12), як і нерівноважний статистичний оператор, є сильно нелінійними порівняно із рівняннями переносу, що відповідають гауссівському наближенню для $\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)$.

Узагальнені ядра переносу, що пов'язані, зокрема, з узагальненим коефіцієнтом в'язкості електронної підсистеми напівобмеженого металу та входять у відповідні рівняння переносу, розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором у гауссівському та наступному за ним наближеннях. Важливим моментом у такому підході є те, що часові кореляційні функції, узагальнені ядра переносу розраховуються із квазірівноважним статистичним оператором у відповідному наближенні та є функціоналами спостережуваних величин $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$, $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ певного порядку.

У шостому розділі запропоновано статистичний підхід узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» із використанням методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені. Узгоджений опис кінетики електронів металу та хімічних реакцій між адсорбованими на ній атомами (молекулами) вимагає врахування як ефектів екранування, так і поверхневої дифузії для адсорбованих атомів (молекул) та дифузії газової фази. Зокрема, біля поверхні металу в неоднорідному електричному полі, створеному електронами провідності, локалізованими електронами (наприклад, d -електронами перехідних металів) та іонами поверхні металу, молекули газу поляризуються і можуть зазнавати дисоціації, іонізації. Продукти дисоціації в кінцевому результаті адсорбуються на поверхні металу. Сучасні каталітичні реакції на поверхні, як правило, бімолекулярні: $A + B \rightleftharpoons AB$, хоча в процесі їх протікання активну участь приймають електрони поверхні металу. Це проявляється через електрон–іон–молекулярні взаємодії.

Гамільтоніан системи «метал–адсорбат–газ»⁴²⁾: $H = H' + H_{\text{реак}}$, $H' = H_a + H_a^{\text{int}}$, де H_a — гамільтоніан газової підсистеми, атоми якої розглядаються класично, H_a^{int} — гамільтоніан взаємодії між атомами газу та адсорбованими на поверхні металу атомами, $H_{\text{реак}}$ — гамільтоніан взаємодії для хімічних реакцій між адсорбованими атомами (молекулами) на поверхні металу такого типу: $H_{\text{реак}} = \sum_{\bar{a}, \bar{b}, \bar{a}', \bar{b}'} [\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{реак}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle \hat{q}_{\bar{a}}^\dagger \hat{q}_{\bar{b}'}^\dagger \hat{q}_{\bar{a}} \hat{q}_{\bar{b}} + \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{реак}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle^* \hat{q}_{\bar{a}}^\dagger \hat{q}_{\bar{b}}^\dagger \hat{q}_{\bar{a}'} \hat{q}_{\bar{b}'}]$ з амплітудами реакцій $\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{реак}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle = \langle \bar{a}, \bar{b} | \Phi_{\text{реак}} | \bar{a}', \bar{b}' \rangle$ між реагентами A, B і продуктами реакцій

⁴²⁾ Костробій П. П. та ін. *Реакційно-дифузійні процеси в системах «метал–газ»*. НУ ЛП, 2009.

AB , які вважаються відомими з квантової механіки (надалі використовуються 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 $\hat{q}_{\bar{a}'}^\dagger$, $\hat{q}_{\bar{b}'}^\dagger$, $\hat{q}_{\bar{a}}^\dagger$, $\hat{q}_{\bar{b}}^\dagger$ і $\hat{q}_{\bar{a}'}$, $\hat{q}_{\bar{b}'}$, $\hat{q}_{\bar{a}}$, $\hat{q}_{\bar{b}}$ є операторами народження та знищення станів атомів \bar{a}' , \bar{b}' , \bar{a} і \bar{b} для молекул AB , A і B відповідно.

Для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» за основні параметри скороченого опису обрано середні значення густин кількості неадсорбованих та адсорбованих на поверхні металу атомів газу: $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ та $\langle \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$, де $\hat{n}_a(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)$ — мікроскопічна густина кількості атомів газу та $\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}})$ — оператор густини кількості атомів газу, які адсорбовані у стані ν на поверхні металу $\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) = \sum_{j=1}^{N_a} \hat{\psi}_{\nu j}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}) \hat{\psi}_{\nu j}(\bar{\mathbf{R}})$, $\hat{\psi}_{\nu j}^\dagger(\bar{\mathbf{R}})$ та $\hat{\psi}_{\nu j}(\bar{\mathbf{R}})$ — оператори народження та знищення адсорбованих атомів газу у стані ν на поверхні металу, які задовольняють комутаційні співвідношення бозе-типу. Оскільки у цій моделі явно не розглядається поверхня каталізатора, то під станами ν та μ слід розуміти адсорбційні центри, в яких можуть перебувати атоми. Крім того, з метою опису хімічних реакцій та колективних ефектів на поверхні металу за ще один параметр скороченого опису вибрано нерівноважну парну функцію розподілу адсорбованих атомів (молекул) на поверхні металу $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$, де $\hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') = \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \hat{n}_b^\mu(\bar{\mathbf{R}}')$. Якщо між адсорбованими атомами виникає хімічний зв'язок, який стимульований поверхнею металу, то $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$ буде середньою густиною кількості молекул, що утворилися внаслідок хімічної реакції між адсорбованими атомами на поверхні металу. І навпаки, молекули, що складаються з двох атомів у станах μ та ν , під дією неоднорідного електричного поля поверхні металу можуть спочатку дисоціювати на атоми, які далі адсорбуватимуться поверхнею металу. У такому разі $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$ буде нерівноважною функцією розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу.

Побудовано релевантний статистичний оператор для вибраного основного набору параметрів скороченого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» з такими параметрами: $\mu_a(\mathbf{R}; t)$ — локальний хімічний потенціал атомів газу, $\mu_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t)$ — локальний хімічний потенціал адсорбованого атома у стані ν на поверхні металу, $M_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$ — локальний хімічний потенціал кластера на поверхні металу, які визначаються з відповідних умов самоузгодження. За допомогою нерівноважного статистичного оператора отримано самоузгоджені узагальнені рівняння переносу для середніх значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів та для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів (молекул) [3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t &= \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R}) \rangle_{\text{rel}}^t + \sum_b \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{n_a, n_b}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{R}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\bar{a}', \bar{b}} \sum_{\nu', \mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{n_a, G_{\bar{a}', \bar{b}}}^{\nu', \mu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta M_{\bar{a}', \bar{b}}^{\nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t') dt', \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}), H'] \rangle_{\text{rel}}^t + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t + \\
&+ \sum_b \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, n_b}^\nu(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{R}'; t') dt' + \\
&+ \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu\nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}'; t') dt' + \\
&+ \sum_{\bar{a}', \bar{b}} \sum_{\nu', \mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, G_{\bar{a}', \bar{b}}}^{\nu'\mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta M_{\bar{a}', \bar{b}}^{\nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t') dt',
\end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H'] \rangle_{\text{rel}}^t + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t + \\
&+ \sum_{b'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, n_{b'}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{b'}(\mathbf{R}'; t') dt' + \\
&+ \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, n_{\bar{b}'}}^{\nu, \mu, \nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}''; t') dt' + \\
&+ \sum_{\bar{a}', \bar{b}'} \sum_{\nu', \mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int d\bar{\mathbf{R}}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, G_{\bar{a}', \bar{b}'}}^{\nu, \mu, \nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t, t') \beta M_{\bar{a}', \bar{b}'}^{\nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t') dt',
\end{aligned} \tag{15}$$

де φ_{n_a, n_b}^ν , $\varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu, \nu'}$, $\varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu'}$, $\varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, G_{\bar{a}', \bar{b}'}}^{\nu, \mu, \nu', \mu'}$ — узагальнені ядра переносу, які описують дисипативні процеси у системі. У рівнянні (14) другий доданок $\langle [\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t / (i\hbar)$ у правій частині визначає середнє значення оператора швидкості хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу. Прямий вклад амплітуд хімічних реакцій містить також доданок $\langle [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t / (i\hbar)$ у правій частині рівняння (15) для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках із урахуванням вкладів амплітуд хімічних реакцій, зокрема, $\varphi_{n_a, n_b}^\nu(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{R}'; t, t')$ описує динамічні кореляції дифузійних потоків атомів газу та пов'язане з неоднорідним коефіцієнтом дифузії $D_{a, b}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$ атомів (молекул) газу. Подібно, ядра переносу $\varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu, \nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$ описують динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків адсорбованих атомів у станах ν та ν' (адсорбційних центрах) на поверхні металу та визначають неоднорідний коефіцієнт дифузії $D_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$ адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу $\varphi_{n_a, n_b}^\nu(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{R}'; t, t')$, $\varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$ описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу та адсорбованими атомами на поверхні металу та визначають неоднорідний коефіцієнт взаємної дифузії $D_{a, \bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$ «атом газу–адсорбований атом». Ядра переносу $\varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, p}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$ ($p = n, \bar{n}$) описують дисипативні кореляції між потоками та густиною кількості адсорбованих атомів, густинами потоків атомів (молекул) і густиною потоків адсорбованих атомів (молекул), тобто дисипативні кореляції потоків та густини адсорбованих атомів з потоками атомів (молекул) та адсорбованих атомів. Функції $\varphi_{G_{\bar{a}, \bar{b}}, G_{\bar{a}', \bar{b}'}}^{\nu, \mu, \nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t, t')$ описують дифузійно-реакційні процеси на поверхні металу між адсорбованими атомами і вони є вищими функціями пам'яті за динамічними змінними $G_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}$. Зауважимо, що якщо в рівняннях (13)–(15) покласти $q = 1$, то ці рівняння переходять у відомі рівняння реакційно-дифузійних процесів

у статистиці Гіббса⁴²⁾. Ці рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі.

У межах статистики Гіббса сформульовано квантово-статистичну теорію в'язко-реакційно-дифузійних процесів для системи «метал–прототори–адсорбат–газ». Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів-прототорів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для атомів, що адсорбовані на поверхні металів. Розглянуто модель системи «метал–прототори–адсорбат–газ» з гамільтоніаном: $\tilde{H} = H' + H_{\text{reac}}$, $H' = \tilde{H} + H_a + H_a^{\text{int}}$, $\tilde{H} = H + H_{\text{surf,pr}} + H_{\text{pr,pr}}$, де H_a — гамільтоніан газової підсистеми, атоми якої розглядаються класично, H_a^{int} — гамільтоніан взаємодії між атомами газу та атомами адсорбованими на поверхні металу з електронною, іонною та прототорною підсистемами, $H_{\text{surf,pr}}$ описує взаємодію електронної та іонної підсистем напівобмеженого металу з атомами–прототорами, а $H_{\text{pr,pr}}$ включає кінетичну енергію та потенціальну енергію взаємодії між атомами–прототорами, яка може мати магнітно-дипольний характер⁴³⁾, H_{reac} — гамільтоніан взаємодії для хімічних реакцій між адсорбованими атомами (молекулами) на поверхні металу, H — гамільтоніан нерівноважної електронної підсистеми напівобмеженого металу.

Розглянуто ізотермічні процеси, тобто за параметри скороченого опису обрано середні значення $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ та $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$, що відповідає в'язко-еластичному наближенню для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Під час взаємодії електронної підсистеми напівобмеженого металу із атомами (молекулами) газу, зокрема у каталітичних процесах, насамперед відбувається електромагнітна поляризація атомів (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 праці⁴³⁾. Для опису дифузійних та поляризаційних процесів для магнітних диполів, що локалізовані у певних енергетично вигідних центрах на поверхні металу шляхом адсорбції, крім параметрів скороченого опису $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ та $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ для електронної підсистеми введено такі параметри скороченого опису для магнітних диполів: середні значення густини $\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$, густин дипольного $\langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \mathbf{d} \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$ та магнітного $\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \mathbf{M} \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$ моментів, де $\Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s)$ та $\Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s)$ — відповідно оператори народження та знищення локалізованих на поверхні металу атомів-прототорів (з дипольним моментом \mathbf{d} , магнітним моментом \mathbf{M} та спіном s). Крім цих параметрів, за основні параметри скороченого опису для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів з врахуванням електромагнітних процесів у системі «метал–прототори–адсорбат–газ» вибрано також середні значення густин кількості неадсорбованих та адсорбованих на поверхні металу атомів газу: $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ та $\langle \hat{n}_a^v(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$, нерівноважні парні функції розподілу адсорбованих ато-

⁴³⁾Arnoldus H. F. *Surf. Sci.* **601**, 450 (2007).

мів (молекул) на поверхні металу $\langle \hat{G}_{a,b}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$. Отримано загальний вираз для нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ атомів (неадсорбованих та адсорбованих на поверхні металу) з врахуванням хімічних реакцій в системі «метал–протомори–адсорбат–газ». Він є функціоналом параметрів скороченого опису та узагальнених потоків, які описують дисипативні процеси, включаючи хімічні реакції. Знайдено нерівноважний статистичний оператор, за допомогою якого отримано узагальнену систему рівнянь переносу для повного набору параметрів скороченого опису.

На основі узагальнених рівнянь переносу обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на поверхні платинового каталізатора у разі двокомпонентної суміші частинок [31]. Отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, O та частки поверхні наперебудованої структури (1 × 1). Встановлено, що скінченність швидкості десорбції CO₂ незначно впливає на характер коливної поведінки.

Розраховано переріз розсіяння іонізованих атомів гелію на вістрі польового іонізаційного детектора, що змодельовано однорідним додатним зарядом у формі кулі радіуса R (модель сферичного «желе»), у полі якого знаходяться електрони [19]. За відсутності прикладеного зовнішнього поля ця система є електронейтральною. У разі включення зовнішнього електричного поля частина атомів гелію, які подаються у вигляді пучка, можуть наблизитися до вістря та іонізуватися. Процес наближення атома до вістря розглянуто класично⁴⁴⁾, а іонізацію атома біля вістря — квантово⁴⁵⁾. Тоді в експериментальне значення перерізу розсіяння⁴⁶⁾, дають вклад лише ті атоми гелію, які не просто наблизилися до вістря, а ще й іонізувалися, тобто ефективний переріз розсіяння іонізованих атомів є таким: $\sigma_{\text{eff}} = P_T \sigma$, де P_T — імовірність іонізації атома гелію, σ — переріз розсіяння атомів. Для розглядуваної моделі вістря розраховано розподіл напруженості прикладеного електричного поля на основі функції розподілу електронної густини для запропонованої моделі вістря. Виявлено, що біля вістря (його радіус становить 12 nm) напруженість електричного поля послаблюється, а на відстанях, які більші, ніж 16 nm від центру вістря, розподіл електричного поля співпадає з формулою, яку використовував Доак⁴⁴⁾, $\mathcal{E}(r) = V_0 R / r^2$ і в якій не враховано ефектів екранування електричного поля біля вістря та є справедливою на значній від-

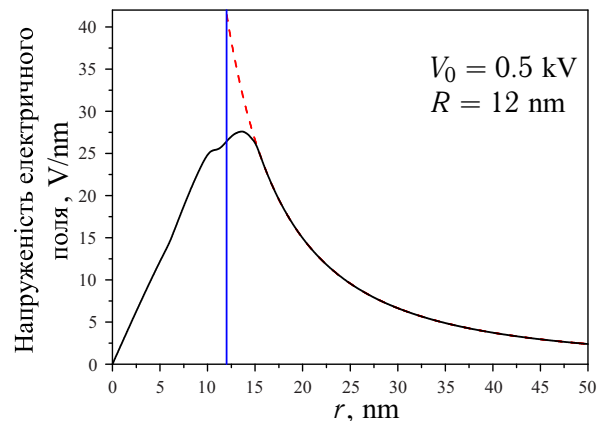


Рис. 10. Розрахований розподіл напруженості електричного поля $\mathcal{E}(r)$ як функція віддалі до центра вістря r , штрихова крива — $V_0 R / r^2$.

⁴⁴⁾Doak R. B. *J. Phys.: Cond. Matt.* **16**, S2863 (2004).

⁴⁵⁾Haydock R., Kingham D. R. *Surf. Sci.* **103**, 239 (1981);
Lam S. C., Needs R. J. *Surf. Sci.* **277**, 359 (1992).

⁴⁶⁾Piskur J., Borg L., Stupnik A., Leisch M., Ernst W. E., Holst B. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 4365 (2008).

далі від вістря. Використовуючи імовірність іонізації атома P_T , яка розрахована за допомогою методики⁴⁵⁾ для знайденого електричного поля, отримано значення перерізу, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними⁴⁶⁾.

У **сьомому розділі** за допомогою метода нерівноважного статистичного оператора Зубарева у межах статистики Рені знайдено загальний розв'язок рівняння Ліувілля у дробових похідних⁴⁷⁾. Використовуючи знайдений розв'язок, отримано узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних. Для математичного моделювання процесів переносу носіїв заряду в мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою, побудовано узагальнені рівняння електро-дифузії типу Кеттано у дробових похідних. Для пояснення діаграм Найквіста, які експериментально отримані для системи GaSe з інкапсульованим β -CD⁴⁸⁾, на основі субдифузійного рівняння Кеттано проведено математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичній системі.

Для опису дифузійних процесів у класичних просторово неоднорідних системах основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина кількості частинок $n(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t$, де $n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ — мікроскопічна густина кількості частинок. За такого вибору параметрів скороченого опису отримано нерівноважну функцію розподілу та узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних для параметра скороченого опису [23, 25, 32]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t') dt', \quad (16)$$

де $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ — узагальнений коефіцієнт дифузії в статистиці Рені, в якому усереднення виконується зі степеневим розподілом, $\nu^*(\mathbf{r}; t) = \frac{\nu(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t}$, $\nu(\mathbf{r}; t)$ — хімічний потенціал.

Зауважимо, що для $q = 1$ узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені переходить в узагальнене рівняння дифузії в статистиці Гіббса у дробових похідних. Якщо ще й $\alpha = 1$, то отримуємо узагальнене рівняння дифузії в статистиці Гіббса. У наближеннях Маркова та локальності у просторі для узагальненого (немарковського) коефіцієнта дифузії $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \approx D_q \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ рівняння дифузії (16) є таким: $\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = D_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t$.

Узагальнене рівняння дифузії враховує просторову нелокальність системи та ефекти пам'яті в узагальненому коефіцієнті дифузії частинок $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ у статистиці Рені. Очевидно, що просторова нелокальність системи впливає на процеси переносу частинок, що може проявлятися як часова мультифрактальність із характерними часами релаксації. Відомо, що нерівноважні кореляційні функції $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ неможливо точно розрахувати, тому використовують різні апроксимації, виходячи із фізичних міркувань. У часовому інтервалі від $-\infty$ до t процеси переносу частинок у просторово неоднорідній системі можуть характеризуватись сукупністю часів релаксації, які пов'язані із характером взаємодії частинок з се-

⁴⁷⁾Tarasov V. E. *J. Phys.: Conf. Ser.* **7**, 17 (2005).

⁴⁸⁾Григорчак І. І. та ін. *Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах*. Растр-7, 2015.

редовищем із фрактальною структурою.

Для розкриття часової мультифрактальності в узагальненому рівнянні дифузії (16) використано наближення $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = W(t, t') \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Тоді узагальнене рівняння дифузії можна подати у такому вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle^t = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W(t, t') \Psi(\mathbf{r}; t') dt', \quad (17)$$

де $\Psi(\mathbf{r}; t') = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t')$. Використовуючи частотне зображення $i\omega n(\mathbf{r}; \omega) = W(\omega) \Psi(\mathbf{r}; \omega)$ рівняння (17) та різні моделі для частотної залежності функції пам'яті $W(\omega)$, отримано низку узагальнених рівнянь дифузії Кеттано, Максвелла–Кеттано з врахування просторово-часової нелокальності. Зокрема, при $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx D_q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ отримано узагальнене рівняння дифузії типу Кеттано [23, 25, 32]: $\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D}_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu^*(\mathbf{r}; t)$.

Для опису електродифузійних процесів носіїв заряду в неоднорідних середовищах з фрактальною структурою основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина кількості носіїв заряду сорту a : $n_a(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t$, $n_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ – мікроскопічна густина носіїв заряду сорту a , N_a – кількість носіїв заряду сорту a . За такого вибору параметрів скороченого опису отримано узагальнене рівняння електродифузії типу Кеттано носіїв заряду [23, 25, 32]. Застосовано модель субдифузійного імпедансу, який розраховано на основі рівняння Кеттано у дробових похідних, до мультишарових реально синтезованих наноструктур. Розраховано діаграми Найквіста та отримано якісне узгодження із результатами експериментальних досліджень для системи GaSe з інкапсульованим β -CD, яке свідчить про складні процеси переносу, що відбуваються у системі.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою методу функціонального інтегрування та базисного підходу отримано новий аналітичний вираз для термодинамічного потенціалу просторово обмеженого «желе», який дав змогу розрахувати поверхневу енергію моделі напівобмеженого «желе», хімічний потенціал електронів у напівобмеженому металі та металевій плівці, які описувалися моделлю «желе». Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до пониження хімічного потенціалу та підвищення поверхневої енергії, яка є додатною в усій області електронних концентрацій та задовільно узгоджується з експериментальними даними для простих металів.

2. Розрахунок хімічного потенціалу електронів металевій плівці показав, що врахування кулонівської міжелектронної взаємодії призводить до підсилення осциляційного квантово-розмірного ефекту, втрати лінійної залежності періоду чергування піків як функції радіуса Вігнера–Зейтца. Коректне врахування умови електронейтральності забезпечує правильну поведінку хімічного потенціалу та роботи виходу, а саме: зі зростанням товщини плівки ці характеристики прямують до своїх об'ємних значень.

3. За допомогою базисного підходу, використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано загальні вирази для великої статистичної суми

та s -частинкових функцій розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми у вигляді розвинень за степенями «різницевого потенціалу». Показано, що нелокальність псевдопотенціалу призводить до необхідності розгляду недіагональних елементів матриці густини електронів. Виявлено, що вплив площини поділу на розподіл електронної густини стає нехтовно малим для віддалей від поверхні поділу більших, ніж півтори періода ґратки.

4. Розрахунки ефективних потенціалів міжелектронної, міжіонної та електрон-іонної взаємодій показали, що залежно від віддалі до площини поділу «метал-вакуум» ці взаємодії є слабшими або сильнішими ніж ті, що в глибині металу. За рахунок цього біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до появи тріщин та інших дефектів.

5. Знайдено нерівноважний статистичний оператор у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, коли параметрами скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів та густини їх імпульсу. Це дало змогу вийти за межі лінійного наближення за градієнтами електрохімічного потенціалу та середньої густини швидкості електронів та отримати узагальнені рівняння нелінійної гідродинаміки для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу.

6. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал-адсорбат-газ» у статистиці Рені, які у разі $q = 1$ співпадають із відповідними рівняннями у статистиці Гіббса. Отримані рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси.

7. Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними для атомів-проторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними для адсорбованих на поверхні металів атомів під час каталітичних реакцій. Для слабо нерівноважних процесів вони трансформуються у замкнену систему рівнянь переносу, на основі якої отримано систему рівнянь для часових кореляційних функцій основного набору параметрів скороченого опису.

8. Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення CO для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда на двовимірній поверхні платинового каталізатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення (CO_2) з поверхні каталізатора.

9. Запропонований підхід для розрахунку перерізу розсіяння іонізованих атомів у полі вістря іонізаційного детектора, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома, дав змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення перерізів розсіяння іонізованих атомів гелію для різних температур.

10. За допомогою рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок та методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені, отримано узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних. За допомогою апроксимації для узагальненого коефіцієнта дифузії $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = W(t, t') \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ та моделювання частотної залежності функції пам'яті $W(t, t')$ отримано узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано у дробових похідних для систем з часовою та просторовою нелокальністю. Отримано якісне узгодження субдифузійного імпедансу із результату експериментальних досліджень для системи GaSe з інкапсульованим β -CD.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ваврух М. В. Базисний підхід в теорії багатоелектронних систем : монографія / М. В. Ваврух, П. П. Костробій, Б. М. Маркович. — Львів: Растр-7, 2017. — 510 с.
2. Електронні властивості металевих підкладів з врахуванням структури ґратки / Б. М. Маркович, П. П. Костробій, А. І. Василенко, М. В. Токарчук // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів: Растр-7, 2012. — С. 42–110.
3. Нерівноважний квантово-статистичний опис реакційно-дифузійних процесів в статистиці Рені та Гіббса / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, Р. М. Токарчук, М. В. Токарчук // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів: Растр-7, 2012. — С. 186–225.
4. Субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах: експеримент, моделювання, теорія / П. П. Костробій, М. В. Токарчук, І. І. Григорчак, Ф. О. Іващишин, Б. М. Маркович, О. Візнович // Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах : монографія / Григорчак І. І. та ін. — Львів: Растр-7, 2015. — С. 276–285.
5. Костробій П. П. Моделювання ефективного потенціалу парної міжіонної взаємодії для напівобмеженого металевого тіла / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, О. З. Казановська // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2007. — В. 5. — С. 75–84.
6. Kostrobij P. P. Semi-infinite metal: perturbative treatment based on semi-infinite jellium / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Condens. Matter Phys.* — 2008. — Vol. 11, no. 4(56). — P. 641–651.
7. Костробій П. П. Дослідження електронної густини простих металів за наявності поверхні поділу «метал–вакуум» / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, О. З. Казановська // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2010. — В. 12. — С. 122–131.
8. Statistical description of electrodiffusion processes in the electron subsystem of a semibounded metal within the generalized “jellium” model / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, A. I. Vasylenko, M. V. Tokarchuk // *Ukr. J. Phys.* — 2011. —

- V. 56, no. 2. — P. 179–191.
9. Viscoelastic description of electron subsystem of a semi-bounded metal within generalized “jellium” model / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, A. I. Vasylenko, M. V. Tokarchuk // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14, no. 4. — P. 43001-1–43001-16.
 10. Костробій П. Двочастинкова кореляційна функція «густина–густина» напів-обмеженого металу: вплив зовнішнього електричного поля / П. Костробій, Б. Маркович, І. Задворняк // *Фіз.–мат. модел. та інформ. технол.* — 2011. — В. 14. — С. 63–72.
 11. Маркович Б. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на електронну структуру напівобмеженого металу / Б. Маркович, І. Задворняк // *Фіз.–мат. модел. та інформ. технол.* — 2013. — В. 17. — С. 120–130.
 12. Markovych B. M. Effective potential of electron-electron interaction in the semi-infinite electron gas with regard for the local-field correction / B. M. Markovych, I. M. Zadvorniak // *Ukr. J. Phys.* — 2014. — V. 59, no. 11. — P. 1107–1113.
 13. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені / П. Костробій, Б. Маркович, О. Візнович, М. Токарчук // *Фіз.–мат. модел. та інформ. технол.* — 2015. — В. 21. — С. 117–124.
 14. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних у статистиці Рені / П. Костробій, Б. Маркович, О. Візнович, М. Токарчук // *Фіз.–мат. модел. та інформ. технол.* — 2016. — В. 23. — С. 108–118.
 15. Kostrobij P. Effective inter-electron interaction for metallic slab / P. Kostrobij, B. Markovych // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 51–58.
 16. Markovych B. An effective interionic interaction in semi-infinite metal in the presence of external electrostatic field with taking into account the local field approximation / B. Markovych, I. Zadvorniak // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 177–182.
 17. Kostrobij P. Effect of the film thickness on the effective electron–electron interaction in a metal film / P. Kostrobij, B. Markovych // *Math. Model. Comput.* — 2018. — V. 5, no. 1. — P. 21–26.
 18. Markovych B. Investigation of effective potential of electron–ion interaction in semibounded metal / B. Markovych // *Math. Model. Comput.* — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 184–192.
 19. Field ionization of helium in a supersonic beam: Kinetic energy of neutral atoms and probability of their field ionization / B. Holst, J. Piskur, P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, Yu. Suchorski // *Ultramicroscopy.* — 2009. — Vol. 109, no. 5. — P. 413–417.
 20. Kostrobij P. P. Semi-infinite jellium: Thermodynamic potential, chemical potential, and surface energy / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Phys. Rev. B.* — 2015. — V. 92, no. 7. — P. 075441-1–075441-17.
 21. Kostrobij P. P. Semi-infinite jellium: Step potential model / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Phys. Rev. B.* — 2016. — V. 93, no. 15. — P. 155401-1–155401-9.

22. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, O. Viznovych, M. V. Tokarchuk // *J. Math. Phys.* — 2016. — V. 57. — P. 093301-1–093301-8.
23. Generalized Electrodiffusion Equation with Fractality of Space–Time: Experiment and Theory / P. Kostrobij, I. Grygorchak, F. Ivashchyn, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // *J. Phys. Chem. A.* — 2018. — V. 122, no. 16. — P. 4099–4110.
24. Kostrobij P. P. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Philos. Magaz.* — 2018. — V. 98, no. 21. — P. 1991–2002.
25. Generalized transport equation with nonlocality of space–time. Zubarev’s NSO method / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, O. V. Viznovych, M. V. Tokarchuk // *Physica A.* — 2019. — V. 514. — P. 63–70.
26. Kostrobij P. P. Semi-infinite metal: thermodynamic potential and effective interionic pair potentials / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *AIP Conference Proceedings.* — 2009. — Vol. 1198. — P. 78–86.
27. Kostrobij P. P. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Philos. Magaz. Lett.* — 2019. — Vol. 99, no. 1. — P. 12–20. [Preprint arXiv: 1804.08884. — 2018. — 11 p.]
28. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures / P. P. Kostrobij, I. I. Grygorchak, F. O. Ivaschyn, B. M. Markovych, O. Viznovych, M. V. Tokarchuk // *Math. Model. Comput.* — 2015. — V. 2, no. 2. — P. 154–159.
29. Markovych B. An effective electron–electron interaction in semi-infinite metal in the presence of external static electric field with taking into account the local field approximation / B. Markovych, I. Zadvorniak // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 90–96.
30. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space–time / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 163–172.
31. Kostrobij P. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure / P. Kostrobij, I. Ryzha, B. Markovych // *Math. Model. Comput.* — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 158–168.
32. Generalized Transport Equation with Fractality of Space–Time. Zubarev’s NSO Method / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // *CEUR Workshop Proceedings.* — 2018. — V. 2300. — P. 75–78.
33. Костробій П. П. Дослідження ефективної парної міжіонної взаємодії в напівобмеженому металі / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, О. З. Казановська // Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM’2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine, Proceedings. — 2006. — С. 104–107.
34. Kostrobij P. Dielectric function for a semi–infinite metal / P. Kostrobij, B. Marko-

- vych // *Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications* (Lviv, 23–25 June 2009). *Book of Abstracts*. – 2009. – P. 177.
35. Костробій П. П. Математичне моделювання електронної густини металів з поверхнею поділу «метал–вакуум» / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, О. З. Казановська // *Обчислювальна математика і математичні проблеми механіки* (Львів, 31 серпня – 4 вересня 2009). *Тези доповідей*. – Львів: ІППММ, 2009. – С. 283–284.
 36. Kostrobij P. P. Semi-Infinite Metal: Electron Density Distribution and Effective Pair Interionic Potentials / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Book of Abstracts of the Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov* (Kyiv, September 15–18, 2009). – Kyiv: BITP. – 2009. – P. 116.
 37. Markovych B. M. Calculation of two-particle correlator of spacebounded metal / B. M. Markovych, I. M. Zadvorniyak // *Abstracts of Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics”* (Kyiv, December 22–24, 2010). – Kyiv, 2010. – P. 118.
 38. Kostrobij P. P. Two-particle electron correlation function of semi-infinite jellium / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, I. M. Zadvorniyak // *The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics: Programme and abstracts* (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine). – Lviv. – 2011. – P. P114.
 39. Kostrobij P. Chemical potential of semi-infinite jellium / P. Kostrobij, B. Markovych, A. Beznosjuk // *28th European Conference on Surface Science* (Wroclaw, Poland; 28 August – 2 September, 2011). *Book of Abstracts*. – 2011. – P. 127.
 40. Kostrobij P. Semibounded metal: quantum statistics theory / P. Kostrobij, B. Markovych // *5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures* (Ladek Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011). *Book of Abstracts*. – 2011.
 41. Kostrobij P. P. Semi-infinite jellium: thermodynamic characteristics / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends and Applications: Programme and abstracts* (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine). – Lviv. – 2012. – P. 144.
 42. Костробій П. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на напівобмежений метал / П. Костробій, Б. Маркович, І. Задворняк // *VIII International Conference Porous Materials: Theory and Experiment (INTERPOR' 12)* (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine). – Lviv. – 2012. – P. 71.
 43. Kostrobij P. P. Semibounded metal in external electric field / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV)* (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – 2013. – С. 172.
 44. Markovych B. M. An effective potential of electron–electron interaction in semi-infinity electron gas taking into account the local field approximation / B. M. Markovych, I. M. Zadvorniyak // *Program & Abstracts of V Young Scientists*

- Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013). – Kyiv. – 2013. – P. 105.
45. Markovych B. M. Investigation the influence of external static electric field on semi-infinity electron gas / B. M. Markovych, I. M. Zadvorniyak // Proceedings of the X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, – Kyiv, Ukraine). – Kyiv, 2014. – P. 50–51.
 46. Костробій П. П. Поверхнева енергія металу в моделі напівобмеженого «желе». Модель прямокутного бар'єру / П. П. Костробій, Б. М. Маркович // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR'15) (Львів, 22–24 вересня 2015). Збірник матеріалів. – Львів: Вид-во Національного університету «Львівська політехніка». – 2015. – С. 91.
 47. Kostrobij P. P. Surface energy of semi-infinite jellium / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016). Program & Abstracts. – 2016. – P. 18.
 48. Костробій П. Моделювання впливу поверхні на характеристики напівобмеженого металу / П. Костробій, Б. Маркович // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–24 вересня 2016 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра [Електронний ресурс] // ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України. – 2016. – Режим доступу: www.iarpm.lviv.ua/MPT2016. – С. 93.
 49. Kostrobij P. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film / P. Kostrobij, B. Markovych // Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017). Programme and Abstracts. – 2017. – P. 66.
 50. Kostrobij P. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film / P. Kostrobij, B. Markovych // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA'17, The 17th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS'17 (25–29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine). Abstract Book. – 2017. – P. 87–88.
 51. Костробій П. Вплив поверхні на розподіл густини маси в твердих тілах / П. Костробій, Б. Маркович // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–25 травня 2018 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра [Електронний ресурс] // ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України. – 2018. – Режим доступу: www.iarpm.lviv.ua/mpmm2018. – С. 240.
 52. Узагальнені рівняння переносу з просторово-часовою нелокальністю / П. Костробій, Б. Маркович, О. Візнович, М. Токарчук // Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент (Львів, 17–18 вересня 2018). Матеріали Міжнародної наукової конференції. – Львів: Растр-7, 2018. – С. 12.
 53. Kostrobij P. The chemical potential and the work function of a metal film

on a dielectric substrate / P. Kostrobij, I. Kurylyak, B. Markovych // Clusters and nanostructured materials (CNM-5'2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018). Program and Materials. – 2018. – P. 149–150.

АНОТАЦІЯ

Маркович Б. М. Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2019.

Дисертація присвячена розробленню квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах на основі базисного підходу та методів нерівноважного статистичного оператора Зубарева і функціонального інтегрування. Отримано нові аналітичні формули для термодинамічного потенціалу та s -частинкової функції розподілу електронів просторово обмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми. Вперше розвинуто квантово-статистичні описи електродифузійних та в'язко-еластичних електронних процесів напівобмеженого металу, реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ». Знайдено нові узагальнені рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок у статистиці Рені.

Ключові слова: обмежений метал, металева плівка, псевдопотенціал, рівняння переносу, ефективні потенціали взаємодії, модель «желе».

АННОТАЦИЯ

Маркович Б. М. Квантово-статистическое описание равновесных характеристик и диффузионных процессов в пространственно ограниченных металлических системах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. – Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2019.

Диссертация посвящена разработке квантово-статистической теории равновесных характеристик и диффузионных процессов в пространственно ограниченных металлических системах на основании базисного подхода и методов неравновесного статистического оператора Зубарева и функционального интегрирования. Получены новые аналитические формулы для термодинамического потенциала и s -частичной функции распределения электронов пространственно ограниченного металла с учетом дискретности ионной подсистемы. Впервые развито квантово-статистические описания электродиффузионных и вязко-эластичных электронных процессов полуограниченного металла, реакционно-диффузионных процессов в системе «металл–адсорбат–газ». Найдены новые обобщенные уравнения переноса в дробных производных для классической системы частиц в статистике Реньи.

Ключевые слова: ограниченный металл, металлическая пленка, псевдопотенциал, уравнения переноса, эффективные потенциалы взаимодействия, модель «желе».

ABSTRACT

Markovych B. M. Quantum-statistical description of equilibrium characteristics and diffusion processes in spatially limited metal systems. – Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and mathematics on the speciality 01.04.02 – Theoretical Physics. – Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the development of a quantum-statistical theory of equilibrium characteristics and diffusion processes in spatially limited metal systems by using the reference system approach, the Zubarev's non-equilibrium statistical operator method, and the functional integration method.

By using the semi-infinite jellium as the reference system, analytic equations for the thermodynamic potential and the s -particle distribution function of electrons of semi-infinite metal are obtained, taking into account discreteness of an ion subsystem. These equations are the power expansions of “the difference potential.” It is shown that the non-locality of pseudopotential leads to the need to account for non-diagonal elements of the electron density matrix.

A new analytical equation for the thermodynamic potential of semi-infinite metal is obtained within the jellium model, on the basis of which the chemical potential, internal and surface energies are calculated. The influence of the Coulomb interaction between electrons on the chemical potential and the surface energy is estimated.

For the first time, the chemical potential and the work function considered within the jellium model for a metal film which is either in the vacuum or on a dielectric substrate, are calculated with the correct taking into account the electroneutrality condition. An effect of the film thickness on the chemical potential and the work function is studied. The calculation of the chemical potential of electrons in a metal film has shown that taking into account the Coulomb interaction between electrons increases the oscillatory quantum size effect. It is shown that the correct account for the electroneutrality condition provides a correct behavior of the chemical potential and the work function.

The effective potentials of the electron–electron, ion–ion, and electron–ion interactions are calculated and the influence of the metal–vacuum separation plane on these potentials and the local field correction are investigated.

A quantum-statistical theory of electro-diffusion and viscoelastic electron processes of semi-infinite metal is developed, taking into account the discreteness of the ion subsystem of the metal. The generalized equations of these processes are obtained taking into account dynamic screening. A non-equilibrium statistical operator in the Gaussian approximation and in the next approximation using dynamic electron correlations is found. The generalized equations of nonlinear hydrodynamics for non-equilibrium average values of electron density and momentum are obtained, which can

be used to describe strongly non-equilibrium processes for the electron subsystem of semi-infinite metal.

A system of Cattaneo-type equations is obtained for the description of interaction of the gas phase with the catalytic metal surface, taking into account adsorption, desorption, and chemical reactions between adsorbed atoms. The generalized transport equations are obtained for the average non-equilibrium values of densities of non-adsorbed and adsorbed atoms for a consistent description of atomic reaction-diffusion processes in the system “metal–adsorbate–gas” within the Rényi statistics. The obtained equations are nonlinear and spatially inhomogeneous, both strong and weak non-equilibrium processes can be described by them.

A mathematical model of reaction-diffusion processes for the Langmuir–Hinshelwood mechanism on the metal catalyst surface is constructed, which enables us to take into account peculiarities of course of the chemical reactions of oxidation-type on the platinum catalyst surface. The mathematical model of reaction-diffusion processes of CO oxidation for the Langmuir–Hinshelwood mechanism on a two-dimensional surface of the platinum catalyst, which takes into account the finiteness of the desorption rate of the oxidation product (CO_2) from the catalyst surface, is constructed.

The generalized transport equations are obtained, which consistently describe viscoelastic electron processes with diffusion-electromagnetic processes for atoms-promoters (magnetic dipoles) on the metal surface and with reaction-diffusion processes for the adsorbed atoms on the metal surface in catalytic processes.

An approach is developed for calculating the cross-sectional area of scattering of ionized atoms on the field ionization tip, which is a combination of the classical description of an atom’s approaching the tip and the quantum description of the ionization of an atom. Using this approach, the values of the cross-sectional area of scattering of ionized helium atoms are calculated, which are in satisfactorily agreement with experimental data.

New generalized transport equations with fractional derivatives for a classical system of particles within the Rényi statistics are obtained. In the case of diffusion processes, the generalized diffusion equations with fractional derivatives, in particular, the generalized diffusion equations of the Cattaneo-type, Maxwell–Cattaneo-type for systems with time and spatial nonlocality are obtained.

Keywords: limited metal, metal film, pseudopotential, transport equation, effective interaction potentials, jellium model.