Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–01–02U

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

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ДИФУЗІЙНО-РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ. МЕТОД НЕРІВНОВАЖНОГО СТАТИСТИЧНОГО ОПЕРАТОРА

ЛЬВІВ

УДК: 530.1. 535.37.
PACS: 05.30.Ch, 05.20.Dd, 73.40.Gk; 68.45.Kg

Узагальнені рівняння переносу дифузійно-реакційних процесів. Метод нерівноважного статистичного оператора

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

Анотація. Отримано узагальнені рівняння переносу для опису дифузійно-реакційних процесів в хімічноактивних сумішах. Використаний метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва і проаналізовано як сильно-, так і слабонерівноважні процеси. Одержані результати узагальнюють теорію хімічної кінетики Кайзера.

Generalized transport equations of diffusion-reaction processes. The non-equilibrium statistical operator method

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

Abstract. Generalized transport equations for description of diffusion-reaction processes in chemically active mixtures are obtained. The non-equilibrium statistical operator method of Zubarev is used and both strong and weak non-equilibrium processes are analyzed. Obtained results generalize the chemical kinetic theory of Keizer.

Подається в Журнал Фізичних Досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

1. Вступ

Теоретичні дослідження процесів каталітичних реакцій в об'ємній фазі та на поверхнях (зокрема, металічних) залишаються актуальними. Вони зумовлені, з однієї сторони, принципово новими каталітичними процесами на основі нанотехнологій, з другої – виясненням механізмів проходження каталітичних реакцій. Очевидно, що наше розуміння механізмів тих чи інших каталітичних реакцій дуже залежить від рівня їх модельності опису: чи це класичний, а чи квантовий опис процесів з врахуванням ефектів багаточастинкових кореляцій.

В теорії кінетичних рівнянь хімічних реакцій принципово важливим питанням є їх статистичного обгрунтування [1]. З цим також пов'язана проблема визначення "констант" хімічних реакцій в процесах гідролізу дисоціації, асоціації молекул, каталітичного синтезу на активних поверхнях. В основному – це бімолекулярні хімічні реакції, і для вияснення механізмів їх проходження необхідно врахувати структурні та динамічні перетворення для частинок оточуючого середовища. Середовище, у якому проходять ті чи інші хімічні реакції може знаходитись в кінетичному чи гідродинамічному, стаціонарному чи нестаціонарному нерівноважних станах, що, очевидно, суттєво впливатиме на їх проходження. Тому виникає принципово складна задача узгодженого опису кінетики хімічних реакцій із нерівноважними процесами оточуючого середовища. Для розв'язання цих проблем необхідно застосувати методи нерівноважної статистичної механіки.

У даний час досягнуто певного прогресу в статистичному обгрунтуванні рівнянь хімічної кінетики для оборотніх та необоротніх реакцій в газах та рідинах. Зокрема, теорія Енскога для хімічно реагуючих рідин розвинута в роботах [2,3]. Теорія Смолуховського [4] та її модифікації [5-8] застосовувались для класичного опису кінетики дифузійно керованих реакцій. Альтернативний підхід до цих робіт розвинутий Кайзером [1,9,10] на основі нерівноважної статистичної термодинаміки для розрахунку нерівноважної радіальної функції розподілу реагуючих компонент через кореляційну функцію "густина–густина". Повністю ренормалізована кінетична теорія Мазенка [11-13] вперше була застосована до опису оборотніх хімічних реакцій A+B $\rightleftarrows$ C+D в роботах [14,15] і набула подальшого розвитку в [16-18] при дослідженні бімолекулярних реакцій. Фельдерхоф з співавторами [19-22] використали узагальнені рівняння переносу та детального балансу з застосуванням методу проекційних операторів

Морі. Всі ці підходи дали можливість отримати відповідні рівняння переносу, однак механізми проходження тих чи інших реакцій залишились поза увагою.

У наступних розділах ми одержимо узагальнені рівняння переносу для опису реакційно-дифузійних процесів в класичних хімічно реагуючих сумішах. Для цього використаємо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [23,24] і проаналізуємо як сильно-, так і слабонерівноважні процеси. Проаналізуємо наближення, яке веде до відомих результатів теорії хімічної кінетики Кайзера [1].

2. Нерівноважний статистичний оператор хімічно-реагуючих сумішей. Класичний опис

Будемо розглядати багатокомпонентну суміш взаємодіючих атомів та молекул, між якими можуть відбуватися оборотні бімолекулярні та дисоціації - асоціації хімічні реакції:

$$\begin{aligned} \mathrm{A}+\mathrm{B} &\rightleftarrows \mathrm{C}+\mathrm{D}, \\ \mathrm{A}+\mathrm{B} &\rightleftarrows \mathrm{AB}. \end{aligned}$$

Гамільтоніан такої системи представимо у вигляді:

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

де $\boldsymbol{p}_j$ — імпульс j-го атома чи молекули (які для простоти вважаються безструктурними), $\varPhi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$ — парні потенціали взаємодії між частинками сортів α і γ. Індекси сортів пробігають значення A, B, C, D, AB. Будемо припускати, що $\varPhi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_l)$ складається з короткосяжної, з вкладом який описує хімічний зв'язок та далекосяжної частин.

Нерівноважний стан системи повністю описується нерівноважною функцією розподілу частинок $\rho(x^N;t)$, яка задовольняє рівняння Ліувіля

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x^N;t)+iL_N\rho(x^N;t)=0, \tag{2}$$

де iL_N — оператор Ліувіля, що відповідає гамільтоніану (1). Нерівноважна функція розподілу $\rho(x^N;t)$ нормована:

$$\int\mathrm{d}\Gamma_N\rho(x^N;t)=1,\qquad \mathrm{d}\Gamma_N=\prod_\alpha\frac{(\mathrm{d}x)^{N_\alpha}}{N_\alpha!\,h^{3N_\alpha}}, \tag{3}$$

$$x^N=(x_1,x_2,\ldots,x_N),\qquad x_j=\{\boldsymbol{p}_j,\boldsymbol{r}_j\},\qquad \mathrm{d}x_j=\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j.$$

Для того, щоб знайти повну нерівноважну функцію розподілу, використаймо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [23,24], в основі якого лежать ідеї скороченого опису нерівноважного стану системи на основі визначеного набору спостережуваних параметрів. Оскільки нас будуть цікавити ізотермічні дифузійно-реакційні процеси, то за параметри скороченого опису можна вибрати середні значення відповідних динамічних змінних:

$$\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t, \qquad \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t \tag{4}$$

— нерівноважних унарної і парної функцій розподілу частинок сортів α і γ, $\langle\ldots\rangle^t = \int\mathrm{d}\Gamma_N\ldots\rho(x^N;t)$.

$$\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \tag{5}$$

— мікроскопічна густина числа частинок сорту α.

Важливо тут відзначити особливу роль парної нерівноважної функції розподілу $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$. Вона може описувати нерівноважний розподіл двох атомів до хімічних реакцій, а також розподіл атомів, які внаслідок хімічного зв'язку утворюють двоатомну молекулу. В останньому випадку $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$ — це внутрімолекулярні нерівноважні функції розподілу атомів сортів α, γ. З неї, перейшовши до координати центра мас двох атомів всередині молекули, отримаємо середнє значення густини числа молекул, які утворені в результаті біатомних реакцій. Очевидно, що якщо сорти α і γ належать різним атомам, то $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$ є парною міжмолекулярною нерівноважною функцією розподілу відповідних атомів.

Використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [23,24], розв'язок рівняння (2) будемо шукати, включивши у його праву частину нескінченно мале джерело:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x^N;t) + iL_N\rho(x^N;t) = -\varepsilon\left[\rho(x^N;t) - \rho_q(x^N;t)\right]. \tag{6}$$

Нескінченно мале джерело порушує симетрію рівняння відносно повороту напрямку відліку часу і відбирає загаяні його розв'язки в границі $\varepsilon \to +0$ після термодинамічної границі. $\rho_q(x^N;t)$ — допоміжна квазірівноважна статистична функція розподілу, яка визначається з екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих параметрах скороченого опису нерівноважного стану системи. У нашому випадку параметрами скороченого опису вибрано середні значення

(4), тому відповідно до [23,24], означмо $\rho_q(x^N;t)$ за Гібсом:

$$\rho_q(x^N;t) = \exp\Big\{-\Phi(t) - \beta\Big(H - \sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\}, \tag{7}$$

де

$$\Phi(t) = \ln\int\mathrm{d}\Gamma_N\exp\Big\{-\beta\Big(H - \sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\} \tag{8}$$

— функціонал Мась'є-Планка, знайдений з умови нормування

$$\int\mathrm{d}\Gamma_N\,\rho_q(x^N;t) = 1, \tag{9}$$

Лаґранжеві параметри $\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)$, $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ знаходяться з відповідних умов самоузгодження:

$$\begin{aligned}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t &= \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t_q,\\ \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t &= \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t_q = \langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t_q,\\ \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) &= \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1),\end{aligned} \tag{10}$$

де $\langle\ldots\rangle^t_q = \int\mathrm{d}\Gamma_N\ldots\rho_q(x^N;t)$. Фізичний зміст термодинамічних параметрів $\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)$ і $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ визначається з узагальнених термодинамічних співвідношень, які пов'язують їх із функціоналом Мась'є-Планка (8), параметрами скороченого опису (4) та функціоналом ентропії Гібса з врахуванням умов самоузгодження (10):

$$S(t) = -\langle\ln\rho_q(t)\rangle^t_q = \Phi(t) + \beta\langle H\rangle^t - \sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t - \sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t, \tag{11}$$

$\beta = 1/k_BT$, k_B — постійна Больцмана, T — рівноважне значення термодинамічної температури. Із узагальнених термодинамічних співвідношень, з врахуванням умов самоузгодження, знаходимо

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)} = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_q^t = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t, \tag{12}$$

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)} = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t, \tag{13}$$

що вказують на спряженість термодинамічних параметрів до відповідних значень нерівноважних унарної і парної функцій розподілу частинок. З іншої групи термодинамічних співвідношень

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t} = -\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t), \tag{14}$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t} = \beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t), \tag{15}$$

випливає, що $\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)$ — нерівноважний локальний хімічний потенціал частинок сорту α, $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ - хімічний потенціал двоатомного кластера (димера), який потенційно утворює молекулу, якщо між атомами виникає хімічний зв'язок.

Щоб розв'язати рівняння (6), запишимо його у вигляді:

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + iL_N + \varepsilon\Big) \triangle\rho(x^N;t) = -\Big(\frac{\partial}{\partial t} + iL_N\Big)\rho_q(x^N;t). \tag{16}$$

де $\triangle\rho(x^N;t) = \rho(x^N;t) - \rho_q(x^N;t)$. Значення похідної $\frac{\partial}{\partial t}$ від квазірівноважної функції розподілу $\rho_q(x^N;t)$ еквівалентне дії відповідного оператора на нерівноважну функцію розподілу $\rho(x^N;t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_q(x^N;t) = \wp_q(t) iL_N\rho(x^N;t), \tag{17}$$

де $\wp_q(t)$ — узагальнений оператор проектування Кавасакі-Гантона, який діє на функції розподілу за правилом:

$$\begin{aligned}\wp_q(t)\rho' = \Big(&\rho_q(x^N;t) - \sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{\delta\rho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t - \\ &-\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\frac{\delta\rho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t\Big)\int\mathrm{d}\Gamma_N\rho' + \\ &+\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{\delta\rho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t}\int\mathrm{d}\Gamma_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rho' + \\ &+\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\frac{\delta\rho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t}\int\mathrm{d}\Gamma_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rho',\end{aligned} \tag{18}$$

і має властивості:

$$\wp_q(t)\wp_q(t') = \wp_q(t),$$
$$\wp_q(t)\rho(x^N;t') = \rho_q(x^N;t), \qquad \wp_q(t)\rho_q(x^N;t) = \rho_q(x^N;t).$$

Врахувавши (17), рівняння (16) запишеться у вигляді:

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \big[1-\wp_q(t)\big]iL_N + \varepsilon\Big)\triangle\rho(x^N;t) = -\big[1-\wp_q(t)\big]iL_N\rho_q(x^N;t). \tag{19}$$

Розв'язком його є

$$\triangle\rho(x^N;t) = -\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')\big[1-\wp_q(t')\big]iL_N\rho_q(x^N;t'), \tag{20}$$

звідки знайдемо нерівноважну функцію розподілу:

$$\rho(x^N;t) = \rho_q(x^N;t) - \int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')\big[1-\wp_q(t')\big]iL_N\rho_q(x^N;t'), \tag{21}$$

де

$$T_q(t,t') = \exp\Big\{-\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t''\big[1-\wp_q(t'')\big]iL_N\Big\} \tag{22}$$

— узагальнений оператор еволюції з врахуванням проектування. Розкривши дію операторів $[1-\wp_q(t')]$ та iL_N на квазірівноважну функцію розподілу в (21), одержимо:

$$\begin{aligned}\rho(x^N;t) = \rho_q(x^N;t) - &\\ -\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}&\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')I_n^\alpha(\boldsymbol{r}_1;t')\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r}_1;t')\rho_q(x^N;t') - \\ -\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2&\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\times \\ \times\beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,&\boldsymbol{r}_2;t')\rho_q(x^N;t'),\end{aligned} \tag{23}$$

де

$$I_n^\alpha(\boldsymbol{r}_1;t') = \big[1-\wp(t')\big]iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1), \tag{24}$$
$$I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t') = \big[1-\wp(t')\big]iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

— узагальнені потоки реакційно - дифузійних процесів переносу, $\wp(t')$ — узагальнений проекційний оператор Морі, що діє на динамічні змінні і має структуру:

$$\wp(t)\hat{A}(\boldsymbol{r}) = \langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle_q^t + \sum_{\alpha}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\frac{\delta\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t}\Big(\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)-\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t\Big) + \quad (25)$$
$$+\sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\frac{\delta\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle^t}\Big(\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)-\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle^t\Big)$$

і має властивості:

$$\wp(t)\wp(t') = \wp(t), \qquad \wp(t)(1-\wp(t)) = 0.$$

Таким чином, ми отримали загальний вираз для нерівноважної функції розподілу для опису дифузійно-реакційних процесів. Він залежить від вибраного набору параметрів скороченого опису (4) та узагальнених потоків (24), які описують дисипативні процеси переносу в системі. Оскільки, згідно з принципом скороченого опису, нерівноважна функція розподілу $\rho(x^N;t)$ є функціоналом параметрів $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$, відповідно до умов самоузгодження, то для повноти опису реакційно-дифузійних процесів для них необхідно побудувати рівняння переносу.

Щоб отримати такі рівняння переносу для величин $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$ використаймо тотожності

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \langle iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \langle iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_q^t + \langle I_n^\alpha(\boldsymbol{r};t)\rangle^t, \quad (26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t = \langle iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t = \quad (27)$$
$$= \langle iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t + \langle I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\rangle^t,$$

Виконавши усереднення у правих частинах цих тотожностей за допомогою нерівноважної функції розоділу (23), одержимо узагальнені рівняння переносу для параметрів скороченого опису:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \langle iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_q^t - \quad (28)$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t') -$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t'),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t = \langle iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t - \quad (29)$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{Gn}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t') -$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\times$$
$$\times\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t'),$$

де

$$\varphi_{nn}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N I_n^\alpha(\boldsymbol{r};t)T_q(t,t')I_n^{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')\rho_q(x^N;t'), \quad (30)$$

$$\varphi_{nG}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N I_n^\alpha(\boldsymbol{r};t)T_q(t,t')\times \quad (31)$$
$$\times I_G^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\rho_q(x^N;t'),$$
$$\varphi_{Gn}^{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)T_q(t,t')\times \quad (32)$$
$$\times I_n^{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\rho_q(x^N;t'),$$
$$\varphi_{GG}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)T_q(t,t')\times \quad (33)$$
$$\times I_G^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')\rho_q(x^N;t')$$

— узагальнені ядра переносу, які описують дисипативні процеси в системі. Розгляньмо детально їх структуру. Насамперед, розрахуймо дію оператора Ліувіля iL_N на $\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})$ і на $\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$:

$$iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) = -\tfrac{1}{m_\alpha}\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r}), \quad (34)$$
$$iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) = iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1) = \quad (35)$$
$$= -\tfrac{1}{m_\alpha}\big[\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\big]\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1) - \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\tfrac{1}{m_\gamma}\big[\nabla_1\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\big],$$

де

$$\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha}\boldsymbol{p}_j\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{q}_j) \quad (36)$$

— густина імпульсу частинок сорту α, і використано позначення $\nabla\equiv\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}$, $\nabla_1\equiv\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}$. Врахувавши (34), (35) та ядра переносу (30)–(33), рівняння переносу представимо у вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \tag{37}$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JJ}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')-$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\times$$
$$\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')+$$
$$+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJ}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\Big\},$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t = \langle\dot{\hat{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t - \tag{38}$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-$$
$$-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int_{-\infty}^{t}dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\times$$
$$\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')+$$
$$+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')+$$
$$+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')+$$
$$+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')\Big\},$$

де

$$D_{JJ}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q(t,t')\times \tag{39}$$
$$\times\,(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\}\rho_q(x^N;t')$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії частинок,

$$D_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q(t,t')\times \tag{40}$$
$$\times\,(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\}\rho_q(x^N;t'),$$
$$D_{JnJ}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q(t,t')\times \tag{41}$$
$$\times\,(1-\wp(t'))\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\}\rho_q(x^N;t'),$$
$$D_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)T_q(t,t')\times$$
$$\times\,(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\}\rho_q(x^N;t'), \tag{42}$$
$$D_{nJJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)T_q(t,t')\times$$
$$\times\,(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\}\rho_q(x^N;t'), \tag{43}$$

$$D_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{44}$$
$$\times T_q(t,t')(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\}\rho_q(x^N;t'),$$
$$D_{nJJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{45}$$
$$\times T_q(t,t')(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\}\rho_q(x^N;t'),$$
$$D_{JnnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{46}$$
$$\times T_q(t,t')(1-\wp(t'))\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\}\rho_q(x^N;t'),$$
$$D_{nJnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int d\Gamma_N\{(1-\wp(t))\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{47}$$
$$\times T_q(t,t')(1-\wp(t'))\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\}\rho_q(x^N;t'),$$

— узагальнені перехресні коефіцієнти переносу, які описують дисипативні реакційно-дифузійні процеси. Одержані нами узагальнені рівняння переносу (37), (38) є сильно нелінійними і можуть описувати як сильно- так і слабонерівноважні дифузійно-реакційні процеси. Для слабонерівноважних процесів такі рівняння стають замкнутими. У наступному розділі ми детально розглянемо такі процеси.

3. Слабонерівноважні реакційно-дифузійні процеси

Будемо розглядати слабонерівноважні процеси, які характеризуються малими відхиленнями параметрів $\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)$, $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ від їх рівноважних значень $\mu_\alpha(\boldsymbol{r})$, $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$. Це означає також, що параметри скороченого опису $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$ мало відрізняються від своїх рівноважних значень $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0 = f_1^\alpha(\boldsymbol{r})$, $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0 = f_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$, де $f_1^\alpha(\boldsymbol{r})$ і $f_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ — унарна та парна рівноважні функції розподілу частинок. Тут $\langle\ldots\rangle_0 = \int d\Gamma_N \ldots \rho_0(x^N)$ і

$$\rho_0(x^N) = \frac{1}{Q}\exp\Big\{-\beta\Big(H - \sum_\alpha\int d\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\} \tag{48}$$

— великий канонічний розподіл Гібса для хімічно-реагуючої суміші.

$$Q = \int d\Gamma_N \exp\Big\{-\beta\Big(H - \sum_\alpha\int d\boldsymbol{r}\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_1\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\} \tag{49}$$

— велика статистична сума.

Врахувавши це, розкладімо квазірівноважну функцію розподілу (7) за відхиленнями $\delta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t) = \mu_\alpha(\boldsymbol{r};t) - \mu_\alpha(\boldsymbol{r})$, $\delta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t) = \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t) - \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ і обмежмося лінійним наближенням:

$$\rho_q(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big(1 + \sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_1\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\,\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)\hat{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big). \tag{50}$$

Параметри $\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)$, $\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)$ визначаються з умов самоузгодження (10). Визначмо послідовно дані параметри: $\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)$ знаходиться з

$$\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_q^t = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0 + \sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_1\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0 + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\,\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0, \tag{51}$$

або

$$\delta\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \sum_{\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}_1\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)f_2^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\,\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)f_3^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2), \tag{52}$$

де

$$f_3^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle_0 = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0 \tag{53}$$

— тричастинкова рівноважна функція розподілу. Означмо обернену функцію $[f_2^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)]^{\alpha\alpha_1}$ до $f_2^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ з допомогою інтегрального співвідношення:

$$\sum_{\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2[f_2^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma_1}f_2^{\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = \delta_{\alpha\alpha_1}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1). \tag{54}$$

Враховуючи (54), із (52) можемо знайти $\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)$ у вигляді:

$$\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t) = \sum_{\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t)[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1} - \sum_{\alpha_2\gamma_2\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\int d\boldsymbol{r}_4\delta\mu_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t)[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1}\times f_3^{\gamma_1\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4). \tag{55}$$

Підставляючи його в (50), в результаті одержимо:

$$\rho_q(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big(1 + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t)[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1}\times \hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big), \tag{56}$$

де

$$\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \hat{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) - \sum_{\alpha\alpha_1}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r})]^{\alpha\alpha_2}\times f_3^{\alpha_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{57}$$

причому можна показати, врахувавши (54), що

$$\langle \bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0 = 0. \tag{58}$$

Це свідчить про ортогональність динамічних змінних $\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3)$ та $\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$. Умова самоузгодження для знаходження параметра $\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)$ у (56) трансформується в

$$\begin{aligned}\langle \bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle^t &= \langle \bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle^t_q = \langle \bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle_0 + \\ &+ \sum_{\alpha\gamma}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3\,\delta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)f_4^{\alpha_1\gamma_1\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3),\end{aligned} \tag{59}$$

де

$$f_4^{\alpha_1\gamma_1\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3) = \langle \bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle_0, \tag{60}$$

— рівноважна чотиричастинкова кореляційна функція розподілу. Ввівши обернену до неї функцію за допомогою інтегрального співвідношення

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int d\boldsymbol{r}_4\int d\boldsymbol{r}_5[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)]^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}f_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3) &= \\ = \delta_{\alpha_1\gamma_1,\alpha\gamma}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_3),\end{aligned} \tag{61}$$

із (59) знайдемо параметр $\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)$:

$$\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t) = \sum_{\alpha\gamma}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3\,\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)[f_4^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1} \tag{62}$$

Підставмо вираз для нього у (56) і для квазірівноважної функції розподілу одержимо:

$$\begin{aligned}\rho_q(x^N;t) &= \rho_0(x^N)\times \\ &\times\Big(1+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t)[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1}\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) + \\ &+\sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\,\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)\times \\ &\times[f_4^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big),\end{aligned} \tag{63}$$

де

$$\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t) = \langle \bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle^t - \langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle_0. \tag{64}$$

У наближенні (64) нерівноважна функція розподілу хімічно-реагуючої суміші має вигляд

$$\begin{aligned}\rho(x^N;t) &= \rho_0(x^N)\times \\ &\times\Big(1+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t)[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1}\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) + \\ &+\sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)\times \\ &\times[f_4^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)) - \\ &-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t} dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\times \\ &\times[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]^{\gamma_1\alpha_1}T_q^0(t,t')I_n^{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) - \\ &-\sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}\int d\boldsymbol{r}_3\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t} dt'e^{\varepsilon(t'-t)}\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t')\times \\ &\times[f_4^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}T_q^0(t,t')I_{\bar{G}}^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big),\end{aligned} \tag{65}$$

де

$$I_n^{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) = (1-\wp_0)iL_N\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1), \tag{66}$$

$$I_{\bar{G}}^{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = (1-\wp_0)iL_N\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{67}$$

— узагальнені потоки в лінійному наближенні, $\wp_0$ — проекційний оператор Морі в лінійному наближенні, побудований на динамічних змінних $\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)$, $\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$:

$$\begin{aligned}\wp_0\hat{A}(\boldsymbol{r}) &= \langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle_0 + \\ &+\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\rangle_0[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha_1\gamma_1}\delta\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2) + \\ &+\sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int d\boldsymbol{r}_1\int d\boldsymbol{r}_2\int d\boldsymbol{r}_3\langle\hat{A}(\boldsymbol{r})\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle_0\times \\ &\times[f_4^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)]^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\delta\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),\end{aligned} \tag{68}$$

з властивостями:

$$\wp_0\wp_0 = \wp_0, \qquad \wp_0(1-\wp_0) = 0, \tag{69}$$

$$\wp_0\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}) = \hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}), \qquad \wp_0\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) = \bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1), \tag{70}$$

$T_q^0(t,t') = \exp{(t-t')(1-\wp_0)iL_N}$ — оператор еволюції у часі в лінійному наближенні. Нерівноважна функція розподілу (65) є функціоналом середніх $\delta n_\alpha(\boldsymbol{r}_1;t)$, $\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)$ і в такому наближенні рівняння переносу (28), (29) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t) = &-\sum_{\alpha_1\alpha_2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\times \qquad (71)\\
&\times\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JJ}^{\alpha\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\Big[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\Big]^{\alpha_2\alpha_1}\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')-\\
&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t'),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t) = &\qquad (72)\\
&-\sum_{\alpha_1}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{K}_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-\\
&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\limits_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\Big\{K_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-\\
&-\bar{R}_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-\bar{R}_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-\\
&-\tilde{D}_{JJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\Big\}\delta\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\times \qquad (73)\\
&\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JJn}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JnJ}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4}-\\
&-\sum_{\alpha_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JJ}^{\alpha\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}\Big\}W^{\alpha_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\times\\
&\times\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},
\end{aligned}$$

$$W^{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4) = \sum_{\gamma_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_6 f_3^{\alpha_2\gamma_2\gamma_3}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_6)\Big[f_2^{-1}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_5)\Big]^{\gamma_3\alpha_3} \qquad (74)$$

$$\begin{aligned}
K_{JnJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\times \qquad (75)\\
&\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}+\\
&+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JnnJ}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}+\\
&+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\bar{D}_{nJJn}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4}+\\
&+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\bar{D}_{nJnJ}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}\Big\}\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{R}_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_6\times \qquad (76)\\
&\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_6;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}+\bar{D}_{nJJ}^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_6;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\Big\}\times\\
&\times\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}W^{\alpha_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{R}_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = &\sum_{\alpha_1\gamma_1\gamma_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_7\times \qquad (77)\\
&\times W^{\alpha\gamma\gamma_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_7)\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_7}\bar{D}_{JJn}^{\gamma_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_7,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4}+\\
&+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_7}\bar{D}_{JnJ}^{\gamma_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_7,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}\Big\}\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_{JJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3\gamma_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_6\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_7\times \qquad (78)\\
&\times W^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_6)\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\bar{D}_{JJ}^{\alpha_3\gamma_3}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_7;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_7}\times\\
&\times W^{\gamma_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_7,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
\bar{D}_{JJ}^{\alpha\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t') = &\qquad (79)\\
= &\int \mathrm{d}\Gamma_N(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q^0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_2}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)\rho_0(x^N)
\end{aligned}$$

— узагльнений коефіцієнт дифузії, а

$$\bar{D}^{\alpha\gamma_1\alpha_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \tag{80}$$
$$= \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r}) T^0_q(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\rho_0(x^N),$$
$$\bar{D}^{\alpha\gamma_1\alpha_1}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \tag{81}$$
$$= \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r}) T^0_q(t,t')(1-\wp_0)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\rho_0(x^N),$$
$$\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{82}$$
$$\times \int \mathrm{d}\Gamma_N T^0_q(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\rho_0(x^N),$$
$$\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{nJJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\times \tag{83}$$
$$\times\, T^0_q(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\rho_0(x^N),$$

— узагльнені коефіцієнти переносу третього і четвертого порядків динамічних змінних, які описують дифузійно-реакційні процеси в системі. Рівняння переносу (71), (72) є просторово неоднорідні з врахуванням ефектів запізнення у часі. У просторово-однорідному випадку залежність функцій від координат у рівняннях переносу спрощується.

У просторово-однорідному випадку залежність функцій від координат у рівняннях переносу спрощується. Використавши фур'є-перетворення

$$\langle \hat{A}(\boldsymbol{k})\rangle^t = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\langle \hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle^t,$$

рівняння переносу (71), (72) представимо у матричному вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t) = -k^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t') - \tag{84}$$
$$-\sum_{\boldsymbol{q}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t'),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t) = -\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t') - \tag{85}$$

$$-\sum_{\boldsymbol{q}'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q}';t'),$$

де $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t)$, $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t)$ — вектори-стовпці, елементами яких є $\delta n_\alpha(\boldsymbol{k};t)$ та $\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q};t)$, відповідно. Подібно, величини $\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t')$, $\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$ та $\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$, а також $\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$ — матриці, елементами яких є узагальнені коефіцієнти дифузії $D^{\alpha\gamma}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t')$ та ядра переносу $K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')$ і $K^{\alpha\gamma\alpha_1}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$ та $W^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$.

$$W^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') = K^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') - \bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') -$$
$$-\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') - \bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t').$$

У просторово-однорідному випадку ці ядра переносу мають вигляд:

$$D^{\alpha\gamma}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t') = \sum_{\alpha_1}\langle(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{k})T_0(t,t')\times \tag{86}$$
$$\times\,(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(-\boldsymbol{k})\rangle_0\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k})\right]_{\alpha_1\gamma},$$

де $\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{k})$ — фур'є-компонента густини імпульсу частинок сорту α, а $\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k})\right]_{\alpha_1\gamma}$ — елементи матриці, оберененої до $\tilde{S}_2(\boldsymbol{k})$, елементами якої є статичні парціальні структурні фактори:

$$S^{\alpha\gamma}_2(\boldsymbol{k}) = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{k})\hat{n}_\gamma(-\boldsymbol{k})\rangle_0. \tag{87}$$

$$K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t') = \sum_{\alpha_2\gamma_2}\sum_{\boldsymbol{q}'}\langle(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{k})T_0(t,t')\times \tag{88}$$
$$\times\,(1-\wp_0)\dot{\bar{G}}_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{q}')\rangle_0\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}',\boldsymbol{q})\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},$$

$\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}',\boldsymbol{q})\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}$ — елементи матриці, оберненої до $\tilde{S}_4(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')$, яка, у свою чергу, має своїми елементами статичні кореляційні функції

$$S^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_4(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}') = \langle\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q}')\rangle_0, \tag{89}$$

де

$$\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) = \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) - \sum_{\alpha_1}\sum_{\boldsymbol{k}'}W^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}')\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{k}'), \tag{90}$$

$$W^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}') = \sum_{\gamma_1}\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k}')\right]_{\alpha_1\gamma_1} S_3^{\gamma_1\alpha\gamma}(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{q}), \tag{91}$$

$$\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) = \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{q})\hat{n}_\gamma(-\boldsymbol{q}) \tag{92}$$

і

$$S_3^{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}') = \langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{k}')\rangle_0. \tag{93}$$

Подібно

$$\begin{aligned} K_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t') = & \sum_{\gamma_1}\langle(1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})T_0(t,t')\times \\ & \times (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{k})\rangle_0\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k})\right]_{\gamma_1\alpha_1}, \end{aligned} \tag{94}$$

У $W_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$ кожний доданок має свою структуру:

$$\begin{aligned} K_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') = & \sum_{\alpha_2\gamma_2}\sum_{\boldsymbol{q}''}\langle(1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})T_0(t,t')\times \\ & \times (1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{q}'')\rangle_0\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}')\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}, \end{aligned} \tag{95}$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') = & \sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{q}''}\langle(1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})T_0(t,t')\times \\ & \times (1-\wp_0)\dot{\hat{n}}_{\alpha_3}(\boldsymbol{k}')\rangle_0 W^{\alpha_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{q}'')\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}')\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}, \end{aligned} \tag{96}$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') = & \sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{q}''}W^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}')\langle(1-\wp_0)\dot{\hat{n}}_{\alpha_3}(\boldsymbol{k}')\times \\ & \times T_0(t,t')(1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{q}'')\rangle_0\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}')\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}, \end{aligned} \tag{97}$$

$$\begin{aligned} \hat{D}_{JJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t') = & \sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3\gamma_3}\sum_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}''\boldsymbol{q}''}W^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}')\langle(1-\wp_0)\dot{\hat{n}}_{\alpha_3}(\boldsymbol{k}')\times \\ & \times T_0(t,t')(1-\wp_0)\dot{\hat{n}}_{\gamma_3}(-\boldsymbol{k}'')\rangle_0 W^{\gamma_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{q}'')\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}')\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}. \end{aligned} \tag{98}$$

У цьому випадку вирази (73)–(78) значно спрощуються — матрична форма пов'язана тільки з індексами сорту частинок. Система рівнянь (84), (85) є замкнутою і ми можемо формально знайти її розв'язки. Нелінійність процесів захована у ядрах переносу $K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$, $K_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$, $W_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$. Використавши представлення Лапласа за часом $t>0$ із заданими початковими значеннями $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0)$, $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0)$, знайдемо:

$$\begin{aligned} z\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) \;=\; & -k^2\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) - \\ & -\sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};z) + \delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0), \end{aligned} \tag{99}$$

$$\begin{aligned} z\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};z) \;=\; & -\sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};z) - \\ & -\sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};z) + \delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0). \end{aligned} \tag{100}$$

Визначивши з останнього рівняння $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};z)$,

$$\begin{aligned} \delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};z) = & -\sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}[z\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)]^{-1}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)\times \\ & \times\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q}';z) + [z\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)]^{-1}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t=0), \end{aligned} \tag{101}$$

перше рівняння представимо у матричній формі:

$$\begin{aligned} z\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) \;=\; & -k^2\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) + \\ & + \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'\boldsymbol{q}''}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)]^{-1}\times \\ & \times\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'';z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};z) - \\ & - \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)]^{-1}\times \\ & \times\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q}';t=0) + \delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0), \end{aligned} \tag{102}$$

де $\tilde{I}$ — одинична матриця, а $[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)]$ визначається із інтеґральних співвідношень:

$$\begin{aligned} & \sum_{\boldsymbol{q}''}[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'';z)]^{-1}\times \\ & \times[z\delta(\boldsymbol{q}''-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}';z)] = \delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'). \end{aligned} \tag{103}$$

З виразу (102) без врахування дисперсійної залежності від хвильових векторів, знайдемо формальний розв'язок для $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z)$:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) \;=\; & -[z\tilde{I} + k^2\tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k};z)\times \\ & \times[z\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0) + \\ & + [z\tilde{I} + k^2\tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0), \end{aligned} \tag{104}$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z) = & \tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z) - \frac{1}{k^2}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k};z)\times \\ & \times[z\tilde{I} - \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{k};z). \end{aligned} \tag{105}$$

Ми отримали лінійне матричне рівняння (102) і його формальний розв'язок (104) для флуктуацій середнього числа частинок, які беруть участь в дифузійно-реакційних процесах. Цей результат є узагальненям теорії Кайзера [1]. Він, зокрема, враховує мікроскопічну природу дифузійно-реакційних процесів за допомогою узагальнених ядер переносу з включенням нелінійних процесів. З цим пов'язані дві важливі проблеми: проблема вибору початкових значень $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0)$, $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0)$ при $t=0$ та розрахунок ядер переносу вищих (третього і четвертого) порядків за динамічними змінними.

Нелінійність у рівняннях переносу (71), (72) у просторово-неоднорідному чи у (84), (85) в просторово-однорідному випадках, може бути наближено розкрита, якщо виділити з функцій пам'яті вищого порядку функції пам'яті нижчих порядків, однак, пов'язані зі спостережуваними величинами. Зокрема, в $K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, $\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ та $\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ ядра переносу $\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')$ і $\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')$ та інші, можуть бути апроксимовані через узагальнені коефіцієнти дифузії та середні густини числа частинок відповідного сорту:

$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t') \approx D^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t,t')\, n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4;t'), \tag{106}$$
$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t') \approx D^{\alpha\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\, n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3;t'). \tag{107}$$

У виразах $K^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ узагальнені функції пам'яті $\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')$ та подібні можуть бути апроксимовані через узагальнені коефіцієнти дифузії та кореляційну функцію "густина–густина", яка пов'язана з $\delta\bar{G}^{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t')$:

$$\begin{aligned}\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t') \approx \bar{D}^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\,\langle\hat{G}_{\gamma\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5)\rangle^{t'} + \\ \Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\,\Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t'),\end{aligned} \tag{108}$$

де

$$\Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t') = \langle \tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_0(t,t')\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5)\rangle_0, \tag{109}$$
$$\Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t') = \langle \hat{n}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1)T_0(t,t')\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_4)\rangle_0.$$

Тоді функції (73)–(77) можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned}K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4 \times \\ &\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}\big[\delta n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4;t') + \langle\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4)\rangle\rangle_0\big] + \\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}^{\alpha\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4}\big[\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3;t') + \langle\hat{n}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0\big]\Big\} \times \\ &\times\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1} - W^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t'),\end{aligned} \tag{110}$$

$$\begin{aligned}W^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}^{\alpha\alpha_3}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t') \times \\ &\times\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}W^{\alpha_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4)\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},\end{aligned} \tag{111}$$

$$\begin{aligned}&K^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \\ &= \sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\big[\bar{D}^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\langle\hat{G}_{\gamma\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5)\rangle^{t'} + \\ &+\Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t')\big]\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3} + \\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\big[\bar{D}^{\alpha\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\langle\hat{G}_{\gamma\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4)\rangle^{t'} + \\ &+\Phi^{\alpha\alpha_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\Phi^{\gamma_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5;t,t')\big]\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5} + \\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\big[\bar{D}^{\gamma\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t')\langle\hat{G}_{\alpha\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5)\rangle^{t'} + \\ &+\Phi^{\alpha\alpha_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\Phi^{\gamma_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5;t,t')\big]\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4} + \\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\big[\bar{D}^{\gamma\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5;t,t')\langle\hat{G}_{\alpha\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4)\rangle^{t'} + \\ &+\Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t')\big]\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}\Big\} \times \\ &\times\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},\end{aligned} \tag{112}$$

$$\begin{aligned}\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = &\sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_6 \times \\ &\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar{D}^{\gamma_3\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\big[\delta n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,t') + \langle\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1)\rangle_0\big[+ \\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\bar{D}^{\gamma_3\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_6;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\big[\delta n_\alpha(\boldsymbol{r},t') + \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0\big]\Big\} \times\end{aligned} \tag{113}$$

$$\times W^{\alpha_3\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1},$$

$$\begin{aligned}
&\bar{R}_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \\
&\quad = \sum_{\alpha_2\gamma_2\alpha_3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_6 W^{\alpha\gamma\alpha_3}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_6)\times \\
&\quad \times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\bar{D}_{JJ}^{\alpha_3\alpha_2}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_4;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_4}\big[\delta n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5,t')+\langle\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5)\rangle_0\big]+ \\
&\quad +\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_6}\bar{D}_{JJ}^{\alpha_3\gamma_2}(\boldsymbol{r}_6,\boldsymbol{r}_5;t,t')\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_5}\big[\delta n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_4,t')+\langle\hat{n}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_4)\rangle_0\big]\Big\}\times \\
&\quad \times\Big[f_4^{-1}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\Big]^{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}.
\end{aligned} \tag{114}$$

Підставмо дані функції у просторово-однорідному випадку в рівняння переносу (71), (72) і в дифузійному наближені (у другому рівняні враховується тільки лінійна залежність від $\delta n_\alpha(t')$) одержимо узагальнені рівняння хімічної кінетики [1] з врахуванням немарківських процесів:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t) =& -k^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t')+ \\
&+\sum_{\boldsymbol{q}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t')\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};t'),
\end{aligned} \tag{115}$$

де $\tilde{K}_{JJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')$ — матриця, елементами якої є узагальнені ядра переносу, що мають складну структуру і виражаються відповідно до (110)–(114) через узагальнені коефіцієнти дифузії та структурні рівноважні функції розподілу частинок. В кожному конкретному випадку необхідно аналізувати дані ядра переносу. Однак, для більш послідовного розрахунку хімічних реакцій в густих сумішах необхідно проводити розрахунки повної системи рівнянь (84), (85) разом з відповідними ядрами переносу, що, очевидно, вимагає застосування комп'ютерних методів розрахунку. Важливо зазначити, що подібна проблема отримання рівнянь переносу для опису швидких хімічних реакцій обговорювалась у роботі [10].

Отже, за допомогою нерівноважного статистичного оператора Зубарєва нами розроблено один із шляхів статистичної побудови узагальнених рівнянь переносу дифузійно-реакційних процесів і показано, що узагальнені функції реакцій є вищими функціями пам'яті.

Література

1. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. Москва, “Мир”, 1990, 606 с.
2. Xystris N. and Dahler J.S. Enskog theory for chemically reacting fluids. // J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, No 2, p. 374-386.
3. Xystris N. and Dahler J.S. Kinetic theory of simple reacting spheres. // J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, No 2, p. 387-401.
4. von Smoluchowski M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. // Z. Phys. Chem., 1917, Bd. 92, s. 129-168.
5. Rice S.A. In Diffusion-Limited Reactions, in C. H. Bamford, C.F.H. Tipper and R.G. Compton, Comp. Chem. Kinet. 25. (Elsevier, Amsterdam, 1985.)
6. Agmon N. and Szabo A. Theory of reversible diffusion-influenced reactions. // Journ. Chem. Phys., 1990, vol. 92, No 9, p. 5270-5284.
7. Szabo A. Theoretical approaches to reversible diffusion-influenced reactions: monomer-excimer kinetics. // J. Chem. Phys., 1991, vol. 95, No. 4, p. 2481-2490.
8. Naumann W., Szabo A. Comparison of the Semiclassical approach with modern alternative approaches to diffusion-influenced fluorescence quenching: The effect of intense excitation pulses. // J. Chem. Phys., 1997, vol. 107, No 2, p. 402-407.
9. Keizer J. and Peacock-Lopez E. Energy transport effects on rapid bimolecular chemical reactions. // Physica A, 1987, vol. 147, No 1, p. 61-76.
10. Molski A. and Keizer J. Spatially nonlocal fluctuation theory of rapid chemical reactions. // J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, No 10, p. 3567-3578.
11. Mazenko G.F. Fully renormalized kinetic theory. I. Self-diffusion. // Phys. Rev. A, 1973, vol. 7, No 1, p. 209-222.
12. Mazenko G.F. Fully renormalized kinetic theory. II. Low density. // Phys. Rev. A, 1973, vol. 7, No 1, p. 222-232.
13. Mazenko G.F. Fully renormalized kinetic theory. III. Density fluctuation. // Phys. Rev A, 1974, vol. 9, No 1, p. 360-387.
14. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R. and Shin K.J. Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. I. Pair phase space kinetic equation. // J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, No 3, p. 1830-1843.
15. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R. and Shin K.J. Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. II. Configuration space equation. // J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, No 3, p. 1844-1850.
16. Yang M., Lee S. and Shin K.J. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. I. Steady-state fluorescence quenching kinetics. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, No 1, p. 117-133.
17. Yang M., Lee S. and Shin K.J. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. II. Reversible reaction A+B $\rightleftarrows$ C+B. // J. Chem. Phys., 1998, vol.

108, No 20, p. 8557-8571.
18. Yang M., Lee S. and Shin K.J. Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. III. Reversible association-dissociation: A+B $\rightleftarrows$ C. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, No 21, p. 9069-9085.
19. Felderhof B.U. and Jones R.B. Statistical theory of time-dependent diffusion-controlled reactions in fluids and solids. // J. Chem. Phys., 1995, vol. 103, No 23, p. 10201-10213.
20. Felderhof B.U. and Jones R.B. Reversible diffusion-controlled reactions between two species in a fluid. // J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, No 3, p. 954-966.
21. Felderhof B.U. and Jones R.B. Transient reactions in a binary suspension of diffusing spheres. // J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, No 3, p. 967-977.
22. Felderhof B.U. and Jones R.B. Separation of time scales in species conversion by diffusion-controlled reactions in a binary suspension of spheres. // J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, p. 5006-5012.
23. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. Москва, Наука, 1971, 371с.
24. Zubarev D., Morozov V., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. Berlin, Akad. Verl.GmbH, 1996, 375p.

Михайло Васильович Токарчук Костробій Петро Петрович
Гуменюк Йосип Андрійович

Узагальнені рівняння переносу дифузійно-реакційних процесів. Метод нерівноважного статистичного оператора

Роботу отримано 13 лютого 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України