



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-21-01U

М.В. Токарчук

КІНЕТИЧНИЙ ОПИС ІОННОГО ТРАНСПОРТУ  
У СИСТЕМІ ІОННИЙ РОЗЧИН – ПОРИСТЕ СЕРЕДОВИЩЕ

УДК: 536.75; 538.931

PACS: 05.20.Dd, 05.40.-a, 05.60.Cd

**Кінетичний опис іонного транспорту у системі іонний розчин – пористе середовище**

М.В. Токарчук

**Анотація.** Для опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин – пористе середовище застосовано кінетичний підхід, що базується на модифікованому ланцюжку рівнянь ББГКІ для нерівноважних функцій розподілу частинок. Отримано узагальнене кінетичне рівняння ревізованої теорії Енскога–Власова–Ландау для нерівноважної функції розподілу іонів у моделі заряджених твердих сфер з врахуванням короткодіючих притягальних взаємодій для системи іонний розчин-пористе середовище.

**Kinetic description of ion transport in the system ionic solution – porous environment**

M.V. Tokarchuk

**Abstract.** A kinetic approach based on a modified chain of BBGKI equations for nonequilibrium particle distribution functions was used to describe the ion transfer processes in the ionic solution-porous medium system. A generalized kinetic equation of the revised Enskog–Vlasov–Landau theory for the nonequilibrium ion distribution function in the model of charged solid spheres is obtained, taking into account attractive short-range interactions for the ionic solution-porous medium system.

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

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

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

Михайло Васильович Токарчук

КІНЕТИЧНИЙ ОПИС ІОННОГО ТРАНСПОРТУ У СИСТЕМІ ІОННИЙ РОЗЧИН – ПОРИСТЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Роботу отримано 4 листопада 2021 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

## 1. Вступ

Дослідження процесів переносу частинок (атомів, молекул, іонів) у пористих середовищах (грунтах, наногетерогенних композиційних матеріалах - електродах, полімерних та біологічних мембранах та ін.) є актуальні з точки зору сучасних технологій у створенні нанобатарей, суперконденсаторів, мембранних структур для розділення розчинів, очистки водних розчинів та ін.. Важливість та обґрунтування таких досліджень відзначається у багатьох роботах, зокрема [1–17]. Актуальними з точки зору практичних застосувань є дослідження механізмів аномальної дисперсії потоків реологічних рідин в неоднорідних пористих середовищах [11, 15–17]. Інший аспект досліджень пов'язаний з іонною провідністю іонних розчинів у пористих та шаруватих структурах, який важливий у зв'язку з аномальною поведінкою дифузії іонів та поляризаційними ефектами [2, 13, 18–21]. Зокрема, актуальними є теоретичні дослідження електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт–електрод” [4, 5, 13, 22–28] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції–деінтеркаляції іонів, так і з потребою придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. Проблеми в описі електродних процесів пов'язані, насамперед, як із поверхневими явищами на межі поділу “електроліт–електрод”, де відбуваються складні процеси адсорбції, десорбції, дифузії, так і в середині електродів (пористих, шаруватих за структурою), де відбуваються складні процеси асоціації, дисоціації між іонами, їх аномальної (суб чи супер) дифузії через складну взаємодію із структурою електрода, з якими пов'язані у свою чергу проблеми накопичення зарядів на електродах в акумуляторах. Тому дуже важливо враховувати у тій чи іншій мірі зміну мікроструктури електродного матеріалу, зокрема, через його поляризаційні властивості та пористість. У значній більшості досліджень для опису електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт–електрод” використовуються рівняння нерівноважної термодинаміки [22] з постійними коефіцієнтами дифузії. Цікавими є дослідження процесів самодифузії іонів у заряджених нанопористих середовищах (частинки, яких заморожені) методами комп'ютерного моделювання [29, 30]. У той же час важливою особливістю даних систем є їх суттєва просторова неоднорідність, коли коефіцієнти дифузії є функціями просторових координат та часу, тобто часовими кореляційними функціями “потік–потік”  $\langle \hat{j}(\vec{r}_i; t) \hat{j}(\vec{r}_l; t') \rangle$  у кожній із фаз та між фазами. Необхідно зазначити, що деякий шлях розрахунку коефіці-

ентів дифузії іонів, залежних від координат для у системах "розчин електроліту - мембрана", "розчин електроліту - склоподібні паливовмісні матеріали", "розчин електроліту - ґрунт" був запропонований у роботах [31–33]. У роботах [13, 25] була запропонована статистична теорія для опису електродифузійних процесів переносу іонів в системі "електроліт–електрод" з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарева. У [13, 26–28] були проведені експериментальні та теоретичні дослідження субдифузійного імпедансу для мультишарової системи  $GaSe$  з інкапсульованим  $\beta$  - циклодекстрином, яка має фрактальну пористу структуру. З точки зору теоретичних досліджень були застосовані узагальнені рівняння електродифузії типу Кеттано у дробових похідних [28]. Однак, у більшості згаданих робіт, крім [31–33] у відповідних рівняннях переносу коефіцієнти переносу: дифузії, в'язкості та теплопровідності, які фактично визначають основні механізми процесів переносу, є константами при відповідних температурах. Очевидно, що для з'ясування таких механізмів дуже важливо застосовувати такі теоретичні підходи, які б давали зв'язок коефіцієнтів переносу із характерними потенціалами взаємодії частинок та їх функціями розподілу.

У даній роботі буде застосовано кінетичний підхід до опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин – пористе середовище. А саме, кінетичні рівняння типу Енскога-Ландау [34–36], які отримуються із ланцюжка рівнянь ББГКІ з модифікованими граничними умовами.

## 2. Ланцюжок рівнянь ББГКІ для системи іонний розчин – пористе середовище

Будемо розглядати систему іонного розчину, який взаємодіє із пористим середовищем, дифундує у нього. Позитивно та негативно заряджені іони розчину можуть проникати у структуру пористого середовища (матриці) і рухатись у ньому, взаємодіючи із його частинками. Весь об'єм системи приймемо рівним  $V = V_l + V_s$ , де  $V_l$  - об'єм, який займає іонний розчин, а  $V_s$  - істинний об'єм пористої матриці. Увівши об'єм  $V_{por}$  пористого простору матриці, можемо визначити її пористість:  $\varphi = 1 - \frac{V_{por}}{V}$ . Іонний розчин будемо розглядати з певними діелектричними властивостями без явного врахування молекулярної підсистеми, а пористу матрицю як формовану рухомими частинками (атомами, молекулами) сортів  $\xi$  підсистему, кінетична енергія, якої набагато менше від її потенціальної енергії. Вважаємо,

що частинки пористої матриці здійснюють коливні рухи і динаміку її можна описувати взаємодіючими фононами, як для прикладу у випадку пористого кремнію та інших пористих матеріалів [37]. При взаємодії із іонним розчином можуть змінюватися як структура пористої матриці, так і динамічні та структурні властивості самого іонного розчину. Гамільтоніан такої системи іонний розчин - пориста матриця можна подати у вигляді:

$$H = \sum_{\alpha, j=1}^{N_\alpha} \frac{(\vec{p}_j - \frac{Z_\alpha e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j; t))^2}{2m_\alpha} + \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{j, l}^{N_\alpha, N_\gamma} \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \quad (2.1)$$

$$+ \sum_{\alpha, \xi} \sum_{j, l}^{N_\alpha, N_\xi} \Phi_{\alpha\xi}(\vec{r}_j, \vec{R}_l) + \sum_{\alpha} \sum_j^{N_\alpha} Z_\alpha e \varphi(\vec{r}_j; t) + H_s,$$

де індекси  $j, l$  нумерують іони розчину сортів  $\alpha, \gamma$ , з масами  $m_\alpha, m_\gamma$  та вектор-імпульсами  $\vec{p}_j, \vec{p}_l$ ,  $\vec{r}_j, \vec{R}_l$  – вектори координат відповідно іонів та частинок пористої матриці,  $N_\alpha$  – повне число іонів сорту  $\alpha$ ;  $\Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) = \Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) + \Phi_{\alpha\gamma}^l(\vec{r}_j, \vec{r}_l)$  – парний потенціал взаємодії між іонами сорту  $\alpha, \gamma$ ,  $\Phi_{\alpha\xi}(\vec{r}_j, \vec{R}_l) = \Phi_{\alpha\xi}^{sh}(\vec{r}_j, \vec{R}_l) + \Phi_{\alpha\xi}^l(\vec{r}_j, \vec{R}_l)$  – парний потенціал взаємодії іонів із частинками пористої матриці, які мають короткодійчі та далекодійчі (притягувальні) вклади. Причому короткодійчі вклади можуть мати відштовхувальні та притягальні складові  $\Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) = \Phi_{\alpha\gamma}^{sh-rep}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) + \Phi_{\alpha\gamma}^{sh-att}(\vec{r}_j, \vec{r}_l)$ , тобто між іонами на малих відстаннях можуть діяти сили відштовхування та притягання. Зокрема, притягувальні короткодійчі взаємодії можуть описувати процеси асоціації між іонами.  $H_s$  - гамільтоніан пористої матриці, структуру якого на даному етапі моделювання не будемо конкретизувати.  $\vec{A}(\vec{r}_j; t)$ ,  $\varphi(\vec{r}_j; t)$  - сумарні векторні та скалярні потенціали електромагнітного поля, створюваного іонами валентності  $Z_\alpha$  та зовнішнього поля,  $e$  - заряд електрона та  $c$  - швидкість світла. Надалі ми не будемо розглядати вихрові електромагнітні процеси порядку  $\frac{e}{c}$ , а тільки потенціальні вклади від скалярного потенціалу  $\varphi(\vec{r}_j; t)$ . Крім того, на даному етапі досліджень не враховуємо можливий вплив електромагнітного поля на частинки пористої матриці, що може бути пов'язано із процесами поляризації, зміни діелектричних властивостей її. Хоча в реальності, у багатьох випадках, зокрема для електродів, біологічних мембран таке врахування важливе.

Нерівноважний стан іонного розчину при взаємодії із пористою матрицею повністю описується рівнянням Ліувілья для нерівноважної функції розподілу всіх частинок  $\rho(x_1, \dots, x_{N_\alpha} | \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_\xi}; t) = \rho(x^{N_\alpha}, R^{N_\xi}; t)$  (де введені позначення:  $x^{N_\alpha} = x_1, \dots, x_{N_\alpha}$ ,  $x_j = \vec{p}_j \vec{r}_j$

- координата та імпульс  $j$ -го іона розчину,  $R^{N\xi} = \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N\xi}, \vec{R}_l$  - координата  $l$ -ої частинки пористої матриці)

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t) + iL_N \rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t) = 0 \quad (2.2)$$

з оператором Ліувілля

$$\begin{aligned} iL_N = & \sum_{\alpha, j=1}^{N_\alpha} \frac{\vec{p}_j}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} + \sum_{\xi, l=1}^{N_\xi} \frac{\vec{P}_l}{m_\xi} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_l} \\ & - \sum_{\alpha, \gamma}^{N_\alpha N_\gamma} \sum_{j, l} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_l} \right) \\ & - \sum_{\alpha, \xi}^{N_\alpha, N_\xi} \sum_{j, l} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} (\Phi_{\alpha\xi}(\vec{r}_j, \vec{R}_l) + Z_{\alpha\xi} e\varphi(\vec{r}_j; t)) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

при цьому в операторі Ліувілля не враховуємо доданки

$$- \sum_{\alpha, \xi}^{N_\alpha, N_\xi} \sum_{j, l} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_l} \Phi_{\alpha\xi}(\vec{r}_j, \vec{R}_l) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_l},$$

окільки вважаємо, що мікроскопічні сили, які діють з боку атомів пористої матриці на іон розчину не змінює імпульсів самих атомів матриці. Нерівноважний стан системи іонний розчин - пористе середовище будемо описувати за допомогою модифікованого ланцюжка рівнянь ББГКІ [34–36, 38, 39] для частинкових нерівноважних функцій розподілу іонів та частинок пористої матриці. Для цього використаємо підхід запропонований у роботах [34–36, 38, 39], де модифікований ланцюжок рівнянь ББГКІ будується з врахуванням концепції узгодженого опису кінетики та гідродинаміки нерівноважних процесів системи взаємодіючих частинок у методі нерівноважного статистичного оператора Зубарева, виходячи із рівняння Ліувілля з джерелом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t) + iL_N \rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t) = \\ -\varepsilon(\rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t) - \varrho_{rel}(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t)), \end{aligned} \quad (2.4)$$

яке відбирає запізнюючі ( $\varepsilon \rightarrow +0$ , після термодинамічного переходу) розв'язки рівняння Ліувілля при заданих початкових умовах. У даному випадку початковою умовою розв'язку рівняння Ліувілля (задача Коші) можуть розглядатися два варіанти: **перший**

$$\rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t)_{t=t_0} = \varrho_{rel}(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t_0) = \rho_{rel}^{liq}(x^{N\alpha}; t_0) \rho_s(R^{N\xi}; t_0),$$

це означає, що у початковий момент часу  $t_0$  іонний розчин та пориста матриця розглядаються незалежними; **другий**

$$\rho(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t)_{t=t_0} = \rho_{rel}(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t_0),$$

коли іонний розчин і пориста матриця розглядаються у початковий момент часу взаємодіючими підсистемами. У **першому** випадку  $\rho_{rel}^{liq}(x^{N\alpha}; t)$  - релевантна функція розподілу іонів, що отримується відповідно [34–36, 38, 39] із умови максимуму функціоналу ентропії Гіббса при збереженні умови нормування для розподілу та заданих параметрів скороченого опису нерівноважного стану іонного розчину:  $\langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle^t = f_\alpha(x; t)$  - нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів сорту  $\alpha$  та  $\langle \hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) \rangle^t$  - нерівноважної середньої енергії взаємодії іонів розчину, має наступну структуру:

$$\rho_{rel}^{liq}(x^{N\alpha}; t) = e^{-\Phi_{liq}(t) - \int d\vec{r} \beta_{liq}(\vec{r}, t) \hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) - \sum_\alpha \int dx a_\alpha(x, t) \hat{n}_\alpha(x)} \quad (2.5)$$

де  $\Phi_{liq}(t)$  - функціонал Масье-Планка

$$\Phi_{liq}(t) = \int d\Gamma_{N_{liq}}(x) e^{-\int d\vec{r} \beta_{liq}(\vec{r}, t) \hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) - \sum_\alpha \int dx a_\alpha(x, t) \hat{n}_\alpha(x)}, \quad (2.6)$$

у яких

$$\hat{n}_\alpha(x) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(x - x_j) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \delta(\vec{p} - \vec{p}_j) \quad (2.7)$$

- мікроскопічна фазова густина числа іонів сорту  $\alpha$  та

$$\hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma}^{N_\alpha, N_\gamma} \sum_{j, l} \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.8)$$

- мікроскопічна густина енергії взаємодії іонів розчину. Параметри Лагранжа  $\beta_{liq}(\vec{r}, t)$  (обернене значення нерівноважної температури іонного розчину),  $a_\alpha(x, t)$  визначаються із умов самоузгоджень:

$$\langle \hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) \rangle^t = \langle \hat{\varepsilon}_{int}(\vec{r}) \rangle_{rel}^t, \langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle^t = \langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle_{rel}^t.$$

У цьому випадку іонний розчин має температуру  $\beta_{liq}(\vec{r}, t)$ , а пориста матриця  $\beta_s$ .

У **другому** випадку  $\rho_{rel}(x^{N\alpha}, R^{N\xi}; t)$  - релевантна функція розподілу іонів та частинок пористої матриці, що отримується відповідно [34–36, 38, 39] із умови максимуму функціоналу ентропії Гіббса при збереженні умови нормування для розподілу та заданих параметрів скороченого опису нерівноважного стану іонного розчину:

$\langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle^t = f_\alpha(x; t)$  - нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів сорту  $\alpha$ ,  $\langle \hat{E}_{int}(\vec{r}) \rangle^t$  - нерівноважної середньої енергії взаємодії іонів розчину та частинок пористої матриці,  $\langle \hat{n}_\xi(\vec{R}) \rangle^t = n_\xi(\vec{R}; t)$  - середньої густини частинок пористої матриці сорту  $\xi$  має наступну структуру:

$$\rho_{rel}(x^{N_\alpha}, R^{N_\xi}; t) = \exp(-\Phi(t) - \int d\vec{r} \beta(\vec{r}, t) (\hat{E}_{int}(\vec{r}) + H_s)) \quad (2.9)$$

$$- \sum_\alpha \int dx a_\alpha(x, t) \hat{n}_\alpha(x) - \sum_\xi \int d\vec{R} \mu_\xi(\vec{R}) \hat{n}_\xi(\vec{R})$$

де  $\Phi(t)$  - функціонал Массье-Планка

$$\Phi(t) = \int d\Gamma(x, r) \exp(- \int d\vec{r} \beta(\vec{r}, t) (\hat{E}_{int}(\vec{r}) + H_s)) \quad (2.10)$$

$$- \sum_\alpha \int dx a_\alpha(x, t) \hat{n}_\alpha(x) - \sum_\xi \int d\vec{R} \mu_\xi(\vec{R}) \hat{n}_\xi(\vec{R}),$$

у яких  $\hat{n}_\alpha(x)$  - мікроскопічна фазова густина числа іонів сорту  $\alpha$  та

$$\hat{E}_{int}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{j, l}^{N_\alpha, N_\gamma} \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) + \sum_{\alpha, \xi} \sum_{j, l}^{N_\alpha, N_\xi} \Phi_{\alpha\xi}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.11)$$

- мікроскопічна густина енергії взаємодії іонів розчину та частинок пористої матриці, які можуть здійснювати коливні рухи. Параметри Лагранжа  $\beta(\vec{r}, t)$  (обернене значення нерівноважної температури системи іонний розчин - пориста матриця),  $a_\alpha(x, t)$  визначаються із умов самоузгоджень:

$$\langle (\hat{E}_{int}(\vec{r}) + H_s) \rangle^t = \langle (\hat{E}_{int}(\vec{r}) + H_s) \rangle_{rel}^t, \langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle^t = \langle \hat{n}_\alpha(x) \rangle_{rel}^t.$$

У цьому випадку іонний розчин та пориста матриця мають температуру  $\beta(\vec{r}, t)$ .

### 2.1. Кінетичні рівняння з початковою умовою незалежних підсистем: іонний розчин і пориста матриця

Враховавши структуру  $\rho_{rel}^{iq}(x^{N_\alpha}; t)$  та підхід [34–36, 38, 39], проінтегрувавши рівняння Ліувілля з джерелом (2.4) за відповідними координатами та імпульсами іонів розчину та координатами частинок

пористої матриці, отримаємо ланцюжок рівнянь ББГКІ із модифікованими граничними умовами (врахування просторово часових міжчастинкових кореляцій) для системи іонний розчин - пориста матриця:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) \right) f_\alpha(x_1; t) + \sum_\gamma \int dx_2 iL_{\alpha\gamma}(1, 2) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \quad (2.12)$$

$$+ \int d\vec{R}_s iL_{\alpha s}(1, s) f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) = 0,$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_\gamma(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \right) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \quad (2.13)$$

$$+ \sum_\nu \int dx_3 \left( iL_{\alpha\xi}(1, 3) + iL_{\gamma\xi}(2, 3) \right) f_{\alpha\gamma\nu}(x_1, x_2, x_3; t)$$

$$+ \int d\vec{R}_s \left( iL_{\alpha s}(1, s) + iL_{\gamma s}(2, s) \right) f_{\alpha\gamma s}(x_1, x_2, \vec{R}_s; t)$$

$$= -\varepsilon (f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) - g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t)),$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}(1, s) \right) f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) + \quad (2.14)$$

$$\sum_\gamma \int dx_3 \left( iL_{\alpha\gamma}(1, 3) + iL_{s\gamma}(s, 3) \right) f_{\alpha s\gamma}(x_1, \vec{R}_s, x_3; t) +$$

$$\int d\vec{R}_{s'} iL_{\alpha s'}(1, s') f_{\alpha s s'}(x_1, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t)$$

$$= -\varepsilon (f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) - f_\alpha(x_1; t) n(\vec{R}_s; t)),$$

де  $\varepsilon \rightarrow +0$  після граничного термодинамічного переходу,

$$iL_\alpha(j) = \frac{\vec{p}_j}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} Z_\alpha e\varphi(\vec{r}_j; t) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j}, \quad (2.15)$$

$$iL_{\alpha\gamma}(j, l) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_j, \vec{r}_l) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_l} \right)$$

- одночастинкові та двочастинкові частини оператора Ліувілля,

$$iL_{\alpha s}(j, s) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \Phi_{\alpha s}(\vec{r}_j, \vec{R}_s) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \quad (2.16)$$

– двочастинковий оператор Ліувілля частинок рідинної підсистеми і пористої підсистеми.  $g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2|n, \beta; t)$  – парні квазірівноважні координатні функції розподілу іонів сортів  $\alpha, \gamma$  підсистеми розчину

$$g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2|n, \beta; t) = \frac{1}{n_\alpha(\vec{r}_1; t)n_\gamma(\vec{r}_2; t)} \int d\Gamma_{N_{liq}}(x) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_1) \hat{n}_\gamma(\vec{r}_2) \rho_{rel}^{liq}(x^{N_\alpha}; t), \quad (2.17)$$

$$n_\alpha(\vec{r}; t) = \int d\vec{p} f_\alpha(x; t) \quad (2.18)$$

– нерівноважне середнє значення густини числа іонів сорту  $\alpha$ ,  $n(\vec{r}_s; t)$  – нерівноважна середня густина числа частинок пористої підсистеми,  $f_\alpha(x_1; t)$ ,  $f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t)$ ,  $f_{\alpha\gamma\nu}(x_1, x_2, x_3; t)$  – одно-, дво- і триіонні нерівноважні функції розподілу,  $f_{\alpha\gamma s}(x_1, x_2, \vec{R}_s; t)$ ,  $f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t)$ ,  $f_{\alpha s s'}(x_1, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t)$  – нерівноважні функції розподілу іонів і частинок пористого середовища. Тричастинкові функції задовольняють наступним рівнянням ланцюжка рівнянь ББГКІ, у які входять чотиричастинкові нерівноважні функції розподілу. Важливо зазначити, що одно- та двочастинкові (іонні) нерівноважні функції розподілу визначають поведінку гідродинамічних змінних: середніх нерівноважних значень густин числа іонів  $n_\alpha(\vec{r}; t)$ , їх імпульсу  $\vec{p}_\alpha(\vec{r}; t)$ , кінетичної енергії  $\varepsilon_\alpha^{kin}(\vec{r}; t)$ , а також потенціальної енергії  $\varepsilon_\alpha^{int}(\vec{r}; t)$ :

$$\vec{p}_\alpha(\vec{r}; t) = \int d\vec{p} f_\alpha(\vec{r}, \vec{p}; t) \vec{p}, \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_\alpha^{kin}(\vec{r}; t) = \int d\vec{p} \frac{p^2}{2m_\alpha} f_\alpha(\vec{r}, \vec{p}; t), \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha^{int}(\vec{r}; t) &= \sum_\gamma \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \int d\vec{r}' \Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}') f_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}'; t) \\ &+ \int d\vec{p} \int d\vec{R}_s \Phi_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s) f_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{p}, \vec{R}_s; t), \end{aligned}$$

які задовольняють відповідні закони збереження середніх нерівноважних значень числа іонів  $n_\alpha(\vec{r}; t)$ , повного імпульсу  $\vec{p}(\vec{r}; t)$

$$\vec{p}(\vec{r}; t) = \sum_\alpha \vec{p}_\alpha(\vec{r}; t) \quad (2.21)$$

та повної енергії

$$\varepsilon(\vec{r}; t) = \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha^{kin}(\vec{r}; t) + \varepsilon_\alpha^{int}(\vec{r}; t)), \quad (2.22)$$

що лежать в основі гідродинамічного опису нерівноважних процесів в системі іонний розчин-пористе середовище. Крім того, парні квазірівноважні функції розподілу  $g_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'|n, \beta; t)$  у ланцюжку рівнянь ББГКІ описують багаточастинкові кореляції і зв'язані з ними кореляційні функції  $h_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'|n, \beta; t)$  задовольняють неоднорідні рівняння Орнштейна-Церніке, які залежать від часу:

$$h_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t) = c_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t) \quad (2.23)$$

$$+ \sum_\nu \int d\vec{r}'' c_{\alpha\nu}(\vec{r}, \vec{r}''; t) n_\nu(\vec{r}''; t) h_{\nu\gamma}(\vec{r}'', \vec{r}'; t)$$

де  $c_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t)$  – прямі кореляційні функції розподілу іонів розчину. Важливо зазначити, що гранична умова у рівнянні (2.13) враховує просторово неоднорідні кореляції між частинками розчину, у той же час гранична умова у рівнянні (2.15) не враховує просторово неоднорідні кореляції між частинками розчину і пористої матриці, що відповідає принципу повного послаблення кореляцій Боголюбова і у даному випадку є наслідком незалежності іонного розчину від пористої матриці у початковий момент часу.

## 2.2. Кінетичні рівняння з початковою умовою взаємодіючих підсистем: іонний розчин і пориста матриця

У випадку, коли у початковий момент часу іонний розчин та пориста матриця розглядаються взаємодіючими підсистемами перші рівняння ланцюжка ББГКІ мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) \right) f_\alpha(x_1; t) + \sum_\gamma \int dx_2 iL_{\alpha\gamma}(1, 2) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \\ + \int d\vec{R}_s iL_{\alpha s}(1, s) f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) = 0, \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_\gamma(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \right) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \\ + \sum_\xi \int dx_3 \left( iL_{\alpha\xi}(1, 3) + iL_{\gamma\xi}(2, 3) \right) f_{\alpha\gamma\xi}(x_1, x_2, x_3; t) \\ + \int d\vec{R}_s \left( iL_{\alpha s}(1, s) + iL_{\gamma s}(2, s) \right) f_{\alpha\gamma s}(x_1, x_2, \vec{R}_s; t) \\ = -\varepsilon(f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) - g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2|n; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t)), \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}(1, s) \right) f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) + \sum_\gamma \int dx_3 \left( iL_{\alpha\gamma}(1, 3) \right. \\ & \left. + iL_{s\gamma}(s, 3) \right) f_{\alpha s\gamma}(x_1, \vec{R}_s, x_3; t) + \int d\vec{R}_{s'} iL_{\alpha s'}(1, s') f_{\alpha s s'}(x_1, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t) \\ & = -\varepsilon \left( f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) - g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n; t) f_\alpha(x_1; t) n(\vec{R}_s; t) \right), \end{aligned} \quad (2.26)$$

де  $g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t)$ ,  $g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t)$  – парні квазірівноважні функції розподілу іонів сортів  $\alpha, \gamma$  підсистеми розчину і розчин-пориста матриця,  $n(\vec{r}_s; t)$  – нерівноважна унарна функція розподілу частинок пористої підсистеми,  $f_\alpha(x_1; t)$ ,  $f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t)$ ,  $f_{\alpha\gamma\xi}(x_1, x_2, x_3; t)$  – одно-, дво- і трионні нерівноважні функції розподілу,  $f_{\alpha s\gamma}(x_1, x_2, \vec{R}_s; t)$ ,  $f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t)$ ,  $f_{\alpha s s'}(x_1, \vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t)$  – нерівноважні функції розподілу іонів і частинок пористого середовища.

Крім того, парні квазірівноважні функції розподілу  $g_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}' | n, \beta; t)$ ,  $g_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s | n, \beta; t)$  у ланцюжку рівнянь ББГКІ описують багаточастинкові кореляції і зв'язані з ними кореляційні функції  $h_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}' | n, \beta; t)$ ,  $h_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s | n, \beta; t)$  задовольняють неоднорідні рівняння Орнштейна-Церніке, які залежать від часу:

$$h_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t) = c_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t) \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} & + \sum_\xi \int d\vec{r}'' c_{\alpha\xi}(\vec{r}, \vec{r}''; t) n_\xi(\vec{r}''; t) h_{\xi\gamma}(\vec{r}'', \vec{r}'; t) \\ & + \int d\vec{R}_s c_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s; t) n_s(\vec{R}_s; t) h_{s\gamma}(\vec{R}_s, \vec{r}'; t), \end{aligned}$$

$$h_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s; t) = c_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s; t) \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} & + \sum_\xi \int d\vec{r}'' c_{\alpha\xi}(\vec{r}, \vec{r}''; t) n_\xi(\vec{r}''; t) h_{\xi s}(\vec{r}'', \vec{R}_s; t) \\ & + \int d\vec{R}_{s'} c_{\alpha s'}(\vec{r}, \vec{R}_{s'}; t) n_{s'}(\vec{R}_{s'}; t) h_{s' s}(\vec{R}_{s'}, \vec{R}_s), \end{aligned}$$

$$h_{s\alpha}(\vec{R}_s, \vec{r}; t) = c_{s\alpha}(\vec{R}_s, \vec{r}; t) \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} & + \sum_\xi \int d\vec{r}'' c_{s\xi}(\vec{R}_s, \vec{r}''; t) n_\xi(\vec{r}''; t) h_{\xi\alpha}(\vec{r}'', \vec{r}; t) \\ & + \int d\vec{R}_{s'} c_{s s'}(\vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t) n_{s'}(\vec{R}_{s'}; t) h_{s' \alpha}(\vec{R}_{s'}, \vec{r}; t), \end{aligned}$$

$$h_{s s}(\vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t) = c_{s s}(\vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t) + \quad (2.30)$$

$$\int d\vec{R}_{s''} c_{s s}(\vec{R}_s, \vec{R}_{s''}; t) n_{s''}(\vec{R}_{s''}; t) h_{s s}(\vec{R}_{s''}, \vec{R}_{s'}; t),$$

де  $c_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}'; t)$ ,  $c_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s; t)$ ,  $c_{s s}(\vec{R}_s, \vec{R}_{s'}; t)$  – прямі кореляційні функції іонів та частинок пористого середовища. Як бачимо, за структурою це зв'язана система рівнянь для знаходження кореляційних функцій  $h_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}' | n, \beta; t)$ ,  $h_{\alpha s}(\vec{r}, \vec{R}_s | n, \beta; t)$ . При цьому виникає проблема розробки методів розв'язку неоднорідних рівнянь Орнштейна-Церніке, залежних від часу.

У наступному розділі розглянемо наближення парних зіткнень між частинками для випадку, коли підсистеми іонний розчин та пориста матриця у початковий момент часу розглядаються взаємодіючими.

### 3. Наближення парних зіткнень

У наближенні парних зіткнень між частинками, коли не враховуються тричастинкові функції розподілу, для нерівноважних двочастинкових функцій розподілу частинок, отримуємо [34, 36] наступні рівняння:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_\gamma(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \right) f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) \\ & = -\varepsilon \left( f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) - g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t) \right), \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}(1, s) \right) f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) \\ & = -\varepsilon \left( f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) - g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) n(\vec{R}_s; t) \right). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Розв'язки даних рівнянь (3.1), (3.2) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} f_{\alpha\gamma}(x_1, x_2; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2))\tau} g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) \\ \times f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau), \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} f_{\alpha s}(x_1, \vec{R}_s; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s))\tau} g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) \\ \times f_\alpha(x_1; t + \tau) n(\vec{R}_s; t + \tau), \end{aligned} \quad (3.4)$$

де

$$\begin{aligned} iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2) & = iL_\alpha(1) + iL_\gamma(2) + iL_{\alpha\gamma}(1, 2), \\ iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s) & = iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}(1, s). \end{aligned}$$

Підставивши дані розв'язки у рівняння (2.12), отримуємо немарковське кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів у системі іонний розчин - пориста матриця:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1)\right)f_{\alpha}(x_1; t) &= - \sum_{\gamma} \int dx_2 iL_{\alpha\gamma}(1, 2) \quad (3.5) \\ &\times \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 2))\tau} g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) \\ &\quad \times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau) \\ &- \int d\vec{R}_s iL(1, s) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha s}^{(2)}(1, s))\tau} g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) \\ &\quad \times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n(\vec{R}_s; t + \tau). \end{aligned}$$

Отримане кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів враховує також просторову неоднорідність системи. Якщо у даному рівнянні формально покласти  $g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) = 1$ , то отримуємо кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів, яке відповідає початковій умові невзаємодіючих підсистем іонного розчину та пористої матриці. При отриманні кінетичного рівняння (3.5) ми не конкретизували парні потенціали взаємодії між іонами та частинками пористої матриці.

У наступному розділі розглянемо модель заряджених твердих сфер для опису іонного розчину при наявності пористої матриці.

#### 4. Модель заряджених твердих сфер. Кінетичне рівняння ревізованої теорії Енскога-Власова-Ландау для системи іонний розчин-пориста матриця

Розглянемо модель заряджених твердих сфер для іонної підсистеми, коли потенціал взаємодії можна подати у вигляді суми [34, 36, 40]:

$$\Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{r}') = \Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\vec{r}, \vec{r}') + \Phi_{\alpha\gamma}^l(\vec{r}, \vec{r}'),$$

де  $\Phi_{\alpha\gamma}^{sh}(\vec{r}, \vec{r}')$  – короткодіючий потенціал взаємодії між іонами, який будемо моделювати сумою  $\Phi_{\alpha\gamma}^{sh-rep}(\vec{r}, \vec{r}')$  – потенціалу твердих сфер та  $\Phi_{\alpha\gamma}^{sh-att}(\vec{r}, \vec{r}')$  – потенціалу короткодіючого притягання, який описує можливі асоціативні зв'язки між іонами;  $\Phi_{\alpha\gamma}^l(\vec{r}, \vec{r}')$  – далекодіючий потенціал взаємодії між іонами, зокрема потенціал типу Юкави.

Крім того, взаємодію іонів та частинок пористого середовища будемо описувати короткодіючим потенціалом твердих сфер  $\Phi_{\alpha s}^{sh-rep}(\vec{r}, \vec{R}_s)$  та деяким притягальним потенціалом  $\Phi_{\alpha s}^{sh-att}(\vec{r}, \vec{R}_s)$  з ефективним радіусом дії  $r_{eff}$ . На основі робіт [34, 36] у випадку моделі твердих сфер для рідинної підсистеми із (3.5) отримуємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_{\alpha}(1)\right)f_{\alpha}(x_1; t) &= - \sum_{\gamma} \int_0^{\sigma_{\gamma}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh-rep}(12) \quad (4.1) \\ &\times \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-rep}(12))\tau} g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) \\ &\quad \times f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau) \\ &- \sum_{\gamma} \int_{\sigma_{\gamma}}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12))\tau} \\ &\quad \times g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau) \\ &- \sum_{\gamma} \int_{r_{eff}}^{\infty} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^l(12) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12))\tau} \\ &\quad \times g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) f_{\gamma}(x_2; t + \tau) \\ &\quad - \int_0^{\sigma_s} d\vec{R}_s iL_{\alpha s}^{sh-rep}(1s) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha}(1) + iL_{\alpha s}^{sh-rep}(1s))\tau} \\ &\quad \times g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n_s(\vec{R}_s; t + \tau) \\ &- \int_{\sigma_s}^{r_{eff}} d\vec{R}_s iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha}(1) + iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s))\tau} \\ &\quad \times g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) f_{\alpha}(x_1; t + \tau) n_s(\vec{R}_s; t + \tau) \end{aligned}$$

– кінетичне рівняння для нерівноважної одночастинкової функції розподілу іонів з врахуванням областей дії короткодіючого (твердосферного) і далекодіючого потенціалів. Врахувавши, що в області дії потенціалу твердих сфер час взаємодії  $\tau \rightarrow +0$  і детальні виклад-



ки [34, 36, 40], рівняння можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) \right) f_\alpha(x_1; t) = - \sum_\gamma \int dx_2 \hat{T}_{\alpha\gamma}(12) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t) \quad (4.2) \\
& \times f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t) - \int d\vec{R}_s \hat{T}_{\alpha s}(1s) g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) n_s(\vec{R}_s; t) \\
& - \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12))\tau} \\
& \quad \times g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau) \\
& - \sum_\gamma \int_{r_{eff}}^\infty d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^L(12) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^L(12))\tau} \\
& \quad \times g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau) \\
& - \int_{\sigma_s}^{r_{eff}} d\vec{R}_s iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s) \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s))\tau} \\
& \quad \times g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) n_s(\vec{R}_s; t + \tau),
\end{aligned}$$

де  $\hat{T}_{\alpha\gamma}(12)$  – оператор зіткнення Енскога для заряджених твердих сфер (іонів) [34],  $\hat{T}_{\alpha s}(1s)$  – оператор зіткнення Енскога для заряджених твердих сфер і твердих сфер, що описують пористе середовище. Далі, якщо у далекодіючій частині інтегралу зіткнення виконати інтегрування за частинами, то отримуємо наступне кінетичне рівняння:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) \right) f_\alpha(x_1; t) = - \sum_\gamma \int dx_2 \hat{T}_{\alpha\gamma}(12) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t) \times \quad (4.3) \\
& f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t) - \int d\vec{R}_s \hat{T}_{\alpha s}(1s) g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) n_s(\vec{R}_s; t) \\
& - \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t) \\
& + \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12))\tau} \times \\
& \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \right) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau) \\
& - \sum_\gamma \int_{r_{eff}}^\infty d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^L(12) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t) f_\alpha(x_1; t) f_\gamma(x_2; t)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_\gamma \int_{r_{eff}}^\infty d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 iL_{\alpha\gamma}^L(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^L(12))\tau} \times \\
& \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^L(12) \right) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau) \\
& - \int_{\sigma_s}^{r_{eff}} d\vec{R}_s iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s) g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n; t) f_\alpha(x_1; t) n_s(\vec{R}_s; t), \\
& + \int_{\sigma_s}^{r_{eff}} d\vec{R}_s iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s))\tau} \\
& \times \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_\alpha(1) + iL_{\alpha s}^{sh-att}(1s) \right) g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_s | n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) n_s(\vec{R}_s; t + \tau),
\end{aligned}$$

де третій, п'ятий і сьомий доданки у правій частині - це узагальнені інтеграли зіткнення Власова – узагальнені середні поля, а четвертий, шостий та восьмий доданки – узагальнені інтеграли зіткнення типу Ландау між іонами та іонами і частинками пористої матриці з врахуванням ефектів пам'яті.

Розкривши дію оператора Енскога в правій частині, у просторово неоднорідному випадку, (з точністю до лінійних значень за градієнтами) та без врахування ефектів пам'яті, отримаємо:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL_\alpha(1) \right) f_\alpha(x_1; t) = I_{\alpha E}^{(0)}(x_1; t) + I_{\alpha E}^{(1)}(x_1; t) + I_{\alpha MF}^{(1)}(x_1; t) + I_{\alpha L}^{(1)}(x_1; t), \quad (4.4)$$

де доданки справа є інтегралами зіткнень, що обумовлені вкладом від певного типу міжчастинкової взаємодії. Перший та другий з них – інтеграли зіткнення типу Енскога теорії RET [34]:

$$\begin{aligned}
I_{\alpha E}^{(0)}(x_1; t) &= \sum_\gamma \int d\vec{v}_2 \int d\varepsilon \int b db g(12) g_{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma} | n; t) \quad (4.5) \\
& \times (f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}'_1; t) f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}'_2; t) - f_1(\vec{r}_\alpha, \vec{v}_1; t) f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}_2; t)),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{\alpha E}^{(1)}(x_1; t) &= \sum_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^3 \int d\hat{r}_{12} \int d\vec{v}_2 \Theta(\hat{r}_{12} \cdot \vec{g}(12)) (\hat{r}_{12} \cdot \vec{g}(12)) \quad (4.6) \\
& \cdot \left( g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12} | n; t) \vec{r}_{12} \cdot [f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}'_1; t) \vec{\nabla}_2 f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}'_2; t) \right. \\
& \left. - f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}_1; t) \vec{\nabla}_2 f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}_2; t)] + \frac{1}{2} (\hat{r}_{12} \cdot \vec{\nabla}_2 g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12} | n; t)) \right. \\
& \left. \cdot [f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}'_1; t) f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}'_2; t) - f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}_1; t) f_\gamma(\vec{r}_2, \vec{v}_2; t)] \right),
\end{aligned}$$

де  $b$  – прицільний параметр,  $g_2^{\alpha\gamma}(\sigma_{\alpha\gamma}|n;t)$  – контактне значення парної квазірівноважної функції розподілу,  $\hat{r}_{12} = \frac{\vec{r}_{12}}{|\vec{r}_{12}|}$  – одиничний вектор,  $\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 + \hat{r}_{12}(\hat{r}_{12} \cdot \vec{g}(12))$ ,  $\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - \hat{r}_{12}(\hat{r}_{12} \cdot \vec{g}(12))$  – значення швидкостей частинок 1, 2 після зіткнення, тоді як  $\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$  – значення їх швидкостей до зіткнення, де  $\vec{g}(12) = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$  – відносна швидкість.

Наступний доданок – це вклад теорії середнього поля КМФТ [34]:

$$\begin{aligned} I_{\alpha MF}^{(1)}(x_1; t) &= \frac{1}{m_\alpha} \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Phi_{\alpha\gamma}^{sh-att}(\vec{r}_{12}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \\ &\quad \times g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}|n, \beta; t) f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}_1; t) n_\gamma(\vec{r}_2; t) \\ &+ \frac{1}{m_\alpha} \sum_\gamma \int_{r_{eff}}^\infty d\vec{r}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Phi_{\alpha\gamma}^l(\vec{r}_{12}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_{12}|n, \beta; t) f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}_1; t) n_\gamma(\vec{r}_2; t) \\ &\quad + \frac{1}{m_\alpha} \sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{R}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Phi_{\alpha s}^{sh-att}(\vec{r}_1, \vec{R}_2) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \times \\ &\quad g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_2|n, \beta; t) f_\alpha(\vec{r}_1, \vec{v}_1; t) n_s(\vec{R}_2; t). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Останній доданок є інтегралом зіткнень типу Ландау [34, 36]

$$\begin{aligned} I_{\alpha L}^{(1)}(x_1; t) &= \\ &\sum_\gamma \int_{\sigma_\gamma}^{r_{eff}} d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 i L_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12))\tau} \\ &\quad \times \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_{\alpha\gamma}^{sh-att}(12) \right) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2|n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau), \\ &\quad + \sum_\gamma \int_{r_{eff}}^\infty d\vec{r}_2 \int d\vec{p}_2 i L_{\alpha\gamma}^l(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha\gamma}^0(12) + iL_{\alpha\gamma}^l(12))\tau} \\ &\quad \times \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_{\alpha\gamma}^l(12) \right) g_{\alpha\gamma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2|n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) f_\gamma(x_2; t + \tau), \\ &\quad + \int_{\sigma_s}^{r_{eff}} d\vec{R}_2 i L_{\alpha s}^{sh-att}(12) \int_{-\infty}^0 d\tau e^{(\varepsilon + iL_{\alpha s}^0(12) + iL_{\alpha s}^{sh-att}(12))\tau} \\ &\quad \times \left( \frac{\partial}{\partial \tau} + iL_{\alpha s}^{sh-att}(12) \right) g_{\alpha s}(\vec{r}_1, \vec{R}_2|n, \beta; t + \tau) f_\alpha(x_1; t + \tau) n_s(\vec{R}_2; t + \tau). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Шляхом розв'язку [40] кінетичних рівнянь Енскога-Власова-Ландау (4.4) для заряджених твердих сфер можуть бути побудовані рівняння гідродинаміки та отримані аналітичні вирази для коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії, в'язкості та теплопровідності через функції розподілу частинок і їх характер взаємодії.

## 5. Висновки

Кінетичний підхід застосовано до опису процесів переносу іонів у системі іонний розчин–пористе середовище. Нерівноважний стан системи описано за допомогою модифікованого ланцюжка рівнянь ББГ-КІ [34–36, 38, 39] для частинкових нерівноважних функцій розподілу іонів та частинок пористої матриці. Для цього використано підхід запропонований у роботах [34–36, 38, 39], де модифікований ланцюжок рівнянь ББГКІ будується з врахуванням концепції узгодженого опису кінетики та гідродинаміки нерівноважних процесів системи взаємодіючих частинок у методі нерівноважного статистичного оператора Зубарева. Отримано узагальнене кінетичне рівняння ревізованої теорії Енскога-Власова-Ландау для нерівноважної функції розподілу іонів у моделі заряджених твердих сфер з врахуванням короткодіючих притягальних взаємодій для системи іонний розчин–пористе середовище.

## Література

1. Sahimi M. Non-linear and non-local transport processes in heterogeneous media: from long-range correlated percolation to fracture and materials breakdown.// Physics Reports, 1998, vol. 306, p.213–395
2. Hatano Y. and N. Hatano N. Dispersive transport of ions in column experiments: An explanation of long-tailed profiles.// Water Resources Research, 1998, vol. 34, No. 5, p.1027-1033.
3. Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R. and Sliwinski-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems.// Rep. Prog. Phys., 1999, vol. 62, p.1573–1659.
4. Advances in Lithium-Ion Batteries. Eds.: W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati. N.-Y.: Kluwer Academic., Plenum Publ., 20002, 507p.
5. Wagemaker M. Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO<sub>2</sub>. Delft Univer. Press, Netherland., 2002, 142 p.
6. Berkowitz B., Klafter J., Metzler R., and Scher H. Physical pictures of transport in heterogeneous media: Advection-dispersion, random-walk, and fractional derivative formulations.// Water Resources Research, 2002, vol. 38, No. 10, p.1191(1-12), doi:10.1029/2001WR001030.
7. Berkowitz B., Cortis A., Dentz M., and Scher H. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time

- random walk. // *Rev. Geophys.*, 2006, vol. 44, RG2003 (1-49), doi:10.1029/2005RG000178.
8. Smith J.J., and Zharov I. Ion Transport in Sulfonated Nanoporous Colloidal Films. // *Langmuir* 2008, vol. 24, p.2650-2654.
  9. Neuman S. P., Tartakovsky D. M. Perspective on theories of non-Fickian transport in heterogeneous media.// *Advances in Water Resources*, 2009, vol. 32, p.670–680
  10. Rotenberg B., Pagonabarrag I., and Frenkel D. Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media.// *Faraday Discuss.*, 2010, vol 144, p. 223–243.
  11. Yang C., Nakayama A. A synthesis of tortuosity and dispersion in effective thermal conductivity of porous media. // *Intern. J of Heat and Mass Trans.*, 2010, vol. 53, p.3222–3230.
  12. Bijeljic B., Raefini A., Mostaghimi P., and Blunt M. J. Predictions of non-Fickian solute transport in different classes of porous media using direct simulation on pore-scale images.// *Phys. Rev. E*, 2013, vol. 87, p.013011 (1-9).
  13. Григорчак І.І., Костробій П.П., Стасюк І.В., Токарчук М.В., Величко О.В., Іващичин Ф.О., Маркович Б.М. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних кладратах.- Львів, Вид. Растр-7, 2015, 285с.
  14. Manthiram A. Lithium batteries A.Manthiram (Edit.) Gholam-Abbas Nazri. USA: Springer, 2009.
  15. Tyukhova A., Dentz M., Kinzelbach W., and Willmann M. Mechanisms of Anomalous Dispersion in Flow Through Heterogeneous Porous Media.// *Phys. Rev. Fluids*, 2016, vol. 1, p.074002 (1-12)
  16. Comolli A., Dentz M. Anomalous dispersion in correlated porous media: a coupled continuous time random walk approach.// *The European Physical Journal B*, 2017, vol. 90, p.166
  17. Waisbord N., Stoop N., Walkama D. M., Dunkel J., and Guasto J. S. Anomalous percolation flow transition of yield stress fluids in porous media.// *Phys. Rev. Fluid*, 2019, vol. 4, p. 063303 (1-11).
  18. Bisquert J. and Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 499, No. 1, p. 112–120.
  19. Sibatov R. T., Uchaikin V. V. Fractional differential approach to dispersive transport in semiconductors. *Physics-USpekhi.*, 2009, vol. 52 (10), p.1019–1043.
  20. Sibatov R. T. Drobno-differencial'naja teoriya anomal'noj kinetiki nositelej zarjada v neuporjadochennyh poluprovodnikovyh sistemah. Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and

- mathematics. Uljanovsk (2012), (in Russian).
21. Khamzin A. A., Popov I.I., and Nigmatullin R. R. Correction of the power law of ac conductivity in ion-conducting materials due to the electrode polarization effect.// *Phys. Rev. E*, 2014, vol. 89, p. 032303 (1-8)
  22. Ferguson T.R., Bazant M.Z. Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes // *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol.159, p. A1967-A1985.
  23. Xie Y., Li J., Yuan C. Mathematical modeling of the electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion battery cycling. // *Electrochimica. Acta.*, 2014, vol. 127, p. 266-275.
  24. Сибатов Р.Т., Учайкин В.В. Дробно дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках.// *Усп.физ.наук*, 2009, том 179, № 10, с.1079-1109.
  25. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Chernomorets Yu. I., Tokarchuk R. M., Tokarchuk M. V. Statistical description of electrodiffusion processes of ions intercalation in «electrolyte – electrode» system // *Math. Model. Comp.*, 2014, vol.1, No 2, p. 177–193.
  26. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., and Tokarchuk M. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space-time. // *Math. Model.Comp.*, 2017, vol. 3, No 2. p.163-172.
  27. Grygorchak I.I., Ivashchyslyn F.O., Tokarchuk M.V., Pokladok N.T., Viznovych O.V. Modification of properties of GaSe  $\beta$  - cyclodextrin Clathrat by synthesis in superposed electric and light-wave fields.// *J Appl. Phys.*, 2017, vol.121, p. 185501(1-6).
  28. Kostrobij P., Grygorchak I., Ivashchyslyn I., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space–time: experiment and theory.// *J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 122, p. 4099-4110.
  29. Jardat M., Hribar-Lee B., and Vlachy V. Self-diffusion of ions in charged nanoporous media.// *Soft Matter*, 2012, vol. 8, p. 954-964.
  30. Jardat M., Hribar-Lee B., Dahirel V., and Vlachy V. Self-diffusion and activity coefficients of ions in charged disordered media.// *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, p.114507(1-10)
  31. Omelyan I.P., Zhelem R.I., Sovyak E.M., Tokarchuk M.V. Calculation of distribution functions and diffusion coefficients for ions in the system “initial electrolyte solution-membrane”.// *Condens. Matt. Phys.*, 1999, vol. 2, No 1(17), p. 53-62.
  32. Yukhnovskii I.R., Zhelem R.I., Tokarchuk M.V. Physical processes in the fuel containing masses interacting with aqueous solutions in the “Shelter” object. Inhomogeneous diffusion of ions, in the system

- “glassy nuclear magma-water”.// *Conden. Matt. Phys.*, 1999, vol. 2, No 2(18), p. 351-360.
33. Yukhnovskii I.R., Omelyan I.P., Zhelem R.I., Tokarchuk M.V. Statistical theory for diffusion of radionuclides in ground and subterranean water.// *Rad. Phys. Chem.*, 2000, vol. 59, p. 361-375.
  34. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян И.П., Токарчук М.В. О кинетических уравнениях для плотных газов и жидкостей. // *Теор. и мат. физ.*, 1991, том 87, № 1, с. 113–129.
  35. Токарчук М.В., Омелян И.П. Модельні кінетичні рівняння для густих газів і рідин.// *Укр. фіз. журн.*, 1990, том. 35, № 8, с. 1255–1262.
  36. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян И.П., Токарчук М.В. Кинетическое уравнение Энского-Ландау для системы твердых заряженных шаров. // *Вопросы атомной науки и техники.*, 1992, вып. 3/24, с. 60–65.
  37. Alvarez F. X., Jou D., and Sellitto A. Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: A phonon hydrodynamic approach.// *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, p.033103(1-4).
  38. Kobryn O.E., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. The modified group expansions for constructions of solutions to the BBGKY hierarchy. // *J. Stat. Phys.*, 1998, vol. 92, No 5/6, p. 973–994.
  39. Tokarchuk M.V., Kobryn O.E., Omelyan I.P. Consistent description of kinetics and hydrodynamics of systems of interacting particles by means of nonequilibrium operator method. // *Conden. Matter Phys.*, 1998, vol. 1, No 4(16), p. 687–751.
  40. Kobryn A.E., Morozov V.G., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. Enskog–Landau kinetic equation. Calculation of the transport coefficient for charged hard spheres.// *Physica A.*, 1996, vol. 230, No 1/2, p. 189–201.

## CONDENSED MATTER PHYSICS

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

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

**ABSTRACTED/INDEXED IN:** Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; “Referatyvnyj Zhurnal”; “Dzherelo”.

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

### CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>