

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-99-24U

М.В.Токарчук, В.В.Ігнатюк, Й.А.Гуменюк, О.Є.Кобрин

КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В АЗОТНО-ВОДНЕВИХ
СУМІШАХ У ПРОЦЕСІ КАТАЛІЗУ. ДЕЯКІ АСПЕКТИ
СТАТИСТИЧНОГО ОПИСУ

ЛЬВІВ

Кінетика хімічних реакцій в азотно-водневих сумішах у процесі каталізу. Деякі аспекти статистичного опису

М.В.Токарчук, В.В.Ігнатюк, Й.А.Гуменюк, О.Є.Кобрин

Анотація. Проведено огляд робіт хімічної кінетики каталізу аміаку на металічних поверхнях. Основна увага приділялась аналізу запропонованих механізмів синтезу аміаку. Можна зробити висновок, що актуальними стають каталітичні процеси на наноструктурах, де досягається велика ефективна каталітична поверхня. Проведено розрахунок коефіцієнтів переносу для азотно-водневої суміші H_2 , N_2 , NH_3 із зміною концентрації аміаку при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$ і тисках $p = 70$, $p = 110$ і $p = 150$ атм. в об'ємній фазі. Показано, що в залежності від тиску значної зміни знає коефіцієнт об'ємної в'язкості суміші, а теплопровідність та зсувна в'язкість змінюються мало. Врахування дипольної взаємодії між компонентами суміші як кількісно так і якісно впливає на поведінку коефіцієнтів переносу. Представлено мікроскопічну теорію кінетичних електронних та атомних дифузійних процесів у системі "метал – адсорбат – газ". За допомогою методу НСО отримано узагальнене кінетичне рівняння для одноелектронної матриці густини, пов'язане з узагальненими рівняннями дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу.

Kinetics of chemical reactions in nitrogen-hydrogen mixtures in the course of catalysis. Some aspects of a statistical description

M.V.Tokarchuk, V.V.Ignatyuk, Y.A.Humenyuk, A.E.Kobryn

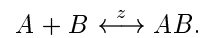
Abstract. A topical review of papers concerning chemical kinetic catalysis of ammonia on metal surfaces is presented. The emphasis is on proposed previously mechanisms of ammonia synthesis. One can draw a conclusion that catalytical processes on nanostructures become important. It is due to their large effective catalytic surface. We carry out a numerical calculation of transport coefficients for nitrogen-hydrogen mixture H_2 , N_2 , NH_3 changing the ammonia concentration ratio at one temperature value $450\text{ }^\circ\text{C}$ and three fixed values of pressure $p = 70$, $p = 110$ і $p = 150$ atm. in a bulk phase. It was shown that bulk viscosity coefficient varies together with pressure changing the most, whereas shear viscosity and thermal conductivity vary slightly. Taking into consideration for dipole interactions between mixture components both quantitatively and qualitatively influences on a behaviour of transport coefficients. We also present a microscopic theory of electron kinetic and atomic diffusion processes in a system "metal – adsorbate – gas". With the help of nonequilibrium statistical operator method a generalized kinetic equation for one-electron density matrix is obtained. It is connected closely with generalized diffusion equation of adsorbed and not adsorbed gas atoms on a metal surface.

© Інститут фізики конденсованих систем 1999
Institute for Condensed Matter Physics 1999

Аналіз кінетики хімічних реакцій в азотно-водневих сумішах у поєднанні каталізу

Незважаючи на існуючі розроблені математичні моделі фізико-хімічних процесів у промислових реакторах з нерухомим шаром каталізатора, у сучасних експериментально-дослідницьких реакторах проблема розуміння механізмів каталізу є актуальною [1-7]. Основна трудність полягає у тому, що відсутня добра квантово-статистична теорія застосовна до хімічної кінетики.

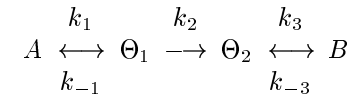
У сучасних каталітичних процесах, як правило, маємо справу з дво- чи навіть трифазними системами: “газ-каталізатор”, “газ-конденсат-каталізатор” в умовах високих тисків та температур. Крім того, в таких системах на поверхні відбуваються складні хімічні перетворення – реакції, у яких каталізатор відіграє роль проміжного середовища між реагентами та продуктами:



Дослідження процесів каталізу (хімічних перетворень здебільша газоподібних реагентів у присутності речовин, що значно прискорюють перебіг реакцій, проте самі в реакції не вступають) передбачає поєднання зусиль хіміків-технологів, інженерів, фахівців з комп'ютерного моделювання, фізиків-теоретиків.

Каталітичний процес об'єднує адсорбцію реагуючих компонент на поверхні, чи в приповерхневому шарі каталізатора, можливу дисоціацію реагентів з утворенням ряду метастабільних проміжних сполук, хімічні перетворення речовин та прикінцеву десорбцію продуктів каталізу, причому каталітична здатність самого шару каталізатора може змінюватися з плином часу, за своєю природою є нерівноважними і можуть проходити стаціонарно та нестаціонарно [1,5-7]. У випадку каталізаторів-металів встановлено, що їх поверхня може легко перебудовуватися під дією реакційного середовища, реконструктивної хемосорбції учасників реакції, прямуючи до мінімуму вільної поверхневої енергії. Очевидно, що такий складний комплекс явищ, як хімічний каталіз, з точки зору різних дослідників постає різнорівнево. Так, якщо дивитися на каталіз очима хіміка-технолога, ми матимемо справу з системою диференціальних рівнянь (у загальному нерівноважному випадку), або алгебраїчних рівнянь (у квазістаціонарному випадку), які описують перебіг хімічних реакцій згідно із законом діючих мас. Наприклад, найпростішу реакцію ізомеризації речовини A в кінцевий продукт B через дві проміжні стадії у квазістаціонарному випадку можна схематично описати

наступним чином:



де $(k_1$ та $k_{-1})$ (k_3 і k_{-3}) означають константи прямих та зворотніх реакцій, Θ_i ($i = 0, 1, 2$) – частки покриття каталізатора відповідно реагентом та проміжними утвореннями 1 і 2. Тоді для швидкості першого елементарного акту маємо:

$$r = k_1 C_A \Theta_0 - k_{-1} \Theta_1, \quad (1)$$

де C_A – концентрація речовини A , в той час як умови стаціонарності дадуть:

$$k_1 C_A \Theta_0 - k_{-1} \Theta_1 - k_2 \Theta_1 = 0, \quad k_2 \Theta_1 - k_{-3} C_B - k_3 \Theta_2 = 0, \quad \Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 = 1. \quad (2)$$

Звідси для швидкості реакції r можемо записати наступний результат:

$$r = \frac{k C_A}{1 + \Theta_1 C_A + \Theta_2 C_B}, \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_{-1}} \quad (3)$$

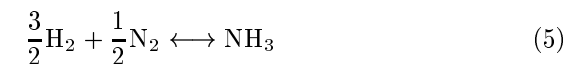
через поверхневі концентрації Θ_1 , Θ_2 проміжних продуктів, які у свою чергу виражатимуться через константи хімічних реакцій:

$$\Theta_1 = \frac{k_1 (k_2 + k_3)}{k_3 (k_2 + k_{-1})}, \quad \Theta_2 = \frac{k_{-3}}{k_3}. \quad (4)$$

Отже, у квазістаціонарному випадку проблема зводиться до розв'язку системи лінійних однорідних рівнянь, у яких в якості невідомих фігурують Θ_i , а коефіцієнтами є константи хімічних реакцій. Задача ускладнюється, коли ряд проміжних продуктів є невідомими; крім того, необхідно володіти інформацією про константи хімічних реакцій k_i . У нерівноважному випадку отримуємо систему лінійних диференціальних рівнянь (з відповідними початковими умовами).

Для прикладу розглянемо детальніше кінетику хімічних реакцій в азотно-водневих системах “газ-конденсат-каталізатор”.

Нехай S – площа каталітичної поверхні, V_T – об'єм газової фази, N_i – повні числа молекул водню, азоту й аміаку у газовій фазі. Будемо вважати, що в об'ємі V_T молекулярний азот, водень та аміак не дисоціюють, але може відбуватись реакція за схемою



з константами швидкостей прямої та зворотної реакцій K^+ , K^- , нормованими на об'єм газової фази.

Адсорбцію молекул на поверхні та їх десорбцію в газову фазу будемо описувати за допомогою констант швидкості $\alpha_i p_i$ та K_{d_i} , віднесених до одиниці площі поверхні; індекс $i = 1, 2, 3$ означає відповідно водень, азот і аміак; p_i – парціальний тиск кожної компоненти.

Тоді рівняння матеріального балансу виглядатиме так:

$$\frac{d}{dt}N_i = -S(\alpha_i p_i \varphi - K_{d_i} x_i + g_i) + \nabla Q_i, \quad (6)$$

де φ – частка вільних адсорбційних позицій, x_i (x_1, x_2, x_3) – частка заповнення адсорбційних позицій молекулами H_2, N_2, NH_3 .

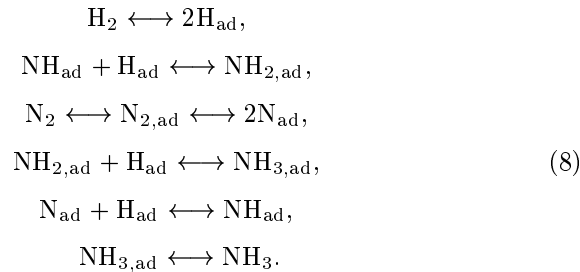
$$g_1 = \frac{3}{2}g, \quad g_2 = \frac{1}{2}g, \quad g_3 = -g, \quad g = \frac{V_r}{S}(mp_1^{3/2}p_2^{1/2} - m'p_3),$$

де $\nabla Q_i = \frac{\partial Q_i}{\partial z}$ означає похідну дифузійних потоків H_2, N_2, NH_3 у газовій фазі по нормалі до поверхні каталізатора:

$$Q_j = \varphi D_{x_j} \frac{\partial \omega_{x_j}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (7)$$

де D_{x_j} – коефіцієнти дифузії, ω_{x_j} – відносні концентрації, z – координата по нормалі до поверхні ($z = 0$) в бік газової фази.

В адсорбційному стані на поверхні проходять реакції дисоціації-рекомбінації:



з константами прямих K_j і зворотніх K'_j реакцій ($j = 1, \dots, 5$).

У зв'язку з цим зміна часток заповнення поверхні молекулами H_2, N_2, NH_3 може описуватися рівняннями поверхневого балансу молекул:

$$n \frac{d}{dt}x_j = \alpha_j p_j \varphi - K_{d_j} x_j - (K_j x_j \varphi - K'_j y_j^2) - \nabla Q_j, \quad j = 1, 2. \quad (9)$$

$$n \frac{d}{dt}x_3 = \alpha_3 p_3 \varphi - K_{d_3} x_3 - (K_3 x_3 \varphi - K'_3 y_1 y_3) - \nabla Q_3, \quad (10)$$

де n – поверхнева концентрація адсорбційних позицій; y_i (y_1, y_2, y_3, y_4) – відповідно частки заповнення поверхні адсорбованими атомами H_{ad}, N_{ad} і радикалами $NH_{2,ad}, NH_{ad}$. Відповідні рівняння поверхневого балансу для цих частинок матимуть вигляд:

$$n \frac{d}{dt}y_1 = 2(K_1^+ x_1 \varphi - K_1^- y_1^2) + K_3^+ x_3 \varphi - K_3^- y_1 y_3 + \quad (11)$$

$$+ K_4^+ y_3 \varphi - K_4^- y_1 y_4 + K_5^+ y_4 \varphi - K_5^- y_1 y_2 - \nabla q_1,$$

$$n \frac{d}{dt}y_2 = 2(K_2^+ x_2 \varphi - K_2^- y_2^2) + K_5^+ y_4 \varphi - K_5^- y_1 y_2 - \nabla q_2, \quad (12)$$

$$n \frac{d}{dt}y_3 = K_3^+ x_3 \varphi - K_3^- y_1 y_3 - (K_4^+ y_3 \varphi - K_4^- y_1 y_4) - \nabla q_3, \quad (13)$$

$$n \frac{d}{dt}y_4 = K_4^+ y_3 \varphi - K_4^- y_1 y_4 - (K_5^+ y_4 \varphi - K_5^- y_1 y_2) - \nabla q_4, \quad (14)$$

$q_i, i = 1 \div 4$ – дифузійні потоки метастабільних продуктів реакцій y_i в об'єм конденсованої фази:

$$q_j = c D_{y_j} \frac{\partial \omega_{y_j}}{\partial z} \quad (15)$$

де c – об'ємна концентрація позицій, доступних для атомів та радикалів y_i , D_{y_j} – коефіцієнти дифузії y_i .

Для опису каталітичних процесів аміаку на промислових залізних каталізаторах в інтервалі температур від 26 до 101 КПа до рівнянь хімічної кінетики (6), (9), (10), (11)-(14) необхідно додати рівняння Темкіна - Піжева [8], або його узагальнення [9,10] для швидкості реакції:

$$r = \frac{K^\pm p_2^{1-m} (1 - p_3^2 / K p_2 p_1^3)}{(l/p_1 + p_3^2 / K p_2 p_1^3)^m (l/p_{H_2} + 1)^{1-m}}, \quad (A)$$

де $K = \frac{K^+}{K^-}$, m – постійна $0 < m < 1$ і для залізних каталізаторів $m = 0.5$; l – постійна, що визначається із експерименту. Рівняння (A) застосовне також при синтезі аміаку на нікелі ($m = 0.32$) та кобальті ($m = 0.22$). Це рівняння дає зв'язок парціальних тисків компонент із швидкістю проходження реакції синтезу.

Тут слід зробити деякі зауваження. По-перше, дані системи рівнянь не враховують структуру (просторову геометрію) реагуючих

компонент. По-друге, дуже складною задачею є розрахунок констант хімічних реакцій, які по суті є інтегральним чинником всіх мікроскопічних процесів у прикаталітичному шарі (енергій активації, коефіцієнтів асоціації, електронної структури поверхні тощо). Тут фактично ми здійснюємо перехід на вищий рівень опису, де вже необхідне поєднання апаратів квантової механіки та статистичної фізики, оскільки можна вести мову лише про ймовірносний характер подій. Зокрема, маючи інформацію про функції розподілу реагентів $g(r)$, можна провести оцінку констант хімічних реакцій:

$$k = 4\pi k_0 \int_0^{\infty} g(r) \kappa(r) r^2 dr, \quad (16)$$

де реакційні здатності $\kappa(r)$ враховують фізичну природу процесу: $\kappa = \frac{\delta(r-\sigma)}{4\pi r^2}$ – для моделі твердокулькового зіткнення молекул ефективного радіуса σ ; $\kappa = r_0/r^6$ – при дипольному характері взаємодії полярних молекул; $\kappa = \exp(-\lambda r)$ – якщо враховується взаємодія електронних хмаринок реагентів. Власне для розрахунку підінтегральних функцій виразу (16), а отже – розрахунку констант хімічних реакцій маємо володіти якнайповнішою інформацією про мікроскопічну картину того, що відбувається при каталізі.

Існують різні рівні математичного опису кінетики хімічних реакцій у процесах каталізу. Теоретичною основою та методом розв'язку проблем, пов'язаних з розробкою хімічних процесів, створення контактних апаратів, визначення оптимальних режимів їх роботи, створення систем автоматичного управління є метод математичного моделювання, основи якого були закладені в роботах Борескова [1], Слинько [2,5], Аріса [11], Кафарова [12], Матроса [6,7] та ін. Це макроскопічні підходи, в яких не враховуються фізико-хімічні процеси, пов'язані з механізмами каталітичних реакцій, мікроструктурою поверхні катализаторів, характером взаємодії реагентів у процесі каталітичного синтезу. Зокрема, для опису гетерогенно-каталітичних реакцій з урахуванням впливу реакційного середовища на хімічний склад, структуру і властивості катализатора застосовується основне рівняння хімічної кінетики з урахуванням масо- та теплопереносу [6,7]

$$M_i \frac{dW_i}{dt} + W_i = r + \sum_{j=1}^n P_{ij} \frac{dC_j}{dt} + P_{Ti} \frac{dT}{dt}, \quad (17)$$

де W_i – спостережувана швидкість перетворення чи утворення i -ої компоненти; r – стаціонарне значення швидкості реакції; M_i –

міра інерційності процесу утворення або витрати i -ої компоненти на поверхні:

$$r = k \prod_{j=1}^m C_j^{\eta_j} \prod_{i=1}^l \Theta_i^{\beta_i} \Theta_0^{\left(\gamma - \sum_{i=1}^n \beta_i\right)}, \quad (18)$$

k – константа швидкості; β_i , η_i – стехіометричні коефіцієнти адсорбованих частинок та газоподібних атомів; γ – число місць, що займають проміжні утворення на поверхні,

$$\Theta_i = (k_i C_i)^{1/\alpha_i} / \left(1 + \sum_{l=1}^n (k_l C_l)^{1/\alpha_l}\right), \quad (19)$$

$$\Theta_0 = 1 / \left(1 + \sum_{l=1}^n (k_l C_l)^{1/\alpha_l}\right), \quad (20)$$

$$\Theta_0 + \sum_{i=1}^n \Theta_i = 1,$$

$m + n$ -сортів частинок газу, n – число адсорбованих частинок, m – число частинок, які беруть участь у реакціях і налітають на хемосорбовані частинки з газової фази; i – число адсорбованих частинок, що беруть участь у реакціях, C_i – об'ємні концентрації; Θ_0 – частка поверхні катализатора, не зайнята адсорбованими компонентами; k_i , k_l – адсорбційні коефіцієнти, α_l – коефіцієнти дисоціації i -ої компоненти на l -частинок, Θ_i – частка поверхні катализатора, зайнята i -им проміжним утворенням. У правій частині рівняння (17) два останні доданки описують процеси масо- та теплопереносу і визначають нестационарність процесів переносу як на кожному із зерен катализатора, так і в усьому каталітичному процесі. Таке рівняння разом із певними модельними рівняннями масо- та теплопереносу:

$$\varepsilon_3 \frac{\partial C_i}{\partial t} = W_i + D_{3,i} \nabla^2 C_i, \quad (21)$$

$$(c_k + \varepsilon_3 c_p) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_3 \nabla^2 T + \sum_j W_j q_j, \quad (22)$$

широко застосовуються для математичного опису каталітичних процесів (стаціонарних та нестационарних) [6,7], зокрема синтезу метанолу, аміаку, виробництва сірчаної кислоти. У (21), (22) ε_3 – пористість зерна катализатора; c_k – його теплоємність; c_p – теплоємність реакційної суміші; $D_{3,i}$ – ефективний коефіцієнт дифузії частинок

сорту i на зерні, λ_3 – теплопровідність його; q_i – тепловий ефект j -ої реакції.

Одні з основних та складних проблем з використанням рівнянь кінетики хімічних реакцій та масо-теплопереносу (17), (21), (22) пов'язані з вибором кінетичних коефіцієнтів переносу $D_{3,i}$, λ_3 , термодинамічних величин c_k , c_p та констант реакцій, адсорбції, десорбції k_i . З одного боку, дані кінетичні і термодинамічні величини є параметрами задачі, а з іншого – у них скриті механізми реакцій, структурні перетворення, реконструкція активних поверхонь, фізико-хімічні процеси адсорбції, десорбції, поверхневої дифузії, які є суттєво неоднорідними в системі “газ-катализатор”.

Іншими словами, кінетичні коефіцієнти, термодинамічні функції та константи реакцій є функціями координат і часу, їх зміна пов'язана з характером взаємодії атомів, молекул газу між собою, з електрон-іонною підсистемою поверхні металу, де й формуються механізми адсорбції, десорбції та каталітичних реакцій. Очевидно, що такий рівень опису фізико-хімічних каталітичних процесів вимагає якісно нового підходу, який ґрунтується, з одного боку, на базі сучасних експериментальних методів досліджень поверхні: скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), скануюча тунельна спектроскопія (СТС), польова іонна мікроскопія (ПІМ), а з іншого – сучасних квантово-статистичних методів опису структурних, термодинамічних та кінетичних, основаних на теорії міжчастинкових взаємодій у багатофазних системах. Поряд з цим розвиваються напівфеноменологічні теорії [13-15] хімічної кінетики каталітичних реакцій, у рівняннях яких закладаються механізми процесів адсорбції, десорбції, поверхневої дифузії, досліджені сучасними експериментальними методами СТМ, СТС. Деякі досягнення у цьому напрямку є в каталізі аміаку [16-18].

Лабораторні дослідження із застосуванням електронного скануючого мікроскопа, Оже-мікроскопії тощо та промисловий каталіз відбуваються в різних умовах. Зокрема, лабораторний каталіз (surface science approach) досліджують в умовах надвисокого вакууму, в той час як промисловий каталіз аміаку NH_3 відбувається при високому тиску $p \sim 100$ атм, $T \sim 450^\circ\text{C}$, оскільки при низькому p рівновага в реакції



зміщується вліво. Отже, виникає проблема “містка”: щоб зробити певні висновки стосовно природи адсорбованих елементів при високому тиску в результаті вимірювань *post mortem*, слід мати якнайповнішу інформацію про поведінку реагентів в умовах лаборатор-

ного каталізу. В новітніх дослідженнях [16,17] промисловий катализатор (BASF S6-10) був виготовлений на основі магнетиту Fe_3O_4 з добавкою незначних кількостей K_2O , Al_2O_3 , CaO з подальшою термічною обробкою (reduction), яка сильно змінює структуру матриці катализатора (див. таблицю).

Табл. 1.

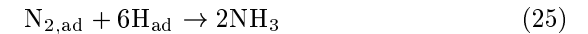
	Fe	K	Al	Ca	O
Об'ємний склад, %	40,5	0,35	2	1,7	53,2
Поверхневий склад (дані електр. скан. мікроскопії):					
а) перед обробкою	8,6	36,1	10,7	4,7	40
б) після термічної обробки	11,0	27	17	4	41

Температурна обробка ($T \sim 400^\circ\text{C}$) в присутності суміші N_2 - H_2 переводить залізо в металічний стан, тоді як валентні стани решти катіонів не змінюються. Al_2O_3 запобігає “зішлакуванню” частинок Fe, тоді як шар окису калію діє як електронний “прискорювач” реакцій (він знижує енергію активації реагентів). Крім того, перебіг каталітичних реакцій великою мірою залежить від топології кристалграфічної ґратки.

Вважається, що єдиною стабільною складовою при температурі понад 200°C є атомарний азот N_s ; рекомбінація та десорбція N_2 починається лише при $T \geq 450^\circ\text{C}$. Отже, в умовах каталізу можливі два механізми перетворень:



– атомний та



– молекулярний.

Важливим є встановлення механізму реакцій (насправді відбуваються багатоступеневі перетворення з рядом проміжних продуктів, див. далі). Якщо реакція йде за молекулярним механізмом, то поверхня катализатора насичуватиметься атомами N_s у стаціонарних умовах, оскільки не існує каналів видалення адсорбованих молекул $\text{N}_{2,\text{ad}}$, які не прореагували.

За атомним механізмом концентрація N_s зменшується зі збільшенням тиску H_2 , тобто при збільшенні швидкості реакції. Експе-

риментальні дані дають підставу стверджувати, що саме за таким механізмом протікає реакція каталізу.

Хемісорбція атомарного азоту N_s – дуже повільний процес. Залежно від кристалографії поверхні Fe коефіцієнт адсорбції становить $10^{-8} \div 10^{-6}$. Для нього можна записати наступний оціночний вираз: $k_{ad} = k_0 \exp(-E^*/T)$. І хоча енергія активації E^* невелика (порядку $10 \div 20$ ккал/моль), малий передекспоненційний множник k_0 понижує k_{ad} . По мірі збільшення покриття поверхні каталізатора азотом E^* зростає, хоча збільшується і k_0 , що разом і визначає стаціонарний стан реакції синтезу NH_3 .

Адсорбція водню на кристалі Fe, на відміну від адсорбції N_s , характеризується відносно великим коефіцієнтом адсорбції ($\sim 0,1$) та енергією адсорбції порядку $15 \div 25$ ккал/моль. Атоми водню є дуже мобільними на поверхні, а їх концентрація визначається рівновагою процесу “адсорбція-десорбція”.

Питома енергія десорбції новоутвореного NH_3 не перевищує 18 ккал/моль, тому за умов лабораторного синтезу ($T > 400^\circ C$) молекула аміаку одразу залишає поверхню каталізатора. Паралельно з десорбцією іде процес дисоціації: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Розпад молекули аміаку йде через сукупність проміжних продуктів:



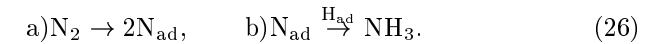
що підтверджує серія експериментів. В умовах лабораторного каталізу (у вакуумі) дані продукти є стабільними до $T \sim 80^\circ C$. Підсумовуючи, можна сказати, що швидкість дисоціації NH_3 залежить від рекомбінації та десорбції азоту, енергія активації котрих є ~ 50 ккал/моль.

Повернемось ще раз до ролі шару K + O. Наявність малої кількості K (без кисню) значно збільшує коефіцієнт адсорбції атомарного азоту, що пояснюється збільшенням електронної густини реагентів у приповерхневому шарі. Однак реальний каталізатор містить окис калію K + O. Адсорбований кисень є інгібітором процесу адсорбції азоту, проте його наявність дуже важлива для термічної стійкості реагентів.

Подібну роль “електронного промотора” відіграє і NH_3 : збільшення кількості аміаку на поверхні каталізатора зменшує енергію адсорбції молекул NH_3 , хоча, з іншого боку, це також знижує частку поверхневого покриття реагентами кристалу каталізатора.

Як вже згадувалося, механізм каталітичного синтезу аміаку – багатоступеневий процес (див. сукупність реакцій (8)), причому наявність проміжних продуктів підтверджується прямими спектроско-

пічними вимірами. Швидкість другої з реакцій (дисоціативна хемісорбція азоту) загалом визначає швидкість всього процесу (8). Енергетичну діаграму реакцій (8) зображено на рис. 1. Енергія активації процесу дисоціації азоту E^* значною мірою залежить від рівноважної поверхневої концентрації атомарного азоту. В умовах, далеких від рівноваги (коли кількість NH_3 незначна) сукупність процесів (8) може бути об'єднана двома реакціями:



На рис. 2 схематично зображено швидкості r процесів а) та б) у залежності від концентрації $[N_s]$ атомарного азоту. Крива (а) характеризує експоненційне падіння швидкості реакції а) з ростом концентрації $[N_s]$ (внаслідок лінійного росту енергії активації E^* зі збільшенням $[N_s]$). З іншого боку, швидкість процесу б) збільшується з ростом концентрації $[N_s]$ (поки насичення поверхні каталізатора воднем не спричинить подальшого зменшення r). Точка, де перетинаються ці дві криві, і визначає стаціонарну концентрацію азоту.

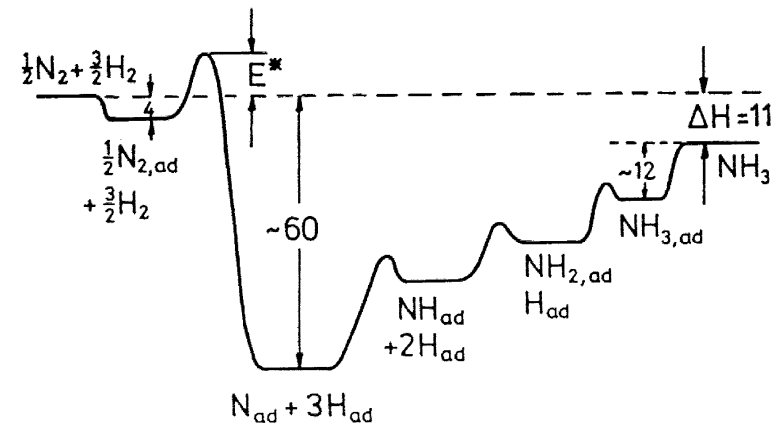


Рис. 1. Енергетична діаграма реакцій (8). Енергія активації E^* залежить від структури та покриття поверхні.

Такою уявляється мікроскопічна картина каталітичного синтезу аміаку в результаті новітніх досліджень лабораторного синтезу (surface science approach). Як уже зазначалося, однією з відмінностей між експериментальним та промисловим каталізом є різниця

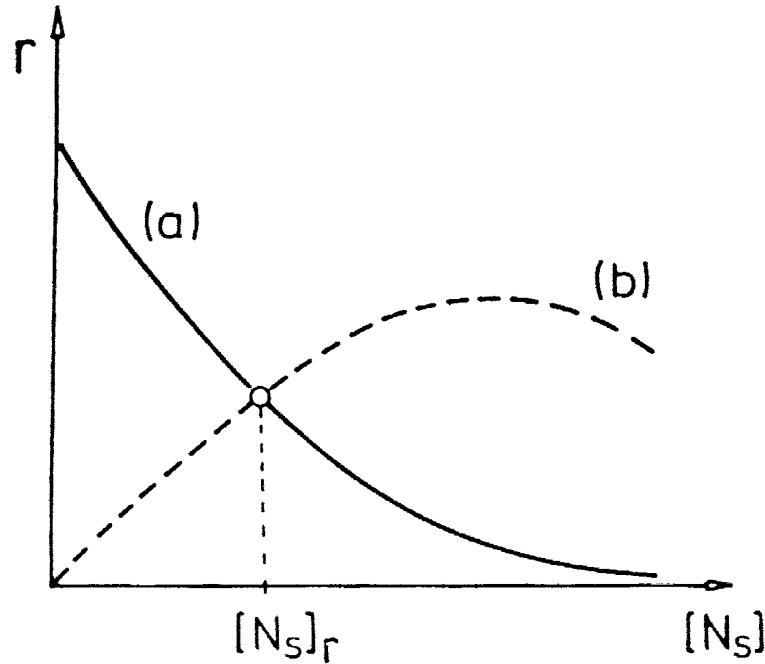


Рис. 2. Зміна швидкості хемісорбції дисоційованого азоту (а) та швидкість гідрогенізації адсорбованого водню (б) в залежності від поверхневої концентрації атомарного азоту $[N_s]$.

тисків. Іншою відмінністю є неможливість виготовлення “ідеального” (у кристалографічному розумінні) зерна каталізатора в реальних умовах синтезу аміаку. Тим не менше, є можливість моделювання процесів гетерогенного синтезу NH_3 . Зазвичай таке моделювання ґрунтується на чисельному розв’язку диференціальних рівнянь реакційно-дифузійного типу з певними початковими та граничними умовами (в які, власне, і можна закласти ту чи іншу топологію каталітичних зерен). Внаслідок того, що такі диференціальні рівняння в часткових похідних є нелінійними, аналітичні розв’язки можливі лише в окремих випадках в автотомельному режимі (у вигляді біжучих хвиль певного профілю). Очевидно, постає проблема визначення коефіцієнтів (констант реакцій, потенціалів взаємодії реагентів з поверхнею каталізатора та між собою, дифузійності) реакційно-дифузійних рівнянь. Природним є бажання “закласти” у вихідну

модель якомога більше фізичних чинників, що визначають процес каталізу. В загальному випадку реакційно-дифузійні рівняння мають вигляд:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = Q(C_i) + D(C_i), \quad (27)$$

де C_i – концентрація однієї з компонент,

$$Q(C_i) = \sum_{j=1}^M k_{ij} C_i^{\nu_i} C_j^{\nu_j} \quad (28)$$

– доданок, що визначає вклад реакції з константами k_{ij} та відповідними стехіометричними коефіцієнтами ν_i ,

$$D(C_i) = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} (v C_i) \quad (29)$$

– член, що характеризує дифузію з відповідним коефіцієнтом D та потоком $v C_i$, який визначається міжмолекулярною взаємодією реагентів з поверхнею каталізатора та між собою. Зокрема у [10] процеси адсорбції, десорбції, мономолекулярної реакції, дифузії та взаємодії з поверхнею каталізатора моделювались наступним рівнянням:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= k_a p_0 (1 - C) - k_d C - k_r C \\ &+ \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{D}{k_B T} (1 - C) C \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right] + D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \xi(r, t), \end{aligned} \quad (30)$$

де k_a – коефіцієнт адсорбції, k_d – коефіцієнт десорбції, k_r – константа реакції, k_B – константа Больцмана, $U(r)$ – локальний потенціал взаємодії поверхні та адсорбованої молекули, а останній доданок характеризує випадкові процеси (шуми) в системі. Локальний потенціал $U(r)$ можна моделювати в тому чи іншому вигляді. Наприклад, у даній роботі бралось

$$U(r) = - \int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}'), \quad u(r) = \frac{u_0}{\pi r_0^2} \exp(-r^2/r_0^2). \quad (31)$$

Водночас $U(r)$ визначає коефіцієнт десорбції згідно з

$$k_d = k_{d,0} \exp[U(r)/k_B T]. \quad (32)$$

Отже, рівняння (30), що описує сукупність процесів каталізу, є складним нелінійним інтегро-диференціальним рівнянням з випадковими джерелами. У цитованій роботі було проведено детальний аналіз моделі, що описується рівнянням (30). У припущенні слабкої нелокальності покриття на відстані радіусу взаємодії r_0 та незначного

відхилення концентрації $C(r)$ від стаціонарного значення було побудовано фазові діаграми залежності стану адсорбованих частинок від зведених значень енергетичних констант $\varepsilon = u_0/k_B T$, $\alpha = k_a p_0/k_{d,0}$ (p_0 – зовнішній тиск у системі), та дифузійних масштабів довжин

$$L_d = \sqrt{\frac{D}{k_{d,0}}} \exp(1/2\varepsilon C_0), \quad L_r = \sqrt{\frac{D}{k_r}}.$$

Виявилось, що залежно від співвідношень між даними параметрами можливі наступні фази на поверхні каталізатора стосовно малого збурення концентрації $\delta C(r)$:

I. Одна просторово-однорідна фаза рівноважної концентрації C_0 . II. Одна просторово-модульована (неоднорідна) фаза. III. Дві однорідні фази. IV. Одна однорідна фаза малої концентрації та дві просторово-модульовані фази. V. Одна однорідна фаза великої концентрації та дві просторово-неоднорідні фази. VI. Дві просторово-неоднорідні фази.

Прямі чисельні розрахунки рівняння (30) показали, що і в сильнонерівноважному випадку спостерігається виникнення певних мікроструктур: перехід від стану “густі вкраплення на розрідженій підложці” до складних лабіринтоподібних структур, далі до “рідких вкраплень на густому” і знову до лабіринтоподібних утворень іншої густини. Моделювався також вплив стохастичних процесів (типу “білого” шуму) на перебіг утворення мікроструктур. Хоча вплив флуктуацій на зміну густини адсорбованих частинок був досить помітним, загальна морфологія нерівноважних мікроструктур залишалась практично незмінною.

Таким чином було встановлено утворення мікроструктур на поверхні каталізатора, що, безумовно, вноситиме свої корективи на перебіг усєї сукупності реакцій, збільшуючи гетерогенність каталізу загалом.

Однак, у межах вказаної моделі всі коефіцієнти вважалися константами. Безумовно, більш реалістичною є картина, коли, наприклад, константи реакцій змінюються з часом. В [15] було проведено дослідження кінетики бімолекулярної каталітично-активованої реакції залежно від розмірності простору. Каталітичні центри були хаотично розміщені в d -мірному об’ємі V , реагуючі частинки з початковою густиною $n(t=0) = n_0$ також були хаотично розкидані і могли дифундувати (з константою дифузії D) по d -мірній гратці періоду a . Записавши рівняння для 2-частинкової функції розподілу з відповідними початковими та граничними умовами (для останніх швидкість реакції на зерні каталізатора дорівнювала величині

дифузійного потоку) та розв’язавши його, автори показали, що узагальнена константа реакції (як функція частоти ω) в 1- та 2-мірному випадках має значно багатший “спектр” значень.

Якщо в $d = 3$ вона визначається співвідношенням

$$k_{eff}^{-1}(\omega) = \omega \left\{ \frac{1}{n_c k_{el}} + \frac{1}{8\pi D r_0} + \frac{1}{4\pi^3 D r_0^4 n_c} \right\}, \quad (33)$$

де n_c – концентрація каталітичних центрів, r_0 – радіус сфери взаємодії, k_{el} – “загравочне” значення константи реакції), що дає згасання в часі концентрації адсорбованих частинок $n(t) \sim (k_{eff} t)^{-1}$, то в $d = 1$ маємо:

$$k_{eff}^{-1}(\omega) = \frac{\omega}{n_c k_{el}} + \sqrt{\frac{\omega}{8D}} + \frac{\omega \ln(4D/\omega r_0^2)}{4\pi D n_c}, \quad (34)$$

а у 2-мірному випадку

$$k_{eff}^{-1}(\omega) = \frac{\omega}{n_c k_{el}} + \frac{\omega \ln(8D/r_0^2 \omega)}{8\pi D} + \frac{\omega}{4\pi^2 D r_0^2 n_c}. \quad (35)$$

Отже, при $d = 1$ та $d = 2$ існують інтервали часу, в яких часова залежність концентрації адсорбованих частинок відрізняється. Перехідні режими від однієї до іншої поведінки визначаються константою реакції k_{el} , радіусом сфери взаємодії r_0 та концентрацією каталітичних зерен n_c . Отже, ефективно “змінюючи” розмірність простору, де проходить реакція каталітичного синтезу, експериментатор може досягти тієї чи іншої часової залежності ефективної константи реакції $k_{eff}(t)$. При цьому важливими є дослідження коефіцієнтів переносу (дифузії) реагуючої суміші як в об’ємі, так і на поверхні каталізатора. У наступному підрозділі ми розраховуємо коефіцієнти переносу для суміші H_2 , N_2 , NH_3 в газовій фазі.

Розрахунок коефіцієнтів переносу в суміші H_2 , N_2 , NH_3

В роботі [19] виходячи з кінетичного рівняння Енскога-Ландау для багатосортної газової суміші за допомогою методу Чепмена-Енскога отримано вирази для коефіцієнтів об’ємної κ та зсувної η в’язкості і коефіцієнта теплопровідності λ .

$$\kappa = \frac{4}{9} \sum_{a,b=1}^M \sigma_{ab}^4 g_2^{ab} n_a n_b \sqrt{2\pi \mu_{ab} kT} = \sum_{a,b=1}^M \kappa_{ab}, \quad (36)$$

$$\eta = \frac{3}{5}\kappa + \left(\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M n_a B_a(0) + \frac{4\pi}{15} \sum_{a,b=1}^M \sigma_{ab}^3 g_2^{ab} n_a n_b \frac{\mu_{ab}}{m_b} B_b(0) \right) kT, \quad (37)$$

$$\lambda = \sum_{a,b=1}^M \frac{3k \kappa_{ab}}{m_a + m_b} - \sqrt{2k^3 T} \left(\frac{5}{4} \sum_{a=1}^M \frac{n_a}{\sqrt{m_a}} [A_a(1) - A_a(0)] + \right. \\ \left. \frac{2\pi}{3} \sum_{a,b=1}^M \sigma_{ab}^3 g_2^{ab} \frac{n_a n_b}{m_a + m_b} \left[\frac{3\mu_{ab}}{\sqrt{m_b}} A_b(1) - \sqrt{m_b} A_b(0) \right] \right), \quad (38)$$

де $\sigma_{ab} = (\sigma_a + \sigma_b)/2$, σ_a, σ_b – діаметри частинок сортів a та b , g_2^{ab} – значення парної функції розподілу на контакті, n_a – концентрація частинок сорту a , $\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b)$ – приведена маса, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $A_a(0), A_a(1), B_a(0)$ – коефіцієнти, що виникають при розкладі поправки до функції розподілу в ряд по поліномах Соніна-Лагера.

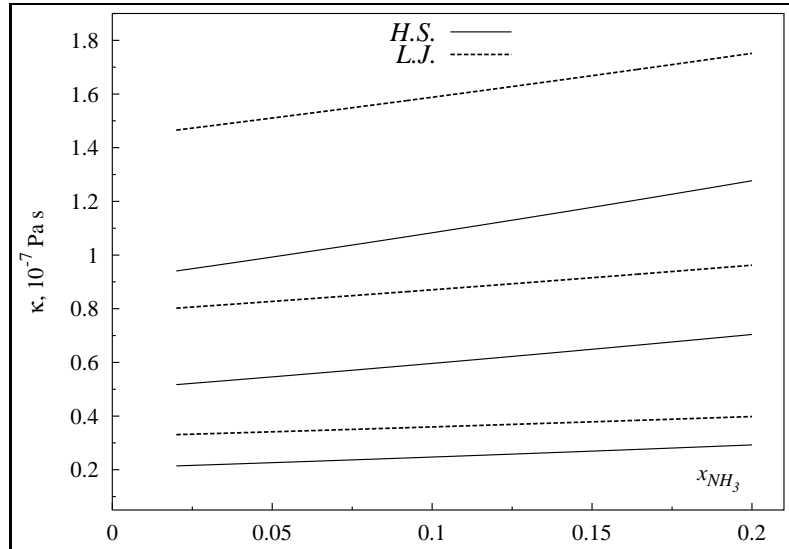
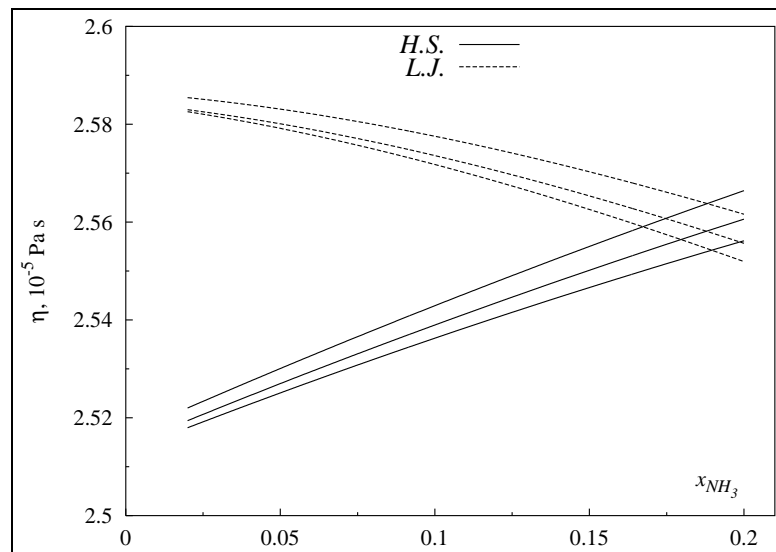
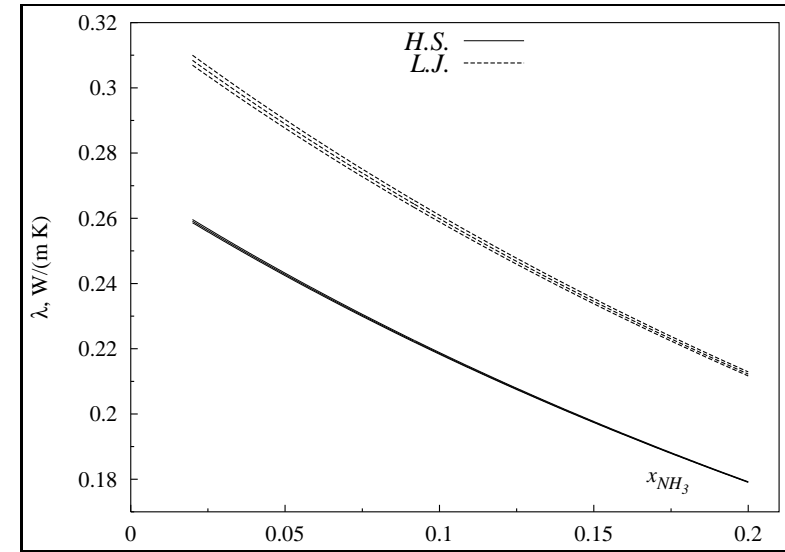
Одержані вирази можна застосувати до розрахунку коефіцієнтів переносу трисортної суміші $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$, використовуючи ті чи інші модельні потенціали міжчастинкової взаємодії.

Щоб обчислити величини $A_a(0), A_a(1), B_a(0)$ необхідно мати так звані Ω -інтеграли, які залежать від конкретного вигляду потенціала взаємодії. Розрахунки проводилися для двох потенціалів – потенціала твердих кульок (H.S.) і потенціала Ленарда-Джонса (L.J.).

Діаметри твердих кульок були розраховані з експериментальних даних [20] по в'язкості чистих розріджених газів $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$. Для температури $T = 723.15$ К, при якій проводились розрахунки коефіцієнтів переносу, σ_a виявилися такими: $\sigma_{\text{H}_2} = 2.515\text{Å}$, $\sigma_{\text{N}_2} = 3.413\text{Å}$, $\sigma_{\text{NH}_3} = 3.373\text{Å}$. Взаємодію дипольних молекул (молекули аміаку є дипольними) можна змодельювати ефективним потенціалом Ленарда-Джонса [21], параметри якого залежать від температури $\sigma = \sigma(T)$, $\varepsilon = \varepsilon(T)$. В [21] наведено температурні залежності ефективних $\sigma(T), \varepsilon(T)$ для деяких молекул. Для аміаку їх задано в інтервалі $T = 275 \div 550$ К. Значення $\sigma(T)$ і $\varepsilon(T)$ для температури, при якій проводились розрахунки коефіцієнтів переносу, було знайдено шляхом екстраполявання. Отже, параметри для потенціала Ленарда-Джонса такі: $\sigma_{\text{H}_2} = 2.947\text{Å}$, $\varepsilon_{\text{H}_2} = 32.02$ К, $\sigma_{\text{N}_2} = 3.664\text{Å}$, $\varepsilon_{\text{N}_2} = 95.92$ К, $\sigma_{\text{NH}_3}(T) = 3.38\text{Å}$, $\varepsilon_{\text{NH}_3}(T) = 324.0$ К (екстрапольовані значення).

На рис. 3–5 подано залежності коефіцієнтів переносу κ, η, λ від процентного вмісту аміаку x_{NH_3} (по концентрації) при трьох фіксованих значеннях тиску $p = 70, p = 110$ і $p = 150$ атм. і при температурі $T = 723.15$ К (450°C). Концентрації водню й азоту в суміші

відносяться як 3:1, згідно зі стехіометрією реакції синтезу аміаку. На рис. 3 представлено об'ємну в'язкість. Зі збільшенням тиску κ зростає. Позначення (H.S) відповідає моделі твердих кульок, а (L.J.) означає, що для розрахунку κ використовувались параметри σ_a потенціала Ленарда-Джонса. Оскільки у формулу для κ потенціал взаємодії не входить явно, то залежність, розраховану на основі моделі твердих кульок, слід вважати точнішою. Рис. 4, 5 подають залежності для η і λ . Криві для різних тисків майже збігаються, тобто коефіцієнти η і λ дуже слабо залежать від тиску в досліджуваній області. Як видно з рисунків різні моделі дають близькі значення η , але різний характер залежності від вмісту аміаку. Для моделі твердих кульок вона зростає, а для моделі L.J. ледь помітно спадає. Для коефіцієнта теплопровідності, навпаки – характер кривих однаковий, зате результати для різних моделей різняться між собою приблизно на 16%. Надзвичайно важливою задачею є розрахунок коефіцієнтів переносу взаємної дифузії, в'язкості, теплопровідності для $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3, \text{H}, \text{N}, \text{NH}, \text{NH}_2$ в конденсатній фазі, а також поверхневої дифузії адсорбованих атомів, радикалів і продуктів реакцій: $\text{H}_{2ad}, \text{N}_{2ad}, \text{H}_{ad}, \text{N}_{ad}, \text{NH}_{ad}, \text{NH}_{2ad}, \text{NH}_{3ad}$ на поверхні каталізатора. Для цього необхідно строго сформулювати задачу взаємодії суміші із поверхнею каталізатора на основі квантово-статистичної теорії взаємодіючих частинок.

Рис. 3. Коефіцієнт об'ємної в'язкості суміші H_2 , N_2 , NH_3 .Рис. 4. Коефіцієнт зсувної в'язкості суміші H_2 , N_2 , NH_3 .Рис. 5. Коефіцієнт теплопровідності суміші H_2 , N_2 , NH_3 .

Кінетика електронів та дифузія атомів газу в системі “метал – адсорбат – газ”

Процеси адсорбції, десорбції, дифузії атомів, іонів, полярних та магнітних молекул чи кластерів на поверхні металів, діелектриків, напівпровідників відіграють одну з центральних ролей для розвитку наноструктурних, тонкоплівкових технологій у мікро- і оптоелектроніці. Такі процеси є важливі в отриманні тонкоплівкових структур, острівцевих ланцюжкових структур, квантових точок, надрешіток, самоорганізуючих адсорбатів [22-25]. Дифузійні процеси, механізми адсорбції, десорбції є визначальними також в каталітичних реакціях на активних поверхнях [1-7], структура, електронна будова, яких у цих процесах відіграють центральну роль. Такі процеси та явища є об'єктами інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень у фізиці поверхні твердого тіла. Сучасні експериментальні методи досліджень: скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), скануюча тунельна спектроскопія (СТС), польова іонна мікроскопія (ПІМ), їх модифікації дають все більш детальну інформацію про електронну будову, дифузійні процеси, структурні перетворення на поверхні металів, діелектриків, напівпровідників, високотемпературних над-

провідників [26-41]. Очевидно, що процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердого тіла, не залежно від того чи проводяться СТМ дослідження, надзвичайно сильно залежать, як від характеру взаємодій між ними, що можуть мати дипольний, магнітний характер, так і від стану підложки: парамагнітної, феромагнітної та іншої. Крім того, для таких просторово - неоднорідних систем актуальними є проблеми опису квантових процесів переносу на малих часах з врахуванням початкових станів та немарківських ефектів пам'яті. Один із підходів отримання квантових кінетичних рівнянь з врахуванням початкових станів та немарківських ефектів пам'яті розвинутий на основі змішаних функцій Гріна в [42-44].

Вивчення характеру взаємодій, електронної структури, структурних перетворень атомів, молекул на поверхні твердого тіла є основною проблемою сучасної теорії хемосорбції. В основі її лежить метод функціоналу густини Кона-Шона [45-47], метод молекулярних орбіталей [48,49] та інші їх модифікації [50-57]. Підхід [58], що ґрунтується на методі колективних змінних [59] дає можливість на мікроскопічному рівні враховувати ефекти екранування в структурних функціях розподілу частинок (електронів, атомів, молекул) в просторово-неоднорідних системах. Проблеми опису коливних, орієнтаційних станів взаємодіючих груп атомів, молекул на поверхнях твердих тіл розглядалися в [60,61]. Пов'язані з цим процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердих тіл описуються на основі теорії поверхневої дифузії [62-64], кінетичних рівнянь [65].

У даній частині ми представимо узагальнені рівняння переносу для узгодженого опису електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів у системі "метал - адсорбат - газ". Для цього буде використано метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева [66,41] і отримано кінетичне рівняння для одноелектронної матриці густини та пов'язані з ним узагальнені рівняння дифузії для адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу. Такі рівняння будуть розглянуті як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів. Такі рівняння будуть розглянуті як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів і можуть бути мікроскопічною основою опису каталітичних процесів на поверхні металу з врахуванням електрон-іон- молекулярних взаємодій.

Для послідовного опису процесів електронного тунелювання між вістрям і поверхнею металу з адсорбованими на ній атомами газу необхідно врахувати цілий ряд характерних особливостей пов'язаних з ефектами екранування, поверхневої дифузії. Будемо розглядати систему "метал - адсорбат - газ". Нехай при взаємодії атомів чи мо-

лекул газу з поверхнею металу частина їх адсорбується. Позначимо N_a – повне число атомів сорту a не адсорбованих, а $N_{\bar{a}}$ – число адсорбованих атомів на поверхні металу. N_e – повне число електронів, N_s – число поверхневих іонів металу. Повний гамільтоніан представимо у вигляді :

$$H = H_e + H_i^{int} + H_a + H_a^{int} + \sum_{\substack{a, l, \bar{a} \\ 1 \leq f \leq N_a}} U_\alpha(z_f), \quad (39)$$

де H_a - гамільтоніан газової підсистеми, що розглядається як класична система взаємодіючих частинок; H_a^{int} - гамільтоніан, що описує взаємодію атомів газу з електронами, іонами поверхні металу та адсорбованими атомами; H_i^{int} - гамільтоніан, що описує взаємодію адсорбованих атомів газу з іонами поверхні металу ; H_e - гамільтоніан електронної підсистеми; $U_\alpha(z_f)$ – неоднорідний ефективний потенціал поверхні, що формується колективними ефектами в напівобмеженому середовищі – металі.

Оскільки ми будемо досліджувати кінетику електронної підсистеми поверхні і дифузійні процеси атомів газу, адсорбованих та неадсорбованих на поверхні, то в гамільтоніані (39) зручно перейти до представлення вторинного квантування для електронної підсистеми. Для цього необхідно вибрати базисні хвильові функції, які б якісно відображали специфіку нашої системи. Нехай нам відомі розв'язки рівнянь Шредінгера для електрона

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{e\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{X}_\alpha) \right] \psi_{\nu\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{X}_\alpha) = \varepsilon_{\nu\alpha} \psi_{\nu\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{X}_\alpha), \quad (40)$$

в потенціальних полях f -атома поверхні, l -атома газу неадсорбованого і адсорбованого. Тут $\mathbf{X}_\alpha = (\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{R}_\alpha)$ - просторові координати частинок. Власні функції рівнянь (40) задовольняють умови ортогональності і повноти

$$\int d\mathbf{R} \varphi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\mu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) = \delta_{\nu\mu},$$

$$\sum_\nu \psi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

для довільних $j = 1, \dots, N_b$, $\{\nu, \mu, \xi\}$ – сукупність квантових чисел задачі і $\varepsilon_{\nu\alpha} = (E_\mu, \varepsilon_\nu, E_\xi^{ad}, \varepsilon_\nu^v)$ – власні значення енергії електронів. Сукупність функцій $\psi_{\nu\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{X}_\alpha) = (\psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f), \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l), \varphi_\xi^{ad}(\mathbf{r} -$

\mathbf{r}_l) використаємо в ролі базису для розкладу польових операторів електронів

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) &= \sum_{f=1}^{N_+} \sum_{\nu} \sum_{\sigma=\pm\hbar/2} \psi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \chi_{\sigma}(s) \hat{a}_{f\nu\sigma} \\ &+ \sum_{l=1}^{N_a} \sum_{\mu} \sum_{\sigma=\pm\hbar/2} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \psi_{\sigma}(s) \hat{c}_{l\mu\sigma} \\ &+ \sum_{l=1}^{N_{\bar{a}}} \sum_{\xi} \sum_{\sigma=\hbar/2} \varphi_{\xi}^{ad}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \chi_{\sigma}(s) \hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad}, \end{aligned} \quad (41)$$

де $\chi_{\sigma}(s)$ – хвильові функції оператора спіна електрона, $\sigma = \pm\hbar/2$ – проекції спіна електрона на вісь квантування, \mathbf{s} – спінова координата. $\hat{a}_{f\nu\sigma}$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad}$ і $\hat{a}_{f\nu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{(ad)+}$ – оператори знищення і породження електронів відповідно на \mathbf{R}_f -ому атомі поверхні, \mathbf{R}_l -ому атомі газу, \mathbf{R}_l -ому адсорбованому атомі на поверхні металу. Тоді гамільтоніан електронної підсистеми у представленні вторинного квантування з вибором $\hat{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ (41) має вигляд:

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_{\alpha, \nu, \sigma} \varepsilon_{\nu}^{\alpha} \hat{n}_{\nu, \sigma}^{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\sigma, \mu, \nu} t_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \left(\hat{A}_{\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{\mu\sigma}^{\beta} + \hat{A}_{\mu\sigma}^{+\beta} \hat{A}_{\nu\sigma}^{\alpha} \right) + \\ &\sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha', \beta'}} \sum_{\nu\omega\sigma\mu\lambda\sigma'} W_{\omega\lambda}^{\nu\mu}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \hat{A}_{\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{\mu\sigma}^{+\beta} \hat{A}_{\lambda\sigma'}^{\alpha'} \hat{A}_{\omega\sigma}^{\beta'}, \end{aligned} \quad (42)$$

де $\varepsilon_{\nu}^{\alpha}$ – одноелектронна енергія в полі відповідного атома (поверхні, адсорбованого, неадсорбованого). Оператори $\hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha}$ приймають значення із набору $\hat{a}_{f\nu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{(ad)+}$, а $\hat{A}_{j\mu\sigma}^{\alpha}$ – відповідно із набору $\hat{a}_{f\nu\sigma}$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad}$.

$$\hat{n}_{\nu\sigma}^{\alpha} = \sum_{j=1} \hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{j\mu\sigma}^{\alpha}$$

– оператор густини електронів у полі відповідних атомів;

$$\varepsilon_{\nu}^{\alpha} = \int \psi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U_{\alpha}(z) + V_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) \right) \psi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

де $V_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ – відповідні потенціали електрона в полі іонів металу, адсорбованих і неадсорбованих атомів газу;

$$t_{\nu\mu}^{\alpha\beta} = \int \psi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + U_{\alpha}(z) \right) \psi_{\mu}^{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

– матричні елементи гамільтоніана, що описують процеси електронних переходів у полях відповідних атомів та іонів;

$$W_{\omega\lambda}^{\nu\mu}(\alpha\beta; \alpha'\beta') = \frac{1}{2} \int \int \psi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\omega}^{\beta'}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mu}^{\beta}(\mathbf{r}') \psi_{\lambda}^{\alpha'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

– кулонівський інтеграл відштовхування електронів, зв'язаних з відповідними атомами згідно з (41). Аналіз повного гамільтоніану H_e (42) електронної підсистеми можна розглядати більш детально, з точки зору процесів гібридизації між електронними станами поверхні та адатомів, ефектів, що породжені міжелектронними взаємодіями. Струм електронів між позиціями l та j в системі може бути визначений за рівнянням

$$J_{lj} = \int Sp(\hat{t}_{lj}(\hat{G}_{lj}^{+-} - \hat{G}_{jl}^{+-})) dE,$$

де \hat{G}_{lj}^{+-} , \hat{G}_{jl}^{+-} – спектральні функції часових одноелектронних функцій Гріна, що утворюють матрицю \hat{G}_{lj}

$$\hat{G}_{lj}(1, 1') = \begin{bmatrix} \hat{G}_{lj}^{++}(1, 1') & \hat{G}_{lj}^{+-}(1, 1') \\ \hat{G}_{lj}^{-+}(1, 1') & \hat{G}_{lj}^{--}(1, 1') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{g}_{lj}^c(1, 1') & \hat{g}_{lj}^<(1, 1') \\ \hat{g}_{lj}^>(1, 1') & \hat{g}_{lj}^a(1, 1') \end{bmatrix}$$

з визначеними причинними \hat{g}_{lj}^c , антипричинними \hat{g}_{lj}^a та кореляційними $\hat{g}_{lj}^<$, $\hat{g}_{lj}^>$ функціями Гріна для електронів:

$$\hat{g}_{lj}^{c,a}(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle T^{c,a} [\hat{\psi}_{lH}(1), \hat{\psi}_{jH}^{\pm}(1')] \rangle^{t_0},$$

$$\hat{g}_{lj}^{>}(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle \hat{\psi}_{lH}(1) \hat{\psi}_{jH}^{\pm}(1') \rangle^{t_0},$$

$$\hat{g}_{jl}^{<}(1, 1'; t_0) = -(i\hbar)^{-1} \langle \hat{\psi}_{jH}^{\pm}(1') \hat{\psi}_{lH}(1) \rangle^{t_0},$$

у яких $(1) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, t_1)$, $(1') = (\mathbf{r}'_1, \mathbf{s}'_1, t'_1)$. $\hat{\psi}_{lH}(1)$, $\hat{\psi}_{jH}^{\pm}(1')$ – польові оператори електронів у представленні Гейзенберга

$$\hat{\psi}_{lH}(1) = U(t_0, t) \hat{\psi}_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1) U(t, t_0),$$

$$U(t, t_0) = e^{-i/\hbar(t-t_0)H},$$

$T^{c,a}$ - оператори хронологічного та антихронологічного часового впорядкування. \hat{g}_{lj}^c , \hat{g}_{lj}^a , $\hat{g}_{lj}^<$, $\hat{g}_{lj}^>$ визначають запізнюючі та випереджаючі функції Гріна \hat{g}_{lj}^R , \hat{g}_{lj}^A , співвідношеннями $\hat{g}_{lj}^R = \hat{g}_{lj}^c - \hat{g}_{lj}^< = \hat{g}_{lj}^> - \hat{g}_{lj}^a$, $\hat{g}_{lj}^A = \hat{g}_{lj}^c - \hat{g}_{lj}^> = \hat{g}_{lj}^< - \hat{g}_{lj}^a$. Функції

$$\hat{G}_{lj}(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle T_C [\hat{\psi}_{lH}(1), \hat{\psi}_{jH}^{\pm}(1')] \rangle^{t_0},$$

задовільняють рівняння типу Дайсона у формалізмі Келдиша [67], [42-44]. T_C - оператор часового впорядкування на контурі Келдиша C [67]. Розрахунок середніх $\langle \dots \rangle^{t_0}$ у функціях Гріна проводиться за допомогою нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)|_{t=t_0}$ в початковий момент часу, який взагалі кажучи, необхідно знайти із розв'язку квантового рівняння Ліувілля для нашої системи "метал - адсорбат - газ". При цьому на кінетику електронної підсистеми однозначно будуть впливати дифузійні процеси адсорбованих, деадсорбованих атомів та неадсорбованих атомів газу. Проблеми засереднення у функціях Гріна за початковими нерівноважними станами детально аналізувались у роботах [42-44], де був запропонований формалізм змішаних функцій Гріна, як узагальнення формалізму Келдиша-Швінгера. Такий підхід у нашому випадку дав би можливість врахувати вплив дифузійних газових процесів на поверхні на електронні процеси шляхом засереднення у відповідних функціях Гріна за допомогою нерівноважного статистичного оператора газової підсистеми в початковий момент часу. Зокрема, на основі [43] можна показати, що кореляційна функція Гріна $\hat{g}_{jl}^<(1, 1'; t_0)$ в границі $t_0 \rightarrow -\infty$ при $t_1 = t'_1$ рівна одночастинковій матриці густини в r -представленні

$$f_{lj}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{s}'_1, t_1) = -i\hbar \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \hat{g}_{jl}^<(1, 1'; t_0)|_{t_1=t'_1},$$

що зв'язує її з тунельним струмом електронів.

Для узгодженого опису електронних кінетичних процесів із дифузійними процесами адсорбованих та неадсорбованих атомів газу в системі "метал - адсорбат - газ" ми використаємо метод НСО Зубарева [42]. Цей метод базується на ідеях Боголюбова скороченого опису нерівноважного стану системи на основі визначеного набору спостережуваних параметрів. У нашому випадку за параметри скороченого опису виберемо нерівноважні середні значення для електронної підсистеми:

$$\langle \hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{l\xi\sigma'}^{\beta} \rangle^t = \text{Sp} \left(\hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{l\xi\sigma'}^{\beta} \rho(t) \right), \quad (43)$$

- нерівноважна одноелектронна матриця густини; середні густини адсорбованих та неадсорбованих на поверхні металу атомів газу:

$$\langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rho(t)), \quad \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a(\mathbf{r}) \rho(t)), \quad (44)$$

де $\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R})$ - оператор густини атомів газу адсорбованих у стані ν на

поверхні металу;

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

$\hat{\psi}_{\nu j}^+(\mathbf{R})$, $\hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R})$ - оператори породження та знищення в стані ν адсорбованих атомів газу на поверхні металу.

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

- мікроскопічна густина числа атомів газу. У (43), (44) середні значення розраховуються за допомогою $\rho(t)$ - нерівноважного статистичного оператора електронів, атомів нашої системи, який задовольняє рівняння Ліувілля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL_N \rho(t) = 0, \quad (45)$$

iL_N - оператор Ліувілля, що відповідає повному гамільтоніану (39). В iL_N можна виділити "класичну" і "квантову" частини

$$iL_N = iL_N^{cl} + iL_N^{qun},$$

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

- класична частина оператора Ліувілля, що відповідає взаємодіючому газу. Величина $V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f)$ - потенціали взаємодії атома газу з іншими атомами системи.

$$iL_N^{qun} \hat{A} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}, H_e + H_i^{int} + H_a^{int} + U \right]$$

- квантова частина оператора Ліувілля. Нерівноважний статистичний оператор електронів, атомів системи "метал - адсорбат - газ" нормований на одиницю $\text{Sp} \rho(t) = 1$, де $\text{Sp}(\dots)$ означає $\int \frac{(dx)^{N_\alpha}}{N_\alpha! (2\pi\hbar)^{3N_\alpha}} \text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}(\dots)$, $dx = d\mathbf{r} d\mathbf{p}$, $N_\alpha = \{N_a, N_{\bar{a}}, N_e, N_s, N_v\}$, $\text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}$ - сумування по всіх значеннях спінів та інших квантових

числах. Для знаходження нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ необхідно сформулювати граничну умову. Використовуючи метод, запропонований в [42,66], будемо шукати розв'язки рівняння (45), що залежать від часу лише через середні значення набору спостережуваних величин. Для цього введемо у праву частину рівняння Ліувілля нескінченно мале джерело, яке порушує симетрію рівняння відносно інверсії часу і відбирає потрібні запізнюючі розв'язки [42,66]. Таким чином, будемо виходити з рівняння

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_N\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)), \quad (46)$$

де $\varepsilon \rightarrow +0$ після граничного термодинамічного переходу. Допоміжний квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$ визначається з умов екстремуму інформаційної ентропії системи при збереженні умови нормування $\text{Sp}\rho_q(t) = 1$ і фіксованих значеннях параметрів скороченого опису. У нашому випадку цими параметрами є (43), (44), тоді стандартним шляхом [42,66] отримуємо вираз для квазірівноважного статистичного оператора:

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left(H - \sum_{l,l'} b(l,l';t)\hat{N}_{ll'} - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r};t)\hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\bar{a}\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t)\hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \right) \right\}, \quad (47)$$

де

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{l,l'} b(l,l';t)\hat{N}_{ll'} - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r};t)\hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\bar{a}\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t)\hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \right) \right\}$$

- функціонал Масье-Планка, що визначається з умови нормування $\rho_q(t)$. Параметри $b(l,l';t)$, $\mu_a(\mathbf{r};t)$, $\mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t)$ визначаються з умов самоузгодження

$$\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t = \langle \hat{N}_{ll'} \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle_q^t, \quad (48)$$

і означають, що $\mu_a(\mathbf{r};t)$ - локальний хімічний потенціал атома газу, $\mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t)$ - локальний хімічний потенціал адсорбованого атома в

стані ν на поверхні металу, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B - постійна Больцмана, T - рівноважне значення температури. Тут

$$\hat{N}_{ll'} = \hat{A}_l^+ \hat{A}_{l'},$$

l, l' позначають сукупність індексів $\{\alpha, j\nu\sigma\}$; $\langle (\dots) \rangle_q^t = \text{Sp}(\dots)\rho_q(t)$. Використавши далі загальну схему методу НСО з врахуванням проєктування [42,66] і структуру $\rho_q(t)$ (47), з рівняння (46) отримаємо вираз для нерівноважного статистичного оператора:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_q(t) + \\ & \sum_{ll'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t,t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_N(l,l';t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta b(l,l';t') dt' + \\ & \sum_a \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t,t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a(\mathbf{r};t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{r};t') dt' + \\ & \sum_{\bar{a}\nu} \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t,t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R};t') dt', \end{aligned} \quad (49)$$

де $T(t,t') = \exp \left\{ -\int_{t'}^t (1 - \mathcal{P}_q(t'')) iL_N dt'' \right\}$ - оператор еволюції з врахуванням проєктування. $\mathcal{P}_q(t)$ - проєкційний оператор Кавасакі-Гантона, який діє на статистичні оператори і має властивості $\mathcal{P}_q(t)\rho(t') = \rho_q(t)$, $\mathcal{P}_q(t)\rho_q(t') = \rho_q(t)$, $\mathcal{P}_q(t)\mathcal{P}_q(t') = \mathcal{P}_q(t)$. Він пов'язаний із $\mathcal{P}(t)$ - проєкційним оператором Морі співвідношенням:

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

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(t)\hat{A} = & \langle \hat{A} \rangle_q^t + \sum_{l,l'} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t} (\hat{N}_{ll'} - \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t) \\ & + \sum_a \int d\mathbf{r} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t) \\ & + \sum_{\bar{a}\nu} \int d\mathbf{R} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t} (\hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) - \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t). \end{aligned}$$

\mathcal{P} діє на оператори і задовольняє проєкційні властивості:
 $\mathcal{P}(t)\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{n}_a(\mathbf{r})$, $\mathcal{P}(t)\hat{N}_{ll'} = \hat{N}_{ll'}$, $\mathcal{P}(t)\hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) = \hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R})$, $\mathcal{P}(t)\mathcal{P}(t') = \mathcal{P}(t)$, $\mathcal{P}(t)(1 - \mathcal{P}(t)) = 0$.

$$\begin{aligned} I_N(l, l'; t) &= (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{N}}_{ll'}, \\ I_a(\mathbf{r}; t) &= (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}), \\ I'_a(\mathbf{R}; t) &= (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{n}}'_a(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (50)$$

– узагальнені потоки, $\hat{N}_{ll'} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{N}_{ll'}, H]$, $\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) = iL_N^c \hat{n}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ – мікроскопічна густина імпульсу атомів газу, $\dot{\hat{n}}'_a(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar}[\dot{\hat{n}}'_a(\mathbf{R}), H]$.

Таким чином, отримано загальний вираз для нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ електронів та атомів у системі “метал - адсорбат - газ” для вибраного набору параметрів скороченого опису (43), (44). Він залежить від узагальнених потоків (50), які описують дисипативні процеси переносу в системі. Оскільки, згідно з принципом скороченого опису $\rho(t) \in$ функціоналом параметрів $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}'_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ відповідно до умов самоузгоджень (48), то для повноти опису нерівноважних процесів для них необхідно побудувати рівняння переносу. Для отримання таких рівнянь переносу скористаємось тотожностями:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{B}_n \rangle^t = \langle iL_N \hat{B}_n \rangle^t = \langle iL_N \hat{B}_n \rangle_q^t + \langle I_B(t) \rangle^t,$$

where $\hat{B}_n = (\hat{N}_{ll'}, \hat{n}_a(\mathbf{r}), \hat{n}'_a(\mathbf{R}))$ and $I_B(t) = (I_N(l, l'; t), I_a(\mathbf{r}; t), I'_a(\mathbf{R}; t))$. Виконавши усереднення у правих частинах цих тотожностей з допомогою нерівноважного статистичного оператора (49), отримаємо узагальнені рівняння переносу для одноелектронної матриці густини та середніх значень густин адсорбованих і неадсорбованих атомів газу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t &= \langle \dot{\hat{N}}_{ll'} \rangle_q^t + \\ &\sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{NN}(ll', jj'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' + \\ &\sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{Na}(ll', \mathbf{r}; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}(ll', \mathbf{R}; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt', \\ &\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \\ &\sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{a,N}(\mathbf{r}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' + \\ &\sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{r}'; t') dt' + \\ &\sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt', \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}'_a(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{n}}'_a(\mathbf{R}) \rangle_q^t + \\ &\sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a},N}(\mathbf{R}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' + \\ &\sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a}a}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \\ &\sum_{b\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a}b}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_b^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt', \end{aligned} \quad (53)$$

в яких φ_{NN} , φ_{aa} , $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}$, φ_{Na} , $\varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}$, $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}$ – узагальнені ядра переносу, що описують дисипативні процеси в системі. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (50) і мають наступну структуру:

$$\varphi_{BB'}(t, t') = \text{Sp} \left(I_B(t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{B'}(t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right), \quad (54)$$

Зокрема, ядро переносу $\varphi_{NN}(ll', jj'; t, t')$ описує динамічні дисипативні міжелектронні кореляції потоків, ядро $\varphi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ описує динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків атомів газу,

і, як буде показано пізніше, це ядро зв'язане з неоднорідним коефіцієнтом дифузії $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ атомів газу. Подібно ядро переносу $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ описує динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків атомів газу в станах ν і ν' на поверхні металу і визначає неоднорідний коефіцієнт дифузії $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$ адсорбованих атомів на поверхні металу. Інші ядра переносу описують дисипативні кореляції між узагальненими потоками електронів $I_N(l, l'; t)$, атомів газу $I_a(\mathbf{r}; t)$ та адсорбованих атомів $I_a^{\nu}(\mathbf{R}; t)$. Зокрема, ядра переносу $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$, $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}; t, t')$ описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу та адсорбованих атомів і визначають $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t)$ – неоднорідні коефіцієнти взаємної дифузії “атом газу - адсорбований атом”, вивчення яких у процесах адсорбції має важливе значення.

Отже, ми отримали узагальнені рівняння переносу (51)–(53) для нерівноважної одноелектронної матриці густини, нерівно-важних середніх густин неадсорбованих і адсорбованих атомів газу для узгодженого вивчення електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів у системі “метал - адсорбат - газ”. Як бачимо, за структурою вони неоднорідні та нелінійні і можуть описувати як сильно нерівноважні, так і слабо нерівноважні процеси. Далі ми розглянемо випадок слабо нерівноважних процесів у нашій системі. Для цього будемо припускати, що одноелектронна матриця густини $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, середні нерівноважні густини адсорбованих і неадсорбованих атомів газу $\langle \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$ і відповідні їм термодинамічні параметри $b(l, l'; t)$, $\mu_a^{\nu}(\mathbf{R}; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ мало відрізняються від своїх рівноважних значень. Тоді квазірівноважний статистичний оператор (47) можна розкласти по відхиленнях параметрів $b(l, l'; t)$, $\mu_a^{\nu}(\mathbf{R}; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ від їх рівноважних локальних значень $b_0(l, l')$, $\mu_a^{\nu}(\mathbf{R})$, $\mu_a(\mathbf{r})$ і обмежитись лінійним наближенням. Тоді із (51)–(53) отримаємо рівняння переносу в лінійному наближенні

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t &= \sum_{j, j'} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t \\ &+ \sum_a \int d\mathbf{r}' i\Omega_{Na}(l, l'; \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^t \\ &+ \sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{N\bar{a}}^{\nu\nu'}(l, l'; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t \\ &- \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{NN}(ll', jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} &- \sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{Na}(\mathbf{r}', ll'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{N\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}', ll'; t, t') \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \sum_{j, j'} i\Omega_{aN}(\mathbf{r}; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t \\ &+ \sum_b \int d\mathbf{r}' i\Omega_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^t \\ &+ \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t \\ &- \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{aN}(\mathbf{r}, jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t &= \sum_{j, j'} i\Omega_{\bar{a}N}^{\nu}(\mathbf{R}; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t \\ &+ \sum_a \int d\mathbf{r}' i\Omega_{\bar{a}a}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^t \\ &+ \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t \\ &- \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}N}^{\nu}(\mathbf{R}, jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_b \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}b}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \end{aligned} \quad (57)$$

$$- \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_b^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt',$$

Тут $\delta \hat{N}_{l\nu} = \hat{N}_{l\nu} - \langle \hat{N}_{l\nu} \rangle_0$, $\delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) = \bar{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0$, $\delta \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) - \langle \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle_0$, в яких середні значення знаходяться із рівноважним статистичним оператором

$$\begin{aligned} \rho_0 = Z^{-1} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{l\nu'} b_0(l, l') \hat{N}_{l\nu'} - \right. \right. \\ \left. \left. \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\} \\ Z = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{l\nu'} b_0(l, l') \hat{N}_{l\nu'} \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\bar{a}\nu'} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (58)$$

- велика статистична сума системи “метал - адсорбат - газ”. $\mu_a(\mathbf{r})$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$ – локальне рівноважне значення хімічного потенціалу неадсорбованих та адсорбованих атомів газу. $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$. В результаті виключення у $\rho_q(t')$ параметрів $\beta \delta b(l, l'; t)$, $\beta \delta \mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\beta \delta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$ за допомогою умов самоузгоджень (48) виникли відповідні ортогональні змінні

$$\bar{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \hat{N}_{l\nu'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'},$$

та

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) = \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) - \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{N}_{l\nu'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'} - \\ \sum_a \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}_a(\mathbf{r}'), \end{aligned}$$

для яких виконуються умови ортогональності $\langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \hat{N}_{jj'} \rangle_0 = 0$, $\langle \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{N}_{jj'} \rangle_0 = 0$, $\langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle_0 = 0$. Функції $\Phi^{-1}(l, l'; j, j')$, $\Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ і $[\Phi_{\bar{a}\bar{b}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'}$ обернені до відповідних рівноважних кореляційних функцій: $\Phi(l\nu', j\nu') = \langle \hat{N}_{l\nu'} \hat{N}_{j\nu'} \rangle_0$, для електронної підсистеми та газової підсистеми $\Phi_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_b(\mathbf{r}') \rangle_0$, $\Phi_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') =$

$\langle \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle_0$ і визначаються з відповідних інтегральних співвідношень. $i\Omega_{AB}$ – нормовані статичні кореляційні функції і мають наступну структуру:

$$i\Omega_{AB} = \langle \hat{A} \hat{B} \rangle_0 \Phi_{BB}^{-1}, \quad (59)$$

$\hat{B}, \hat{A} = \{ \hat{N}_{l\nu'}, \bar{n}_a(\mathbf{r}), \bar{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \}$, $\hat{A} = iL_N \hat{A}$. $\varphi_{AB}(t, t')$ – нормовані ядра переносу, з відповідною структурою

$$\bar{\varphi}_{AB}(t, t') = \langle \bar{I}_A T_0(t, t') \bar{I}_B \rangle_0 \Phi_{AB}^{-1}, \quad \bar{I}_A, \bar{I}_B = \{ \bar{I}_N(l, l'), \bar{I}_a(\mathbf{r}), \bar{I}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \}. \quad (60)$$

де $T_0(t, t') = \exp \{ -(t' - t)(1 - \mathcal{P}_0) iL_N \}$ – оператор еволюції у часі в лінійному наближенні; $\bar{I}_N(l, l') = (1 - \mathcal{P}_0) \hat{N}_{l\nu'}$, $\bar{I}_a(\mathbf{r}) = (1 - \mathcal{P}_0) \hat{n}_a(\mathbf{r})$, $\bar{I}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) = (1 - \mathcal{P}_0) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$ – узагальнені потоки в лінійному наближенні, в яких проекційний оператор Морі \mathcal{P}_0 має наступну структуру

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0(\dots) &= \langle \dots \rangle_0 \\ &+ \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \dots \hat{N}_{l\nu'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'} \\ &+ \sum_a \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \dots \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}_a(\mathbf{r}') \\ &+ \sum_{\bar{a}\bar{b}\nu\nu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \dots \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle_0 [\Phi_{\bar{a}\bar{b}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'} \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \end{aligned}$$

з операторними властивостями:

$$\mathcal{P}_0 \mathcal{P}_0 = \mathcal{P}_0, \mathcal{P}_0(1 - \mathcal{P}_0) = 0, \mathcal{P}_0 \hat{N}_{l\nu'} = \hat{N}_{l\nu'}, \mathcal{P}_0 \bar{n}_a(\mathbf{r}) = \bar{n}_a(\mathbf{r}), \mathcal{P}_0 \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) = \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}).$$

Отримана система рівнянь переносу є лінійною та замкнутою і узгоджено описує кінетичні електронні процеси та дифузійні атомні процеси. Функції $i\Omega_{AB}$ (59) є статичні кореляційні, які можуть бути виражені точно через відповідні міжчастинкові потенціали взаємодії та структурні рівноважні функції розподілу електронів, атомів для нашої системи. $\bar{\varphi}_{AB}(t, t')$ – часові кореляційні функції побудовані на узагальнених потоках і описують дисипативні процеси в системі. Зокрема, $\bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; t, t')$ описують міжелектронні дисипативні процеси, $\bar{\varphi}_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$, $\bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ – неоднорідні процеси дифузії неадсорбованих та адсорбованих атомів газу. Всі інші функції пам'яті описують перехресні дисипативні кореляції потоків електронів, атомів газу в просторово-неоднорідній системі “метал - адсорбат - газ”. Система рівнянь переносу (55)–(57) допускає розгляд

граничних випадків. Зокрема, якщо формально не враховувати процеси дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу, то кінетика електронів у поверхні описується рівнянням для нерівноважної одноелектронної матриці густини. Використавши перетворення Лапласа за часом при $t > 0$ і заданих початкових умовах $\langle \delta \hat{N}_{l\nu} \rangle^{t=0}$, $\langle \hat{A} \rangle_z = i \int_0^\infty e^{izt} \hat{A}(t) dt$, $z = \omega + i\varepsilon$, таке рівняння представимо у вигляді:

$$z \langle \delta \hat{N}_{l\nu} \rangle_z - \sum_{j,j'} \Omega_{NN}(l, l'; j, j'; z) \langle \delta \hat{N}_{j,j'} \rangle_z = \langle \delta \hat{N}_{l\nu} \rangle^{t=0}, \quad (61)$$

де $\Omega_{NN}(l, l'; j, j'; z) = i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') - \bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; z)$ - масовий оператор електронної підсистеми. Система рівнянь (61) дає можливість визначити елементи одноелектронної матриці густини, через які виражається струм тунелювання електронів в системі “поверхня металу - адсорбат - газ”.

Інший граничний випадок отримуємо, якщо формально не враховувати електронних кінетичних процесів, а взаємодію адсорбованих атомів газу з підложкою описувати як класичну, тоді із (55)–(57) маємо систему неоднорідних рівнянь дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \\ &- \sum_b \int dr' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{a\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t &= \\ &- \sum_{\bar{b}\nu'} \int d\mathbf{R}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_{\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_b \int dr' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}b}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (62)$$

$$\bar{n}_a^{\nu\nu}(\mathbf{R}) = \hat{n}_a^{\nu\nu}(\mathbf{R}) - \sum_a \int dr dr' \langle \hat{n}_a^{\nu\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{n}_a(\mathbf{r}'),$$

$D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$, $D_{a\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$, $D_{\bar{a}a}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$, $D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ – узагальнені неоднорідні коефіцієнти дифузії неадсорбованих та адсорбованих атомів газу на поверхні металу. Зокрема, коефіцієнт $D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ має наступну структуру:

$$D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \sum_{b'} \int d\mathbf{r}'' \langle (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{L}}_a(\mathbf{r}) T_0(t, t') (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{L}}_{b'}(\mathbf{r}'') \rangle_0 \Phi_{b'b}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'), \quad (64)$$

$\hat{\mathbf{L}}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$ – густина потоку атомів газу. Функція $\Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$ визначається з інтегрального рівняння

$$\sum_{b'} \int d\mathbf{r}'' \Phi_{ab'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Phi_{b'b}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ab}.$$

$\Phi_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \hat{n}_b(\mathbf{r}') \rangle_0$ – рівноважна парна функція розподілу атомів газу, тоді із інтегрального рівняння можна отримати, що $\Phi_{ab}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ab}}{\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0} - c_2^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0$ – унарна функція розподілу, а $c_2^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – пряма кореляційна функція розподілу атомів газу. Коефіцієнти дифузії $D_{a\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$, $D_{\bar{a}a}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$ та $D_{\bar{a}\bar{b}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ мають аналогічну структуру, що й (64), і є узагальненням формул Гріна-Кубо для дифузії для просторово-неоднорідних систем. Розрахунок їх пов'язаний з тим, які процеси розглядаються: довгочасові чи короткочасові, що становить відому проблему нерівноважної статистичної механіки взаємодіючих частинок.

Методом НСО Зубарева отримані узагальнені рівняння переносу узгодженого опису електронних кінетичних процесів та дифузійних атомних процесів для системи “метал - адсорбат - газ”, які справедливі як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів. Такі рівняння можуть бути використані для розрахунків одноелектронної матриці густини, а отже, і електронних струмів, а також неоднорідних коефіцієнтів дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу, що важливо у дослідженнях приповерхневих явищ, зокрема при електронному тунельному скануванні, каталітичних процесах. Важливо врахувати фононні коливання атомів підложки та дослідити їх вплив на дифузю адсорбованих атомів та процеси десорбції. Представлений мікроскопічний підхід дає можливість врахувати особливості атомів, молекул реагуючих компонент з точки зору дипольного, магнітного, кулонівського характеру взаємодій. В азотно-водневій суміші взаємодія крім дисперсійної, являється дипольною, а біля металічної поверхні все ускладнюється ще

й поляризаційними ефектами внаслідок складних процесів екранування електронною та іонною підсистемами. Всі ці багаточастинкові взаємодії є основою процесів адсорбції, десорбції та хімічних реакцій між реагентами за активної участі електронної підсистеми каталізатора. При цьому одною із центральних задач є розрахунок великої статистичної суми

$$Z = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta(H - \sum_{ll'} b_0(l, l') \hat{N}_{ll'} - \sum_a \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\bar{a}\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})) \right\},$$

що може бути проведено за допомогою методу колективних змінних [59].

Література

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986, 303 с.
2. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: "Наука" СО, 1968.
3. Томпкинс Ф. Гетерогенный катализ. Реакции простых молекул на поверхности металла. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, С. 235-284.
4. Синфелт Дж.Г. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы катализа на металлах. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, С. 285-314.
5. Матрос Ю.Ш., Кириллов В.А., Слинько М.Г. Сб.: Моделирование химических процессов и реакторов, Т.3, Новосибирск, 1972.
6. Матрос Ю.Ш. В кн.: Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа. СО АН СССР, 1979, Ч. 1, С. 9-20.
7. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: "Наука" СО, 1987.
8. Темкин М.И., Пыжев В.М. // Журн. физ. химии, 1939, Т.13, N 17, С.851-858.
9. Temkin M. // Adv. Catal., 1979, V.28, P.173.
10. Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Аветисов А.К. О выводе кинетического уравнения синтеза аммиака вдали от равновесия. // Кин. и катализ, 1995, Т. 36, N 5, С.726-730.
11. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Ленинград: Химия, 1967.
12. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Москва: Химия, 1968.

13. Hildebrand M., Mikhailov A.S. and Ertl G. Nonequilibrium stationary microstructures in surface chemical reactions. // Phys.Rev.E., 1998, vol. 58, N 5, p.5483-5493.
14. Adamczyk Z., Senger B. and Voegel J.-C., Schaaf P. Irreversible adsorption / desorption kinetics: A generalized approach. // J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, N 6, p. 3118-3122.
15. Oshanian G., Blumen A. Kinetic desorption of diffusion-limited reactions in random catalytic media. // J.Chem.Phys., 1998, vol. 108, N 3, p.1140-1147.
16. Ertl G. Primary steps in catalytic synthesis of ammonia. // J. Vac. Sci. Techn., 1983, vol.1, N 2, p.1247-1253.
17. Ertl G. Critical Reviews in Solid state and Materials Science. (CRC. Press, Boca Raton, 1982),
18. Stoltze P., Norskov J.K. Bridging the "Pressure Gap" between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis. // Phys.Rev.Lett., 1985, vol.55, N 22, p.2502-2505.
19. М.В.Токарчук, О.Є.Кобрин, Й.А.Гуменюк, Препринт НАН України, ICMP-99-08U, (Львів, 1999, 30 с).
20. И.Ф.Голубев, Н.Е.Гнездилов, *Вязкость газовых смесей* (Москва, 1971, 328 с).
21. Кессельман, Каменецкий, Якуб, *Свойства реальных газов* (Одесса, 1972, 150 с).
22. Трофимов В.И., Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. - М.: Энергоатомиздат., 1993.
23. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок. // УФН, 1998, Т. 168, N 10, С. 1083-1116.
24. Борзяк П.Г., Кияев О.Е., Наумовець А.Г., Федорович Р.Д. Емісійні властивості та провідність острівцевих ланцюжкових наноструктур. // УФЖ, 1998, Т. 43, N 11, С. 1487-1492.
25. Литовченко В.Г., Корбутяк Д.В., Крилюк С.Г., Крюченко Ю.В. Нерівноважні квантово-розмірні ефекти на поверхні напівпровідників та в тонкоплівкових шаруватих структурах. // УФЖ, 1998, Т.43, N 11, С. 1493-1498.
26. Krylov O., Kiselev V. Adsorption and their oxidex. Springer, Surf.Sci., V. 9, 1989.
27. Behm R.J. Spatially Resolved Chemistry on Bimetallic Surfaces. // Acta Phys. Polon. A., 1998, V. 93, N 2. P. 259-272.
28. Wiesendanger R., Guntherodt H.-J. Scanning Tunnelling Microscopy III. - Berlin, New-York: Springer-Verlag, 1993.
29. Suchorski Yu. Surface Diffusion of Potassium on (100) and (111) Germanium Planes. // Surface Science, 1990, V. 231, P.130-134.
30. Suchorski Yu. Field Desorption and Surface Diffusion of Sodium on Germanium (100) and (111) Planes. // Surface Science, 1991, V.

- 247, P.346-351.
31. Suchorski Yu., Beden J., Medvedev V.K. and Block J.H. Study of CO Surface Diffusion on CO/W(111) by Analysis of CO⁺ Field Ion Rate Fluctuations. // Applied Surface Science, 1996, V. 94/95, P.207-211.
 32. Gupalo M.S., Jarish I.L., Zlupko V.M., Suchorski Yu., Block J.H. Field - Induced Transfer of Lithium in a Scanning - Tunneling - Microscopy. // Surface Science, 1996, V. 350, P.176-183.
 33. Gupalo M.S., Jarish I.L., Zlupko V.M., Suchorski Yu. A Dual STM Mode of the Surface Diffusion Metal Ion Source: Li - Transfer and Scanning. // Journal of Vacuum Science and Technology, 1997, V. B15(2), P.491-494.
 34. Besenbacher F. Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces. // Rep. Prog. Phys., 1996, V.59, P. 1737-1802.
 35. Srivastava G.P. Theory of semiconductor surface reconstruction. // Rep. Prog. Phys. 1997, V. 60, P. 561-613.
 36. Dunphy J.C., Santet P. at oll. Scanning tunneling-microscopy study of the surface diffusian of sulfur on Re (0001). // Phys.Rev.B, 1993, V. 47, N 4. P. 2320-2328.
 37. Булавенко С.Ю. Зосім М.Л., Мельник Г.В., Находкін М.Г. СТМ - зображення залишкових атомів на поверхні Si (111) 7x7 та можливість дослідження атомів на дні кутових ям. // Укр. фіз. журн. 1998, Т. 34, N 11, С. 1465-1468.
 38. Bode M., Pascal R., Getzlaff M. Wiesendanger, Surface state of Gd (0001) Films on W (110): Scanning Tunneling Spectroscopy Study // Acta Phys. Polon. A., 1998, V. 93, N 2. P. 273-280.
 39. Hamers R.J., Holis J., Lin H. Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Organic Monolayer Filmson Si (001) // Acta. Phys. Polan. A. 1998, V. 93, N 2, P. 289-296.
 40. de Lozanne A.L., Edwards H.L., Yuan C., Markert J.T. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy of High Temperature Superconductors. // Acta. Phys. Polon. A., 1998. V. 93, N 2, P. 333-342.
 41. Сухорський Ю.С. Дослідження в атомарному масштабі процесів іонізації та десорбції в сильних електростатичних полях. Автореферат на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук. Київ, 1999, 30с.
 42. Zubarev D.N., Morozov V.G., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. V. 2. Relaxation and Hydrodynamic Processes. Berlin. Akademie Verlag, 1997.
 43. Morozov V.G., Röpke G. Many-particle correlations and boundary conditions in the quantum kinetic theory.// Cond. Matt. Phys., 1998, V.1, N 4(16), p.797-814.
 44. Morozov V.G., Röpke G. The "Mixed" Green's Function Approach to Quantum Kinetics with Initial Correlations. Preprint cond-

- mat/9904273, 1999, 50p. (<http://www.lanl.gov>)
45. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A. 1965. – V. 140, N 4, P. 1133-1138.
 46. Lang N.D. and Kohn W. Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1, N 12, P. 4555-4567.
 47. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136, N 3, P. 864-871.
 48. Lundqvist B.I., Gunnarsson O. and Hjelmberg H. Theoretical description of molecule-metal interaction and surface reactions. // Surface Science, 1979, V. 89, P. 196-225.
 49. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients.// Rev. Mod. Phys., 1992. V. 64, N 4, P. 1045-1097.
 50. Nagy A. Density functional. Theory and application to atoms and molecules. // Phys.Report., 1998, V. 298, P.1-79.
 51. Srivastava G.P., Weaire D. The theory of the cohesive energies of solids. // Adv. in Phys. 1987. V. 36, N 4, P. 463-517.
 52. Jones W. and March N.H. Theoretical Solid state Physics. Wiley, New York, 1973.
 53. Lowe J.P. Quantum Chemistry. Academic, New York, 1978.
 54. Lundqvist B.I. in Theoretical Aspects of Adsorption in interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces edited by. V. Bortolani, N.H.March, and M.P.Tosi. Plenum, New York, 1990.
 55. Гомер Р. Некоторые вопросы теории хемосорбции. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. вып.1, С. 189-210.
 56. Беннет А. Некоторые электронные свойства поверхности твердого тела. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, вып. 1, С. 211-234.
 57. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. Киев, Наукова думка, 1991, 287с.
 58. Бигун Г.И. Квантовая статистическая теория пространственно неоднородных кулоновских систем. // ТМФ 1985, Т. 62, N 3, С. 446-460.
 59. Юхновський І.Р., Головка М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка. 1980, 320 с.
 60. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов. // УФЖ, 1991, т. 161, N 10, С. 79-128.
 61. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний

- и переориентаций поверхностных групп атомов. Киев. Наукова думка, 1991, 352 с.
62. Эрлих Г. Поверхностная самодиффузия. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, вып. 1., С. 129-151.
 63. Гечузин Я.Е., Качановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристаллов. - М.: Энергоатомиздат. 1984, 124 с.
 64. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. // Rep. Prog. Phys., 1990, V. 53, p. 917-1002.
 65. Поверхностные свойства твердых тел. (Под редакцией М.Григна). М.: Мир, 1972, 432 с.
 66. Zubarev D.N. In: Reviews of science and technology. Modern problems of mathematics, vol.15. VINITI, Moscow, 1980, p.131-220 (in Russian).
 67. Келдыш Л.В. Диаграммная техника для неравновесных процессов. // ЖЭТФ, 1964, Т.47, Вып.4(10), с.1515-1527.
-

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
Василь Васильович Ігнатюк
Йосип Андрійович Гуменюк
Олександр Євгенійович Кобрин

КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В АЗОТНО-ВОДНЕВИХ СУМІШАХ У
ПРОЦЕСІ КАТАЛІЗУ. ДЕЯКІ АСПЕКТИ СТАТИСТИЧНОГО ОПИСУ

Роботу отримано 1 грудня 1999 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром "Проблеми каталізу"

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені