ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 2 (2001) с. 111–120

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 2 (2001) p. 111–120

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

М. В. Токарчук[1], П. П. Костробій[2], Й. А. Гуменюк[1]
[1] *Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, вул І. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна*
[2] *Державний університет "Львівська політехніка" вул С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна*

(Отримано 20 березня 2001 р.; в остаточному вигляді — 29 жовтня 2001 р.)

Отримано узагальнені рівняння переносу для опису дифузійно-реакційних процесів у хемічно активних сумішах. Використано метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва і проаналізовано як сильно-, так і слабонерівноважні процеси. Одержані результати узагальнюють теорію хемічної кінетики Кайзера.

Ключові слова: хемічна кінетика, бімолекулярні реакції, метод НСО, рівняння переносу, узагальнені коефіцієнти переносу.

PACS number(s): 05.60.Cd, 05.70.Ln, 82.20.Mj

I. ВСТУП

Теоретичні дослідження процесів каталітичних реакцій в об'ємній фазі та на поверхнях (зокрема металічних) залишаються актуальними. Вони зумовлені, з одного боку, принципово новими каталітичними процесами на основі нанотехнологій, з другого — виясненням механізмів проходження каталітичних реакцій. Очевидно, що наше розуміння механізмів тих чи інших каталітичних реакцій дуже залежить від рівня модельности їхнього опису: чи це класичний, а чи квантовий опис процесів з урахуванням ефектів багаточастинкових кореляцій.

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

На цю пору досягнуто певного проґресу в статистичному обґрунтуванні рівнянь хемічної кінетики для оборотних та необоротних реакцій у газах і рідинах. Зокрема, теорія Енскоґа для хемічно реаґуючих рідин розвинута в працях [2,3]. Теорію М. Смолуховського [4] та її модифікації [5–8] застосовували для класичного опису кінетики дифузійно керованих реакцій. Альтернативно підійшов до цих праць Дж. Кайзер [1,9,10] на основі нерівноважної статистичної термодинаміки для розрахунку нерівноважної радіяльної функції розподілу реаґуючих компонент через кореляційну функцію "густина-густина". Повністю ренормалізована кінетична теорія Ґ. Мазенка [11–13] вперше була застосована до опису оборотних хемічних реакцій $A+B \rightleftarrows C+D$ в працях [14,15] і набула подальшого розвитку в [16–18] при дослідженні бімолекулярних реакцій. Б. Фельдерхоф зі співавторами [19–22] використали узагальнені рівняння переносу та детального балансу із застосуванням методу проекційних операторів Морі.

Хоча всі ці підходи дали можливість отримати відповідні рівняння переносу, однак найповніше й найпослідовніше ідеї скороченого опису виражено в методі нерівноважного статистичного оператора (НСО) Д. Зубарєва [23,24]. Метод НСО дає змогу, вибравши набір параметрів скороченого опису, знайти нерівноважну функцію розподілу, яка відповідає цьому наборові, і за її допомогою побудувати для параметрів набору рівняння переносу. У наступних розділах ми одержимо узагальнені рівняння переносу для опису реакційно-дифузійних процесів у класичних хемічно реаґуючих сумішах. Також будуть отримані мікроскопічні вирази для узагальнених коефіцієнтів переносу і проаналізована їхня структура, залежність від потенціялів взаємодії та структурних функцій розподілу частинок системи. Буде розглянуто як сильно-, так і слабонерівноважні процеси. Проаналізуємо наближення, яке веде до відомих результатів теорії хемічної кінетики Дж. Кайзера [1].

II. НЕРІВНОВАЖНИЙ СТАТИСТИЧНИЙ ОПЕРАТОР ХЕМІЧНО-РЕАҐУЮЧИХ СУМІШЕЙ. КЛАСИЧНИЙ ОПИС

Розглядатимемо багатокомпонентну суміш взаємодіючих атомів та молекул, між якими можуть відбуватися оборотні бімолекулярні хемічні реакції та реакції дисоціяції-асоціяції:

$$A + B \rightleftarrows C + D,$$

$$A + B \rightleftarrows AB.$$

Гамільтоніян такої системи запишемо у вигляді:

$$H = \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{p_j^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{j \neq l}^{N_\alpha, N_\gamma} \Phi_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_l), \qquad (2.1)$$

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

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

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

де iL_N — оператор Ліувіля, що відповідає гамільтоніянові (2.1). Нерівноважна функція розподілу $\rho(x^N; t)$ нормована:

$$\int \mathrm{d}\Gamma_N \, \rho(x^N; t) = 1, \qquad \mathrm{d}\Gamma_N = \prod_\alpha \frac{(\mathrm{d}x)^{N_\alpha}}{N_\alpha! \, h^{3N_\alpha}}, \qquad (2.3)$$

а $x^N = (x_1, x_2, \ldots, x_N)$, $x_j = \{\boldsymbol{p}_j, \boldsymbol{r}_j\}$, $\mathrm{d}x_j = \mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \mathrm{d}\boldsymbol{r}_j$. Для того щоб знайти повну нерівноважну функцію розподілу, використаймо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [23,24], в основі якого лежать ідеї скороченого опису нерівноважного стану системи на основі визначеного набору спостережуваних параметрів. Оскільки нас цікавитимуть ізотермічні дифузійно-реакційні процеси, то за параметри скороченого опису можна вибрати середні значення відповідних динамічних змінних:

$$\langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \rangle^t, \qquad \langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1) \rangle^t \qquad (2.4)$$

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

$$\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \qquad (2.5)$$

— мікроскопічна густина числа частинок сорту α.

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

Використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [23,24], розв'язок рівняння (2.2) будемо шукати, включивши у його праву частину нескінченно мале джерело:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + iL_N \right] \rho(x^N; t) = -\varepsilon \left[\rho(x^N; t) - \rho_q(x^N; t) \right]. \qquad (2.6)$$

Нескінченно мале джерело порушує симетрію рівняння щодо повороту напрямку відліку часу і відбирає загаяні його розв'язки в границі $\varepsilon \to +0$ після термодинамічної границі. $\rho_q(x^N; t)$ — допоміжна квазірівноважна статистична функція розподілу, яка визначається з екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих параметрах скороченого опису нерівноважного стану системи. У нашому випадку параметрами скороченого опису вибрано середні значення (2.4), тому, відповідно до [23,24], означмо $\rho_q(x^N; t)$ за Ґібсом:

$$\begin{aligned} \rho_q(x^N; t) &= \qquad (2.7) \\ &= \exp\Big\{ -\Phi(t) - \beta \Big(H - \sum_\alpha \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \mu_\alpha(\boldsymbol{r}; t) \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \\ &\quad - \sum_{\alpha\gamma} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_1; t) \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1) \Big) \Big\}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \qquad (2.8) \\ &= \ln \int \mathrm{d}\Gamma_N \exp\Big\{ -\beta \Big(H - \sum_\alpha \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \mu_\alpha(\boldsymbol{r}; t) \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \\ &\quad - \sum_{\alpha\gamma} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_1; t) \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) \hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1) \Big) \Big\} \end{aligned}$$

— функціонал Масьє–Планка, знайдений з умови нормування

$$\int \mathrm{d}\Gamma_N \, \rho_q(x^N; t) = 1. \qquad (2.9)$$

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

$$\langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t = \langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t_q,$$
$$\langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t = \langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t_q, \tag{2.10}$$

де $\langle \ldots\rangle^t_q = \int \mathrm{d}\Gamma_N \ldots \rho_q(x^N;t)$ і використано позначення $\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) = \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)$.

Фізичний зміст термодинамічних параметрів $\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)$ і $\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)$ визначаємо з узагальнених термодинамічних співвідношень, які пов'язують їх із функціоналом Масьє–Планка (2.8), параметрами скороченого опису (2.4) та функціоналом ентропії Ґібса з урахуванням умов самоузгодження (2.10). Ентропія

$$\begin{aligned} S(t) &= -\langle \ln \rho_q(t)\rangle^t_q \\ &= \varPhi(t) + \beta\langle H\rangle^t - \sum_\alpha \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\, \beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)\langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t \\ &- \sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t, \end{aligned} \tag{2.11}$$

$\beta = 1/k_\text{Б}T$, $k_\text{Б}$ — постійна Больцмана, T — рівноважне значення термодинамічної температури. Із узагальнених термодинамічних співвідношень, урахувавши умови самоузгодження, знаходимо

$$\frac{\delta \varPhi(t)}{\delta\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t)} = \langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t_q = \langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t, \tag{2.12}$$

$$\frac{\delta \varPhi(t)}{\delta\beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)} = \langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t_q = \langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t, \tag{2.13}$$

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

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t} = -\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t), \tag{2.14}$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t} = \beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t), \tag{2.15}$$

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

Використавши метод НСО [23,24], розв'язок рівняння (2.6) запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} \rho(x^N;t) = \rho_q(x^N;t) &- \sum_\alpha \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t,t') I_n^\alpha(\boldsymbol{r}_1;t')\beta\mu_\alpha(\boldsymbol{r}_1;t')\rho_q(x^N;t') \\ &- \sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)} T_q(t,t') I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\beta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\rho_q(x^N;t'), \end{aligned} \tag{2.16}$$

де

$$T_q(t,t') = \exp\Big\{-\int_{t'}^{t} \mathrm{d}t'' \big[1-\wp_q(t'')\big] iL_N\Big\} \tag{2.17}$$

— узагальнений оператор еволюції з урахуванням проектування;

$$I_n^\alpha(\boldsymbol{r}_1;t') = \big[1-\wp(t')\big] iL_N \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1), \qquad I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t') = \big[1-\wp(t')\big] iL_N \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{2.18}$$

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

$$\wp(t)\hat{A}(\boldsymbol{r}) = \langle \hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle^t_q + \sum_\alpha \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \frac{\delta\langle \hat{A}(\boldsymbol{r})\rangle^t_q}{\delta\langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t}\Big(\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1) - \langle \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t\Big) \tag{2.19}$$

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

і такі властивості:

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

В операторі (2.17) проекційний оператор $\wp_q(t'')$ визначаємо через оператор Морі $\wp_q(t'')\rho'\hat{A}(\boldsymbol{r})=\rho'\wp(t'')\hat{A}(\boldsymbol{r})$.

Ми отримали загальний вираз для нерівноважної функції розподілу для опису дифузійно-реакційних процесів. Він залежить від вибраного набору параметрів скороченого опису (2.4) та узагальнених потоків (2.18), які описують дисипативні процеси переносу в системі. Оскільки, згідно з принципом скороченого опису, нерівноважна функція розподілу $\rho(x^N;t)$ є функціоналом параметрів $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\rangle^t$, відповідно до умов самоузгодження, то для повноти опису реакційно-дифузійних процесів для них необхідно побудувати рівняння переносу.

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

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t=\langle iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t=\langle iL_N\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_q^t+\langle I_n^\alpha(\boldsymbol{r};t)\rangle^t, \tag{2.20}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t=\langle iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t=\langle iL_N\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t+\langle I_G^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)\rangle^t. \tag{2.21}$$

Виконавши усереднення у правих частинах цих тотожностей за допомогою нерівноважної функції розподілу (2.16), одержимо узагальнені рівняння переносу для параметрів скороченого опису [25]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t=-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JJ}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}$$
$$\times\Big\{\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJ}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t')\Big\}, \tag{2.22}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle^t=\langle\dot{\hat{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\rangle_q^t-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t') \tag{2.23}$$
$$-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}$$
$$\times\Big\{\Big[\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\Big]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')$$
$$+\Big[\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}D_{JnnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_1}D_{nJnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\Big]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_3}\beta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t')\Big\},$$

де

$$D_{JJ}^{\alpha\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t,t')=\int\mathrm{d}\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q(t,t')(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\}\rho_q(x^N;t') \tag{2.24}$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії частинок,

$$\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_{j=1}^{N_\alpha}\boldsymbol{p}_j\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \tag{2.25}$$

— мікроскопічна густина імпульсу частинок сорту α. У рівняннях (2.22, 2.23) функції $D^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, $D^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, $D^{\alpha\gamma\alpha_1}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$ та $D^{\alpha\gamma\alpha_1}_{nJJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$ — узагальнені перехресні коефіцієнти переносу, які мають подібну структуру [25], наприклад,

$$D^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q(t,t')(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\}\rho_q(x^N;t'). \tag{2.26}$$

Функції $D^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, $D^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{nJJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, $D^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, $D^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{nJnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ — узагальнені перехресні коефіцієнти переносу вищого порядку за динамічними змінними $\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)$, $\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)$, що мають подібну структуру, зокрема

$$D^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N\{(1-\wp(t))\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)T_q(t,t')(1-\wp(t'))\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\}\rho_q(x^N;t'). \tag{2.27}$$

Узагальнені перехресні коефіцієнти переносу описують дисипативні реакційно-дифузійні процеси. Одержані узагальнені рівняння переносу (2.22), (2.23) є сильнонелінійними і можуть описувати як сильно-, так і слабонерівноважні дифузійно-реакційні процеси. Вони визначають нерівноважні одно- і двочастинкові функції розподілу частинок через узагальнені коефіцієнти дифузії та перехресні коефіцієнти, які є узагальненням функцій реакцій. Для слабонерівноважних процесів такі рівняння стають замкнутими. У наступному розділі ми докладно розглянемо такі процеси.

III. СЛАБОНЕРІВНОВАЖНІ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ

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

$$\rho_0(x^N) = \frac{1}{Q}\exp\Big\{-\beta\Big(H-\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\} \tag{3.1}$$

— великий канонічний розподіл Ґібса для хемічно-реаґуючої суміші.

$$Q = \int\mathrm{d}\Gamma_N\exp\Big\{-\beta\Big(H-\sum_\alpha\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mu_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r}) - \sum_{\alpha\gamma}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big\} \tag{3.2}$$

— велика статистична сума.

Урахувавши це, розкладімо квазірівноважну функцію розподілу (2.7) за відхиленнями $\delta\mu_\alpha(\boldsymbol{r};t) = \mu_\alpha(\boldsymbol{r};t) - \mu_\alpha(\boldsymbol{r})$, $\delta\mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t) = \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t) - \mu_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)$ і обмежмося лінійним наближенням:

$$\rho_q(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big(1+\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) + \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)\hat{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big). \tag{3.3}$$

Параметри $\delta\mu_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t)$, $\delta\mu_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t)$ визначаються з умов самоузгодження (2.10). Тоді для квазірівноважної функції розподілу $\rho_q(x^N;t)$ одержимо:

$$\begin{aligned}\rho_q(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big(1 &+ \sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\delta n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2;t)\xi_2^{\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) \\ &+ \sum_{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\delta\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)\xi_4^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Big),\end{aligned} \tag{3.4}$$

де

$$\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)=\langle\hat n_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle^t-\langle\hat n_\alpha(\boldsymbol{r})\rangle_0,\qquad \delta\bar G_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t)=\langle\bar G_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle^t-\langle\bar G_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle_0,\tag{3.5}$$

$$\bar G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\hat G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)-\sum_{\alpha\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\,\xi_2^{\alpha\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r})f_3^{\alpha_2\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\hat n_\alpha(\boldsymbol{r}),\tag{3.6}$$

а функція

$$f_3^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\langle\hat n_\alpha(\boldsymbol{r})\hat G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle_0=\langle\hat n_\alpha(\boldsymbol{r})\hat n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat n_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0\tag{3.7}$$

— тричастинкова рівноважна функція розподілу. Можна показати, урахувавши (3.9), що

$$\langle\bar G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\hat n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3)\rangle_0=0.\tag{3.8}$$

Це свідчить про ортогональність динамічних змінних $\hat n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_3)$ та $\bar G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$.

Функції $\xi_2^{\alpha\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2)$ та $\xi_4^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)$ визначаємо за допомогою таких інтеґральних співвідношень:

$$\sum_{\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\xi_2^{\alpha\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2)f_2^{\gamma_1\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)=\delta_{\alpha\alpha_1}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1),\tag{3.9}$$

$$\sum_{\alpha_2\gamma_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_4\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_5\,\xi_4^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5)f_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)=\delta_{\alpha_1\gamma_1,\alpha\gamma}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_3),\tag{3.10}$$

де

$$f_4^{\alpha_2\gamma_2\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)=\langle\bar G_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\bar G_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3)\rangle_0\tag{3.11}$$

— рівноважна чотиричастинкова кореляційна функція розподілу частинок.

У лінійному наближені для $\rho_q(x^N;t)$ рівняння переносу (2.22), (2.23) набувають такого вигляду:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\alpha(\boldsymbol{r};t)=&-\sum_{\alpha_1\alpha_2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\bar D_{JJ}^{\alpha\alpha_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t')\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_2}\xi_2^{\alpha_2\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1;t')\\&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta\bar G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t'),\end{aligned}\tag{3.12}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\bar G_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1;t)=&-\sum_{\alpha_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\bar K_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')\,\delta n_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2;t')\\&-\sum_{\alpha_1\gamma_1}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\Big\{K_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-\bar R_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\\&-\bar R_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')-\tilde D_{JJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')\Big\}\,\delta\bar G_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t'),\end{aligned}\tag{3.13}$$

де в рівняннях (3.12, 3.13) ядра переносу $K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, $K_{JnJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, а також функції $\bar R_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_2}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$, $\bar R_{JJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ та $\tilde D_{JJ}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ виражаються [25] через узагальнені коефіцієнти переносу:

$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q^0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_2}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)\rho_0(x^N) \tag{3.14}$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії типу Ґріна–Кубо,

$$\bar{D}^{\alpha\gamma_1\alpha_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t') = \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_q^0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\rho_0(x^N), \tag{3.15}$$

$$\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t') = \int \mathrm{d}\Gamma_N (1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})\hat{n}_\gamma(\boldsymbol{r}_1)T_q^0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{r}_3)\rho_0(x^N) \tag{3.16}$$

— узагальнені коефіцієнти переносу третього й четвертого порядків динамічних змінних, які описують дифузійно-реакційні слабонерівноважні процеси в системі. Усереднення у них, на відміну від (2.23), (2.24), виконується за допомогою рівноважного розподілу (3.4). Рівняння переносу (3.12), (3.13) просторово-неоднорідні з урахуванням ефектів запізнення в часі.

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

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

рівняння переносу (3.12), (3.13) запишемо в матричному вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t) = -k^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t') - \sum_{\boldsymbol{q}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t'), \tag{3.17}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t) = -\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t') - \sum_{\boldsymbol{q}'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q}';t'), \tag{3.18}$$

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

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

У просторово-однорідному випадку ці ядра переносу мають вигляд:

$$D^{\alpha\gamma}_{JJ}(\boldsymbol{k};t,t') = \sum_{\alpha_1}\langle(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{k})T_0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\alpha_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\alpha_1}(-\boldsymbol{k})\rangle_0\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k})\right]_{\alpha_1\gamma}, \tag{3.19}$$

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

$$S_2^{\alpha\gamma}(\boldsymbol{k}) = \langle\hat{n}_\alpha(\boldsymbol{k})\hat{n}_\gamma(-\boldsymbol{k})\rangle_0. \tag{3.20}$$

$$K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t') = \sum_{\alpha_2\gamma_2}\sum_{\boldsymbol{q}'}\langle(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{k})T_0(t,t')(1-\wp_0)\dot{\hat{G}}_{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{q}')\rangle_0\left[\tilde{S}_4^{-1}(\boldsymbol{q}',\boldsymbol{q})\right]_{\alpha_2\gamma_2\alpha_1\gamma_1}, \tag{3.21}$$

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

$$S_4^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}') = \langle \bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})\bar{G}_{\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q}')\rangle_0, \tag{3.22}$$

де

$$\bar{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) = \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) - \sum_{\alpha_1}\sum_{\boldsymbol{k}'} W^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}')\hat{n}_{\alpha_1}(\boldsymbol{k}'), \tag{3.23}$$

$$W^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}') = \sum_{\gamma_1}\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k}')\right]_{\alpha_1\gamma_1} S_3^{\gamma_1\alpha\gamma}(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{q}), \tag{3.24}$$

$$\hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q}) = \hat{n}_\alpha(\boldsymbol{q})\hat{n}_\gamma(-\boldsymbol{q}) \tag{3.25}$$

і

$$S_3^{\alpha\gamma\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}') = \langle \hat{G}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})\hat{n}_{\gamma_1}(\boldsymbol{k}')\rangle_0. \tag{3.26}$$

Подібно

$$K_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t') = \sum_{\gamma_1}\langle(1-\wp_0)\dot{\bar{G}}_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{q})T_0(t,t')(1-\wp_0)\tfrac{1}{m_{\gamma_1}}\hat{\boldsymbol{p}}_{\gamma_1}(\boldsymbol{k})\rangle_0\left[\tilde{S}_2^{-1}(\boldsymbol{k})\right]_{\gamma_1\alpha_1}. \tag{3.27}$$

У $W_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$ кожний доданок має свою структуру. Явні вирази для цих доданків можна знайти в праці [25], і тут ми їх не наводимо. Тоді вирази для ядер переносу в рівняннях (3.12), (3.13) значно спрощуються і матрична форма пов'язана тільки з індексами сорту частинок. Система рівнянь (3.17), (3.18) стає замкнутою, і ми можемо формально знайти її розв'язки. Нелінійність процесів захована в ядрах переносу $K_{JJn}^{\alpha\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$, $K_{JnJ}^{\alpha\gamma\alpha_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k};t,t')$, $W_{JnJn}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';t,t')$. Використавши представлення Лапласа за часом $t>0$ із заданими початковими значеннями для змінних $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0)$, $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0)$, знайдемо:

$$z\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) = -k^2\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) - \sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};z) + \delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0), \tag{3.28}$$

$$z\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};z) = -\sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};z) - \sum_{\boldsymbol{q}}\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)\,\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};z) + \delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0). \tag{3.29}$$

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

$$\begin{aligned}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};z) = &-\sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}[z\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)]^{-1}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q}';z)\\ &+ [z\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)]^{-1}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q};t=0),\end{aligned} \tag{3.30}$$

перше рівняння зобразимо в матричній формі:

$$\begin{aligned}z\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z) = &-k^2\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z)\\ &+\sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'\boldsymbol{q}''}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)]^{-1}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'';z)\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};z)\\ &-\sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};z)[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\tilde{I} + \tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}';z)]^{-1}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{q}';t=0) + \delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0),\end{aligned} \tag{3.31}$$

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

$$\sum_{\boldsymbol{q}''}[z\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'')\tilde{I}+\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'';z)]^{-1}[z\delta(\boldsymbol{q}''-\boldsymbol{q}')\tilde{I}+\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q}';z)]=\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'). \tag{3.32}$$

З виразу (3.31) без урахування дисперсійної залежности від хвильових векторів знайдемо формальний розв'язок для $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z)$:

$$\begin{aligned}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};z)= &-[z\tilde{I}+k^2\tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k};z)\\ &\times[z\tilde{I}+\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0)\\ &+[z\tilde{I}+k^2\tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0),\end{aligned} \tag{3.33}$$

де

$$\begin{aligned}\tilde{\tilde{D}}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)&=\tilde{D}_{JJ}(\boldsymbol{k};z)\\ &-\frac{1}{k^2}\tilde{K}_{JJn}(\boldsymbol{k};z)[z\tilde{I}-\tilde{W}_{JnJn}(\boldsymbol{k};z)]^{-1}\tilde{K}_{JnJ}(\boldsymbol{k};z).\end{aligned} \tag{3.34}$$

Ми отримали лінійне матричне рівняння (3.31) і його формальний розв'язок (3.33) для флюктуацій середнього числа частинок, які беруть участь у дифузійно-реакційних процесах. Цей результат є узагальненям теорії Кайзера [1]. Він, зокрема, враховує мікроскопічну природу дифузійно-реакційних процесів за допомогою узагальнених ядер переносу з включенням нелінійних процесів. Із цим пов'язані дві важливі проблеми: вибір початкових значень $\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t=0)$, $\delta\tilde{G}(\boldsymbol{k};t=0)$ при $t=0$ та розрахунок ядер переносу вищих (третього й четвертого) порядків за динамічними змінними.

Нелінійність у рівняннях переносу (3.12), (3.13) у просторово-неоднорідному чи у (3.17), (3.18) у просторово-однорідному випадках може бути наближено розкрита, якщо виділити з функцій пам'яті вищого порядку функції пам'яті нижчих порядків, однак пов'язані зі спостережуваними величинами. Зокрема у функціях

$$K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t'),$$
$$\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t'),$$
$$\bar{R}^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$$

узагальнені ядра переносу

$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t'),$$
$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')$$

та інші можуть бути апроксимовані через узагальнені коефіцієнти дифузії та середні густини числа частинок відповідного сорту:

$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')\approx D^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3;t,t')\,n_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4;t'), \tag{3.35}$$

$$\bar{D}^{\alpha\alpha_2\gamma_2}_{JnJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_4;t,t')\approx D^{\alpha\gamma_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\,n_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_3;t'). \tag{3.36}$$

У виразах для

$$K^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$$

узагальнені функції пам'яті

$$\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')$$

та подібні можуть бути апроксимовані через узагальнені коефіцієнти дифузії та кореляційну функцію “густина–густина”, яка пов'язана з $\delta\bar{G}^{\alpha_2\gamma_2}(\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t')$:

$$\begin{aligned}\bar{D}^{\alpha\gamma\alpha_2\gamma_2}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4,\boldsymbol{r}_5;t,t')&\approx\bar{D}^{\alpha\alpha_2}_{JJ}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_4;t,t')\\ \times\langle\hat{G}_{\gamma\gamma_2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_5)\rangle^{t'}&+\Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')\,\Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t'),\end{aligned} \tag{3.37}$$

де

$$\begin{aligned}\Phi^{\alpha\gamma_2}_{Jn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_5;t,t')&=\langle\tfrac{1}{m_\alpha}\hat{\boldsymbol{p}}_\alpha(\boldsymbol{r})T_0(t,t')\hat{n}_{\gamma_2}(\boldsymbol{r}_5)\rangle_0,\\ \Phi^{\alpha_2\gamma}_{nJ}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_4;t,t')&=\langle\hat{n}_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1)T_0(t,t')\tfrac{1}{m_\gamma}\hat{\boldsymbol{p}}_\gamma(\boldsymbol{r}_4)\rangle_0.\end{aligned} \tag{3.38}$$

Тоді за допомогою цих наближень можна розкрити нелінійність у функціях $K^{\alpha\alpha_1\gamma_1}_{JJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;t,t')$, $K^{\alpha\gamma\alpha_1\gamma_1}_{JnJn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3;t,t')$ і подібних, які входять до узагальнених рівнянь переносу (3.12), (3.13). Детальніше структуру цих ядер переносу наведено в [25]. У результаті ці рівняння переносу спростяться і в просторово-однорідному випадку в дифузійному наближенні (у другому рівнянні врахована тільки лінійна залежність від $\delta n_\alpha(t')$) одержимо таку форму узагальнених рівнянь хемічної кінетики [1] з урахуванням немарківських процесів:

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

$$+\sum_{\boldsymbol{q}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\tilde{K}_{JJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')$$

$$\times\,\delta\tilde{n}(\boldsymbol{k};t')\delta\tilde{n}(\boldsymbol{q};t'), \qquad (3.39)$$

де $\tilde{K}_{JJ}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q};t,t')$ — матриця, елементами якої є узагальнені ядра переносу, що мають складну структуру й виражаються через узагальнені коефіцієнти дифузії та структурні рівноважні функції розподілу частинок [25]. У кожному конкретному випадку необхідно аналізувати дані ядра переносу. Однак для послідовнішого розрахунку хемічних реакцій у густих сумішах необхідно проводити розрахунки повної системи рівнянь (3.17), (3.18) разом з відповідними ядрами переносу, що, очевидно, вимагає застосування комп'ютерних методів розрахунку. Важливо зазначити, що подібну проблему отримання рівнянь переносу для опису швидких хемічних реакцій обговорено в [10].

Отже, за допомогою нерівноважного статистичного оператора Зубарєва ми розробили один зі шляхів статистичної побудови узагальнених рівнянь переносу дифузійно-реакційних процесів і показали, що узагальнені функції реакцій є вищими функціями пам'яті.

[1] Дж. Кайзер, *Статистическая термодинамика неравновесных процессов* (Мир, Москва, 1990).
[2] N. Xystris, J. S. Dahler, J. Chem. Phys. **68**, 374 (1978).
[3] N. Xystris, J. S. Dahler, J. Chem. Phys. **68**, 387 (1978).
[4] M. von Smoluchowski, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1917).
[5] S. A. Rice, In *Diffusion-Limited Reactions* (Elsevier, Amsterdam, 1985).
[6] N. Agmon, A. Szabo, J. Chem. Phys. **92**, 5270 (1990).
[7] A. Szabo, J. Chem. Phys. **95**, 2481 (1991).
[8] W. Naumann, A. Szabo, J. Chem. Phys. **107**, 402 (1997).
[9] J. Keizer, E. Peacock-Lopez, Physica A **147**, 61 (1987).
[10] A. Molski, J. Keizer, J. Chem. Phys. **104**, 3567 (1996).
[11] G. F. Mazenko, Phys. Rev. A **7**, 209 (1973).
[12] G. F. Mazenko, Phys. Rev. A **7**, 222 (1973).
[13] G. F. Mazenko, Phys. Rev. A **9**, 360 (1974).
[14] R. I. Cukier, R. Kapral, J. R. Mehaffey, K. J. Shin, J. Chem. Phys. **72**, 1830 (1980).
[15] R. I. Cukier, R. Kapral, J. R. Mehaffey, K. J. Shin, J. Chem. Phys. **72**, 1844 (1980).
[16] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin, J. Chem. Phys. **108**, 117 (1998).
[17] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin, J. Chem. Phys. **108**, 8557 (1998).
[18] M. Yang, S. Lee, K. J. Shin, J. Chem. Phys. **108**, 9069 (1998).
[19] B. U. Felderhof, R. B. Jones, J. Chem. Phys. **103**, 10201 (1995).
[20] B. U. Felderhof, R. B. Jones, J. Chem. Phys. **106**, 954 (1997).
[21] B. U. Felderhof, R. B. Jones, J. Chem. Phys. **106**, 967 (1997).
[22] B. U. Felderhof, R. B. Jones, J. Chem. Phys. **106**, 5006 (1997).
[23] Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
[24] D. Zubarev, V. Morozov, G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akad. Verl. GmbH, Berlin, 1996).
[25] М. В. Токарчук, П. П. Костробій, Й. А. Гуменюк, препринт ICMP–01–02U, Львів (2001).

GENERALIZED TRANSPORT EQUATIONS OF DIFFUSION–REACTION PROCESSES. THE NONEQUILIBRIUM STATISTICAL OPERATOR METHOD

M. V. Tokarchuk[1], P. P. Kostrobii[2], Y. A. Humenyuk[1]

[1] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine*
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–79011, Ukraine

[2] *State University "Lvivska Politekhnika",*
12 Bandera Str., Lviv, UA–79013, Ukraine

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