

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.12+536.77

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ В МОДЕЛИ  
РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2022 г. Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принята к публикации 14.08.2021 г.

Разработана процедура построения кинетических уравнений физико-химических процессов в плотных фазах на основе дискретно-континуального описания пространственного распределения компонентов в модели решеточного газа, учитывающая многочастичные эффекты. Появление многочастичных эффектов связано с одновременным влиянием всех окружающих соседей на скорость элементарной стадии, в которой участвует рассматриваемая частица. К ним относятся многочастичные потенциалы взаимодействия, включая квантово-химические расчеты энергий, влияние конфигураций соседних молекул на внутреннее движение центральной частицы, а также эффекты не прямых корреляций взаимодействующих частиц, присутствующие для любого парного потенциала взаимодействия при допущении о независимости внутренних движений частицы от локальной конфигурации соседей. Многочастичные эффекты выводят модели за рамки использования квази-химического приближения, отражающего прямые корреляции взаимодействующих частиц через парные функции распределения, и требуют при описании кинетики использования корреляционных функций для большего числа частиц. Скорости элементарных одноузельных и двухузельных стадий рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций неидеальных реакционных систем. Обсуждаются способы приближенного расчета скоростей элементарных стадий моно- и бимолекулярных процессов, а также возможности обобщения построенных уравнений.

**Ключевые слова:** кинетические уравнения, процессы в плотных фазах, многочастичные эффекты, модель решеточного газа, неидеальные реакционные системы

**DOI:** 10.31857/S0044453722020273

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новой ассоциативной модели жидкого состояния [1] выявила ряд вопросов в статистической теории конденсированного состояния, на которые раньше не обращали достаточного внимания. Было получено [1], что межмолекулярные парные потенциалы взаимодействия компонентов под влиянием ангармонизма колебаний в связанных ассоциатах перенормируются в многочастичные потенциалы. Это приводит к появлению эффективных многочастичных потенциалов, зависящих от температуры и от концентраций компонентов. Сам факт появления эффективных потенциалов, зависящих от температуры и плотности давно известен из теории расплавов металлов [2] и теории жидкости [3]. Тогда речь шла об эффективных парных потенциалах, получаемых в ходе усреднения по пространственному распределению взаимодействующих частиц без учета эффектов их колебаний. Сейчас явный

учет колебаний приводит к эффективным многочастичным потенциалам. Влияние межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний меняет среднее расстояние между соседними частицами, глубину потенциальной ямы и ее кривизну в окрестности минимума. Изменение энергетике меняет скорости элементарных реакций в жидких фазах и их концентрационные зависимости.

Ассоциативная модель флюида сформулирована на основе дискретно-континуального описания пространственного распределения компонентов в модели решеточного газа (МРГ) [4–6]. Данная теория отвечает наиболее разработанному подходу к многочисленным физико-химическим процессам в конденсированных фазах, которые реализуются в трех агрегатных состояниях, включая объемные однородные системы [7–15] и многочисленные неоднородные системы [13–24]. Для них помимо ситуаций с пространственным разделением фаз (формирование гетерогенных

систем) возможны системы, в которых имеются разные пространственные матрицы, образованные одними компонентами и между которыми могут располагаться другие компоненты. К таким системам относятся твердые пористые и непористые адсорбенты (мембраны), поглощающие молекулы пара или жидкости; твердые абсорбенты, поглощающие атомы, ионы и молекулы из других фаз, в свои междоузельные позиции; растворение разных смесей в сложных дисперсионных фазах, и т.д.

Современная кинетическая теория в конденсированных фазах построена на использовании теории абсолютных скоростей реакций идеальных систем [6, 25]. Строго говоря, многочастичные эффекты автоматически появляются в кинетике из-за одновременного влияния всех окружающих соседних молекул на скорость элементарной стадии, в которой участвует рассматриваемая центральная частица. Центральными являются одна частица, когда стадия реализуется на одном узле (мономолекулярные стадии), или две частицы, когда стадия реализуется на двух соседних узлах (бимолекулярные стадии).

Из-за одновременности влияния всех соседей “центральных” реагентов скорость элементарной стадии зависит от состояния всей многочастичной конфигурации, образованной центральной частицей и ее соседями, взаимодействия с которыми формируют реакционный кластер и его локальную энергию активации стадии. Величина скорости зависит от используемого приближения учета межчастичного взаимодействия. Наибольшего распространения получила теория [6, 19] с использованием, так называемого квазихимического приближения (КХП), учитывающим прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Это приближение обеспечивает самосогласованное описание равновесия и кинетики при учете парного потенциала взаимодействия между компонентами и при условии независимости внутренних движений молекул в ячейках МРГ от конфигураций соседей.

Целью работы является расширение указанной теории на случай учета многочастичных эффектов в случае дискретного описания пространственного распределения компонентов в МРГ. Следует отметить, что помимо указанной выше ассоциативной модели флюида, многочастичные эффекты появляются также при использовании разных видов многочастичных потенциалов взаимодействия, включая расчет энергетике системы с помощью квантово-химических методов (с оптимизацией геометрии комплексов [26, 27]), а также в хорошо известных методах теории жидкого состояния (интегральные уравнения), описывающих не прямые корреляции. Интегральные уравнения составляют основу современной теории жидкого состояния, описываемого с помо-

щью корреляционных функций (КФ), с широким спектром потенциалов взаимодействий [3, 4, 28, 29]. Эти же КФ также применяются в дискретных трактовках МРГ [30–32]. Общим во всех перечисленных ситуациях является необходимость более детального рассмотрения вкладов различных молекулярных конфигураций, чем просто учет парных вкладов взаимодействующих частиц.

Процедура построения кинетических уравнений для указанных моно- и бимолекулярных элементарных стадий в конденсированных фазах разработана в работах [6, 25, 33–37]. В данной работе рассматривается выход за парное описание эффектов корреляции, что приводит к изменению структуры кинетических уравнений и изменению способов приближенного расчета скоростей элементарных стадий. Многочастичные эффекты выводят модели за рамки использования квазихимического приближения с помощью парных КФ, и требуют при описании кинетики использования КФ для большего числа частиц (ниже наравне с термином КФ будем использовать термин “коррелятор”). Вместе с тем следует отметить, что исходная логика использования КФ для описания полного множества локальных конфигураций частиц полностью сохраняется [6, 19, 33–37]. Изменение параметров МРГ при учете многочастичных эффектов сохраняет то же множество конфигураций, поэтому техника построения связей между КФ остается без изменения.

Ниже формулируется рассматриваемая модель, описывающая взаимодействия с ближайшими соседями в кластерном подходе (КП) [6, 19, 33, 37–39]. В основе КП находится введение корреляторов первого и второго типов: первый тип корреляторов имеет простую связь с локальной энергией системы, а через корреляторы второго типа выражаются все термодинамические функции. В кинетике кинетические уравнения строятся для корреляторов второго типа, а скорости элементарных стадий выражаются через корреляторы первого типа. В разделе 3 построена структура кинетических уравнений при учете многочастичных параметров МРГ. Специфика построения новых кинетических уравнений обсуждается в разделе 4. Общие выражения скоростей элементарных стадий моно- и бимолекулярных стадий рассмотрены в разделах 5 и 6, соответственно, также как и доказательство самосогласованности построенных выражений для прямых и обратных направлений одно- и двухузельных стадий с равновесным описанием реакционных систем. В разделе 7 обсуждаются способы аппроксимации выражений для скоростей элементарных стадий в условии локального равновесия, а также взаимосвязь расчета построенных скоростей элементарных стадий и термодинамических функций системы при выходе за КХП.

## 2. МОДЕЛЬ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

В МРГ объем системы  $V$  разбивается на ячейки размером порядка размера молекулы  $v_0$ . Каждая ячейка нумеруется индексом  $f$ ,  $1 \leq f \leq M$ ,  $M = V/v_0$  – число ячеек системы. Состояние занятости каждого узла характеризуется величиной  $\gamma_f^i$ , которая  $\gamma_f^i = 1$ , если узел  $f$  занят молекулой сорта  $i$ , и  $\gamma_f^i = 0$ , если узел содержит молекулу другого сорта,  $1 \leq i \leq s$ ,  $s$  – число компонентов системы. Величины  $\gamma_f^i$  подчиняются условиям: 1)  $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$ , и 2)  $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$ , где  $\Delta_{ij}$  есть символ Кронекера. Эти два условия означают, что каждая ячейка (или узел) занят молекулой только одного сорта.

Пусть решеточная структура имеет  $z$  ближайших соседей, и ограничимся для простоты рассмотрением взаимодействия между молекулами на расстоянии ближайших соседей. Нашей задачей является учет многочастичных параметров МРГ, среди которых также предполагается наличие многочастичных потенциалов взаимодействия и влияние разных конфигураций соседних молекул на внутренние движения молекул.

Полная энергия системы (гамильтониан)  $H$  записывается [6] в виде суммы по всем узлам системы  $H = \sum_{f,i} h_f^i(K_1)$ , где  $h_f^i(K_1)$  – кластерный гамильтониан для кластера  $K_1$ , состоящего из одного центрального узла  $f$  и его  $z$  ближайших соседей  $g_1 \dots g_z$ , со слагаемыми двух видов вкладов от внутреннего движения молекулы  $i$  в ячейке  $f$  ( $v_f^i(K_1) = v_{f g_1 \dots g_z}^{i j_1 \dots j_z}$ ) и ее взаимодействия с соседями ( $\epsilon_{f g_k}^{i j_k}(K_1) = \epsilon_{f g_k}^{i j_k \{j_1 \dots j_z\}}$ ), как

$$h_f^i(K_1) = \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s [v_f^i(K_1) - \epsilon_{f g_k}^{i j_k}(K_1)] \gamma_f^i \Gamma_{\{g\}}^{(j)}(K_1) = \left[ v_f^i(K_1) - \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{f g_k}^{i j_k}(K_1) \right] \gamma_f^i \Gamma_{\{g\}}^{(j)}(K_1), \quad (1)$$

где символ  $\epsilon_{f g_k}^{i j_k}(K_1)$  для параметра многочастичного взаимодействия сохраняет смысл связи между центральной частицей  $i$  в ячейке  $f$  и  $j_k$  в ячейке  $g_k$ ,  $1 \leq k \leq z$ , но величина энергии парной связи модифицируется под влиянием остальных соседей от  $g_{k=1}$  до  $g_{k=z}$ , исключая текущий узел  $g_k$ . Сумма в (1) берется по всем соседям  $g_1 \dots g_z$ , содержащим частицы  $j_1 \dots j_z$ , соответственно, здесь введена сокращенная запись  $\Gamma_{\{g\}}^{(j)}(K_1) = \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_z}^{j_z}$ . То есть на кластере с фиксированной центральной молекулой  $i$  на всех соседних узлах  $g_1 \dots g_z$  меняются их со-

стояния занятости соседних частиц  $j_1 \dots j_z$ . Общее число конфигураций кластера  $K_1$  равно  $s^{1+z}$ .

Для описания равновесия используем большой канонический ансамбль. Химический потенциал  $\mu_i$  молекулы  $i$  входит в величину  $v_f^i(K_1)$ :  $v_f^i(K_1) = -(\beta^{-1} \ln Q_f^i(K_1) + \mu_i + E_f^i(K_1))$ , где  $E_f^i(K_1)$  – потенциал решеточной системы в узле  $f$ ,  $Q_f^i(K_1)$  – статсумма молекулы  $i$  в плотной фазе. С учетом величины для химпотенциала в газовой фазе  $\mu_i = \mu_i^0 + \beta^{-1} \ln[\beta P_i / Q_i^0]$ , где  $\mu_i^0$  – точка отсчета для химпотенциала:  $\mu_i^0 = 0$  для свободной частицы в газовой фазе, или  $\mu_i^0 = \epsilon_i$  для ад- и абсорбированного состояния,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , здесь  $P_i$  – парциальное давление молекулы  $i$ , величина  $v_f^i(K_1)$  отражает отношение статсумм молекулы  $i$  в ячейке  $f$  решеточной системы и в газовой фазе:

$$v_f^i(K_1) = -kT \ln[Q_f^i(K_1) \beta P_i \exp[\beta E_f^i(K_1)] / Q_i^0] = -\beta^{-1} \ln[a_f^i(K_1) P_i], \quad (2)$$

где  $a_f^i(K_1) = Q_f^i(K_1) \beta \exp[\beta E_f^i(K_1)] / Q_i^0$  – локальная константа удерживания (для задач адсорбции и абсорбции это константа Генри при дополнительной ненулевой величине потенциала  $E_f^i(K_1)$  ад- или абсорбента) частицы  $i$  в ячейке  $f$ ;  $Q_i^0 = Q_{i \text{ tran}}^0 Q_{i \text{ rot}}^0 Q_{i \text{ vib}}^0$  – статсумма частицы в газе; аналогичная запись внутренних движений представлена для движений компонента  $i$  в плотной фазе  $Q_f^i(K_1) = Q_{f \text{ tran}}^i(K_1) Q_{f \text{ rot}}^i(K_1) Q_{f \text{ vib}}^i(K_1)$ .

В кластерном подходе (КП), используемом для вывода уравнений на равновесное распределение компонентов, оперируют двумя типами корреляторов [6, 38], чтобы избежать нахождения статвесов отдельных конфигураций в статсумме системы  $Q$ . Корреляторы первого типа выделяют локальные энергетические характеристики конфигураций, а корреляторы второго типа необходимы для расчета термодинамических характеристик системы. Так, первый коррелятор второго типа связан с локальными парциальными заполнениями  $\theta_i$  узлов системы и/или химпотенциалом (изотермой)  $\mu_i$ . Вторые корреляторы представляют собой вероятности  $\theta_{ij}$  нахождения частиц сорта  $i$  и  $j$  на соседних узлах решетки, через которые можно найти теплоты сорбции или смешения, теплоемкости, коэффициенты активности и т. д. Введение корреляторов двух типов позволяет свести всю процедуру построения систем уравнений для корреляторов второго типа только к работе с вероятностными соотношениями между ними (вместо построения статвесов конфигураций).

Корреляторы первого типа определяются через кластерные гамильтонианы (1) как

$$\theta_{fg_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z} = \langle \gamma_f^j \Gamma_{\{g\}}^{(j)} \rangle = \langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_z}^{j_z} \rangle = \frac{\text{const}(j_1 \dots j_z)}{Q} \exp \beta \left[ -v_f^j(K_1) + \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \varepsilon_{fg_k}^{j_k}(K_1) \right]. \quad (3)$$

В экспоненте (3) находится локальная внутренняя энергия кластера для конкретной конфигурации  $j_1 \dots j_z$  кластера  $K_1$ . Отношение корреляторов первого типа с разными центральными узлами позволяет исключить неизвестную константу  $\text{const}(j_1 \dots j_z)$  и статсумму системы  $Q$ , что дает

$$\theta_{fg_1 \dots g_z}^{A j_1 \dots j_z} / \theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z} = \exp \beta \left[ v_f^B(K_1) - v_f^A(K_1) + \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s (\varepsilon_{fg_k}^{A j_k}(K_1) - \varepsilon_{fg_k}^{B j_k}(K_1)) \right] = M_{f\{g_1 \dots g_z\}}^{AB(j_1 \dots j_z)}. \quad (4)$$

Формула (4) определяет попарную связь между корреляторами первого типа с одинаковыми состояниями всех соседей  $j_1 \dots j_z$  через локальные энергии кластера с разными состояниями занятости центрального узла А и В.

Корреляторы второго типа получаются из корреляторов первого типа путем проведения усреднений по состояниям занятости части ближайших узлов. Они определяются как

$$\theta_{fg_1 \dots g_n}^{j_1 \dots j_n} = \langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \rangle, \quad 0 \leq n \leq z. \quad (5)$$

Связь между корреляторами первого и второго типа запишется как

$$\theta_{fg_1 \dots g_n}^{j_1 \dots j_n} = \langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \rangle = \sum_{j_{n+1}} \dots \sum_{j_z} \theta_{fg_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z}, \quad (6)$$

справа суммирование проводится по состояниям занятости  $j_{n+1} \dots j_z$  узлов, отсутствующих в нижних индексах коррелятора слева.

Для построения уравнений на равновесное распределение компонентов нужно выразить между собой корреляторы второго типа, построенные для разных центральных частиц [6, 38]. Необходимость перехода к связям между корреляторами второго типа с разными центральными узлами обусловлена тем, что всегда все аппроксимации строятся через корреляторы второго типа. Для этого подставив в правую часть (6) выражение (4) для центрального компонента  $i = A$ , выраженного через центральный компонент В, получим связь

$$\theta_{fg_1 \dots g_n}^{A j_1 \dots j_n} = \sum_{j_{n+1}} \dots \sum_{j_z} \theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z} M_{f\{g_1 \dots g_z\}}^{AB(j_1 \dots j_z)}, \quad (7)$$

в которой корреляторы второго типа с центром А выражены через корреляторы первого типа с центром В.

Дальнейший вывод уравнений на равновесное распределение компонентов связан с заменой коррелятора первого типа  $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z}$  в (7) на корреляторы второго типа с той же центральной частицей В ( $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z} = \theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z}(\{\theta_{fg_1 \dots g_n}^{B j_1 \dots j_n}\})$ ). После нахождения связи  $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z} = \theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z}(\{\theta_{fg_1 \dots g_n}^{B j_1 \dots j_n}\})$ , такие связи поставятся в правую часть системы уравнений (7), что приводит к искомому выражению для корреляторов второго типа с разными центральными компонентами: слева имеется коррелятор второго типа с центром А, а справа – коррелятор второго типа с центром В.

Для нахождения связи  $\theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z} = \theta_{fg_1 \dots g_z}^{B j_1 \dots j_z}(\{\theta_{fg_1 \dots g_n}^{B j_1 \dots j_n}\})$  необходимо перейти от координатного описания распределения соседей в разных конфигурациях (5) и (6) к их энергетическим вкладам от частиц разного сорта. Если использовать описание конфигураций соседей  $j_1 \dots j_z$  через числа связей  $n_{ij}$  между центром  $i$  с соседом сорта  $j$ , то группируя корреляторы первого типа с фиксированными числами  $n_{ij}$  (в этом случае корреляторам второго типа отвечают конфигурации с числом соседей сорта  $j$  не менее чем  $n_{ij}$ ) [6, 38], формула (6) для конкретных конфигураций переписывается как

$$\theta_{n_1 \dots n_{s-1}}^B = \sum_{k_1=0}^{\tilde{z}} \dots \sum_{k_{s-1}=0}^{\tilde{z}-\tilde{k}} b_{\sigma(\{n+k\})}^{\sigma(\{n\})} \theta_{[n_1+k_1, \dots, n_{s-1}+k_{s-1}]}^B, \quad (8)$$

где верхние пределы сумм определены как  $\tilde{z} = z - n_1 - \dots - n_{s-1}$ ,  $\tilde{k} = k_1 + \dots + k_{s-1}$ . Здесь числа  $b_{\sigma(\{n+k\})}^{\sigma(\{n\})}$  переходов от корреляторов первого типа, чтобы получить коррелятор второго типа размерностью  $n$ . Символ  $\sigma(\{n\})$  означает способ расположения числа частиц  $\{n\} = n_1, \dots, n_{s-1}$  (фигурные скобки означают полное множество сортов), аналогично для символа  $\sigma(\{n+k\})$ , относящегося к соседним частицам разного сорта вокруг центральной частицы В. Символ  $\sigma(\{n\})$  в многокомпонентной системе имеет векторный характер.

Обращение системы уравнений (8) дает выражения для корреляторов первого типа через корреляторы второго типа

$$\theta_{[n_1 \dots n_{s-1}]}^B = \sum_{k_1=0}^{\tilde{z}} \dots \sum_{k_{s-1}=0}^{\tilde{z}-\tilde{k}} (-1)^{k_1 + \dots + k_{s-1}} \times \sum_{\sigma(\{n+k_1\})} b_{\sigma(\{n+k_1\})}^{\sigma(\{n\})} \theta_{n_1+k_1, \dots, n_{s-1}+k_{s-1}}^B. \quad (9)$$

Построенную связь (9) подставляют в правую часть системы уравнений (7), что приводит к искомому выражению для корреляторов второго типа с разными центральными компонентами, описывающему равновесное распределение компонентов. Данная система уравнений отражает случай многочастичных эффектов, учитывающая

все конфигурации соседей, поэтому имеет гроздкий вид.

В качестве простейшего примера проиллюстрируем использование символов  $\sigma$  в бинарной системе (частицы А и В), когда расположение соседей однозначно связано с неприводимыми конфигурациями соседей [6, 25]. Если опустить нижний индекс номеров узлов, и вместо него через  $n$  обозначить число компонентов А среди  $z$  соседей вокруг центральной частицы  $i = A, B$ , то вместо выражения (6) и (8), будем иметь

$$\theta_{n,\sigma}^i = \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} \theta_{[n+k,\sigma]}^i, \quad \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} = C_{z-n}^k, \quad (10)$$

где сумма по  $\sigma(n+k)$  берется всем возможным конфигурациям при данном числе частиц А ( $n+k$ ), которые реализуются при последовательном их добавлении к конфигурации  $\sigma(n)$ ,  $\sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} = C_{z-n}^k$ ,  $C_m^k = m! / [k!(m-k)!]$  – число сочетаний. В выражениях (10) находятся корреляторы с квадратными скобками в нижних индексах, относящиеся к корреляторам первого типа с фиксированным числом частиц А и конкретным их расположением.

Используя кластерный подход [6, 39], получим при учете многочастичных параметров МРГ для бинарной смеси следующее выражение на равновесное распределение компонентов (раньше был учет только  $E_i(n\sigma) = \sum_{k=1}^z \epsilon_{f_{g_k}\{g_1 \dots g_z\}}^{ij_k\{j_1 \dots j_z\}}$ ):

$$\theta_{n,\sigma}^A = \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k,\sigma}^{BA} \theta_{[n+k,\sigma]}^B, \quad (11)$$

$$M_{n,\sigma}^{BA} = \exp\beta[v_B(n\sigma) - v_A(n\sigma) + E_A(n\sigma) - E_B(n\sigma)],$$

где, например в КХП,  $\theta_{[n]}^A = \theta_A(t_{AA})^k (t_{AB})^{z-k}$ , где  $t_{AA} = \theta_{AA} / \theta_A$  – условная вероятность нахождения частицы А рядом с другой частицей А,  $\theta_A$  – концентрация компонента А,  $\theta_{AA}$  – вероятность нахождения двух частиц А на соседних узлах.

В общем случае все многочастичные эффекты требуют использования численных методов расчета, для которых построение коэффициентов  $b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)}$  представляет несложную процедуру.

Между собой корреляторы второго типа разной размерности связаны условиями нормировок, которые выполняются для любых характерных масштабов времени  $\tau$

$$\theta_{f_1 \dots f_m}^{i_1 \dots i_m}(\tau) = \sum_{i_{m+1}=1}^s \theta_{f_1 \dots f_m f_{m+1}}^{i_1 \dots i_m i_{m+1}}(\tau), \quad \sum_{i=1}^s \theta_f^i(\tau) = 1. \quad (12)$$

Корреляторы (12) характеризуют вероятность реализации кластера состоящего из  $m$  частиц, в котором в момент времени  $\tau$  частица сорта  $i_n$  на-

ходится в узле с номером  $f_n$ ;  $1 \leq n \leq m$ ;  $m$  – размерность коррелятора.

### 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯТОРОВ

Эволюция системы описывается через кинетические уравнения на корреляторы второго типа разной размерности. Подход для построения кинетических уравнений в МРГ разработан в работах [6, 37, 40]. Пусть рассматриваемый процесс состоит из множества стадий и через  $\alpha$  обозначим номер стадии элементарного процесса.

Обозначим через  $\{I\} = \{\gamma_{f_n}^{i_n}\} = \gamma_{f_1}^{i_1} \dots \gamma_{f_m}^{i_m}$  полную совокупность (или полный список) значений величин  $\gamma_f^i$  всех узлов решетки  $M$ ,  $1 \leq i_n \leq s$ , которые однозначно определяют полную конфигурацию расположений частиц на решетке в момент  $\tau$ . Кинетические уравнения на корреляторы системы при переходе из начального состояния  $\{I\}$  в конечное состояние  $\{II\}$  записываются в виде

$$\frac{d}{d\tau} \theta_{f_1 \dots f_m}^{i_1 \dots i_m}(\tau) = \sum_{\alpha, \{II\}} \left[ \prod_{n=1}^m \gamma_{f_n}^{i_n} W_{\alpha}(\{II\} \rightarrow \{I\}) - \prod_{n=1}^m \gamma_{f_n}^{i_n} W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\}) \right], \quad (13)$$

где сорта частиц  $i_n^*$  в первом слагаемом правой части отвечают состояниям занятости узлов решетки в конечном состоянии  $\{II\}$ . Здесь где  $W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\})$  – вероятность реализации элементарного процесса  $\alpha$ , в результате которого к моменту времени  $\tau$  система из начального состояния  $\{I\}$  переходит в конечное состояние  $\{II\}$ . В формуле (13) сумма берется по разным типам прямых процессов (по индексу  $\alpha$ ) и по всем обратным процессам  $\{II\}$ , в которых меняется состояние занятости каждого из узлов системы.

Вероятности переходов  $W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\})$  в уравнении (13) подчиняются условию детального равновесия  $W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\}) \exp(-\beta H(\{I\})) = W_{\alpha}(\{II\} \rightarrow \{I\}) \exp(-\beta H(\{II\}))$ , где  $H(\{I\})$  – полная энергия решеточной системы в состоянии  $\{I\}$ . Традиционно уравнение (13) и вероятности переходов  $W_{\alpha}$  записываются в марковском приближении, для которого считают, что процессы релаксации внутренних степеней свободы всех частиц протекают быстрее, чем процессы изменения состояний занятости разных узлов решеточной системы. В случае ассоциативной модели флюида данное условие модифицируется в том отношении, что внутренние состояния молекул, имеющих разное число соседей дискриминируются в зависимости от числа соседей и способа их расположения (определяющего их многочастичный характер),

поэтому внутренние степени свободы  $Q_f^i(K_1)$  молекулы сорта  $i$  в (13) зависят от конфигураций соседей.

Уравнения (13) являются исходными для получения кинетических уравнений процессов, протекающих в конденсированных фазах. Кинетическое уравнение для локальной концентрации молекул  $\theta_f^i = \langle \gamma_f^i \rangle$  – корреляторы (12) первого порядка,  $m = 1$ , имеет в своей правой части слагаемые  $U_f^i(\alpha)$  для скорости элементарных одноузельных процессов  $i \leftrightarrow b$  (здесь  $h \in z_f$ ), и  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  для скорости элементарных двухузельных процессов  $i + j_\alpha \leftrightarrow b + d_\alpha$  ( $h \in z$ ) на ближайших узлах  $f$  и  $g$  [6, 29, 32]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_f^i = I_f^i = & \sum_{\alpha} [U_f^b(\alpha) - U_f^i(\alpha)] + \\ & + \sum_h \sum_j \sum_{\alpha} [U_{fh}^{bd}(\alpha) - U_{fh}^{ij}(\alpha)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Эти слагаемые содержат КФ более высокого порядка, чем первый, и уравнение (14) не может быть замкнуто без потери эффектов корреляции.

Следующее уравнение системы на парные корреляторы ( $\theta_{fg}^{ij} = \langle \gamma_f^i \gamma_g^j \rangle$ ) запишется как

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_{fg}^{ij} = I_{fg}^{ij} = & \sum_{\alpha} [U_{fg}^{bd}(\alpha) - U_{fg}^{ij}(\alpha)] + P_{fg}^{ij} + P_{gf}^{ji}, \\ P_{fg}^{ij} = & \sum_{\alpha} [U_{fg}^{(b)j}(\alpha) - U_{fg}^{(i)j}(\alpha)] + \\ & + \sum_h \sum_m \sum_{\alpha} [U_{hfg}^{(cb)j}(\alpha) - U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)], \end{aligned} \quad (15)$$

где второе слагаемое в  $P_{fg}^{ij}$  описывает стадию  $i + m \leftrightarrow \leftrightarrow b + c$  на соседних узлах  $f$  и  $h$ . В уравнениях (15) присутствуют слагаемые  $U_{fg}^{(i)j}(\alpha)$  и  $U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)$ , относящиеся к одно- ( $i \leftrightarrow b$ ) и двухузельным ( $i + m \leftrightarrow \leftrightarrow b + c$ ) реакциям частицы  $i$  в присутствии соседних частиц  $j$ . При этом сама частица  $j$  не участвует в элементарном процессе  $\alpha$ , но меняет величину активационного барьера для реагирующей частицы  $i$ , как в случае одноузельной стадии, так и для реагирующих частиц  $i$  и  $m$  в случае двухузельной стадии.

В качестве примера приведем явный вид кинетических уравнений для первых двух корреляторов бинарной системы, в которой имеется первая стадия недиссоциативной адсорбции – десорбции ( $\alpha = 1$ ), и перескоки частицы А в соседние свободные узлы – вакансии V ( $\alpha = 2$ )

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_f^A = I_f^A = & [U_f^V(1) - U_f^A(1)] + \\ & + \sum_{h \in z_f} [U_{fh}^{VA}(2) - U_{fh}^{AV}(2)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Первая скобка относится к одноузельной стадии адсорбции–десорбции на центральном узле  $f$  (слагаемое  $U_f^A(1)$  описывает стадию десорбции), вторая скобка (символ (2) относится к перескокам,  $j = A, V; h \in z_f$ ) описывает стадию перескока частицы А из центрального узла  $f$  в узел  $h$  ( $U_{fh}^{AV}(2)$ ) и обратно. Величина  $\theta_f^V$  находится из условия нормировки (12).

Уравнение системы для парной КФ выписывается как

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_{fg}^{AA} = I_{fg}^{AA} = & [U_{fg}^{(V)A}(1) - U_{fg}^{(A)A}(1)] + \\ & + [U_{fg}^{A(V)}(1) - U_{fg}^{A(A)}(1)] + P_{fg}^{AA} + P_{gf}^{AA}. \end{aligned} \quad (17)$$

Реагирующая частица А или V указана в верхнем индексе в скобках. Первые две скобки относятся к одноузельной стадии адсорбции–десорбции на центральных узлах  $f$  и  $g$ . Присутствие второй частицы пары (верхний индекс без скобки) влияет на ход процесса, но состояние занятости данного узла с этой частицы не меняется. Третье

слагаемое  $P_{fg}^{AA}$  относится к перескокам частицы А из узла  $f$  в соседние свободные узлы  $h$ ,  $h \in z_f^*$ , символ  $z_f^*$  означает отсутствие узла  $g$  с соседней частицей А среди ближайших соседей узла  $f$ .

$P_{fg}^{AA} = \sum_{h \in z_f^*} [U_{hfg}^{(AV)A}(2) - U_{hfg}^{(VA)A}(2)]$ . Четвертое слагаемое имеет аналогичный вид – обмен происходит частицы А на узле  $g$  со своими соседями  $h$ ,  $h \in z_f^*$  вокруг узла  $g$  за исключением узла  $f$ :  $P_{gf}^{AA} = \sum_{h \in z_g^*} [U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2)]$ .

Для парной КФ имеются нормировочные соотношения по состояниям занятости, как для первого узла  $f$ , так и второго узла  $g$ :  $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_f^A$ ,  $\theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_f^V = 1 - \theta_f^A$ . Отметим, что для описания эволюции парных КФ знание одной парной функции  $\theta_{fg}^{AA}$  недостаточно, если  $\theta_{fg}^{AV} \neq \theta_{fg}^{VA}$  (например, есть градиент плотности вдоль линии/оси, проходящей через  $fg$ ). В этом случае требуется второе уравнение на парные КФ, например, в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_{fg}^{AV} = I_{fg}^{AV} = & [U_{fg}^{(V)V}(1) - U_{fg}^{(A)V}(1)] + \\ & + [U_{fg}^{A(A)}(1) - U_{fg}^{A(V)}(1)] + [U_{fg}^{VA}(2) - U_{fg}^{AV}(2)] + \\ & + P_{fg}^{AV} + P_{gf}^{VA}. \end{aligned} \quad (18)$$

Первые два слагаемых имеют тот же смысл, что и в выражении для (17) – это элементарные стадии на узлах  $f$  и  $g$ ; в них фиксировано состояние частицы А в узле  $f$  и вакансии V в узле  $g$ . Третье слагаемое описывает обмен частицами на

центральной паре узлов  $fg$  (в верхних индексах нет скобок, так как обе частицы участвуют в стадии). Последние два слагаемых имеют структуру выражений  $P_{fg}^{AA}$  и  $P_{gf}^{AA}$ :

$$P_{fg}^{AV} = \sum_{h \in z_f^*} [U_{hfg}^{(AV)V}(2) - U_{hfg}^{(VA)V}(2)]$$

и

$$P_{gf}^{VA} = \sum_{h \in z_g^*} [U_{fgh}^{A(AV)}(2) - U_{fgh}^{A(VA)}(2)].$$

#### 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВЫСШИХ КОРРЕЛЯТОРОВ

В КХП парные корреляторы описывают только прямые корреляции взаимодействующих частиц. Для учета непрямых корреляций, как и для многочастичных эффектов необходим переход к следующим уравнениям системы уравнений (13) с большими по размерности корреляторами. В уравнениях (14) и (15) размерность корреляторов справа больше, чем у корреляторов слева [6, 25, 37, 40]. Эта размерность равна числу всех соседних молекул, одновременно влияющих на скорость данной стадии. Минимальным размером коррелятора в (14) является размерность реакционного кластера  $K_1 = 1 + z$  для одноузельных стадий (для двухузельных стадий размер реакционного кластера порядка  $K_2 = 2z$ ). Напомним, что в кинетической цепочке Боголюбова [41] размерность корреляторов в правой части кинетических уравнений последовательно увеличивается на единицу. Этим структура кинетических уравнения МРГ отличается от традиционного вида кинетических уравнений цепочек Боголюбова [41–44], и соответственно в кинетической теории возникает проблема самосогласованного расчета корреляторов высокой размерности вплоть до размера  $K_1$ . Особенности процедуры построения кинетических уравнений для высших корреляторов обсудим на примере тройного коррелятора в бинарной системе.

Тройной коррелятор  $\theta_{fgh}^{AAA}$  является первым коррелятором, описывающим не прямые корреляции. Пусть, как и выше, кинетическое уравнение на его эволюцию также формируется за счет двух типов стадий: адсорбции–десорбции ( $\alpha = 1$ ) и перескоков в соседние узлы ( $\alpha = 2$ ).

$$\frac{d}{dt} \theta_{fgh}^{AAA} = I_{fgh}^{AAA} = I_{fgh}^{AAA}(1) + I_{fgh}^{AAA}(2), \quad (19)$$

где первое слагаемое  $I_{fgh}^{AAA}(1)$  отражает вклады одноузельных процессов адсорбции и десорбции на узлах  $fg$  (три скобки описывают участие частиц  $A$  на разных узлах  $fg$ , входящих в данный тройной коррелятор):

$$I_{fgh}^{AAA}(1) = [U_{fgh}^{(V)AA}(1) - U_{fgh}^{(A)AA}(1)] + [U_{fgh}^{A(V)A}(1) - U_{fgh}^{A(A)A}(1)] + [U_{fgh}^{AA(V)}(1) - U_{fgh}^{AA(A)}(1)] \quad (20)$$

Второе слагаемое  $I_{fgh}^{AAA}(2)$  в (19) описывает перескоки. На трех центральных узлах находятся только частицы  $A$ , поэтому между ними не возможен прямой обмен как в выражении (18). Вторые слагаемые в (19) имеют следующую структуру  $I_{fgh}^{AAA}(2) = P_{fgh}^{AAA} + P_{gfh}^{AAA} + P_{hfg}^{AAA}$ , как и выше, первый индекс верхний индекс относится к частице  $A$ , которая обменивается со своими соседями;  $P_{fgh}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi fgh}^{(AV)AA} - U_{\xi fgh}^{(VA)AA}]$ , скобки в верхнем индексе указывают на каких узлах  $f\xi$  происходят перескоки. Другие частицы  $A$  на узлах  $gh$  влияют своим потенциалом на скорость элементарной стадии перескока между узлами  $f\xi$ , но они остаются в своих узлах. Аналогично  $P_{gfh}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi ghf}^{(AV)AA} - U_{\xi ghf}^{(VA)AA}]$  и  $P_{hfg}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi hfg}^{(AV)AA} - U_{\xi hfg}^{(VA)AA}]$ .

Тройной коррелятор имеет четыре условия нормировок (12)  $\sum_{k=A,V} \theta_{\xi f_1 f_2}^{kj}(\tau) = \theta_{f_1 f_2}^j(\tau)$ , которые связывают их с четырьмя парными КФ  $\theta_{f_1 f_2}^j$ ,  $ij = AA, AV, VA, VV$ .

Это означает, что помимо уравнения на тройной коррелятор (19) должны быть другие кинетические уравнения, содержащие одну и две вакансии в верхних индексах.

$$\frac{d}{dt} \theta_{fgh}^{AAV} = I_{fgh}^{AAV} = I_{fgh}^{AAV}(1) + I_{fgh}^{AAV}(2) \quad (21)$$

и

$$\frac{d}{dt} \theta_{fgh}^{AVV} = I_{fgh}^{AVV} = I_{fgh}^{AVV}(1) + I_{fgh}^{AVV}(2).$$

Структура таких слагаемых выписывается аналогично, как при переходе от (17) к (18) – в дополнение к перескокам с соседними узлами  $\xi$  появляются слагаемые с прямыми перескоками между “центральными” узлами для каждого из трех видов корреляторов на узлах  $fg$ . Например, для  $\dot{\theta}_{fgh}^{AAV}$  слагаемые  $I_{fgh}^{AAV}(1)$  и  $I_{fgh}^{AAV}(2)$  запишутся как

$$I_{fgh}^{AAV}(1) = [U_{fgh}^{(V)AA}(1) - U_{fgh}^{(A)AA}(1)] + [U_{fgh}^{A(V)A}(1) - U_{fgh}^{A(A)A}(1)] + [U_{fgh}^{AA(A)}(1) - U_{fgh}^{AA(V)}(1)], \quad (22)$$

здесь одноузельные стадии реализуются на трех узлах коррелятора  $fg$ . Для вкладов от слагаемых с перескоками имеет значение характер взаимного расположения узлов  $fg$ . Например, на квадратной решетке ( $z = 4$ ,  $d = 2$ ) соседние три узла могут быть либо на одной линии, либо они образуют угол, поэтому узлы  $f$  и  $h$  не могут быть ближайшими. Так, для  $z = 4$  имеем один перескок между узлами  $g$  и  $h$ :

$$I_{fgh}^{AAV}(2) = [U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2)] + P_{fgh}^{AAV} + P_{ghf}^{AAV} + P_{hfg}^{AAV}, \quad (23)$$

тогда как для плоской гексагональной решетки ( $z = 6$ ,  $d = 2$ ) три узла могут быть ближайшими и это приводит к появлению в  $I_{fgh}^{AAV}(2)$  второго слагаемого:

$$I_{fgh}^{AAV}(2) = [U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2)] + [U_{ghf}^{A(VA)}(2) - U_{ghf}^{A(AV)}(2)] + P_{fgh}^{AAV} + P_{ghf}^{AAV} + P_{hfg}^{AAV}. \quad (24)$$

В обоих случаях выражения три последних слагаемых описывают обмен частиц А с соседними вакансиями (они обеспечивают расширение размерности корреляторов наравне с влиянием потенциала латерального взаимодействия). Например,

$$P_{fgh}^{AAV} = \sum_{\xi} [U_{\xi fgh}^{(AV)AV} - U_{\xi fgh}^{(VA)AV}],$$

$$P_{hfg}^{AAV} = \sum_{\xi} [U_{\xi hfg}^{(AV)AV} - U_{\xi hfg}^{(VA)AV}], \quad \text{и т.д.}$$

Точно такая же процедура сохраняется при последовательном увеличении размеров корреляторов размера  $n$  на узлах ( $f_1 f_2 \dots f_n$ ). Ниже выписана структура кинетических уравнений в общем виде, как для одних частиц А, так и при наличии среди них вакансий (состояния занятости корреляторов размера  $n$  на узлах  $f_1 f_2 \dots f_n$  обозначим как  $i_1 i_2 \dots i_n$ )

$$\frac{d}{dt} \theta_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n} = I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n} = I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(1) + I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(2), \quad (25)$$

$$I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(2) = U_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(2) + P_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}.$$

Выписанная структура системы кинетических уравнений (25) для своего замыкания предполагает дополнительное использование  $n(s-1)$  нормировок (12) на корреляторы размера  $n$  с разным числом вакансий в верхних индексах. Система включает в себя увеличивающееся с ростом  $n$  числа вкладов одноузельных стадий  $I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(1)$  и перескоков частиц в свободные узлы  $I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(2)$ , причем эти перескоки осуществляются, как на узлах данного коррелятора размера  $n$  (слагаемое  $U_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}(2)$ ), так и на узлах коррелятора размера  $(n+1)$  (слагаемое  $P_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}$ ).

Данную систему уравнений для адсорбции недиссоциирующей молекулы легко переписать на случай диссоциативной адсорбции—десорбции, когда элементарная стадия реализуется на двух соседних узлах. В этом случае отсутствуют все слагаемые от стадии  $\alpha = 1$  на одном узле, и вместо них появляются слагаемые от стадии  $\alpha = 1$  на двух узлах. Изложенный принцип построения кинетических уравнений сохраняется для много-

компонентных смесей и при увеличении числа элементарных стадий  $\alpha$ , но система становится значительно более громоздкой.

Для замыкания уравнений на корреляторы необходимо явный вид выражений для скоростей элементарных одно- и двухузельных стадий, реализующихся на реакционных кластерах размером  $K_1 = 1+z$  и  $K_2 = 2z$ . Все скорости элементарных стадий в плотных фазах  $U_f^i(\alpha)$  и  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем [6, 25, 33–36].

## 5. ОДНОУЗЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ СТАДИЙ

В переходном состоянии активированный комплекс (АК) взаимодействует с соседними частицами, причем многочастичный параметр взаимодействия АК с соседями ( $\epsilon_{fgk}^{*ijk}(K_1) = \epsilon_{fgk}^{*ijk}\{j_1 \dots j_z\}$ ), образуемого из частицы А с соседними частицами  $j_1, \dots, j_z$ , находящимися в узлах  $g_1, \dots, g_z$  отличается от параметра взаимодействия  $\epsilon_{fgk}^{Aj_k}(K_1)$  между исходным реагентом  $i$ , из которого образуется АК, и соседней частицей  $j$ . В отсутствие АК одноузельной реакции  $A \rightarrow B$  полная энергия системы описывается выражением (1). Образование АК меняет локальную величину энергии системы на величину равную изменению энергии кластерного гамильтониана

$$\delta h_f^A(K_1) = \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s [v_f^{A*}(K_1) - v_f^A(K_1) - \delta \epsilon_{fgk}^{Aj_k}(K_1)] \gamma_f^A \Gamma_{(g)}^{(j)}(K_1), \quad (26)$$

$$\text{где } \delta \epsilon_{fgk}^{Aj_k}(K_1) = \epsilon_{fgk}^{*Aj_k}(K_1) - \epsilon_{fgk}^{Aj_k}(K_1).$$

Вероятность возникновения АК реакции  $A \rightarrow B$  в узле  $f$  реакционного кластера  $K_1$  представляет собой вероятность сложного события: нахождения в узле частицы А и изменения энергии системы на величину  $\delta h_f^A(K_1)$  и выражается как

$$W(\{\gamma_f^A\} \rightarrow \{\gamma_f^B\}) = \gamma_f^A U_f^A(K_1), \quad (27)$$

$$U_f^A(K_1) = \exp[-\beta \delta h_f^A(K_1)].$$

Экспоненциальная зависимость в (27) связана с предположением о том, что АК имеет химический потенциал  $\mu_A^*$  и находится в равновесии с реакционной подсистемой, состоящей из исходного реагента А и фиксированного расположения всех соседних частиц вокруг А, взаимодействие с которыми определяет величину активационного барьера. То есть речь идет о локальном равновесии (реагент — АК), хотя само распределение частиц по узлам решетки может как угодно сильно отличаться от равновесного распределения. Хи-

мический потенциал, как пояснено выше (см. текст между формулами (1) и (2)), связан с внутренними движениями АК в  $V_f^{*A}(K_1)$  через статсумму АК  $Q_f^{*A}(K_1)$ . Выделяя из статсуммы АК поступательную степень свободы по координате реакции и выражая скорость движения по ней через характеристики активационного барьера  $U_f^A = \kappa \omega \theta_f^{*A}(K_1) / \delta$ , где все величины имеют свой обычный смысл [6, 33, 45–47]:  $\kappa$  – трансмиссионный коэффициент,  $\omega$  – средняя скорость движения АК вдоль вершины активационного барьера длиной  $\delta$ ,  $\theta_f^{*A}(K_1)$  – концентрация АК рассматриваемой стадии, получим выражение для скорости элементарного процесса, приходящейся на один узел системы, через корреляторы первого типа (3)

$$U_f^A = \langle \gamma_f^A U_f^A(K_1) \rangle = \sum_{(g)_1 \dots (g)_z} K_{f_{g_1 \dots g_z}^{A_{j_1} \dots j_z}} \theta_{f_{g_1 \dots g_z}^{A_{j_1} \dots j_z}} \exp[\beta \delta \epsilon_{f_{g_k}^{A_{j_k}}}^{A_{j_k}}(K_1)], \quad (28)$$

где символ индекса  $k$  у соседнего узла  $g_k$  связан с той же самой перегруппировкой корреляторов в сумму по разным состояниям занятости всех соседей, как в выражениях (8) и (9). В (28) введена константа скорости элементарных стадий при фиксированном распределении соседей  $K_1$ , определяющих локальную энергию активации через энергии АК и исходных реагентов ( $h$  – постоянная Планка)

$$K_{f_{g_1 \dots g_z}^{A_{j_1} \dots j_z}} = \frac{\kappa Q_f^{*A}(K_1)}{Q_f^A(K_1) h \beta} \exp[\beta(\mu_f^{*A} - \mu_f^A)]. \quad (29)$$

В правой части (29) введена разность химпотенциалов АК и исходного реагента, чтобы отразить в рамках МРГ присутствие частицы из газовой фазы, которая не входит в компоненты МРГ. Если АК образуется их компонентов решеточной системы, то  $\mu_f^{*A} = \mu_f^A$  и выражение (29) имеет свой обычный смысл:  $K_{f_{g_1 \dots g_z}^{A_{j_1} \dots j_z}} = \kappa Q_f^{*A}(K_1) / Q_f^A(K_1) h \beta$ . Если в образовании АК участвует молекула газа, например, для стадии адсорбции участвует вакансия  $V$  и молекула газа  $A$ , то  $\mu_f^{*V} = \mu_f^V + \mu_A$ , где  $\mu_A$  – химпотенциал молекул  $A$  в газовой фазе, тогда  $\mu_f^{*V} - \mu_f^V = \mu_A$ , и в формуле (29) появляется ее парциальное давление [6, 19, 25]:  $K_{f_{g_1 \dots g_z}^{A_{j_1} \dots j_z}} = \kappa Q_f^{*A}(K_1) P_A / Q_A h \beta$ .

Многочастичная природа статсумм  $Q_f^{*A}(K_1)$  и  $Q_f^A(K_1)$  в (29) не позволяет преобразовать выражение (28) к традиционной константе скорости элементарной стадии в виде  $U_f^A = K_f^A V_f^A$ , где  $K_f^A$  –

константа скорости одноузельной стадии в идеальной системе, и  $V_f^A$  – концентрационная составляющая скорости, которая учитывает изменение энергии активации за счет неидеальности реакционной системы (как это имеет место в случае парного потенциала [6, 25, 33]). Хотя в отсутствие взаимодействий  $V_f^A = \theta_f^A$ . Однако, в случае слабой зависимости отношения статсумм в (29) от локальных конфигураций в реакционном кластере (как это может иметь место в случае учета непрямых корреляций при парном потенциале взаимодействия), то структура (29) позволяет перейти в (28) к виду  $U_f^A = K_f^A V_f^A$ .

Для бинарной системы выражения (28) и (29), используя для фиксации конфигураций обозначение  $(n, \sigma)$ , скорости стадии, как и выше, запишутся через корреляторы первого типа как

$$U_f^A = \sum_{n=0}^z \sum_{\sigma(n)} b_{\sigma(n)}^{\sigma(0)} K_f^A(n, \sigma) \theta_f^A([n, \sigma]) \exp[\beta \delta \epsilon_{f_g}^{ij}([n, \sigma])], \quad (30)$$

$$K_f^A(n, \sigma) = \frac{\kappa Q_f^{*A}(n, \sigma)}{Q_f^A(n, \sigma) h \beta} \exp[\beta(\mu_f^{*A} - \mu_f^A)].$$

Величины параметров взаимодействий на однородной решетке не зависят от номеров узлов, и их можно характеризовать числом частиц  $A$ , находящихся в координационной сфере, и их конфигурацией  $\sigma(n)$ .

В правых частях кинетических уравнений для всех корреляторов  $n > 1$  в дополнение к слагаемым  $U_f^i(\alpha)$  появляются слагаемые одноузельных стадий типа  $U_{fg}^{(ij)}(\alpha)$  (15) для  $n = 2$  или  $I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}$  (1) для любого  $n > 2$  (25). Смысл таких слагаемых состоит в том, что в них соседняя частица  $j$  на узле  $g$  находится в ближайшем окружении реагирующей частицы  $i$ , и ее присутствие меняет высоту активационного барьера для реакции частицы  $i$ . Сама частица не вступает в реакцию и состояние занятости узла  $g$  не меняется. Слагаемые  $U_{fg}^{(ij)}(\alpha)$  присутствуют в выражении  $I_{f_1 f_2 \dots f_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}$  (1) для одноузельных стадий, которые могут быть реализованы на всех  $n$  узлах коррелятора данного размера. В этом случае на всех ближайших к реагенту соседних узлах, сохраняющих свое состояние занятости, могут находиться частицы, влияющие на высоту активационного барьера. В таких ситуациях выражение для скоростей (28) сохраняет размерность коррелятора равную  $n$ , но в (28) появляется энергетический вклад, зависящий от используемого приближения учета корреляций между взаимодействующими частицами.

$$U_{fg}^{(A)j} = \langle \gamma_f^A \gamma_g^j U_f^A(K_1) \rangle = \sum_{(gj)_1 \dots (gj)_z} K_{fg_1 \dots g_z}^{Aj_1 \dots j_z} \theta_{fg_1 \dots g_z}^{Aj_1 \dots j_z} \exp[\beta \delta \epsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1)], \quad (28a)$$

где штрих перед суммой по всем состояниям занятости узлов  $g_1 \dots g_z$  означает, что по одному из соседних узлов  $g$  не проводится усреднение, находящая там частица  $j$  дает постоянный вклад в величину скорости через  $\exp[\beta \delta \epsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1)]$  и в величину константы скорости. Для примера [6] приведем выражение (28a) для парного потенциала в КХП при  $n = 2$ ,  $s = 2$ ,  $U_{fg}^{(A)A}$  имеют вид  $U_{fg}^{(A)A} = U_f^A \Psi_{fg}^{AA}$ ,  $\Psi_{fg}^{AA} = t_{hg}^{AA} \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{AA}) / S_{fg}^A$ , где  $S_{fg}^A = \sum_j t_{hg}^{AA} \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{AA})$ ,  $t_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{AA} / \theta_f^A q$ ,  $\delta \epsilon_{fg}^{AA} = \epsilon_{fg}^{*AA} - \epsilon_{fg}^{AA}$ , где  $\epsilon_{fg}^{*AA}$  — парный параметр взаимодействия АК с исходными соседями. В случае многочастичных параметров МРГ конкретное выражение (28a) зависит от используемого приближения и размера коррелятора  $n$ .

Построенные выражения для элементарных скоростей одноузельных реакций должны обладать свойством самосогласованности описания равновесного состояния и в ходе кинетики к равновесию. Идеальные реакционные системы всегда обладают этим свойством, так как теория имеет одночастичный характер. Проблемы возникают при учете межчастичных взаимодействий, ответственных за неидеальное поведение реальных систем.

Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая скорости прямого и обратного направления реакции, должно получаться то же самое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории. С формальной точки зрения это означает, что приравнивая скорости элементарных противоположных стадий, содержащие в себе параметры АК (внутреннюю статистику АК и энергии взаимодействия молекул системы с АК), в результате должно получиться выражение, которое не зависит от этих параметров АК, а зависит только от молекулярных параметров компонентов системы.

Чтобы доказать это свойство, рассмотрим одноузельную стадию  $A \leftrightarrow B$  и выпишем со всеми индексами выражение для корреляторов первого типа (4) с центральными компонентами А и В в виде

$$\theta_{fg_1 \dots g_z}^{Aj_1 \dots j_z} \exp \beta \left[ v_f^A(K_1) - \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1) \right] = \theta_{fg_1 \dots g_z}^{Bj_1 \dots j_z} \exp \beta \left[ v_f^B(K_1) - \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fg_k}^{Bj_k}(K_1) \right]. \quad (31)$$

Учтем, что свойства АК на вершине барьера не зависят от направления реакции, т.е. статсуммы и параметры потенциальных взаимодействий АК, образованных из реагентов А и В одинаковые, т.е.

$v_f^{*A}(K_1) = v_f^{*B}(K_1)$  и  $\epsilon_{fg_k}^{*Aj_k}(K_1) = \epsilon_{fg_k}^{*Bj_k}(K_1)$ . Поделим равенство (31) слева и справа соответственно на одинаковую величину экспоненты с показателями

$$v_f^{*A}(K_1) - \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fg_k}^{*Aj_k}(K_1) \quad \text{и} \quad v_f^{*B}(K_1) - \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fg_k}^{*Bj_k}(K_1). \quad \text{Тогда с каждой из сторон имеем выражение для локальной скорости одноузельной стадии для фиксированной конфигурации соседей } K_1,$$

$$\theta_{fg_1 \dots g_z}^{Aj_1 \dots j_z} \exp \beta \left[ v_f^A(K_1) - v_f^{*A}(K_1) + \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \delta \epsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1) \right] = \theta_{fg_1 \dots g_z}^{Bj_1 \dots j_z} \exp \beta \left[ v_f^B(K_1) - v_f^{*B}(K_1) + \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \delta \epsilon_{fg_k}^{Bj_k}(K_1) \right], \quad (32)$$

которое, после одинакового усреднения справа и слева выражения (32) по всем конфигурациям соседей  $\{j\}$  на кластере  $K_1 = (gj)_1 \dots (gj)_z$ , может быть переписано в виде (28) с учетом (29). Или получим равенство скоростей стадии  $A \leftrightarrow B$  в противоположных направлениях  $U_f^A = U_f^B$ .

## 6. ДВУХУЗЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ СТАДИЙ

Аналогичным образом рассматриваются двухузельные стадии вида  $A + C \rightarrow B + D$  на двух центральных узлах  $f$  и  $h$  [6, 25, 33, 35]. АК двухузельной стадии занимает два узла  $f$  и  $h$ . Соседями реакционного кластера  $K_2$  являются все соседи  $g$ , расположенные на ближайшем расстоянии от одного из узлов центральной пары узлов  $f$  и  $h$  с реагентами А + С. Размерность  $K_2$  равна  $2(z-1) + 2 = 2z$ , если соседние  $(z-1)$  узлы для центральных узлов  $f$  и  $h$  не пересекаются. Если есть такое пересечение, то размерность  $K_2$  будет меньше  $2z$ . (Так для решетки двумерной  $z = 6$  размерность  $K_2$  равна  $2(z-1)$ .) Для простоты обозначений оставим ниже размерность  $K_2$  равной  $2z$  для всех решеточных структур, и будем обозначать полное число узлов ближайших соседей  $g$  равным  $2z$  ( $1 \leq g \leq 2z$ ), хотя оно может быть и меньше, например,  $2(z-1)$ .

По аналогии с введенным выше для одноузельных кластеров  $K_1$  обозначением  $\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_1)$ , введем обозначение  $\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_2) = \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_{2z}}^{j_{2z}}$  для состояния всех соседей кластера  $K_2$ , и введем систему корреляторов первого типа, построенные на двух центральных узлах  $f$  и  $h$

$$\theta_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{ACj_1 \dots j_{2z}} = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C \Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_2) \rangle = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_{g_1}^j \dots \gamma_{g_{2z}}^j \rangle = \frac{\text{const}(j_1 \dots j_{2z})}{Q} \times \exp \beta \left[ -v_{fh}^{AC}(K_2) + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) \right]. \quad (33)$$

Смысл всех введенных величин аналогичен смыслу введенных выше параметров для одноузельных кластеров  $K_1$  с исходным гамильтонианом (1). Для простоты сохранен вид обозначений многочастичных параметров МРГ, описывающих внутренние движения  $v_{fh}^{AC}(K_2) = v_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{ACj_1 \dots j_{2z}}$  и межчастичные взаимодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1 \dots g_{2z}\}}^{ACj_k\{j_1 \dots j_{2z}\}}$ . Соседние узлы  $g$ ,  $1 \leq g \leq 2z$ , расположены несимметрично вокруг двух центральных узлов  $f$  и  $h$ , и необходимы два расстояния между соседом  $g$  и двумя центральными узлами  $f$  и  $h$  [6, 25, 33]. Для упрощения обозначений в (33) использован один индекс  $k$ ,  $1 \leq k \leq 2z$ . Здесь  $v_{fh}^{AC}(K_2) = v_f^A(K_1) + v_h^C(K_1) - \tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$ , где последнее слагаемое учитывает, что энергия  $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  связи  $fh$  учитывается в  $v_f^A(K_1)$  и  $v_h^C(K_1)$  дважды. Величина  $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  относится к конкретной связи  $fh$ , поэтому зависит от модели многочастичных взаимодействий. Простейшим является вариант симметризации  $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_2) = \frac{1}{2}(\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_1) + \tilde{\varepsilon}_{hf}^{CA}(K_1))$ , который является аппроксимацией квантовых методов расчет связей [26, 27].

Отношение корреляторов первого типа с разными парами центральных узлов позволяет исключить неизвестную константу и статсумму системы  $Q$ , что дает выражение близкое по структуре к выражению (4) для кластеров  $K_1$

$$\theta_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{ACj_1 \dots j_{2z}} / \theta_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{BDj_1 \dots j_{2z}} = \exp \beta \left[ v_{fh}^{BD}(K_2) - v_{fh}^{AC}(K_2) + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s [\varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) - \varepsilon_{fhg_k}^{BDj_k}(K_2)] \right] = M_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{ACBD\{j\}}. \quad (34)$$

Корреляторы второго типа определяются как

$$\theta_{fhg_1 \dots g_n}^{ACj_1 \dots j_n} = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \rangle, \quad 0 \leq n \leq 2z. \quad (35)$$

Связь между корреляторами первого и второго типа сохраняет структуру (6)

$$\theta_{fhg_1 \dots g_n}^{ACj_1 \dots j_n} = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \rangle = \sum_{j_{n+1}} \dots \sum_{j_{2z}} \theta_{fhg_1 \dots g_{2z}}^{ACj_1 \dots j_{2z}}. \quad (36)$$

Как и выше, между собой корреляторы второго типа для двух центральных узлов разной размерности связаны условиями нормировок (12), которые выполняются для любых характерных масштабов времени  $\tau$ .

В переходном состоянии АК взаимодействует с соседними частицами, причем параметр их взаимодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1 \dots g_{2z}\}}^{*ACj_k\{j_1 \dots j_{2z}\}}$  отличается от параметра взаимодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1 \dots g_{2z}\}}^{ACj_k\{j_1 \dots j_{2z}\}}$  между исходным реагентом  $i$ , из которого образуется АК, и соседней частицей  $j$ . В отсутствие АК одноузельной реакции  $A \rightarrow B$  полная энергия системы также описывается выражением (1). Образование АК меняет локальную величину энергии системы, она становится равной изменению кластерного гамильтониана на величину

$$\delta h_{fh}^{AC}(K_2) = \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s [v_{fh}^{*AC}(K_2) - v_{fh}^{AC}(K_2) - \delta \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2)] \gamma_f^A \gamma_h^C \Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_2), \quad (37)$$

где  $\delta \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) - \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2)$ .

Вероятность возникновения АК реакции  $A + C \rightarrow B + D$  в узле  $f$  реакционного кластера  $K_2$  представляет собой вероятность сложного события: нахождения в узле  $f$  частицы А, нахождения в узле  $h$  частицы С и изменения энергии системы на величину  $\delta h_{fh}^{AC}(K_2)$  и выражается как

$$W(\{\gamma_f^A \gamma_h^C\} \rightarrow \{\gamma_f^B \gamma_h^D\}) = \gamma_f^A \gamma_h^C U_{fh}^{AC}(K_2), \quad (38)$$

$$U_{fh}^{AC}(K_2) = \exp[-\beta \delta h_{fh}^{AC}(K_2)].$$

Как и в (27), экспоненциальная зависимость в (38) и использование понятия химического потенциала  $\mu_A^*$  связаны с предположением о том, что АК находится в равновесии с реакционной подсистемой, состоящей из исходного реагентов А и С и фиксированного расположения всех соседних частиц  $\{j\}$  вокруг АК А + С, взаимодействии с которыми определяет величину активационного барьера. Как и выше, допускается локальное равновесие (реагент – АК), хотя само распределение частиц по узлам решетки может, как угодно сильно, отличаться от равновесного распределения.

Скорость двухузельной стадии  $U_{fh}^{AC} = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C U_{fh}^{AC}(K_2) \rangle$ , согласно [6, 33, 35], выражается через всю совокупность корреляторов первого типа размерности  $K_2$ . Выделяя из статистической суммы АК поступательную степень свободы по координате реакции, получим  $Q_{fh}^{*AC}(K_2)$ , и, словно повторяя слова для АК одноузельной реакции: выражая скорость движения по ней через характеристики активационного барьера  $U_{fh}^{*AC} = \kappa \omega \theta_{fh}^{*AC}(K_2) / \delta$ , где все величины имеют свой обычный смысл,  $\theta_{fh}^{*AC}(K_2)$  – концентрация АК рассматриваемой двухузельной стадии, получим

выражение для скорости элементарного процесса через корреляторы первого типа, приходящейся на один узел системы

$$U_{fh}^{AC} = \left\langle \gamma_f^A \gamma_h^C U_{fh}^{AC}(K_2) \right\rangle = \sum_{(gj)\dots(gj)_{2z}} K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} \theta_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} \times \exp[\beta(-\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2) + \delta\epsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2))], \quad (39)$$

где величина  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  появляется при выделении локального вклада АК — это энергия реагентов А и С до их перехода в АК (для АК энергия связи  $fh$  является внутренней и в явном виде не выписывается); как и выше, символ индекса  $k$  у соседнего узла  $g_k$  в экспоненте связан с перегруппировкой корреляторов в сумму по разным состояниям занятости всех соседей. Здесь также введена константа скорости элементарной стадии при фиксированном распределении соседей  $K_2$ , определяющих локальную энергию активации через энергии АК и исходных реагентов ( $h$  — постоянная Планка).

$$K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} = \frac{\kappa Q_{fh}^{*AC}(K_2)}{Q_f^A(K_1)Q_h^C(K_1)h\beta} \times \exp[\beta(\mu_{fh}^{*AC} - \mu_f^A - \mu_h^C)]. \quad (40)$$

Как в (29), в правой части (40) введена разность химпотенциалов АК и исходного реагента, чтобы отразить в рамках МРГ присутствие частицы из газовой фазы, которая не входит в компоненты МРГ. Если АК образуется из компонентов решеточной системы, то  $\mu_{fh}^{*AC} = \mu_f^A + \mu_h^C$  и выражение (40) имеет свой обычный смысл:  $K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} = \kappa Q_{fh}^{*AC}(K_2)/[Q_f^A(K_1)Q_h^C(K_1)h\beta]$ . Если в образовании АК участвует молекула газа, например, для стадии диссоциативной адсорбции участвуют две соседние вакансии V и молекула газа  $A_2$ , то  $\mu_{fh}^{*VV} = \mu_f^V + \mu_h^V + \mu_{A_2}$ , где  $\mu_A$  — химпотенциал молекул  $A_2$  в газовой фазе, тогда  $\mu_{fh}^{*VV} - \mu_f^V - \mu_h^V = \mu_{A_2}$ ,  $\mu_f^* - \mu_f^V = \mu_A$ , и в формуле (40) появляется ее парциальное давление  $P_{A_2}$  [6, 25, 27]:  $K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{*VVj_1\dots j_{2z}} = \kappa Q_{fh}^{*VV}(K_2)P_{A_2}/[Q_{A_2}h\beta]$ .

В правых частях кинетических уравнений для всех корреляторов  $n > 1$  в дополнение к  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  появляются слагаемые двух узельных стадий типа  $U_{fgh}^{(ij)b}(\alpha)$  (15) для  $n = 2$  и  $P_{f_1j_2\dots j_n}^{i_1j_2\dots j_n}$  для любого  $n > 2$  (25). Как и выше, находящаяся в ближайшем окружении реагирующей частицы  $i$  частица  $j$  не вступает в реакцию, но ее присутствие меняет высоту активационного барьера для реакции частицы  $i$ .

В таких ситуациях выражение для скоростей (39) увеличивает размерность коррелятора на единицу ( $n + 1$ ) от каждого нового соседа, и в (39) появляется энергетический вклад, зависящий от используемого приближения учета корреляций между взаимодействующими частицами.

$$U_{fhg}^{(AC)j} = \left\langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_g^j U_{fhg}^{AC}(K_2) \right\rangle = \sum_{(gj)\dots(gj)_{2z}} K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} \theta_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} \times \exp[\beta(-\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2) + \delta\epsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2))], \quad (39a)$$

где штрих перед суммой в (39a) по всем состояниям занятости узлов  $g_1\dots g_{2z}$  означает, что по одному из соседних узлов  $g$ ,  $1 \leq g \leq 2z$ , не проводится усреднение. Находящаяся там частица  $j$  дает постоянный вклад в величину скорости через  $\exp[\beta\delta\epsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2)]$  и в величину константы скорости (40). Для примера [6] приведем выражение (39a) для парного потенциала в КХП при  $n = 2$ ,  $s = 2$ : функция  $U_{hfg}^{(VA)A}$  имеет вид  $U_{hfg}^{(VA)A} = U_{hf}^{VA}\Psi_{fg}^{AA}$ ,  $\Psi_{fg}^{AA} = \tau_{hg}^{AA} \exp(\beta\delta\epsilon_{fg}^{AA})/S_{fg}^A$ , где все величины определены выше. В случае многочастичных параметров МРГ конкретное выражение (39a) зависит от используемого приближения и размера коррелятора  $n$ .

Для корреляторов с двумя центральными узлами можно доказать свойство самосогласованности описания скоростей стадий в прямом и обратном направлениях и локального равновесия. Рассмотрим двухузельную стадию  $A + C \leftrightarrow B + D$  и выпишем для центральных компонентов ( $A + C$ ) и ( $B + D$ ) выражение для корреляторов первого типа (34) в следующем эквивалентном виде

$$\theta_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} \exp\beta \left[ v_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s \delta\epsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) \right] = \theta_{fhg_1\dots g_{2z}}^{BDj_1\dots j_{2z}} \exp\beta \left[ v_{fhg_1\dots g_{2z}}^{BDj_1\dots j_{2z}} - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s \delta\epsilon_{fhg_k}^{BDj_k}(K_2) \right]. \quad (41)$$

Учтем, что свойства АК на вершине барьера не зависят от направления реакции, т.е. статсуммы и параметры потенциальных взаимодействий АК, образованных из реагентов А и В одинаковые, т.е.

$v_{fh}^{*AC}(K_2) = v_{fh}^{*BD}(K_2)$  и  $\epsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) = \epsilon_{fhg_k}^{*BDj_k}(K_2)$ . Поделим равенство (41) слева и справа соответственно на одинаковую величину экспоненты с показателями  $v_{fh}^{*AC}(K_2) - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2)$  и  $v_{fh}^{*BD}(K_2) - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s \epsilon_{fhg_k}^{*BDj_k}(K_2)$ . Тогда с каждой из сторон имеем выражение для локальной скорости одноузельной стадии при фиксированной конфигурации соседей  $K_2$

$$\begin{aligned}
& \theta_{jhg_1 \dots g_{2z}}^{AC_{j_1 \dots j_{2z}}} \exp \beta \left[ v_{jh}^{AC}(K_2) - v_{jh}^{*AC}(K_2) + \right. \\
& \left. + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s (\epsilon_{jhg_k}^{*AC_{j_k}}(K_2) - \epsilon_{jhg_k}^{AC_{j_k}}(K_2)) \right] = \\
& = \theta_{jhg_1 \dots g_{2z}}^{BD_{j_1 \dots j_{2z}}} \exp \beta \left[ v_{jh}^{BD}(K_2) - v_{jh}^{*BD}(K_2) + \right. \\
& \left. + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^s (\epsilon_{jhg_k}^{*BD_{j_k}}(K_2) - \epsilon_{jhg_k}^{BD_{j_k}}(K_2)) \right].
\end{aligned} \quad (42)$$

Выражение (42) относится к реакционному кластеру  $K_2$  в целом и нет выделения вкладов кластеров  $K_1$ , поэтому нет величин  $\tilde{\epsilon}_{jh}^{AC}(K_2)$  и  $\tilde{\epsilon}_{jh}^{BD}(K_2)$ . Проводя с двух сторон одинаковое усреднение справа и слева выражения (42) по всем конфигурациям соседей  $\{j\}$  на кластере  $K_2 = (gj)_1 \dots (gj)_{2z}$ , можно переписать (42) в виде (39). Или получим равенство скоростей стадии  $A + C \leftrightarrow B + D$  в противоположных направлениях  $U_{jh}^{AC} = U_{jh}^{BD}$ .

В данном разделе из-за громоздкости не приводится аналог уравнения (9) для корреляторов второго типа с двумя центральными узлами в случае многочастичных потенциалов. В работе [35] для парного потенциала взаимодействия приведен пример использования такого уравнения и построены функции не прямых корреляций для диссоциативной адсорбции. Там же приведено доказательство совместности равновесных систем уравнений для корреляторов второго типа, построенных на одном и двух центральных узлах.

## 7. ЗАМЫКАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Построенная структура системы кинетических уравнений на корреляторы от унарных ( $n = 1$ ) до размера  $n$  содержит справа вклады  $U_f^A$  (28) от реакционных корреляторов размера  $K_1$  и  $K_2$  в случае одноузельных стадий и  $U_{jh}^{AC}$  (39) с корреляторами  $K_2$  и большего размера за счет двухузельных стадий. Для замыкания системы кинетических уравнений необходимо выразить  $U_f^A = U_f^A(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots)$  и  $U_{jh}^{AC} = U_{jh}^{AC}(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots)$ , где  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$  – список независимых корреляторов второго типа, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций. Это список корреляторов одинаковый для вкладов (28) и (39).

В общем случае размер реакционных корреляторов  $K_1$  и  $K_2$  всегда больше размерности неизвестных нерасцепленных корреляторов слева  $n$ ,

на эволюцию которых построены эти уравнения. Обычно рассматриваются кинетические уравнения на унарные (концентрации) и парные КФ. В случае парного потенциала взаимодействия адекватному замыканию реакционных корреляторов отвечает КХП [6, 25]. Наличие многочастичных эффектов делает недостаточным КХП, и требуется более точное описание эволюции системы.

При работе в статфизике с многочастичными корреляторами должен выполняться следующий принцип [3–6, 25–44]: если в правых частях системы равновесных или неравновесных уравнений появляются корреляторы более высокого порядка, чем размерность корреляторов в левых частях уравнений, то для них необходимо построение новых уравнений, описывающих их равновесное или кинетическое состояние. Это положение означает, что многочастичные параметры МРГ в модели ассоциатов требуют применения таких методов расчета, которые обеспечивают учет корреляции порядка  $k$  не меньше, чем порядок  $n$  – многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае возможно располасование при описании термодинамических функций (ТФ) разными методами, поэтому необходим контроль за использованием метода КФ с размерностями  $k < n$  и обоснование корректности их применения [1]. Т.е. в кинетике общим правилом для такого замыкания должно быть равенство  $k = n$ .

Из построенных уравнений для многочастичных параметров МРГ, в соответствии с этим принципом, возможны следующие размерности нерасцепленных корреляторов, через которые должны выражаться скорости стадий: либо последовательность корреляторов, начиная от тройного до размера  $k$ , либо коррелятор  $K_1$  для одноузельных стадий, и коррелятор размера  $K_2$  и более при наличии двухузельных стадий. Поэтому при учете ангармонизма межмолекулярных колебаний для ближайших соседей в связанных ассоциатах во всех фазах порядок  $n$  достигает не менее, чем  $(1 + z)$ . Для объема  $d = 3, z = 12$  это дает минимальную размерность коррелятора равную 13, что много больше традиционных значений  $k$  и  $n$ .

Необходимость решения кинетических уравнений с большими размерностями корреляторов резко усложняют решение задачи. В этом случае необходимо использовать редуцированные кинетические уравнения с использованием условия локального равновесия, учитывая разные временные интервалы в процессах релаксации для реагентов и молекул растворителя.

В неидеальных реакционных системах следует выделять равновесные состояния, когда компоненты смеси успевают быстро перемешаться в пространстве и прореагировать (вся система рав-

новесная), либо компоненты быстро перемешиваются, но не все компоненты успевают прореагировать, и полное химическое равновесие в системе отсутствует (процессы описываются уравнениями на концентрации  $d\theta_i/d\tau$ ). Второй случай является типовым для химической кинетики — все компоненты распределены равномерно в объеме системы, и корреляторы, входящие в выражения скоростей элементарных стадий подчиняются уравнениям равновесного распределения (9).

Условию локального равновесия отвечают равенства  $d\theta_{ij}/d\tau = 0$  в (15), которые означают наличие равновесия на парные функции. Напомним, что согласно иерархии времен Боголюбова [41] зависимость от времени для парной КФ многокомпонентной смеси запишется как  $\theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau) = \theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau, \theta_f^i(x_f^i, \tau), \theta_g^j(x_g^j, \tau))$ , где  $x_f^i$  означает положение частицы сорта  $i$  в полном фазовом пространстве системы. (Здесь символ  $x_f^i$  является координатой в МРГ.) Выбор независимых переменных в полной парной КФ отвечает структуре иерархии времен между КФ разной размерности: независимыми переменными для временных зависимостей являются неравновесные унарные функции  $\theta_f^i(x_f^i, \tau)$  и  $\theta_g^j(x_g^j, \tau)$ , описывающие синхронный вклад в эволюцию парной КФ, и явной зависимости самой парной КФ  $\theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau)$  — релаксационный вклад в эволюцию парной КФ. Именно временная зависимость релаксационного вклада  $\partial\theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau)/\partial\tau$  (15) определяет условие локального равновесия: должно выполняться  $\partial\theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau)/\partial\tau \rightarrow 0$  [48].

Эти обстоятельства выделяют случай равновесного распределения компонентов в важный класс условий практической реализации расчета кинетических процессов. Для реализации расчетов равновесного распределения компонентов с более высокой точностью учета эффектов корреляции, чем точность КХП, следует привлекать существующие методы статфизики [49–51]: матричный метод, фрагментный метод, кластерный вариационный метод, а также стохастические численные методы. (Вопросы их практического использования здесь не обсуждаются.)

Помимо этих перечисленных подходов приближенного описания систем с многочастичными эффектами была предложена [1] возможность использования менее точных систем уравнений, но с сохранением возможности корректного описания ТФ. Напомним, что кинетические уравнения [41–44] и в данной работе построены для КФ в МРГ с помощью КП. Молекулярные распределения из КП, как и все другие уравнения статфи-

зики полученные методом КФ, не связаны напрямую с расчетом свободной энергии  $F$  или со статсуммой системы  $Q$  ( $F = -k_B \ln(Q)$ ), поэтому возникает проблема, как рассчитывать свободную энергию  $F$  с помощью молекулярных распределений в КП.

В работе [1] было предложено ввести модельную свободную энергию  $F_{\text{mod}}$  при условии ее построения так, чтобы удовлетворять не только условиям равновесия, но и неравновесным состояниям системы. Это связано с тем, что выражения для потенциального вклада внутренней энергии  $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$  и энтропии  $S_{\text{mod}}$  через корреляторы не зависят от степени равновесности состояния системы. Поэтому кинетический вклад  $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$  внутренней энергии должен удовлетворять принципу самосогласованности описания состояний системы, который можно учесть в методе КФ, но не в методе статсумм. Тогда выражение для  $F_{\text{mod}}$  будет одинаковым не только в состоянии равновесия, но и в неравновесных состояниях, и его использование дает более общий подход к описанию свойств системы. Выражение для  $F_{\text{mod}}$  формально запишется как  $F_{\text{mod}} = U_{\text{mod}} - TS_{\text{mod}}$ , где  $U_{\text{mod}}$  — модельная свободная энергия, и  $S_{\text{mod}}$  — модельная энтропия, здесь  $U_{\text{mod}} = U_{\text{mod}}^{\text{pot}} + U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$  состоит из потенциального и кинетического вклада. Слагаемое  $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$  предполагает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, а слагаемое  $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$  строится на основе КП, обеспечивающего указанное выше условие самосогласованности.

В КП, как показано выше, выражения на корреляторы строятся через связь с химическим потенциалом, который определяется из системы равновесных уравнений  $\mu_i(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots)$ , где  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$  — тот же список независимых корреляторов, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций, что и в выражениях (28) и (39). С другой стороны  $\mu_i = -\partial F_{\text{mod}}(\{\theta_f^i, \theta_{fg}^j, \dots\})/\partial N_i|_{V,T}$ , что позволяет согласовать расчет свободной энергии и химпотенциалов. При этом давление  $P = -\partial F_{\text{mod}}(\{\theta_f^i, \theta_{fg}^j, \dots\})/\partial V_{N,T}$  становится применимым в условиях близких к равновесию, так как уравнения на корреляторы описываются кинетическими уравнениями, переходящими в уравнения для равновесия, если используются скорости стадий, отвечающие принципу самосогласованности.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе многочастичные энергетические параметры  $\epsilon_{fg_k}^{i_k}(K_1) = \epsilon_{fg_k\{g_1 \dots g_z\}}^{i_k\{j_1 \dots j_z\}}$  введены как добавки к парным потенциалам в модели ассоциатов [1]. В общем случае многочастичные параметры в МРГ могут быть введены разными способами в зависимости от целей анализа и сути изучаемой системы, так как многочастичные энергетические параметры вводятся неоднозначно [52–54]. Так, можно использовать  $\epsilon_{fg}^{ij}(K_1) = \epsilon_{fg_1 \dots g_z}^{i_1 \dots j_z}$  покоординатное описание энергии ассоциатов или кластеров кластеров, которые могут вводиться в результате расчета квантовохимическими методами [26, 27] без выделения парных потенциалов. Эти различия несколько изменяют форму описания энергетических вкладов, но остается главная особенность КП: скорости элементарных стадий выражаются через корреляторы первого типа с соответствующими многочастичными энергетическими вкладами при изменении состояний исходных реагентов в ходе их перехода в активированное состояние в рамках теории абсолютных скоростей реакций неидеальных систем. (Заметим, что данная техника построения кинетических уравнений и скоростей элементарных стадий полностью соответствует замене процесса равновесного достижения вершины активационного барьера путем динамического поуровневого описания изменения энергии реагентов [55, 56].)

Новые уравнения для парного потенциала взаимодействия между компонентами системы обеспечивают уточнение КХП (с его прямыми корреляциями) за счет учета непрямых корреляций. Теория дословно обобщается на случай учета взаимодействий вторых и следующих соседей.

Разработанный подход построения кинетических уравнений допускает обобщение от жесткой решеточной структуры на мягкую (деформированную) решеточную структуру [1, 48]. Это обеспечивает корректный расчет давления с учетом экспериментально измеренных его времен релаксации по отношению к времени релаксации хипотенциала. Концепция  $F_{\text{mod}}$  позволяет оперировать любыми по размерности нерасцепленными корреляторами от  $n = 2, 3, \dots$  до  $K_1$  и более. Использование  $F_{\text{mod}}$  объединяет введенные модельные представления о многочастичных внутренних движениях в МРГ [1] как на жесткой, так и на мягкой решетках.

Идеи кластерного подхода не зависят от типа потенциала или статсумм внутренних движений компонентов системы. Они оперируют с полным набором конфигураций системы и применимы к неравновесным ее состояниям. Построенные самосогласованные уравнения равновесного и неравновесного пространственного распределения

молекул в рамках МРГ с учетом многочастичного потенциала взаимодействия и с зависимостью внутренних движений молекул от конфигураций соседних молекул (в связанных ассоциатах от их состава и строения [1]) существенно расширяют возможности расчета кинетики физико-химических процессов. Эти уравнения могут быть применены не только к паро-жидкостным фазам как в [1], но и ко всем неоднородным трехагрегатным системам, в том числе и к адсорбционным, в которых реализуются вклады ангармонизма колебаний молекул [20–24, 57–60].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
2. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
3. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
4. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1968. 520 с.
6. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
7. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
8. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
9. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
10. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
11. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
12. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
13. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Э.Ю.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука. 1981. 35 с.
14. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
15. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: изд-во МГУ, 1987. 333 с.
16. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
18. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.

19. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
20. *Carman P.C.* Flow of gases through porous media. London: Butterworths 1956.
21. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
22. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
23. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
24. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 229 с.
25. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
26. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 384 с.
27. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001. 509 с.
28. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГЛФМЛ, 1961. 280 с.
29. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
30. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193.
31. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. С. 589.
32. *Кузьмин В.Л.* // Теорет. и мат. физика. 1976. Т. 28. С. 389.
33. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
34. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 813.
35. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1982. Т. 23. № 4. С. 821.
36. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1982. Т. 23. № 5. С. 1231.
37. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
38. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
39. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2711.
40. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.
41. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 94 с.
42. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1967. 460 с.
43. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 610 с.
44. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. М.: Мир, 1978. 400 с.
45. *Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 107.
46. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
47. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит. 1948.
48. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
49. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
50. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
51. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
52. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. 592 с.
53. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
54. *Бараиш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
55. *Поллак Л.С.* Неравновесная химическая кинетика и ее приложения. М.: Наука, 248 с.
56. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
57. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
58. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 19743.
59. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
60. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.