ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1594–1604

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.12+536.77

СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТАДИЙ В НЕИДЕАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С УЧЕТОМ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В КЛАСТЕРНОМ ВАРИАЦИОННОМ МЕТОДЕ

© 2023 г. Е. В. Вотяков[a,*], Ю. К. Товбин[b]

[a] *CYENS Centre of Excellence, Constantinou Paleologou 1, 1011 Nicosia, Cyprus*

[b] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: karaul@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.
После доработки 28.05.2023 г.
Принята к публикации 29.05.2023 г.

Выведены уравнения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий для неидеальных реакционных систем в рамках теории абсолютных скоростей реакций в кластерном вариационном методе (КВМ). Теория учитывает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном (переходном) состояниях. Локально равновесные распределения частиц рассчитываются в КВМ, учитывающим влияние непрямых корреляций, что позволяет выйти за пределы квазихимического приближения, отражающего эффекты только прямых корреляций между взаимодействующими частицами. Скорости относятся к элементарным стадиям для адсорбции и десорбции с учетом и без учета диссоциации молекул на однородной плоской грани (100), а также для скорости теплового движения перескоков молекул в соседние вакантные узлы. Проверено условие самосогласованности описания скоростей элементарных стадий и равновесного состояния системы в приближениях КВМ, начиная от базисного квадратного кластера 2 × 2 и выше, используемых для аппроксимации вероятностей реализации реакционных кластеров моно- и бимолекулярных стадий размера K_1 и K_2. Обсуждается принцип аппроксимации расчета многочастичных вероятностей размера K_1 и K_2 через вероятности базисных кластеров меньшего размера.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, самосогласованность расчета равновесия и скоростей стадий

DOI: 10.31857/S0044453723110341, **EDN:** OPBOEO

1. ВВЕДЕНИЕ

Реальные физико-химические реакционные системы как правило неидеальны. В них присутствуют межмолекулярные взаимодействия ответственные за то, что поведение этих систем является отличным от поведения идеальных систем [1–4]. Например, притяжение молекул приводит к формированию конденсированных фаз, что усложняет описание в них физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами. Важной характеристикой таких систем служат области существования разных фазовых состояний системы, микроскопические связи между которыми описываются теории фазовых переходов [5–9].

Межмолекулярные взаимодействия являются причиной неидеальных локальных распределений реагентов. Скорости элементарных стадий зависят от способа пространственной организации реагентов и их соседей (образующих реакционный кластер), которые влияют на величины локальных энергий активаций, напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [10, 11]. Традиционно в идеальных системах скорость элементарных стадий на микроскопическом уровне описывается в рамках теории абсолютных скоростей реакций [12–16]. В конденсированной фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе).

Скорость элементарной стадии бимолекулярной реакции рассчитывается на основании закона действующих масс [12–16]:

$$U_{ij} = k_{ij} n_i n_j, \quad k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-\beta E_{ij}), \qquad (1)$$

где k_{ij} – константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow$ *продукты*, n_i – концентрация молекул,

измеряемая как число молекул сорта i в единице объема, k_{ij}^0 – предэкспонента константы скорости, E_{ij} – энергия активации реакции между реагентами i и j, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана. Если в случае гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции, то поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как "степень заполнения" поверхности θ_i, тогда $U_{ij} = k_{ij}\theta_i\theta_j$ [13, 16]. Для расчета констант скоростей реакций наибольшее распространение получила теория абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [12], которая связывает константы скорости реакций со статистическими суммами реагентов и активированного комплекса (АК) на основе закона действующих масс. Считается, что молекулы в реакционной системе распределены равновесно, и лимитирует стадия химического превращения. Другими словами, предполагаются отсутствие диффузионного торможения на макроскопическом уровне, а также отсутствие диффузионно-контролируемого режима реакции на молекулярном уровне, и, наконец, отсутствие влияния межмолекулярных взаимодействий.

Для описания свойств неидеальных реакционных систем можно использовать молекулярно-кинетическую теорию в рамках модели решеточного газа (МРГ) [10, 11], разработанную для взаимодействующих компонентов смесей с короткодействующим сферическим потенциалом взаимодействия. Равновесные распределения компонентов в МРГ рассматривались ранее в работах [17–21].

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i, ($\gamma_f^j = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$) где $1 \le i \le s-1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной) в этом случае индекс $i = s$($\gamma_f^s = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$) [10]. Как указано выше, θ_i – степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем $\sum_{j=1}^{s}\theta_i = 1$, а θ – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i, $1 \le i \le s-1$, $q = \sum_{j=1}^{s-1}\theta_i$, т.е. доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$. Отношения $x_i = \theta_i/\theta$ – представляют собой мольную долю компонента i среди всех молекул смеси.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ε_{ij}. Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Межчастичные взаимодействия приводят к коррелированному пространственному распределению реагентов (вместо хаотического). Для описания этого факта необходимо использовать как минимум парные функции распределений частиц θ_{ij}, характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает на малых расстояниях между реагентами. Этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться рассмотрением пространственного распределения только z ближайших соседей. При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке $z = 4$ число ближайших соседей будет равно $2(z-1)$, которое для краткости условно обозначим как z_2.

Согласно теории неидеальных реакционных систем выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид

$$U_f^i = K_f^i V_f^i, \quad V_f^i = \left\langle \gamma_f^i \prod_{g=1}^{z}\sum_{j_g=1}^{s}\gamma_g^j \exp\left(\beta\delta\varepsilon_{fg}^{ij}\right)\right\rangle, \quad (2)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц j по узлам g вокруг центральной частицы сорта i на узле с номером f. Усреднение по состояниям занятости всех углов приводит к появлению полного множества КФ типа $\theta_{fg_1\ldots g_z}^{ij_1\ldots j_z}$, которое представляет собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центрального узла f и его всех соседей $g_1 \ldots g_z$, ансамбля частиц сорта $ij_1\ldots j_z$; K_f^i – константа скорости одноузельной стадии $i \to$ *продукт* на узле f, V_f^i – концентрационная составляющая скорости одноузельной стадии, которая учитывает изменение высоты активационного барьера от локального состава (в отсутствие взаимодействия $V_f^i = \theta_f^i$ она равна концентрации реагента i), $\delta\varepsilon_{fg}^{ij} = \varepsilon_{fg}^{ij*} - \varepsilon_{fg}^{ij}$, ε_{fg}^{ij*} – параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ($\varepsilon_{AA}^* = \alpha\varepsilon_{AA}$). Все соседние частицы $j_1\ldots j_z$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta\varepsilon_{fg}^{ij}$.

Аналогично для двухузельных стадий имеем выражения

$$U_{fg}^{ij} = K_{fg}^{ij}\exp\left(-\beta\varepsilon_{ij}\right)V_{fg}^{ij},$$
$$V_{fg}^{ij} = \left\langle \gamma_f^i\gamma_g^j \prod_{h=1}^{z2}\sum_{l=1}^{s}\gamma_h^l \exp\left(\beta\delta\varepsilon_{fh}^{il}\right)\right\rangle, \quad (3)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары ча-

стиц сорта ij на узлах с номерами fg; z_2 – число ближайших соседей центральной пары fg, K_{fg}^{ij} – константа скорости двухузельной стадии $i + j \rightarrow$ $\rightarrow$ *продукты* на узлах f и g, V_{fg}^{ij} – концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{ij} = \theta_f^i \theta_g^j$). Величина ε_{ij} появляется при выделении локального вклада АК – это энергия взаимодействия реагентов $i + j$ до появления АК (связь между узлами fg внутри АК является его внутренней и в явном виде не выписывается). Вокруг центральных реагентов на узлах fg находятся соседние узлы $h_1 ... h_{z2}$, содержащие ансамбль частиц $n_1 ... n_{z2}$. По всем их конфигурациям проводится суммирование в выражении (3). Каждое слагаемое в (3) есть функция $\theta_{fgh_1...h_{z_2}}^{ijn_1...n_{z2}}$ представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей $n_1 ... n_{z2}$, ансамбля частиц сорта $ijn_1 ... n_{z2}$. Все соседние частицы $n_1 ... n_{z2}$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta\varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fgh}^{ijn*} - \varepsilon_{fgh}^{ijn}$, где $\varepsilon_{fgh}^{ijn*} = \varepsilon_{fh}^{in*} + \varepsilon_{gh}^{jn*}$ и $\varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fh}^{in} + \varepsilon_{gh}^{jn}$ – все парные параметры взаимодействия определены выше.

В простейшем квазихимическом приближении (КХП), сохраняющем эффекты ближнего порядка выражение для скорости бимолекулярной реакции типа Лэнгмюра–Хиншельвуда U_{fg}^{AB}, протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами А + В, согласно теории неидеальных реакционных систем [10, 11], запишется следующим образом:

$$U_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\varepsilon_{fg}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (4)$$

где функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^{A} \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^{B},$$
$$S_{fh}^{A} = \sum_{j=1}^{s} t_{fh}^{Aj} \exp\left(\beta\left(\varepsilon_{Aj}^{*} - \varepsilon_{Aj}\right)\right). \quad (5)$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^{B} одновременно индексы А и f в (5) заменяются на индексы В и g; θ_{ij}^{*} – параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j.

В выражениях (4) и (5) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ – условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i, здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j. Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} – константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в уравнении (1). В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i \theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнения переходят в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$.

Латеральные взаимодействия двояко влияют на скорости элементарных реакций. Они меняют: 1) вероятность встречи реагентов при миграции по решетке (в формуле (4) находится сомножитель θ_{AB} вместо произведения $\theta_A \theta_B$); и 2) высоты активационных барьеров по сравнению с идеальной системой (с газовой фазой) – этот вклад описывает функция неидеальности Λ_{fg}^{AB}. В функциях S_A и S_B суммирование ведется по всем s сортам соседних частиц, обозначаемых индексом j. Функции S_i представляют собой компоненты функции неидеальности реакционной системы, которые учитывают влияние соседних частиц на высоту активационного барьера реакции.

Адсорбции частицы А из газа без диссоциации отвечает наличию на решетке свободного узла В, а обратному процессу десорбции – наличию на решетке частицы А [10, 11]. Соответственно для диссоциативной адсорбции требуется наличие двух свободных соседних узлов рядом ВВ, а диссоциативной десорбции – двух частиц АА. Случай двух центральных частиц АВ в формулах (3)–(5) отражает миграцию компонента А в соседний свободный узел В при тепловом движении.

КХП учитывает только прямые корреляции. Чем лучше учет эффектов корреляции, тем точнее расчет пространственных молекулярных распределений, и, соответственно, тем точнее расчет термодинамических и кинетических характеристик. Учет эффектов корреляций можно улучшить, если вместо КХП применить кластерный вариационный метод (КВМ) [22–24]. В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ-моделей и на численных примерах показано как получить точное решение с увеличением базисного кластера КВМ [25].

В данной работе рассмотрено применение КВМ [25] для задач описания кинетики процессов адсорбции и десорбции, протекающих без диссоциации и с диссоциацией молекул газовой фазы на квадратной решетке (грань (100)). В указанных случаях минимальный размер реакционных кластеров равен $K_1 = 5$ узлов для процессов без диссоциации молекул газа и $K_2 = 8$ узлов для диссоциирующихся молекул. Для расчета скоро-

стей элементарных стадий необходимо иметь технику расчета нужных вероятностей реакционных кластеров в рамках более точного КВМ, чем в КХП. Для решения данной задачи обсудим общий подход к ее решению, а затем приведем конкретные примеры приближений с учетом непрямых корреляций.

2. ТОЧНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ВЕРОЯТНОСТЯМИ КОНФИГУРАЦИЙ

Для описания конфигураций частиц A в бинарной смеси A + B будем использовать спиновые переменные работы [25]: $\sigma_f = 1$ отвечает частицам A, и $\sigma_f = -1$ отвечает частицам B. (Запись состояний занятости узлов f в переменных $\sigma_f = 1$ отвечает в МРГ состояниям занятости этих узлов и отсутствию частиц при $\sigma_f = -1$ [10, 17]. Эта линейная связь позволяет переходить от спиновых переменных к переменным МРГ ($\gamma_f^{\mathrm{A}} = (\sigma_f + 1)/2$, $\gamma_f^{\mathrm{B}} = 0$), она сохраняет одинаковую размерность корреляторов в разной форме записи.)

Рассмотрим решетку, состоящую из N узлов. Согласно введенным понятиям в работе [25], корреляция спинов на кластере β состоящего из узлов n_β описывается произведением

$$\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_{n_\beta}} = \prod_{k=1}^{N} \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k},$$

где $\hat{\sigma}_{f_k} = 1$, если узел f_k принадлежит кластеру n_β, и $\hat{\sigma}_{f_k} = \sigma_{f_k}$ если узел f_k не принадлежит кластеру n_β. Переменные $\hat{\sigma}_{f_k}$ введены в дополнение к переменным σ_{f_k} для удобства работы с переменными размерами кластеров, содержащих рассматриваемый узел f_k. Связь между переменными $\hat{\sigma}$ и σ задана так, чтобы $\sigma_{f_k}\hat{\sigma}_{f_k} = 1$, если узел f_k находится вне кластера. Это позволяет от произведения из $n_\beta < N$ членов слева переходить к произведению N членов справа и ввести формально суммирование по всем узлам решетки N вне зависимости от значения n_β и расположения кластера β.

Арифметический корреляционный фактор ξ определяется как арифметическое среднее от указанных корреляций

$$\xi_N(\hat{\sigma}_{f_1} \ldots \hat{\sigma}_{f_N}) = \sum_{\sigma_{f1}} \ldots \sum_{\sigma_{fN}} \left[\prod_{k=1}^{N} \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k} \right] \theta_N(\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_N}), \quad (6)$$

$$\theta_N(\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_N}) = \frac{1}{2^{n_\beta}} \sum_{\hat{\sigma}_{f1}} \ldots \sum_{\hat{\sigma}_{fN}} \left[\prod_{k=1}^{N} \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k} \right] \xi_N(\hat{\sigma}_{f_1} \ldots \hat{\sigma}_{f_N}). \quad (7)$$

Параллельно вводится *геометрический* корреляционный фактор η как:

$$\eta_N(\hat{\sigma}_{f_1} \ldots \hat{\sigma}_{f_N}) = \frac{1}{2^{n_\beta}} \sum_{\sigma_{f1}} \ldots \sum_{\sigma_{f_N}} \prod_{k=1}^{N} [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \ln \theta_N(\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_N}), \quad (8)$$

$$\ln \theta_N(\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_N}) = \sum_{\hat{\sigma}_{f1}} \ldots \sum_{\hat{\sigma}_{fN}} \prod_{k=1}^{N} [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \eta_N(\hat{\sigma}_{f_1} \ldots \hat{\sigma}_{f_N}), \quad (9)$$

Важно отметить, что в выражениях (7) и (8) в показателе степени нормирующего сомножителя по общему числу состояний рассматриваемых функций присутствует размер кластера n_β. Это связано с тем, что при суммирование по всем узлам N производится отбор только ненулевых вкладов через функции $\hat{\sigma}$ [25], которые обеспечивают взаимную обратимость связей (6), (7) и (8), (9) и позволяет записать единый алгоритм расчета средних для кластера любой формы в любом месте на решетке из N узлов.

Из последней формулы выразим в явном виде выражение для вероятности реализации кластера n_β через геометрический корреляционный фактор, которую ниже будем называть η-разложением:

$$\theta_{n_\beta}(\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_{n_\beta}}) = \exp \sum_{\hat{\sigma}_{f1}} \ldots \sum_{\hat{\sigma}_{f_{n_\beta}}} \prod_{k=1}^{n_\beta} [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \eta_{n_\beta}(\hat{\sigma}_{f_1} \ldots \hat{\sigma}_{f_{n_\beta}}) = \exp \sum_{k=0}^{n_\beta} \sum_{\{f_1 \ldots f_k\}} [\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_k}] \eta_{f_1 \ldots f_k}. \quad (10)$$

Двойное суммирование во второй формуле (10) выполняется согласно следующему правилу: в первой сумме фиксируются число узлов и тип подкластера, во второй сумме перебираются все способы расположения выбранного подкластера при η-разложении на кластере размерности $\sigma_{f_1} \ldots \sigma_{f_k}$, составленных из спиновых переменных подкластера.

Уравнения (6)–(10) являются формальными алгебраическими соотношениями между тремя семействами функций θ, ξ, η. Имея одно семейство функций, например, θ, можно найти два других, например, ξ, η. Вероятности θ являются удобными для формулировки задачи, ξ-функции выполняют согласование внутренних подкластеров внутри кластера большого размера, а η-функции позволяют записать расцепление вероятности кластера большого размера через состояния его внутренних подкластеров.

Если выбранное N представляет собой базисный кластер КВМ и достаточно велико, то через функции θ, ξ, η можно получить точное решение

для распределения частиц на решетке. В КВМ можно использовать любой набор базисных кластеров, размер которых может быть как меньше, так и больше размера реакционного кластера. Равновесные распределения частиц на базисных кластерах и всех их подкластеров рассчитываются по методу [25], основы которого даны ниже в Приложении.

3. РЕАКЦИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ В КВМ

В КВМ задается набор базисных кластеров и далее вводится приближение, что базисные кластеры распределены при равновесии случайным образом с учетом взаимного перекрывания, и каждый подкластер базисного кластера встречается однократно. Это условие позволяет найти вероятности базисных кластеров и всех подкластеров меньше K [21–25]. Это есть первый точный уровень согласования базисных кластеров и их подкластеров, который реализуется всегда в КВМ в силу его построения.

На грани (100) для одноузельных элементарных стадий в неидеальных реакционных системах формируется реакционный кластер размера $K_1 = 5$, а для двухузельных стадий – $K_2 = 8$.

Рассмотрим две ситуации по отношению размера базисного кластера K к размерам реакционных кластеров K_1 и K_2. Если реакционные кластеры K_1 и K_2 меньше K, то они могут быть получены из K из первого уровня согласования, путем усреднения K по части узлов до K_1 и K_2. Если реакционные кластеры K_1 или K_2 больше размера базисного кластера K, то возникает вопрос как реакционные кластеры аппроксимируются через базисные кластеры, так как первый уровень согласования в КВМ между базисными кластерами и их подкластерами уже недостаточен. Для решения этого вопроса привлекается формула разложения вероятностей (10) для K_1 и K_2 через геометрические корреляционные факторы.

Следует отметить различие корреляторов, которые фигурируют в методе корреляционных функций (КФ) [10, 26–30] и КВМ [21–25]. Первые имеют произвольную размерность от унарных до требуемого заданного размера K_1 или K_2, изменяясь на единицу за счет последовательного появления новых соседних частиц, тогда как вторые меняются с изменением размера базисного кластера ($m \times n$) сразу на несколько узлов в соответствии с геометрией решетки (здесь это плоская квадратная решетка с $z = 4$) с сохранением выпуклости формы кластера K.

На примере семейства КФ для кластеров размер K_1 и/или K_2 несложно показать, что кластер с одним центральным узлом расцепляется в КХП через совокупность парных КФ при учете прямых корреляций между центральным узлом и его соседями независимо для каждого соседа: т. е. между собой соседи не влияют друг на друга [10, 17]. Этот же принцип переносится на семейства КФ с двумя центрами, когда в КХП также выделяются независимые вклады между всеми соседями [10].

В случае КВМ принцип выделения всех подкластеров внутри базисного кластера даже для кластера $K = 2 \times 2$ означает полный перебор всех связей, без выделения центральных узлов и их соседей. Последнее может приводить к таким ситуациям, когда два соседних узла рядом с двумя центральными узлами дают вклад от непрямых корреляций даже при парном расцеплении всей вероятности кластера K_2 (см. ниже).

4. ПРИМЕРЫ РАСЦЕПЛЕНИЙ

Рассмотрим несколько примеров. В формулах ниже квадратные скобки означают кластер, точка внутри скобок $[\cdot_k]$ есть означает k-й узел кластера, по которому выполнено усреднение, символ $[\circ_k]$ означает не усредненный k-й узел кластера, вносящий свой вклад с величиной σ. Кластер, состоящий из одного узла в η-разложении выглядит:

$$\theta[\sigma_1] = \exp\{\eta[\cdot] + \sigma_1\eta[\circ_1]\}. \tag{11}$$

Вероятности горизонтальной и вертикальной пары узлов запишутся как

$$\theta[\sigma_1\sigma_2] = \exp\{\eta[\cdot\cdot] + \sigma_1\eta[\circ_1\cdot] + \sigma_2\eta[\cdot\,\circ_2] + [\sigma_1\sigma_2]\eta[\circ_1\,\circ_2]\}. \tag{12}$$

$$\theta\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\end{bmatrix} = \exp\{\eta\begin{bmatrix}\cdot\\ \cdot\end{bmatrix} + \sigma_1\eta\begin{bmatrix}\circ_1\\ \cdot\end{bmatrix} + \sigma_2\eta\begin{bmatrix}\cdot\\ \circ_2\end{bmatrix} + \sigma_1\sigma_2\eta\begin{bmatrix}\circ_1\\ \circ_2\end{bmatrix}\}. \tag{13}$$

Выражение для вероятности квадрат 2×2 запишется через η-разложение в виде

$$\begin{aligned}\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2\\ \sigma_3 & \sigma_4\end{bmatrix} = \exp\Bigg\{&\eta\begin{bmatrix}\cdot\cdot\\ \cdot\cdot\end{bmatrix} + \sigma_1\eta\begin{bmatrix}\circ_1\cdot\\ \cdot\cdot\end{bmatrix} + \sigma_2\eta\begin{bmatrix}\cdot\,\circ_2\\ \cdot\cdot\end{bmatrix} + \\ &+ \sigma_3\eta\begin{bmatrix}\cdot\cdot\\ \circ_3\cdot\end{bmatrix} + \sigma_4\eta\begin{bmatrix}\cdot\cdot\\ \cdot\,\circ_4\end{bmatrix} + \sigma_1\sigma_2\eta\begin{bmatrix}\circ_1\,\circ_2\\ \cdot\cdot\end{bmatrix} + \\ &+ \sigma_1\sigma_3\eta\begin{bmatrix}\circ_1\cdot\\ \circ_3\cdot\end{bmatrix} + \sigma_3\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\cdot\cdot\\ \circ_3\,\circ_4\end{bmatrix} + \sigma_2\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\cdot\,\circ_2\\ \cdot\,\circ_4\end{bmatrix} + \\ &+ \sigma_1\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\circ_1\cdot\\ \cdot\,\circ_4\end{bmatrix} + \sigma_2\sigma_3\eta\begin{bmatrix}\cdot\,\circ_2\\ \circ_3\cdot\end{bmatrix} + \sigma_1\sigma_2\sigma_3\eta\begin{bmatrix}\circ_1\,\circ_2\\ \circ_3\cdot\end{bmatrix} + \\ &+ \sigma_1\sigma_2\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\circ_1\,\circ_2\\ \cdot\,\circ_4\end{bmatrix} + \sigma_2\sigma_3\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\cdot\,\circ_2\\ \circ_3\,\circ_4\end{bmatrix} + \\ &+ \sigma_1\sigma_2\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\circ_1\,\circ_2\\ \cdot\,\circ_4\end{bmatrix} + \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\eta\begin{bmatrix}\circ_1\,\circ_2\\ \circ_3\,\circ_4\end{bmatrix}\Bigg\}.\end{aligned} \tag{14}$$

При построении аппроксимаций через выражение (10) используются естественные с физической точки зрения предположения, что вклад одиночных узлов внутри пар и квадрата одинаков: $\eta[\circ] = \eta[\circ\cdot] = \eta\begin{bmatrix}\circ\\ \cdot\end{bmatrix} = \eta\begin{bmatrix}\circ\cdot\\ \cdot\cdot\end{bmatrix}$. Аналогично, одинаков вклад пары на расстоянии ближайших узлов: $\eta[\circ\circ] = \eta\begin{bmatrix}\circ\circ\\ \cdot\cdot\end{bmatrix}$, $\eta\begin{bmatrix}\circ\\ \circ\end{bmatrix} = \eta\begin{bmatrix}\circ\cdot\\ \circ\cdot\end{bmatrix}$, и так далее.

Если для кластеров размером больше, чем ближайшие пары все квадраты в η-разложении кладутся равными нулю, то формула для вероятности реализации одной из конфигураций квадрата выразится как

$$\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2\\ \sigma_3 & \sigma_4\end{bmatrix} = \exp\left\{\eta\begin{bmatrix}\cdot\cdot\\ \cdot\cdot\end{bmatrix} + (\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)\eta[\circ] + \right.$$
$$\left. + (\sigma_1\sigma_2+\sigma_3\sigma_4)\eta[\circ_1\circ_2] + (\sigma_1\sigma_3+\sigma_2\sigma_4)\eta\begin{bmatrix}\circ_1\\ \circ_3\end{bmatrix}\right\} \quad (15)$$

Последнее выражение можно переписать через унарные и парные вероятности полностью исключая η-функции:

$$\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2\\ \sigma_3 & \sigma_4\end{bmatrix} = \text{const} \times$$
$$\times \frac{\theta[\sigma_1\sigma_2]\theta[\sigma_3\sigma_4]\theta\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_3\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_2\\ \sigma_4\end{bmatrix}}{\theta(\sigma_1)\theta(\sigma_2)\theta(\sigma_3)\theta(\sigma_4)}. \quad (16)$$

Полученное выражение (16) представляет собой наилучшее приближение к вероятности квадрата 2 × 2 при условии того, что нам известны только вероятности парных функций. Данный пример демонстрирует следующий алгоритм разложения кластеров большего размера через известные вероятности кластеров меньшего размера: (1) вероятность большого кластера записывается через η-разложение; (2) кладутся равными нулю η для кластеров размером большим, чем размер заданного базисного кластера; (3) оставшиеся η перегруппируются в большом кластере с тем, чтобы записать их через вероятности известных кластеров. Ниже выписаны некоторые примеры, полученные по этому алгоритму.

Вероятность кластера (2 × 3) при условии, что известна вероятность кластеров (2 × 2) запишется виде

$$\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_5\\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_6\end{bmatrix} = \text{const} \times \frac{\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2\\ \sigma_3 & \sigma_4\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_2 & \sigma_5\\ \sigma_4 & \sigma_6\end{bmatrix}}{\theta\begin{bmatrix}\sigma_2\\ \sigma_4\end{bmatrix}} \quad (17)$$

Аналогично для вероятности ($m \times (n+1)$) кластера, если известны вероятности ($m \times n$) кластеров (здесь использована замена номера узла на номер элемента матрицы, отражающего соответствующий кластер):

$$\theta\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12}\cdots\sigma_{1n} & \sigma_{1n+1}\\ \vdots & \vdots & \vdots\\ \sigma_{m1} & \sigma_{m2}\cdots\sigma_{mn} & \sigma_{mn+1}\end{bmatrix} = \text{const} \times$$
$$\times \frac{\theta\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12}\cdots\sigma_{1n}\\ \vdots & \vdots\\ \sigma_{m1} & \sigma_{m2}\cdots\sigma_{mn}\end{bmatrix} \times \theta\begin{bmatrix}\sigma_{12}\cdots\sigma_{1n} & \sigma_{1n+1}\\ \vdots & \vdots\\ \sigma_{m2}\cdots\sigma_{mn} & \sigma_{mn+1}\end{bmatrix}}{\theta\begin{bmatrix}\sigma_{12}\cdots\sigma_{1n}\\ \vdots\\ \sigma_{m2}\cdots\sigma_{mn}\end{bmatrix}} \quad (18)$$

Если известна вероятность квадратного кластера $K = 2 \times 2$, то необходимые вероятности реакционных кластеров размерности K_1 и K_2 согласно (10) и изложенной выше процедуре выразятся следующим образом

$$\theta\begin{bmatrix}\cdot & \sigma_2 & \cdot\\ \sigma_3 & \sigma_1 & \sigma_4\\ \cdot & \sigma_5 & \cdot\end{bmatrix} = \text{const} \times$$
$$\times \theta(\sigma_1)\frac{\theta\begin{bmatrix}\cdot & \sigma_2\\ \sigma_3 & \sigma_1\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_2 & \cdot\\ \sigma_1 & \sigma_4\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_3 & \sigma_1 & \cdot\\ \cdot & \sigma_5 & \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_4\\ \sigma_5 & \cdot\end{bmatrix}}{\theta\begin{bmatrix}\sigma_2\\ \sigma_1\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_5\end{bmatrix}\theta[\sigma_3\sigma_1]\theta[\sigma_1\sigma_4]}. \quad (19)$$

$$\theta\begin{bmatrix}\cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot\\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6\\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot\end{bmatrix} = \text{const} \times \theta(\sigma_1)(\sigma_2)\frac{\theta\begin{bmatrix}\cdot & \sigma_3\\ \sigma_5 & \sigma_1\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_5 & \sigma_1\\ \cdot & \sigma_7\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_3 & \sigma_4\\ \sigma_1 & \sigma_2\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_1 & \sigma_2\\ \sigma_7 & \sigma_8\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_4 & \cdot\\ \sigma_2 & \sigma_6\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_2 & \sigma_6\\ \sigma_8 & \cdot\end{bmatrix}}{\theta[\sigma_5\sigma_1]\theta\begin{bmatrix}\sigma_3\\ \sigma_1\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_7\end{bmatrix}\theta[\sigma_1\sigma_2]\theta\begin{bmatrix}\sigma_4\\ \sigma_2\end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix}\sigma_2\\ \sigma_8\end{bmatrix}\theta[\sigma_2\sigma_6]}. \quad (20)$$

После $K = 2 \times 2$, следующий уровень повышения точности КВМ есть набор базисных кластеров $K = k1s = K_1 + 2 \times 2$ (кластер k1s подробно описан в [26]). Реакционный кластер K_1 теперь входит в набор базисных кластеров K и не требует расцепления, а вероятность кластер K_2 запишется в следующем виде

$$\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix} = \text{const} \times \theta[\sigma_1\sigma_2] \times$$
$$\times \frac{\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 \\ \cdot & \sigma_7 & \cdot \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \sigma_8 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}}{\theta\begin{bmatrix} \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \cdot \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \cdot & \sigma_8 \end{bmatrix}}. \quad (21)$$

Здесь следует отметить структуру выражений в формуле (21), которая идентична структуре выражения для КХП – выделен вклад центральной пары частиц, участвующих в элементарной стадии, как и формулах (4), (5), и вклад от неидеальной реакционной системы, входящий в функцию неидеальности типа Λ_{fg}^{AB}.

Чтобы выявить отличия между методами КВМ и КФ рассмотрим самое простое парное расцепление K_2, которое отвечает КХП в методе КВМ при $K = 2 \times 1$.

$$\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}_{CF} \text{const} \times \theta[\sigma_1\sigma_2] \times$$
$$\times \frac{\theta[\sigma_5\sigma_1]\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix}\theta[\sigma_2\sigma_6]}{\{\theta[\sigma_1]\theta[\sigma_2]\}^3}. \quad (22)$$

$$\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}_{CVM} = \text{const} \times \theta[\sigma_1\sigma_2] \times$$
$$\times \frac{\theta[\sigma_5\sigma_1]\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix}\theta[\sigma_2\sigma_6]}{\{\theta[\sigma_1]\theta[\sigma_2]\}^3} \times \quad (23)$$
$$\times \frac{\theta[\sigma_3\sigma_4]\theta[\sigma_7\sigma_8]}{\theta[\sigma_3]\theta[\sigma_4]\theta[\sigma_7]\theta[\sigma_8]}.$$

В уравнении (23) появляется дополнительный концентрационный сомножитель по сравнению с уравнением (22) в методе КФ, из-за формального перебора всех пар на центральных квадратных кластерах 2×2. Последнее означает, что традиционное КХП построенное на системе КФ с одним центром не существует в системе КФ с двумя центрами, точно так же как и то, что в КВМ не существует исходной КХП аппроксимации (т.е. без присутствия непрямых корреляций) для кластера K_2.

На рис. 1 дано отношение скоростей диссоциативной адсорбции ($r_{VV} = U_{VV}(22)/U_{VV}(23)$) и десорбции ($r_{AA} = U_{AA}(22)/U_{AA}(23)$) (символ А относится к занятому узлу решеточной системы и отражает процесс десорбции, тогда как символ V относится к свободному узлу, на который идет адсорбция), в которых K_2 рассчитывалось согласно (22) и (23) для $\tau = T/T_{crit} = 1.1$ и $\alpha = 0.5$, здесь и ниже $\alpha = \varepsilon^*_{AA}/\varepsilon_{AA}$. Номера (22) и (23) относятся к номерам формул в тексте.

Видно, что отношение равно единице в области больших и малых плотностей, т.е. K_2, рассчитанные по формулам (22) и (23) совпадают, а максимальные отличия при средних заполнения θ составляет порядка 2%. Кривые *1* и *2* для адсорбции и десорбции в силу симметрии свойств адсорбционной системы относительно $\theta = 0.5$ совпадают. Этот численный пример демонстрирует что методы КФ и КВМ для парного приближения в K_2 дают практически близкие результаты.

5. САМОСОГЛАСОВАННОСТЬ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ

Центральным вопросом теории кинетических уравнений для неидеальных реакционных систем является требование самосогласованности описания равновесного состояния системы и скоростей элементарных стадий [10, 11, 31]. Это требование вытекает из второго начала термодинамики [32–34] и автоматически выполняется в теории идеальных реакционных систем [13, 33]. Суть требования заключается в следующем. Если скорости прямой и соответствующей обратной скорости реакций равны, то в системе реализуется равновесное распределение частиц. Поэтому теория на основе МРГ должна получать уравнения равновесного распределения в результате приравнивания скоростей противоположно направленных процессов любой стадии. Полное равновесное состояние системы не зависит от пути, по которому система в него приходит; таким образом, равновесное состояние может устанавливаться через протекание разных реакций и обязано совпадать с условием равновесия среды в целом. Другими словами, выражение для константы равновесия K бимолекулярной реакции $A + B \leftrightarrow C = Д$ можно рассматривать как произведение двух независимых мономолекулярных процессов $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow Д$.

Кроме идеальных реакционных систем, требование самосогласованного описания равновесия и скоростей элементарных стадий ранее выполнялось только в КХП. Все приближения, в которых допускается некоррелированное распределение частиц, не обеспечивают самосогласованности описания скоростей стадий и равновесия (подробнее см. [10, 11]). В частности, к таким несамосогласованным выражениям для скоростей бимолекулярных стадий относятся все одночастичные приближения без учета эффектов корреляции – это приближения среднего поля, хаоти-

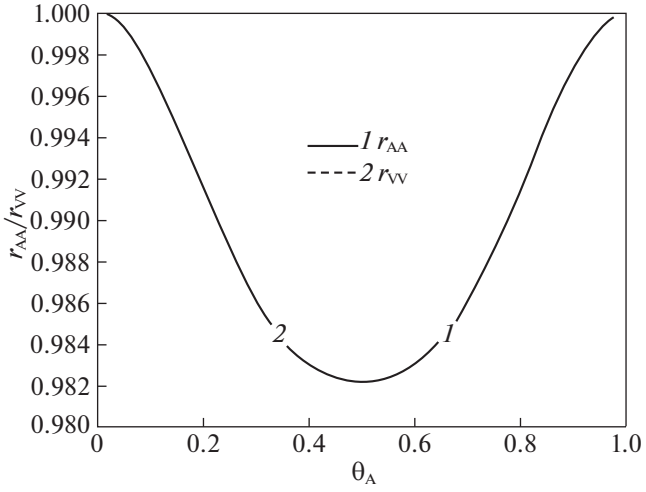


Рис. 1. Отношение скоростей диссоциативной адсорбции ($r_{VV} = U_{VV}(22)/U_{VV}(23)$) и десорбции ($r_{AA} = U_{AA}(22)/U_{AA}(23)$) в КХП при использовании метода КФ (1) и КВМ (2) для $\tau = T/T_{крит} = 1.1$ и $\alpha = 0.5$.

ческое приближение, приближение функционала плотности.

Самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий теоретически проверяется для *средних* величин скоростей стадий, которые получаются взвешиванием по вероятностям всех реализуемых конфигураций частиц на рассматриваемом реакционном кластере (см. формулы (2) и (3)). *Локальная* самосогласованность закладывается *априори* для каждого фиксированного состояния реакционного кластера (т.е. для каждой конфигурации). Это стандартное условие в МРГ, которое идентично также основам кинетического метода Монте-Карло [35], так как оба метода оперируют вероятностями перехода частиц из одного узла решеточной системы в другой. (В кинетическом методе Монте-Карло не существует иных способов проверки качества процедур усреднения, кроме сравнения результатов кинетического моделирования, которые получаются при достижении термодинамического равновесия с независимыми результатами равновесного Монте-Карло).

Для базисного кластера 3 × 4 реакционные кластеры K_1 и K_2 получаются из усреднения по угловым узлам данного кластера и доказательство самосогласованности кинетики и равновесия не требуется, потому что для каждого локального слагаемых в выражении для средних скоростей постулировано его самосогласование в *явном виде*. Но для кластеров с размерами меньшими, чем размеры реакционных кластеров K_1 и K_2, самосогласованность равновесного состояния с кинетическим уравнениями уже не является очевидной, так как на этапе замыкания, когда строятся аппроксимации высших корреляторов через низшие, могут появляться неконтролируемые погрешности, которые приведут к нарушению локального равновесия для некоторых конфигураций, как, например, происходит для одночастичных приближений без учета эффектов корреляции для кластеров содержащих пару центральных узлов.

В методе КФ на основе КХП самосогласованность доказывается в явном виде через приравнивание средних прямых и обратных скоростей реакций [10, 11]. Аналогичное доказательство возможно в КВМ для расцеплений K_1 и K_2 выписанных в разделе 4. Однако этот аналитический путь является труднореализуемым. Для КВМ проще проверить что расцепление не нарушает локальное равновесие для всего списка возможных локальных конфигураций или провести численную проверку, как показано ниже.

Для проверки самосогласованности описания кинетики и равновесия в случае, когда базисные кластеры меньше размеров реакционных кластеров K_1 и K_2, использовался численный анализ по указанным выше в разделах 3 и 4 правилам. Для кластеров K_1 достаточно доказать независимость отношения средних скоростей для адсорбции-десорбции без диссоциации (U_A/U_V) от свойств АК после усреднения по всем конфигурациям соседей. Для кластеров K_2 при анализе отношения средних скоростей (U_{AA}/U_{VV}) надо дополнительно указать на способ учета вклада центральной реакционной пары, т.к. в КВМ выделение всех подкластеров внутри базисного кластера означает полный перебор всех связей, без выделения центральных узлов и их соседей. Этот этап выполнен путем сравнения с точным математическим решением для КХП [10, 11] – он отвечает относительному сдвигу отношения (U_{AA}/U_{VV}) на величину $0.5*\beta\varepsilon_{AA}$ (где ε_{AA} – энергия взаимодействия внутри центральной пары в формуле (4)).

Этим путем проанализировано все множество базисных кластеров, рассмотренных в работе [25] (уравнения для численного решения указаны в Приложении). На рис. 2 и 3 как пример показан результат численной проверки самосогласования для кластера $k1s$ для адсорбции без диссоциации ($U_A = U_V$) и с диссоциацией ($U_{AA} = U_{VV}$). Выражения для скоростей элементарны стадий с диссоциацией указаны в формуле (3), а в отсутствие диссоциации – формула (2) [10].

Равенство скоростей в прямом и обратном направлениях приводит к равновесным уравнениям адсорбции, связывающим равновесное давление P со степенью заполнения поверхности θ_A, которые имеют следующий вид [10]: $y = (a_0 P)^{1/m} = \theta_A \Lambda/(1 - \theta_A)$, где Λ – функция неидеальности равновесной реакционной систе-

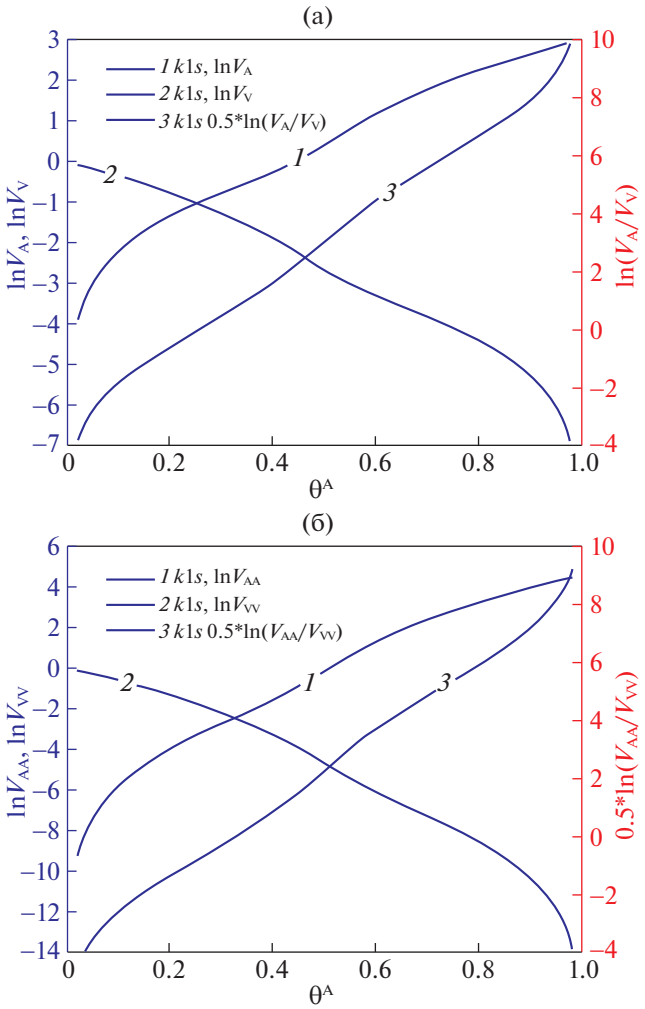


Рис. 2. Концентрационные составляющие скоростей недиссоциативной (а) и диссоциативной (б) адсорбции (*1*) и десорбции (*2*), а также отношение этих скоростей (*3*, *y*-ось) из которого по правилам самосогласованности обязана получиться равновесная изотерма, см. рис. 3. Расчеты для базисного кластера *k*1*s*, τ = = T/T_{crit} = 1.1, α = 0.5.

мы – ее вид зависит от используемого приближения учета взаимодействия и эффектов корреляции. Здесь коэффициент адсорбции (a_0 = = $(F)^m \beta \exp(\beta E)/F_0$) связан со статсуммами частицы в адсорбированном состоянии (F) и в газовой фазе (F_0), где $E = E_b$ – энергия связи частицы с поверхностью в отсутствие диссоциации (m = = 1). В случае диссоциации частиц (m = 2) она равна $E = 2E_b - D$, D – энергия диссоциации.

В общем случае КВМ выписать явные выражения для изотермы подобно в КХП [10] является громоздкой алгебраической задачей, так как теперь изотерма задана в неявном виде как решение алгебраической системы большой размерности

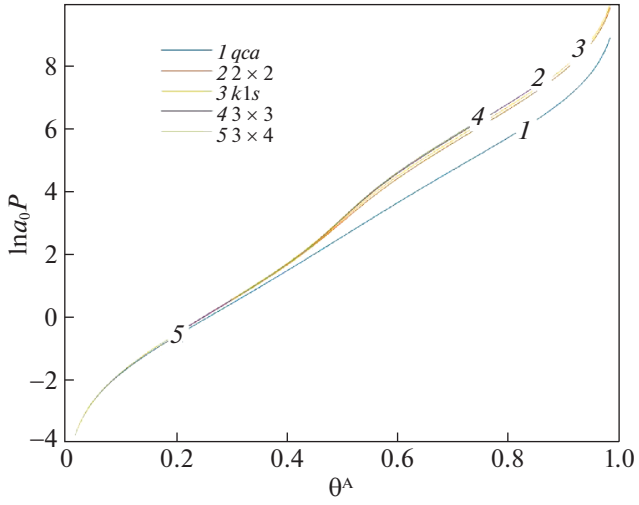


Рис. 3. Равновесные изотермы, τ = 1.1, для приближения КХП (*1*), 2 × 2 (*2*), *k*1*s* (*3*), 3 × 3 (*4*), 3 × 4 (*5*). тау = = 1.1. Кривая *3* тождественна кривым *3* на двух полях рис. 2.

зависящей от базисного кластера, и внешнее давление входит в эту систему в виде Лагранжевого параметра. Чтобы численно доказать самосогласованность рассмотрим отношение концентрационных факторов, уравнения (2) и (3). При равновесии для m = 1 ($U_A = U_V$), и, следовательно, $V_A/V_V = K_V/K_A$, аналогично для m = 2 ($U_{AA} = U_{VV}$), $V_{AA}/V_{VV} = K_{VV}/K_{AA}$. Отношение концентрационных сомножителей слева представляет собой функцию заполнения поверхности, которая при равновесии не зависит от параметров АК, и представляет собой функцию внешнего давления. Поэтому $V_A/V_V = K_V/K_A$ и $V_{AA}/V_{VV} = K_{VV}/K_{AA}$ есть общие неявные выражения для изотерм, которые могут быть независимо рассчитано в КВМ [25].

Рисунок 2 состоит из трех кривых для логарифма концентрационной составляющей скорости недиссоциативной (а) и диссоциативной десорбции (б), адсорбции (*1*), десорбции (*2*) и логарифма их отношения (*3*, правая *y*-ось). При выполнении самосогласованности кривая *3* обязана для недиссоциативного случая совпадать с равновесной изотермой. Для диссоциативного случая кривая *3* есть половинное отношение сдвинутое относительно изотермы на величину 0.5*βε_{AA} (где ε_{AA} энергия взаимодействия внутри центральной пары в формуле (4) – более подробно см. [10]).

Равновесные изотермы адсорбции представлены на рис. 3 для ряда базисных кластеров от КХП до кластера 3 × 4. Хорошо видно, что кривые *3* на полях 2а,б полученные из отношений прямой и обратной скоростей элементарных реакций тождественны изотерме *3* на рис. 3, хотя все эти кривые получены разными численными способами.

Таким образом, результат проведенной в данной работе проверки показал, что КВМ дает самосогласованные выражения для скоростей одно- и двухузельных элементарных стадий для всех рассмотренных кластеров, начиная с базисного квадратного кластера 2 × 2 до кластера 3 × 4.

6. ВЫВОДЫ

Построены выражения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Теория отражает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которое меняет локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц. Локально равновесные распределения частиц рассчитываются в КВМ, учитывающим влияние непрямых корреляций между взаимодействующими частицами. Скорости относятся к элементарным стадиям для адсорбции и десорбции с учетом диссоциации молекул (U_{VV}, U_{AA}) и без ее учета (U_V, U_A) на однородной плоской грани (100), а также для скорости теплового движения перескоков молекул в соседние вакантные узлы (U_{AV}). Влияния межчастичного взаимодействия на скорости элементарных стадий анализируется в работе [36].

Проведена численная проверка выполнения условия самосогласованности описания скоростей стадий и состояния равновесия в КВМ. Полученные в данной работе результаты показали, что любые расширения в КВМ за уровень прямых корреляций в КХП обеспечивают самосогласованное описание равновесия и скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий. Для скорости теплового движения молекул самосогласованность следует из равенства в однородной системе начального и конечного ее состояний.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет равновесного распределения в КВМ

Полная энтропия системы S в КВМ выражается как [25]

$$S = \sum_{\beta\le\gamma} a_\beta S_\beta, \quad S_\beta/k_B = \\ = \sum_{\sigma_{f_1}}\cdots\sum_{\sigma_{f_{n_\beta}}}\prod_{k=1}^{n_\beta}\theta_\beta(\sigma_{f_1}\ldots\sigma_{f_{n_\beta}})\ln\theta_\beta(\sigma_{f_1}\ldots\sigma_{f_{n_\beta}}), \tag{П.1}$$

где S_β – энтропийный вклад кластера размера β, a_β – геометрические коэффициенты, зависящие от топологии решетки и набора базисных кластеров размера γ. Эти коэффициенты находятся из решения следующей системы линейных уравнений, которая записывается для каждого подкластера α:

$$\sum_\beta q_\beta^\alpha a_\beta = 1, \quad \forall\alpha = \gamma\cap\gamma, \\ \beta = \gamma\cap\gamma, \quad \beta\ge\alpha, \tag{П.2}$$

где q_β^α есть число подкластеров размера α, содержащихся в β кластере.

Полная внутренняя энергия рассматриваемой системы запишется в виде

$$E = \sum_\sigma \theta(\sigma)\mu(\sigma) + \frac{z}{2}\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\theta(\sigma_1,\sigma_2)\varepsilon(\sigma_1,\sigma_2), \tag{П.3}$$

где $\mu(\sigma)$ – химический потенциал частицы, описываемой переменной σ, $\varepsilon(\sigma_1, \sigma_2)$ – параметры парного взаимодействия.

Введем понятие типа ν подкластеров. Используя ξ-разложение для вероятностей θ (7), перегруппируем члены и запишем E как сумму по типам подкластеров

$$E = \sum_\nu \xi_\nu v_\nu, \quad v_\nu = \partial E/\partial\xi_\nu, \quad v_0 = 0,$$

$$v_1 = \frac{1}{2}\sum_\sigma\theta(\sigma)\mu(\sigma) + \frac{z}{2\times4}\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\varepsilon(\sigma_1,\sigma_2)\times \\ \times(\sigma_1+\sigma_2) = \frac{1}{2}(\mu_A+\mu_B) + \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}, \tag{П.4}$$

$$v_2 = \frac{z}{2\times4}\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\sigma_1\sigma_2\varepsilon(\sigma_1,\sigma_2) = \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB},$$

$$v_3 = v_4 = \ldots = 0.$$

Величина v_ν есть параметр взаимодействия ассоциированный с корреляционным фактором ξ_ν типа ν. Если размер $|\nu|$ превышает латеральный радиус взаимодействия частиц, $v_\nu = 0$.

Свободная энергия системы (П.1) и (П.3) в приближении γ базисного кластера записывается как:

$$\beta F = \beta E - S = \sum_{\nu\in\gamma}\xi_\nu[\beta v_\nu - \Delta\eta_\nu], \\ \Delta\eta_\nu = \sum_{\beta\in\nu,\beta\le\gamma} a_\beta\eta_\beta, \tag{П.5}$$

где величины $\Delta\eta_\nu$ есть арифметическое среднее геометрических корреляционных факторов на перекрывающихся кластерах. Суммирование производится по всем подкластерам β, содержащихся в γ, которые имеют тип ν.

Равновесное распределение требует выполнения условий: $\partial(\beta F)/\partial\xi_\nu = 0$, поэтому при равновесии из (П.5) сразу получаем $\Delta\eta_\nu = \beta v_\nu$.

Распишем свободную энергию в явном виде:

$$\beta F = \beta E - S = \sum_{\nu\in\alpha}\xi_\nu[\beta v_\nu - \Delta\eta_\nu] = -\eta_0 + \\ + \xi_1(\beta v_1 - \Delta\eta_1) + \xi_2(\beta v_2 - \Delta\eta_2) + \ldots \tag{П.6}$$

В равновесном состоянии системы все члены справа (П.6), кроме $\beta\eta_0$, равны нулю (этот член не равен нулю, так как $\xi_0 = 1$ в силу нормировки, и поэтому нет дифференцирования для ξ_0), таким образом $\beta F = -\Delta\eta_0$.

Также можно показать: $\Delta\eta_1 = \partial S/\partial\xi_1$ и $\Delta\eta_2 = \partial S/\partial\xi_2$. Если речь идет о модели Изинга, $m = \xi_1$, $E = (z/2)\xi_2$, то $\Delta\eta_1$ играет роль магнитного поля $\Delta\eta_1 = \beta h$, а роль обратной температуры играет $z\Delta\eta_2/2 = \beta J$ [25].

Алгоритм численного решения стартует с начального приближения для функций (29) и итерационным способом ищется через использование функций (30). Расчет $\Delta\eta_\nu$ идет по формуле (П.5) с проверкой условия равновесия $\Delta\eta_\nu = \beta v_\nu$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика, М.: Изд-во. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939)
2. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Jnc, 1954.)
3. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
4. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
7. *Хачарутян А.Г.* Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. *Паташинский А.З., Покровский В.П.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
10. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
11. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci., 1990, V. 34. № 1–4. P. 1.
12. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с. (S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
13. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 2. С. 169.
14. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 308 с.
15. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 374 с.
16. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
17. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
18. *Guggenheim E.A.* Mixtures: the theory of the equlibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
19. *Barker J.A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
20. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957).
21. *Смирнова Н.А.* Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
22. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
23. *Kikuchi R.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
24. 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.
25. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
26. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 7. С. 1056.
27. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
28. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
29. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A.* Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.) 35.
30. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
31. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 189.
32. *Clausius R. Mechanical Theory of Heat.* London, John van Voorst. 1867.
33. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
34. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 96. № 4. С. 483.
35. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К.М. Биндера. М.: Мир,1982. 400 с. (Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics, Ed. by K. Binder, Berlin: Springer-Verlag, V.7. 1979).
36. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. В печати.