Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–05–02U

Ю.К.Рудавський, П.П.Костробій, М.В.Токарчук,
О.Ф.Бацевич, С.О.Дубик

НЕОДНОРІДНІ РІВНЯННЯ ДИФУЗІЇ МАГНІТОАКТИВНИХ АТОМІВ У НЕОДНОРІДНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ МАГНІТОАКТИВНОЇ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

ЛЬВІВ

УДК: 530.1; 538.0;

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20-y

Неоднорідні рівняння дифузії магнітоактивних атомів у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу.

Ю.К. Рудавський, П.П. Костробій, М.В. Токарчук, О.Ф. Бацевич, С. Дубик

Анотація. Запропонована статистична модель опису процесів дифузії магнітоактивних атомів адсорбованих на магнітоактивній металічній поверхні, яка враховує магнітну диполь-дипольну взаємодію. Одержана просторово неоднорідна система рівнянь переносу що описує дифузійні, магнітострикційні процесів, що мають місце для магнітних диполів адсорбованих на магнітоактивній поверхні металу.

Inhomogeneous diffusion equations for magnetoactive atoms in magnetic field of magnetoactive metal surface.

Yu.K. Rudavskii, P.P. Kostrobii, M.V. Tokarchuk, O.F. Batsevych, S.O. Dybuk

Abstract. Statistical model which describes the diffusion processes of magnetoactive atoms adsorbed by magnetoactive metal surface and takes into account magnetic dipole-dipole interaction, is proposed. The spatially inhomogeneous system of transport equations is derived. These equations describe diffusive and magnetostriction processes for magnetic dipoles, adsorbed by magnetoactive metal surface.

Подається в Фізико-математичні науки
Submitted to Physical & mathematical sciences

1. Вступ

Дослідження рівноважних та нерівноважних властивостей системи магнітоактивних атомів адсорбованих на магнітоактивних пористих металічних, напівпровідникових поверхнях та в шаруватих напівпровідниках є надзвичайно цікавою та актуальною, зокрема для нанотехнологій, задачею. Особливий інтерес становлять дослідження дифузійних, хемосорбційних процесів з участю індукованих магнітних диполів, іонів адсорбованих на поверхні перехідних d, f металів (Fe, Ni, Ru, Pt, Pd та ін.) [1-6]. Вони є актуальними, зокрема при вивченні хемосорбційних та каталітичних процесів. Неоднорідні магнітні поля, створювані магнітними спінами локалізованих електронів на поверхні перехідних металів, впливають на процеси адсорбції, хемосорбції, поверхневої дифузії молекул, атомів, іонів, які на поверхні є магнітними диполями. Подібні задачі виникають у магнітних матеріалах мезоскопічних розмірів, у яких проявляються гігантська магнітострикція, магнітокалоричний ефект, магнітоопір, макроскопічне квантове тунелювання намагніченості [7,8]. З точки зору модельного опису ми маємо систему магнітних дипольних частинок, адсорбованих на поверхні металу, взаємодіючих з магнітною підсистемою металічної поверхні. Зокрема, молекулярні магнітні кластери, що містять іони перехідних металів можна розглядати як модель нанорозмірних однодоменних частинок.

У даній роботі нами запропоновано статистичну модель опису процесів дифузії магнітоактивних атомів, адсорбованих на магнітоактивній металічній поверхні, яка враховує магнітну диполь-дипольну взаємодію. Одержано просторово неоднорідну систему рівнянь переносу для опису дифузійних, магнітострикційних процесів для магнітних диполів адсорбованих на магнітоактивній поверхні металу .

2. Нерівноважний статистичний оператор магнітоактивних атомів у неоднорідному магнітному полі

Будемо розглядати систему N магнітоактивних атомів зі спіном $\vec{S}_j$ у неоднорідному магнітному полі $\vec{B}(\vec{r};t)$, магнітоактивної поверхні металу, що створюються N_m- магнітними центрами поверхні ме-

талу. Гамільтоніан такої системи представимо у наступній формі:

$$\hat{H}(t) = \hat{H} - \int d\vec{r}\, \hat{\vec{M}}(\vec{r})\, \vec{B}(\vec{r};t), \tag{2.1}$$

де

$$\hat{H} = H_L + \hat{H}_S, \tag{2.2}$$

$$H_L = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq l}\Phi(|\vec{r}_{jl}|) + V_{ad} \tag{2.3}$$

– класична частина гамільтоніану, що описує газову “підсистему” з потенціалом адсорбції V_{ad} на поверхні металу, $\vec{p}_j$ і m - вектор імпульсу і маса частинок, що взаємодіють між собою з потенціалом $\Phi(|\vec{r}_{jl}|)$, який може моделюватися потенціалом Ленарда-Джонса.$|\vec{r}_{jl}|$ – відстань між j та l атомами. H_S – квантова частина гамільтоніану, що описує магнітну “підсистему” в неоднорідному ефективному магнітному полі $\vec{B}(\vec{r};t)$ спінової підсистем поверхні металу має вигляд:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2}\sum_{j\neq l} J(|\vec{r}_{jl}|)\, \vec{S}_j\vec{S}_l - \sum_{j,f} J(\vec{r}_j,\vec{R}_f)\vec{S}_j\ \vec{\omega}_f \tag{2.4}$$

$$= -\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\, J(\vec{r},\vec{r}')\vec{s}(\vec{r})\vec{s}(\vec{r}') - \int d\vec{r}\int d\vec{R} J(\vec{r},\vec{R})\vec{s}(\vec{r})\vec{\omega}(\vec{R})$$

$\hat{H}_S$ – гамільтоніан обмінної взаємодії магнітних підсистем. Другий доданок у правій частині (2.4) описує взаємодію магнітоактивних атомів з неоднорідним магнітним полем $\vec{B}(\vec{r};t)$, де $\hat{\vec{M}}(\vec{r})$ – оператор густини магнітного моменту

$$\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \mu\sum_{j=1}^{N}\vec{S}_j\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \tag{2.5}$$

μ – магнітний момент окремого атома, $J(|\vec{r}_{jl}|)$ – інтеграл обмінної взаємодії між магнітоактивними атомами газу. $\vec{s}(\vec{r})$ - оператор густини спінів дипольних частинок, адсорбованих на поверхні металу, $\vec{\omega}(\vec{R})$ - оператор густини спінів магнітоактивних центрів поверхні металу. $J(\vec{r},\vec{R})$ - обмінна взаємодія між магнітною підсистемою поверхні металу із адсорбованими на неї магнітними диполями.

В рамках даної моделі координати магнітних центрів поверхні вважаються фіксованими і відомими величинами, оскільки припускається адіабатичний (повільний) характер їх зміни. Тому нерівноважний стан системи магнітних диполів, адсорбованих на магнтоактивній поверхні металу описується нерівноважним статистичним оператором, який задовольняє наступне рівняння Ліувіля:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(x^N;t) + i\hat{L}_N\,\varrho(x^N;t) = 0, \tag{2.6}$$

де $x=\{\vec{p},\vec{r},\vec{s}\}$, $i\hat{L}_N$ – оператор Ліувіля, що відповідає гамільтоніану (2.1):

$$i\hat{L}_N = iL^L_N + i\hat{L}^S_N(t), \tag{2.7}$$

де

$$iL^L_N=\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}-\frac{1}{2}\sum_{j\neq l}^N \frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\left(\Phi(|\vec{r}_{jl}|)-J(|\vec{r}_{jl}|)\,\vec{S}_j\vec{S}_l\right)\left(\frac{\partial}{\partial\vec{p}_j}-\frac{\partial}{\partial\vec{p}_l}\right) \tag{2.8}$$

$$-\sum_{jf}^N \frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}J(\vec{r}_j,\vec{R}_f)\vec{S}_j\;\vec{\omega}_f\left(\frac{\partial}{\partial\vec{p}_j}\right)$$

– "класична" частина оператора iL_N, у якій у другому і третьому доданках є вклад від інтегралів обмінної взаємодії $J(|\vec{r}_{jl}|)$, $J(\vec{r}_j,\vec{R}_f)$, а

$$i\hat{L}^S_N = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S(t),\hat{\mathcal{A}}\right] = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_S(t)\hat{\mathcal{A}}-\hat{\mathcal{A}}\hat{H}_S(t)\right] \tag{2.9}$$

– квантова частина оператора Ліувіля. Нерівноважний статистичний оператор $\varrho(x^N;t)$ нормований на одиницю

$$\int d\Gamma_N\,\varrho(x^N;t) = 1, \tag{2.10}$$

де

$$\int d\Gamma\ldots = \int\!\cdots\!\int \frac{(d\vec{r}\,d\vec{p})^N}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}}\mathrm{Sp}_{(S_1\ldots S_N;\omega_1\ldots\omega_{N_m})}\,(\ldots)\,. \tag{2.11}$$

Для знаходження нерівноважного статистичного оператора $\varrho(x^N;t)$ з рівняння Ліувіля (2.6) необхідно сформулювати граничну умову, яка відповідає фізичному стану системи, що розглядається. В загальному, відповідно до методу НСО Зубарєва [9] будемо вважати, що у початковий момент часу t_0 нерівноважний статистичний оператор $\varrho(x^N;t)$ рівний квазірівноважному статистичному оператору $\varrho_q(x^N;t)$, тобто:

$$\varrho(x^N;t)\big|_{t=t_0} = \varrho_q(x^N;t). \tag{2.12}$$

Тоді, використовуючи метод НСО [10], запізнюючі розв'язки рівняння Ліувіля (2.6) з граничною умовою (2.12), отримаємо ввівши нескінченно мале джерело у праву частину рівняння (2.6):

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(x^N;t) + i\hat{L}_N\varrho(x^N;t) = \varepsilon\left(\varrho(x^N;t)-\varrho_q(x^N;t)\right), \tag{2.13}$$

де $\varepsilon\to+0$ після термодинамічного граничного переходу.

Квазірівноважний статистичний оператор $\varrho_q(x^N;t)$ будемо шукати стандартним способом із екстремуму інформаційної ентропії при збереженні умови нормування

$$\int d\Gamma_N\,\varrho_q(x^N;t) = 1 \tag{2.14}$$

та фіксованих параметрах скороченого опису. Для дослідження дифузійних, магнітострикційних процесів магнітоактивних атомів такими параметрами є середні значення густини числа атомів $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t$ та оператор густини магнітного моменту $\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t$ при постійній температурі (ізотермічні дифузійні процеси). $\langle\ldots\rangle^t = \mathrm{Sp}\,(\ldots\varrho(x^N;t))$. В результаті для квазірівноважного оператора $\varrho_q(x^N;t)$ отримаємо:

$$\varrho_q(x^N;t) = \exp\Big\{-\Phi(t)-\beta\Big(\hat{H}-\int d\vec{r}\,\mu(\vec{r};t)\hat{n}(\vec{r}) \tag{2.15}$$
$$-\int d\vec{r}\,\vec{b}(\vec{r};t)\hat{\vec{M}}(\vec{r})-\mu_m N_m\Big)\Big\},$$

де $\Phi(t)$ знаходиться із умови нормування (2.14) і є функціоналом Масьє-Планка:

$$\Phi(t) = \ln\int d\Gamma_N\exp\Big\{-\Phi(t)-\beta\Big(\hat{H}-\int d\vec{r}\,\mu(\vec{r};t)\,\hat{n}(\vec{r}) \tag{2.16}$$
$$-\int d\vec{r}\,\vec{b}(\vec{r};t)\hat{\vec{M}}(\vec{r})-\mu_m N_m\Big)\Big\},$$

$\hat{H} = H_L + \hat{H}_S$, $\beta = \frac{1}{k_BT}$, k_B – постійна Больцмана, T – рівноважна температура, μ_m- хімічний потенціал магнітоактивних центрів поверхні металу. Параметри $\mu(\vec{r};t)$, $\vec{b}(\vec{r};t)$ знаходяться із умов самоузгоджень:

$$\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t = \langle\hat{n}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}, \tag{2.17}$$

$$\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t = \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}. \tag{2.18}$$

Тут $\langle\ldots\rangle_q^{\,t} = \int\!\mathrm{d}\Gamma_{\scriptscriptstyle N}\ldots\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)$. Фізичний зміст їх визначимо із відповідних узагальнених термодинамічних співвідношень, що отримуються шляхом диференціювання функціоналу Масьє-Планка за параметрами $\mu(\vec{r};t)$, $\vec{b}(\vec{r};t)$ та ентропії $S(t) = -\langle\ln\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)\rangle_q^{\,t}$ за параметрами скороченого опису $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t$:

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu(\vec{r};t)} = \langle\hat{n}(\vec{r};t)\rangle^t, \quad \frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\vec{b}(\vec{r};t)} = \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t, \tag{2.19}$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t} = -\beta\,\mu(\vec{r};t), \quad \frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t} = -\beta\,\vec{b}(\vec{r};t). \tag{2.20}$$

З цих співвідношень слідує, що $\mu(\vec{r};t)$ – локальний хімічний потенціал, а $\vec{b}(\vec{r};t)$ – локальне внутрішнє магнітне поле магнітоактивних атомів.

Для розв'язку рівняння Ліувіля (2.13) з означеним квазірівноважним статистичним оператором (2.15), використовуючи метод НСО [9,10], представимо його у вигляді:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \big(1-\mathcal{P}_q(t)\big)i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N} + \varepsilon\right)\Delta\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = -\big(1-\mathcal{P}_q(t)\big)i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t), \tag{2.21}$$

де $\Delta\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = \varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) - \varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)$, $\mathcal{P}_q(t)$ – проекційний оператор Кавасакі-Гантона, що діє на статистичні оператори:

$$\begin{aligned}
&\mathcal{P}_q(t)\rho' = \\
&\left[\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t) - \int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\delta\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t - \int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\delta\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t}\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t\right]\int\!\mathrm{d}\Gamma_{\scriptscriptstyle N}\rho' \\
&+\int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\delta\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t}\int\!\mathrm{d}\Gamma_{\scriptscriptstyle N}\hat{n}(\vec{r})\rho' + \int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\delta\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t}\int\!\mathrm{d}\Gamma_{\scriptscriptstyle N}\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rho'
\end{aligned} \tag{2.22}$$

і володіє властивостями

$$\mathcal{P}_q(t)\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = \varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t),\;\; \mathcal{P}_q(t)\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t) = \varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t),\;\; \mathcal{P}_q(t)\mathcal{P}_q(t') = \mathcal{P}_q(t).$$

Формальним розв'язком рівняння (2.21) є

$$\Delta\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = -\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\,T(t,t')\,\big(1-\mathcal{P}_q(t)\big)\,i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)\,\mathrm{d}t', \tag{2.23}$$

звідки отримаємо вираз для нерівноважного статистичного оператора

$$\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = \varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t) - \int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\epsilon(t'-t)}\,T(t,t')\,\big(1-\mathcal{P}_q(t)\big)\,i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)\,\mathrm{d}t', \tag{2.24}$$

де

$$T(t,t') = \exp_+\left\{\int_{t'}^{t}\big(1-\mathcal{P}_q(t'')\big)\,i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\mathrm{d}t''\right\} \tag{2.25}$$

– узагальнений оператор еволюції у часі з врахуванням проектування. Розкриємо дію операторів $iL_{\scriptscriptstyle N}$, $\big(1-\mathcal{P}_q(t')\big)$ на $\varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t)$ у правій частині (2.24), тоді вираз для $\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t)$ запишеться у вигляді:

$$\begin{aligned}
&\varrho(x^{\scriptscriptstyle N};t) = \varrho_q(x^{\scriptscriptstyle N};t) \\
&-\int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,T(t,t')\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_q^{\tau}(t')\,I_n(\vec{r}';t')\,\varrho_q^{1-\tau}(t')\,\beta\,\mu(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t' \\
&-\int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,T(t,t')\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_q^{\tau}(t')\,I_{\scriptscriptstyle M}(\vec{r}';t')\,\varrho_q^{1-\tau}(t')\,\beta\,\vec{b}(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t'
\end{aligned} \tag{2.26}$$

де

$$I_n(\vec{r}';t') = \big(1-\mathcal{P}(t')\big)\,i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\hat{n}(\vec{r}'), \qquad I_{\scriptscriptstyle M}(\vec{r}';t') = \big(1-\mathcal{P}(t')\big)\,i\hat{L}_{\scriptscriptstyle N}\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}') \tag{2.27}$$

– узагальнені потоки; $\mathcal{P}(t)$ – залежний від часу проекційний оператор Морі, який діє на динамічні змінні $\mathcal{A}(\vec{r})$ (оператори):

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(t)\mathcal{A}(\vec{r}) &= \langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\,t} + \int\!\mathrm{d}\vec{r}'\,\frac{\delta\langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t}\Big(\hat{n}(\vec{r}') - \langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t\Big) \\
&+ \int\!\mathrm{d}\vec{r}'\,\frac{\delta\langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\rangle^t}\Big(\hat{\vec{M}}(\vec{r}') - \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\rangle^t\Big)
\end{aligned} \tag{2.28}$$

і задовольняє властивостям $\mathcal{P}(t)\mathcal{P}(t') = \mathcal{P}(t)$, $\mathcal{P}(t)\big(1-\mathcal{P}(t)\big) = 0$, $\mathcal{P}(t)\hat{n}(\vec{r}) = \hat{n}(\vec{r})$, $\mathcal{P}(t)\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \hat{\vec{M}}(\vec{r})$. Ми отримали точний вираз для нерівноважного статистичного оператора, що є придатним для опису дифузійних процесів підсистеми магнітоактивних атомів. Він виражається через дисипативні потоки (2.27), які описують процеси переносу числа частинок та магнітного моменту, і, як буде показано в наступному розділі, визначають узагальнені коефіцієнти дифузії частинок і спінової дифузії. Оскільки, згідно з принципом скороченого опису дифузійних процесів, нерівноважний статистичний оператор є функціоналом спостережуваних величин $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t$, що змінюються у часі, то для них необхідно побудувати рівняння переносу, тобто рівняння дифузії для магнітоактивних атомів адсорбованих на магнітоактивній поверхні металу.

3. Узагальнені рівняння дифузії магнітоактивних атомів

Щоб отримати рівняння переносу для середніх значень $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t$, скористаємось тотожностями

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{P}_n\rangle^t = \langle\dot{\hat{P}}_n\rangle^t = \langle\dot{\hat{P}}_n\rangle_q^{\ t} + \langle\big(1-\mathcal{P}(t)\big)\,\dot{\hat{P}}_n\rangle^t, \tag{3.1}$$

де $\hat{P}_n$ – сукупність змінних $\hat{n}(\vec{r})$, $\hat{\vec{M}}(\vec{r})$, а $\dot{\hat{P}}_n = iL_N\,\hat{P}_n$. Тоді, виконавши усереднення у правій частині (3.1) з нерівноважним статистичним оператором (2.26), отримаємо узагальнені рівняння дифузії

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t = \langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^{\ t} - \int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{-\infty}^{t}\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\,\beta\,\mu(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t$$
$$-\int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{-\infty}^{t}\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{nM}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\,\beta\,\vec{b}(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t, \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t = \langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^{\ t} - \int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{-\infty}^{t}\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{Mn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\,\beta\,\mu(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t$$
$$-\int\!\mathrm{d}\vec{r}'\!\int_{-\infty}^{t}\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{MM}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\,\beta\,\vec{b}(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t, \tag{3.3}$$

у яких

$$\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\Big(I_n(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_n(\vec{r}';t')\Big)\,, \tag{3.4}$$

$$\varphi_{nM}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\Big(I_n(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_M(\vec{r}';t')\Big)\,, \tag{3.5}$$

$$\varphi_{Mn}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\Big(I_M(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_n(\vec{r}';t')\Big)\,, \tag{3.6}$$

$$\varphi_{MM}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\Big(I_M(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_M(\vec{r}';t')\Big) \tag{3.7}$$

– узагальнені ядра переносу, що визначають узагальнені коефіцієнти дифузії атомів, магнітострикційної та спінової дифузії. Тут введено позначення

$$\widetilde{I}_Y(\vec{r}',t') = \int_0^1\!\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^{\tau}(t')\,I_Y(\vec{r}';t')\,\varrho_q^{1-\tau}(t').$$

Розглянемо дію оператора Ліувіля iL_N на $\hat{n}(\vec{r})$ та $\hat{\vec{M}}(\vec{r})$

$$\dot{\hat{n}}(\vec{r}) = iL_N\,\hat{n}(\vec{r}) = -\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\hat{\vec{p}}(\vec{r}) \tag{3.8}$$

$\hat{\vec{p}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\vec{p}_j\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ – густина імпульсу магнітних атомів, тому середнє $\langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^t$ в (3.2) буде мати вигляд:

$$\langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^t = -\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\langle\hat{\vec{p}}(\vec{r})\rangle_q^t = 0 \tag{3.9}$$

Для розрахунку $\langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^t$ розглянемо декілька співвідношень. Насамперед

$$\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r}) = iL_N^L\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}) + i\hat{L}_N^S\hat{\vec{M}}(\vec{r}), \tag{3.10}$$

$$iL_N^L\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\frac{\vec{p}_j\,\mu\,\vec{S}_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j), \tag{3.11}$$

тому, з врахуванням залежності (2.15) від імпульсу, отримаємо, що

$$\langle iL_N^L\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^t = 0. \tag{3.12}$$

Отже

$$\langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^t = \langle i\hat{L}_N^S(t)\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^t = -\int\!\mathrm{d}\Gamma_N\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\,i\hat{L}_N^S(t)\,\varrho_q(t). \tag{3.13}$$

Оскільки, з врахуванням (2.4) та (2.15)

$$i\hat{L}_N^S(t)\,\varrho_q(t) = \int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec{M}}(\vec{r}'),\varrho_q(t)\Big]\Big(\vec{b}(\vec{r}';t)-\vec{B}(\vec{r}';t)\Big) \tag{3.14}$$

то

$$\langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^t = \int\!\mathrm{d}\vec{r}\,\langle\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec{M}}(\vec{r}),\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\Big]\rangle_q^t\,\Big(\vec{b}(\vec{r}';t) - \vec{B}(\vec{r}';t)\Big) \tag{3.15}$$

Крім того

$$i\hat{L}_N^S(t)\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \frac{i}{\hbar}\Big[\hat{M}_S,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\Big] - \int\!\mathrm{d}\vec{r}'\,\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec{M}}(\vec{r}),\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\Big]\vec{B}(\vec{r}';t) \tag{3.16}$$

та

$$
\begin{aligned}
&iL_N^s(t)\,\varrho_q(t') = \\
&\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_q^\tau(t')\,i\vec L_N^s(t')\;\hat{\vec M}(\vec r')\;\varrho_q^{1-\tau}(t')\;\Big(\vec b(\vec r';t')-\vec B(\vec r';t')\Big) = \\
&-\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_q^\tau(t')\,\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec M}(\vec r'),\hat H\Big]\varrho_q^{1-\tau}(t')\;\beta\;\Big(\vec b(\vec r';t')-\vec B(\vec r';t')\Big) \qquad (3.17)\\
&+\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int\!\mathrm{d}\vec r''\!\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_q^\tau(t')\,\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec M}(\vec r'),\hat{\vec M}(\vec r'')\Big]\;\varrho_q^{1-\tau}(t')\\
&\times\,\beta\,\vec b(\vec r'';t')\Big(\vec b(\vec r';t')-\vec B(\vec r';t')\Big)
\end{aligned}
$$

де

$$
i\vec L_N^s(t)\,\hat{\mathcal A} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat H - \int\!\mathrm{d}\vec r'\;\hat{\vec M}(\vec r')\vec b(\vec r';t),\hat{\mathcal A}\right]. \qquad (3.18)
$$

З (3.12) слідує, що $\mathcal P(t)\,iL_N^L\,\hat{\vec M}(\vec r)=0$. Врахувавши співвідношення (3.8) – (3.18), узагальнені рівняння переносу (3.2), (3.3) представимо у розширеному вигляді:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat n(\vec r)\rangle^t = &-\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_{-\infty}^t\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec r}\mathcal D_{nn}(\vec r,\vec r';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec r'}\beta\,\mu(\vec r';t')\,\mathrm{d}t'\\
&-\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_{-\infty}^t\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec r}\mathcal D_{nR}(\vec r,\vec r';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec r'}\beta\,\vec b(\vec r';t')\,\mathrm{d}t' \qquad (3.19)\\
&+\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_{-\infty}^t\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec r}\mathcal D_{nM}(\vec r,\vec r';t,t')\,\Big(\vec b(\vec r';t')-\vec B(\vec r';t')\Big)\,\mathrm{d}t'
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{\vec M}(\vec r)\rangle^t = &\int\!\mathrm{d}\vec r'\langle\frac{i}{\hbar}\Big[\hat{\vec M}(\vec r),\hat{\vec M}(\vec r')\Big]\rangle_q^t\,\Big(\vec b(\vec r';t')-\vec B(\vec r';t')\Big)\\
&-\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_{-\infty}^t\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec r}\mathcal D_{Mn}(\vec r,\vec r';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec r'}\beta\,\mu(\vec r';t')\mathrm{d}t' \qquad (3.20)\\
&-\int\!\mathrm{d}\vec r'\!\int_{-\infty}^t\!\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec r}\mathcal D_{MM}(\vec r,\vec r';t,t')\vec b(\vec r';t')\mathrm{d}t',
\end{aligned}
$$

де

$$
\hat{\vec R}(\vec r) = \sum_{j=1}^N\frac{\vec p_j\mu\vec S_j}{m}\delta(\vec r-\vec r_j) \qquad (3.21)
$$

$$
\mathcal D_{nn}(\vec r,\vec r';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\big(1-\mathcal P(t)\big)\frac{1}{m}\hat{\vec p}(\vec r)\,T(t,t')\big(1-\mathcal P(t)\big)\frac{1}{m}\hat{\vec p}(\vec r) \qquad (3.22)
$$

– узагальнений коефіцієнт дифузії магнітних атомів,

$$
\begin{aligned}
\mathcal D_{nR}(\vec r,\vec r';t,t') = \int\!\mathrm{d}\Gamma_N\big(1-\mathcal P(t)\big)\frac{1}{m}\hat{\vec P}(\vec r)\,T(t,t')\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^\tau(t')&\\
\times\big(1-\mathcal P(t)\big)\,\hat{\vec R}(\vec r)\;\varrho_q^{1-\tau}(t'),& \qquad (3.23)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal D_{MM}(\vec r,\vec r';t,t') \;=\; &\int\!\mathrm{d}\Gamma_N\big(1-\mathcal P(t)\big)\,iL_N^s(t')\hat{\vec M}(\vec r')\,T(t,t')\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^\tau(t')\\
&\times\big(1-\mathcal P(t)\big)\,iL_N^s(t')\hat{\vec M}(\vec r')\varrho_q^{1-\tau}(t'), \qquad (3.24)
\end{aligned}
$$

– узагальнені коефіцієнти переносу, що описують дисипативні кореляції в системі магнітоактивних атомів, які знаходяться у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу. Вони мають складну структуру та описують нелінійні дифузійні, магнітострикційні і спіндифузійні процеси. Вплив на ці процеси магнітоактивної поверхні враховується як через магнітне поле $\vec B(\vec r;t)$, так і через магнітну взаємодію та адсорбційний потенціал у гамільтоніані системи. Одержані рівняння переносу (3.19)-(3.20) можуть описувати дифузійні, магнітострикційні і спіндифузійні процеси також у присутності зовнішніх сильних магнітних полів. Крім цього вони можуть бути поширені на випадок молекулярних магнітних кластерів чи магнітних наночастинок. Для слабо нерівноважних нелінійних процесів рівняння дифузії (3.19)-(3.20) значно спрощуються та стають замкнутими. У наступному розділі ми розглянемо саме такий випадок.

4. Лінеаризовані рівняння дифузії

Припустимо, що стан системи мало відрізняється від рівноважного. У цьому випадку середні значення густин числа частинок та магнітного моменту, а також термодинамічні параметри $\mu(\vec r;t)$, $\vec b(\vec r;t)$ мало відрізняються від своїх рівноважних значень. Тому квазірівноважний оператор (2.15) можна розкласти за відхиленнями параметрів $\mu(\vec r;t)$, $\vec b(\vec r;t)$ від своїх рівноважних значень і обмежитись при цьому лінійним наближенням:

$$
\begin{aligned}
\varrho_q(x^N;t) = \varrho_0(x^N) + &\int\!\mathrm{d}\vec r\;\delta(\beta\mu(\vec r;t))\;\hat n(\vec r)\;\varrho_0(x^N)\\
+&\int\!\mathrm{d}\vec r\;\delta(\beta\mu)(\vec r;t)\int_0^1\!\mathrm{d}\tau\;\varrho_0^\tau(x^N)\;\hat{\vec M}(\vec r)\;\varrho_0^{1-\tau}(x^N),
\end{aligned} \qquad (4.1)
$$

де

$$\varrho_0(x^N) = \exp\big\{-\Phi - \beta(\overline{H} - \mu N - \vec{b}\vec{M} - \mu_m N_m)\big\} \tag{4.2}$$

– рівноважний статистичний оператор, N – повне число атомів, $\vec{M}$ – макроскопічний магнітний момент системи, $\vec{b}$ – спряжене з ним магнітне поле $\vec{b}$, μ - рівноважне значення хімічного потенціалу атомів, $\Phi = \ln\int d\Gamma exp\left\{-\beta(\overline{H} - \mu N - \vec{b}\vec{M} - \mu_m N_m)\right\}$. За допомогою умов самоузгоджень (2.17), (2.18) у (4.1) визначимо параметри $\delta(\beta\mu)$ та $\delta(\beta\vec{b})$, тоді квазірівноважний статистичний оператор можна представити у наступному вигляді:

$$\begin{aligned}\varrho_q(x^N;t) &= \varrho_0(x^N) + \int d\vec{r}\int d\vec{r}'\,\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t F_{nn}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\,\hat{n}(\vec{r})\,\varrho_0(x^N)\\ &+\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\,\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\int_0^1 d\tau\,\varrho_0^\tau(x^N)\,\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\,\varrho_0^{1-\tau}(x^N),\end{aligned} \tag{4.3}$$

де

$$\begin{aligned}\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t &= \langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t - \langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle_0,\\ \delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t &= \langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t - \langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle_0,\end{aligned} \tag{4.4}$$

$\langle\ldots\rangle_0 = \int d\Gamma\ldots\varrho_0(x^N)$. $F_{nn}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})$- функція яка визначається через статичну кореляційну функцію "густина - густина"

$$F_{nn}(\vec{r};\vec{r}') = \langle\hat{n}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}')\rangle_0 \tag{4.5}$$

за допомогою інтегрального рівняння:

$$\int d\vec{r}'' F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r}'')F_{nn}(\vec{r}'',\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \tag{4.6}$$

$$\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}') = \hat{\vec{M}}(\vec{r}') - \int d\vec{r}''\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\hat{n}(\vec{r}'')\rangle_0 F_{nn}^{-1}(\vec{r}'',\vec{r}')\hat{n}(\vec{r}) \tag{4.7}$$

– оператор густини магнітного моменту, відпроектований на простір зміни густини числа атомів. Причому легко переконатись, що виконується умова ортогональності $\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}')\rangle_0 = 0$. Оператор $\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')$ – виник в результаті послідовного виключення відповідних термодинамічних параметрів $\delta(\beta\mu)$, $\delta(\beta\vec{b})$ за допомогою умов самоузгоджень (2.17), (2.18). Функція $\hat{F}_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r},\vec{r}')$ визначається через статистичну кореляційну функцію

$$F_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}') = \int dr\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\int_0^1 d\tau\varrho_0^\tau(x^N)\hat{\sigma}(r'')\varrho_0^{1-\tau}(x^N), \tag{4.8}$$

за допомогою інтегрального рівняння:

$$\int d\vec{r}''\,F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r},\vec{r}'')\,F_{\sigma\sigma}(\vec{r}'',\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}'). \tag{4.9}$$

У наближенні (4.3) нерівноважний статистичний оператор (2.26) матиме вигляд:

$$\begin{aligned}\varrho(x^N;t) &= \varrho_0(x^N) + \int d\vec{r}\int d\vec{r}'\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\hat{n}(\vec{r})\varrho_0(x^N)\\ &+\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\int_0^1 d\tau\varrho_0^\tau(x^N)\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N)\\ &-\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)}\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'} F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})T_0(t,t')I_n(\vec{r})\varrho_0(x^N)dt'\\ &-\int d\vec{r}\int d\vec{r}''\int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)}\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^{t'} F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\\ &\times T_o(t,t')\int_0^1 d\tau\varrho_0^\tau(x^N)I_\sigma(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N)dt',\end{aligned} \tag{4.10}$$

де $T_0(t,t') = exp\{-(1-\mathcal{P}_0)(t-t')\}$, $\mathcal{P}_0$ - проекційний оператор Морі, який має наступну структуру

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_0\ldots &= \langle\ldots\rangle_0 + \int d\vec{r}\int d\vec{r}'\langle\ldots\hat{n}(\vec{r})\rangle_0 F_{nn}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\hat{n}(\vec{r})\\ &+\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\langle\ldots\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle_0 F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\int_0^1 d\tau\varrho_0^\tau(x^N)\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N),\end{aligned} \tag{4.11}$$

який виник внаслідок виключення параметрів $\delta(\beta\mu)$, $\delta(\beta\vec{b})$ за допомогою умов самоузгоджень

$$\begin{aligned}I_n(\vec{r}') &= (1-\mathcal{P}_0)\dot{\hat{n}}(\vec{r}),\\ I_\sigma(\vec{r}') &= (1-\mathcal{P}_0)\dot{\hat{\vec{\sigma}}}(\vec{r})\end{aligned} \tag{4.12}$$

- узагальнені потоки, $\dot{\hat{n}}(\vec{r}) = iL_N\hat{n}(\vec{r})$, $\dot{\hat{\vec{\sigma}}}(\vec{r}) = iL_N\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})$. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (4.10), із рівнянь (3.19), (3.20) ми отримаємо систему рівнянь:

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t - \int d\vec{r}' i\Omega_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t\\ &+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'}dt'\\ &+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^{t'} = 0,\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\rangle^t - \int d\vec{r}' i\Omega_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t \\
&-\int d\vec{r}' i\Omega_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t \\
&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'} dt' \\
&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^{t'} = 0,
\end{aligned}
\tag{4.14}
$$

де

$$
\begin{aligned}
i\Omega_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}') &= \int d\vec{r}''\delta\langle\dot{\hat{\vec{\sigma}}}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}'')\rangle_0 F^{-1}_{nn}(\vec{r}'',\vec{r}'), i\Omega_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}') \\
&= \int d\vec{r}''\delta\langle\dot{\hat{\vec{\sigma}}}(\vec{r})\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}'')\rangle_0 F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'',\vec{r}'),
\end{aligned}
\tag{4.15}
$$

– нормовані статистичні кореляційні функції;

$$
\begin{aligned}
\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t') &= \int d\vec{r}''\,\langle I_n(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_n(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{nn}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\
\varphi_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t') &= \int d\vec{r}''\,\langle I_n(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_\sigma(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\
\varphi_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}';t,t') &= \int d\vec{r}''\,\langle I_\sigma(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_n(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{nn}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\
\varphi_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t') &= \int d\vec{r}''\,\langle I_\sigma(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_\sigma(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'';\vec{r}')
\end{aligned}
\tag{4.16}
$$

– узагальнені функції пам'яті, які зв'язані з узагальненими коефіцієнтами дифузії, коефіцієнтами магнітострикційної та магнітної дифузії. Тут, як і раніше, введено позначення

$$
\widetilde{I}_Y(\vec{r}'') = \int_0^1 d\tau\,\varrho_0^{\tau}\,I_Y(\vec{r}'')\,\varrho_0^{1-\tau}. \tag{4.17}
$$

Вплив магнітоактивних центрів поверхні металу у рівняннях переносу у цьому наближені проявляється при усереднені кореляційних функцій (4.15) і функцій пам'яті (4.16), (4.17) через потенціал адсорбції магнітоактивних атомів на поверхні металу і взаємодію із спіновою підсистемою магнітоактивної поверхні у рівноважному статистичному операторі (4.2). Представлена дифузійна модель може бути узагальнена з врахуванням адсорбат-електрон-фононної взаємодії в рамках ефективної моделі Хаббарда [11] , та парціальної динаміки магнітних підсистем [12], що може враховувати реконструкцію магнітоактивної поверхні металу.

Література

1. March N.H. Chemical Bonds Outside Metal Surfaces. Plenum Press, New York and London, 1986, 284p.
2. Теория хемосорбции . (Под ред. Дж. Смит). М.: Мир, 1983, 329.
3. Suhl H., Smith J.H., and Kumar P. Role of spin fluctuations in the Desorption of Hydrogen from Paramagnetic Metals // Phys. Rev. Lett., 1970, vol.25, No 20, p.1442-1445.
4. Yucel S. Theory of ortho-para conversion in hydrogen adsorbed on metal and paramagnetic surfaces at low temperatures // Phys. Rev. B, 1989, vol.39, No 5, p.3104-3115.
5. Yakovkin I.N., Chernyi V.I., Naumovetz A.G. Effect of Li on the adsorption of CO and O on Pt.// J.Phys.D: Appl.Phys., 1999, vol. 32, p.841
6. Kato H.S., Okuyama H., Yoshnobu J., Kawai M. Estimation of direct and indirect interactions between CO molecules on Pd (110).// Surf. Scien., 2002, vol. 513, p.239-248.
7. Звездин А.К., Лубашевский И.А., и др. Фазовые переходы в мегагауссных магнитных полях.// Усп. физ. наук, 1998, т.168, № 10, с.1141-1146.
8. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы. // Усп. физ. наук, 1992, т.162, № 9, с.49-124.
9. Zubarev D.N. Nonequilibrium statical thermodynamics. New–York, Consultant Bureau, 1974.
10. Zubarev D.N. Modern methods of the statistical theory of nonequilibrium processes.- In: Itogi Nauki i Tekhniki, Sovr. Prob. Mat./ VINITI, 1980, vol. 15, p. 131-226 (in Russian).
11. Kostrobii P.P., Rudavskii Yu.K., Ignatyuk V.V., Tokarchuk M.V. Chemical reactions on adsorbinq surface kinetic level of description.// Conden. Matt. Phys., 2003, vol.6, No 3(35) p.409-423.
12. Batsevych O.F., Mryglod I.M., Rudavskii Yu.K., Tokarchuk M.V. Hydrodynamic collective modes and time-dependent correlation functions of a multicomponent ferromagnetic mixture // J. Mol. Liq., 2001, vol.93, p.119-122.

Юрій Кирилович Рудавський
Петро Петрович Костробій
Михайло Васильович Токарчук
Олександр Флорієвич Бацевич
Сергій Орестович Дубик

Неоднорідні рівняння дифузії магнітоактивних атомів у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу

Роботу отримано 21 січня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України