Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою http://www.icmp.lviv.ua/

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (http://www.icmp.lviv.ua/)

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

Рівняння реакційно-дифузійних процесів для магнітоактивних частинок поблизу металічної поверхні

Роботу отримано 26 грудня 2006 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–06–25U

Ю.К.Рудавський[*], П.П.Костробій[*], М.В.Токарчук, О.Ф.Бацевич[*]

РІВНЯННЯ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ МАГНІТОАКТИВНИХ ЧАСТИНОК ПОБЛИЗУ МЕТАЛІЧНОЇ ПОВЕРХНІ

[*]Національний університет "Львівська політехніка", 79013, м. Львів, вул. С.Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 530.1; 538.0

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

Рівняння реакційно-дифузійних процесів для магнітоактивних частинок поблизу металічної поверхні

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

Анотація. На основі послідовного мікроскопічного опису будується статистична теорія системи магнітних частинок поблизу магнітоактивної металічної поверхні, що характеризується певним адсорбційним потенціалом. При розгляді враховується обмінна магнітна та магнітодипольна взаємодія, що забезпечує адекватність даної моделі для опису кінетики хімічної реакції оксидації CO на поверхні металів. Отримується система рівнянь переносу, що відповідають за дифузійні процеси "густина-густина", "спін-спін" та "(спіновий) структурний фактор-(спіновий) структурний фактор". Отримана система рівнянь аналізується для слабонерівноважного випадку.

Equations of reaction-diffusion processes for magnetoactive particles near the metal surface

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

Abstract. Basing on the rigorous microscopical description, the statistical theory for magnetoactive particles near the metal surface characterized by certain adsorption potential is being established. Taking into account magnetic exchange and dipole interaction assures validity of the model for the description of CO oxidation on the metal surface reaction kinetics. The set of transport equations for the "density-density", "spin-spin", "(spin) structure factor-(spin) structure factor" diffusion processes is obtained. The given system is analyzed for the case of weak nonequilibrium.

Подається в Condens. Matter Phys.
Submitted to Condens. Matter Phys.

1. Вступ

Опису кінетики хімічних реакцій у каталітичних процесах, дослідженням дифузійних, хемосорбційних процесів для індукованих магнітних диполів, іонів адсорбованих на поверхні перехідних d, f металів (Fe, Ni, Ru, Pt, Pd та ін.) [1–6] приділяється значна увага у зв'язку з їх практичною важливістю. Аналізуючи феноменологічні, напівфеноменологічні моделі [7–11] та статистичні моделі на основі граткового газу [12] необхідно зробити важливі зауваження. У даних моделях не враховується квантова природа поверхневих явищ, зокрема те, що поверхня каталізаторів у таких реакціях є магнітоактивною (зумовлюється електронною структурою поверхні). Зокрема, у процесах оксидації CO, взаємодія молекул CO, O_2 та атомів кисню з магнітоактивною поверхнею металу має магніто-дипольну природу, що може зумовлювати процеси кластерного покриття CO та O поверхні каталізатора при проходжені реакції оксидації CO. 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. У нашому випадку між адсорбованими магнітоактивними CO та O, які на поверхні утворюють кластери (експериментально спостерігається [1]) відбувається колективна реакція оксидації CO з утворенням молекул CO_2.

Подібні проблеми досліджень виникають у магнітних матеріалах мезоскопічних розмірів, у яких проявляються гігантська магнітострикція, магнітокалоричний ефект, магнітоопір, макроскопічне квантове тунелювання намагніченості [13, 14].

Мало дослідженою залишається проблема послідовного мікроскопічного опису нерівноважних властивостей таких систем, зокрема кінетичних коефіцієнтів дифузії, спінової дифузії, вищих кореляцій. Останні особливо важливі в контексті дослідження проблеми кластерного покриття поверхні магнітоактивними частинками, що, як зазначалось вище, має місце на експерименті. Саме тому послідовний статистичний опис таких систем, результати якого представлені у даній роботі, є актуальним і перспективним для подальшого застосування.

2. Неоднорідні рівняння переносу для опису реакційно-дифузійних процесів для магнітоактивних атомів адсорбованих на поверхні металу

У даному розділі на основі детального мікроскопічного підходу за допомогою метода нерівноважного статистичного оператора Зубарєва Д.Н. [15,16], будується статистичний оператор системи, за допомогою якого знаходяться точні нелінійні рівняння переносу, що описують динаміку системи у розрізі спостережуваних параметрів (параметрів скороченого опису). Отримана система рівнянь, а також кінетичні ядра переносу можуть бути проаналізовані далі на основі тих чи інших спрощуючих припущень.

2.1. Нерівноважний статистичний оператор системи магнітоактивних частинок у магнітному полі поверхні металу

З точки зору модельного опису перелічених вище систем, ми маємо сукупність магнітних дипольних частинок, що заповняють об'єм над металічною поверхнею та можуть на ній адсорбуватись, взаємодіючи при цьому з магнітною підсистемою металічної поверхні.

Не обмежуючись лише цим випадком, для загальності будемо розглядати систему, в якій є $\bar{n}$ різних сортів магнітоактивних частинок, з кількістю частинок N_a a-го сорту ($a = 1...\bar{n}$). Гамільтоніан системи можна подати як суму класичної рідинної (трансляційної) H_L та спінової $\hat{H}_S(t)$ частин:

$$\hat{H}(t) = H_L + \hat{H}_S(t), \tag{1}$$

де

$$H_L = \sum_{a=1}^{\bar{n}} \sum_{j}^{N_a} \frac{p_j^2}{2m_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\bar{n},\bar{n}} \sum_{j,l}^{N_a,N_b} \Phi_{ab}(r_{jl}) + \sum_{a}^{\bar{n}} \sum_{j}^{N_a} V_a^{\mathrm{ad}}(\vec{r}_j)$$

– класична частина гамільтоніану, що описує систему магнітоактивних атомів як простий класичний газ, атоми сорту a якого можуть адсорбуватись на магнітоактивну поверхню металу з адсорбційним потенціалом $V_a^{\mathrm{ad}}(\vec{r}_j)$ ($\vec{r}_j$ – координата j-ї частинки сорту a). r_{jl}– відстань між j та l атомами, $\vec{p}_j$, m_a – вектор імпульсу і маса j-го магнітоактивного атома сорту a, $\Phi_{ab}(r_{jl})$ – парний потенціал класичної взаємодії між магнітоактивними атомами сортів a і b, який може

моделюватися потенціалом Ленарда-Джонса. Величини a, b, ... у сумах є індексами сорту, тобто пробігають значення від 1 до кількості сортів у системі; індекси j, l, ... нумерують частинки певного сорту, причому у подвійних сумах необхідно враховувати, що $j \neq l$, коли $a = b$.

Квантова частина гамільтоніану $\hat{H}_S(t)$, що описує систему магнітоактивних атомів, які володіють спінами $\hat{\vec{S}}_j$ у неоднорідному магнітному полі $\vec{B}'(\vec{r};t)$ та у полі, створюваному N_m магнітоактивними частинками поверхні з координатами $\vec{R}_f$ та спінами $\vec{\sigma}_f$, може бути записана так:

$$\hat{H}_S(t) = \hat{H}_S - \sum_a \sum_j \hat{\vec{S}}_j \cdot \vec{B}_a(\vec{r}_j;t),$$

або

$$\hat{H}_S(t) = \hat{H}_S - \sum_a \int d\vec{r}\, \hat{\vec{S}}_a(\vec{r}) \cdot \vec{B}_a(\vec{r};t), \tag{2}$$

тут $\vec{B}_a(\vec{r}_j;t) = \vec{B}'(\vec{r}_j;t) + \sum\limits_{f=1}^{N_m} J_a(\vec{r}_j,\vec{R}_f)\vec{\sigma}_f$ – повне магнітне поле, що діє на j-у магнітну частинку сорту a; $J_a(\vec{r}_j,\vec{R}_f)$ – обмінний інтеграл взаємодії магнітоактивних атомів з магнітоактивними центрами поверхні металу. Формула (2) записана за допомогою оператора густини спінів магнітних частинок сорту a, означеного як $\hat{\vec{S}}_a(\vec{r}) = \sum\limits_{j=1}^{N_a} \vec{S}_j \delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$.

Квадратична відносно спінів частина гамільтоніану має вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_S &= -\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{jl} J_{ab}^{sh}(r_{jl})\vec{S}_j\vec{S}_l - \tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{\alpha\beta}\sum_{jl} J_{ab}^{l,\alpha\beta}(\vec{r}_{jl})S_j^\alpha S_l^\beta \\ &= -\sum_{ab}\tfrac{1}{2}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\, J_{ab}^{sh}(|\vec{r}-\vec{r}'|)\vec{S}_a(\vec{r})\vec{S}_b(\vec{r}') - \\ &-\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{\alpha\beta}\int d\vec{r}\int d\vec{r}\, J_{ab}^{l,\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}')S_a^\alpha(\vec{r})S_b^\beta(\vec{r}').\end{aligned}$$

Тут $\alpha,\beta = \{x,y,z\}$-компоненти, $J_{ab}^{sh}(r_{jl})$ – обмінний інтеграл взаємодії магнітоактивних атомів, що відповідає короткодіючій магнітній взаємодії, $J_{ab}^{l,\alpha\beta}(\vec{r}_{jl})$ – компоненти тензора далекодіючої диполь-дипольної взаємодії адсорбованих частинок сорту a та b:

$$J_{ab}^{l,\alpha\beta}(\vec{r}_{jl}) = -\frac{1}{2}g_a g_b(\mu_B)^2\left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{r}_{jl}|^3} - \frac{3(\vec{r}_j-\vec{r}_l)^\alpha(\vec{r}_j-\vec{r}_l)^\beta}{|\vec{r}_{jl}|^5}\right),$$

де g_a, g_b – фактори Ланга, μ_B – магнетон Бора.

Введемо наступні позначення: $J_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = J_{ab}^{sh}(r)\cdot\delta_{\alpha\beta} + J_{ab}^{l,\alpha\beta}(\vec{r})$, об'єднавши гейзенбергівську (обмінну) та дипольну складові. При цьому $J_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r})$ можна подати у вигляді суми діагональної та недіагональної складової:

$$J_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = J_{ab}^{1}(r)\cdot\delta_{\alpha\beta} + J_{ab}^{2}(r)\cdot r^{\alpha}\, r^{\beta},$$

де

$$J_{ab}^{1}(r) = J_{ab}^{sh}(r) - \frac{1}{2}\frac{g_a g_b(\mu_B)^2}{r^3}, \quad J_{ab}^{2} = \frac{3}{2}\frac{g_a g_b(\mu_B)^2}{r^5}.$$

Гамільтоніан $\hat{H}_S$ тепер можна записати як

$$\begin{aligned}\hat{H}_S =& -\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{\alpha\beta}\sum_{j\neq l} J_{ab}(\vec{r}_{jl})S_j^{\alpha}S_l^{\beta}\\ =& -\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{jl} J_{ab}^{1}(r_{jl})\left(\vec{S}_j\cdot\vec{S}_l\right)\\ &-\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{\alpha\beta}\sum_{jl} J_{ab}^{2}(r_{jl})\left(\vec{r}_{jl}\cdot\vec{S}_j\right)\left(\vec{r}_{jl}\cdot\vec{S}_l\right)\end{aligned}$$

Слід відмітити, що наявність в H_L адсорбційної складової, пов'язаної з наявністю поверхні, а також другого доданка у формулі (2) призводить до втрати гамільтоніаном просторової однорідності та ізотропності.

Оператор Ліувілля системи має вигляд:

$$\begin{aligned}i\hat{L}(t) =& i\hat{L}_q(t) + \sum_a\sum_j \tfrac{\vec{p}_j}{m_a}\cdot\tfrac{\partial}{\partial\vec{r}_j} +\\ &+\tfrac{1}{2}\sum_{ab}\sum_{jl}\tfrac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\left(\Phi_{ab}(r_{jl}) - \sum_{\alpha\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}(r_{jl})S_j^{\alpha}S_l^{\beta}\right)\left(\tfrac{\partial}{\partial\vec{p}_j} - \tfrac{\partial}{\partial\vec{p}_l}\right) +\\ &+\sum_a\sum_j\tfrac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\left(V_a^{\mathrm{ad}}(\vec{r}_j) - \vec{B}(\vec{r}_j,t)\cdot\vec{S}_j\right)\tfrac{\partial}{\partial\vec{p}_j},\end{aligned} \tag{3}$$

де $i\hat{L}_q(t)$ – чисто квантова частина оператора Ліувілля, означена як комутатор $i\hat{L}_q(t)\cdot\hat{A} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s(t),\ \hat{A}]$.

Для опису дифузійних, магнітострикційних процесів магнітоактивних атомів, адсорбованих на магнітоактивних центрах поверхні металу, в якості динамічних змінних системи виберемо середні значення густини числа частинок $\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle^t$ та намагніченості $\langle\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\rangle^t$. Для дослідження кластерного покриття та кореляцій, в набір спостережуваних величин включимо також динамічні структурні фактори густина-густина, $\langle\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t$ та спін-спін $\langle\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t$. Усі оператори, що відповідають спостережуваним змінним (параметри скороченого опису) означені наступним чином:

$$\begin{aligned}\hat{n}_a(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^{N_a}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j),\\ \hat{\vec{S}}_a(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^{N_a}\vec{S}_j\delta(\vec{r}-\vec{r}_j),\\ \hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') &= \hat{n}_a(\vec{r})\,\hat{n}_b(\vec{r}'),\\ \hat{G}_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r}') &= S_a^{\alpha}(\vec{r})\,S_b^{\beta}(\vec{r}').\end{aligned} \tag{4}$$

Застосовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [15, 16], побудуємо квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$ із умови екстремуму інформаційної ентропії системи при фіксованих параметрах скороченого опису $\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle^t$, $\langle\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\rangle^t$, $\langle\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t$, $\langle\hat{G}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t$, та збережені умови нормування $\int d\Gamma\rho_{\mathrm{q}}(t) = 1$, причому $\langle....\rangle^t = \int d\Gamma....\rho(t)$:

$$\begin{aligned}\rho_q(t) = \exp\Bigg\{&-\Phi(t) - \beta\Bigg(\hat{H}(t) - \sum_a\int\mu_a(\vec{r},t)\hat{n}_a(\vec{r})d\vec{r} -\\ &-\sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') - \sum_a\int d\vec{r}\,\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\cdot\vec{b}_a(\vec{r};t) -\\ &-\sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)\cdot\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') - \mu_m N_m\Bigg)\Bigg\}\end{aligned} \tag{5}$$

Невизначені множники Лагранжа, $\mu_a(\vec{r},t)$, $\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)$, $\vec{b}_a(\vec{r};t)$, $\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)$ введені у (5), знаходяться з умов самоузгодження:

$$\begin{aligned}\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_q^t &= \langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle^t,\\ \langle\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\rangle_q^t &= \langle\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\rangle^t,\\ \langle\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle_q^t &= \langle\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t,\\ \langle\hat{G}_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r}')\rangle_q^t &= \langle\hat{G}_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t.\end{aligned} \tag{6}$$

Функціонал Масьє-Планка визначений наступним чином:

$$\begin{aligned}\Phi(t) = \ln\int d\Gamma\exp\Bigg\{&-\beta\Bigg(\hat{H}(t) - \mu_m N_m - \sum_a\int\mu_a(\vec{r},t)\hat{n}_a(\vec{r})d\vec{r} -\\ &-\sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') -\\ &-\sum_a\int d\vec{r}\,\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\cdot\vec{b}_a(\vec{r};t) - \sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'t)\cdot\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\Bigg)\Bigg\}.\end{aligned}$$

З врахуванням умов самоузгодження (6), знайдемо варіаційні похідні за введеними вище параметрами:

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\beta\cdot\delta\mu_a(\vec r,t)} = \langle\hat n_a(\vec r)\rangle_q^t = \langle\hat n_a(\vec r)\rangle^t,$$
$$\frac{\delta\Phi(t)}{\beta\cdot\delta\vec b_a(\vec r,t)} = \langle\vec S_a(\vec r)\rangle_q^t = \langle\vec S_a(\vec r)\rangle^t,$$
$$\frac{\delta\Phi(t)}{\beta\cdot\delta\mu_{ab}(\vec r,\vec r',t)} = \langle\hat g_{ab}(\vec r,\vec r')\rangle_q^t = \langle\hat g_{ab}(\vec r,\vec r')\rangle^t,$$
$$\frac{\delta\Phi(t)}{\beta\cdot\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec r,\vec r',t)} = \langle\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec r,\vec r')\rangle_q^t = \langle\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec r,\vec r')\rangle^t.$$

Звідси слідує, що введені параметри є термодинамічно спряженими до параметрів скороченого опису і, таким чином, $\mu_a(\vec r,t)$ може бути ототожненим з локальним хімічним потенціалом магнітоактивних атомів сорту a; μ_m – хімічний потенціал магнітоактивних центрів поверхні металу, $\beta = 1/k_BT$ – обернена температура, k_B – постійна Больцмана, $\vec b_a(\vec r;t)$ – внутрішнє магнітне поле створюване магнітоактивними атомами сорту a.

Далі, слідуючи методиці [15,16], одержимо вираз для нерівноважного статистичного оператора такої системи:

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\hat T(t,t')(1-P_q(t'))i\hat L(t')\rho_q(t')dt', \qquad (7)$$

де $\hat T(t,t') = \exp_+\left\{-\int_{t'}^{t}(1-P_q(t''))i\hat L(t')dt''\right\}$ – оператор еволюції з врахуванням проектування, $P_q(t')$ – проекційний оператор Кавасакі-Гантона, структура якого залежить від квазірівноважного статистичного оператора (5). Розкриваючи дію оператора Ліувілля (3) на $\rho_q(t)$, отримаємо

$$\begin{aligned}\rho(t) =& \rho_q(t) - \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\hat T(t,t')\beta\int_0^1 d\tau\,(\rho_q(t'))^\tau\times\\ &\times\Big\{\int d\vec r\Big[I_{n_a}(\vec r,t)\mu_a(\vec r,t') + \vec I_{S_a}(\vec r,t')\cdot\vec b_a(\vec r,t')\Big] +\\ &+\int d\vec r\int d\vec r'\Big[I_{g_{ab}}(\vec r,\vec r',t')\cdot\mu_{ab}(\vec r,\vec r',t') +\\ &+\overleftrightarrow{I}_{G_{ab}}(\vec r,\vec r',t')\cdot\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec r,\vec r',t')\Big]\Big\}(\rho_q(t'))^{1-\tau},\end{aligned} \qquad (8)$$

де $I_X(...,t)$ – узагальнений потік для динамічної змінної $\hat X(...)$, що визначений як

$$I_X(...,t) = (1-P(t))\,i\hat L(t)\hat X(...). \qquad (9)$$

$P(t)$– проекційний оператор Морі:

$$\begin{aligned}P(t)\cdot\hat A =& \left\langle\hat A\right\rangle_q^t + \sum_{i=1}^{2}\int d\vec r\frac{\delta\left\langle\hat A\right\rangle_q^t}{\delta\langle\hat\nu_i(\vec r)\rangle^t}\Big(\hat\nu_i(\vec r) - \langle\hat\nu_i(\vec r)\rangle^t\Big) +\\ &+\sum_{i=1}^{2}\int d\vec r\int d\vec r'\frac{\delta\left\langle\hat A\right\rangle_q^t}{\delta\langle\hat\eta_i(\vec r,\vec r')\rangle^t}\Big(\hat\eta_i(\vec r,\vec r') - \langle\hat\eta_i(\vec r,\vec r')\rangle^t\Big).\end{aligned}$$

Тут були використані позначення:

$$\begin{aligned}&\hat X(...) = \left\{\hat n_a(\vec r), \hat{\vec S}_a(\vec r), \hat g_{ab}(\vec r,\vec r'), \hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec r,\vec r')\right\},\\ &\hat\nu(\vec r) = \{\hat\nu_i(\vec r),\ \ i=1..2\} = \left\{\hat n_a(\vec r), \hat{\vec S}_a(\vec r)\right\},\\ &\hat\eta(\vec r,\vec r') = \{\hat\eta_i(\vec r,\vec r'),\ \ i=1..2\} = \left\{\hat g_{ab}(\vec r,\vec r'), \hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec r,\vec r')\right\}.\end{aligned} \qquad (10)$$

Для знаходження мікроскопічних потоків $\dot{\hat X}(...) = i\hat L(t)\hat X(...)$, розкриємо дію оператора Ліувілля на динамічні змінні. Для густини числа частинок ми отримаємо наступний вираз:

$$\dot{\hat n}_a(\vec r) = -\vec\nabla\sum_{j(a)}\frac{\vec p_j}{m_a}\delta(\vec r-\vec r_j) = -\frac{1}{m_a}\ \left(\vec\nabla\cdot\hat{\vec p}_a(\vec r)\right), \qquad (11)$$

де $\hat{\vec p}_a(\vec r) = \sum_{j(a)}\vec p_j\delta(\vec r-\vec r_j)$ – густина імпульсу частинок a-го сорту. Для густини намагніченості маємо:

$$\dot{\hat S}{}_a^\alpha(\vec r) = -\vec\nabla\cdot\vec{\mathrm J}_{S,a}^\alpha(\vec r) + R_{S,a}^\alpha(\vec r), \qquad (12)$$

де

$$\begin{aligned}&\vec{\mathrm J}_{S,a}^\alpha = \vec{\mathrm J}_{SS,a}^\alpha(\vec r) + \vec{\mathrm J}_{SP,a}^\alpha(\vec r),\\ &\vec{\mathrm J}_{SS,a}^\alpha(\vec r) = -\tfrac12\sum_{ab}\sum_{jl}J_{ab}^1(r_{jl})[\vec S_j,\vec S_l]^\alpha\ \vec r_{jl}\ \mu(\vec r,\vec r_j,\vec r_l),\\ &\vec{\mathrm J}_{SP,a}^\alpha(\vec r) = \sum_a\sum_j S_j^\alpha\tfrac{\vec p_j}{m_a}\delta(\vec r-\vec r_j),\end{aligned}$$

і було використане позначення

$$\mu(\vec r,\vec r_j,\vec r_l) = \int_0^1 d\tau\,\delta\left[\vec r-(1-\tau)\vec r_j-\tau\vec r_l\right].$$

Дисипативна частина потоку має наступний вигляд.

$$R_S^{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{ab}\sum_{jl} J^2_{ab}(r_{jl})\,(\vec{r}_{jl}\cdot\vec{S}_l)\,[\vec{S}_j,\vec{r}_{jl}]^{\alpha}\;\delta(\vec{r}-\vec{r}_{jl}) + \left[\hat{\vec{S}}_a(\vec{r}),\vec{B}_a(\vec{r})\right].$$

Для динамічного структурного фактора густина-густина та спін-спін отримаємо:

$$\dot{\hat{g}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') = -\vec{\nabla}\cdot \mathrm{J}_{g,ab}(\vec{r},\vec{r}') - \vec{\nabla}'\cdot \mathrm{J}'_{g,ab}(\vec{r},\vec{r}'), \qquad (13)$$

$$\dot{\hat{G}}{}^{\alpha\beta}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') = -\vec{\nabla}\cdot \vec{\mathrm{J}}^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}') - \vec{\nabla}'\cdot \vec{\mathrm{J}}'^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}') + R^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}'), \qquad (14)$$

де

$$\mathrm{J}_{g,ab}(\vec{r},\vec{r}') = \left(\frac{1}{m_a}\hat{\vec{p}}_a(\vec{r})\,\hat{n}_b(\vec{r}')\right), \qquad \mathrm{J}'_{g,ab}(\vec{r},\vec{r}') = \left(\frac{1}{m_b}\hat{\vec{p}}_b(\vec{r}')\,\hat{n}_a(\vec{r})\right),$$

та

$$\begin{aligned}&\vec{\mathrm{J}}^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}') = \vec{\mathrm{J}}^{\alpha}_{S,a}(\vec{r})\;S^{\beta}_b(\vec{r}'), \quad \vec{\mathrm{J}}'^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}') = \vec{\mathrm{J}}^{\beta}_{S,b}(\vec{r}')S^{\alpha}_a(\vec{r}),\\ &R^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r},\vec{r}') = R^{\alpha}_S(\vec{r})\;S^{\beta}_b(\vec{r}') + R^{\beta}_S(\vec{r}')\;S^{\alpha}_b(\vec{r}).\end{aligned}$$

У цих формулах $\vec{\nabla}\equiv\frac{\partial}{\partial\vec{r}}$ та $\vec{\nabla}'\equiv\frac{\partial}{\partial\vec{r}'}$. Останній доданок у правій частині формули (14) складає дисипативну частину потоку. Як видно, дисипація спінової складової зобов'язана магнітодипольній взаємодії та наявності зовнішнього магнітного поля.

2.2. Рівняння переносу (рівняння реакційно-дифузійних процесів для магнітоактивних атомів)

Для знаходження системи рівнянь переносу, скористаємось виразом:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\hat{X}\right\rangle^t = \left\langle\dot{\hat{X}}\right\rangle^t = \left\langle\dot{\hat{X}}\right\rangle^t_q + \left\langle(1-P(t))\,\dot{\hat{X}}\right\rangle^t = \left\langle\dot{\hat{X}}\right\rangle^t_q + \left\langle I_X\right\rangle^t. \qquad (15)$$

Використавши вираз для нерівноважного статистичного оператора (8), отримаємо рівняння переносу для опису реакційно-дифузійних, магнітострикційних процесів для магнітоактивних атомів, які можуть бути адсорбовані на магнітоактивній поверхні металу у векторному вигляді для стовпців динамічних змінних (10):

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\hat{\nu}(\vec{r})\right\rangle^t = \left\langle\dot{\hat{\nu}}(\vec{r})\right\rangle^t_q - \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)}\Big[\int d\vec{r}'\;\varphi_{\nu\nu}(\vec{r};\vec{r}';t,t')\;F_\nu(\vec{r}',t') +\\ +\int d\vec{r}'\int d\vec{r}''\;\varphi_{\nu\eta}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')\;F_\eta(\vec{r}',\vec{r}'',t')\Big].\end{aligned} \qquad (16)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\hat{\eta}(\vec{r},\vec{r}')\right\rangle^t =& \left\langle\dot{\hat{\eta}}(\vec{r},\vec{r}')\right\rangle^t_q -\\ &-\int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)}\Big[\int d\vec{r}''\;\varphi_{\eta\nu}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')\;F_\nu(\vec{r}'',t') +\\ &+\int d\vec{r}''\int d\vec{r}'''\;\varphi_{\eta\eta}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')\;F_\eta(\vec{r}'',\vec{r}''',t')\Big].\end{aligned} \qquad (17)$$

В цих формулах F_ν та F_η позначають стовпці термодинамічно спряжених до $\hat{\nu}(\vec{r})$ та $\hat{\eta}(\vec{r},\vec{r}')$ величин:

$$\begin{aligned}F_\nu(\vec{r},t) &= \left\{\beta\mu_a(\vec{r},t),\;\beta\vec{b}_a(\vec{r},t)\right\},\\ F_\eta(\vec{r},\vec{r}',t) &= \left\{\beta\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t),\;\beta\vec{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t)\right\}.\end{aligned} \qquad (18)$$

Величини $\varphi_{XX}(...)$ є матрицями 2×2 ядер переносу системи, і визначені наступним чином:

$$\begin{aligned}\varphi_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') &= \left\langle I_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{I}_{\nu_l}(\vec{r}',t')\right\rangle^{t'}_q,\\ \varphi_{\nu_j\eta_l}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') &= \left\langle I_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{I}_{\eta_l}(\vec{r}',\vec{r}'',t')\right\rangle^{t'}_q,\\ \varphi_{\eta_j\nu_l}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t') &= \left\langle I_{\eta_j}(\vec{r},\vec{r}',t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{I}_{\nu_l}(\vec{r}'',t')\right\rangle^{t'}_q,\\ \varphi_{\eta_j\eta_l}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t') &= \left\langle I_{\eta_j}(\vec{r},\vec{r}',t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{I}_{\eta_l}(\vec{r}'',\vec{r}''',t')\right\rangle^{t'}_q,\end{aligned} \qquad (19)$$

тут $j,l=1..2$, і

$$\tilde{I}_X(...) = \int_0^1 d\tau\,\left(\rho_q(t')\right)^{\tau} I_X(...)\,\left(\rho_q(t')\right)^{-\tau}.$$

Враховуючи структуру мікроскопічних потоків (11)–(14), для узагальнених потоків ми можемо записати

$$\begin{aligned}&I_\nu(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_\nu(\vec{r},t) + \bar{R}_\nu(\vec{r},t),\\ &I_\eta(\vec{r},\vec{r}',t) = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}_\eta(\vec{r},\vec{r}',t) - \vec{\nabla}'\cdot\vec{J}'_\eta(\vec{r},\vec{r}',t) + \bar{R}_h(\vec{r},\vec{r}',t),\end{aligned} \qquad (20)$$

де

$$\vec{J}_X(...,t) = (1-P(t))\,\vec{\mathrm{J}}_X(...), \quad \bar{R}_X(...,t) = (1-P(t))\,R_X(...)$$

причому $\bar{R}_{n_a}(\vec{r},t) = 0$ та $\bar{R}_{g_{ab}}(\vec{r},\vec{r}',t) = 0$. З врахуванням структури узагальнених потоків (20), для матриці ядер переносу системи отримаємо:

$$\begin{aligned}
\varphi_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') &= \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}' \cdot \overleftrightarrow{D}_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') - \vec{\nabla}\cdot\vec{K}_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') \\
&\quad -\overleftarrow{\nabla}' \cdot \overleftarrow{K}'_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') + N_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t'), \\
\varphi_{\nu_j\eta_l}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') &= \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}' \cdot \overleftrightarrow{D}_{\nu_j\eta_l} + \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftrightarrow{D}'_{\nu_j\eta_l} - \vec{\nabla}\cdot\vec{K}_{\nu_j\eta_l} \\
&\quad -\overleftarrow{\nabla}' \cdot \overleftarrow{K}'_{\nu_j\eta_l} - \overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftarrow{K}''_{\nu_j\eta_l} + N_{\nu_j\eta_l}, \\
\varphi_{\eta_j\nu_l}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t') &= \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftrightarrow{D}_{\eta_j\nu_l} + \vec{\nabla}'\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftrightarrow{D}'_{\eta_j\nu_l} - \vec{\nabla}\cdot\vec{K}_{\eta_j\nu_l} \\
&\quad -\vec{\nabla}' \cdot \vec{K}'_{\eta_j\nu_l} - \overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftarrow{K}''_{\eta_j\nu_l} + N_{\eta_j\nu_l}, \\
\varphi_{\eta_j\eta_l}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t') &= \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftrightarrow{D}^{0}_{\eta_j\eta_l} + \vec{\nabla}\overleftarrow{\nabla}''' \cdot \overleftrightarrow{D}^{1}_{\eta_j\eta_l} + \vec{\nabla}'\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftrightarrow{D}^{2}_{\eta_j\eta_l} \\
&\quad +\vec{\nabla}'\overleftarrow{\nabla}''' \cdot \overleftrightarrow{D}^{3}_{\eta_j\eta_l} - \vec{\nabla}\cdot\vec{K}^{0}_{\eta_j\eta_l} - \vec{\nabla}'\cdot\vec{K}^{1}_{\eta_j\eta_l} \\
&\quad -\overleftarrow{\nabla}'' \cdot \overleftarrow{K}^{2}_{\eta_j\eta_l} - \overleftarrow{\nabla}''' \cdot \overleftarrow{K}^{3}_{\eta_j\eta_l} + N_{\eta_j\eta_l}.
\end{aligned} \tag{21}$$

Для простоти аргументи біля коефіцієнтів у правих частинах рівностей (21) опускались, оскільки вони збігаються з аргументами ядер переносу у лівих частинах. Зважаючи на велику кількість введених коефіцієнтів, які є кореляційними функціями різних порядків, вирази для усіх них виписувати не будемо, наведемо лише деякі:

$$\overleftrightarrow{D}_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \left\langle \vec{J}_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\overleftarrow{\tilde{J}}_{\nu_l}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'},$$

$$\vec{K}_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \left\langle \vec{J}_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{\bar{R}}_{\nu_l}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'},$$

$$\overleftarrow{K}'_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \left\langle \bar{R}_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\overleftarrow{\tilde{J}}_{\nu_l}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'}, \tag{22}$$

$$N_{\nu_j\nu_l}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \left\langle \bar{R}_{\nu_j}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{\bar{R}}_{\nu_l}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'},$$

....

$$N_{\eta_j\eta_l}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t') = \left\langle \bar{R}_{\eta_j}(\vec{r},\vec{r}',t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{\bar{R}}_{\eta_l}(\vec{r}'',\vec{r}''',t')\right\rangle_q^{t'}.$$

Усі наведені функції є коефіцієнтами дифузії, записаними у формі Гріна-Кубо і є кореляційними функціями різних порядків, зокрема, останній з наведених коефіцієнтів є функцією 4-го порядку.

Рівняння переносу для густини числа частинок буде мати вигляд:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle^t = - \\
&-\int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \int d\vec{r}' \sum_b \Bigg[\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}_{n_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')\,\beta\mu_b(\vec{r}',t') + \\
&+\sum_\alpha \frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left(\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}^{\alpha}_{n_a S_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') - \vec{K}^{\alpha}_{n_a S_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')\right)\,\beta b^{\alpha}_b(\vec{r}',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \sum_c \Bigg\{ \frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left(\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}_{n_a g_{bc}} + \frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}''}\overleftrightarrow{D}'_{n_a g_{bc}}\right)(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')\times \\
&\qquad\times\beta\mu_{bc}(\vec{r}',\vec{r}'',t') + \\
&+\sum_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left(\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}} + \frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}''}\overleftrightarrow{D}'^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}} - \vec{K}^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}}\right)(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')\times \\
&\qquad\times\beta\chi^{\alpha\beta}_{bc}(\vec{r}',\vec{r}'',t')\Bigg\}\Bigg],
\end{aligned} \tag{23}$$

тут враховано, що $\left\langle \dot{\hat{n}}_a(\vec{r})\right\rangle_q^t = 0$, оскільки потік кількості числа частинок (11) є лінійною функцією відносно імпульсів частинок, і середнє від такої функції рівне нулю. У рівнянні (23) за допомогою виразів (21) явно виділено складові з градієнтами, що має велике значення для аналізу гідродинамічної границі. Перенісши дію градієнтів $\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}$ та $\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}''}$ за допомогою інтегрування частинами з коефіцієнтів переносу на термодинамічно спряжені параметри, в гідродинамічній границі, для малих градієнтів, ми явно отримаємо ієрархію коефіцієнтів переносу по параметру малості. Зокрема, видно, що коефіцієнти

$$\begin{aligned}
&\vec{K}^{\alpha}_{n_a S_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \\
&= \left\langle (1-P(t))\,\frac{\hat{\vec{p}}_a(\vec{r})}{m_a}T(t,t')\,(1-P(t'))\,\bar{R}^{\alpha}_{S,a}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'}, \\
&\vec{K}^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') = \\
&= \left\langle (1-P(t))\,\frac{\hat{\vec{p}}_a(\vec{r})}{m_a}T(t,t')\,(1-P(t'))\,\bar{R}^{\alpha\beta}_{G,ab}(\vec{r}',\vec{r}'',t')\right\rangle_q^{t'}
\end{aligned}$$

у дифузійних процесах густина – спінова густина, та густина – спіновий структурний фактор у гідродинамічній границі будуть грати провідну роль порівняно з доданками $\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}^{\alpha}_{n_a S_b}$ та $\frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}'}\overleftrightarrow{D}^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}} + \frac{\partial}{\partial\overleftarrow{r}''}\overleftrightarrow{D}'^{\alpha\beta}_{n_a G_{bc}}$, відповідно.

Для густини намагніченості маємо

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{S}^{\alpha}_{a}(\vec{r})\rangle^{t} = \left\langle \dot{\hat{S}}^{\alpha}_{a}(\vec{r})\right\rangle^{t}_{q} \\
&-\int\limits_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)}\Bigg[\int d\vec{r}' \sum_{b} \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'}\overleftarrow{\phi}^{\alpha}_{S_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')\;\beta\mu_{b}(\vec{r}',t') + \\
&+\int d\vec{r}' \sum_{b}\sum_{\beta}\varphi^{\alpha\beta}_{S_a S_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')\;\beta b^{\beta}_{b}(\vec{r}',t') + \\
&+\int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \sum_{bc}\left(\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'}\overleftarrow{\phi}^{\alpha}_{S_a g_{bc}} + \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\overleftarrow{\phi}'^{\alpha}_{S_a g_{bc}}\right)(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')\times \\
&\qquad\qquad \times\beta\mu_{bc}(\vec{r}',\vec{r}'',t') + \\
&+\int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \sum_{bc}\sum_{\beta\gamma}\varphi^{\alpha\beta\gamma}_{S_a G_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')\;\beta\chi^{\alpha\beta}_{bc}(\vec{r}',\vec{r}'',t')\Bigg],
\end{aligned}
\tag{24}
$$

де для простоти у ядрах переносу не виписані всі коефіцієнти, але явно виділено мінімальний порядок градієнтів. Таким чином ми ввели позначення

$$
\begin{aligned}
&\overleftarrow{\phi}^{\alpha}_{S_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\overleftrightarrow{D}^{\alpha}_{S_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') - \overleftarrow{K}'^{\alpha}_{S_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t'), \\
&\overleftarrow{\phi}^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\overleftrightarrow{D}^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}';t,t') - \overleftarrow{K}'^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}';t,t'), \\
&\overleftarrow{\phi}'^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\overleftrightarrow{D}'^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}';t,t') - \overleftarrow{K}''^{\alpha}_{S_a g_{bc}}(\vec{r};\vec{r}';t,t').
\end{aligned}
$$

Для залежного від часу структурного фактора можемо записати:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^{t} = \\
&-\int\limits_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)}\Bigg[\int d\vec{r}'' \sum_{c}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\overleftrightarrow{D}_{g_{ab}n_c} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\overleftrightarrow{D}'_{g_{ab}n_c}\right)(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')\times \\
&\qquad\qquad \times\beta\mu_{c}(\vec{r}'',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \sum_{c}\sum_{\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\vec{\phi}^{\alpha}_{g_{ab}S_b} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\vec{\phi}'^{\alpha}_{g_{ab}S_b}\right)(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')\;\beta b^{\alpha}_{c}(\vec{r}',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \int d\vec{r}''' \sum_{cd}\Bigg(\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{0}_{g_{ab}g_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{1}_{g_{ab}g_{cd}} + \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{2}_{g_{ab}g_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{3}_{g_{ab}g_{cd}}\Bigg)(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')\times \\
&\qquad\qquad \times\beta\mu_{bc}(\vec{r}',\vec{r}'',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \int d\vec{r}''' \sum_{cd}\sum_{\alpha\beta}\left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\vec{\phi}^{\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\vec{\phi}'^{\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}}\right)(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')\times \\
&\qquad\qquad \times\beta\chi^{\alpha\beta}_{bc}(\vec{r}'',\vec{r}''',t')\Bigg],
\end{aligned}
\tag{25}
$$

де аргументи усіх коефіцієнтів переносу для економії місця явно виписані лише один раз після круглих дужок. Тут враховано, що $\left\langle \dot{\hat{g}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\right\rangle^{t}_{q} = 0$ з тієї самої причини, що й для (23). У (25) введено позначення

$$
\begin{aligned}
\vec{\phi}^{\alpha}_{g_{ab}S_b} &= \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{\alpha}_{g_{ab}S_b} - \vec{K}^{\alpha}_{g_{ab}S_b}, \\
\vec{\phi}'^{\alpha}_{g_{ab}S_b} &= \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}'^{\alpha}_{g_{ab}S_b} - \vec{K}'^{\alpha}_{g_{ab}S_b},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\vec{\phi}^{\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} &= \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{0,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{1,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} - \vec{K}^{0,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}}, \\
\vec{\phi}'^{\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} &= \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{2,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'''}\cdot\overleftrightarrow{D}^{3,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}} - \vec{K}^{1,\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}}.
\end{aligned}
$$

Рівняння переносу для спінового залежного від часу структурного фактора:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{G}^{\alpha\beta}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\rangle^{t} = \left\langle \dot{\hat{G}}^{\alpha\beta}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\right\rangle^{t}_{q} \\
&-\int\limits_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)}\Bigg[\int d\vec{r}'' \sum_{c}\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\overleftarrow{\phi}^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')\;\beta\mu_{c}(\vec{r}'',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \sum_{c}\sum_{\gamma}\varphi^{\alpha\beta}_{G_{ab}S_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')\;\beta b^{\gamma}_{c}(\vec{r}',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \int d\vec{r}''' \sum_{cd}\Bigg(\frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}''}\cdot\overleftarrow{\phi}^{\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} + \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial \overleftarrow{r}'''}\cdot\overleftarrow{\phi}'^{\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}}\Bigg)(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')\;\beta\mu_{cd}(\vec{r}',\vec{r}'',t') + \\
&+\int d\vec{r}'' \int d\vec{r}''' \sum_{cd}\sum_{\alpha\beta}\varphi^{\alpha\beta\gamma\delta}_{G_{ab}G_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')\;\beta\chi^{\gamma\delta}_{bc}(\vec{r}'',\vec{r}''',t')\Bigg],
\end{aligned}
\tag{26}
$$

тут

$$
\begin{aligned}
\overleftarrow{\phi}^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\overleftrightarrow{D}^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\cdot\overleftrightarrow{D}'^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c} - \overleftarrow{K}''^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c}, \\
\overleftarrow{\phi}^{\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\overleftrightarrow{D}^{0,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\cdot\overleftrightarrow{D}^{2,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} - \overleftarrow{K}^{2,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}}, \\
\overleftarrow{\phi}'^{\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\overleftrightarrow{D}^{1,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}\cdot\overleftrightarrow{D}^{3,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}} - \overleftarrow{K}^{3,\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}}.
\end{aligned}
$$

У формулах (23) – (26) доданки, які формують ядра переносу (коефіцієнти переносу) відповідають за різні процеси дифузії, що мають місце у системі. Так, наприклад

$$\overleftrightarrow{D}_{n_a n_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') = \left\langle \vec{J}_{n_a}(\vec{r},t)\,\hat{T}(t,t')\,\tilde{\vec{J}}_{n_b}(\vec{r}',t')\right\rangle_q^{t'}$$
$$= \int d\Gamma\,(1-P(t))\,\frac{1}{m_a}\hat{\vec{p}}_a(\vec{r})T(t,t')\,(1-P(t'))\,\frac{1}{m_b}\tilde{\hat{\vec{p}}}_b(\vec{r}')\rho_q(t')$$

– узагальнений коефіцієнт взаємодифузії магнітоактивних атомів сорту a та b. Аналогічно, $\varphi^{\alpha\beta}_{S_aS_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')$ відповідає за магнітну дифузію магнітоактивних атомів сортів a і b. $\varphi^{\alpha}_{n_aS_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')$ та $\varphi^{\alpha}_{S_an_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t')$– узагальнені коефіцієнти переносу, що описують магнітострикційні процеси.

Узагальнені ядра переносу $\varphi_{n_ag_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')$, $\varphi_{g_{ab}n_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta}_{n_aG_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta}_{G_{ab}n_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha}_{S_ag_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha}_{g_{ab}S_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta\gamma}_{S_aG_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta\gamma}_{G_{ab}S_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t')$ описують реакційно-дифузійні процеси "(спінова) густина" – "(спіновий) структурний фактор" з врахуванням магнітної взаємодії і являються кореляційними функціями третього порядку за динамічними змінними.

Ядра переносу $\varphi_{g_{ab}g_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta}_{g_{ab}G_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta}_{G_{ab}g_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')$, $\varphi^{\alpha\beta\gamma\delta}_{G_{ab}G_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t')$ описують як дифузійні, так і взаємодифузійні процеси типу "(спіновий) структурний фактор" – "(спіновий) структурний фактор" і являються кореляційними функціями четвертого порядку.

2.3. Підсумки

У даному розділі на основі статистичного підходу були знайдені рівняння (23) – (26), що описують еволюцію системи магнітних частинок біля магнітоактивної поверхні металу, на якій вони адсорбуються. Дана еволюція визначається коефіцієнтами переносу системи та виглядом так званого квазірівноважного статистичного оператора, який дав змогу означити та ввести у розгляд спряжені термодинамічні параметри.

Одержані тут коефіцієнти переносу та ядра переносу, деталізований вигляд яких задається формулами (21), описують дисипативні кореляції в системі магнітоактивних атомів, які знаходяться у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу. Вони мають складну структуру та описують немарківські, нелінійні дифузійні, реакційно-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, входять у гамільтоніан системи. Одержані рівняння переносу (23)–(26) можуть описувати дифузійні, магнітострикційні і спіндифузійні процеси також у присутності зовнішніх магнітних полів. Крім цього вони можуть бути поширені на випадок молекулярних магнітних кластерів чи магнітних наночастинок. Представлена реакційно-дифузійна модель може бути узагальнена з врахуванням адсорбат-електрон-фононної взаємодії в рамках ефективної моделі Хаббарда [17].

3. Лінеаризовані рівняння реакційно-дифузійних процесів для магнітоактивних атомів

Рівняння переносу (23)–(26), як і вирази для коефіцієнтів переносу (21), (22), можуть використовуватися для опису як сильно, так і слабо нерівноважних процесів, що відбуваються у системі. За своєю структурою ці рівняння сильно нелінійні і процедура пошуку їх розв'язку передбачає визначення залежних від часу локальних термодинамічних параметрів (векторні величини $F_X(...)$ (18)) з умов самоузгодження (6). Для процесів, коли відхилення від рівноваги є незначними, рівняння переносу можна лінеаризувати, і, таким чином, спростити. Такий підхід дозволяє провести дослідження спектру колективних збуджень, проаналізувати вирази для часових кореляційних функцій та узагальнених коефіцієнтів переносу суміші магнітних та немагнітних частинок, а також знайти зв'язок рівноважних параметрів, які фігурують у рівняннях з термодинамічними функціями системи. Це й буде предметом подальшого розгляду.

3.1. Слабонерівноважне наближення

У випадку вивчення слабо нерівноважних процесів, коли локальні термодинамічні параметри (18) системи мало відрізняються від своїх рівноважних значень, тобто величини

$$\begin{aligned}\delta F_\nu(\vec{r},t) &= \left\{\beta\,\delta\mu_a(\vec{r},t),\ \beta\,\delta\vec{b}_a(\vec{r},t)\right\},\\ \delta F_\eta(\vec{r},\vec{r}',t) &= \left\{\beta\,\delta\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t),\ \beta\,\delta\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t)\right\}\end{aligned} \tag{27}$$

є малими, можемо розкласти статистичні оператори (5) та (8) за останніми. При цьому для квазірівноважного оператора в лінійному наближенні отримаємо:

$$\rho_q(t) = \left[1 + \int d\vec{r}\,\delta F_\nu(\vec{r},t)\cdot\widetilde{\hat\nu(\vec{r})} + \int d\vec{r}\int d\vec{r}'\,\delta F_\eta(\vec{r},\vec{r}',t)\cdot\widetilde{\hat\eta(\vec{r},\vec{r}')}\right]\rho_0, \tag{28}$$

де

$$\widetilde{\hat{X}(...)} = \int\limits_0^1 d\tau\,\rho_0^\tau \hat{X}(...)\rho_0^{-\tau},$$

ρ_0– рівноважний статистичний оператор, структура якого зумовлюється наявністю поверхні і буде обговорюватись далі.

В розгорнутому вигляді для $\rho_q(t)$ отримаємо:

$$\rho_q(t) = \left[1 + \sum_a\int d\vec{r}\left(\delta\mu_a(\vec{r},t)\,\hat{n}_a(\vec{r}) + \delta\vec{b}_a(\vec{r},t)\cdot\widetilde{\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})}\right)\right.$$
$$\left. + \sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\left(\mu_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t)\cdot\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') + \delta\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{r},\vec{r}',t)\cdot\widetilde{\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')}\right)\right]\rho_0$$

Для малих відхилень середніх значень динамічних змінних $\delta\hat\nu(\vec{r},t) = \langle\hat\nu(\vec{r})\rangle^t - \langle\hat\nu(\vec{r})\rangle_0$ та $\delta\hat\eta(\vec{r},\vec{r}',t) = \langle\hat\eta(\vec{r},\vec{r}')\rangle^t - \langle\hat\eta(\vec{r},\vec{r}')\rangle_0$ від рівноважних значень $\langle\hat\nu(\vec{r})\rangle_0$ та $\langle\hat\eta(\vec{r},\vec{r}')\rangle_0$, де $\langle\hat{X}\rangle_0 \equiv \int d\Gamma\,\hat{X}\rho_0$, умови самоузгодження (6) дають:

$$\begin{gathered}
\delta\hat\nu_j(\vec{r},t) = \int d\vec{r}'\,\delta F_\nu(\vec{r}',t)\cdot(\hat\nu_j(\vec{r}),\hat\nu(\vec{r}')) \\
+ \int d\vec{r}'\int d\vec{r}''\,\delta F_\eta(\vec{r}',\vec{r}'',t)\cdot(\hat\nu_j(\vec{r}),\hat\eta(\vec{r}',\vec{r}'')), \\
\delta\hat\eta_j(\vec{r},\vec{r}',t) = \int d\vec{r}''\,\delta F_\nu(\vec{r}'',t)\cdot(\hat\eta_j(\vec{r},\vec{r}'),\hat\nu(\vec{r}'')) \\
+ \int d\vec{r}''\int d\vec{r}'''\,\delta F_\eta(\vec{r}'',\vec{r}''',t)\cdot(\hat\eta_j(\vec{r},\vec{r}'),\hat\eta(\vec{r}'',\vec{r}''')),
\end{gathered} \tag{29}$$

тут

$$\left(\hat{X}_j(...),\hat{X}_l(...)\right) = \left\langle \hat{X}_j(...)\widetilde{\hat{X}_l(...)}\right\rangle_0$$

–рівноважна кореляційна функція. Для того, щоб з рівнянь (29) виразити величини $\delta\hat{X}(...)$, перейдемо до нового набору змінних

$$\begin{aligned}
\bar\nu(\vec{r}) &= \left\{\hat{n}_a(\vec{r}),\hat{\vec{\sigma}}_a(\vec{r})\right\}, \\
\bar\eta(\vec{r},\vec{r}') &= \left\{\hat{q}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'),\hat{\overleftrightarrow{Q}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\right\},
\end{aligned} \tag{30}$$

які є ортогональними:

$$\begin{aligned}
\hat{q}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') &= (1-P_n)\,\hat{g}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'), \\
\hat{\vec{\sigma}}_a(\vec{r}) &= (1-P_q)\,(1-P_n)\,\hat{\vec{S}}_a(\vec{r}), \\
\hat{\overleftrightarrow{Q}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}') &= (1-P_\sigma)\,(1-P_q)\,(1-P_n)\,\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'),
\end{aligned} \tag{31}$$

де P_n, P_q, P_σ – проекційні оператори Морі, що діють на змінні $\hat{X}$ наступним чином:

$$\begin{gathered}
P_n\cdot\hat{X} = \sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\left(\hat{X},\hat{n}_a(\vec{r})\right)(\hat{n}_a(\vec{r}),\hat{n}_b(\vec{r}'))^{-1}\cdot\hat{n}_b(\vec{r}'), \\
P_q\cdot\hat{X} = \sum_{ab}\sum_{cd}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\int d\vec{r}''\int d\vec{r}'''\left(\hat{X},\hat{q}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\right)\times \\
\times(\hat{q}_{ab}(\vec{r},\vec{r}'),\hat{q}_{cd}(\vec{r}'',\vec{r}'''))^{-1}\cdot\hat{q}_{cd}(\vec{r}'',\vec{r}'''), \\
P_\sigma\cdot\hat{X} = \sum_{\alpha\beta}\sum_{ab}\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\left(\hat{X},\hat\sigma_a^\alpha(\vec{r})\right)\left(\hat\sigma_a^\alpha(\vec{r}),\hat\sigma_b^\beta(\vec{r}')\right)^{-1}\cdot\hat\sigma_b^\beta(\vec{r}').
\end{gathered} \tag{32}$$

Тут $\left(\hat{X},\hat{Y}\right)_0^{-1}$ позначають матриці обернених рівноважних кореляційних функцій таких, що:

$$\begin{aligned}
&\sum_b\int d\vec{r}'\,(\hat{n}_a(\vec{r}),\hat{n}_b(\vec{r}'))^{-1}\cdot(\hat{n}_b(\vec{r}'),\hat{n}_c(\vec{r}'')) = \delta_{ac}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}''), \\
&\sum_\beta\sum_b\int d\vec{r}'\left(\hat\sigma_a^\alpha(\vec{r}),\hat\sigma_b^\beta(\vec{r}')\right)^{-1}\cdot\left(\hat\sigma_b^\beta(\vec{r}'),\hat\sigma_c^\gamma(\vec{r}'')\right) = \delta_{ac}\,\delta_{\alpha\gamma}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}''), \\
&\sum_{cd}\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\,(\hat{q}_{ab}(\vec{r}_1,\vec{r}_2),\hat{q}_{cd}(\vec{r}_3,\vec{r}_4))^{-1}\,(\hat{q}_{cd}(\vec{r}_3,\vec{r}_4),\hat{q}_{ef}(\vec{r}_5,\vec{r}_6)) = \\
&= \delta_{ae}\,\delta_{bf}\,\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_5)\,\delta(\vec{r}_2-\vec{r}_6),
\end{aligned}$$

де δ_{jl} – символ Кронекера, $\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ – тривимірна дельта-функція.

Введені таким чином змінні буду ортогональними в тому сенсі, що матриця статичних кореляційних функцій, побудована на нових змінних (30), буде мати квазідіагональну структуру

$$\Phi = \begin{pmatrix} [\Phi_n] & 0 & 0 & 0 \\ 0 & [\Phi_\sigma] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & [\Phi_q] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & [\Phi_Q] \end{pmatrix}, \tag{33}$$

де $[\Phi_X]$ – квадратні матриці, елементами яких є статичні кореляційні функції. $[\Phi_n]$, $[\Phi_\sigma]$ – матриці порядку $\bar{n}\times\bar{n}$ ($\bar{n}$-кількість сортів магнітоактивних частинок в системі), $[\Phi_q]$, $[\Phi_Q]$ – матриці порядку $\bar{n}^2\times\bar{n}^2$:

$$
\begin{aligned}
&\Phi_{n|a,b}(\vec{r},\vec{r}\,') = \left(\hat{n}_a(\vec{r}), \hat{n}_b(\vec{r}\,')\right), \\
&\Phi^{\alpha,\beta}_{\sigma|a,b}(\vec{r},\vec{r}\,') = \left(\hat{n}_a(\vec{r}), \hat{n}_b(\vec{r}\,')\right), \\
&\Phi_{q|ab,cd}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') = \left(\hat{q}_{ab}(\vec{r},\vec{r}\,')\hat{q}_{cd}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''')\right), \\
&\Phi^{\alpha\beta,\gamma\delta}_{Q|ab,cd}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') = \left(Q^{\alpha\beta}_{ab}(\vec{r},\vec{r}\,'), Q^{\gamma\delta}_{cd}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''')\right).
\end{aligned} \tag{34}
$$

Зауважимо, що ортогоналізацію можна провести і по-іншому, наприклад, спочатку ортогоналізувати $\hat{\nu}(\vec{r})$, тоді $\hat{\eta}(\vec{r},\vec{r}\,')$. Для введених саме таким чином змінних (30) буде збережена структура потоків (11) – (14) і, відповідно, узагальнених коефіцієнтів переносу та рівнянь узагальненої гідродинаміки (23)–(26).

3.2. Лінійні рівняння переносу

Розв'язок рівнянь (29) тепер можна записати у вигляді:

$$
\begin{aligned}
\delta\bar{F}_{\nu_j}(\vec{r},t) &= \int d\vec{r}\,' \cdot \Phi^{-1}_{\nu_j}(\vec{r},\vec{r}\,') \cdot \delta\bar{\nu}_j(\vec{r}\,',t), \\
\delta\bar{F}_{\eta_j}(\vec{r},\vec{r}\,',t) &= \int d\vec{r}\,'' \int d\vec{r}\,''' \, \Phi^{-1}_{\eta_j}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') \cdot \delta\bar{\eta}_j(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''',t),
\end{aligned}
$$

де $\bar{F}_X(...,t)$ – нові термодинамічні параметри, спряжені до $\bar{X}(...)$. Квазірівноважний статистичний оператор набуде вигляду

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho}_q = \Big[&1 + \int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \, \widetilde{\nu(\vec{r})} \cdot \Phi^{-1}_{\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{r}\,') \cdot \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,',t) + \\
&\int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \int d\vec{r}\,'' \int d\vec{r}\,''' \, \eta\widetilde{(\vec{r},\vec{r}\,')} \cdot \Phi^{-1}_{\bar{\eta}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') \cdot \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''',t)\Big] \, \hat{\rho}_0.
\end{aligned} \tag{35}
$$

Нерівноважний статистичний оператор у лінійному наближенні буде мати вигляд

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_q - \Bigg[&\int_{-\infty}^{t} dt' \, e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{T}(t,t') \times \\
&\Big\{\int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \, \widetilde{I_{\bar{\nu}}(\vec{r})} \cdot \Phi^{-1}_{\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{r}\,') \cdot \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,',t') + \\
&\int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \int d\vec{r}\,'' \int d\vec{r}\,''' I_{\bar{\eta}}\widetilde{(\vec{r},\vec{r}\,')} \cdot \Phi^{-1}_{\bar{\eta}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') \cdot \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''',t')\Big\}\Bigg] \, \hat{\rho}_0.
\end{aligned} \tag{36}
$$

За допомогою цього оператора отримаємо лінійні рівняння гідродинаміки:

$$
\begin{aligned}
\tfrac{d}{dt}\delta\bar{\nu}'(\vec{r},t) &= \int d\vec{r}\,' \, i\Omega_{\bar{\nu}'\bar{\nu}}(\vec{r};\vec{r}\,') \, \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,',t) + \\
&+ \int d\vec{r}\,' \int d\vec{r}\,'' \, i\Omega_{\bar{\nu}'\bar{\eta}}(\vec{r};\vec{r}\,',\vec{r}\,'') \, \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,',\vec{r}\,'',t) + \\
&- \int_{-\infty}^{t} dt' \, \Big[\int d\vec{r}\,' \, \varphi_{\bar{\nu}'\bar{\nu}}(\vec{r};\vec{r}\,';t,t') \, \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,',t') + \\
&+ \int d\vec{r}\,' \int d\vec{r}\,'' \, \varphi_{\bar{\nu}'\bar{\eta}}(\vec{r};\vec{r}\,',\vec{r}\,'';t,t') \, \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,',\vec{r}\,'',t')\Big],
\end{aligned} \tag{37}
$$

$$
\begin{aligned}
\tfrac{d}{dt}\delta\bar{\eta}'(\vec{r},\vec{r}\,',t) &= \int d\vec{r}\,'' \, i\Omega_{\bar{\eta}'\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'') \, \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,',t) + \\
&+ \int d\vec{r}\,'' \int d\vec{r}\,''' \, i\Omega_{\bar{\eta}'\bar{\eta}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''') \, \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''',t) + \\
&- \int_{-\infty}^{t} dt' \, \Big[\int d\vec{r}\,'' \, \varphi_{\bar{\eta}'\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'';t,t') \, \delta\bar{\nu}(\vec{r}\,'',t') + \\
&+ \int d\vec{r}\,' \int d\vec{r}\,'' \, \varphi_{\bar{\eta}'\bar{\eta}}(\vec{r},\vec{r}\,';\vec{r}\,'',\vec{r}\,''';t,t') \, \delta\bar{\eta}(\vec{r}\,'',\vec{r}\,''',t')\Big],
\end{aligned} \tag{38}
$$

де $i\Omega_{\hat{X}\hat{Y}}(...)$ – частотні матриці системи, що мають наступний вигляд:

$$
\begin{aligned}
&i\Omega_{\nu_a\nu_b}(\vec{r};\vec{r}\,') = \int d\vec{r}_1 \sum_{c} \left(\dot{\bar{\nu}}_a(\vec{r}), \bar{\nu}_c(d\vec{r}_1)\right) \, \Phi^{-1}_{\bar{\nu}|c,b}(d\vec{r}_1,\vec{r}\,'), \\
&i\Omega_{\nu_a\eta_{bc}}(\vec{r};\vec{r}\,',r'') = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \sum_{f,g} \left(\dot{\bar{\nu}}_a(\vec{r}), \bar{\eta}_{fg}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right) \times \\
&\quad \times \Phi^{-1}_{\bar{\eta}|fg,bc}(\vec{r}_1,\vec{r}_2;\vec{r}\,',\vec{r}\,''), \\
&i\Omega_{\eta_{ab}\nu_c}(\vec{r},\vec{r}\,';r'') = \int d\vec{r}_1 \sum_{f} \left(\dot{\bar{\eta}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}\,'), \bar{\nu}_f(\vec{r}_1)\right) \, \Phi^{-1}_{\bar{\nu}|f,c}(\vec{r}_1;\vec{r}\,''), \\
&i\Omega_{\eta_{ab}\eta_{cd}}(\vec{r},\vec{r}\,';r'',\vec{r}\,''') = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \sum_{f,g} \left(\dot{\bar{\eta}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}\,'), \bar{\eta}_{fg}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right) \times \\
&\quad \times \Phi^{-1}_{\bar{\eta}|fg,cd}(\vec{r}_1,\vec{r}_2;\vec{r}\,',\vec{r}\,''),
\end{aligned} \tag{39}
$$

і утворюють блочну частотну матрицю системи:

$$
i\widehat{\Omega} = \begin{pmatrix} [i\Omega_{\nu\nu}] \, [i\Omega_{\nu\eta}] \\ [i\Omega_{\eta\nu}] \, [i\Omega_{\eta\eta}] \end{pmatrix}. \tag{40}
$$

Блочна матриця функцій пам'яті системи має наступний вигляд:

$$
\widehat{\phi} = \begin{pmatrix} [\phi_{\nu\nu}] \, [\phi_{\nu\eta}] \\ [\phi_{\eta\nu}] \, [\phi_{\eta\eta}] \end{pmatrix}, \tag{41}
$$

де усі елементи, що входять в блоки, мають вигляд:

$$
\begin{aligned}
\varphi_{\nu_a\nu_b}(\vec{r};\vec{r}';t,t') &= \int d\vec{r}_1 \sum_c \left(I_{\bar\nu_a}(\vec{r}), T(t,t') I_{\bar\nu_c}(\vec{r}_1)\right)\, \Phi^{-1}_{\bar\nu|c,b}(\vec{r}_1;\vec{r}'),\\
\varphi_{\nu_a\eta_{bc}}(\vec{r};\vec{r}',\vec{r}'';t,t') &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \sum_{f,g} \Big(I_{\bar\nu_a}(\vec{r}), T(t,t') I_{\bar\eta_{fg}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Big) \times\\
&\times \Phi^{-1}_{\bar\eta|fg,bc}(\vec{r}_1,\vec{r}_2;\vec{r}',\vec{r}''),\\
\varphi_{\eta_{ab}\nu_c}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'';t,t') &= \int d\vec{r}_1 \sum_f \Big(I_{\bar\eta_{ab}}(\vec{r},\vec{r}'), T(t,t') I_{\bar\nu_f}(\vec{r}_1)\Big)\, \Phi^{-1}_{\bar\nu|f,c}(\vec{r}_1;\vec{r}''),\\
\varphi_{\eta_{ab}\eta_{cd}}(\vec{r},\vec{r}';\vec{r}'',\vec{r}''';t,t') &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \sum_{f,g} \Big(I_{\bar\eta_{ab}}(\vec{r},\vec{r}'), T(t,t') I_{\bar\eta_{fg}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Big) \times\\
&\times \Phi^{-1}_{\bar\eta|fg,cd}(\vec{r}_1,\vec{r}_2;\vec{r}'',\vec{r}'''),
\end{aligned}
\tag{42}
$$

тут $I_{\bar X}(...)$ – узагальнений потік змінної $\hat X(...)$ з урахуванням проектування. Структура потоків нових змінних (30) буде збігатись зі старими змінними, завдяки вибору проекційних операторів (32).

3.3. Рівноважні середні та кореляційні функції

Розглянемо рівноважні кореляційні функції з урахуванням поверхні. Будемо вважати, що металічна поверхня є безконечною площиною, що співпадає з площиною XOY, магнітоактивні частинки заповнюють півпростір $V_+ :\ z > 0$, як на рис. 1.

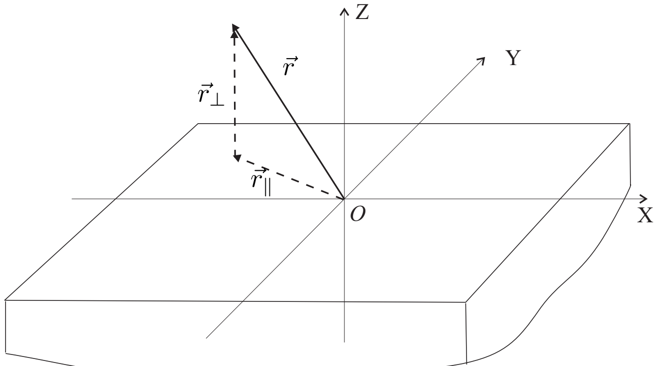

Рис. 1. Поверхня металу

При цьому для будь-який радіус-вектор зручно подавати вигляді суми тангенціальної та нормальної складових,

$$
\vec{r} = \vec{r}_\parallel + \vec{r}_\perp, \quad \vec{r}_\parallel = x\cdot\vec{\imath} + y\cdot\vec{\jmath}, \quad \vec{r}_\perp = z\cdot\vec{k}.
$$

Враховуючи таку геометрію системи, у інтегралах за просторовими координатами, насправді $d\vec{r} = dx\,dy\,dz\,\theta(z)$, де $\theta(z)$ – тета-функція.

Наявність поверхні порушує однорідність та ізотропність системи у рівновазі. При цьому рівноважні середні значення є функціями лише від $\vec{r}_\perp$, $\langle\hat\nu(\vec{r})\rangle_0 = \nu(z)$, на відміну від однорідного випадку (відсутність поверхні), коли середні є константами. Кореляційні функції, що є функціями двох аргументів $\vec{r}$ та $\vec{r}'$ у випадку відсутності поверхні при рівновазі залежать від модуля їх різниці, $\Phi(\vec{r},\vec{r}') = \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|)$, у випадку наявності поверхні $\Phi(\vec{r},\vec{r}') = \Phi(|\vec{r}_\parallel - \vec{r}'_\parallel|, z, z')$, оскільки для векторів у площині XOY зберігається властивість однорідності (інваріантність відносно зсувів) та ізотропність (інваріантність відносно поворотів). Для кореляційних функцій вищих порядків властивість однорідності та ізотропності буде зберігатись лише для тангенціальних складових, тобто, кореляційну функцію 3-го порядку ми можемо представити, скажімо, як $\Phi(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'') = \Phi(|\vec{r}'_\parallel - \vec{r}_\parallel|, |\vec{r}''_\parallel - \vec{r}_\parallel|, z, z', z'')$.

Врахувавши ці зауваження, знайдемо вираз для рівноважного статистичного оператора $\hat\rho_0$

$$
\begin{aligned}
\hat\rho_0 = \exp\Bigg\{-\Omega - \beta\Bigg[H &- \sum_a \int d\vec{r}\, \Big(\hat n_a(\vec{r})\mu_a(z) + \vec{b}_a(z)\cdot\hat{\vec{S}}_a(\vec{r})\Big) -\\
&- \sum_{ab} \int d\vec{r} \int d\vec{r}'\, \mu_{ab}(|\vec{r}_\parallel - \vec{r}'_\parallel|, z, z')\hat g_{ab}(\vec{r},\vec{r}') -\\
&- \sum_{ab} \int d\vec{r} \int d\vec{r}'\, \vec{\chi}_{ab}(|\vec{r}_\parallel - \vec{r}'_\parallel|, z, z')\cdot \hat{\vec{G}}_{ab}(\vec{r},\vec{r}')\Bigg]\Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{43}
$$

Здійснимо перетворення Фур'є лише по тангенціальній складовій, $\vec{r}_\parallel$,

$$
F(\vec{k}, z) = \frac{1}{2\pi}\int d\vec{r}_\parallel\, F(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_\parallel} \tag{44}
$$

для динамічних змінних, спряжених їм термодинамічних параметрів та рівноважних кореляційних функцій. Легко переконатись, що Фур'є-перетворення для середніх буде мати вигляд

$$
\nu(\vec{r}) = \langle\hat\nu(\vec{r})\rangle = \nu(z) \to 2\pi\,\nu(z)\cdot\delta(\vec{k}) = \nu(k,z)\cdot\delta(\vec{k}),
$$

де ми ввели позначення $\nu(k,z) = 2\pi\,\nu(z)$. Ввівши аналогічні позначення для рівноважних кореляційних функцій 2-го та вищих порядків, отримаємо:

$$
\begin{aligned}
&\nu(\vec{r}) \to \nu(k,z)\cdot\delta(\vec{k}),\\
&F(\vec{r},\vec{r}') \to F(\vec{k},\vec{k}';z,z')\cdot\delta(\vec{k}+\vec{k}'),\\
&F(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'') \to F(\vec{k},\vec{k}',\vec{k}'';z,z',z'')\cdot\delta(\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}''),\\
&F(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'',\vec{r}''') \to F(\vec{k},\vec{k}',\vec{k}''';z,z',z'',z''')\cdot\delta(\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}''+\vec{k}''').
\end{aligned}
\tag{45}
$$

Співвідношення такого типу будуть виконуватись для рівноважних кореляційних функцій $\Phi_X(...)$, елементів частотної матриці (39) та матриці функцій пам'яті (42).

Врахувавши (45), Фур'є-перетворення, наприклад згортки $\int d\vec{r}''\int d\vec{r}'''\, F(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'',\vec{r}''')\cdot f(\vec{r}'',\vec{r}''')$ буде мати вигляд (залежність від z опущена):

$$
\int dz''\int dz'''\int d\vec{k}''\, F\left(\vec{k},\vec{k}',\vec{k}'',-(\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'')\right)\cdot f(-\vec{k}'',\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'').
$$

З урахуванням цих виразів, рівноважний статистичний оператор (43) тепер можна записати у вигляді:

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho}_0 = \exp\Bigg\{-\Omega-\beta\Bigg[H-\sum_a\int dz\left(\mu_a(z)\hat{n}_a(0,z)+\vec{b}_a(z)\cdot\hat{\vec{S}}_a(0,z)\right)-\\
-\sum_{ab}\int d\vec{k}\int dz\int dz'\mu_{ab}(\vec{k};z,z')\hat{g}_{ab}(-\vec{k},\vec{k};z,z')-\\
-\sum_{ab}\int d\vec{k}\int dz\int dz'\overleftrightarrow{\chi}_{ab}(\vec{k};z,z')\cdot\hat{\overleftrightarrow{G}}_{ab}(-\vec{k},\vec{k};z,z')\Bigg]\Bigg\},
\end{aligned}
\tag{46}
$$

де $\hat{n}_a(0,z)=\hat{n}_a(\vec{k},z)|_{\vec{k}=0}$, $\hat{\vec{S}}_a(0,z)=\hat{\vec{S}}_a(\vec{k},z)|_{\vec{k}=0}$, а величини $\hat{\nu}(\vec{k},z)$ та $\hat{\eta}(\vec{k},\vec{k}';z,z')$ – це фур'є-компоненти параметрів скороченого опису $\hat{\nu}(\vec{r})$ та $\hat{\eta}(\vec{r},\vec{r}')$.

За допомогою виразу (46) можна тепер встановити зв'язок між рівноважними кореляційними функціями та термодинамічними параметрами системи. Знайдемо варіаційну похідну від рівноважного середнього значення, наприклад, густини числа частинок сорту a, по хімпотенціалу сорту b:

$$
\frac{\delta n_a(z)}{\delta\mu_b(z')}=\frac{\delta\langle\hat{n}_a(\vec{k}=\vec{0},z)\rangle_0}{\delta\mu_b(z')}=\beta\left(\hat{n}_a(\vec{0},z),\hat{n}_b(\vec{0},z')\right).
$$

Таким чином, ми встановили зв'язок між варіаційними похідними та рівноважними кореляційними функціями

$$
\begin{aligned}
&\Phi_{n|a,b}(\vec{0};z,z')=\left(\hat{n}_a(\vec{0},z),\hat{n}_b(\vec{0},z')\right)=\tfrac{1}{\beta}\left(\tfrac{\delta n_a(z)}{\delta\mu_b(z')}\right)_{b,\mu_{xx},\chi},\\
&\Phi^{\alpha\beta}_{\sigma|a,b}(\vec{0};z,z')=\left(\hat{\sigma}^{\alpha}_a(\vec{0},z),\widetilde{\hat{\sigma}^{\beta}_b(\vec{0},z')}\right)=\tfrac{1}{\beta}\left(\tfrac{\delta\hat{\sigma}^{\alpha}_a(z)}{\delta b^{\beta}_b(z')}\right)_{n,q,\chi},\\
&\Phi_{q|ab,cd}(\vec{k},-k;z,z'|\vec{k}',-\vec{k}';z''-z''')=\tfrac{1}{\beta}\left(\tfrac{\delta g_{ab}(\vec{k};z,z')}{\delta\mu_{cd}(\vec{k}';z'',z''')}\right)_{n,b,\chi},\\
&\Phi^{\alpha\beta,\gamma\delta}_{Q|ab,cd}(\vec{k},-k;z,z'|\vec{k}',-\vec{k}';z''-z''')=\tfrac{1}{\beta}\left(\tfrac{\delta Q^{\alpha\beta}_{ab}(\vec{k};z,z')}{\delta\chi^{\gamma\delta}_{cd}(\vec{k}';z'',z''')}\right)_{n,\sigma,q}.
\end{aligned}
\tag{47}
$$

Легко побачити, що варіаційні похідні у правих частинах рівностей (47) є нелокальними термодинамічними параметрами системи, причому у рівностях вказано, в яких ансамблях вони розглядаються, адже, справді, наприклад, $\frac{\delta\hat{\sigma}^{\alpha}_a(z)}{\delta b^{\beta}_b(z')}$ є нелокальною магнітною сприйнятливістю.

Якщо припустити, що Гамільтоніан системи явно не залежить від часу (стаціонарне зовнішнє магнітне поле), то функції пам'яті системи набудуть часової однорідності:

$$
\varphi_{XY}(...;t,t')=\varphi_{XY}(...;t-t').
\tag{48}
$$

Здійснимо тепер Фур'є-перетворення відносно часової змінної $t\to\omega$. Для фур'є-компонент динамічних змінних $\delta\hat{\nu}(\vec{k},z,\omega)$ та $\delta\hat{\eta}(\vec{k},\vec{k}';z,z';\omega)$ з урахуванням рівностей (45) та (48) лінійні рівняння гідродинаміки набудуть наступного вигляду:

$$
\begin{aligned}
&i\omega\cdot\delta\bar{\nu}'(\vec{k};z;\omega)=\int dz'\, i\Omega_{\bar{\nu}'\bar{\nu}}(\vec{k};-\vec{k}|z;z')\,\delta\bar{\nu}(\vec{k};z';\omega)+\\
&+\int dz'\int dz''\int dk'\, i\Omega_{\bar{\nu}'\bar{\eta}}\left(\vec{k};\vec{k}',-(\vec{k}+\vec{k}')|z;z',z''\right)\,\delta\bar{\eta}(-\vec{k}',\vec{k}+\vec{k}';z',z'';\omega)-\\
&-\int dz'\,\varphi_{\bar{\nu}'\bar{\nu}}(\vec{k};-\vec{k}|z;z'|\zeta)\,\delta\bar{\nu}(\vec{k};z';\omega)-\\
&-\int dz'\int dz''\int dk'\,\varphi_{\bar{\nu}'\bar{\eta}}\left(\vec{k};\vec{k}',-(\vec{k}+\vec{k}')|z;z',z''|\zeta\right)\,\delta\bar{\eta}(-\vec{k}',\vec{k}+\vec{k}';z',z'';\omega),
\end{aligned}
\tag{49}
$$

$$
\begin{aligned}
&i\omega\cdot\delta\bar{\eta}'(\vec{k},\vec{k}';z,z';\omega)=\\
&\int dz'\, i\Omega_{\bar{\eta}'\bar{\nu}}\left(\vec{k},\vec{k}';-(\vec{k}+\vec{k}')|z,z';z''\right)\,\delta\bar{\nu}(\vec{k}+\vec{k}';z';\omega)+\\
&+\int dz''\int dz'''\int dk'\, i\Omega_{\bar{\eta}'\bar{\eta}}\left(\vec{k},\vec{k}';\vec{k}'',-(\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'')|z,z';z'',z'''\right)\times\\
&\qquad\times\delta\bar{\eta}(-\vec{k}'',\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'';z'',z''';\omega)-\\
&-\int dz'\,\varphi_{\bar{\eta}'\bar{\nu}}\left(\vec{k},\vec{k}';-(\vec{k}+\vec{k}')|z,z';z''|\zeta\right)\,\delta\bar{\nu}(\vec{k}+\vec{k}';z';\omega)-\\
&-\int dz''\int dz'''\int dk'\,\varphi_{\bar{\eta}'\bar{\eta}}\left(\vec{k},\vec{k}';\vec{k}'',-(\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'')|z,z';z'',z'''|\zeta\right)\times\\
&\qquad\times\delta\bar{\eta}(-\vec{k}'',\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}'';z'',z''';\omega),
\end{aligned}
\tag{50}
$$

де $\zeta=i\omega+\varepsilon$.

Можна показати, що рівняння для Лаплас-зображень часових кореляційних функцій системи буде мати вигляд, схожий до (49), (50):

$$
\begin{aligned}
& i\omega \cdot \Phi_{\bar\nu' \bar X}(\vec k; z|...|\omega) - \Phi_{\bar\nu' \bar X}(\vec k; z|...|t=0) = \\
& = \int dz'\, i\Omega_{\bar\nu'\bar\nu}(\vec k; -\vec k|z;z')\, \Phi_{\bar\nu \bar X}(\vec k; z'|...|\omega) + \\
& + \int dz' \int dz'' \int dk'\, i\Omega_{\bar\nu'\bar\eta}\left(\vec k; \vec k', -(\vec k+\vec k')|z; z', z''\right) \times \\
& \quad \times \Phi_{\bar\eta \bar X}(-\vec k', \vec k+\vec k'; z', z''|...|\omega) - \\
& - \int dz'\, \varphi_{\bar\nu'\bar\nu}(\vec k; -\vec k|z;z'|\zeta)\, \Phi_{\bar\nu \bar X}(\vec k; z'|...|\omega) - \\
& - \int dz' \int dz'' \int dk'\, \varphi_{\bar\nu'\bar\eta}\left(\vec k; \vec k', -(\vec k+\vec k')|z; z', z''|\zeta\right) \times \\
& \quad \times \Phi_{\bar\eta \bar X}(-\vec k', \vec k+\vec k'; z', z''|...|\omega),
\end{aligned}
\tag{51}
$$

$$
\begin{aligned}
& i\omega \cdot \Phi_{\bar\eta' \hat X}(\vec k, \vec k'; z, z'|...|\omega) - \Phi_{\bar\eta' \hat X}(\vec k, \vec k'; z, z'|...|t=0) = \\
& = \int dz'\, i\Omega_{\bar\eta'\bar\nu}\left(\vec k, \vec k'; -(\vec k+\vec k')|z, z'; z''\right)\, \Phi_{\bar\nu \hat X}(\vec k+\vec k'; z'|...|\omega) + \\
& + \int dz'' \int dz''' \int dk'\, i\Omega_{\bar\eta'\bar\eta}\left(\vec k, \vec k'; \vec k'', -(\vec k+\vec k'+\vec k'')|z, z'; z'', z'''\right) \times \\
& \qquad \times \Phi_{\bar\eta \hat X}(-\vec k'', \vec k+\vec k'+\vec k''; z'', z'''|...|\omega) - \\
& - \int dz'\, \varphi_{\bar\eta'\bar\nu}\left(\vec k, \vec k'; -(\vec k+\vec k')|z, z'; z''|\zeta\right)\, \Phi_{\bar\nu \hat X}(\vec k+\vec k'; z'|...|\omega) - \\
& - \int dz'' \int dz''' \int dk'\, \varphi_{\bar\eta'\bar\eta}\left(\vec k, \vec k'; \vec k'', -(\vec k+\vec k'+\vec k'')|z, z'; z'', z'''|\zeta\right) \times \\
& \qquad \times \Phi_{\bar\eta \hat X}(-\vec k'', \vec k+\vec k'+\vec k''; z'', z'''|...|\omega),
\end{aligned}
\tag{52}
$$

тут ... позначають набір аргументів змінної $\hat X$, тобто, коли $\hat X = \bar\nu$, то ... слід замінити на $\vec k_1; z_1$, коли $\hat X = \bar\eta$, то ... слід замінити на $\vec k_1, \vec k_2; z_1, z_2$. Функції $\Phi_{\hat Y \hat X}(...|...|t=0)$ позначають рівноважні функції, тобто

$$
\begin{aligned}
& \Phi_{\bar\nu' \bar X}(\vec k; z|...|t=0) = \Phi_{\nu|j,l}(\vec k; z|\vec k'; z) \cdot \delta_{\bar\nu, \hat X}, \\
& \Phi_{\bar\eta' \hat X}(\vec k, \vec k'; z, z'|...|t=0) = \Phi_{\eta|j,l}(\vec k, \vec k'; z, z'|\vec k'', \vec k'''; z'', z''') \cdot \delta_{\bar\eta, \hat X},
\end{aligned}
$$

оскільки матриця статичних кореляційних функції має вигляд (33).

Рівняння (49), (50) дають визначення гідродинамічного оператора системи, який формально можна записати як

$$
\widehat\Gamma(...|...|\omega) = i\widehat\Omega(...|...) - \widehat\phi(...|...|\omega), \tag{53}
$$

де $i\widehat\Omega$ та $\widehat\phi$ – частотна матриця та матриця функцій пам'яті системи (40), (41). За допомогою гідродинамічного оператора, систему (49), (50) можна представити як

$$
\left(i\omega \cdot \widehat{\mathrm E} - \widehat\Gamma\right) \cdot \begin{pmatrix} \bar\nu \\ \bar\eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{54}
$$

де $\widehat{\mathrm E}$ – одиничний оператор.

З рівняння (54) видно, що спектр узагальнених колективних мод може бути знайдений з характеристичного рівняння

$$
\det(\widehat\Gamma - \lambda \cdot \widehat{\mathrm E}) = 0. \tag{55}
$$

Тобто, подальший аналіз системи пов'язаний зі знаходженням власних значень гідродинамічного оператора $\widehat\Gamma$.

3.4. Підсумки

У даному розділі була знайдена система лінійних інтегральних рівнянь (49), (50), чи еквівалентна їй (54), що описує систему магнітоактивних частинок у слабонерівноважному стані. Причому у цій системі явно враховано геометрію, тобто наявність металічної поверхні. Дані рівняння описують еволюцію флуктуацій динамічних змінних у часі, причому цей опис включає хвильові процеси поширення звуку та намагніченості в системі, а також дифузійних, дисипативних процесів, що відповідають за релаксацію флуктуацій густини, намагніченості та складніших кореляційних збурень. Вивчення динаміки останніх особливо важливе для дослідження явищ кластерного покриття поверхні, яке спостерігається на експерименті, його еволюції у часі. Характеристики цих процесів, такі як швидкості їх поширення чи затухання, як це видно з (54), визначаються з рівняння (55).

Проаналізовано вигляд рівноважних кореляційних функцій і вплив симетрії системи на їх структуру у $\vec k$-просторі. Знайдено зв'язок рівноважних кореляційних функцій з термодинамічними функціями системи.

4. Висновки та перспективи

Було розглянуто систему магнітних частинок поблизу магнітоактивної металічної поверхні, що характеризується певним адсорбційним потенціалом. При розгляді враховувалась обмінна магнітна та магнітодипольна взаємодія, що забезпечує адекватність даної моделі для опису як кінетики хімічної реакції оксидації CO, так і інших процесів для індукованих магнітних диполів, що адсорбуються на поверхні металів.

Для такої системи вперше було отримано точну систему нелінійних нелокальних рівнянь переносу, що описують її як у випадку сильно нерівноважному, так і для малих відхилень від рівноваги.

При цьому були отримані вирази для кінетичних коефіцієнтів переносу системи, що відповідають за дифузійні процеси. Включення у розгляд кореляційних функції "густина-густина" та "спін-спін" дає можливість досліджувати динаміку процесів кластерного покриття поверхні магнітоактивними частинками, яке спостерігається на експериментах.

Для слабонерівноважного випадку було проведено лінеаризацію отриманих рівнянь переносу, знайдено гідродинамічний оператор системи, що складається з частотної матриці та матриці функцій пам'яті системи. Було проаналізовано структуру рівноважних кореляційних функцій системи, знайдено їх зв'язок з термодинамічними функціями. Знайдено рівняння для часових кореляційних функцій системи та рівняння для узагальнених колективних збуджень, які описують процеси поширення звукових, спінових хвиль у системі, а також процеси релаксації.

Дана робота може бути розглянута як базис для подальшого аналізу систем взаємодіючих магнітних частинок біля магнітоактивної поверхні. Хоча з експериментальної точки зору найбільш цікавим у приповерхневому шарі є дослідження динаміки парціальних концентраційних та спінових флуктуацій а також їх кореляцій, на чому й зосереджувалась дана робота, тим не менше можливе подальше узагальнення і включення у розгляд додаткових динамічних змінних. Це, зокрема, дасть змогу описувати також температурні та інші флуктуації, що буде предметом подальших досліджень.

Якщо обмежуватись тим набором динамічних змінних, які введені у даній роботі, то для знаходження часових кореляційних функцій з рівнянь (51), (52) та спектру колективних мод з рівняння (55), необхідно робити певні модельні спрощення. Дані спрощення та знайдені за допомогою їх колективні гідродинамічні моди можна розглядати як "нульові наближення", що є базисом до більш деталізованого розгляду. Спрощення можливі у декількох напрямках.

• Перший пов'язаний з усунення інтегралів за хвильовими векторами $\int dk' ...$ у (49), (50), що можна здійснити за допомогою розчеплення кореляційних функцій третього та четвертого порядку на кореляційні функції нижчого порядку. При цьому рівняння з інтегральних стають алгебраїчними за хвильовим вектором, хоча й має місце нелокальність.

• Для зняття інтегралів по змінних z, можливе наближення тонкого приповерхневого шару. Тобто, припустивши, що для $z > s$ (s – товщина приповерхневого шару) рівноважне середнє значення $\nu(z)$ мало відрізняється від об'ємного значення $\nu_V = const$, можна провести розбиття рівноважних середніх та кореляційних функції на поверхневу та об'ємну частини, наприклад, таким чином:

$$
\begin{aligned}
\nu(z) &\simeq \delta_S(z)\nu_S + \nu_V, \\
F(z,z') &\simeq F_{VV}(z-z') + \delta_S(z)F_{SV}(z') + \\
&\quad + \delta_S(z')F_{VS}(z) + \delta_S(z)\delta_S(z')F_{SS}, \\
&\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

де для кореляційних функцій порядку вищого, ніж 2, вирази для простоти не наводяться. Тут $\delta_S(z)$ – деяка δ-подібна функція, локалізована при $0 < z < s$, така, що $\delta_S(z) \to \delta(z)$ при $z \to 0$. У самому простому випадку можна взяти $\delta_S(z) = \delta(z)$, що призведе до розщеплення системи рівнянь на дві: для "поверхневої" та "об'ємної" складових. Адже ν_S та ν_V мають зміст рівноважної поверхневої та об'ємної густини, пов'язаної з динамічною змінною $\hat{\nu}(\vec{r})$. Аналогічно, $F_{VV}(z-z')$ – це чисто об'ємна частина рівноважної кореляційної функції $F(z,z')$; $F_{SV}(z')$ та $F_{VS}(z)$ – кореляційні функції "поверхня-об'єм" та "об'єм-поверхня"; F_{SS} – кореляційна функція " поверхня-поверхня".

• Третій тип наближення, яке можна застосувати до гідродинамічного оператора (53) – це гідродинамічне наближення, тобто аналіз границі $\omega \to 0$ та $\vec{k} \to 0$, що відповідає повільним процесам (великі часові інтервали) та малим градієнтам (крупномасштабні флуктуації). Застосування гідродинамічного наближення у сукупності з попередніми двома дасть можливість повністю здолати нелокальність оператора переносу $\widehat{\Gamma}$, таким чином перетворивши систему рівнянь (49), (50) на алгебраїчну, і, внаслідок цього знайти спектр гідродинамічних колективних мод та часові кореляційні функції системи, що й стане предметом подальшого розгляду.

Література

1. 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.
2. March N.H. Chemical Bonds Outside Metal Surfaces. Plenum Press, New York and London, 1986, 284p.
3. Теория хемосорбции . (Под ред. Дж. Смит). М.: Мир, 1983, 329.
4. 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.

5. 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.
6. 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
7. Ziff R.M., Gulari E and Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface reaction model.//Phys. Rev. Lett., 1986, vol 56, №24, p.2553-2556.
8. Zhdanov V.P. Surface restructuring kinetic oscillations and chaos in heterogeneous catalytic reactions.//Phys. Rev. E, 1999, vol.59, №6, p.6292-6305.
9. Cisternas J., Keverkidis I., Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and derivation of lumped models. // J. Chem. Phys., 2003, vol. 118, no. 7, p.3312 - 3328.
10. Костробій П.П., Алєксєєв В.І., Токарчук М.В. Математичне моделювання часового покриття адсорбованими атомами азоту N та водню H в каталітичних процесах синтезу аміаку. Львів, Препринт ICMP-03-28U, 2003, 11c.
11. Nekhamkina O., Digilov R. and Sheintuch M. Modeling of temporally complex breathing patterns during Pd-catalyzed CO oxidation.// J.Chem.Phys., 2003, vol.119, No 4, p.2322-2332.
12. Pavlenko N., Kostrobij P. P., Suchorski Yu., Imbihl R. Alkali metal effect on catalytic CO oxidation on a transition metal surface:a lattice-gas model.// Surf.Scien., 2001, vol.489, p.2936.
13. Звездин А.К., Лубашевский И.А., и др. Фазовые переходы в мегауссных магнитных полях.// Усп. физ. наук, 1998, т.168, № 10, с.1141-1146.
14. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы. // Усп. физ. наук, 1992, т.162, № 9, с.49-124.
15. D.N. Zubarev Nonequilibrium statical thermodynamics (Consultant Bureau, New-York, 1974).
16. D.N. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke Statistical mechanics of nonequilibrium Processes. Vol. 1, Basic Concepts, Kinetic Theory (Akad. Verl, Berlin, 1996).
17. 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)

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alrting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

CONTACT INFORMATION:
Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua http://www.icmp.lviv.ua