ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
"Фізико-математичні науки"
№ 540, 2005, с. 77–84

JOURNAL OF LVIV POLYTECHNIC NATIONAL UNIVERSITY
"Physical and mathematical sciences"
№ 540, 2005, p. 77–84

СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ МАГНІТОАКТИВНИХ ЧАСТИНОК, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ ПЕРЕХІДНОГО МЕТАЛУ

Ю. Рудавський[a], П. Костробій[a], М. Токарчук[a, b], О. Бацевич[a]

[a] *Національний університет "Львівська політехніка" вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна*
[b] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 79011, Україна, Львів, вул. Свенціцького 1.*

(Отримано 4 травня 2005 р.)

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

Ключові слова: дифузія, магнітоактивна частинка, магнітострикція, адсорбція

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

УДК: 530.1; 538.0;

Вступ

Дослідження рівноважних та нерівноважних властивостей системи магнітоактивних частинок, 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 адсорбцію, хемосорбцію, поверхневу дифузію молекул, атомів, іонів, які на поверхні є магнітними диполями. Подібні задачі виникають у магнітних матеріалах мезоскопічних розмірів, в яких проявляються гігантська магнітострикція, магнітокалоричний ефект, магнітоопір, макроскопічне квантове тунелювання намагніченості [7, 8]. З погляду 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 статті запропоновано статистичну модель опису дифузії магнітоактивних частинок, 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.

I. Нерівноважний статистичний оператор магнітоактивних частинок у неоднорідному магнітному полі

Розглядатимемо систему N магнітоактивних частинок зі спіном $\vec{S}_j$ що знаходяться на магнітоактивній поверхні металу у неоднорідному магнітному полі $\vec{B}(\vec{r};t)$, що створюються N_m- магнітними центрами зі спіном $\hat{\omega}_j$, розташованими на поверхні металу. Гамільтоніан такої системи подамо у такій формі:

$$\hat{H}(t) = \hat{H} - \int d\vec{r}\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\,\vec{B}(\vec{r};t), \tag{1.1}$$

де

$$\hat{H} = H_L + \hat{H}_s, \tag{1.2}$$

$$H_L = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq l} \Phi(|\vec{r}_{jl}|) + V_{ad} \tag{1.3}$$

– класична частина гамільтоніану, що описує газову "підсистему" з потенціалом адсорбції V_{ad} на поверхні металу, ∂_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 частинками. $\hat{H}_s$ – квантова частина гамільтоніану, що описує магнітну "підсистему" в неоднорідному ефективному магнітному полі $\vec{B}(\vec{r};t)$ спінової підсистеми поверхні металу має вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_s &= -\frac{1}{2}\sum_{j\neq l} J(|\vec{r}_{jl}|)\,\vec{S}_j\vec{S}_l - \sum_{j,f} J(\vec{r}_j,\vec{R}_f)\vec{S}_j\,\vec{\omega}_f \\ &= -\int d\vec{r}\int d\vec{r}'\,J(\vec{r},\vec{r}')\vec{M}(\vec{r})\vec{M}(\vec{r}') \\ &\quad -\int d\vec{r}\int d\vec{R}\,J(\vec{r},\vec{R})\vec{M}(\vec{r})\vec{\omega}(\vec{R})\end{aligned} \tag{1.4}$$

Другий доданок у правій частині (1.1) описує взаємодію магнітоактивних частинок з неоднорідним магнітним полем $\vec{B}(\vec{r};t)$, де $\hat{\vec{M}}(\vec{r})$ – оператор густини магнітного моменту дипольних частинок, адсорбованих на поверхні металу

$$\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \mu\sum_{j=1}^{N}\vec{S}_j\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \tag{1.5}$$

μ – магнітний момент окремої частинки,

$$\vec{\omega}(\vec{R}) = \mu_0\sum_{j=1}^{N_m}\hat{\omega}_j\,\delta(\vec{R}-\vec{R}_j) \tag{1.6}$$

– 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. $J(|\vec{r}_{jl}|)$ – інтеграл обмінної взаємодії між магнітоактивними частинками. $J(|\vec{r}_{jl}|)$ складається з короткосяжної обмінної магнітної взаємодії $J^{sh}(|\vec{r}_{ij}|)$ та диполь-дипольної взаємодії $J^{l}(|\vec{r}_{ij}|)$ з урахуванням ефектів відображення на поверхні металу

$$J^{l}(|\vec{r}_{ij}|) = \frac{|\vec{d}|^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r}_{ij}|^3}+\frac{1}{|\vec{r}_{ij}+2\vec{d}_{im}|^3} - \frac{3|2\vec{d}_{im}|^2}{|\vec{r}_{ij}+2\vec{d}_{im}|^5}\right), \tag{1.7}$$

де $\vec{d}$ – вектор дипольного моменту частинки; $\vec{d}_{im}$ – радіус-вектор відображення магнітодипольної частинки.

Прикладом адсорбційного потенціалу V_{ad} у правій частині формули (1.3) може слугувати потенціал Морзе вздовж нормалі до поверхні

$$V_{ad}(z) = D_e\left[1-e^{c(z-z_e)}\right]^2, \tag{1.8}$$

де z – координата у напрямку, перпендикулярному до поверхні; D_e – глибина потенціальної ями для рівноважного значення координати z_e; c – константа, пов'язана з потенціальною кривою.

У межах цієї 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 магнітоактивній поверхні металу описується нерівноважним статистичним оператором, який задовольняє таке рівняння Ліувілля:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(x^N;t) + i\hat{L}_N\,\varrho(x^N;t) = 0, \tag{1.9}$$

де $x=\{\partial,\vec{r},\vec{s}\}$, $i\hat{L}_N$ – оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану (1.1):

$$i\hat{L}_N = iL_N^L + i\hat{L}_N^s(t), \tag{1.10}$$

де

$$\begin{aligned} iL_N^L &= \sum_{j=1}^{N}\frac{\partial_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j} - \frac{1}{2}\sum_{j\neq l}^{N}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\Big(\Phi(|\vec{r}_{jl}|) \\ &\quad - J(|\vec{r}_{jl}|)\,\vec{S}_j\vec{S}_l\Big)\left(\frac{\partial}{\partial\partial_j}-\frac{\partial}{\partial\partial_l}\right) \\ &\quad -\sum_{jf}^{N}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}J(\vec{r}_j,\vec{R}_f)\vec{S}_j\,\vec{\omega}_f\left(\frac{\partial}{\partial\partial_j}\right)\end{aligned} \tag{1.11}$$

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

$$i\hat{L}_N^s = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_s(t),\hat{A}\right] = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_s(t)\hat{A}-\hat{A}\hat{H}_s(t)\right] \tag{1.12}$$

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

$$\int \mathrm{d}\Gamma_N\,\varrho(x^N;t) = 1, \tag{1.13}$$

де

$$\int \mathrm{d}\Gamma\ldots = \int\cdots\int\frac{(\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\partial)^N}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \times \mathrm{Sp}_{(S_1\ldots S_N;\omega_1\ldots\omega_{N_m})}(\ldots) \tag{1.14}$$

Для знаходження нерівноважного статистичного оператора $\varrho(x^N;t)$ з рівняння Ліувілля (1.9) необхідно сформулювати граничну умову, яка відповідає фізичному стану системи, що розглядається. У загальному відповідно до методу НСО Зубарєва [9] будемо вважати, що у початковий момент часу t_0 нерівноважний статистичний оператор $\varrho(x^N;t)$ дорівнює квазірівноважному статистичному оператору $\varrho_q(x^N;t)$, тобто,

$$\varrho(x^N;t)\big|_{t=t_0} = \varrho_q(x^N;t). \tag{1.15}$$

Тоді, використовуючи метод НСО [10], запізнюючі розв'язки рівняння Ліувілля (1.9) з граничною умовою (1.15), отримаємо ввівши нескінченно мале джерело у праву частину рівняння (1.9)

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(x^N;t) + i\hat{L}_N\varrho(x^N;t) = \varepsilon\left(\varrho(x^N;t)-\varrho_q(x^N;t)\right), \tag{1.16}$$

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

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

$$\int d\Gamma_N\, \varrho_q(x^N;t) = 1 \tag{1.17}$$

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

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j). \tag{1.18}$$

У результаті для квазірівноважного оператора $\varrho_q(x^N;t)$ отримаємо

$$\varrho_q(x^N;t) = \exp\Big\{-\Phi(t) - \beta\Big(\hat{H} - \int d\vec{r}\,\mu(\vec{r};t)\hat{n}(\vec{r}) - \int d\vec{r}\,\vec{b}(\vec{r};t)\hat{\vec{M}}(\vec{r}) - \mu_m N_m\Big)\Big\}, \tag{1.19}$$

де $\Phi(t)$ знаходиться із умови нормування (1.17) і є функціоналом Масьє-Планка:

$$\Phi(t) = \ln\int d\Gamma_N \exp\Big\{-\Phi(t) - \beta\Big(\hat{H} - \int d\vec{r}\,\mu(\vec{r};t)\,\hat{n}(\vec{r}) - \int d\vec{r}\,\vec{b}(\vec{r};t)\hat{\vec{M}}(\vec{r}) - \mu_m N_m\Big)\Big\}, \tag{1.20}$$

$\hat{H} = H_L + \hat{H}_S$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B – стала 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

$$\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t = \langle\hat{n}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}, \tag{1.21}$$

$$\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t = \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^{\,t}. \tag{1.22}$$

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

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu(\vec{r};t)} = \langle\hat{n}(\vec{r};t)\rangle^t,\quad \frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\vec{b}(\vec{r};t)} = \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t, \tag{1.23}$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t} = -\beta\,\mu(\vec{r};t),\quad \frac{\delta S(t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t} = -\beta\,\vec{b}(\vec{r};t). \tag{1.24}$$

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

Для розв'язання рівняння Ліувілля (1.16) з означеним квазірівноважним статистичним оператором (1.19), використовуючи метод НСО [9,10], зобразимо його у вигляді

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + (1-\mathcal{P}_q(t))i\hat{L}_N + \varepsilon\Big)\Delta\varrho(x^N;t) = -(1-\mathcal{P}_q(t))i\hat{L}_N\,\varrho_q(x^N;t), \tag{1.25}$$

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

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_q(t)\rho' = \Big[\varrho_q(x^N;t) &- \int d\vec{r}\frac{\delta\varrho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t \\ &- \int d\vec{r}\frac{\delta\varrho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t}\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t\Big]\int d\Gamma_N\rho' \\ &+ \int d\vec{r}\frac{\delta\varrho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t}\int d\Gamma_N\hat{n}(\vec{r})\rho' \\ &+ \int d\vec{r}\frac{\delta\varrho_q(x^N;t)}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t}\int d\Gamma_N\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rho'\end{aligned} \tag{1.26}$$

і володіє властивостями

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

Формальним розв'язком рівняння (1.25) є

$$\Delta\varrho(x^N;t) = -\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')(1-\mathcal{P}_q(t))\times i\hat{L}_N\,\varrho_q(x^N;t)\,dt', \tag{1.27}$$

звідки отримаємо вираз для нерівноважного статистичного оператора

$$\varrho(x^N;t) = \varrho_q(x^N;t) - \int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\,T(t,t')\,(1-\mathcal{P}_q(t))i\hat{L}_N\,\varrho_q(x^N;t)\,dt', \tag{1.28}$$

де

$$T(t,t') = \exp_+\Big\{\int_{t'}^{t}(1-\mathcal{P}_q(t''))\,i\hat{L}_N\,dt''\Big\} \tag{1.29}$$

– узагальнений оператор еволюції у часі з врахуванням проектування. Розкриємо дію операторів iL_N, $(1-\mathcal{P}_q(t'))$ на $\varrho_q(x^N;t)$ у правій частині (1.28), тоді вираз для $\varrho(x^N;t)$ запишеться у вигляді

$$\varrho c = \varrho_q(x^N;t) - \int d\vec{r}'\int_{\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')\widetilde{I}_n(\vec{r}';t')\beta\mu(\vec{r}';t')dt' - \int d\vec{r}'\int_{\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')\widetilde{I}_M(\vec{r}';t')\beta\vec{b}(\vec{r}';t')dt' \tag{1.30}$$

де

$$\widetilde{I}_n(\vec{r}';t') = \int_0^1 d\tau\,\varrho_q^{\tau}(t')\,I_n(\vec{r}';t')\,\varrho_q^{1-\tau}(t'),$$
$$\widetilde{I}_M(\vec{r}';t') = \int_0^1 d\tau\,\varrho_q^{\tau}(t')\,I_M(\vec{r}';t')\,\varrho_q^{1-\tau}(t')$$

та

$$I_n(\vec{r}\,';t') = \big(1-\mathcal{P}(t')\big)\, i\hat{L}_N\, \hat{n}(\vec{r}\,'),$$
$$I_M(\vec{r}\,';t') = \big(1-\mathcal{P}(t')\big)\, i\hat{L}_N\, \hat{\vec{M}}(\vec{r}\,') \tag{1.31}$$

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

$$\mathcal{P}(t)\mathcal{A}(\vec{r}) = \langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\;t} + \int d\vec{r}\,' \frac{\delta\langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\;t}}{\delta\langle\hat{n}(\vec{r}\,')\rangle^t}\Big(\hat{n}(\vec{r}\,') - \langle\hat{n}(\vec{r}\,')\rangle^t\Big)$$
$$+ \int d\vec{r}\,' \frac{\delta\langle\mathcal{A}(\vec{r})\rangle_q^{\;t}}{\delta\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}\,')\rangle^t}\Big(\hat{\vec{M}}(\vec{r}\,') - \langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}\,')\rangle^t\Big) \tag{1.32}$$

і задовольняє властивості

$$\mathcal{P}(t)\mathcal{P}(t') = \mathcal{P}(t), \quad \mathcal{P}(t)\big(1-\mathcal{P}(t)\big) = 0,$$
$$\mathcal{P}(t)\hat{n}(\vec{r}) = \hat{n}(\vec{r}), \quad \mathcal{P}(t)\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \hat{\vec{M}}(\vec{r}).$$

Ми отримали точний вираз для нерівноважного статистичного оператора, що є придатним для опису дифузійних процесів підсистеми магнітоактивних частинок. Він виражається через дисипативні потоки (1.31), 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 частинок, адсорбованих на магнітоактивній поверхні металу.

II. Узагальнені рівняння дифузії магнітоактивних частинок

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

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{P}_n\rangle^t = \langle\dot{\hat{P}}_n\rangle^t = \langle\dot{\hat{P}}_n\rangle_q^{\;t} + \big\langle\big(1-\mathcal{P}(t)\big)\,\dot{\hat{P}}_n\big\rangle^t, \tag{2.1}$$

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 (2.1) з нерівноважним статистичним оператором (1.30), отримаємо узагальнені рівняння дифузії

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t = \langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^{\;t} \tag{2.2}$$
$$-\int d\vec{r}\,' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\,\beta\,\mu(\vec{r}\,';t')\,dt$$
$$-\int d\vec{r}\,' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{nM}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\,\beta\,\vec{b}(\vec{r}\,';t')\,dt,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t = \langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^{\;t} \tag{2.3}$$
$$-\int d\vec{r}\,' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{Mn}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\,\beta\,\mu(\vec{r}\,';t')\,dt$$
$$-\int d\vec{r}\,' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,\varphi_{MM}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\,\beta\,\vec{b}(\vec{r}\,';t')\,dt,$$

в яких

$$\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') = \int d\Gamma_N\Big(I_n(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_n(\vec{r}\,';t')\Big), \tag{2.4}$$

$$\varphi_{nM}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') = \int d\Gamma_N\Big(I_n(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_M(\vec{r}\,';t')\Big), \tag{2.5}$$

$$\varphi_{Mn}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') = \int d\Gamma_N\Big(I_M(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_n(\vec{r}\,';t')\Big), \tag{2.6}$$

$$\varphi_{MM}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') = \int d\Gamma_N\Big(I_M(\vec{r},t)\,T(t,t')\widetilde{I}_M(\vec{r}\,';t')\Big) \tag{2.7}$$

– узагальнені ядра переносу, що визначають узагальнені коефіцієнти дифузії частинок, магнітострикційної та спінової дифузії.

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

$$\dot{\hat{n}}(\vec{r}) = iL_N\,\hat{n}(\vec{r}) = -\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\hat{\partial}(\vec{r}) \tag{2.8}$$

$\hat{\partial}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\partial_j\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ – густина імпульсу магнітних частинок. Тому середнє $\langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^t$ в (2.2) матиме вигляд

$$\langle\dot{\hat{n}}(\vec{r})\rangle_q^t = -\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\langle\hat{\partial}(\vec{r})\rangle_q^t = 0 \tag{2.9}$$

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

$$\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r}) = iL_N^L\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}) + i\hat{L}_N^S\hat{\vec{M}}(\vec{r}), \tag{2.10}$$

$$iL_N^L\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\frac{\partial_j\,\mu\,\vec{S}_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j), \tag{2.11}$$

тому, з врахуванням залежності (1.19) від імпульсу, отримаємо, що

$$\langle iL_N^L\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^t = 0. \tag{2.12}$$

Отже,

$$\langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^t = \langle i\hat{L}_N^S(t)\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle_q^t = -\int d\Gamma_N\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\,i\hat{L}_N^S(t)\,\varrho_q(t). \tag{2.13}$$

Оскільки, з врахуванням (1.4) та (1.19)

$$i\hat{L}_N^s(t)\,\varrho_q(t) = \int \mathrm{d}\vec{r}\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}'),\varrho_q(t)\right]\left(\vec{b}(\vec{r}';t)-\vec{B}(\vec{r}';t)\right) \tag{2.14}$$

то

$$\langle\dot{\hat{\vec{M}}}(\vec{r})\rangle_q^t = \int \mathrm{d}\vec{r}\,\langle\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}),\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\right]\rangle_q^t\left(\vec{b}(\vec{r}';t)-\vec{B}(\vec{r}';t)\right) \tag{2.15}$$

Крім того

$$i\hat{L}_N^s(t)\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}) = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{M}_s,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\right] - \int\mathrm{d}\vec{r}'\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}),\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\right]\vec{B}(\vec{r}';t) \tag{2.16}$$

та

$$\begin{aligned} iL_N^s(t)\,\varrho_q(t') &= \int \mathrm{d}\vec{r}'\int_0^1\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^\tau(t')\,i\vec{L}_N^s(t')\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\,\varrho_q^{1-\tau}(t')\left(\vec{b}(\vec{r}';t')-\vec{B}(\vec{r}';t')\right)\\ &= -\int\mathrm{d}\vec{r}'\int_0^1\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^\tau(t')\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}'),\hat{H}\right]\varrho_q^{1-\tau}(t')\,\beta\left(\vec{b}(\vec{r}';t')-\vec{B}(\vec{r}';t')\right)\\ &+\int\mathrm{d}\vec{r}'\int\mathrm{d}\vec{r}''\int_0^1\mathrm{d}\tau\,\varrho_q^\tau(t')\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}'),\hat{\vec{M}}(\vec{r}'')\right]\varrho_q^{1-\tau}(t')\beta\,\vec{b}(\vec{r}'';t')\left(\vec{b}(\vec{r}';t')-\vec{B}(\vec{r}';t')\right) \end{aligned} \tag{2.17}$$

де

$$i\vec{L}_N^s(t)\,\hat{A} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}-\int\mathrm{d}\vec{r}'\,\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\vec{b}(\vec{r}';t),\hat{A}\right]. \tag{2.18}$$

З (2.12) слідує, що $\mathcal{P}(t)\,iL_N^L\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})=0$. Врахувавши співвідношення (2.8) – (2.18), узагальнені рівняння переносу (2.2), (2.3) подамо у розширеному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t = &-\int\mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\mathcal{D}_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec{r}'}\beta\,\mu(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t' - \int\mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\mathcal{D}_{nR}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec{r}'}\beta\,\vec{b}(\vec{r}';t')\,\mathrm{d}t'\\ &+\int\mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\mathcal{D}_{nM}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\left(\vec{b}(\vec{r}';t')-\vec{B}(\vec{r}';t')\right)\mathrm{d}t' \end{aligned} \tag{2.19}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r})\rangle^t = &\int\mathrm{d}\vec{r}'\langle\frac{i}{\hbar}\left[\hat{\vec{M}}(\vec{r}),\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\right]\rangle_q^t\left(\vec{b}(\vec{r}';t')-\vec{B}(\vec{r}';t')\right)\\ &-\int\mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\mathcal{D}_{Mn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\frac{\partial}{\partial\vec{r}'}\beta\,\mu(\vec{r}';t')\mathrm{d}t' - \int\mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\mathcal{D}_{MM}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\vec{b}(\vec{r}';t')\mathrm{d}t', \end{aligned} \tag{2.20}$$

де

$$\hat{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{\partial_j\mu\vec{S}_j}{m}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \tag{2.21}$$

$$\mathcal{D}_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N\left(1-\mathcal{P}(t)\right)\frac{1}{m}\hat{\partial}(\vec{r})\,T(t,t')\left(1-\mathcal{P}(t)\right)\frac{1}{m}\hat{\partial}(\vec{r}) \tag{2.22}$$

– узагальнений коефіцієнт дифузії магнітних частинок,

$$\mathcal{D}_{nR}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N\left(1-\mathcal{P}(t)\right)\frac{1}{m}\hat{\vec{P}}(\vec{r})\,T(t,t')\int_0^1\mathrm{d}\tau\varrho_q^\tau(t')\left(1-\mathcal{P}(t)\right)\hat{\vec{R}}(\vec{r})\,\varrho_q^{1-\tau}(t'), \tag{2.23}$$

$$\mathcal{D}_{MM}(\vec{r},\vec{r}';t,t') = \int\mathrm{d}\Gamma_N\left(1-\mathcal{P}(t)\right)iL_N^s(t')\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\,T(t,t')\int_0^1\mathrm{d}\tau\varrho_q^\tau(t')\left(1-\mathcal{P}(t)\right)iL_N^s(t')\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\varrho_q^{1-\tau}(t'), \tag{2.24}$$

– узагальнені коефіцієнти переносу, що описують дисипативні кореляції в системі магнітоактивних частинок, 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 (2.19)–(2.20) 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 слабко нерівноважних нелінійних процесів рівняння дифузії (2.19)–(2.20)значно спрощуються та стають замкнутими. У наступному розділі ми розглянемо саме такий випадок.

III. 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 (1.19) можна розкласти за відхиленнями параметрів $\mu(\vec{r};t)$, $\vec{b}(\vec{r};t)$ від своїх рівноважних значень і обмежитись при цьому лінійним наближенням:

$$
\begin{aligned}
{}_q(x^N;t) = \varrho_0(x^N) + &\int \mathrm{d}\vec{r}\,\delta(\beta\mu(\vec{r};t))\,\hat{n}(\vec{r})\,\varrho_0(x^N)\\
+\int \mathrm{d}\vec{r}\,\delta(\beta\mu)(\vec{r};t) &\int_0^1 \mathrm{d}\tau\,\varrho_0^{\tau}(x^N)\,\hat{\vec{M}}(\vec{r})\,\varrho_0^{1-\tau}(x^N),
\end{aligned}
\tag{3.1}
$$

де

$$
\varrho_0(x^N) = \exp\{-\Phi - \beta(\overline{H} - \mu N - \vec{b}\vec{M} - \mu_m N_m)\} \tag{3.2}
$$

– рівноважний статистичний оператор; N – повне число частинок; $\vec{M}$ – макроскопічний магнітний момент системи; $\vec{b}$ – спряжене з ним магнітне поле $\vec{b}$, μ – рівноважне значення хімічного потенціалу частинок; $\Phi = \ln\int \mathrm{d}\Gamma exp\left\{-\beta(\overline{H} - \mu N - \vec{b}\vec{M} - \mu_m N_m)\right\}$. За допомогою умов самоузгоджень (1.21), (1.22) у (3.1) визначимо параметри $\delta(\beta\mu)$ та $\delta(\beta\vec{b})$, тоді квазірівноважний статистичний оператор можна подати у вигляді

$$
\begin{aligned}
\varrho_q(x^N;t) &= \varrho_0(x^N) \\
&+ \int \mathrm{d}\vec{r} \int \mathrm{d}\vec{r}'\,\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t F_{nn}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\,\hat{n}(\vec{r})\,\varrho_0(x^N)\\
&+ \int \mathrm{d}\vec{r} \int \mathrm{d}\vec{r}'\,\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\\
&\times \int_0^1 \mathrm{d}\tau\,\varrho_0^{\tau}(x^N)\,\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\,\varrho_0^{1-\tau}(x^N),
\end{aligned}
\tag{3.3}
$$

де

$$
\begin{aligned}
\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t &= \langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t - \langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle_0,\\
\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t &= \langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t - \langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle_0,
\end{aligned}
\tag{3.4}
$$

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

$$
F_{nn}(\vec{r};\vec{r}') = \langle\hat{n}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}')\rangle_0 \tag{3.5}
$$

за допомогою інтегрального рівняння

$$
\int \mathrm{d}\vec{r}''F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r}'')F_{nn}(\vec{r}'',\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \tag{3.6}
$$

$$
\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}') = \hat{\vec{M}}(\vec{r}') - \int \mathrm{d}\vec{r}''\langle\hat{\vec{M}}(\vec{r}')\hat{n}(\vec{r}'')\rangle_0 F_{nn}^{-1}(\vec{r}'',\vec{r}')\hat{n}(\vec{r}) \tag{3.7}
$$

– оператор густини магнітного моменту, відпроектований на простір зміни густини числа частинок. 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 внаслідок послідовного виключення відповідних термодинамічних параметрів $\delta(\beta\mu)$, $\delta(\beta\vec{b})$ за допомогою умов самоузгоджень (1.21), (1.22). Функція $\hat{F}_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r},\vec{r}')$ визначається через статистичну кореляційну функцію

$$
F_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}') = \int d\vec{r}\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\int_0^1 d\tau\varrho_0^{\tau}(x^N)\hat{\sigma}(r'')\varrho_0^{1-\tau}(x^N), \tag{3.8}
$$

за допомогою інтегрального рівняння:

$$
\int \mathrm{d}\vec{r}''\,F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r},\vec{r}'')\,F_{\sigma\sigma}(\vec{r}'',\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}'). \tag{3.9}
$$

У наближенні (3.3) нерівноважний статистичний оператор (1.30) матиме вигляд

$$
\begin{aligned}
\varrho(x^N;t) &= \varrho_0(x^N)\\
&+\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\hat{n}(\vec{r})\varrho_0(x^N)\\
&+\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^t F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\\
&\times\int_0^1 d\tau\varrho_0^{\tau}(x^N)\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N)\\
&-\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'}\\
&\times F_{nn}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})T_0(t,t')I_n(\vec{r})\varrho_0(x^N)\mathrm{d}t'\\
&-\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}''\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\delta\langle\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle^{t'} F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}',\vec{r})\\
&\times T_0(t,t')\int_0^1 d\tau\varrho_0^{\tau}(x^N)I_{\sigma}(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N)\mathrm{d}t',
\end{aligned}
\tag{3.10}
$$

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

$$
\begin{aligned}
\mathcal{P}_0\ldots = \langle\ldots\rangle_0 &+ \int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\langle\ldots\hat{n}(\vec{r})\rangle_0 F_{nn}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\hat{n}(\vec{r})\\
&+\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\langle\ldots\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}')\rangle_0 F_{\sigma\sigma}^{-1}(\vec{r}';\vec{r})\\
&\times\int_0^1 \mathrm{d}\tau\varrho_0^{\tau}(x^N)\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r})\varrho_0^{1-\tau}(x^N),
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

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

$$
\begin{aligned}
{}_n(\vec{r}') &= (1-\mathcal{P}_0)\dot{\hat{n}}(\vec{r}),\\
I_{\sigma}(\vec{r}') &= (1-\mathcal{P}_0)\dot{\hat{\vec{\sigma}}}(\vec{r})
\end{aligned}
\tag{3.12}
$$

– узагальнені потоки, $\dot{\hat{n}}(\vec{r}) = iL_N\hat{n}(\vec{r})$, $\dot{\hat{\sigma}}(\vec{r}) = iL_N\hat{\sigma}(\vec{r})$. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (3.11), із рівнянь (2.19), (2.20) ми отримаємо систему рівнянь

$$\begin{aligned}&\partial\partial t\delta\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t - \int d\vec{r}' i\Omega_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{\sigma}(\vec{r}')\rangle^t\\&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'}dt'\\&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{\sigma}(\vec{r}')\rangle^{t'} = 0,\end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}&\partial\partial t\delta\langle\hat{\sigma}(\vec{r})\rangle^t - \int d\vec{r}' i\Omega_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^t\\&-\int d\vec{r}' i\Omega_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}')\delta\langle\hat{\sigma}(\vec{r}')\rangle^t\\&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{n}(\vec{r}')\rangle^{t'}dt'\\&+\int d\vec{r}'\int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon(t'-t)}\varphi_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\delta\langle\hat{\sigma}(\vec{r}')\rangle^{t'} = 0,\end{aligned} \tag{3.14}$$

де

$$\begin{aligned}i\Omega_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}') &= \int d\vec{r}''\delta\langle\dot{\hat{\sigma}}(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}'')\rangle_0 F^{-1}_{nn}(\vec{r}'',\vec{r}'), i\Omega_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}')\\&= \int d\vec{r}''\delta\langle\dot{\hat{\sigma}}(\vec{r})\hat{\sigma}(\vec{r}'')\rangle_0 F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'',\vec{r}'),\end{aligned} \tag{3.15}$$

– нормовані статистичні кореляційні функції;

$$\begin{aligned}&\varphi_{nn}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\\&\quad= \int d\vec{r}''\,\langle I_n(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_n(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{nn}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\&\varphi_{n\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\\&\quad= \int d\vec{r}''\,\langle I_n(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_\sigma(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\&\varphi_{\sigma n}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\\&\quad= \int d\vec{r}''\,\langle I_\sigma(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_n(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{nn}(\vec{r}'';\vec{r}'),\\&\varphi_{\sigma\sigma}(\vec{r},\vec{r}';t,t')\\&\quad= \int d\vec{r}''\,\langle I_\sigma(\vec{r})\,T_0(t,t')\,\widetilde{I}_\sigma(\vec{r}'')\rangle_0\,F^{-1}_{\sigma\sigma}(\vec{r}'';\vec{r}')\end{aligned} \tag{3.16}$$

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

$$\widetilde{I}_\gamma(\vec{r}'') = \int_0^1 d\tau\, \varrho_0^\tau\, I_\gamma(\vec{r}'')\,\varrho_0^{1-\tau}. \tag{3.17}$$

Вплив магнітоактивних центрів поверхні металу у рівняннях переносу у цьому наближенні проявляється при усередненні кореляційних функцій (3.15) і функцій пам'яті (3.16) через потенціал адсорбції магнітоактивних частинок на поверхні металу і взаємодію із спіновою підсистемою магнітоактивної поверхні у рівноважному статистичному операторі (3.2). Подану дифузійну модель можна узагальнити з врахуванням адсорбат-електрон-фононної взаємодії у межах ефективної моделі Хаббарда [11], та парціальної динаміки магнітних підсистем [12]. Це дозволило б враховувати реконструкцію магнітоактивної поверхні металу та призводити до можливого впорядкування магнітодипольних частинок з утворенням кластерів [6] і стане темою подальших досліджень.

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.

STATISTICAL THEORY OF DIFFUSION PROCESSES FOR MAGNETOACTIVE PARTICLES ADSORBED ON THE METAL SURFACE

Yu. Rudavskii[a], P. Kostrobii[a], M. Tokarchuk[a, b], O. Batsevych[a]

[a] *"Lviv polytechnic" National University*
12 S.Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine
[b] *Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,*
1 Svientsitskii St., UA-290011 Lviv, Ukraine.

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.

Keywords: diffusion, magnetoactive atom, magnetostriction, adsorption

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

UDK: 530.1; 538.0;