

ОБ ОПИСАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

В.Д.Борман, А.Н.Пивоваров, В.И.Троян

Предложено описание особенностей поверхностных активированных процессов в окрестности точки объемного магнитного фазового перехода (ФП) на основе флуктуационной теории ФП и модели случайных блужданий. Впервые дано объяснение эксперимента по изменению скорости начального окисления железа в окрестности точки Кюри T_C .

При исследовании ряда активированных процессов, таких как химическая реакция (ХР)¹, десорбция², сублимация³, на поверхности твердого тела (ТТ), в котором происходит объемный магнитный ФП второго рода при изменении температуры, авторы наблюдали в окрестности точки ФП характерные отклонения скорости процесса k от аррениусовской зависимости $k = k_0 \exp(-E_a/T)$ (E_a – энергия активации процесса). Было установлено на наличие точки возврата при $T = T_C$, существование экстремумов до или после точки ФП, различие в энергии активации по разные стороны от точки ФП.

В настоящей работе предлагается подход для описания таких процессов. Для примера описана зависимость скорости начального окисления железа до FeO. В эксперименте лимитирующей стадией являлась сама ХР¹. Отметим, что предпринимавшиеся ранее попытки построения теории рассматриваемых явлений⁴ не привели к описанию экспериментальных данных. Для описания данной ХР будем полагать, что атомы кислорода на поверхности не взаимодействуют между собой, а поведение ТТ (Fe) в окрестности точки ФП может быть описано флуктуационной теорией равновесных ФП в неограниченной среде⁵. Последние исследования показали, что на поверхности магнетика хемосорбированная частица нахо-

дится в спин-поляризованном состоянии ⁶. Поэтому будем полагать, что обменная часть взаимодействия атома O с ТТ определяется собственным спином частицы \hat{S} . Тогда достаточно рассмотреть поведение одного атома O на поверхности ТТ, на который действуют случайные силы, обусловленные флуктуациями в ТТ. В теории случайных блужданий ХР представляет собой процесс выхода частицы из глубокой потенциальной ямы (глубина ямы V_B равна энергии активации; $V_B/T > 1$). В этом случае скорость реакции определяется отношением потока вылетающих из ямы частиц j_B к их полному числу в яме n_A . Реальное трехмерное перемещение атома O в процессе реакции аппроксимируем одномерным движением вдоль так называемой координаты реакции q . Функция распределения атомов кислорода $\rho(p, q, t)$, необходимая для определения j_B и n_A , подчиняется уравнению Фоккера – Планка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial \rho}{\partial q} + K(q) \frac{\partial \rho}{\partial p} = \eta \frac{\partial}{\partial p} \left(p \rho + MT \frac{\partial \rho}{\partial p} \right), \quad (1)$$

где M и p – масса и импульс частицы, $K(q)$ – регулярная сила, действующая на частицу. Коэффициент трения η , выражаемый через коррелятор приложенных к частице случайных сил, может быть записан в виде ⁷:

$$\eta = \frac{1}{MT} \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau} \langle \hat{\mathcal{F}}_0 \hat{\mathcal{F}}_0^{\dagger}(\tau) \rangle d\tau, \quad (2)$$

где $\hat{\mathcal{F}}_0 = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle$, $\hat{F} = -(\partial \hat{H} / \partial q)$, \hat{H} – гамильтониан системы; $\langle \dots \rangle$ – среднее по термостату (ТТ). Известно решение Крамерса ⁸ уравнения (1) в случаях слабого (3а) сильного (3в) и промежуточного (3б) трения:

$$k = \begin{cases} \eta \frac{V_B}{T} \exp(-V_B/T), & \eta < \omega_A \frac{T}{V_B}, \end{cases} \quad (3a)$$

$$k = \begin{cases} \omega_A \exp(-V_B/T), & \omega_A \frac{T}{V_B} < \eta < \omega_B. \end{cases} \quad (3b)$$

$$k = \begin{cases} \frac{2\pi\omega_A\omega_B}{\eta} \exp(-V_B/T), & \eta > \omega_B. \end{cases} \quad (3v)$$

$$V_B = F_B - F_A, \quad F_{A(B)} = F_{A(B)}^0 + F_{A(B)}^{\text{сн}}, \quad (4)$$

где $F_{A(B)}^{\text{сн}}$ и $F_{A(B)}^0$ – зависящая и не зависящая от обменного взаимодействия атома O с ТТ часть свободной энергии F , соответственно, $\omega_{A(B)}^2 = \frac{1}{M} \left| \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} \right|_{A(B)}$. Смысл точек A и B ясен из рис. 1. Из (3) видно, что для определения k надо вычислить η и V_B с учетом обменного взаимодействия атомов O с полуограниченным ТТ. Метод ренормгруппы для описания ФП в полуограниченных средах еще не развит ⁵, поэтому для получения аналитического выражения η и V_B воспользуемся простым гауссовым приближением ⁹. Как показано ниже такой подход уже позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные. Запишем $F^{\text{сн}}$ в виде:

$$F_{A(B)}^{\text{сн}}(\mathbf{R}) = \langle \int d\mathbf{r} J(|\mathbf{R}_{A(B)} - \mathbf{r}|) \hat{S} \cdot \hat{s}(\mathbf{r}) \rangle \quad (5)$$

где \mathbf{R} – радиус-вектор частицы, $\hat{s}(\mathbf{r})$ – спин блока, $J(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)$ – обменный интеграл; интегрирование в (5) ведется по объему ТТ. Тогда

$$V_B = Q + \langle \int [J(|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}|) - J(|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|)] \hat{S} \cdot \hat{s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \rangle, \quad (6)$$

$Q = F_B^0 - F_A^0$. Для вычисления интеграла в (6) выберем гамильтониан магнетика в форме Ландау – Гинзбурга:

$$\hat{H}_{\text{ТТ}} = \int dr [a_0 + a_2 \hat{s}^2 + a_4 \hat{s}^4 + c(\nabla \hat{s})^2]. \quad (7)$$

Тогда

$$\langle \hat{s}_z(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} 0, & T > T_C \\ \sqrt{|a_2|/2a_4}, & T < T_C. \end{cases} \quad (8)$$

Барьер реакции V_B определяется выражением:

$$V_B/T = (Q/T_C)x + \alpha \sqrt{(x^2 - x)\Theta(x - 1)}, \quad (9)$$

где $x = T_C/T$, $\alpha = (J(0)Sf/\pi T_C) \sqrt{a_2' T_C/2a_4}$, $\Theta(x - 1)$ – функция Хэвисайда; f – число, зависящее от $|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|$, $J(0)$ – фурье-образ $J(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)$ при $\mathbf{k} = 0$. В выражении для η естественно учесть только корреляции флуктуаций спиновой плотности ТТ. При этом имеем:

$$\eta = \frac{S(S+1)}{(2\pi)^2} \frac{cJ^2(0)\Lambda^3}{MT_C} x \begin{cases} \frac{1}{3} - b \frac{1-x}{x} + \left(\sqrt{b \frac{1-x}{x}} \right)^3 \arctg \sqrt{\frac{x}{b(1-x)}}, & x \leq 1, \\ \frac{1}{3} - 2b \frac{x-1}{x} + \left(\sqrt{2b \frac{x-1}{x}} \right)^3 \arctg \sqrt{\frac{x}{2b(x-1)}}, & x > 1 \end{cases} \quad (10)$$

где $b = a_2' T_C / c \Lambda^2$, Λ – параметр обрезания.

Зависимости скорости реакции от T , полученные в соответствии с (3), (6), (10), приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что эти зависимости передают все вышеуказанные экспериментальные особенности. Экстремум в области $0 < x \leq 1$ характерен только для случая слабого трения.

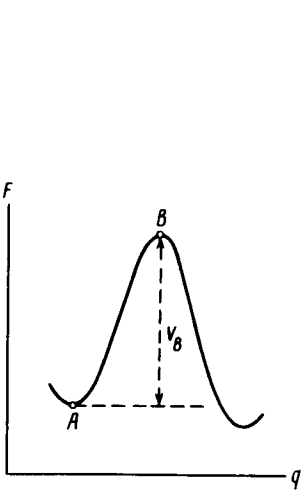


Рис. 1

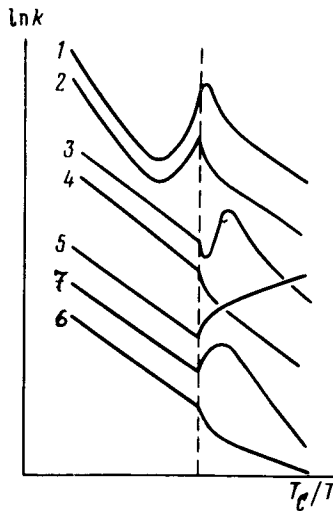


Рис. 2

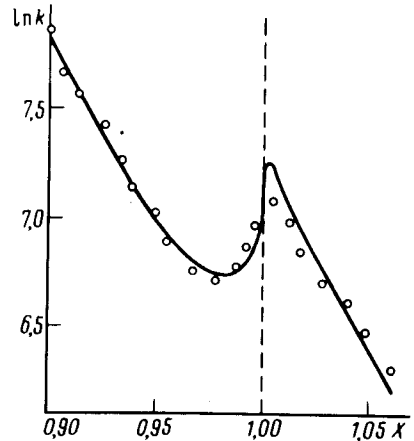


Рис. 3

Рис. 2. Слабое трение: 1 – $\alpha < 0$, 2 – $\alpha > 0$. Сильное трение: 3 – $3 - 1/2b - Q/2bT_C > 0$, 4 – $3 - 1/2b - Q/2bT_C < 0$. Промежуточный случай: 5 – $a < 0$, $Q/T_C < |\alpha|$; 7 – $\alpha < 0$, $Q/T_C > |\alpha|$

Сравнение результатов эксперимента по начальному окислению Fe^1 с теоретическими зависимостями представлено на рис. 3. Видно, что теоретическая зависимость совпадает с экспериментальными данными (отмечены точками) с точностью до ошибки опыта при $Q/T_C = 31,03$, $b = 37,96$, $\alpha = -12,39$.

Известно, что экспериментальные значения критических индексов, определяющих температурную зависимость корреляционной функции и параметра порядка для Fe, составляют $\eta_{\text{эксп}} = 0,07 \pm 0,07$ и $\beta = 0,34 \pm 0,02$ ⁹. Эти значения отличаются от критических индексов в гауссовом приближении. Удивительным является тот факт, что удалось описать эксперимент в рамках гауссова приближения. Проведенные дополнительные вычисления показали, что использование экспериментальных значений индексов ухудшает согласие найденных зависимостей скорости окисления с экспериментальными данными. По мнению авторов требуются дальнейшие исследования для выяснения влияния поверхности на ФП.

Авторы признательны Б.И.Николаеву, А.П.Попову за обсуждение работы и В.М.Глазенову за помощь в расчетах.

Литература

1. Measor G.C., Afzulpurkar K.K. Phil. Mag., 1964, **10**, 817.
2. Shanabarger M.R. Phys. Rev. Lett., 1979, **43**, 1964.
3. Sales B.S., Turner D.E., Maple M.B. Phys. Rev. Lett., 1980, **44**, 586.
4. Suhl H. In the Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, ed. by Drauhlis E. and Jaffee R.I., 1975, New-York, p. 427.
5. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов, М., 1982.
6. Moran-López G.L., Falicov L.M. Phys. Rev., 1982, **B26**, 2560.
7. d'Agliano et al. In Nobel Symposium 24, Collective Properties of Physical Systems, ed by Lundqvist B. and Lundqvist S., 1974, Now-York, p. 200.
8. Kramers H.A. Physica, 1940, **7**, 284.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений, М., 1980.