Лекція №8

Зв'язок між коефіцієнтом дифузії та флуктуаціями концентрації атомів на поверхні кристала

(модель решіткового газу)

Ланжевенівське джерело флуктуацій та його кореляційна функція.

Середні значення фізичних величин не завжди дають повну інформацію про стан систем, які досліджуються. При вимірюванні слабких сигналів разом з корисним сигналом спостерігаються і шуми, які можуть істотно зменшувати точність вимірювання. Шуми є проявом флуктуаційних процесів, які завжди існують в системах багатьох частинок. Середні значення фізичних величин можуть формуватись і в самому процесі вимірювання, і шляхом усереднення по багатьох вимірюваннях. Під час вимірювання стан системи усереднюється, і в часі (тобто протягом часу вимірювання), і в просторі, характерні об'єми якого залежать від конкретної постановки експерименту та характерних довжин міжчастинкових кореляцій. Зі зменшенням інтервалів усереднення все відчутнішими стають прояви флуктуацій, оскільки їх відносний внесок в повний сигнал зростає.

В той же час вимірювання флуктуацій дає можливість здійснювати діагностику системи, оскільки і флуктуації, і кінетичні коефіцієнти, що характеризують регулярну поведінку системи, формуються в результаті одних і тих же випадкових (мікроскопічних) процесів. Стосовно системи адатомів, яку ми продовжуємо розглядати, використовуючи модель решіткового газу, такою випадковою величиною є не лише число заповнення мінімумів потенціальної енер гії $n_i = 1, 0$, але й окремі переміщення адатомів [1,2]. В рівняння

$$n_i(t+\Delta t) - n_i(t) = -\Delta t \sum_j [\nu_{ij} n_i (1-n_j) - \nu_{ji} n_j (1-n_i)], \qquad (1)$$

використане нами раніше, входять частоти перескоків частинок між сусідніми вузлами ν_{ij}. По суті, в праву частину входять ймовірності різних переходів за час Δt. Величини ν_{ij} можуть набувати різних значень в залежності від типу взаємодії частинок між собою та з підкладкою. Враховуючи цю обставину, а також те, що значення Δt є неперервною змінною, можна стверджувати, що ліва частина (1) не може дорівнювати правій, оскільки перша з них набуває лише дискретних значень, а саме: 0 та ± 1. В рівнянні (1) не враховано флуктуаційну складову кількості стрибків за час Δt. Щоб узгодити рівність (1), потрібно ввести в праву частину додатковий член $\Delta t K_i(t)$, який визначає флуктуації кількості стрибків з i-го мінімуму в сусідні та зворотні стрибки протягом часу Δt. Отже, замість рівняння (1) використаємо більш обгрунтоване:

$$n_i(t+\Delta t)-n_i(t)=-\Delta t\sum_j[\nu_{ij}n_i(1-n_j)-\nu_{ji}n_j(1-n_i)]+\Delta t K_i(t). \quad (2)$$

Рівняння такого типу називають рівняннями Ланжевена, а величину $K_i(t)$ - ланжевенівським джерелом флуктуацій. Цим "джерелом" є випадкові мікроскопічні процеси в самій системі.

Запишемо $K_i(t)$, подібно до першого члена у правій частині (1), у вигляді суми

$$K_i(t)=-\sum_j[K_{ij}-K_{ji}], \quad (3)$$

де $K_{ij}(t)$- флуктуації кількості стрибків з i-го в j-й мінімум за одиницю часу. Вважатимемо, що час Δt значно менший, ніж характерний час перебування в мінімумі $(\nu_{ij})^{-1}$, але значно більший, ніж час самого стрибка τ_s:

$$\tau_s << \Delta t << (\nu_{ij})^{-1}. \quad (4)$$

Тоді протягом часу Δt з великою ймовірністю, що близька до одиниці, перехід між мінімумами i та j не відбудеться. Проте для знаходження кореляційної функції ланжевенівського джерела флуктуацій ми врахуємо малу (але ненульову!) ймовірність переходу, знехтувавши в той же час ймовірністю двох переходів протягом короткого часу Δt. Для нашої задачі важливою є і та обставина, що у випадку активаційного механізму перескоків окремі стрибки є нескорельованими. Тоді середнє значення флуктуацій кількості перескоків дорівнює

$$(\Delta t)^2\left\langle K_{ij}K_{i'j'}\right\rangle=\delta_{ii'}\delta_{jj'}\Delta t\left\langle \nu_{ij}n_i h_j\right\rangle, \quad (5)$$

де символами Кронекера враховано згадану нескорельованість, $h_j\equiv 1-n_j$. Множник $\Delta t\left\langle \nu_{ij}n_i h_j\right\rangle$ є середньою кількістю стрибків протягом часу Δt. Останнє твердження випливає з того, що середнє значення квадрату кількості стрибків (а це є лише числа 0 та 1) дорівнює середній кількості стрибків, оскільки $0^2=0,\ 1^2=1$. Зазначимо, що у виразі (5) ми розглядаємо лише ті стрибки, що відбуваються в межах одного і того ж малого інтервалу Δt.

Використовуючи вирази (3) і (5), знайдемо кореляційну функцію ланжевенівського джерела:

$$(\Delta t)^2 \left\langle K_i K_{i'} \right\rangle = (\Delta t)^2 \sum_{j,j'} \left\langle \left(K_{ij} - K_{ji}\right)\left(K_{i'j'} - K_{j'i'}\right) \right\rangle =$$
$$= \Delta t \sum_j \left(\delta_{ii'} - \delta_{ji'}\right) \left\langle \nu_{ij} n_i h_j + \nu_{ji} n_j h_i \right\rangle, \qquad (6)$$

де використано вираз (5).

Для стрибків, частота яких (ν_{ij}) задається виразом

$$\nu_{ij} = \nu e^{\varepsilon_i / T}, \varepsilon_i = \varphi n_i \sum_j n_j,$$

одержимо таке значення для корелятора

$$\left\langle K_i(t) K_{i'}(t') \right\rangle = 2\delta(t - t') \nu e^{\mu/T} \left\langle h_0 h_1 \right\rangle \sum_j \left(\delta_{ii'} - \delta_{ji'}\right), \qquad (7)$$

де вузол j є найближчим сусідом вузла i. У правій частині (7) ми замінили значення $\dfrac{1}{\Delta t}$ на $\delta(t - t')$, що формально відповідає граничному переходу $\Delta t \to 0$. Потрібно зазначити, що при знаходженні виразу в правій частині (7) ми використали співвідношення

$$\left\langle \nu_{ij} n_i h_j \right\rangle = \nu e^{\mu/T} \left\langle h_0 h_1 \right\rangle,$$

одержане в попередній лекції. З нього, зокрема, випливає, що

$$\left\langle \nu_{ij} n_i h_j \right\rangle = \left\langle \nu_{ji} n_j h_i \right\rangle.$$

Враховуючи знайдений раніше вираз для коефіцієнта дифузії

$$D = \nu a^2 \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial n} e^{\mu/T} \left\langle h_0 h_1 \right\rangle, \qquad (8)$$

одержимо взаємозв'язок між кореляційною функцією ланжевенівського джерела та коефіцієнтом дифузії у такому вигляді:

$$\left\langle K_i(t) K_{i'}(t') \right\rangle = 2\delta(t - t') \frac{T}{a^2} \frac{\partial n}{\partial \mu} D \sum_j \left(\delta_{ii'} - \delta_{ji'}\right). \qquad (9)$$

Нагадаємо, що величина $T \dfrac{\partial n}{\partial \mu}$ визначається середньоквадратичними флуктуаціями повної кількості частинок, а саме: дорівнює $\left\langle \delta N_a^2 \right\rangle / N$.

Наявність у правій частині (9) множника T зайвий раз показує, що флуктуації зникають при наближенні до температури абсолютного нуля. Цей висновок є справедливим для класичної теорії. При квантовому описі завжди залишаються рухи, пов'язані з нульовими коливаннями вакууму.

Оскільки усереднення $\langle ... \rangle$ в (9) здійснюється по рівноважному стану системи, то кореляційна функція $\left\langle K(\vec{r}_i,t)K(\vec{r}_{i'},t')\right\rangle$ залежить лише від різниць координат $\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}$ та часів $t-t'$ (тут ми замінили індекси i, i' на вектори $\vec{r}_i, \vec{r}_{i'}$, що позначають відповідні вузли просторової решітки). Просторову Фур'є-компоненту корелятора (9) знайдемо, помноживши ліву й праву частини (9) на $e^{i\vec{k}(\vec{r}_i-\vec{r}_{i'})}$ та просумувавши по всіх значеннях різниці $\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}$. Обмежимось лише малими значеннями $\vec{k}$ ($ka << 1$). Тоді, використовуючи вираз (9), знайдемо для корелятора ланжевенівського джерела

$$\left\langle K(\vec{r}_i,t)K(\vec{r}_{i'},t')\right\rangle_{\vec{k}} = 2\delta(t-t')T\frac{\partial n}{\partial \mu}Dk^2. \qquad (10)$$

Кореляційна функція флуктуацій густини адатомів.

В такому ж наближенні з рівняння (2) знаходимо неоднорідне рівняння дифузії для плавних флуктуацій населеності:

$$\partial_t \delta n_{\vec{k}}(t) = -Dk^2\delta n_{\vec{k}}(t) + K_{\vec{k}}(t), \qquad (11)$$

де

$$\delta n_{\vec{k}}(t) = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i}\delta n(\vec{r}_i,t). \qquad (12)$$

Рівняння (11) одержується з (2) лише для малих значень $\vec{k}$, що відповідають плавним просторовим змінам (а отже, і повільним змінам у часі) флуктуацій населеності вузлів. Потрібно також зазначити, що вираз для коефіцієнта дифузії D у правій частині (11) знайдено для випадку, коли кореляційна довжина l_{corr} значно менша характерної довжини неоднорідності. Тому з врахуванням цієї обставини область застосування рівняння (11) визначається критерієм

$$k^{-1} >> a, l_{corr}. \qquad (13)$$

Рівняння (11) не можна використовувати у випадку впорядкованої системи, в якій існує як далекосяжна просторова кореляція заповнення вузлів, так і кореляція окремих стрибків атомів. Проте теорію можна легко узагальнити для випадку антиферомагнітного впорядкування адатомів (див. роботу [4]). Запропонований в [4] підхід враховує і просторову кореляцію в заповненні вузлів, і кореляцію в переміщеннях окремих частинок. Зазначимо, що кореляція в часі є наслідком просторої кореляції (тобто наслідком просторового впорядкування частинок).

У нашому випадку невпорядкованої системи в процесі знаходження Фур'є-компонент з малими k (див. означення (12)), відбувається усереднення чисел заповнення по просторових областях з характерними розмірами порядку k^{-1}. Тому виконання нерівності (13) забезпечує коректність запропонованого методу дослідження флуктуацій в решітковому газі.

Розв'язком рівняння (11) є функція

$$\delta n_{\vec{k}}(t) = \int_{-\infty}^{t} dt' e^{-Dk^2(t-t')} K_{\vec{k}}(t') . \qquad (14)$$

Вважаємо, що початкова умова, тобто $\delta n_{\vec{k}}(t=-\infty)$, означає відсутність флуктуацій у віддалений момент часу (тобто, коли $t \to -\infty)$). Фізичне обгрунтування виразу (14) полягає в тому, що протягом інтервалу $[-\infty, t]$ ланжевенівське джерело "генерує" флуктуації $\delta n_{\vec{k}}(t')$, які потім внаслідок дифузії загасають за час порядку $(Dk^2)^{-1}$.

З умови просторової однорідності системи можна зробити висновок, що $\left\langle \delta n(\vec{r}_i) \delta n(\vec{r}_{i'}) \right\rangle$ є функцією лише різниці координат $\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}$. Тоді, використовуючи означення (12), можна переконатись, що

$$\left\langle \delta n_{\vec{k}}(t) \delta n_{\vec{k}'}(t') \right\rangle = \delta_{\vec{k},-\vec{k}'} \left\langle \delta n_{\vec{k}}(t) \delta n_{-\vec{k}}(t') \right\rangle, \qquad (15)$$

де

$$\left\langle \delta n_{\vec{k}}(t) \delta n_{-\vec{k}}(t') \right\rangle = \\ = 2T \frac{\partial n}{\partial \mu} Dk^2 \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t'} dt_2 e^{-Dk^2(t-t_1)} e^{-Dk^2(t'-t_2)} \delta(t_1 - t_2) \qquad (16)$$

Тут ми використали вираз для корелятора ланжевенівського джерела (10). Якщо час t менший, ніж t', то в другому інтегралі потрібно замінити верхню межу t' на t і навпаки. Після інтегрування по t_1 і t_2 одержимо:

$$\left\langle \delta n(\vec{r}, t) \delta n(\vec{r}', t') \right\rangle_{\vec{k}} = T \frac{\partial n}{\partial \mu} e^{-Dk^2|t-t'|}. \qquad (17)$$

З виразу (17) видно, що кореляція флуктуацій зменшується з часом за дифузійним механізмом, поясненим вище. Коли $t = t'$, то права частина (17) стає рівною одержаному нами раніше середньоквадратичному значенню флуктуацій кількості частинок (в перерахунку на один вузол).

Висновки.

Експериментальні методи дослідження міграції атомів на поверхнях металів описані в огляді Р. Гомера [5]. Зокрема, формулу (17) застосовують для знаходження коефіцієнта дифузії. Для цього досить знайти кореляційну функцію флуктуацій емісійного струму, оскільки вона пов'язана з флуктуаціями δn. Флуктуації емісійного струму $\delta I(t)$ знімаються з невеликої частини поверхні ΔS. На ній знаходиться певна кількість адатомів, сумарні флуктуації яких визначають флуктуації $\delta I(t)$:

$$\delta I(t) \propto \Delta N_a(t) = \sum_{\vec{r}_i \subset \Delta S} \delta n(\vec{r}_i, t) . \qquad (18)$$

Знаючи кореляційну функцію (17), можна знайти $\left\langle \delta I(t) \delta I(t') \right\rangle$. Тоді, порівнюючи експериментальні та теоретичні значення цієї величини, можна легко знайти D і $\partial n / \partial \mu$.

На закінчення зазначимо, що метод знаходження кореляційної функції ланжевенівського джерела (див. формули (2-6)) не базується на припущенні про рівноважний стан системи. Цим методом можна користуватись і для теоретичного дослідження нерівноважних флуктуацій [1]. Узагальнення теорії на випадок одновимірних чи тривимірних структур не пов'язане з принциповими труднощами. Наприклад, можна описувати процеси міграції та взаємодії точкових дефектів структури в об'ємі кристалів, знаходити їх флуктуаційні характеристики.

Література:

1. А.А. Тарасенко, П.М. Томчук, А.А. Чумак, **Флуктуации в объеме и на поверхности твердых тел**, "Наукова думка", 251 с., Киев, 1992.

2. A.A. Chumak and A.A. Tarasenko, Diffusion and density fluctuations of atoms adsorbed on solid surface, **Surface Science, 91** (1980) 694-706.

3. A.A. Chumak and C. Uebing. Theoretical description of adatom migration in two-dimensional highly-ordered state, **The European Physical Journal B9** (1999) p. 323-333.

4. P. Argyrakis, A.A. Chumak, and M. Maragakis, Fluctuations in an ordered two-dimensional lattice-gas system with repulsive interaction, **Physical Review B, 71**, 224304 (2005).

5. R. Gomer, Diffusion of adsorbates on metal surfaces, **Reports on Progress in Physics, 53**, 917- 1002 (1990).