

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ДЕМЧУК Тарас Васильович

УДК 538.9, 546.3, 532.5, 004.94

## ДИСЕРТАЦІЯ

ОСОБЛИВОСТІ ОДНОЧАСТИНКОВОЇ ТА КОЛЕКТИВНОЇ ДИНАМІКИ В  
МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВАХ ПРИ НОРМАЛЬНИХ ТА ВИСОКИХ ТИСКАХ

104 — фізика та астрономія

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Т. В. Демчук

Науковий керівник Брик Тарас Михайлович, доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

Львів — 2020

## АНОТАЦІЯ

*Демчук Т.В.* Особливості одночастинкової та колективної динаміки в металічних розплавах при нормальних та високих тисках. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню поведінки одночастинкової та колективної динаміки у рідких металах за нормального та високих тисків використовуючи комп'ютерне моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки.

В рамках методу першопринципного комп'ютерного моделювання розглянуто ряд металів у рідкому стані, а саме, розплав Tl за нормального тиску поблизу температури плавлення, розплави Pb, In та Al вздовж лінії плавлення, та розплави Si та Na вздовж ізотерм. На відміну від методу класичної молекулярної динаміки, де електронна підсистема враховується ефективно у парному потенціалі міжатомної взаємодії, у методах *ab initio* молекулярної динаміки електронна густина розглядається явно в рамках теорії функціоналу густини. Для кожної іонної конфігурації знаходяться одночастинкові хвильові функції та електронна густина з них, що дозволяє встановити сили Геллмана-Фейнмана, які діють на іони. Такий підхід дає точніші результати при дослідженні металічних систем через можливість правильного врахування миттєвих конфігурацій іонів і електронної густини. Переваги використання першопринципного комп'ютерного моделювання особливо помітні при дослідженні рідких металів за високих тисків.

На основі отриманих з комп'ютерного експерименту даних досліджено особливості колективної динаміки систем, її кореляцію з одночастинковою, характеристики структури, а також вплив локальної структури на динаміку у розглянутих розплавах. З визначених в ході моделювання положень та швидкостей частинок розраховано часові кореляційні функції потік-потік та густина-густина. Останні пов'язані з динамічним структурним фактором — функцією, яку отри-

мують з експериментів по непружному розсіюванню нейтронів або рентгенівських променів. Такий зв'язок дозволяє порівнювати результати комп'ютерного моделювання з реальними експериментами.

Стандартним проявом колективних збуджень в системі є присутність піку на частотних залежностях поздовжньої та поперечної спектральної функції потоку з відповідним хвильовим числом, а положення максимуму такого піку відповідає частоті поширення збудження. Виявлено, що частотний спектр кореляційної функції поперечного потоку демонструє присутність двох піків для усіх досліджених розплавів за різних термодинамічних умов. При цьому, даний ефект спостерігається лише за великих хвильових чисел, поза межами першої псевдозони Брілюена. Така двопікова структура проявляється у вигляді двох віток на дисперсії поперечних колективних мод. Даний ефект був вперше помічений у нещодавній роботі по дослідженню рідкого Li методом першопринципного комп'ютерного моделювання за високих тисків. У даній дисертаційній роботі продемонстровано, що такий ефект спостерігається навіть за нормального тиску для рідких Tl, Al, та In. При цьому, показано, що обидві вітки мають бездисперсний характер, так, що можна виділити їх характеристичні частоти. Серед можливих фізичних механізмів даного ефекту розглядають взаємодію поздовжніх та поперечних мод або присутність у системі короткоживучих міжатомних зв'язків.

Дослідження поздовжньої динаміки розплаву Tl за нормального тиску за допомогою методу підгонки суперпозицією двох ДНО (згасаючий гармонічний осцилятор) та в рамках п'ятизмінної моделі узагальнених колективних мод показало, що у флуктуаціях поздовжнього потоку присутній лише один тип акустичної моди. При цьому, виявлено додаткову поздовжню моду, яка відповідає за поширення теплових хвиль.

Наявність стійких інтрамолекулярних зв'язків у молекулярних рідинах означає ротаційних рух молекул, який є одним з механізмів взаємодії між поздовжніми та поперечними колективними збудженнями. Дослідження присутності таких зв'язків у рідкому Pb вздовж кривої плавлення у діапазоні тисків 0–70 ГПа на основі аналізу найближчих сусідів показало, що в розплаві присутні різноманітні

структурні утворення, характерні для кристалічних систем. Аналіз топологічної конфігурації таких структурних утворень виявив, що за різних тисків у розплаві вони мають різну переважаючу конфігурацію. Причому, така переважаюча конфігурація відповідає структурі кристалічного Pb за відповідного тиску. Встановлено, що лише 40% з усіх виявлених структурних утворень мають притаманну рідкій фазі ікосаедричну конфігурацію.

Розплав Si досліджено у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа. Особливість даного діапазону полягає у тому, що досліджувана ізотерма перебуває над мінімумом лінії плавлення, де відбувається фазовий перехід у кристалічному Si. Більше того, у даному діапазоні тисків кристалічний Si має три фазові переходи. Така фазова поведінка ініціює пошук відповідних структурних перетворень у рідкій фазі, подібно до того як це виявлено у Pb. Розраховані парні функції розподілу для рідкого Si вздовж ізотерми за різних тисків демонструють стійкість значення середньої між-атомної відстані у першій координаційній сфері. Така поведінка положення першого піку парної функції розподілу зберігається навіть при значних змінах тиску у системі. Даний результат повторює результат дослідження розплаву Si вздовж кривої плавлення у діапазоні тисків 4–23 ГПа методом дифракції рентгенівських променів. При цьому, розраховані статичні структурні фактори для усіх тисків демонструють присутність плеча біля першого максимуму. Такі дані свідчать про існування ковалентних зв'язків між атомами Si та частково тетраедричного впорядкування у широкому діапазоні тисків. Дослідження тричастинкової функції розподілу показало, що у розплаві Si присутнє тетраедричне впорядкування, яке зменшується зі зростанням тиску, в той час як притаманне рідинам ікосаедричне впорядкування збільшується зі зростанням тиску. Розраховане значення координаційного числа для розплаву Si вздовж ізотерми демонструє лінійне зростання у діапазоні тисків 10,2–16,6 ГПа та вихід на плато за більших тисків. При цьому, усі зазначені функції, які характеризують локальну структуру у рідкому Si, дослідженому вздовж ізотерми 1150 К у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа, не виявили будь-яких кореляцій зі зміною структури кристалічного Si у цьому ж діапазоні.

Зважаючи на те, що дисперсія поперечних колективних збуджень рідкого Si

містить дві вітки за усіх досліджених тисків, то наявність ковалентних зв'язків може бути механізмом появи другого типу поперечних колективних мод.

Для встановлення особливостей одночастинкової динаміки досліджених розплавів розраховано частотні спектри автокореляційної функції швидкостей. Виявлено, що такий спектр може містити два піки за присутності двох віток на дисперсії поперечних колективних збуджень. При цьому, температура в системі не впливає на положення максимумів таких піків. На відміну від металів у кристалічній фазі, де такий спектр відповідає густині коливних станів з типовою поведінкою згідно з теорією Дебая, у рідких металах за рахунок процесів дифузії такий спектр містить релаксаційну моду та має ненульове значення за нульової частоти, яке визначається коефіцієнтом дифузії. За досить високих значень останнього внесок від дифузійної моди у спектр автокореляційної функції швидкостей перекриває низькочастотний пік та заважає правильному встановленню положень піків. Врахувати даний ефект дозволяє модель двох фаз, використання якої забезпечує якісне розділення частотного спектру автокореляційної функції швидкостей на релаксаційну моду та коливну густину станів. Така процедура дозволяє точніше визначати положення максимумів частотного спектру одночастинкових коливань. Проведений аналіз частот поширення одночастинкових та колективних збуджень показав, що для усіх досліджених металів за різних термодинамічних умов положення максимумів на частотному спектрі автокореляційної функції швидкостей співпадають з характеристичними частотами поперечних колективних мод. Такий результат свідчить про прямий прояв поперечної колективної динаміки у поведінці одночастинкової динаміки рідких металів та суперечить попереднім гіпотезам, де один пік розглядався як наслідок поздовжніх мод, а другий — поперечних.

Дослідження колективної динаміки рідких металів у різних термодинамічних точках дозволило встановити, що значення характеристичної частоти високо-частотної вітки дисперсії поперечних колективних мод лінійно зростає зі збільшенням густини системи. При цьому показано, що дана залежність є універсальною для металічних розплавів. Більше того, виявлено, що нахил такої лінійної залежності однаковий для усіх полівалентних металів.

*Ключові слова:* колективні збудження, молекулярна динаміка, одночастинкова динаміка, першопринципне комп'ютерне моделювання, рідкі метали, узагальнена гідродинаміка, часові кореляційні функції.

## ABSTRACT

*Demchuk T. V.* Features of one-particle and collective dynamics in metal melts at ambient and high pressures. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy on the speciality 104 — Physics and Astronomy. — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the study of single-particle and collective dynamics in liquid metals at normal and high pressures via computer simulations within *ab initio* molecular dynamics.

A number of metals in the liquid state, namely, the molten Tl at normal pressure near the melting temperature, liquid Pb, In and Al along the melting lines, and liquid Si and Na along some isotherms are investigated by first-principle computer modelling. In contrast to the method of classical molecular dynamics, where the electron subsystem is taken into account effectively in the pair interatomic potential, in the methods of *ab initio* molecular dynamics the electron density is considered explicitly within the density functional theory. For each ionic configuration, one estimates one-electron wave functions and the electron density from them, which allows one to calculate the Hellman-Feynman forces acting on the ions. This approach gives more accurate results for metallic systems due to account for the instantaneous configurations of ions and electron density. The advantages of application *ab initio* computer modelling are especially noticeable in the study of liquid metals at high pressures.

Based on the data obtained from the computer experiment, the features of the collective dynamics, its correlation with single-particle one, the features of the structure and their effect on the dynamics in considered melts are investigated. From the trajectories and velocities of the particles determined during the modelling, current-current and density-density time correlation functions were calculated. The latter are related to the dynamic structure factor that can be measured by inelastic

X-ray or neutron scattering experiments. This connection allows one to compare the results of computer simulations with the results of real experiments.

The standard manifestation of collective excitations in the system is in the presence of a peak on the frequency dependences of the longitudinal and transverse current spectral function at the corresponding wave number, and the position of the maximum of such a peak corresponds to the frequency of excitation. It is found that the frequency spectrum of the correlation function of the transverse current shows the presence of two peaks for all investigated melts with different thermodynamic conditions. Besides, this effect is observed only at large wave numbers, outside the first pseudo-Brillouin zone. This two-peak structure leads to two-branch form of the transverse collective modes dispersion. Such an effect was first observed in a recent study of liquid Li at high pressures via first-principle simulations. It is demonstrated that this feature is observed even at normal pressure for liquid polyvalent metals Tl, Al, and In. Moreover, it is shown that both branches demonstrate a dispersionless dependence, so it is possible to determine their characteristic frequencies. The coupling between longitudinal and transverse modes as well as the presence of short-time interatomic bonds in the system are considered as the possible physical mechanisms of this effect.

The study of the longitudinal dynamics of the liquid Tl at normal pressure was carried out using both the fitting by superposition of two DHO (damped harmonic oscillator) and the five-variable model of generalized collective modes approach. It is shown that only one type of acoustic modes is present in longitudinal fluctuations. Moreover, an additional longitudinal mode was detected, which is might be responsible for the heat waves propagation.

The presence of stable intramolecular bonds in molecular fluids determines the rotational motion of molecules, which is one of the mechanisms of coupling between longitudinal and transverse collective excitations. The study of the presence of such bonds in liquid Pb along the melting curve in the pressure range 0–70 GPa via the common neighbours analysis showed that there are various structure clusters in the melt with similar to the crystalline short-range structures. Analysis of the



topological structure of such clusters shows that different predominant configuration emerges in system at different pressures. Moreover, this predominant configuration corresponds to the structure of crystalline Pb at the appropriate pressure. It was found that almost 40% of all detected structural clusters have the icosahedral configuration appropriate to liquid and glass phases.

Liquid Si was investigated in the pressure range of 10.2–27.5 GPa along the isotherm just above the minimum of the melting line, where the phase transition in crystalline Si takes place. Moreover, in this pressure range crystalline Si has three solid-solid phase transitions. Such phase diagram feature stimulates the search for possible structural transformations in the liquid phase, similar to that found in Pb. Pair distribution functions for liquid Si along the isotherm at different pressures were calculated. Curves show the constant value of the mean distance between the two nearest neighbours. Moreover, such behaviour of the position of the first peak on the pair distribution function is maintained even with significant changes in pressure. Same result was previously obtained in the study of the Si melt along the melting curve in the pressure range of 4–23 GPa by X-ray diffraction. Besides, the calculated static structural factors for all pressures demonstrate the presence of the shoulder near the first maximum. Such data indicate the presence of covalent bonds between Si atoms and partially tetrahedral ordering in a wide range of pressures. The study of the bond-angle distribution functions showed that there is a tetrahedral ordering in molten Si, which decreases with increasing pressure, while the icosahedral ordering increases with increasing pressure. The calculated value of the coordination number for the molten Si along the isotherm shows a linear increase in the pressure range of 10.2–16.6 GPa and the plateau at higher pressures. However, all these functions, which characterize the local structure of liquid Si, studied along the isotherm 1150 K in the pressure range of 10.2–27.5 GPa, does not reflect any correlations with the changes in the structure of crystalline Si in the same pressure range.

Considering that the dispersion of transverse collective excitations of liquid Si contains two branches at all investigated pressures, the presence of such bonding may be a mechanism for the appearance of the second type of transverse collective

modes.

The frequency spectra of the autocorrelation velocity function were calculated in order to study the features of the single-particle dynamics of the investigated melts. It was found that such spectra may contain two peaks simultaneously with the presence of two branches in the transverse collective excitations dispersion. In addition, the temperature in the system does not make an effect on the peak maxima positions. In contrast to crystalline metals, where such a spectrum corresponds to the vibrational density of states with typical behaviour according to Debye theory, in liquid metals such a spectrum contains a relaxation mode due to diffusion processes and has a non-zero value at zero frequency, which is determined by the diffusion coefficient. At high values of the latter, the contribution from the diffusion mode to the spectrum of the velocity autocorrelation function may overlap the low-frequency peak and prevents the correct establishment of the positions of the peaks. This effect may be taken into account by the two-phase model, which provides a qualitative separation of the velocity autocorrelation function frequency spectrum into the relaxation mode and the vibrational density of states. This procedure allows one to determine the position of the frequency spectrum maxima more accurately. The analysis of single-particle and collective modes frequencies showed that for all investigated metals with different thermodynamic conditions the positions of the maxima on the frequency spectrum of the velocity autocorrelation function coincide with the characteristic frequencies of transverse collective modes. This result indicates a direct manifestation of the transverse collective dynamics in the single-particle dynamics of liquid metals and contradicts with the previous hypotheses, where one peak was considered as a consequence of longitudinal modes and the second as a consequence of transverse modes.

The study of the collective dynamics of liquid metals at different thermodynamic points revealed that the value of the characteristic frequency of the high-frequency transverse collective modes dispersion branch increases linearly with increasing density of the system. It is shown that such dependence is universal for all metallic melts. Moreover, it was found that the slope of such a linear dependence is

the same for all polyvalent metals.

*Keywords:* *ab initio* computer modelling, collective excitations, generalised hydrodynamics, liquid metals, molecular dynamics, one-particle dynamics, time correlation functions.

### Список публікацій здобувача

1. *Bryk T., Demchuk T.* Ab initio molecular dynamics study of collective dynamics in liquid Tl: Thermo-viscoelastic analysis // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151, P. 02001:1–9. DOI: [10.1051/epjconf/201715102001](https://doi.org/10.1051/epjconf/201715102001) (Scopus Q4)
2. *Bryk T., Demchuk T., Jakse N., Wax J.-F.* A Search for Two Types of Transverse Excitations in Liquid Polyvalent Metals at Ambient Pressure: An Ab Initio Molecular Dynamics Study of Collective Excitations in Liquid Al, Tl, and Ni // *Frontiers in Physics*. 2018. Vol. 6. P. 6:1–8. DOI: [10.3389/fphy.2018.00006](https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00006) (Scopus Q2, WoS Q2)
3. *Bryk T., Demchuk T., Jakse N.* Atomistic structure and collective dynamics in liquid Pb along the melting line up to 70 GPa: A first-principles molecular dynamics study // *Physical Review B*. 2019. Vol. 99, P. 014201:1–9. DOI: [10.1103/PhysRevB.99.014201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.014201) (Scopus Q1, WoS Q1)
4. *Bryk T., Demchuk T., Wax J.-F., Jakse N.* Pressure-induced effects in the spectra of collective excitations in pure liquid metals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Vol. 32, P. 184002:1–8. DOI: [10.1088/1361-648X/ab6a31](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6a31) (Scopus Q2, WoS Q2)
5. *Demchuk T., Bryk T., A. P. Seitsonen* Structural and dynamic features of liquid Si under high pressure above the melting line minimum // *arXiv preprint arXiv:2009.00834*. 2020.
6. *Демчук Т., Брик Т.* Структурні та динамічні властивості рідкого кремнію при високих тисках з ab initio комп'ютерного моделювання // XVII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 8–9 червня, 2017. Тези доповідей. Львів, 2017. С. 30.
7. *Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A.P.* Structure and dynamics of molten Silicon at high pressures : Ab initio molecular dynamics study // Joint conference on advanced materials and technologies: FNMA'17 and PDS'17, September 25-29,

- 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine., Book of abstracts. Lviv, 2017. P. 53.
8. *Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A.P.* Structural and dynamical properties of liquid silicon at high pressures via ab initio molecular dynamics // Ulam Computer Simulations Workshop. Challenges & Opportunities in Molecular Simulations. June 21-24, 2017, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2017. P. 29.
  9. *Демчук Т., Брик Т.* Атомарна структура та колективна динаміка рідкого Рb вздовж лінії плавлення // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. Львів, 2018. С. 34.
  10. *Демчук Т., Брик Т.* Зсувні напруження та колективні збудження у рідкому In: ab initio комп'ютерні симуляції // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 24.
  11. *Demchuk T., Bryk T.* Shear stress correlations and collective excitations in liquid In via ab initio computer simulations // 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends & Applications, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2019. P. 97.
  12. *Demchuk T., Bryk T.* Features of collective dynamics in liquid In along the melting line up to 10GPa // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, August 26-30, 2019, Lyon, France., July 3–6, 2019, Book of abstracts. Lyon, 2019. P. 120.
  13. *Bryk T., Jakse N., Demchuk T.* Pressure-induced effects in the dispersion of collective excitations in polyvalent liquid metals // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, August 26-30, 2019, Lyon, France., July 3–6, 2019, Book of abstracts. Lyon, 2019. P. 138.

# ЗМІСТ

<b>Вступ</b>		<b>17</b>
<b>1</b>	<b>Огляд літератури</b>	<b>25</b>
1.1	Особливості дослідження динаміки рідких металів з експериментів та комп'ютерного моделювання . . . . .	26
1.1.1	Експерименти по непружному розсіюванню нейтронів та рентгенівських променів для металічних розплавів . . . . .	27
1.1.2	Вивчення динаміки рідких металів у комп'ютерному експерименті . . . . .	30
1.2	Теоретичний опис . . . . .	35
1.2.1	Поширення колективних флуктуацій у гідродинамічній області . . . . .	37
1.2.2	Дослідження динаміки системи поза межами гідродинамічної області . . . . .	38
1.2.3	Схема підгонки кореляційних функцій колективних змінних	40
1.2.4	Метод узагальнених колективних мод (GCM) . . . . .	43
<b>2</b>	<b>Дослідження динаміки розплаву талію поза гідродинамічною областю</b>	<b>45</b>
2.1	Першопринципне комп'ютерне моделювання рідкого Tl . . . . .	46
2.2	Особливості структури та одночастинкової динаміки рідкого Tl . . . . .	47
2.3	Колективна динаміка розплаву Tl . . . . .	51
2.3.1	Поздовжні колективні збудження . . . . .	57
2.3.2	Поперечні колективні збудження . . . . .	62

2.4	Висновки . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Атомна структура та колективна динаміка рідкого Pb вздовж лінії плавлення</b>	<b>68</b>
3.1	Першопринципне комп'ютерне моделювання рідкого Pb. Термодинамічні умови модельованої системи . . . . .	70
3.2	Особливості структури розплаву Pb вздовж лінії плавлення . . . . .	72
3.3	Дослідження відповідності локальної структури рідкого Pb структурі в твердій фазі. Аналіз найближчих сусідів (CNA) . . . . .	76
3.4	Одночастинкова та колективна динаміка рідкого Pb вздовж лінії плавлення . . . . .	80
3.5	Висновки . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Структура та колективна динаміка розплаву Si вздовж ізотермічної лінії <math>T = 1150</math> K над мінімумом кривої плавлення</b>	<b>92</b>
4.1	Моделювання кремнію вздовж ізотерми в рамках першопринципного комп'ютерного експерименту . . . . .	95
4.2	Дослідження відповідності структури твердої та рідкої фаз . . . . .	97
4.3	Характеристики одночастинкової динаміки системи . . . . .	104
4.4	Виявлення особливостей колективної динаміки рідкого Si вздовж ізотерми за високих тисків . . . . .	109
4.5	Висновки . . . . .	113
<b>5</b>	<b>Встановлення загальних особливостей колективної динаміки рідких металів за високих тисків</b>	<b>115</b>
5.1	Першопринципні комп'ютерні експерименти для In, Al та Na при високих тисках . . . . .	116
5.2	Дослідження одночастинкової та колективної динаміки розплавів Na, In, Al . . . . .	119
5.3	Загальні риси незвичної поведінки у рідких металах за нормального та високих тисків . . . . .	125

	15
5.4 Висновки . . . . .	128
<b>Висновки</b>	<b>130</b>
<b>Список використаних джерел</b>	<b>132</b>
<b>А Розв’язок системи гідродинамічних рівнянь</b>	<b>151</b>
<b>Б Схема підходу узагальнених колективних мод</b>	<b>154</b>
<b>В Список публікацій здобувача</b>	<b>157</b>
<b>Г Апробація результатів дисертації</b>	<b>160</b>



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МД	—	молекулярна динаміка
МК	—	метод Монте-Карло
ВС	—	властива структура
СКЗ	—	середні квадратичні зміщення
ЧКФ	—	часові кореляційні функції
2РТ	—	модель двох фаз
AIMD	—	першопринципна молекулярна динаміка
CNA	—	аналіз найближчих сусідів
DFT	—	теорія функціоналу густини
DHO	—	згасаючий гармонічний осцилятор
GGA	—	узагальнене градієнтне наближення
GCM	—	узагальнені колективні моди
INS	—	непружне розсіювання нейтронів
IXS	—	непружне розсіювання рентгенівських променів
LDA	—	наближення локальної густини
VACF	—	автокореляційна функція швидкостей
VASP	—	Vienna Ab-Initio Simulation Package
VDOS	—	густина коливних станів

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Металічні системи, які характеризуються високою електронною та теплопровідністю, є одним з найбільш розповсюджених типів матеріалів, який знайшов своє застосування у багатьох сферах людської діяльності. Окремим класом виділяють метали у рідкому стані. За рахунок високої теплопровідності порівняно з іншими рідинами, такі речовини використовують у охолоджувальних системах у техніці та як робочу рідину теплопровідної системи у енергетиці [1]. Окрім цього, метали у рідкому стані використовують для хімічних реакцій та у сфері біотехнологій [2]. Така варіативність застосування встановлює необхідність детального дослідження фізичних властивостей металічних розплавів.

Важливими властивостями металічних розплавів є особливості коефіцієнтів переносу та динамічна поведінка. На даний час колективна динаміка є добре зрозуміла лише у гідродинамічній області, де розглядаються великі просторові масштаби системи в порівнянні з середньою міжатомною відстанню. При цьому, про мікроскопічні процеси у динамічних явищах відомо дуже мало. В такому ключі необхідним є дослідження негідродинамічних процесів, прояв яких спостерігається, зокрема, у короткохвильовій області, де сильну роль відіграє локальне впорядкування атомів.

Роботи у цьому напрямі виявляють незвичну поведінку рідких металів. Так, у дослідженні розплаву Ga методом непружного розсіювання рентгенівських променів підгонка під експериментальну криву динамічного структурного фактора вказала на присутність двох внесків від динамічних пропагаторних процесів [3]. Незвичний другий внесок автори пропонують розглядати як сигнал від поперечних колективних збуджень. Використання першопринципного комп'ютерного

експерименту дозволяє детальніше розглянути таку незвичну поведінку динаміки рідких металів. З іншої сторони, у роботі по дослідженню рідкого Li методом *ab initio* комп'ютерного моделювання [4] було виявлено, що за високих тисків на частотному спектрі кореляційної функції поперечного потоку присутні два піки, що відповідає існуванню двох типів поперечних колективних збуджень, а не один, як це спостерігається за менших тисків. Такі нетипові результати визначають необхідність подальших досліджень динаміки рідких металів. Також важливо встановити існування подібних ефектів у полівалентних металах у широкому діапазоні тисків.

Зважаючи на те, що повну картину про мікроскопічні явища у системі можна отримати у рамках комп'ютерного експерименту, на сьогодні існує велика кількість досліджень рідких металів з використанням комп'ютерного моделювання. При цьому більшість з них проводять в рамках класичної молекулярної динаміки, де розглядають лише парну взаємодію, а електронну підсистему враховують ефективно. Це призводить до некоректного опису динамічних процесів, що стає помітніше під час розгляду металічних розплавів за високих тисків. Для таких досліджень необхідним є застосування першопринципного комп'ютерного моделювання, яке зачасту уникають через його довготривалість.

Окрім іншого, результати досліджень де застосовують методи *ab initio* комп'ютерного моделювання використовують для перевірки теоретичних моделей опису рідких металів та створення нових, що дозволяє покращити розуміння динамічних процесів у таких системах. До того ж першопринципну молекулярну динаміку для рідких металів можна застосувати у будь-яких термодинамічних точках, зокрема, за високих та екстремальних тисків, що недосяжно у експериментах.

Потенційно такий підхід дозволить пояснити динамічні процеси що відбуваються в розплавленій зовнішній оболонці ядра землі та проходження сейсмічних хвиль через них.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України: “Вплив молекулярної структури і процесів локального впорядкування на фізичні властивості багаточастинкових статистичних систем” (номер держреєстрації 0114U001048, 1 кв. 2014 р.-4 кв. 2018 р.), “Процеси впорядкування і властивості багаточастинкових статистичних систем: Теорія і комп'ютерне моделювання” (номер держреєстрації 0119U100663, 1 кв. 2019 р.-4 кв. 2022 р.), за підтримки конкурсного українсько-французького проекту «Виявлення нових властивостей неупорядкованих матеріалів при екстремальних умовах: Підхід ab initio моделювання» (договір № М/70-2019 від 13.06.2019, 2 кв. 2019 р.-4 кв. 2020 р.).

**Мета і задачі дослідження.** *Об'єктом дослідження є металічні розплави в широкому діапазоні тисків та температур.*

*Предмет дослідження — колективна динаміка рідких металів, зокрема поздовжні та поперечні колективні збудження та можливі ефекти взаємодії між ними.*

*Метою роботи є дослідження особливостей одночастинкової та колективної динаміки рідких металів за нормального та високих тисків, їх кореляцію та вплив структурних характеристик на динамічну поведінку системи.*

*Завданнями роботи є:*

- дослідження особливостей одночастинкової та колективної динаміки рідких металів за нормальних та високих тисків;
- встановлення існування незвичних проявів колективних мод на спектральних функціях металічних розплавів;
- дослідження особливостей структури рідких металів за високих тисків та їхнього впливу на поведінку динаміки розплавів;
- встановлення загальних особливостей колективної динаміки рідких металів за високих тисків.

**Методи дослідження.** У роботі застосовуються методи першопринципного комп'ютерного моделювання, зокрема, поєднання теорії функціоналу густини з молекулярною механікою, а також, аналітичні методи дослідження: метод аналізу часових кореляційних функцій, побудованих на одночастинкових та колективних змінних, статистичні функції розподілу, метод узагальнених колективних мод, аналіз частотних спектрів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі вперше представлені результати комп'ютерного експерименту для колективної динаміки в розплаві Tl за нормального тиску поблизу температури плавлення, в рідких Pb, In та Al вздовж лінії плавлення, в рідких Si та Na вздовж ізотерми. Виявлено присутність тетраедричного впорядкування у розплаві Si та його зменшення при зростанні тиску. Показана присутність різноманітних короткоживучих структурних утворень у розплаві Pb та їх зміна вздовж лінії плавлення. Встановлено, що короткосяжний порядок таких структурних утворень корелює з кристалічною ґраткою твердого Pb за відповідних тисків.

Вперше встановлено існування двох типів колективних мод на поперечних спектральних функціях у рідких металах за нормального тиску. Вперше було показано, що кількість максимумів в частотному спектрі автокореляційної функції швидкостей рівна кількості максимумів спектральних функцій поперечного потоку з хвильовими числами у другій псевдозоні Брілюена, а частоти цих максимумів співпадають. Виявлено, що температура у системі не впливає на значення зазначених частот. Вперше встановлено лінійність залежності частоти високочастотної моди поперечних колективних збуджень від густини для рідких металів у широкому діапазоні тисків. Встановлено, що нахил такої лінійної залежності однаковий для усіх полівалентних металів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати дозволяють розширити мікроскопічне розуміння динамічних процесів у металічних розплавах, що може бути використане для пояснення коефіцієнтів переносу

(в'язкість, електропровідність, теплопровідність), що є необхідним для застосування металічних розплавів у атомній енергетиці та промисловості. Результати, отримані на основі першопринципного комп'ютерного моделювання вказують на необхідність врахування взаємодії між короткохвильовими поперечними та поздовжніми модами у динаміці металічних розплавів, що буде стимулювати розвиток нових теоретичних підходів. Встановлена лінійна залежність частоти високо-частотної моди поперечних колективних збуджень від густини дозволить робити оцінки для термодинамічних точок, недоступних у реальних експериментах.

**Особистий внесок здобувача.** Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем Т. М. Брик. У спільних публікаціях автору дисертації належить:

- розрахунок спектрів кореляційних функцій густина-густина, визначення кривих дисперсії поздовжніх та поперечних колективних мод [5–9];
- дослідження динаміки рідкого Tl методом підгонки суперпозицією двох ДНО та в рамках методу узагальнених колективних мод [5];
- визначення спектру автокореляційної функції швидкостей [7–9];
- дослідження кореляції характеристичних частот одночастинкової та колективної динаміки для розплавів Pb та In [7, 8];
- розрахунок координаційного числа та коефіцієнту дифузії для розплаву Si вздовж ізотерми 1150K [9];
- проведення комп'ютерного експерименту медом першопринципної молекулярної динаміки, дослідження густини коливальних станів в рамках моделі двох фаз [8].

Обговорення та інтерпретацію отриманих результатів у публікаціях співавтори виконували разом.

**Апробація результатів дисертації.** Ключові результати досліджень були представлені на таких конференціях: Ulam Computer Simulations Workshop, Challenges & Opportunities in Molecular Simulations (Львів, 2017), Joint conference on advanced materials and technologies: FNMA'17 and PDS'17 (Львів, 2017), 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends & Applications (Львів, 2019 р.), 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (Ліон, Франція, 2019), XVII, XVIII та XIX Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2017, 2018 та 2019 рр.), а також на семінарах у Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць, з них: 4 статті у фахових наукових виданнях [5–8], 1 препринт [9] та 8 тез конференцій [10–17].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, розділу з оглядом літератури та чотирьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також загальних висновків, списку використаної літератури, 4 додатків, 50 рисунків та 5 таблиць. Робота викладена на 131 сторінці (повний обсяг разом з літературою та додатками — 160 сторінок), бібліографічний список містить 194 найменувань публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

У вступі обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано мету роботи, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів та наведено стисло характеристику дисертації.

У першому розділі проведено огляд літератури, за тематикою дисертаційної роботи. Обговорено сучасні методи дослідження рідких металів за нормальних та високих тисків, обґрунтовано доцільність використання комп'ютерного експерименту для дослідження динаміки рідких систем. Розглянуто часові кореляційні функції та їх застосування для дослідження динаміки рідких систем у гідродина-

мічній області та поза нею.

**Другий розділ** присвячений дослідженню розплаву Tl за нормального тиску, трохи вище температури плавлення. Представлені структурні та динамічні характеристики системи та проведено дослідження поздовжньої та поперечної динаміки методом підгонки суперпозицією двох ДНО та методом узагальнених гідродинамічних мод. Показана присутність другої незвичної вітки на дисперсії поперечних колективних збуджень.

Результати цього розділу опубліковано у працях [5, 6].

У **третьому розділі** здійснено опис дослідження рідкого Pb вздовж лінії плавлення у діапазоні тисків 0-70 ГПа методом першопринципної молекулярної динаміки. Представлено характеристики структури розплаву та, за допомогою методу аналізу найближчих сусідів, встановлено присутність короткоживучих структурних утворень у системі. Показано, що топологія таких утворень відповідає структурі кристалічної ґратки твердого Pb за відповідного тиску. Встановлено кореляцію між положеннями максимумів на спектрі автокореляційної функції швидкостей та характеристичними частотами двох віток дисперсії поперечних колективних мод.

Результати цього розділу опубліковано у праці [7].

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження рідкого Si вздовж ізотерми 1150 К за високих тисків. Представлено еволюцію парних та кутових функцій розподілу з тиском, що вказують на присутність ковалентних зв'язків у системі та збільшення ізотропії структури зі збільшенням тиску. Встановлено незвичну поведінку координаційного числа від тиску вздовж ізотерми. Досліджено еволюцію дисперсії поперечних мод та спектру автокореляційної функції швидкостей з тиском.

Результати цього розділу опубліковано у праці [9].

**П'ятий розділ** присвячений встановленню загальних особливостей колективної динаміки рідких металів за високих тисків. У розділі показано, що кількість максимумів на спектрі автокореляційної функції швидкостей співпадає з кількістю віток на кривій дисперсії поперечних колективних мод для усіх рідких



металів. Більше того, значення положень таких максимумів та характеристичних частот таких віток попарно співпадають у широкому діапазоні тисків. Встановлено, що лінійна зміна частоти високочастотної моди поперечних колективних збуджень з густиною є універсальною властивістю металічних розплавів, а нахил такої лінійної залежності однаковий для усіх полівалентних металів.

Результати цього розділу опубліковано у праці [8].

Дисертаційна робота завершується **Висновками**, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

## РОЗДІЛ 1

# ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У цьому розділі представлено огляд робіт присвячених дослідженню динамічних властивостей систем в рідкому стані, зокрема рідких металів. Особливу увагу присвячено дослідженню колективної динаміки системи поза межами гідродинамічної області. Окреслено існуючі моделі опису, межі їхнього застосування, а також відкриті питання, що залишаються в цій ділянці науки.

За останнє десятиліття кількість досліджень, що стосуються динаміки рідких металів помітно зросла. Це пов'язано з покращенням експериментального обладнання та пришвидшенням методів комп'ютерного моделювання. Разом з цим, результати комп'ютерного моделювання не завжди потребують перевірки, а сам метод став доповненням до теоретичних та експериментальних методів. Збільшилась точність експериментів. Розвиток теорії рідин дозволив краще описувати міжчастинкові взаємодії, які використовують у якості модельних потенціалів у комп'ютерному моделюванні. Більше того, розвиток першопринципних методів комп'ютерного експерименту дозволив, як якісно так і кількісно, краще досліджувати системи, де електронна густина грає визначальну роль. До таких систем відносять і рідкі метали, які при цьому розглядають як типові представники простих рідин [18].

На відміну від кристалічних тіл, де частинки постійно знаходяться в околі певного рівноважного положення, частинки рідини можуть перебувати у будь-якій точці фазового простору. Зміна положення частинок у часі визначається динамічними характеристиками системи. Окремо виділяють колективні рухи груп частинок, які називають колективними збудженнями. Параметри таких збуджень

характеризують динамічні процеси переносу, такі як акустичні моди, оптичні моди, і ін. Варто також відмітити, що прояв одних і тих же колективних мод може різнитись на різних просторових масштабах. Дослідження таких особливостей полягає у вивченні дисперсії колективних мод.

Опис колективної та одночастинкової динаміки рідин є важливою частиною розуміння її властивостей. У системі, що перебуває в рівновазі, виникають мікроскопічні флуктуації. Фізичні властивості системи визначають її відгук на такі флуктуації, а мовою, що дозволяє описати такий відгук є кореляційні функції. Таким чином, розгляд динамічної поведінки рідких систем передбачає встановлення та аналіз кореляційних функцій. Найпоширенішими методами визначення таких функцій є експерименти по непружному розсіюванню та комп'ютерне моделювання, а їх аналіз зазвичай проводять в рамках теорії узагальненої гідродинаміки.

## **1.1. Особливості дослідження динаміки рідких металів з експериментів та комп'ютерного моделювання**

Дослідження будь-якої системи в рамках статистичної фізики потребує встановлення моделі опису цієї системи. Дана робота присвячена вивченню динаміки рідких металів, модель опису яких є складною з точки зору міжатомної взаємодії. Присутність вільних електронів у таких системах якісно вирізняє їх серед інших моделей. Причому, кількість вільних електронів на один іон відрізняється для різних металів, і значною мірою впливає на властивості системи. Це спонукає до введення електронної густини, як додаткового параметру в системі.

У випадку розгляду однокомпонентних рідин необхідний рівень опису залежить від досліджуваних властивостей системи. Найпростішою для розгляду є система з броунівським рухом частинок. Наступною за рівнем опису можна вважати модель твердих кульок. Вона дозволяє врахувати фізичні розміри частинок, а разом з цим, виявляє ефекти пов'язані з виключеним об'ємом. Вигляд потенціалу взаємодії даної моделі дозволяє точно розв'язати ряд задач фізики конденсованого стану. Вже починаючи з такого простого рівня опису рідини, динаміка

системи демонструє поширення колективних хвиль [19]. Серед моделей, що враховують окрім відштовхування за рахунок фізичних розмірів також і притягання частинок, своєю популярністю виділяється модель взаємодії Ленарда-Джонса. Цей потенціал дозволяє описувати системи з заповненою зовнішньою електронною оболонкою (інертні гази) і часто використовується для дослідження властивостей простих рідин. Динаміка систем з Ленард-Джонсівським потенціалом великою мірою досліджена, причому як з точки зору теорії та комп'ютерного експерименту [20], так і з допомогою експериментів по розсіюванню [21]. З точки зору розгляду рідких металів, важливою є модель іонної рідини. Дана модель включає в себе розгляд далекодіючої кулонівської взаємодії. Динаміка систем з таким типом взаємодій, окрім звичних акустичних та зсувних хвиль, включає розгляд зарядових колективних мод. З іншої сторони, для врахування ефектів електронної підсистеми доцільним є розгляд моделі електронної плазми. По суті, модель рідкого металу є проміжною ланкою між іонною рідиною та електронною плазмою.

Таким чином, розгляд динаміки одноатомного рідкого металу підрозуміває розгляд ефектів колективного руху іонів зі змінною в часі та просторі ефективною взаємодією, зумовлену неоднорідністю в просторі і часі електронною густиною. Такі системи важко описувати з точки зору теорії за рахунок значного впливу локальних мікроскопічних параметрів. До того ж, іони металу вважаються класичними частинками тоді як електрони варто розглядати з точки зору квантової фізики. З цих міркувань, найкращим методом дослідження динаміки розплавів металів є комп'ютерний експеримент, а допоміжним інструментом для перевірки отриманих результатів — експерименти по розсіюванню нейтронів та рентгенівських променів.

### **1.1.1. Експерименти по непружному розсіюванню нейтронів та рентгенівських променів для металічних розплавів**

Метод розсіювання нейтронів особливо підходить для вивчення динамічних властивостей конденсованої речовини, оскільки енергії та довжини хвиль тепло-

вих нейтронів відповідають характерним енергіям і довжинам хвиль збудження в речовині. Схематично метод виглядає так [22]:

- потік нейтронів  $\Phi$  (число нейтронів за секунду на квадратний сантиметр) з хвильовим числом  $k_i$  та енергією  $E_i$  налітає на мішень (досліджувана система) і розсіюється;
- детектор фіксує розсіяні нейтрони з хвильовим числом  $k_f$  та енергією  $E_f$ .

З даних детектора можна отримати наступні величини:

- переріз  $\sigma$ , визначається як

$$\sigma = \frac{\text{Число розсіяних нейтронів за секунду}}{\Phi}$$

- диференціал перерізу  $d\sigma/d\Omega$ , визначається як

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Число розсіяних нейтронів у тілесному куті } d\Omega \text{ за секунду}}{d\Omega \cdot \Phi}$$

- частковий диференціал перерізу  $d^2\sigma/d\Omega/dE_f$ , визначається як

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega E_f} = \frac{\text{Число розсіяних нейтронів у } d\Omega \text{ за секунду з енергією } [E_f; E_f + dE]}{d\Omega \cdot \Phi \cdot E_f} \quad (1.1)$$

Ці три величини зв'язані так:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int \frac{d\sigma}{d\Omega dE_f} d\Omega dE_f$$

У загальному, переріз  $\sigma$  — це фізична величина, що використовується в статистичному описі зіткнень частинок. Він відповідає ймовірності зіткнення і визначається як площа поверхні в яку повинна потрапити налітаюча частинка, щоб відбулося зіткнення, в площині, перпендикулярній напрямку руху налітаючої частинки.

Закони розсіювання безпосередньо пов'язані з динамічними характеристиками системи. По суті, переріз розсіювання є мірою відгуку системи на падаюче випромінювання. Це випромінювання можна розглядати як зовнішнє збудження,

яке залежить від частоти та довжини хвилі. З іншого боку відгук системи описується динамічною сприйнятливістю, і тому слід очікувати прямої залежності між такою сприйнятливістю та законами розсіювання. Функцією, яка зв'язує ці дві величини є динамічний структурний фактор  $S(k, \omega)$ , який з однієї сторони визначається як інтеграл кореляційної функції густини, а з іншої — закон розсіювання, функція, пропорційна до часткового диференціального перерізу (1.1).

Розрізняють також когерентний та некогерентний переріз: когерентний переріз визначається відносним рухом атомів і виражається через кореляційну функцію густини, а некогерентний переріз відображає одночастинкові флуктуації і виражається одночастинковою формою кореляційної функції густини. Фізично це означає, що нейтрон при розсіюванні створює в системі флуктуації густини числа частинок. Відповідні когерентний та некогерентний закони розсіювання позначаються як  $S(k, \omega)$  та  $S_s(k, \omega)$ .

INS використовують як потужний інструмент для дослідження рідких металів. З його допомогою стало можливим експериментальне встановлення колективних збуджень далеко за межами гідродинамічної області для різних як одноатомних систем [23–26], так і для сполук [27]. Результати його застосування дозволяють виявити такі ефекти як позитивну дисперсію та зсувну релаксацію [28], а результати роботи [29] вказують на придатність даного методу для визначення колективних збуджень за температури плавлення. З іншої сторони, INS-експеримент дозволяє детально дослідити структурні характеристики системи, як, наприклад, для розплаву Li [30], а дослідження розплаву Hg [31] показало узгодження значень швидкості колективних мод з моделлю електрон-іонної плазми, що вказує на значний вплив електронного екранування на динаміку системи.

Експерименти такого типу доповнюють та перевіряють правильність теоретичних моделей динаміки рідких систем. INS-дослідження розплаву Ga за температури 973 K показало присутність двох квазіпружних піків на  $S(k, \omega)$  [32], що унеможлиблює застосування будь-якої з моделей динаміки простих рідин. Цей же ефект спостерігався нещодавно для Zn [33].

Довгий час INS залишався єдиним доцільним експериментальним методом

для дослідження атомної динаміки на мікроскопічних масштабах. Найближчий по області застосування до нього метод розсіювання рентгенівських променів (IXS) значно поступався йому у роздільній здатності [34]. З плином часу технологічне покращення IXS спектрометрів призвело до зникнення цього недоліку. На сьогодні IXS знайшов своє застосування як у дослідженні простих флюїдів [35], так і металічних систем [36–38]. Перевагою даного методу над INS є можливість досліджувати систему у значно ширшому діапазоні значень хвильового вектора  $k$  [39].

У той же час, за рахунок малого розміру та високої інтенсивності потоку рентгенівських променів, IXS дозволяє досліджувати значно менші за розмірами об'єкти, ніж у випадку INS [40]. Ця ж особливість дозволяє досліджувати системи за умов високих тисків. З даної точки зору цікавими є роботи Інуї та ін. по дослідженню S та Se при тиску 25 МПа [41, 42]. Крім того, дослідження розплаву Ru методом IXS у широкому діапазоні тисків дозволило встановити фазовий перехід рідина-рідина [43].

Як і INS, IXS експерименти з рідкими металами дозволяють виявити незвичні властивості динаміки таких систем, а саме: позитивну дисперсію [44, 45] та присутність двох піків на динамічному структурному факторі [3, 39, 46–49]. Дані IXS експериментів можна аналізувати з точки зору теорії [50], а результати досліджень [51–53] дозволили підтвердити гіпотезу про декілька механізмів релаксаційних процесів у системі.

Порівняння експериментів по розсіюванню з дослідженнями іншими методами допомагає об'єктивно встановити динамічні властивості системи [54].

### **1.1.2. Вивчення динаміки рідких металів у комп'ютерному експерименті**

Існує два основні принципово різні методи комп'ютерного експерименту: молекулярна динаміка (МД) та метод Монте-Карло (МК). Останній є стохастичним і не містить прив'язки до часу, а, отже, не може надати інформацію про динамі-

чну поведінку системи. МД навпаки — дозволяє визначити еволюцію в часі мікроскопічних параметрів системи. Метод МД полягає у розв'язанні рівнянь руху (наприклад алгоритм Верле [55]) для частинок системи з визначенням їх положення та швидкостей у даний момент часу як функцію положень, швидкостей та сил, що діють на частинки на попередньому часовому кроці. Ці дані можна використати для дослідження динамічних процесів у системі.

Рівняння руху зазвичай обмежують використанням лише парних сил, а тому, центральним для правильного опису системи є встановлення парного потенціалу взаємодій  $U(r)$ , де  $r$  — відстань між двома частинками. У випадку дослідження металів потенціал  $U(r)$  повинен включати внесок від міжіонної взаємодії, від міжелектронної взаємодії, та електрон-іонну взаємодію. Серед усіх потенціалів, що містять такі внески на даний момент широке використання знайшов потенціал «внесеного» атому (ЕАМ), запропонований у роботах М. Доу та М. Баскес [56]. Поняття «внесений» у назві підрозуміває розгляд частинки, поміщеної в певне середовище. У випадку рідких металів це стосується розгляду іону металу, зануреного в електронний газ. ЕАМ-потенціал для однокомпонентної системи записують у вигляді:

$$u_i = F\left(\sum_{j \neq i} \rho(r_i - r_j)\right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N u(r_i - r_j)$$

Тут  $u_i$  — потенціальна енергія  $i$ -го атома,  $u(r_i - r_j)$  — потенціал взаємодії двох частинок (включає в себе кулонівську взаємодію),  $F$  — функція «внесення», енергія, необхідна для внесення атома  $i$  у електронну підсистему. Остання виражається як сума внесків від електронної густини атомів з положеннями  $r_j$  у електронну густину навколо  $r_i$  — положення атома  $i$ . Отже, дане зображення потенціалу дозволяє розглядати енергію взаємодії як суму енергій «внесення» та електростатичної взаємодії. Вигляд функції  $F$  можна отримати з напівемпіричних міркувань [57].

Метод молекулярної динаміки дозволив не просто досліджувати моделі та порівнювати їх результати з теоретичними та експериментальними, а й відкрив



дорогу використанню теоретичних підходів, що потребували інформацію про мікроскопічні параметри системи. Великою мірою це стосується досліджень структурних властивостей системи, де лише експерименти по розсіюванню давали результат.

З іншої сторони, потенціал міжатомної взаємодії можна отримати з даних експериментів, наприклад [58]. Так було отримано парний потенціал для дослідження рідкого Ga методом МД [32]. Результати цієї роботи вказують на непридатність моделей динаміки простих рідин для розплаву Ga, та пропонується розгляд динаміки металів біля температури плавлення з точки зору теорії динаміки твердих тіл. Інша робота по дослідженню рідкого Ga з використанням напівемпіричного потенціалу [59] підтверджує думку про визначальну роль електронної густини у динаміці іонів металу.

На сьогодні існує велика кількість досліджень динаміки рідких систем, де застосовують методи комп'ютерного експерименту. Для даної роботи корисним є розгляд результатів дослідження динаміки методом МД для ряду металів: Hg [60, 61], Cs [62], Li [25, 63], Na [64], Rb [65–67], Bi [68]. Варто відмітити, що методи комп'ютерного експерименту дозволяють з високою точністю відтворювати результати експериментів по розсіюванню, як наприклад у [69].

Окремий інтерес становить робота по дослідженню рідкого Tl поблизу точки плавлення [70], де продемонстровано придатність результатів МД-моделювання полівалентних металів для дослідження статичного та динамічного структурних факторів, а також дисперсій поздовжньої, поперечної та теплової мод. Автори також показують непридатність теорії динаміки електрон-іонних систем Бома-Ставера [71] для таких систем.

Окрім одноатомних систем МД дозволяє розглядати сполуки та суміші. Наприклад, розгляд динаміки оксиду алюмінію в рамках даного методу дозволив визначити частотну залежність в'язкості [72], а дослідження мікроскопічної динаміки різного роду бінарних систем доповнює теоретичну картину [73–76].

У зв'язку з вагомою роллю електронної густини у взаємодії атомів металу звичайний підхід до моделювання металічних рідин дає не повністю коректні

результати. Найкращим методом для таких цілей є використання методів першопринципної молекулярної динаміки (AIMD), де на відміну від класичної молекулярної динаміки, електрони розглядаються окремо від іонів. Найчастіше для моделювання металів дослідники використовують метод теорії функціоналу густини (DFT-AIMD) [77] або його реалізацію в наближенні вільних орбіталей (OF-AIMD) [78] чи квантову молекулярну динаміку Кар-Парініелло [79].

У даній роботі всі комп'ютерні експерименти проводились в рамках DFT-AIMD. Центральні теореми даного методу були сформульовані Гоенбергом та Коном [80]:

- Основний стан багаточастинкової системи (повна енергія) однозначно визначається як функціонал електронної густини;
- функціонал повної енергії відповідає своєму мінімальному значенню у випадку, коли електронна густина системи тотожна електронній густині основного стану.

З теорем слідує, що, знаючи вигляд функціоналу повної енергії, можна знайти густину електронів у основному стані в межах задачі на пошук мінімуму цього функціоналу.

Придатний для застосування функціонал повної енергії був запропонований у роботі Кона та Шема [81]. Вони запропонували розглядати систему невзаємодіючих частинок, спрощуючи таким чином розгляд кінетичної енергії. Функціонал енергії з такими припущеннями має наступний вигляд:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + U_{ei}[n(r)] + U_{ee}[n(r)] + E_{XC}[n(r)], \quad (1.2)$$

де  $E[n(r)]$  — повна енергія,  $T_s[n(r)]$  — кінетична енергія невзаємодіючих електронів,  $U_{ei}[n(r)]$  — енергія електронів у потенціальному полі іонів,  $U_{ee}[n(r)]$  — енергія електрон-електронної взаємодії,  $E_{XC}[n(r)]$  — енергія обмінно-кореляційної взаємодії. Детальний опис усіх внесків можна знайти у [82]. Електронна густина розраховується як:

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.3)$$

де  $\psi_i(r)$  — хвильова функція  $i$ -го електрона

Наслідком функціоналу (1.2) є рівняння Кона-Шема для  $i$ -го електрона:

$$\left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ei}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{XC}[n(r)] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.4)$$

Тут  $\varepsilon_i$  — енергія  $i$ -го електрону,  $V_{ei}(r)$  — потенціал електрон-іонної взаємодії, який, за звичною практикою сучасних досліджень, використовують у формі псевдопотенціалу як суму плоских хвиль [83, 84],  $\mu_{XC}[n(r)]$  — обмінно-кореляційний потенціал. Останній зазвичай обирають у формі наближення локальної густини (LDA) [85] або узагальненого градієнтного наближення (GGA) [86]. Приймавши форму таких потенціалів густину електронів основного стану шукають в межах DFT-схеми наступним чином:

1. пропонується початкове значення хвильових функцій електронів  $\psi_i^{in}(r)$ , обраховується електронна густина  $n^{in}(r)$  з (1.3);
2. методом ітеративного розв'язку рівняння (1.4) встановлюють нові хвильові функції електронів  $\psi_i^{new}(r)$  та знаходимо нову густину  $n^{new}(r)$ ;
3. якщо не досягнута необхідна збіжність електронної густини, то

$$n^{in}(r) = n^{new}(r),$$

в іншому випадку розраховують сили, що діють на іони та їх нові положення. Зміну положень електронів (їх хвильові функції) проводять згідно з принципом Борна-Оппенгеймера [87].

AIMD дозволило глибше дослідити динаміку рідких металів, а також особливості їхньої поведінки при екстремальних умовах. Зокрема, робота [4] демонструє появу незвичних властивостей у поперечній динаміці розплаву Li, за високих тисків. Розгляд колективної динаміки такої системи виявив присутність двох типів поперечних колективних мод у другій псевдозоні Брілюена. Цей же ефект був помічений в інших роботах по дослідженню Zn [88], Sn [89], Ni [90], Al [91].

Серед інших, варто виділити ряд досліджень динаміки одноатомних металів, проблематика яких перетинається з задачами, розглянутими у даній роботі. А

саме дослідження які стосуються динаміки Li [92], Pd та Pt [93], Si [94], Ge [95], Zn [96], Al [97], Ni [98].

Першопринципне моделювання можна застосовувати для широкого класу досліджень рідких систем (зокрема металів), таких як, фазові переходи рідина-рідина [99], встановлення динамічних властивостей на поверхні газ-рідина [100], або вільної поверхні [101] та багато інших. Прямий розрахунок хвильових функцій AIMD-схеми дозволяє встановити області локалізації електронів [102], розподіл електронної густини [103], дає змогу порівняти електронну структуру системи у рідкому та твердому стані [104], що важливо для задачі солідифікації рідких металів. Результати DFT-моделювання також використовують для встановлення параметрів потенціалів класичних МД-моделювань [105]. AIMD-метод застосовують і для досліджень багатоатомних систем [106].

Перевагою методів комп'ютерного експерименту над реальними є простота застосування при дослідженні систем в екзотичних та екстремальних умовах [107] та можливість досліджувати кожен частинку в системі окремо, а недоліком — потреба у часозатратних комп'ютерних розрахунках.

## 1.2. Теоретичний опис

Теорія лінійного відгуку показує, що динамічні властивості системи взаємодіючих частинок містяться у відповіді системи на зовнішні збудження [108]. З іншої сторони, флуктуаційно-дисипаційна теорема говорить, що відгук системи в термодинамічній рівновазі на невелике зовнішнє збудження такий самий, як і її відгук на спонтанні флуктуації [109]. Таким чином, динамічні процеси, спричинені локальною мікроскопічною нерівновагою визначають динаміку системи. Для опису таких процесів використовують аналіз часових кореляційних функцій (ЧКФ). Такі функції описують загасання спонтанних флуктуацій фізичних величин, а, отже, відповідно до перших двох тверджень, мають прямий зв'язок з динамічними параметрами системи.

Протягом останніх декількох десятиків років методи, пов'язані з використан-

ням часових кореляційних функцій динамічних змінних у системі об'єктивно вирізняються на фоні інших методів дослідження динаміки системи. Це пояснюється тим, що їх можна визначити як з реального експерименту так і з комп'ютерних симуляцій системи, а також існують теоретичні підходи до їх опису [110]. Таким чином, дослідники отримали можливість порівнювати свої результати, отримані різними способами та вдосконалювати моделі теоретичного опису системи. Для прикладу, значення коефіцієнтів переносу (наприклад, зсувна в'язкість) можна отримати експериментальним шляхом, так як вони є макроскопічними параметрами [111]. З іншої сторони, ці ж коефіцієнти можна оцінити з комп'ютерного експерименту як інтеграли відповідних кореляційних функцій, також відомі як формули Гріна-Кубо. Ці формули отримали свою назву за роботами М. Гріна, який розглядав часову поведінку динамічних параметрів системи як марківський процес [112, 113] та Р. Кубо, який представив прості співвідношення для визначення кінетичних коефіцієнтів [114, 115]. Як подальший розвиток цього напрямку, Г. Морі у своїй роботі представив узагальнений метод визначення коефіцієнтів переносу на випадок квантових систем [116], а Р. Цванціг узагальнив теоретичний підхід Гріна на випадок немарківських та нелінійних процесів [117].

Окрім можливості обрахунку коефіцієнтів переносу, ЧКФ дозволяють дослідити динамічні процеси у системі, так як останні визначають вигляд ЧКФ. Узагальнене рівняння Ланжевена [118] пов'язує динамічну змінну з так званою функцією пам'яті. Такий же формалізм можна застосувати і для кореляційної функції. Причому, визначивши вигляд функції пам'яті кореляційної функції, можна визначити внесок від колективних мод, що формують дану кореляційну функцію та їхню дисперсію [119].

Залежно від обраних динамічних змінних, що формують ЧКФ, різні властивості системи впливають на її форму. Ці змінні можна розділити на дві принципово різні групи: ті, що характеризують одночастинкову динаміку системи (одночастинкова швидкість  $v_i(t)$ , положення  $r_i(t)$ , одночастинкова локальна густина  $n_s(r,t)$ , та ін.) та ті, що характеризують колективну (колективна змінна густини  $n(r,t)$ , потоку  $J(r,t)$ , енергії  $e(r,t)$ , компоненти тензора напружень  $\sigma_{\alpha,\beta}(t)$ , та ін.).

Варто відмітити, що теорія кореляційних функцій для досліджень колективних рухів застосовується також для різноманітних систем з багатьма тотожними об'єктами [120].

### 1.2.1. Поширення колективних флуктуацій у гідродинамічній області

Опис особливостей динаміки рідких систем зазвичай обмежується характеристикою флуктуацій в гідродинамічній області. Ця область визначається розглядом довгохвильових та довгоживучих макроскопічних збуджень. В такому розгляді можливе існування лише флуктуацій з повільним затуханням, які існують на великих масштабах.

Динаміка системи значною мірою характеризується зміною в часі локальної густини:

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)),$$

колективною змінною потоку

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (1.5)$$

та колективною змінною локальної енергії

$$e(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N e_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$$

де  $\mathbf{r}_i(t)$  — траєкторія  $i$ -ї частинки,  $\mathbf{v}_i(t)$  — швидкість  $i$ -ї частинки та  $e_i$  — енергія  $i$ -ї частинки. Ці три величини є збережуваними, тобто:

$$\begin{aligned} \int_V n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= N, \\ \int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= \mathbf{J}, \\ \int_V e(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= E \end{aligned}$$

де  $N$  — повне число частинок в системі,  $\mathbf{J}$  — повний потік в системі,  $E$  — повна енергія системи. Цих величин достатньо щоб повністю описати динаміку системи у гідродинамічній області (області великих часів і масштабів). Розв’язок системи гідродинамічних рівнянь наведено у додатку **A**.

Маючи розв’язки, можна визначити вигляд динамічного структурного фактора  $S(k, \omega)$  у гідродинамічній області:

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k, \omega = 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right) \quad (1.6)$$

або ж його аналог у часовому просторі — проміжну функцію розсіювання:

$$\frac{F_{nn}(k, t)}{F_{nn}(k, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_T k^2 t} + \frac{1}{\gamma} \cos(c_s k t) e^{-\Gamma k^2 t}$$

Порівняння функцій розсіювання, отриманих з експериментів по непружному розсіюванню нейтронів та виразу (1.6) дозволяє окреслити гідродинамічну область для системи, а також визначити ступінь відхилення від гідродинамічності при  $k > 0$ . Зрозуміло, що для опису динаміки системи в такій області необхідно узагальнювати гідродинамічні вирази.

Такий метод дослідження динаміки системи виходячи з макроскопічних рівнянь у лінеаризованій формі був розвинений і для більшого набору динамічних змінних [121]. Також, дане представлення гідродинамічних рівнянь можна застосовувати і для бінарних сумішей [122–124].

### 1.2.2. Дослідження динаміки системи поза межами гідродинамічної області

Дослідження колективної динаміки системи в основному полягає в побудові часових кореляційних функцій колективних змінних та аналізу їх часової та частотної залежності. Особливе місце в дослідженнях динаміки системи займає динамічний структурний фактор  $S(\mathbf{k}, \omega)$ . Ця функція містить у собі інформацію

про кореляції флуктуацій, і фізично визначається як спектр часової кореляційної функції густини  $F(\mathbf{k}, t)$ :

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt$$

В свою чергу кореляційна функція густини визначається як просторове фур'є-перетворення функції  $G(\mathbf{r}, t)$ , яку в своїй роботі запропонував ван Хов [125]:

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.7)$$

де для системи  $N$  частинок  $G(\mathbf{r}, t)$  записують як:

$$G(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle \quad (1.8)$$

Це можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \left\langle \frac{1}{N} \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(0)) d\mathbf{r}' \right\rangle = \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \int n(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}' \right\rangle = \frac{1}{\rho} \langle n(\mathbf{r}, t) n(0, 0) \rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

Тут  $\langle \dots \rangle$  означає усереднення по ансамблю, а  $\rho$  — густина системи.

Виходячи з рівнянь (1.7) та (1.9) можна показати, що  $F(\mathbf{k}, t)$  визначається як часова кореляція просторової фур'є-компоненти колективної густини:

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle n(\mathbf{k}, t) n^*(\mathbf{k}, 0) \rangle$$

Дана функція пов'язана з величиною поперечного перерізу  $\sigma$ , який вимірюється в експерименті з непружного розсіювання нейтронів. Таким чином, дана функція та її спектр є зв'язуючою ланкою для дослідження динамічної поведінки системи як з комп'ютерних так і з реальних експериментів.

Якщо на макроскопічних масштабах великих часів та довжин хвиль в системі існують лише повільні процеси, то на довжинах порівняних з середньою міжатомною відстанню ефекти, пов'язані з пружною міжатомною взаємодією, проявляються у вигляді негідродинамічних мод. Одним з таких мікроскопічних процесів переносу є структурна релаксація, яка разом з тепловою релаксацією формує



центральный пік динамічного структурного фактору [126]. Іншою характерною особливістю динаміки системи поза межами гідродинамічної області є поява поперечних колективних збуджень — так званих зсувних хвиль, яких не існує в системі до певного значення хвильового вектора  $k$  [127], а в роботах [70, 128, 129] автори вказують на присутність у простих рідинах теплових хвиль. Дослідження таких процесів вимагає теорії значно складнішої за набір рівнянь (A.1), яка б узагальнила гідродинамічний розгляд на значення  $k > 0$ . Серед існуючих варіантів таких теорій у дисертаційній роботі розглядаються підхід підгонки кореляційних функцій колективних змінних та підхід узагальнених колективних мод.

### 1.2.3. Схема підгонки кореляційних функцій колективних змінних

Можливим варіантом дослідження колективної поведінки в системі є визначення аналітичної форми кореляційної функції густини  $F_{nn}(\mathbf{k}, t)$  або ж поздовжнього потоку  $C_{JJ}^L(\mathbf{k}, t)$ , оскільки їх можна виразити як суму внесків від релаксаційних та пропагаторних процесів. Для цього необхідно знайти аналітичні вирази таких внесків та визначити з емпіричних міркувань кількість внесків обох сортів. Якщо отримана аналітична функція з підігнаними параметрами збігатиметься з визначеною з експерименту, то вважається, що така модель якісно описує динамічні процеси у системі.

Встановити аналітичний вигляд  $F_{nn}(\mathbf{k}, t)$  можна з допомогою досвіду вивчення спектру непружного розсіювання нейтронів, а саме, типового опису вигляду динамічного структурного фактору  $S(\mathbf{k}, \omega)$ . В його формі виділяють чіткий центральний пік  $S_{el}(\mathbf{k}, \omega)$ , вигляд якого визначають релаксаційні процеси в системі, а також симетричні бокові піки,  $S_{ine}(\mathbf{k}, \omega)$ , — внесок від пропагаторних колективних процесів у рідині [130].

Кількісні фізичні параметри системи, що впливають на форму центрального піку при  $\omega = 0$  визначають підгонкою функції Лоренса під експериментальні дані:

$$S_{el}(\mathbf{k}, \omega) = A_{el} \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0} \quad (1.10)$$

Тут  $A_{el}$  — спектральна вага,  $\Gamma_0$  — ширина піку на половині висоти,  $A_{el}/\Gamma_0$  — висота піку. З часового фур'є-перетворення (1.10) маємо вигляд внеску у часову кореляційну функцію густини від релаксаційних процесів  $F_{nn}^{el}(\mathbf{k}, t)$ :

$$F_{nn}^{el}(\mathbf{k}, t) = A_{el} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\Gamma_0 t} \quad (1.11)$$

В той час як вибір лоренціану для опису форми центрального піку  $S_{el}(\mathbf{k}, \omega)$  має теоретичне підґрунтя, опис бічних піків  $S_{ine}(\mathbf{k}, \omega)$  теорії поки що не має. Емпіричним шляхом було встановлено, що використання функції загасаючого гармонічного осцилятора (ДНО) для підгонки під експериментальні дані дає можливість кількісно встановити центральну частоту піку та якісно описати форму кривої [131].  $S_{ine}(\mathbf{k}, \omega)$  має наступний вигляд:

$$S_{ine}(\mathbf{k}, \omega) = A_{ine} \frac{4\Omega^2 \Gamma}{(\omega^2 + \Omega^2)^2 + 4\Omega^2 \Gamma^2} \quad (1.12)$$

Тут  $\Omega$  — частота загасаючого гармонічного осцилятора,  $\Gamma$  — його коефіцієнт загасання. Ввівши позначення  $\omega_s^2 = \Omega^2 - \Gamma^2$  можна переписати вираз (1.12) наступним чином:

$$S_{ine}(\mathbf{k}, \omega) = A_{ine} \left( \frac{\Gamma + (\omega + \omega_s) \cdot \Gamma / \omega_s}{(\omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma - (\omega - \omega_s) \cdot \Gamma / \omega_s}{(\omega - \omega_s)^2 + \Gamma^2} \right)$$

Два доданки цього рівняння відповідатимуть за поширення хвилі у двох напрямках і матимуть вигляд двох піків, центрованих на  $\omega_s$  та  $-\omega_s$ . Варто також відмітити, що, хоча максимум кривої  $S_{ine}(\mathbf{k}, \omega)$  знаходиться при  $\omega = \omega_s$ , фізичною частотою поширення хвилі є  $\Omega$  [132].

Отже, з попереднього рівняння отримуємо внесок у часову кореляційну функцію густини від поширення в системі колективної хвилі:

$$F_{nn}^{ine}(\mathbf{k}, t) = A_{ine} \left( \cos(\omega_s t) + \frac{\Gamma}{\omega_s} \sin(\omega_s t) \right) e^{-\Gamma t} \quad (1.13)$$

Аналітичний вигляд часової кореляційної функції густини буде сумою внесків від релаксаційних (1.11) та пропагаторних процесів (1.13). Для запису остаточного виразу такої функції необхідно врахувати три речі:

- а) в рамках певної моделі  $M$  в системі може розглядатись присутність  $N_{el}$  релаксаційних процесів та  $N_{ine}$  пропаторних процесів;
- б) потрібно узагальнити змінні  $\Gamma$ ,  $\Gamma_0$ ,  $\Omega$ ,  $\omega_s$ ,  $A_{el}$ ,  $A_{ine}$  для різних значень  $\mathbf{k}$ ;
- в) отриманий аналітичний вираз застосовний до  $F_{nn}(\mathbf{k}, t)$  нормованої на  $F_{nn}(\mathbf{k}, t = 0)$ .

Остаточно, враховуючи описане вище, вираз для часової кореляційної функції густини в рамках моделі  $M$  буде мати вигляд:

$$\frac{F_{nn}^M(\mathbf{k}, t)}{F_{nn}^M(\mathbf{k}, t = 0)} = \sum_{i=1}^{N_{el}} A_{el}^i(k) e^{-\Gamma_0^i(k)t} + \sum_{j=1}^{N_{ine}} A_{ine}^j(k) \left( \cos(\omega_s^j(k)t) + \frac{\Gamma^j(k)}{\omega_s^j(k)} \sin(\omega_s^j(k)t) \right) e^{-\Gamma^j(k)t} \quad (1.14)$$

Вираз (1.14) використовують для опису динамічних процесів у системі шляхом підгонки під функцію  $F_{nn}(\mathbf{k}, t)$ , отриману з комп'ютерного експерименту, або експерименту по непружному розсіюванні нейтронів. Таку ж процедуру можна проводити з часовою кореляційною функцією позовжнього потоку  $C_{JJ}^L(\mathbf{k}, t)$ , оскільки

$$C_{JJ}^L(\mathbf{k}, t) = -\frac{1}{k^2} \frac{d^2 F_{nn}(\mathbf{k}, t)}{dt^2} \quad (1.15)$$

Якщо рівняння (1.14) та/або (1.15) кількісно описуватиме відповідні їм експериментальні функції, то можна говорити, що в системі існує  $N_{el}$  релаксаційних мод та  $N_{ine}$  пропаторних мод. Отже, така емпірична схема дозволяє дослідити динаміку системи поза межами гідродинамічної області.

Функція ДНО з'явилась з однофононного наближення в теорії твердої речовини [133]. Практика показує доцільність використання такої функції у дослідженні спектру непружного розсіювання нейтронів лише у певному діапазоні хвильових чисел [134, 135]. Аналіз даних експериментів у межах моделі з двома ДНО виявив, що окрім внеску акустичних мод у флуктуації густини в системах Ga [47] та Na [47] можна виділити ще один пропаторний внесок від колективних збуджень. Окрім цього, моделі на основі ДНО застосовують і для аналізу даних

комп'ютерного експерименту [136]. Так, перевірка моделі з двома ДНО показала, що дисперсія першого внеску збігається з дисперсією поздовжніх мод, а другого внеску — не збігається з дисперсією поперечних мод [137], що йде в розріз з результатами досліджень розплавів Ga та Na [46, 48]. Такі суперечності викликають необхідність подальших досліджень у цьому напрямі.

#### 1.2.4. Метод узагальнених колективних мод (GCM)

Метод GCM є повністю теоретичним підходом до опису динамічних процесів в системі у широкій області хвильових чисел  $k$ . Це стає можливим завдяки опису динамічних змінних на основі як збережуваних величин, так і незбережуваних.

Спроби формалізувати такий метод велись задовго до його остаточного формулювання. У роботі [138], припустивши, що фур'є-лаплас перетворення гідродинамічних рівнянь мають однакову форму (при цьому коефіцієнти переносу будуть функціями хвильового вектора  $k$  та комплексної частоти  $z$ ), автори показали, що діагоналізована матриця кореляційних функцій при  $t = 0$  рівна добутку матриці гідродинамічних коефіцієнтів (аналог гідродинамічної матриці з (A.6)) на матрицю лаплас-перетворених кореляційних функцій. Пізніше, у роботі [139] було показано, що будь-яку кореляційну функцію, утворену з набору  $N$  динамічних змінних, можна отримати як суму  $N$  доданків, визначених за допомогою вирішення задачі на власні значення та власні вектори  $N \times N$  кореляційної матриці.

В загальному, GCM-підхід був сформульований у [140]. Схема пошуку розв'язків у такому підході міститься у додатку Б.

Отже, для знаходження часових кореляційних функцій необхідно побудувати гідродинамічну матрицю  $T(k)$ , яка б включала внески від тих чи інших динамічних процесів у системі залежно від вибраного набору динамічних змінних. Згідно з (B.3) це можна зробити двома способами: як суму матриці частот  $\Omega(k)$  та матриці пам'яті  $\tilde{M}(k,0)$ , або ж як добуток матриці статичних кореляційних функцій  $F(k,0)$  на її обернений лаплас-образ  $[\tilde{F}(k,0)]^{-1}$ . Детальніший опис даного методу міститься у оглядовій статті [141].

Даний метод використовують для широкого кола задач. Так, наприклад, у роботах, [140, 142] представлено застосування даного підходу для Ленард-Джонсівської системи в рамках семизмінної моделі для дослідження поздовжньої динаміки та трьохзмінної для поперечної. Використання комп'ютерного експерименту для такої системи дозволило визначити всі невідомі параметри GCM-схеми і отримати кількісний опис динаміки у системі. Розгляд дев'ятизмінної моделі поздовжньої динаміки та чотиризмінної поперечної [142] дав можливість детальніше оцінити особливості динаміки простих рідин. Також цим методом можна досліджувати і більш реальні системи. У роботах присвячених дослідженню розплаву Рb [129, 143] в рамках дев'ятизмінної моделі було детально досліджено природу визначених динамічних мод і вказано на наявність теплових кінетичних мод. Ще однією зручністю GCM-методу є можливість розглядати динаміку системи з або без врахування певних процесів. Використання GCM-методу для опису окремо теплових мод [128] виявило їх відсутність у гідродинамічній області подібно до зсувних мод. І навпаки, модель, яка ігнорує теплові флуктуації показала, що структурна релаксація може бути причиною так званої позитивної чи негативної дисперсії в системі [144].

Актуальність теми даної дисертаційної роботи визначає потреба у вивченні динаміки рідких металів, зокрема появу незвичних ефектів при високих тисках у системі, а також розвиток теоретичних підходів при спостереженні незвичайних ефектів на шляху появи другої вітки поперечної колективної моди, для якого відсутнє теоретичне пояснення.

## РОЗДІЛ 2

# ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ РІДКОГО ТАЛІЮ ПОЗА ГІДРОДИНАМІЧНОЮ ОБЛАСТЮ

У цьому розділі представлено дослідження колективної динаміки в розплаві Тl методом першопринципного комп'ютерного моделювання, а також застосування методу узагальнених колективних мод для визначення кількості мод та їх власних значень. Результати досліджень представлені в роботах [5, 6].

Розвиток обладнання та методів експериментів з непружного розсіювання рентгенівських променів або нейтронів призвів до збільшення кількості досліджень динаміки рідин, і, відповідно, детальнішого розгляду колективних процесів у цих системах. Такі експерименти дозволяють розглядати поведінку системи на мікроскопічних масштабах, де пружна міжатомна взаємодія відіграє важливу роль і можна побачити незвичні ефекти, такі як в'язко-пружний перехід, та поява поперечних колективних збуджень. Так, наприклад, у нещодавній роботі по дослідженню спектру флуктуацій густини у розплаві Na методом непружного розсіювання рентгенівських променів (IXS) [46] автори заявляють про появу внеску поперечних колективних збуджень у динамічному структурному факторі  $S(k, \omega)$ , який напряду пов'язаний лише з поздовжніми збудженнями. Подібні результати також були отримані для Ga [3, 47, 48], Sn [145], Zn, Cu та Fe [49]. У цих роботах автори пояснюють такий прояв поперечних колективних мод у визначеному  $S(k, \omega)$  як наслідок зачеплення поздовжньої та поперечної мод (L-T coupling). Такий же ефект спостерігався нещодавно у INS-експерименті для рідкого Zn [33], де автор виявив схожість значення частоти незвичної низькочастотної

моди з максимумом густини поперечних коливальних станів Zn у твердій фазі з гексагональною граткою.

З іншої сторони, повну інформацію про мікроскопічну динаміку та інші особливості системи можна отримати з результатів проведення комп'ютерного експерименту, де, визначивши положення частинок на кожному часовому кроці, динамічний структурний фактор  $S(k, \omega)$  отримують чисельно. Дослідження динаміки рідкого Sn за допомогою комп'ютерного моделювання [146] виявило присутність двох піків на спектрі кореляційної функції поздовжнього потоку  $C^L(k, \omega)$ . На відміну від експериментів по розсіюванню, де є можливість досліджувати лише флуктуації співнапрямлені з хвильовим вектором  $k$ , автори показали, що значення частоти другого максимуму для різних  $k$  збігається зі значенням частоти поширення поперечних мод. У свою чергу, подібна картина, але вже для випадку поперечних мод, була помічена у роботах по дослідженню Zn [96], Sn [89], Ni [90], Al [91], де дисперсійна залежність поперечних колективних збуджень містила дві вітки у другій псевдозоні Брілюена. Зважаючи на те, що пояснення такої незвичної поведінки динаміки системи достеменно невідоме, виникає потреба в проведенні додаткових досліджень динаміки рідких металів.

## 2.1. Першопринципне комп'ютерне моделювання рідкого Tl

Дослідження розплаву Tl проводилось в рамках першопринципного комп'ютерного моделювання, схема якого описана в підпункті 1.1.2, а саме, з використанням методу теорії функціоналу густини (DFT-AIMD). Моделювання реалізоване за допомогою прикладного пакету VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) – це пакет програм, що призначений для моделювання атомно-молекулярних та електронно-ядерних систем методами квантової механіки та молекулярної динаміки. Пакет містить в собі набір базисних хвиль та псевдопотенціалів. Енергія обрізання для базису плоских хвиль становила 90,14 еВ. Це значення розраховане для електрон-іонної взаємодії Tl, представлені PAW-

псевдопотенціалом, що забезпечує правильну вузлову структуру хвильових функцій в області ядра атома [83, 84]. Обмінно-кореляційна взаємодія була представлена як GGA у формі Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [86, 147]. При моделюванні застосовувалось адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера.

Комп'ютерний експеримент був виконаний у канонічному ансамблі (NVT), а саме за постійної кількості атомів, сталого об'єму і температури, з застосуванням термостату Нозе [148, 149]. Рівняння руху Ньютона обчислені за допомогою швидкісного алгоритму Верле. За рахунок досить великих розмірів системи, для розрахунків електронної густини було достатньо обраховувати лише  $\Gamma$ -точку зони Брілюена. Початкова конфігурація взята з моделювання рідкого Tl методом класичної молекулярної динаміки [70]. Для достатнього статистичного усереднення за конфігураціями було обчислено понад 39000 конфігурацій. Положення, швидкості та сили, що діють на частинки розраховані для кожного кроку. Основні параметри моделювання:

- кількість частинок  $N = 300$ ;
- крок моделювання  $\delta t = 2$  фс;
- довжина боксу  $L = 20,8560963$  Å ;
- густина системи  $\rho = 11223,2061$  кг/м<sup>3</sup>;
- температура системи (приведеної в рівновагу)  $T = 577$  К.

Варто відмітити, що обрана температура рівна температурі плавлення Tl за нормального тиску.

## 2.2. Особливості структури та одночастинкової динаміки рідкого Tl

Для характеристики структури розплаву талію була розрахована парна функція розподілу  $g(r)$ , рис. 2.1. Ця функція відображає імовірність знайти одну частинку на заданій відстані від іншої, та має ряд особливостей. Область, де  $g(r) = 0$  можна пов'язати з ефективним діаметром атома, така відстань недо-



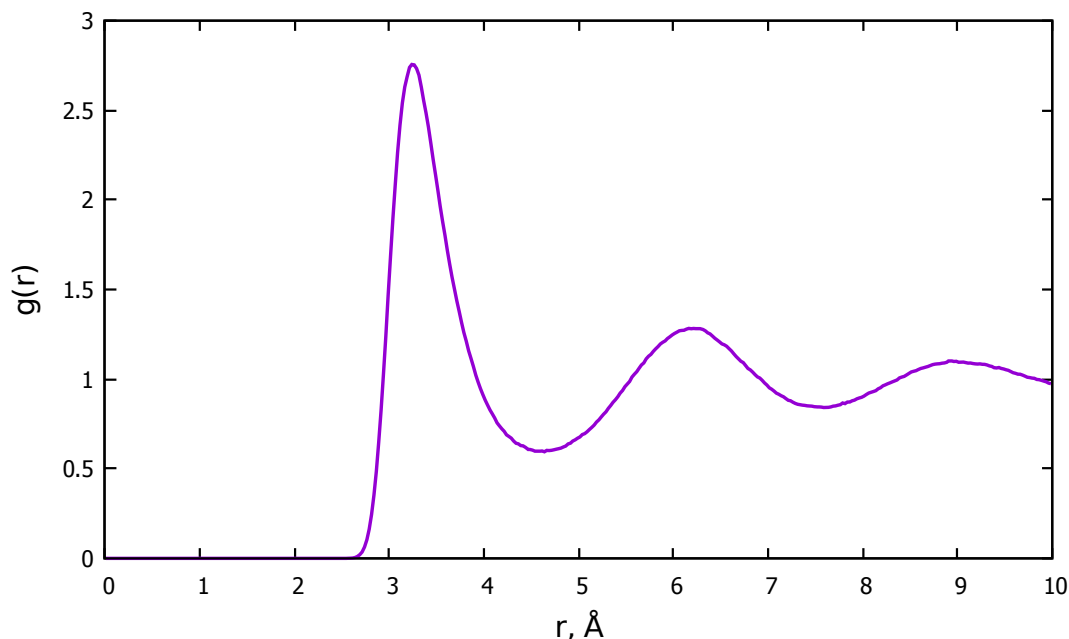


Рис. 2.1. Парна функція розподілу  $g(r)$

пна для сусідніх атомів. Координата першого мінімуму відповідає радіусу сфери найближчих сусідів, а першого максимуму — відстані найбільш імовірного перебування двох сусідів.

Алгоритм утворення такої функції виглядає наступним чином: розраховуються відстані усіх атомів між собою попарно на кожному часовому кроці; отриману таким чином гістограму міжатомних відстаней нормують на густину, загальну кількість частинок та значення такої ж кривої для випадку ідеального газу.

Вигляд парної функції розподілу характеризує також стан системи. Якщо можна чітко виокремити перший та другий максимуми (так званий ближній порядок), то система перебуває в рідкому стані. Зокрема, для досліджуваного розплаву Tl ми бачимо також чіткий третій максимум, що свідчить про високу густину системи. Окрім цього, інформацію несе і значення, до якого прямує функція: якщо, як у випадку досліджуваного розплаву Tl, функція прямує до одиниці, то система ізотропна, інакше — система перебуває в переохолодженому стані.

Ще однією функцією, що дає змогу дослідити структурні характеристики системи є статичний структурний фактор  $S(k)$ . Він показує кількість розсіяного збудження в системі залежно від імпульсу збудження, і являє собою статичну

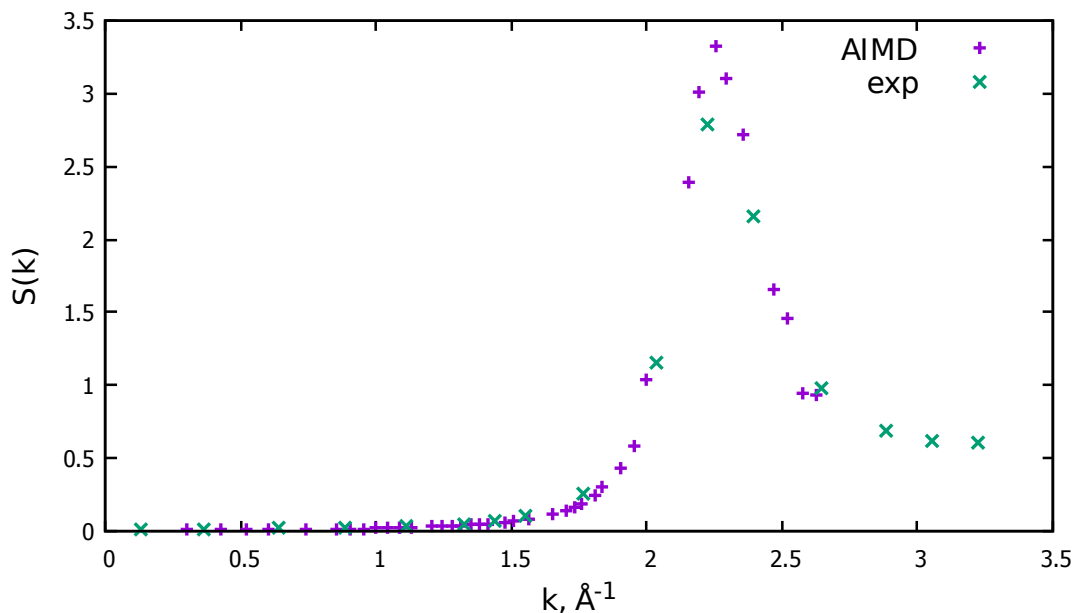


Рис. 2.2. Статичний структурний фактор  $S(k)$ , розрахований за формулою (2.1) (фіолетовий), та встановлений експериментально [150] (зелений)

кореляційну функцію густини:

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle n(k)n(-k) \rangle, \quad (2.1)$$

де  $N$  — кількість частинок у системі, а  $n(k)$  — просторова фур'є-компонента числової густини, а кутові дужки означають усереднення по ансамблю. З іншої сторони,  $S(k)$  можна визначити з фур'є-перетворення парної функції розподілу:

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi N}{V} \int [g(r) - 1] \frac{\sin(k \cdot r)}{k \cdot r} r^2 dr \quad (2.2)$$

На рис. 2.2 зображений  $S(k)$  розрахований за формулою (2.1) з даних комп'ютерного експерименту (фіолетовий), та визначений з експерименту по непружному розсіюванню рентгенівських променів у розплаві Tl за температури 590 K [151]. Визначений з AIMD статистичний структурний фактор добре описує експериментальний за півшириною та положенням максимуму, але значення AIMD-максимуму переважає експериментальне. Різниця у величині максимумів може виникнути за рахунок більш компактної структури системи, спричиненої використанням наближення GGA для обмінно-кореляційної взаємодії.

Згідно з формулою (2.2) статичний структурний фактор відображає кореляцію флуктуацій густини на різних просторових масштабах. За означенням  $S(k)$ , найбільшого розсіювання зазнають збудження зі значенням хвильового числа максимуму  $k_p$ . При цьому, за аналогією до кристалів, значення  $k_p/2$  відповідає границі першої «псевдо»-зони Брілюена. Значення  $k_p$  для розплаву Tl, визначене з комп'ютерного експерименту, становить  $k_p = 2,25\text{\AA}^{-1}$ .

Одночастинкова динаміка рідких систем проявляється макроскопічно як дифузія у системі та мікроскопічно як локальні переміщення частинок відносно певного початкового положення. Обидві ці фізичні характеристики зручно досліджувати за допомогою автокореляційної функції швидкостей (VACF)  $\psi(t)$ . Така одночастинкова ЧКФ визначається як:

$$\psi(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t - t_0)\mathbf{v}(t_0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(t_0)\mathbf{v}(t_0) \rangle} \quad (2.3)$$

де кутові дужки означають усереднення по ансамблю. По суті, VACF визначається як усереднене значення проекції швидкості частинки в часі на її початкове значення. На великих часах така функція прямує до нуля, а, отже, кореляція швидкості частинки на великих часах відсутня. Зіткнення між частинками внаслідок високої густини в системі проявляються у VACF як присутність мінімуму на кривій та від'ємних значень функції. Знаючи вигляд VACF, можна розрахувати коефіцієнт дифузії  $D$  за допомогою формули Гріна-Кубо:

$$D = \int_0^{\infty} \psi(t) dt \quad (2.4)$$

Відомості про мікроскопічну одночастинкову динаміку системи містяться у частотному спектрі VACF —  $Z(\omega)$ :

$$Z(\omega) = \int_0^{\infty} \psi(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.5)$$

Ця функція містить в собі інформацію про густину коливних станів (VDOS) і, таким чином, виявляє частоту одночастинкових коливань. З формули (2.4) видно, що значення  $Z(\omega)$  при  $\omega = 0$  пропорційне коефіцієнту дифузії.

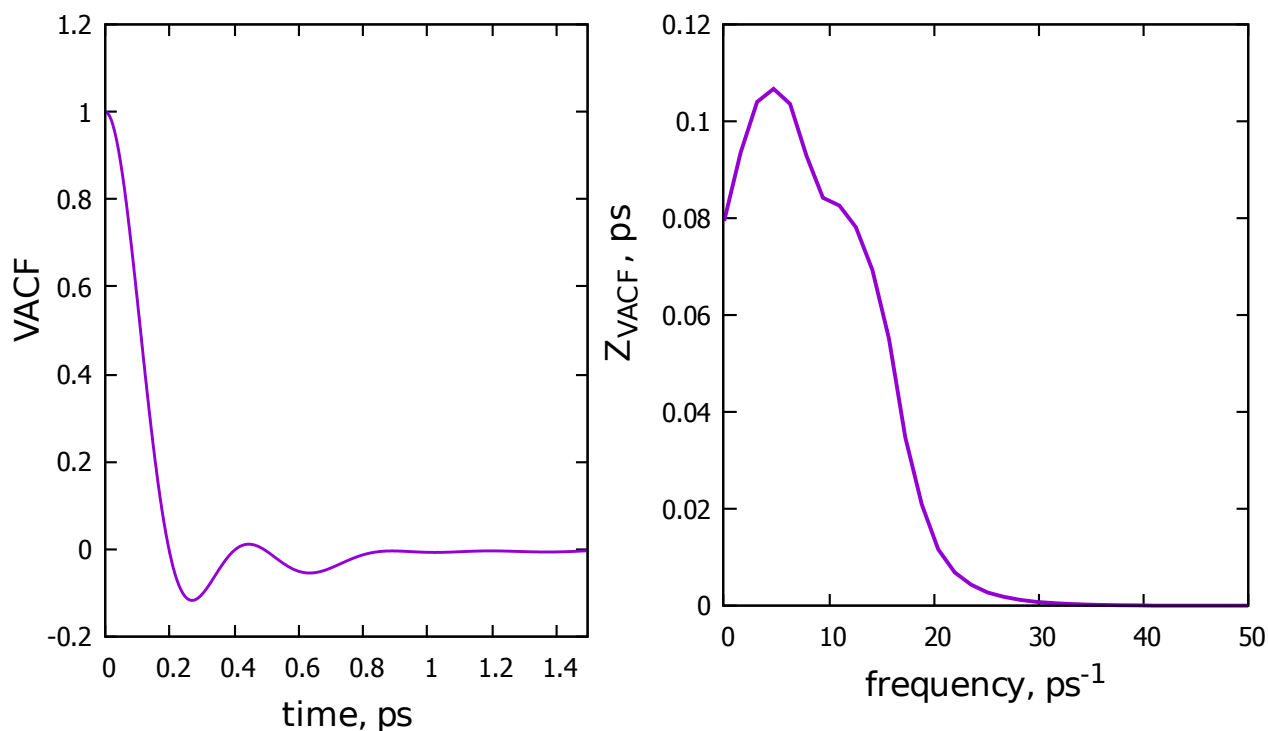


Рис. 2.3. Автокореляційна функція швидкостей (зліва) та її спектр (справа)

На рисунку 2.3 зображені обчислені  $\psi(t)$  та  $Z(\omega)$  досліджуваної системи розплаву Tl. Часова залежність VACF містить два мінімуми у від'ємній області, що свідчить про виражений вплив близького оточення та досить щільне розміщення атомів у системі. Спектр VACF містить чіткий пік в околі  $5 \text{ ps}^{-1}$ , а також високочастотне плече з максимумом в околі  $12 \text{ ps}^{-1}$ . Це може свідчити про наявність двох типів одночастинкових коливань у системі.

## 2.3. Колективна динаміка розплаву Tl

Дослідження колективних процесів рідин полягає у дослідженні колективного руху частинок. У 1.1 зазначалось, що INS та IXS дослідження дозволяють розраховувати динамічний структурний фактор для цих цілей — функцію, що містить інформацію про перерозподіл густини на відповідному просторовому масштабі, заданому вздовж напрямку хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . З іншої сторони, розповсюдження колективних збуджень в багаточастинковій системі може бути охарактеризовано потоковими змінними:

$$J^L(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N v_i^L(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)} \quad (2.6)$$

$$J^T(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N v_i^T(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)} \quad (2.7)$$

де  $N$  — кількість частинок у системі.  $J^L(k,t)$  відповідає поздовжній компоненті колективного потоку (напрямок коливань співпадає з напрямком  $\mathbf{k}$ ), а  $J^T(k,t)$  — поперечній (коливанню частинок у площині, перпендикулярній до напрямку  $\mathbf{k}$ ). Ці рівняння отримуються просторовим фур'є-перетворенням змінної  $J(r,t)$  (1.5).

Відповідні для (2.6) та (2.7) ЧКФ дозволяють досліджувати динамічний відгук системи на поздовжні та поперечні колективні збудження, що поширюються у системі:

$$F_{JJ}^L(k,t) = \langle J^L(k,t) J^L(-k,0) \rangle \quad (2.8)$$

$$F_{JJ}^T(k,t) = \langle J^T(k,t) J^T(-k,0) \rangle \quad (2.9)$$

Використання формули Гріна-Кубо для даних функцій дозволяє знайти коефіцієнти поздовжньої та зсувної в'язкості [18].

Інформацію про частотну характеристику пропагаторних процесів у системі можна отримати з аналізу спектрів  $F_{JJ}^L(k,t)$  та  $F_{JJ}^T(k,t)$ , які отримують їх часовим фур'є-перетворенням:

$$C_{JJ}^L(k,\omega) = \int_0^{\infty} F_{JJ}^L(k,t) e^{i\omega t} dt \quad (2.10)$$

$$C_{JJ}^T(k,\omega) = \int_0^{\infty} F_{JJ}^T(k,t) e^{i\omega t} dt \quad (2.11)$$

З одного боку, ці функції мають спільну властивість — частота максимуму  $C_{JJ}^{L/T}(k,\omega)$  відповідає частоті поширення колективних збуджень у системі. З іншої сторони значення  $C_{JJ}^L(k,\omega = 0)$  рівне нулю, в той час як  $C_{JJ}^T(k,\omega = 0)$  — ні.

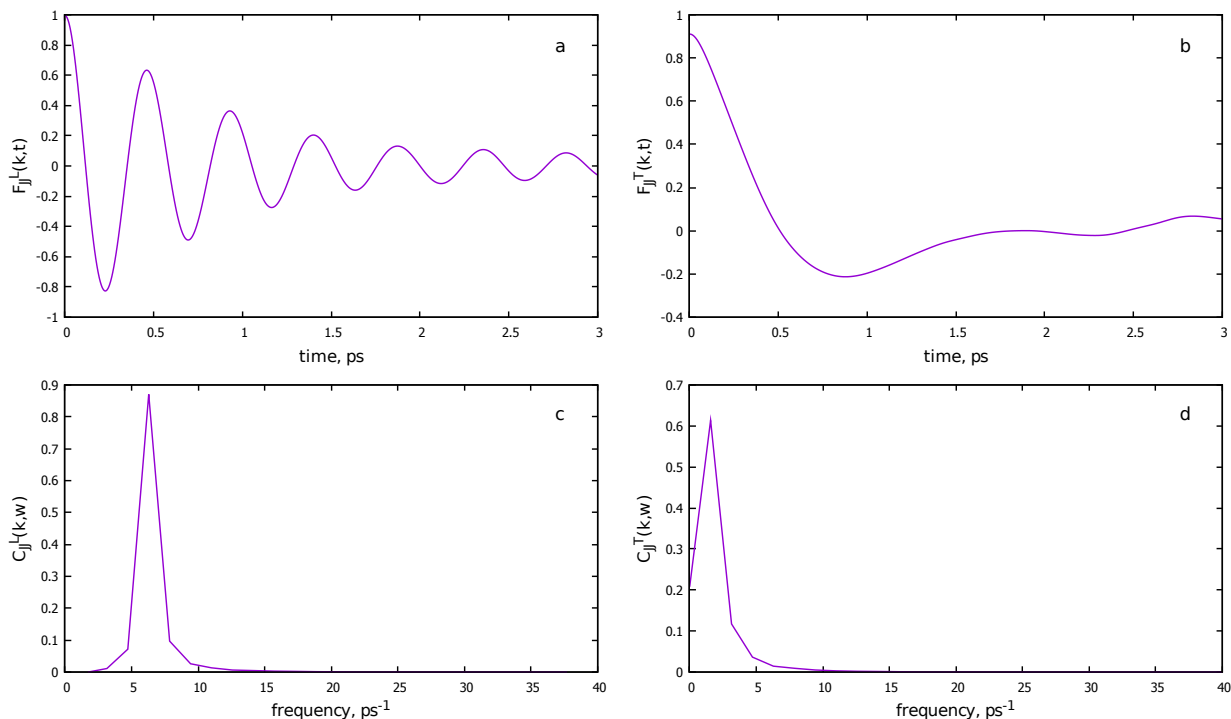


Рис. 2.4. Колективна динаміка системи при  $k = 0,301 \text{ \AA}^{-1}$ : а) часова автокореляційна функція поздовжнього потоку та б) поперечного потоку; с), d) — їх спектри.

Це пов'язано з тим, що у границі  $\omega = 0$  спектр автокореляційної функції поперечного потоку визначають як:

$$C_{JJ}^T(k,0) = \frac{1}{k^2} \frac{\rho}{\eta(k)}$$

де  $\eta(k)$  — узагальнена зсувна в'язкість, при  $k \rightarrow 0$  дана величина рівна макроскопічному значенню зсувної в'язкості  $\eta$ .

З отриманих за допомогою комп'ютерного експерименту положень та швидкостей частинок були розраховані колективні змінні поздовжнього та поперечного потоків, утворені відповідні кореляційні функції та встановлені їх спектри. На рис. 2.4 показані ЧКФ поздовжнього та поперечного потоків та їх спектри за малого значення хвильового числа  $k$ . Видно, що  $F_{JJ}^L(k,t)$  (рис. 2.4 а) проявляє осциляційний характер з експоненційним загасанням амплітуди, а її спектр (рис. 2.4 с) має чіткий пік при  $\omega = 6,25 \text{ пс}^{-1}$ , в той час як  $F_{JJ}^T(k,t)$  (рис. 2.4 б) демонструє релаксаційний характер з низькоамплітудною осциляцією, що проявляється як низькочастотний пік на  $C_{JJ}^T(k,\omega)$  (рис. 2.4 d). Варто відзначити, що

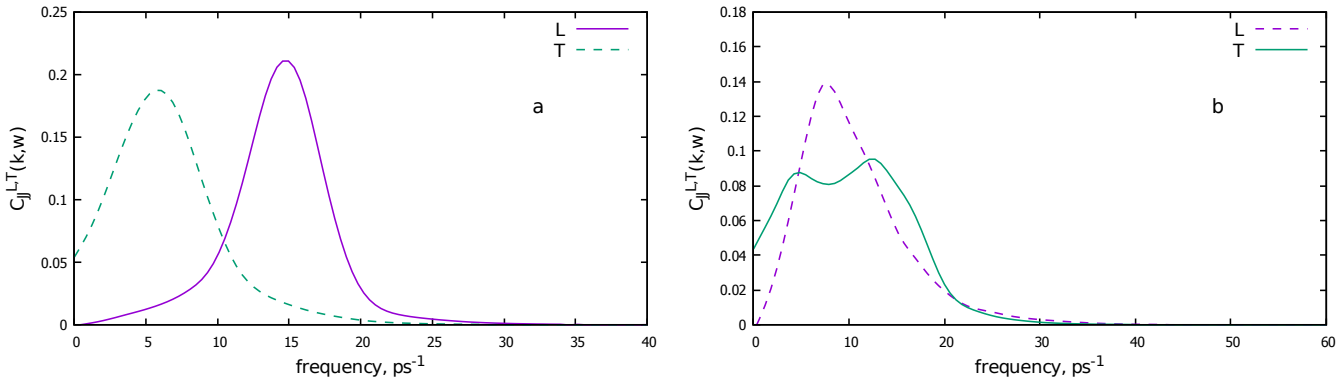


Рис. 2.5. Спектри автокореляційних функцій поздовжнього (L) та поперечного (T) потоків за а)  $k = 0,904 \text{ \AA}^{-1}$  і б)  $k = 1,808 \text{ \AA}^{-1}$

згідно з гідродинамічним розглядом (підрозділ 1.2.1) поперечні хвилі на макроскопічних масштабах не поширюються, а, отже, за малих  $k$  максимум  $C_{JJ}^T(k, \omega)$  спостерігається при  $\omega = 0$ . У даному випадку присутність піку поза нулем частоти пояснюється високою густиною системи та недостатнім значенням найменшого доступного для розгляду хвильового числа.

На рис. 2.5 зображені спектри ЧКФ поздовжнього та поперечного потоків та їх спектри для середнього та великого значення  $k$ . Для кращого представлення ці криві були згладжені за допомогою апроксимації кубічними сплайнами. Частота максимуму змінюється для різних  $k$ , що вказує на присутність дисперсії поздовжніх та поперечних хвиль у системі. З визначених значень частоти поширення колективних мод для різних  $k$ -значень будують дисперсійну криву  $\omega(k)$  — функцію, що визначає швидкість поширення колективних збуджень з різною довжиною хвилі. Цікавою особливістю є поява на спектрі атокореляційної функції поперечного потоку двох максимумів. Ця картина спостерігається починаючи з певного значення  $k$  і зберігається зі збільшенням  $k$ .

Визначивши характеристичні частоти для 45  $k$ -значень (найменше становить  $k_1 = 0,301 \text{ \AA}^{-1}$ , найбільше  $k_{45} = 2,626 \text{ \AA}^{-1}$ ) була побудована дисперсія поздовжніх та поперечних збуджень в системі (рис. 2.6). поздовжня дисперсія має звичний для рідин вигляд, в той час як поперечна дисперсія демонструє присутність двох віток. Така поведінка спостерігалась раніше для ряду металів за

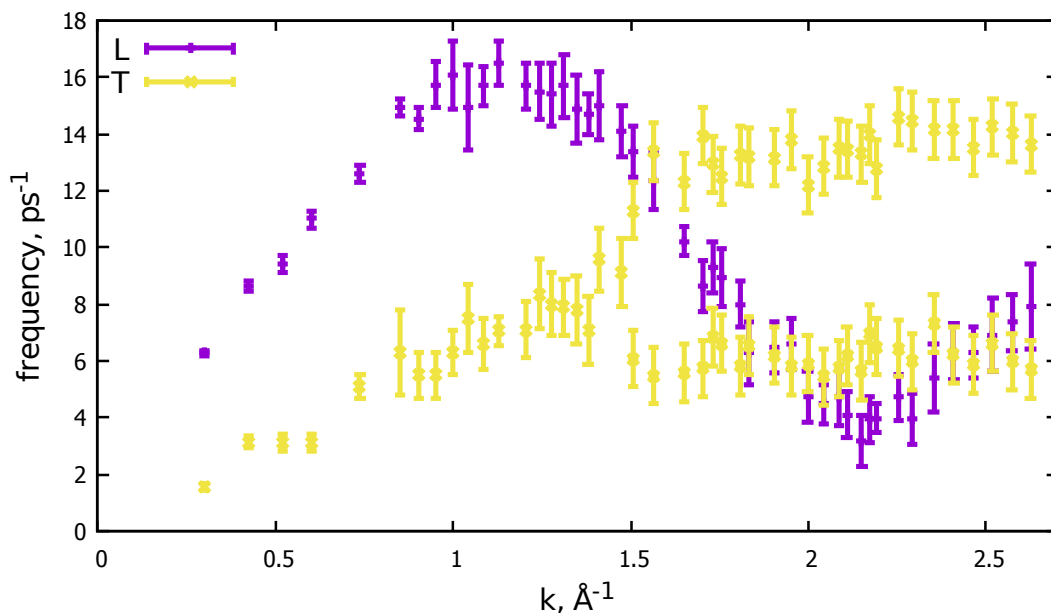


Рис. 2.6. Дисперсія поздовжніх (L) та поперечних (T) колективних мод

особливих умов (детальніше описано у підпункті 1.1), але, що цікаво, лише у комп'ютерних симуляціях з використанням методів першопринципної молекулярної динаміки. Це може означати, що даний ефект може спостерігатись лише при прямому врахуванні електронної підсистеми. При цьому, на сьогодні не існує загальноприйнятої теорії, що описувала б таке явище, а, отже, постає потреба у дослідженні моделей мікроскопічної динаміки систем, а також встановленні умов існування такого ефекту.

Варто також зауважити, що спектр автокореляційної функції поздовжнього потоку та динамічний структурний фактор пов'язані:

$$C_{JJ}^L(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega)$$

Це дозволяє порівнювати дисперсійні залежності отримані з піків  $C_{JJ}^L(k, \omega)$  та  $S(k, \omega)$ . При цьому, центральний релаксаційний пік, що присутній у динамічному структурному факторі може заважати визначенню частоти максимуму бічних квазіпружних піків, а при високих значеннях хвильового числа взагалі перекривати його. Ця проблема відсутня при визначенні максимуму  $C_{JJ}(k, \omega)$ , а тому, встановлення форми дисперсії з допомогою останньої функції є зручнішим та точнішим.



ЧКФ формуються як відгук системи на відповідні динамічні процеси. У свою чергу, проміжна функція розподілу, що відображає кореляції типу густина-густина, включає у себе внески як від релаксаційних так і від пропагаторних динамічних процесів, що існують у системі, а тому, важливою частиною вивчення динаміки рідких систем є знаходження таких внесків. Для цього проводять дослідження даної функції з допомогою різних аналітичних методів.

Вивчення проміжної функції розподілу розплаву талію проведено в рамках методів, описаних у розділі 1.2.2. Такі дослідження необхідні як для розвитку теорії мікроскопічної динаміки системи, так і для характеристики експериментально визначених даних. Робота [152] демонструє різноманіття форм опису колективних збуджень в системі виходячи з існуючих фізичних виразів для функції пам'яті проміжної функції розподілу, а, отже, доцільним є дослідження придатності різного роду моделей для опису динаміки системи.

Для дослідження колективної динаміки рідкого Tl використовувалась схема, запропонована у роботі по дослідженню рідкого Cs [153] та K [154]. Ця схема передбачає використання GCM-подібної функції, відмінної від ДНО функції (1.13). Відмінність полягає у тому, що GCM-функція містить довільний коефіцієнт біля синуса, утворюючи таким чином несиметричний доданок подібно до виразу (B.5). Це дозволяє використовувати перші три правила сум, або ж частотні моменти динамічного структурного фактора [155]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(k, \omega) d\omega = S(k) \equiv F_{nn}(k, t = 0) \quad (2.12)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega S(k, \omega) d\omega = -\left. \frac{\partial F_{nn}(k, t)}{\partial t} \right|_{t=0} \equiv 0 \quad (2.13)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 S(k, \omega) d\omega = -\left. \frac{\partial^2 F_{nn}(k, t)}{\partial t^2} \right|_{t=0} \equiv k^2 \frac{k_B T}{m} \quad (2.14)$$

в той час як використання ДНО забезпечує виконання лише нульового правила сум (2.12). З цих же причин, використання ДНО не дає коректного результа-

ту для визначення  $C^L(k,t)$  як другої похідної по  $F_{nn}(k,t)$ . Використання правил сум веде до якіснішого результату, забезпечуючи правильність теоретично встановлених асимптотик. Варто також зазначити, що четверте та вище правила сум включають інформацію про структуру та міжчастинкові взаємодії, а, отже, не можуть застосовуватись в рамках досліджуваних моделей.

### 2.3.1. Поздовжні колективні збудження

Враховуючи результати вище наведених робіт та робіт зазначених у підпункті 1.2.3 для дослідження аналітичної форми автокореляційної функції густини були обрані дві моделі:

- модель **L1**, покликана встановити присутність або відсутність другого пропаторного внеску іншого, окрім акустичного, типу.  $F_{nn}^{L1}$  визначається сумою одного релаксаційного та двох GCM-подібних пропаторних внесків:

$$\frac{F_{nn}^{L1}(k,t)}{F_{nn}^{L1}(k,t=0)} = A(k)e^{-\Gamma_0(k)t} + \sum_{j=1}^2 (B^j(k) \cos(\omega^j(k)t) + C^j(k) \sin(\omega^j(k)t)) e^{-\Gamma^j(k)t}$$

Використання трьох правил сум (2.12)–(2.14) скорочує кількість підгоночних параметрів, а паралельна підгонка і для  $F_{nn}(k,t)$  і для  $C^L(k,t)$  (1.15) збільшує точність підгонки;

- модель **L2**, досліджує поздовжню динаміку в системі як наслідок присутності лише поздовжньої акустичної моди, а також структурної та теплової релаксації:

$$\frac{F_{nn}^{L2}(k,t)}{F_{nn}^{L2}(k,t=0)} = \sum_{i=1}^2 A^i(k)e^{-\Gamma_0^i(k)t} + (B(k) \cos(\omega(k)t) + C(k) \sin(\omega(k)t)) e^{-\Gamma(k)t}$$

Дана модель відображає узагальнення гідродинамічної форми  $F_{nn}$  на ширший діапазон хвильових чисел.

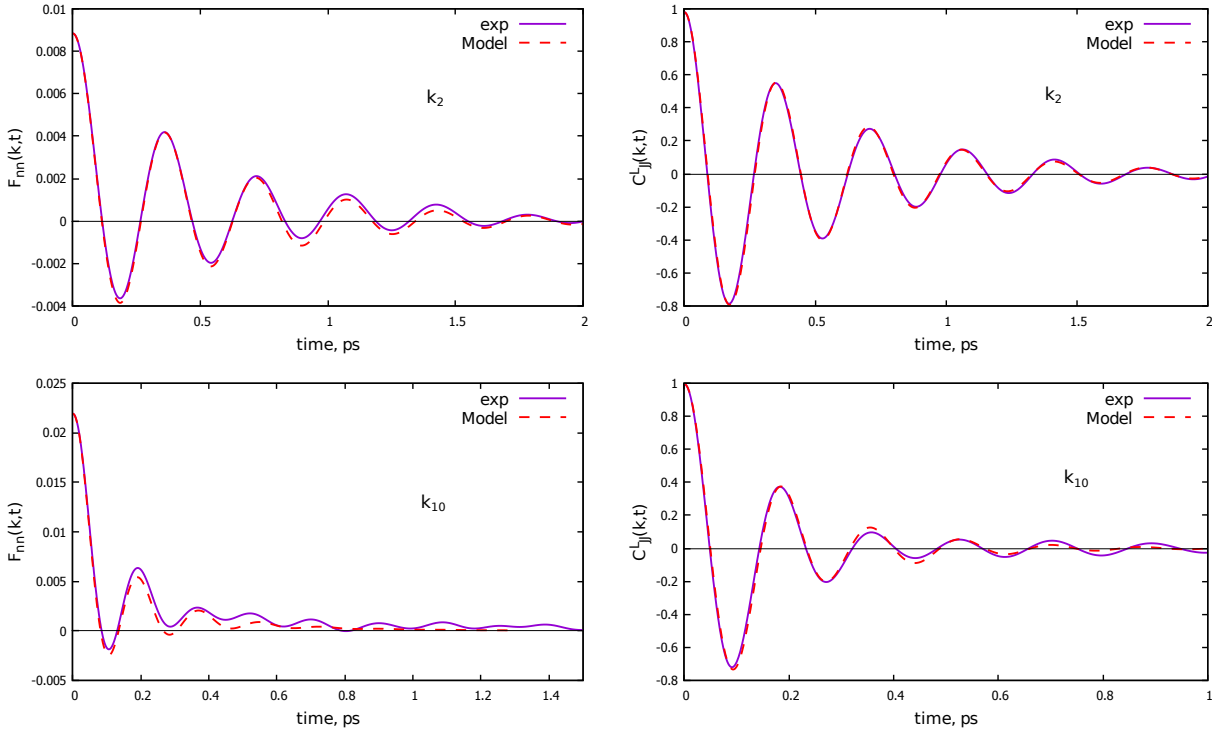


Рис. 2.7. Експериментальні та модельні автокореляційні функції густини і кореляційні функції поздовжнього потоку за  $k_2 = 0,426 \text{ \AA}^{-1}$  і  $k_{10} = 1,044 \text{ \AA}^{-1}$

Рис. 2.7 демонструє точність підгонки моделі **L1** під експериментальні функції для різних значень хвильового вектора. Отримуючи таким чином значення параметра частоти  $\omega$  для усіх  $k$  можна побудувати модельні дисперсії. Рис. 2.8 демонструє порівняння таких дисперсій з визначеною з комп'ютерного експерименту. Дисперсія моделі **L1**, що враховує присутність двох пропаторних процесів, показує відповідність першого процесу поздовжній звуковій моді, в той час як дисперсія другого пропаторного процесу не має чіткої тенденції, а починаючи з  $k \simeq 1,1 \text{ \AA}^{-1}$  також повторює дисперсію поздовжньої акустичної моди. Це може пояснюватись тим, що підгоночна схема такої моделі розділила один пропаторний внесок на суму двох з подібними частотами, а отже, в системі існує лише один пропаторний процес. Натомість, дисперсія моделі **L2** з одним пропаторним внеском повністю збігається з дисперсією поздовжнього звуку. Це вказує на відсутність ефекту L-T зачеплення і, відповідно, відсутність внеску від поперечної моди у динамічному структурному факторі  $S(k, \omega)$ .

Як бачимо, пошук аналітичних форм динамічних функцій дозволяє як кіль-

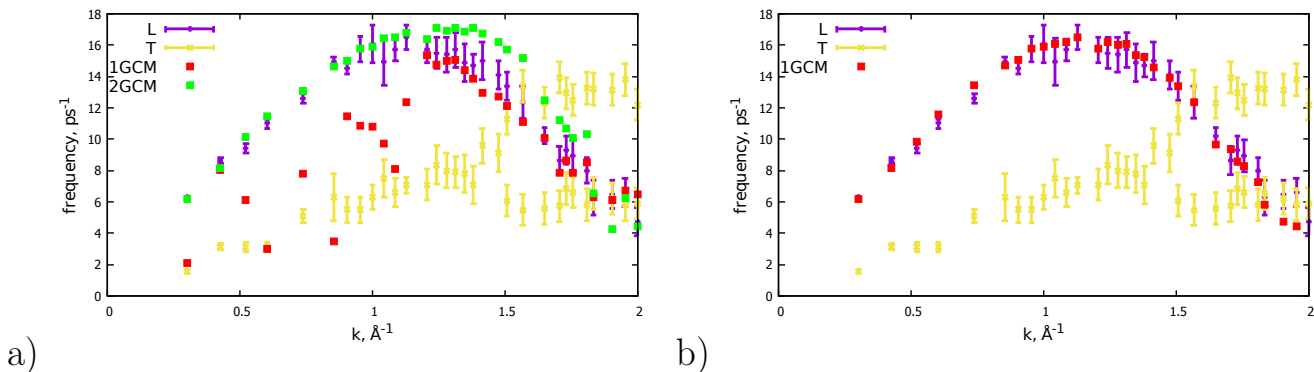


Рис. 2.8. Порівняння дисперсії поздовжніх збуджень, визначеної з експерименту, та з емпіричної моделі а) **L1** та б) **L2**

кісно оцінити характеристичні значення частот та загасання, так і якісно дослідити внески від динамічних процесів. З іншого боку немає чітких вказівок для вибору кількості пропаторних та релаксаційних внесків. Більше того, яке б число внесків не було обрано, підгоночна схема дасть результат, що не має ґрунтовної інтерпретації. Уникнути таких аспектів дозволяє теоретично обґрунтований GCM-підхід, описаний у п.1.2.4.

Для дослідження динаміки розплаву талію було обрано п'ятизмінну GCM модель, яку ще називають «в'язко-пружною», з базисним набором динамічних змінних:

$$A = \{n(k,t), J^L(k,t), e(k,t), J^L(k,t), \dot{e}(k,t)\} \quad (2.15)$$

Матриця часових кореляційних функцій в початковий момент часу  $F(k, t = 0)$  на основі набору  $A$  має вигляд:

$$F(k, t = 0) = \begin{pmatrix} f_{nn} & 0 & f_{ne} & -ikf_{J^L J^L} & 0 \\ 0 & f_{J^L J^L} & 0 & 0 & -if_{j^L e} \\ f_{ne} & 0 & f_{ee} & -if_{j^L e} & 0 \\ ikf_{J^L J^L} & 0 & if_{j^L e} & f_{J^L J^L} & 0 \\ 0 & if_{j^L e} & 0 & 0 & f_{\dot{e}\dot{e}} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

а її лаплас-образ:

$$\tilde{F}(k, z = 0) = \begin{pmatrix} \tau_{nn}f_{nn} & \frac{i}{k}f_{nn} & \tau_{ne}f_{ne} & 0 & f_{ne} \\ \frac{i}{k}f_{nn} & 0 & \frac{i}{k}f_{ne} & f_{J^L J^L} & 0 \\ \tau_{ne}f_{ne} & \frac{i}{k}f_{ne} & \tau_{ee}f_{ee} & 0 & f_{ee} \\ 0 & -f_{J^L J^L} & 0 & 0 & if_{j^L e} \\ -f_{ne} & 0 & -f_{ee} & if_{j^L e} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Елементи матриць  $f_{ij}$  відповідають статичним кореляційним функціям з  $i, j \in A$ . Для тих, чия дійсна частина рівна нулю, наведена лише уявна частина, а також введені кореляційні часи  $\tau_{nn}, \tau_{ne}, \tau_{ee}$ , які можна знайти з наступних формул:

$$\tau_{nn}(k) = \frac{1}{F_{nn}(k, t = 0)} \int_0^{\infty} F_{nn}(k, t) dt$$

$$\tau_{ne}(k) = \frac{1}{F_{ne}(k, t = 0)} \int_0^{\infty} F_{ne}(k, t) dt$$

$$\tau_{ee}(k) = \frac{1}{F_{ee}(k, t = 0)} \int_0^{\infty} F_{ee}(k, t) dt$$

Таким чином, згідно з (Б.3) можна побудувати узагальнену гідродинамічну матрицю  $T(k)$  та з її допомогою знайти власні значення колективних мод (Б.4) та їх внески до ЧКФ (Б.5).

Застосування GCM-підходу для аналізу даних з AIMD комп'ютерного експерименту має свою особливість. Кореляційні функції на основі колективних змінних  $n(k, t)$ ,  $J^L(k, t)$  та  $\dot{J}^L(k, t)$  вираховують з комп'ютерного експерименту, в той час як обчислення внеску енергії електронної підсистеми у повну енергію мають складний характер, що унеможлиблює обчислення елементів матриць (2.16) та (2.17), які стосуються енергії —  $f_{ne}(k)$ ,  $f_{ee}(k)$ ,  $f_{j^L e}$ ,  $f_{\dot{e}\dot{e}}$ ,  $\tau_{ne}$ ,  $\tau_{ee}$ . Виходом з ситуації є підгонка елементів цих матриць таким чином, щоб визначені з GCM-підходу часові кореляційні функції густина-густина та потік-потік збігались з такими ж, визначеними з комп'ютерного експерименту.

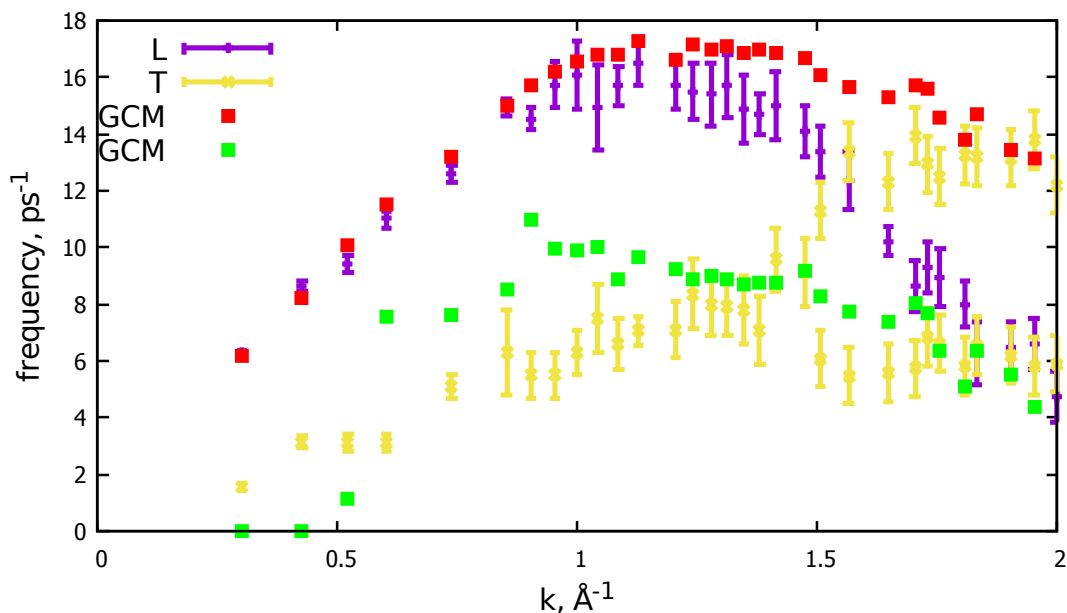


Рис. 2.9. Дисперсія поздовжніх (L) та поперечних (T) колективних мод, визначена з комп'ютерного експерименту (вертикальні лінії) та за допомогою GCM-підходу (квадратики)

Існує також ряд умов, яким мають відповідати елементи матриць (2.16) та (2.17) [92]:

$$f_{ee}(k) > 0$$

$$f_{\dot{e}\dot{e}}(k) > 0$$

$$f_{ee}(k)f_{nn}(k) \geq f_{ne}^2$$

$$f_{ee}(k)f_{jLjL}(k) \geq f_{jL_e}^2(k)$$

$$f_{jLjL}(k)f_{\dot{e}\dot{e}} \geq f_{jL_e}^2(k)$$

Ці умови дозволяють покращити якість підгонки.

У результаті застосування такої підгоночної процедури в рамках GCM-підходу на основі базису динамічних змінних  $A$  було встановлено, що в системі присутні дві пропагаторні колективні моди. Їхня дисперсія разом з дисперсією поздовжніх та поперечних колективних мод, встановлених з піків спектрів  $C^L(k, \omega)$  та  $C^T(k, \omega)$ , представлена на рис. 2.9.

З рисунку видно, що одна з встановлених GCM-підходом мод відповідає поздовжнім колективним збудженням, проте, вона збігається з AIMD-визначеною

поздовжньою модою лише в межах першої псевдозони Брілюена ( $k < k_p/2$ ). Варто відзначити, що розбіжність виникає саме там, де вітка поперечних колективних мод розщиплюється на дві. Це означає, що для даної системи в рамках наведеного п'ятизмінного набору динамічних змінних  $A$  динаміку системи поза гідродинамічною областю можна описати лише для значень хвильових чисел менших за  $k_p/2$ , де  $k_p$  відповідає хвильовому числу першого максимуму структурного фактора  $S(k)$ . Використання ширшого набору динамічних змінних може розширити межі застосування GCM-підходу. Також видно, що друга встановлена мода не збігається з поперечною модою для усіх значень хвильового числа. Це свідчить про відсутність у досліджуваній системі зачеплення між поздовжніми та поперечними колективними збудженнями та підтверджує висновки наведених вище досліджень підгоночними моделями. З іншої сторони, в'язкопружна модель не містить будь-яких механізмів L-T зачеплення, що може бути причиною згаданої вище розбіжності для поздовжньої моди. Зважаючи на те, що серед динамічних змінних є перша часова похідна повної енергії  $\dot{e}$ , можна припустити, що друга GCM-мода відповідає тепловим хвилям [156], подібно до результатів [70, 128]. Як і зсувні хвилі, теплові хвилі мають негідродинамічну природу, а, отже, проявляються лише на мікроскопічному рівні [129].

### 2.3.2. Поперечні колективні збудження

З точки зору теорії, флуктуації поперечного потоку не корелюють з флуктуаціями густини (це підтверджують результати застосування GCM-підходу у підпункті вище), а тому, на відміну від поздовжнього випадку, підгонка модельних функцій поперечної динаміки може застосовуватись лише для автокореляційної функції поперечного потоку  $C^T(k, t)$ . Враховуючи, що експериментально визначена дисперсія поперечних колективних мод містить дві вітки, для дослідження поперечної динаміки були обрані наступні три моделі:

- модель **T1**, містить один релаксаційний та два GCM-подібні доданки

$$\frac{C_{JJ}^{\mathbf{T1}}(k,t)}{C_{JJ}^{\mathbf{T1}}(k,t=0)} = A(k)e^{-\Gamma_0(k)t} + \sum_{j=1}^2 (B^j(k) \cos(\omega^j(k)t) + C^j(k) \sin(\omega^j(k)t)) e^{-\Gamma^j(k)t}$$

Для скорочення кількості підгоночних параметрів застосовуються три правила сум;

- модель **T2**, містить один релаксаційний та два ДНО доданки

$$\frac{C_{JJ}^{\mathbf{T2}}(k,t)}{C_{JJ}^{\mathbf{T2}}(k,t=0)} = A(k)e^{-\Gamma_0(k)t} + \sum_{j=1}^2 B^j(k) \left( \cos(\omega^j(k)t) + \frac{\Gamma^j(k)}{\omega^j(k)} \sin(\omega^j(k)t) \right) e^{-\Gamma^j(k)t}$$

Для такої моделі можна застосувати лише нульове правило сум, так як при використанні ДНО функцій перше та друге правила сум не виконуються;

- модель **T3**, містить два релаксаційні та два GCM-подібні доданки з міркувань, що, як і у випадку поздовжньої динаміки, може істувати два типи релаксаційних процесів

$$\frac{C_{JJ}^{\mathbf{T3}}(k,t)}{C_{JJ}^{\mathbf{T3}}(k,t=0)} = \sum_{i=1}^2 A^i(k)e^{-\Gamma_0^i(k)t} + \sum_{j=1}^2 (B^j(k) \cos(\omega^j(k)t) + C^j(k) \sin(\omega^j(k)t)) e^{-\Gamma^j(k)t}$$

Також застосовують три правила сум.

Якість моделей можна оцінити з точності підгонки. Рис. 2.10 відображає автокореляційну функцію поперечної густини визначену з комп'ютерного експерименту та на основі трьох моделей. З рисунку видно, що модельні функції досить добре відтворюють експериментальну в набагато ширшому діапазоні хвильових чисел ніж це було для моделей поздовжньої динаміки. Порівняння експериментальної та модельних дисперсій зображено на рис. 2.11. З рисунку видно, що всі



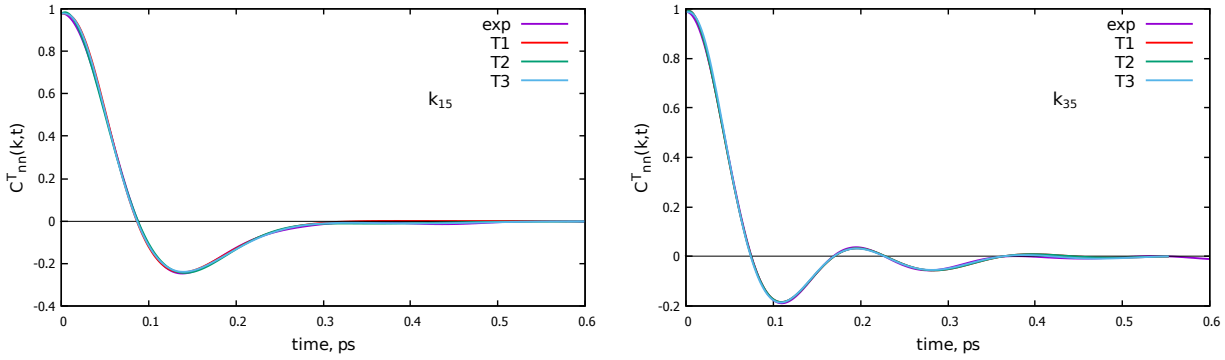


Рис. 2.10. Експериментальна та модельні автокореляційні функції поперечного потоків за  $k_{15} = 1,278 \text{ \AA}^{-1}$  і  $k_{35} = 2,151 \text{ \AA}^{-1}$

три моделі придатні для опису дисперсії поперечних колективних мод, причому, найточнішою виявилась модель **T1**.

Ще одним корисним джерелом для визначення природи встановлених віток дисперсій негідродинамічних мод (як поздовжніх так і поперечних) є робота по дослідженню рідкого Tl за температури плавлення методом класичної МД [70]. На рис. 2.12 зображені порівняння поздовжніх (а), поперечних (b) та теплових дисперсій (с), визначених у даній роботі з піків  $C_{JJ}^{L/T}(k, \omega)$  та GCM-AIMD з GCM-MD встановленими дисперсіями у зазначеній роботі. Рис. 2.12(a) демонструє дещо вищі значення частоти поздовжньої акустичної моди визначеної з AIMD ніж з МД, хоча максимум у обох кривих збігається. Криві поздовжньої акустичної моди дозволяють визначати значення адіабатичної швидкості звуку:

$$c_s = \left. \frac{\omega(k)}{k} \right|_{k \rightarrow 0}$$

Розраховані значення становлять  $c_s^{AIMD} = 2084 \text{ m/s}$ ,  $c_s^{GCM-AIMD} = 2054 \text{ m/s}$  та  $c_s^{GCM-MD} = 1648 \text{ m/s}$  [70]. Експериментально встановлене значення швидкості звуку для рідкого Tl за температури плавлення  $c_s^{exp} = 1663 \text{ m/s}$  [157]. Таке велике відхилення  $c_s^{AIMD}$  та  $c_s^{GCM-AIMD}$  від  $c_s^{exp}$  порівняно з  $c_s^{GCM-MD}$  спричинене малим значенням довжини боксу  $L$ , і, відповідно, можливістю досліджувати динаміку системи лише поза межами гідродинамічної області.

Порівняння поперечних дисперсій, рис. 2.12(b), демонструє хороше узгодження обох досліджень як у значенні  $k_{gap}^T$  — значення хвильового вектору, нижче

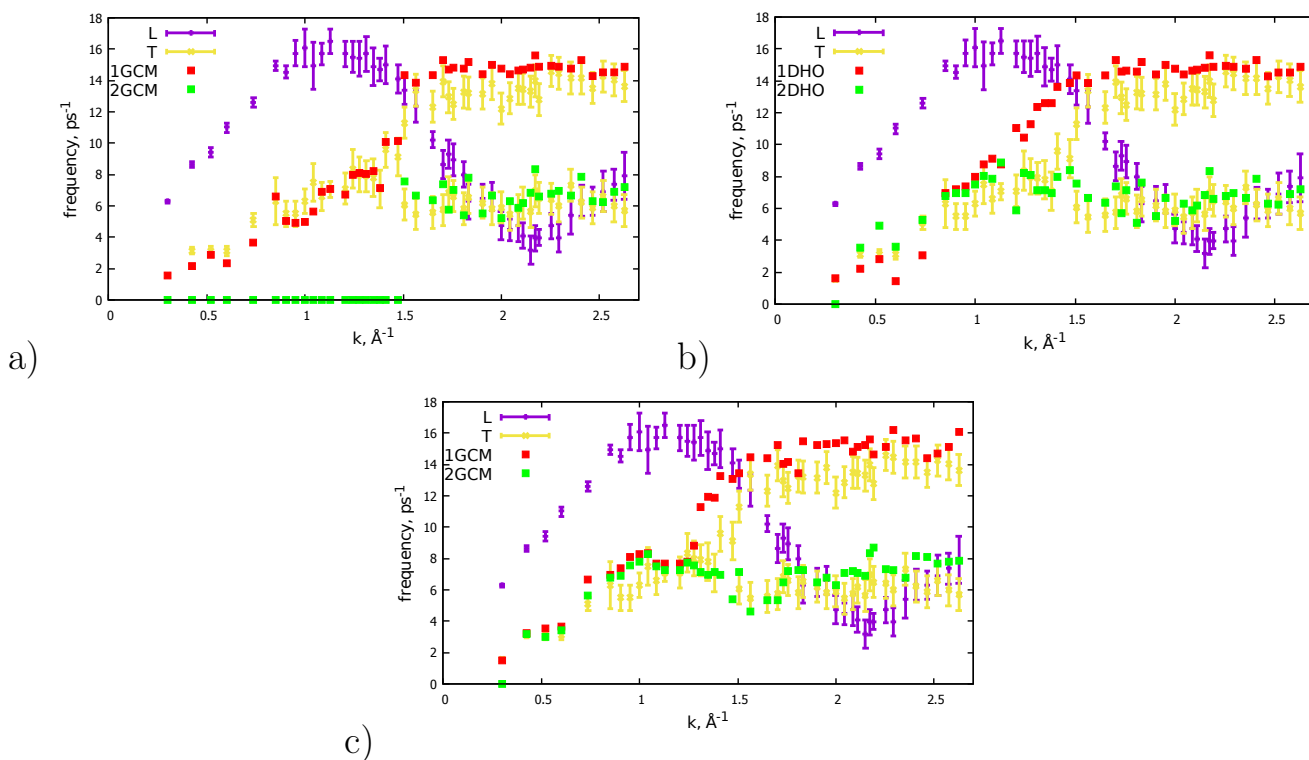


Рис. 2.11. Порівняння дисперсії поперечних збуджень, визначеної з експерименту та з емпіричної моделі а) **T1**, б) **T2** та в) **T3**

якого не існує поперечних збуджень у системі, так і у формі кривої. Відмінність з'являється лише у області великих  $k$ , де AIMD-крива розгалужується на дві вітки, в той час як МД-крива — ні. Це може пояснюватись тим, що такий незвичний ефект з'являється за рахунок локальних проявів електронної густини (наприклад, утворення короточасових зв'язків), яка враховується у AIMD, в той час як у класичній МД — ні. З іншої сторони, це може пояснюватись непридатністю використаного у [70] GCM-базису поперечних динамічних змінних для опису такого ефекту.

Як і у випадку поперечних мод, порівняння дисперсій теплових колективних збуджень, рис. 2.12(с), показує збіжність значення  $k_{gap}^H$  — межі області хвильових чисел, де в системі не підтримується поширення теплових мод. Проте, подальша поведінка двох кривих сильно різниться.

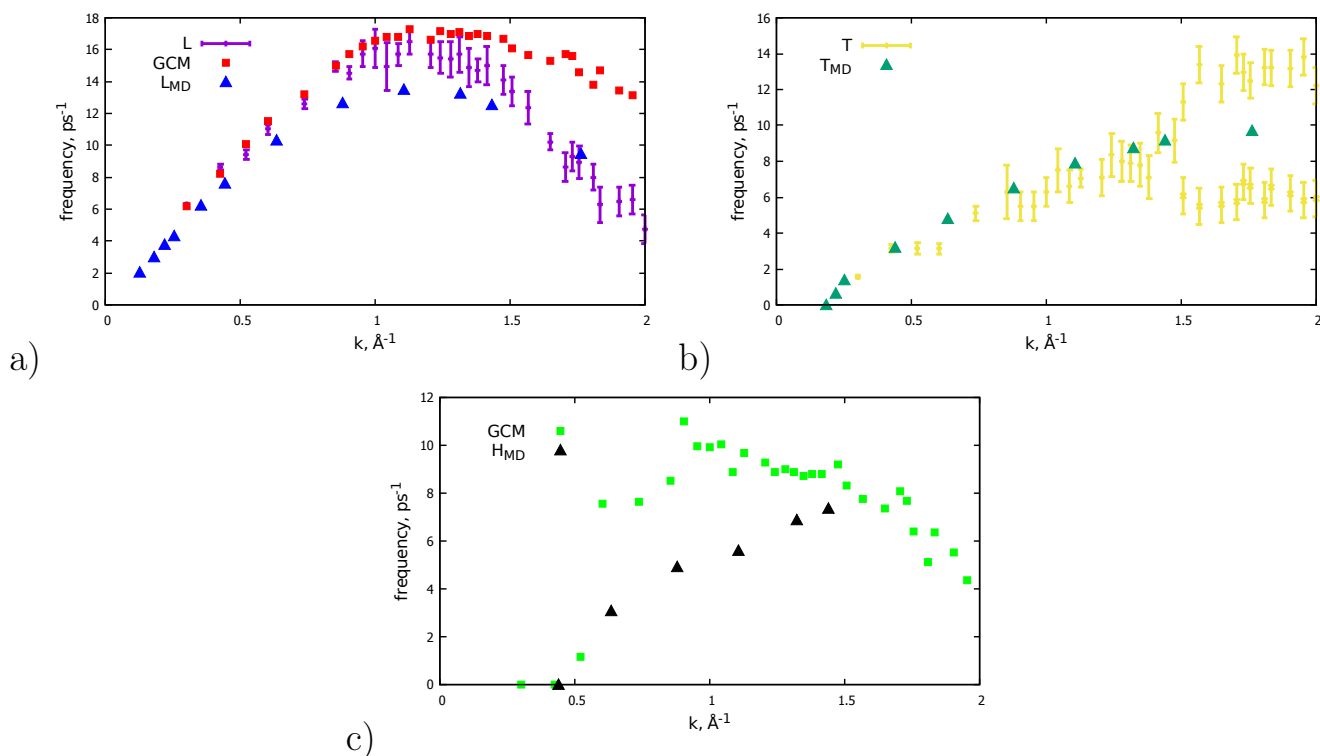


Рис. 2.12. Порівняння дисперсій, встановлених у даній роботі та у [70]: а) акустичні моди, б) зсувні моди та с) теплові моди

## 2.4. Висновки

У цьому розділі представлено дослідження розплаву талію методом першопринципного комп'ютерного експерименту. Особливістю даного дослідження є те, що температура системи лише трохи вища за температуру плавлення. В ході дослідження виявлено, що поза межами гідродинамічної області у системі присутні колективні поперечні збудження, а, починаючи з певного значення хвильового вектора  $k$ , на кривій дисперсії  $\omega(k)$  проявляються дві вітки поперечних збуджень. Раніше вважалося, що такий ефект проявляється в металах лише при високих тисках. У даній роботі система перебувала за нормального тиску, що заперечує попереднє твердження.

Для вивчення особливостей динаміки системи вцілому та виявлення так званого L-T зачеплення проведено дослідження поздовжніх та поперечних збуджень в рамках емпіричних та теоретичних моделей. Дослідження поздовжньої динаміки показало, що у флуктуаціях поздовжнього потоку присутній лише один

тип колективних мод. З іншої сторони, теоретична модель побудована на основі п'ятизмінного базису  $A$  (2.15) та розв'язана в рамках GCM-підходу показала, що в системі присутня ще одна поздовжня мода, яка, тим не менш, не пов'язана з поперечною. Імовірно, ця мода відповідає за поширення теплових флуктуацій.

Ці результати визначають необхідність у розробці нових динамічних моделей, які б на пряму враховували зв'язок між поздовжніми та поперечними процесами на атомних масштабах. Однак, на сьогодні не існує чіткого розуміння того, які мікроскопічні процеси є відповідальними за L-T взаємодію, оскільки локальне зачеплення поздовжніх та поперечних мод заборонене з міркувань симетрії. Одним з механізмів подібного процесу є виникнення таких ефектів як наслідок обертального руху зв'язаних атомарних структур (подібно до виникнення L-T зачепленнях у молекулярних системах [158]), таких як спонтанно утворені короткоживучі димери. Однак, на даний момент не існує моделей, які б враховували короткочасові зв'язки у розгляді динамічних процесів на мікроскопічних масштабах. Подальші симуляції *ab initio* МД повинні відповісти на запитання про існування та роль локальних утворень у колективній динаміці рідких металів.

Дослідження поперечної динаміки показало, що модель з двома типами коливань може бути корисною при визначенні кількості віток поперечних мод та їхньої дисперсії.

## РОЗДІЛ 3

# АТОМНА СТРУКТУРА ТА КОЛЕКТИВНА ДИНАМІКА РІДКОГО СВИНЦЮ ВЗДОВЖ ЛІНІЇ ПЛАВЛЕННЯ

У розділі досліджено еволюцію структурних та динамічних характеристик розплаву Pb вздовж лінії плавлення за високих тисків. Результати досліджень представлені в роботі [7].

Останніми десятиліттями побільшало досліджень, які стосуються появи незвичних особливостей у металах під дією високих тисків. Зазвичай ці особливості пов'язані зі значним впливом електронної підсистеми на характеристики системи, та чутливістю локального розподілу електронної густини до значних напружень. Так, у роботі [159] автори запропонували опис механізму переходу метал-неметал, що відбувається за високих тисків, як наслідок локалізації вільних електронів у міжіонних проміжках. Пізніше, такий перехід метал-неметал був виявлений у твердому Li [160] та Na [161] за приблизно 70 ГПа та 200 ГПа відповідно. Ці роботи дали поштовх для пошуків інших систем з таким типом переходу.

З іншої сторони, у металах у рідкому стані розподіл електронної густини також має великий вплив на макроскопічні характеристики системи, а, отже, можна очікувати появу незвичних переходів під дією високого тиску і у рідкій фазі. Зокрема, робота по дослідженню рідкого Li методом першопринципного комп'ютерного моделювання виявила існування короткоживучих тетраедричних кластерів за високих тисків [162]. Подальше дослідження рідкого Li підтвердило появу тетраедричної кластеризації за високих тисків [163]. Автори пов'язали цей ефект зі збільшенням з тиском несферичності розподілу електронної густини

навколо іону. Структурні зміни пов'язані з впливом високих тисків були виявлені і у рідкому Na [164]. Перехід рідина-рідина пізніше був знайдений у рідкому Ru за високих тисків, спершу у комп'ютерному експерименті [165], а потім у експерименті по розсіюванню рентгенівських променів [43]. Автори пов'язують це зі збільшенням заповнення  $4d$  електронної зони з тиском та появою, за рахунок цього, ковалентних зв'язків. Результати таких досліджень дозволяють припустити, що збільшення тиску в системі викликає збільшення кількості короткоживучих локальних структур, а також впливає на їхню конфігурацію. Це викликає запитання про можливе відображення присутності таких локальних утворень на одночастинковій та колективній динаміці в системі.

Високий тиск у системі викликає і інші незвичні особливості. Так, у тому ж дослідженні рідкого рубідію [165], виявлено нелінійне зменшення ефективного радіусу іона зі зростанням тиску у системі. У попередньому розділі обговорювалась поява другої вітки поперечних колективних збуджень у рідких металах. Донедавна вважалось, що цей ефект з'являється лише за наявності високого тиску у системі, проте дослідження розплаву Tl, описане у попередньому розділі, показало, що даний ефект може спостерігатись і за нормального тиску у системі. З іншої сторони, у випадку металів з низькою густиною вільних електронів (як, наприклад, лужні метали) поява другої вітки поперечних колективних мод спостерігалась лише за високих тисків [4]. Зважаючи на ці особливості, а також на відсутність теорії для опису динамічних процесів, що відповідають за появу другої вітки поперечних збуджень, виникає необхідність у додаткових дослідженнях даного ефекту.

Ще однією особливістю, виявленою у розділі 2 є присутність двох піків на спектрі автокореляційної функції швидкостей одночасно зі спостереженням двох віток на дисперсії поперечних колективних збуджень. Це викликає запитання про наявність взаємозв'язку між поширенням колективних мод та одночастинковою динамікою у системі.

### 3.1. Першопринципне комп'ютерне моделювання рідкого Pb. Термодинамічні умови модельованої системи

Для дослідження поставлених вище запитань був проведений першопринципний комп'ютерний експеримент для системи рідкого Pb. Експеримент реалізовано в рамках методу DFT за допомогою пакету прикладних програм VASP. Моделювання системи проводилось у NVT ансамблі (постійне число частинок, об'єм та температура) для семи термодинамічних точок, температура, тиск та густина яких представлені у табл. 3.1. На рис. 3.1 показана фазова діаграма свинцю, де зазначені термодинамічні точки, відмічені зеленими зірками. На сьогодні не існує досліджень розплаву Pb у такій області тисків. Фазова діаграма встановлена у роботі [166]. З рисунку видно, що температура кожної просимульованої системи лише трохи вища за температуру плавлення. Такі термодинамічні умови обрані для дослідження зміни характеристик розплаву Pb вздовж лінії плавлення.

Фазова діаграма також демонструє, що у досліджуваному діапазоні тисків твердий Pb має три типи кристалічної структури: гранецентровану (fcc), за тисків 0–13 ГПа (фазова область I), гексагональну (hcp), за тисків 13–40 ГПа (фазова область II) та об'ємцентровану (bcc), за тисків  $\geq 40$  ГПа (фазова область III). У кожній з цих областей тисків знаходяться як мінімум дві термодинамічні точки. Таке їх розташування допоможе встановити відповідність між структурою

Табл. 3.1. Термодинамічні параметри досліджуваних систем

Температура, К	Тиск, ГПа	Густина, кг/м <sup>3</sup>
623	0	10645
1150	8,2	11722
1650	17,5	13009
2250	33	15049
2800	47,2	15709
3150	56,1	16301
3500	70,5	17179

системи у твердій та рідкій фазі.

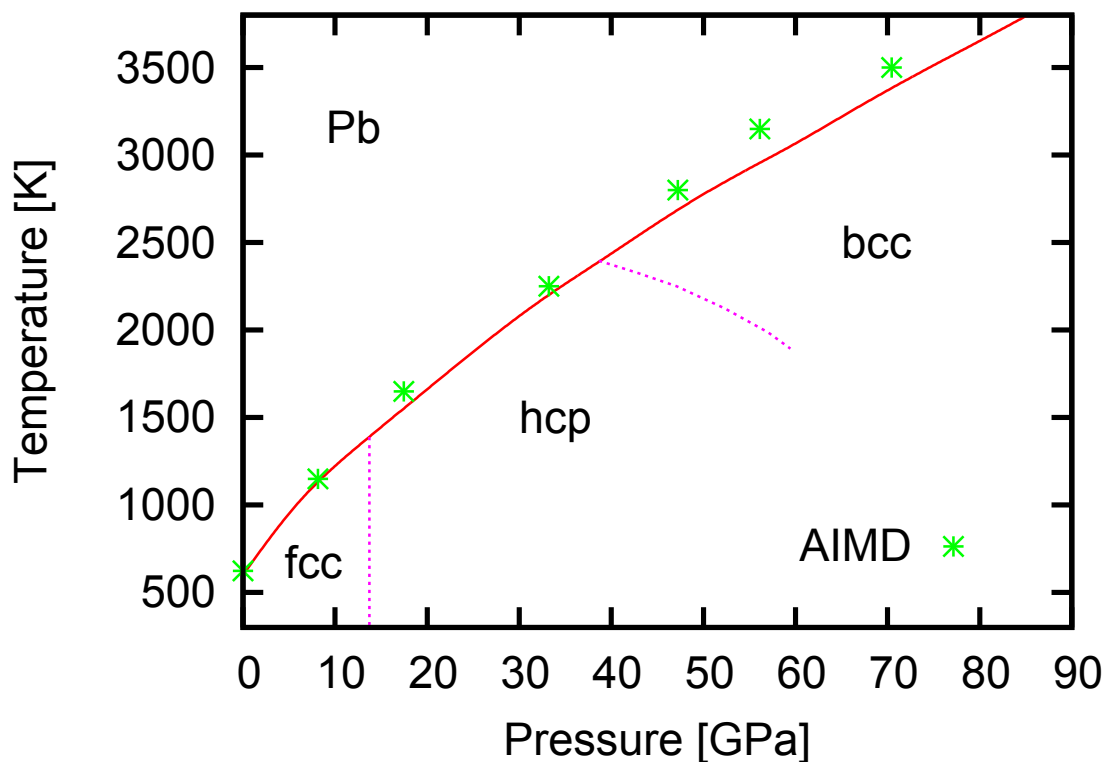


Рис. 3.1. Фазова діаграма свинцю [166]. Суцільна лінія зображає лінію плавлення, а штрихові — лінії розмежування кристалічних фаз. Зірками позначені термодинамічні умови досліджуваних систем

Кожна система містила 300 атомів Pb для яких електрон-іонні взаємодії представлялись у вигляді PAW-псевдопотенціалу, що дозволяє правильно відтворювати вузлову структуру хвильової функції валентних електронів у області ядра атома. Енергія обрізання для базису плоских хвиль, лінійну комбінацію яких використовують для утворення хвильової функції валентних електронів становила 98 eV, що є стандартним значенням для такого типу Pb-PAW псевдопотенціалів. У зв'язку з тим, що зі зростанням тиску розподіл електронної густини зазнає значної анізотропії, обмінно-кореляційний потенціал був вибраний у рамках наближення GGA у формі PBE [86, 147]. У роботі [167] показано, що використання такої форми обмінно-кореляційної взаємодії добре описує лінію плавлення Pb, а, отже, придатний для симуляції Pb над лінією плавлення. Винятком стало лише дослідження системи за найнижчого тиску (0 ГПа), де обмінно-кореляційний потенціал був вибраний у формі наближення локальної густини (LDA). Це пов'язано з тим,



що застосування наближення GGA при моделюванні систем з низьким тиском призводить до неточного відтворення структури, як це було продемонстровано у попередньому розділі.

Для усунення ефектів границь та збереження густини системи застосовувались періодичні граничні умови. Це відтворюється умовною трансляцією симуляційної комірки у всіх напрямках, таким чином, частинка, що покидає бокс з одного боку, входить у нього з іншого. Часовий крок комп'ютерної симуляції становив 2 фс для усіх семи термодинамічних точок. Кількість кроків для системи, приведеної у рівновагу становила не менше ніж 24000 для усіх температур, що є достатнім для статистичного усереднення по конфігураціям при обрахунку структурних та динамічних характеристик системи. Положення іонів Pb, їх швидкості та сили, що діють на них записувались на кожному кроці симуляції для обрахунку ЧКФ.

### 3.2. Особливості структури розплаву Pb вздовж лінії плавлення

Розташування атомів системи у рідкому стані представляє так званий ближній порядок. Його легко ідентифікувати за присутністю чітких двох максимумів та ненульових мінімумів на графіку парної функції розподілу, яка була представлена у попередньому розділі. Ця функція описує структуру атомів у системі та розраховується наступним чином:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{V}{N^2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\delta(r - |r_i - r_j|)}{\Delta r},$$

де  $V$  — об'єм системи  $N$  — кількість частинок у системі,  $|r_i - r_j|$  — відстань між частинками  $i$  та  $j$ . На рис. 3.2 зображена зміна парної функції розподілу зі зміною умов досліджуваної системи. Для зручності кожен наступний графік був зсунутий на одиницю вгору. З рисунку видно, що зі зростанням тиску у системі перший максимум — відстань при якій існує найбільша імовірність знайти сусіда — зміщується в сторону меншої відстані. Це відповідає більш щільному упакуванню

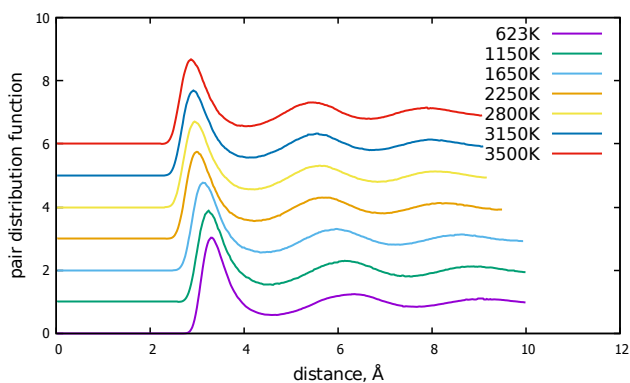


Рис. 3.2. Парна функція розподілу для системи за різних умов

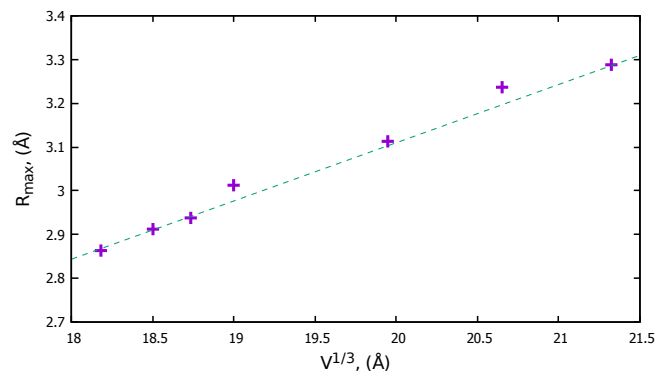


Рис. 3.3. Залежність положення максимуму парної функції розподілу від довжини симуляційної комірки

атомів та зменшенню вільного об'єму у системі. Рис. 3.3 демонструє залежність положення максимуму парної функції розподілу від довжини симуляційного боксу. Цю зміну можна вважати лінійною, що говорить про лінійну зміну густини системи з тиском. Випадок нелінійного характеру такої залежності відповідав би присутності прямих змін структури у системі.

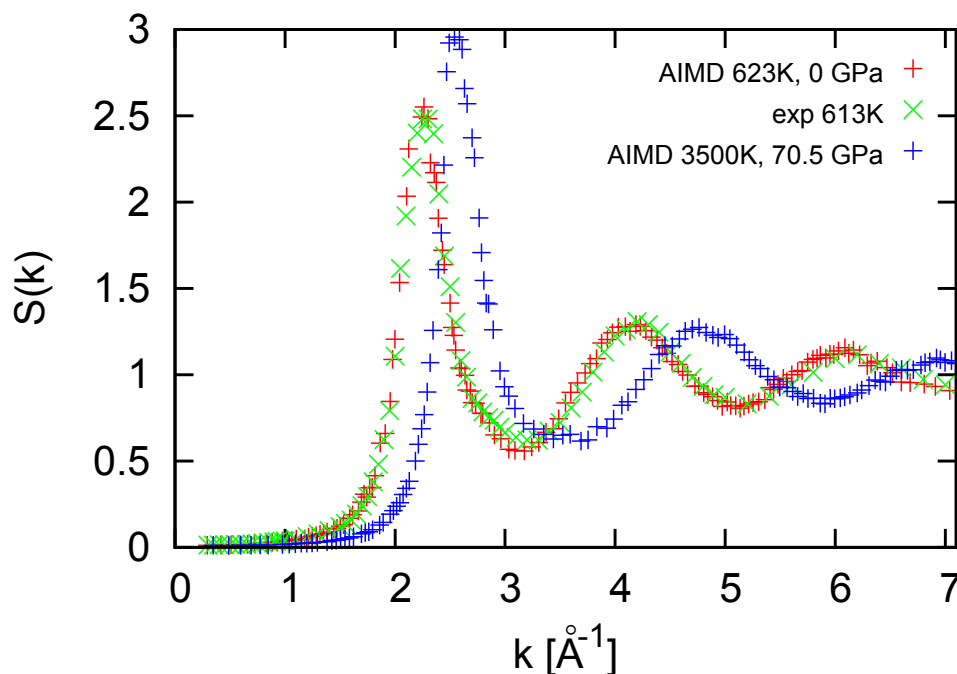


Рис. 3.4. Статичний структурний фактор рідкого Pb за найнижчої (червоний) та найвищої (синій) температур, а також встановлений експериментально (зелений) за температури плавлення

На рис. 3.4 зображений статичний структурний фактор розрахований у да-

ній роботі за формулою (2.1) для системи за умов найнижчої (червоним) та найвищої (синім) температур. Зеленим кольором на рисунку представлений  $S(k)$  розрахований з експерименту по розсіюванню рентгенівських променів для рідкого свинцю за нормального тиску та температури 613 К [150]. Визначена з AIMD та експериментальна криві добре узгоджуються між собою, підтверджуючи правильність використання LDA наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії. Порівняння AIMD-кривих для різних термодинамічних умов вказує на зсув положення першого максимуму  $S(k)$  у область вищих значень хвильового вектору та зростання його амплітуди зі збільшенням тиску у системі.

Парна функція розподілу відтворює взаємне розташування атомів, при цьому інформація про топологію такого розташування невідома. Цей пробіл в аналізі структури системи заповнює кутова функція розподілу  $g^{(3)}(\theta)$ , яка характеризує розподіл кутів між трійками атомів у межах певної невеликої сфери. Зважаючи на присутність ближнього порядку у рідинах радіус цієї сфери зазвичай обирають рівним радіусу першої координаційної сфери, значення якого визначається по положенню першого мінімуму функції  $g(r)$ . Тоді, можна означити, що  $g^{(3)}(\theta)$  відображає імовірність знаходження трьох атомів у системі в межах першої координаційної сфери, просторове розташування яких утворює кут  $\theta$ . Розраховують кутову функцію розподілу за наступним алгоритмом:

- обирають певний атом, фіксують його положення, а також положення всіх його сусідів у межах сфери обраного радіусу;
- розраховують значення кутів між усіма можливими трійками атомів, з обраним атомом посередині;
- цю ж процедуру проводять для всіх атомів на усіх часових кроках;
- отриману гістограму розподілу кутів нормують на сумарне значення всіх можливих кутів.

На рис. 3.5 зображена кутова функція розподілу для системи рідкого Pb за різних температур. З рисунку видно, що форма  $g^{(3)}(\theta)$  не змінюється за будь-яких умов, демонструючи два чіткі піки поблизу  $54^\circ$  та  $108^\circ$ . Обидва ці кути властиві

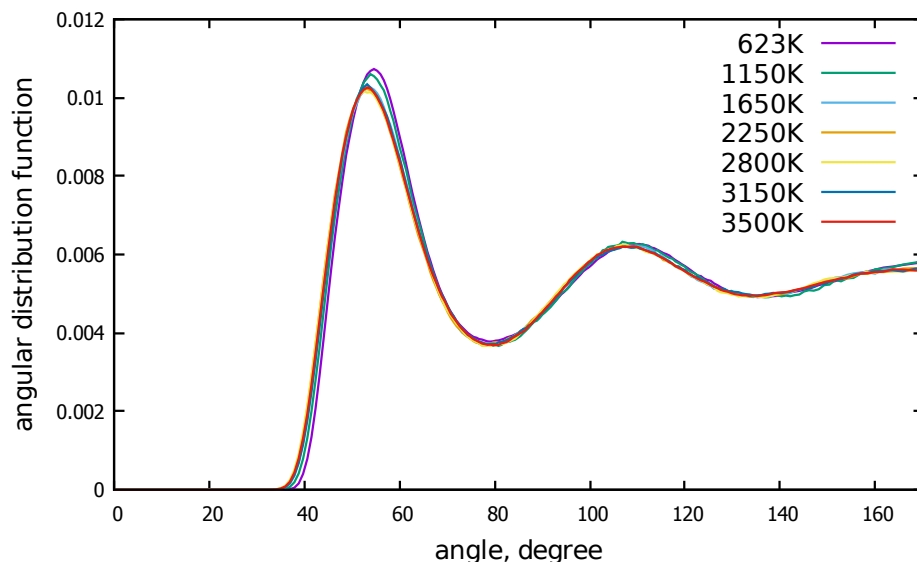


Рис. 3.5. Кутова функція розподілу за різних температур

кубічній гранецентрованій структурі (bcc) [102], що свідчить про переважаючу присутність у системі такого типу структурного впорядкування. При цьому, зважаючи на ширину піків у системі присутні і інші типи топології.

Структуру системи описують не лише розподілом іонів один відносно іншого, а й розподілом електронів відносно іонів. Цю характеристику зображають у вигляді іон-електронної функції розподілу  $g_{i-el}(r)$ , яку можна знайти завдяки розрахунку електронної густини у AIMD-схемі. Дану функцію визначають наступним чином [168]:

$$g_{i-el}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 n_0 N} \left\langle \sum_{j=1}^N n(r + r_j) \right\rangle,$$

де  $N$  — число іонів у системі,  $n_0$  — середня густина електронів у системі,  $n(r)$  — густина електронів у точці  $r$ ,  $r_j$  — положення іону  $j$ .

На рис. 3.6 зображена іон-електронна функція розподілу для системи рідкого Рв за різних термодинамічних умов. По суті, значення  $g_{i-el}(r)$  відповідає імовірності знайти електрон на відстані  $r$  від іону. З рисунку видно, що перший максимум зберігає своє положення за різних температур, отже, електрони що його утворюють займають певну атомну орбіталь. При цьому, кількість цих електронів зменшується зі збільшенням тиску, що свідчить про їх перехід у міжіонний

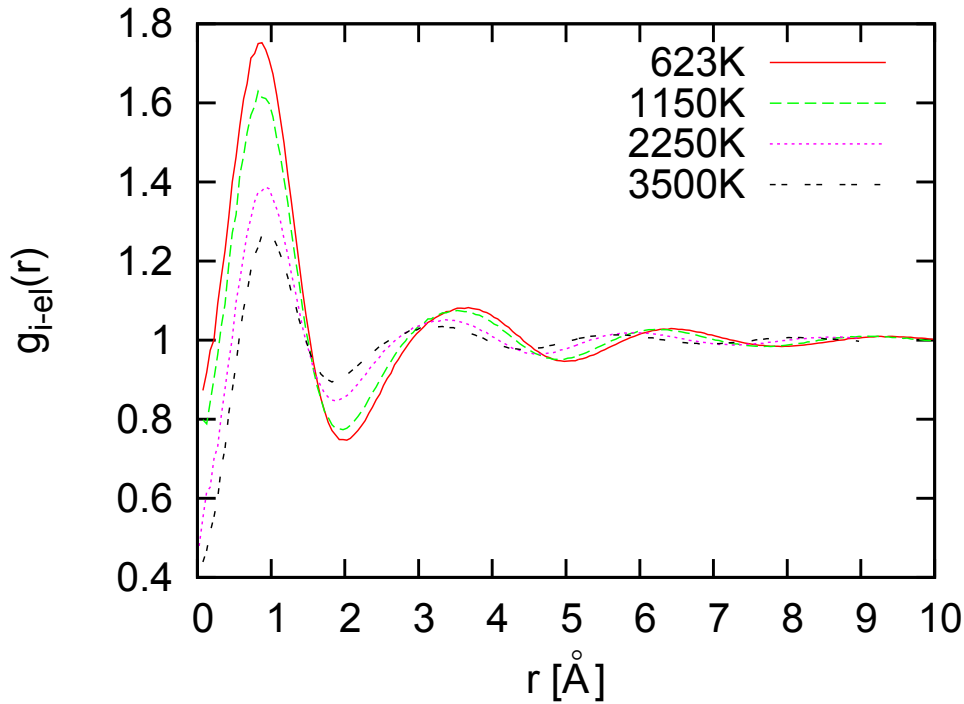


Рис. 3.6. Іон-електронна функція розподілу за різних температур

простір. Положення другого максимуму, який можуть утворювати електрони найближчих сусідів зміщується у область менших відстаней зі збільшенням тиску, що корелює зі зближенням атомів, встановленим з  $g(r)$ . Варто відмітити, що витіснення електронів та їх подальша локалізація у міжіонному просторі не призводить до появи незвичних структурних особливостей, як це було помічено у Li [162, 163].

Підсумовуючи, функції  $g(r)$  та  $S(k)$  змінюються монотонно з тиском, а  $g^{(3)}(\theta)$  не змінюється взагалі. Це свідчить про відсутність фазового переходу рідина-рідина у розплаві Rb вздовж лінії плавлення у діапазоні тисків 0–70 ГПа, на противагу тому, що такий перехід був помічений у рідкому Rb [43, 165]. Отже, такі переходи рідина-рідина не є універсальною властивістю рідких металів.

### 3.3. Дослідження відповідності локальної структури рідкого Rb структурі в твердій фазі. Аналіз найближчих сусідів (CNA)

У п.3.1 було зауважено про наявність трьох областей тиску, де у кристалічному стані об'ємний Rb володіє різною структурою. Для дослідження можливо-

сті подібного відображення зміни структурних характеристик у рідкій системі зі зміною тиску був застосований аналіз найближчих сусідів (CNA) [169].

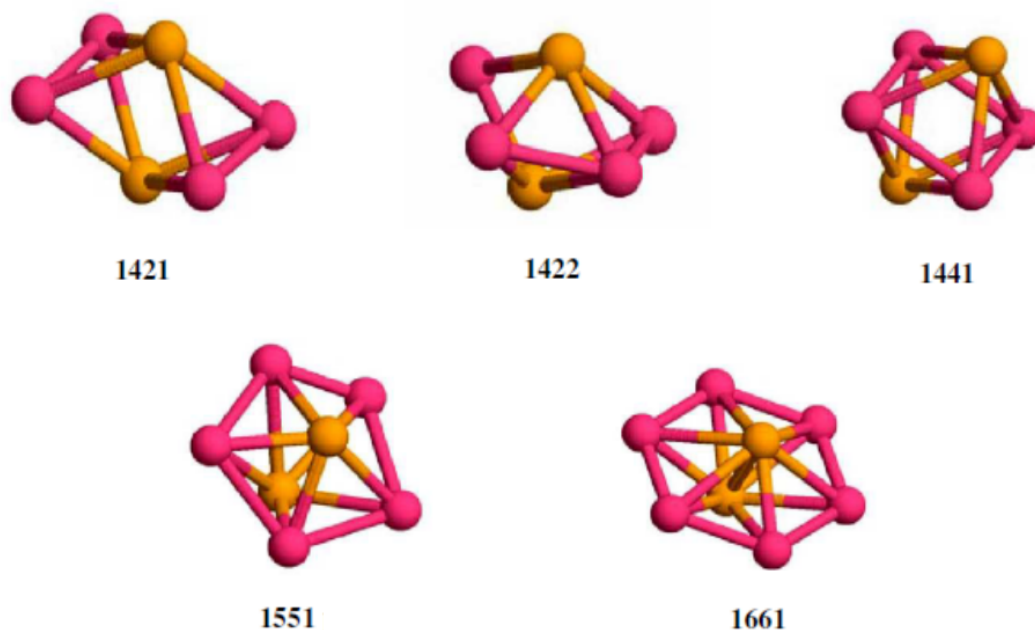


Рис. 3.7. Зображення типових структур (узято з [170])

Цей аналіз дозволяє охарактеризувати локальне оточення близьких сусідів як ту чи іншу тривимірну структуру. Для його проведення положення атомів у системі приводять у відповідність до так званої «властива структури» (ВС). Це досягається шляхом пошуку локального мінімуму на поверхні потенціальної енергії. У даній роботі ВС була отримана завдяки очищенню системи від теплового шуму в рамках методу спряженого градієнту, використаного для пошуку ВС у роботі [171], з застосуванням процедури мінімізації за найбільш крутим спуском. Визначені таким чином нові положення атомів були проаналізовані та класифіковані за типом утвореної типової структури, приклади яких зображені на рис. 3.7. Назву структури зображають у вигляді чотирьох цифр, які мають наступне значення:

- перша цифра визначає в якій координаційній сфері знаходяться два вибрані атоми (зображені оранжевим на рис. 3.7): 1 — якщо відстань між ними лежить в околі першого максимуму  $g(r)$ , 2 — якщо в околі другого;

- друга цифра рівна кількості спільних сусідів для вибраних атомів (зображені рожевим на рис. 3.7);
- третя цифра рівна кількості зв'язків серед спільних сусідів;
- четверта цифра використовується для можливості розділити назви різних структур з однаковим набором перших трьох цифр.

Суттєвою перевагою СНА-аналізу є те, що він дозволяє точно встановити структуру кристалічної ґратки твердої фази. У таблиці 3.2 вказані дані щодо наявності типових СНА-структур у відповідних типах кристалічних структур (для даної роботи інтерес становлять гранецентрована кубічна (fcc), гексагональна (hcp) та об'ємцентрована кубічна (bcc)). Як видно з таблиці, fcc-ґратка характеризується присутністю 1421-структур. Ця ж топологія характерна і для hcp-ґратки але в меншій мірі. При цьому у hcp-ґратці наявні 1422-структури. Що ж до bcc-ґратки, то вона характеризується присутністю 1441- та 1661-структур.

Знаючи інформацію про характерну топологію для різних типів ґраток можна дослідити відповідність структури рідкої фази Рb кристалічній. На рис. 3.8 зображені результати СНА-аналізу для розплаву Рb за різних температур вздовж лінії плавлення. Як видно з рисунку, в системі за усіх температур найбільшу кількість серед присутніх типових структур становлять 15xx. Сюди включаються всі типи структур з п'ятьма спільними сусідами поміж двох атомів в межах першої

Табл. 3.2. Приведені значення присутності типових структур у кристалічних ґратках

Типова структура	Тип кристалічної ґратки		
	fcc	hcp	bcc
1421	1,00	0,50	0,00
1422	0,00	0,50	0,00
1431	0,00	0,00	0,00
1441	0,00	0,00	0,57
1661	0,00	0,00	0,43

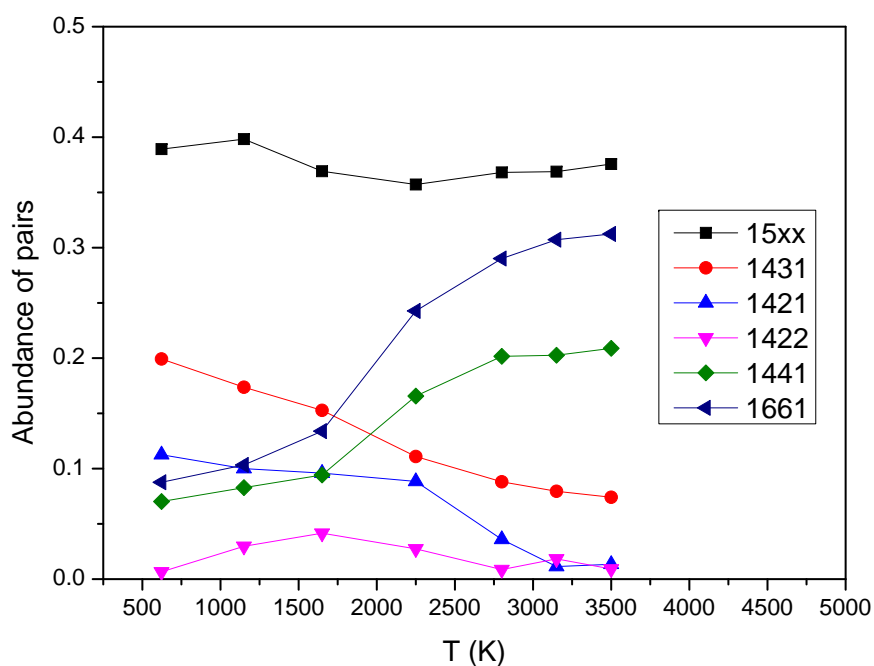


Рис. 3.8. Результати CNA-аналізу для розплаву Pb за різних термодинамічних умов

координаційної сфери. Ці структури визначають ікосаедричне впорядкування у системі, характерне для рідин. 1421-структури (синя крива) присутні у I та II областях, та відсутні у III області (межі та назви фазових областей введені у п.3.1). Присутність 1431-структур (червона крива) плавно зменшується вздовж усієї області тисків. З іншої сторони, 1422-структури (рожева крива) в невеликій кількості присутні у II області, і відсутні у двох інших. Поведінка цих кривих показує, що структура рідкої системи у I області тисків певною мірою відтворює структуру fcc кристалічної ґратки, а структура рідкої системи у II області — структуру hcp кристалічної ґратки. При цьому, присутність у системі 1441-структур (зелена крива) та 1661-структур (темно-синя крива) зростає у III області у два та три рази, відповідно. Це свідчить про відтворення структури bcc кристалічної ґратки системою рідкого Pb у III області тисків.

Отже, порівняння результатів CNA-аналізу рідкого Pb для різних областей тиску на фазовій діаграмі, та структури кристалічної ґратки твердого Pb у тих же областях, вказують на пряму відповідність між структурою рідкої фази поблизу



лінії плавлення та твердої фази.

Ще одним висновком, що дозволяє зробити СНА-аналіз, є присутність короткоживучих структурних утворень у рідкій системі, що, відповідно, може впливати на динамічну поведінку системи.

### 3.4. Одночастинкова та колективна динаміка рідкого Рb вздовж лінії плавлення

Для дослідження одночастинкової динаміки у системі рідкого Рb для кожної з систем при різних умовах були розраховані автокореляційні функції швидкостей згідно з (2.3). Зміна форми  $\psi(t)$  від температури системи представлена на рис. 3.9. З рисунку видно, що на всіх кривих присутній мінімум у від'ємній області зна-

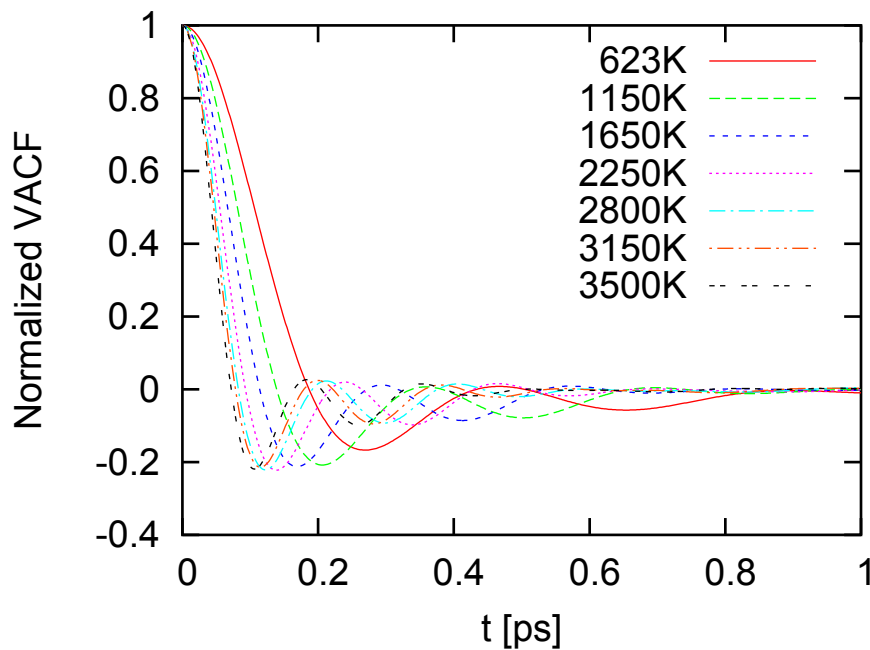


Рис. 3.9. Залежність автокореляційної функції швидкостей від термодинамічних умов у системі

чень. Це відповідає зміні напрямку руху частинки і є наслідком ефекту тісного оточення. Цей ефект полягає у зіткненні однієї частинки з оточуючими її сусідами, які, таким чином, протидіють дифузії першої. Цей ефект виникає при високій густині системи. Також рисунок показує, що мінімум  $\psi(t)$  зсувається у область менших часів, що свідчить про сильніший прояв ефекту тісного оточення та є

наслідком зменшення вільного об'єму у системі за рахунок збільшення тиску.

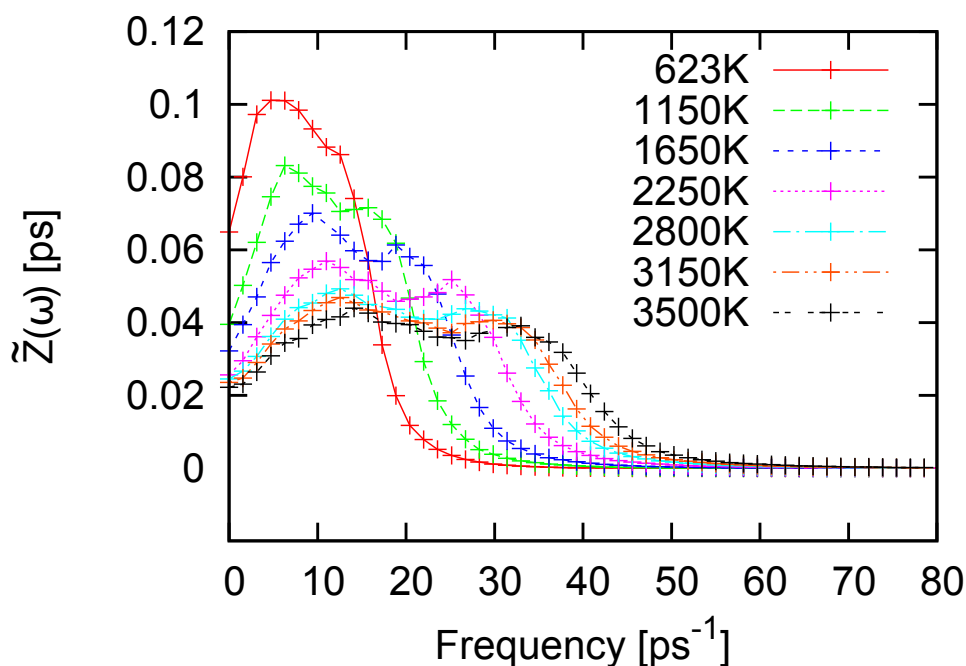


Рис. 3.10. Спектр автокореляційної функції швидкостей розплаву Pb за різних термодинамічних умов.

Відомості про спектр частот, притаманний одночастинковій динаміці у системі, містяться у спектрі автокореляційної функції швидкостей, що розраховують з рівняння (2.5). На рис. 3.10 зображені  $Z(\omega)$ , розраховані для рідкого Pb за різних термодинамічних умов. З рисунку видно, що вздовж усього досліджуваного діапазону температур та тисків на  $Z(\omega)$  присутні два піки. При цьому, зі зростанням тиску обидва піки зсуваються у область більших частот. У попередньому розділі було показано, що у рідкому Tl поблизу точки плавлення разом з двопіковою структурою спектру автокореляційної функції частоти (рис. 2.3) колективна динаміка системи проявляла дві вітки поперечної дисперсії. Це викликає необхідність дослідження появи подібного ефекту у рідкому Pb, а також встановлення можливої кореляції між позиціями максимумів  $Z(\omega)$  та характеристичними частотами кривої поперечної дисперсії.

Ще однією функцією, що характеризує одночастинкову динаміку в системі є залежність середніх квадратичних зміщень (СКЗ) частинок від часу —  $\langle r^2(t) \rangle$ . СКЗ являє собою міру відхилення положення частинки у даний момент часу від

початкового, і, за означенням, визначається як:

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3.1)$$

Форма такої функції для простих однокомпонентних рідин добре вивчена [126] і демонструє два режими форми: балістичний та дифузійний. Згідно з роботою Ейнштейна [172], де він розглядав систему частинок з броунівським рухом, на великих часах СКВ характеризується лінійною залежністю від часу (дифузійний режим), нахил якої визначається коефіцієнтом дифузії в системі:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dDt + const \quad (3.2)$$

Тут  $d$  — розмірність простору руху частинок, а  $D$  — коефіцієнт дифузії. Таким чином, знаючи форму СКЗ можна встановити  $D$ . З іншої сторони, на малих часах частинка не зазнає зіткнень з сусідами та рухається вільно за інерцією [173]. У такому випадку СКЗ апроксимується параболою:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^2$$

Перехід від балістичного до дифузійного режимів можна вважати свого роду третім режимом, де в середньому рух частинок перестає бути рухом по прямій, а починає бути стохастичним.

На рисунку 3.11 зображений вигляд функції СКЗ у логарифмічних координатах для системи рідкого Рb вздовж кривої плавлення. За рахунок зображення СКЗ у логарифмічних координатах чітко видно часові масштаби балістичного режиму (де функція поводить себе як  $\log \langle r^2(t) \rangle = 2 \log t + const$ ), дифузійного режиму (де функція поводить себе як  $\log \langle r^2(t) \rangle = \log t + const$ ) та перехідного процесу. З рисунку видно, що характерний час переходу від балістичного до дифузійного режиму зміщується у бік менших часів зі зростанням тиску. Також, формула (3.2) демонструє, що чим вище проходить лінія на великих часах, тим більше значення коефіцієнту дифузії у системі.

Функції СКЗ та автокореляційна функція швидкостей характеризують

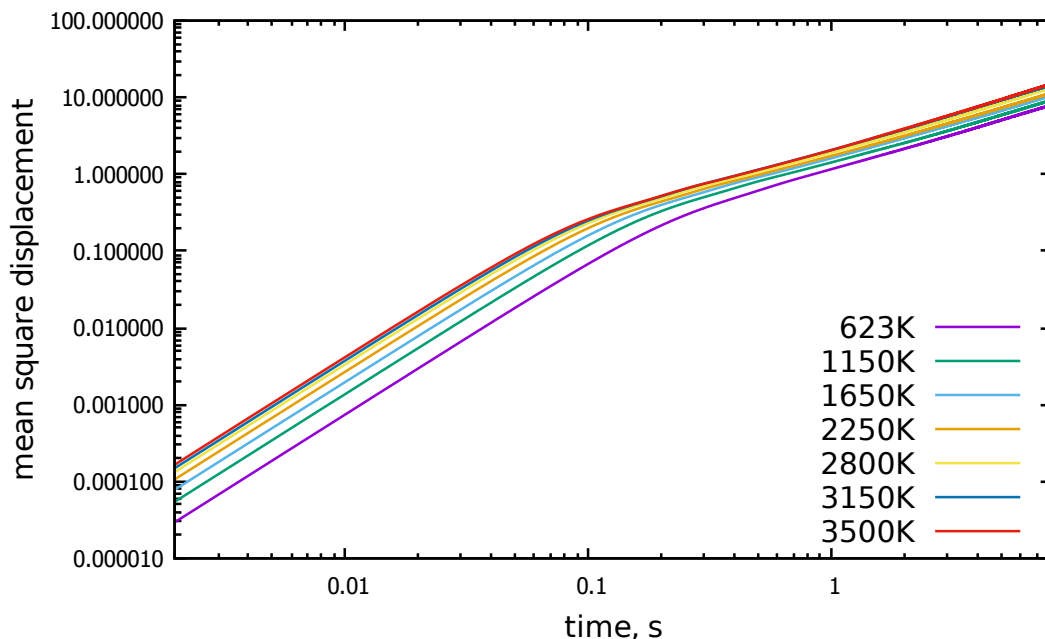


Рис. 3.11. Функції СКЗ у логарифмічних координатах для системи рідкого Рb за різних термодинамічних умов

одночастинковий рух у системі, а, отже, певним чином пов'язані між собою. Згідно з [126] цей зв'язок має наступний вигляд:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t \langle v(\tau)v(0) \rangle (t - \tau) d\tau$$

Це дозволяє порівнювати результати характеристики одночастинкової динаміки з різних підходів. СКЗ, до того ж, пов'язана з одночастинковою функцією Ван Хова  $G_s(r,t)$  (рівняння (1.8) за умови  $i = j$ ) як:

$$\langle r^2(t) \rangle = \int G_s(r,t) r^2 dr$$

Остання є просторовим фур'є-образом одночастинкової проміжної функції розсіювання  $F_s(k,t)$ , яка в свою чергу пропорційна некогерентному перерізу, який можна виміряти в експерименті по непружному розсіюванні нейтронів. Таким чином, СКЗ пов'язане з експериментально вимірюваною величиною.

Наявність структурних змін, виявлених СНА-аналізом, а також зміна вигляду спектру автокореляційної функції швидкостей вздовж лінії плавлення у рідкому Рb спонукають дослідити вплив термодинамічних параметрів системи на

колективну динаміку у даному розплаві. Для цього скористаємось схемою, запропонованою у п.2.3. На основі отриманих з комп'ютерного експерименту даних для кожної термодинамічної точки було обраховано потокові змінні згідно з (2.6) та (2.7). Тоді, утворено кореляційні функції повздовжнього та поперечного потоків (рівняння (2.8) та (2.9)), та встановлено їх спектри (рівняння (2.10) та (2.11)).

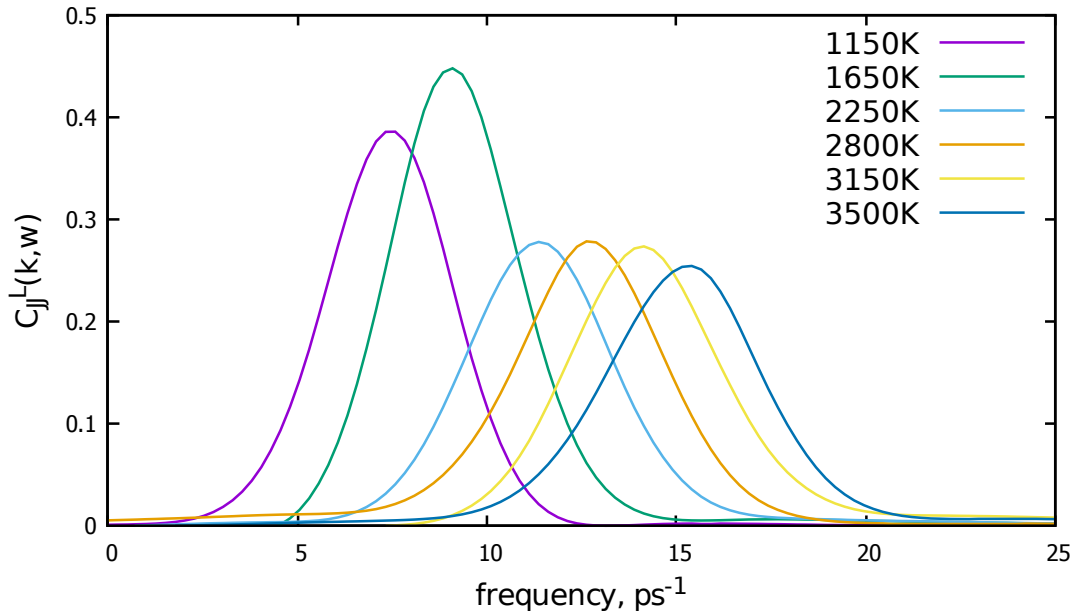


Рис. 3.12. Спектр часової кореляційної функції повздовжнього потоку при  $k = k_{min}$  за різних термодинамічних умов. Для кращого вигляду криві згладжено.

За рахунок скінченних розмірів симуляційної комірки діапазон досліджуваних хвильових чисел  $k$  буде обмежений знизу значенням  $k_{min} = 2\pi/L$ , де  $L$  — розмір боксу — отримують зі значення густини системи (табл. 3.1). На рис. 3.12 зображено вигляд функції  $C_{JJ}^L(k = k_{min}, \omega)$  для рідкого Pb для різних температур. З рисунку видно, що положення максимуму кривої зростає вздовж лінії плавлення. Зважаючи на те, що криві відповідають найменшому доступному значенню хвильового числа можна вважати, що воно лежить у гідродинамічній області, а, отже, можна встановити значення адіабатичної швидкості звуку в системі:

$$c_s = \frac{\omega(k = k_{min})}{k_{min}} \quad (3.3)$$

На рис. 3.13 зображена залежність адіабатичної швидкості поширення звуку

(розрахована з (3.3)) у розплаві Pb від температури. З рисунку видно, що значення  $c_s$  у рідкому Pb лінійно зростає вздовж кривої плавлення.

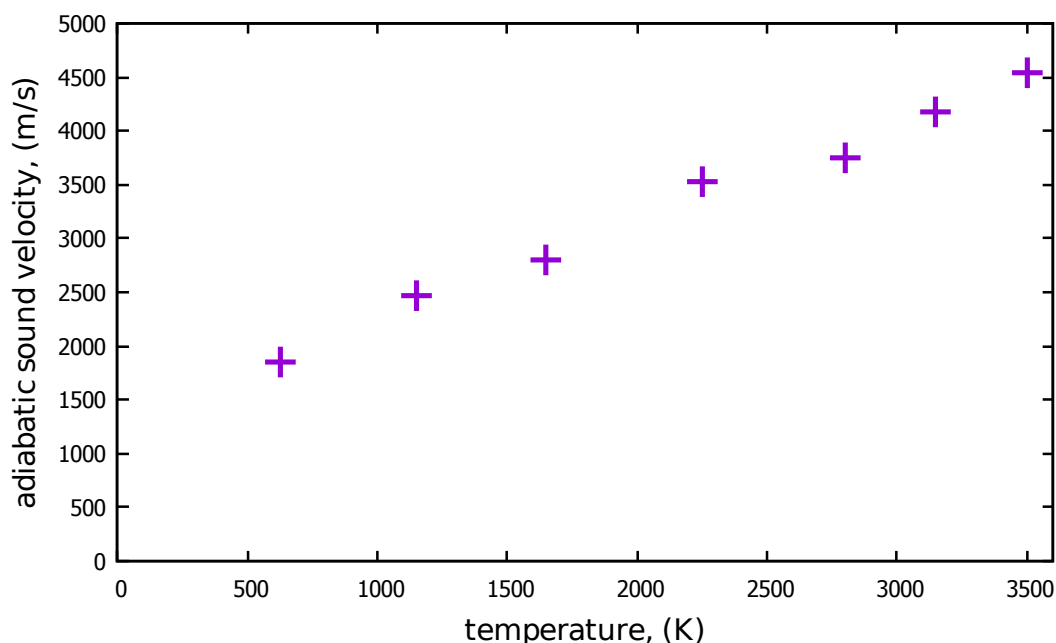


Рис. 3.13. Залежність адіабатичної швидкості звуку від температури вздовж лінії плавлення.

Щодо випадку поперечної колективної динаміки за найменшого значення хвильового вектору, то на рис. 3.14 зображено вигляд функції  $C_{JJ}^T(k = k_{min}, \omega)$  для рідкого Pb для різних температур. З рисунку видно, що кожна з кривих містить низькочастотний пік. Поперечні колективні збудження відсутні у гідродинамічній області, а ненульова частота максимуму  $C_{JJ}^T(k, \omega)$  відповідає поширенню зсувних хвиль у системі з відповідним хвильовим числом. Зважаючи на ці два твердження, попереднє припущення про те, що  $k_{min}$  перебуває у гідродинамічній області є невірним, а, тому, визначені  $c_s(T)$  можуть бути завищеними відносно реальних.

Особливий інтерес становить вигляд дисперсії поперечних колективних мод, при тому, що його встановлення неможливе з експериментів по розсіюванню рентгенівських променів чи нейтронів. Попередній розділ показав, що поява незвичної другої вітки поперечних збуджень можлива навіть за нормального тиску. З іншої сторони, у роботах по AIMD дослідженню рідких 3d металів Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni поблизу точки плавлення [174, 175], даний ефект з'являвся лише на поперечній

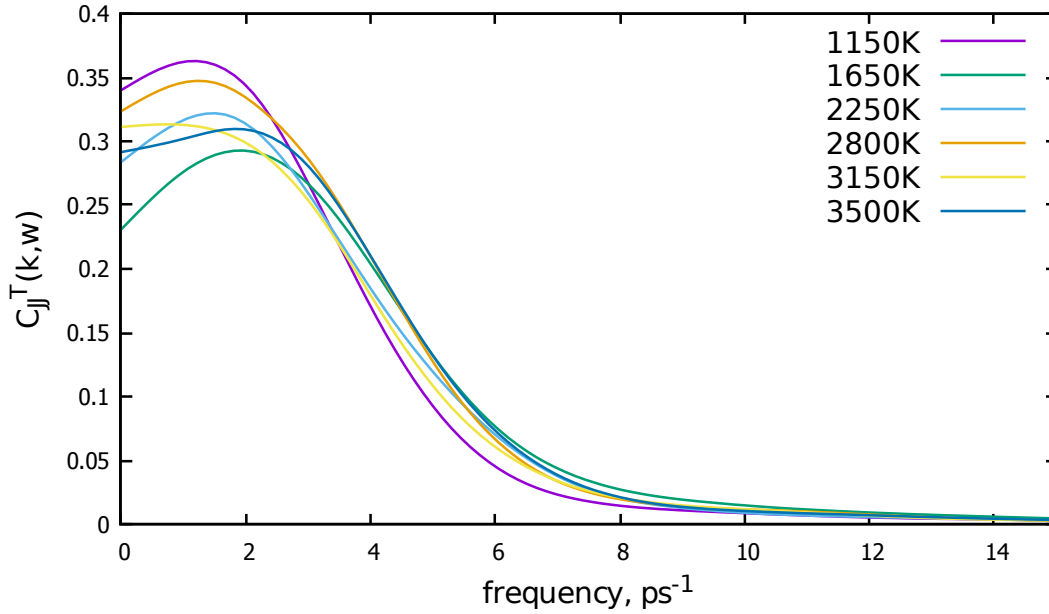


Рис. 3.14. Спектр часової кореляційної функції повздовжнього потоку при  $k = k_{min}$  за різних термодинамічних умов. Для кращого вигляду криві згладжено.

дисперсії V, Cr, Co та Ni, та був відсутній у системах Sc та Mn. У іншій роботі, де AIMD комп'ютерним експериментом досліджували рідкий Li за високих тисків [4], показано, що два піки на спектрі часової кореляційної функції поперечного потоку з'являються лише при високих тисках. На рисунку 3.15 зображені спектри  $C_{JJ}^T(k, \omega)$  для системи рідкого Pb за різних тисків. При цьому, значення хвильового вектора цих кривих знаходиться у другій псевдозоні Брілюена. З рисунку видно, що за усіх термодинамічних умов (включно з нормальним тиском) у системі проявляються дві поперечні колективні моди.

Відповідно до розташування піків  $C_{JJ}^L(k, \omega)$  та  $C_{JJ}^T(k, \omega)$  були побудовані дисперсійні залежності повздовжніх та поперечних колективних мод. Вигляд таких функцій для різних термодинамічних точок вздовж лінії плавлення представлений на рисунку 3.16. Максимум кривої повздовжньої дисперсії є аналогом Дебаївської частоти у твердій фазі. З рисунку видно, що положення такого максимуму зміщується у бік більших хвильових чисел, а частота зростає зі збільшенням температури.

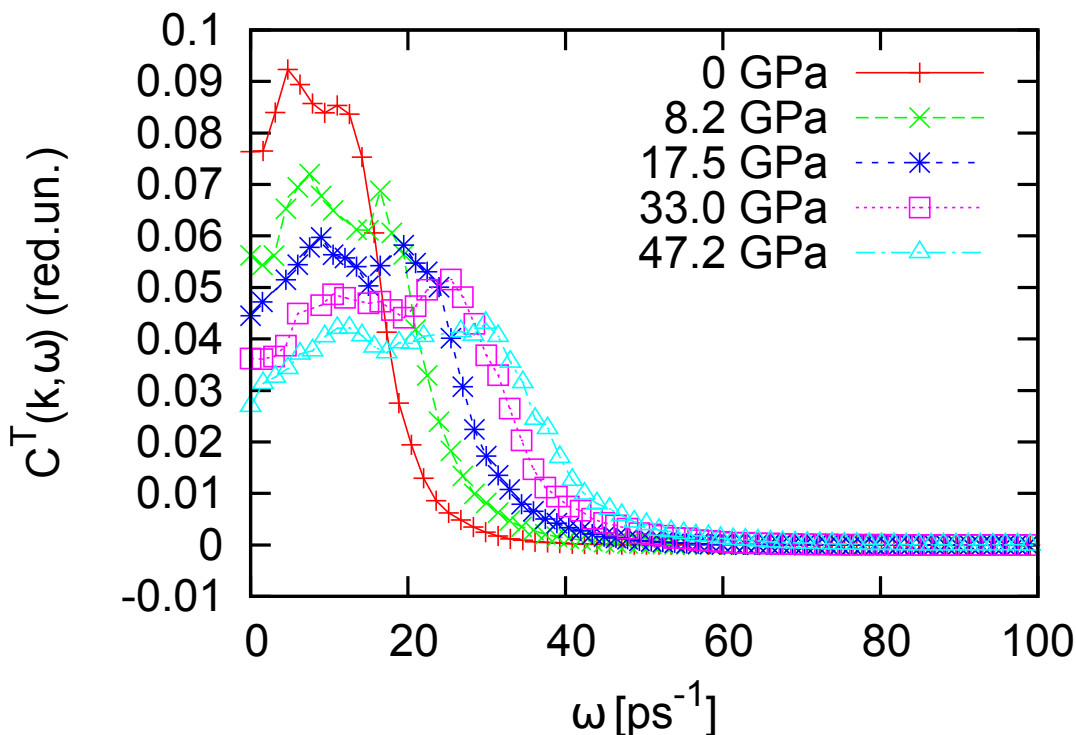


Рис. 3.15. Спектр часової кореляційної функції поперечного потоку при  $k \simeq 2,28\text{--}2,30\text{\AA}^{-1}$  за різних термодинамічних умов, що вказує на присутність двох піків на кривих.

Підтверджуючи попередні висновки, графіки дисперсій поперечних колективних мод демонструють присутність двох віток за усіх термодинамічних умов, що дозволяє говорити про універсальність такого ефекту для полівалентних металів поблизу лінії плавлення. Більше того, підтверджується кореляція між спостереженням двох віток поперечних колективних збуджень та двопіковою структурою спектру автокореляційної функції швидкостей.

Цікавою особливістю є поява другої вітки на  $\omega^T(k)$  строго при  $k > k_p/2$ , де  $k_p$  — положення максимуму  $S(k)$  (співпадає з положенням першого мінімуму на  $\omega^L(k)$ ), тобто, у другій псевдозоні Брілюена.

Незважаючи на спостереження такого ефекту у декількох роботах по дослідженню рідких металів за нормальних та високих тисків, до цих пір не існує теоретичного підходу, який пояснював би таку поведінку поперечної динаміки у рідинах. У попередньому розділі розглядалося, що можливою причиною появи такої двопікової структури функції  $C^T(k, \omega)$  є взаємодія між поперечними та повздов-



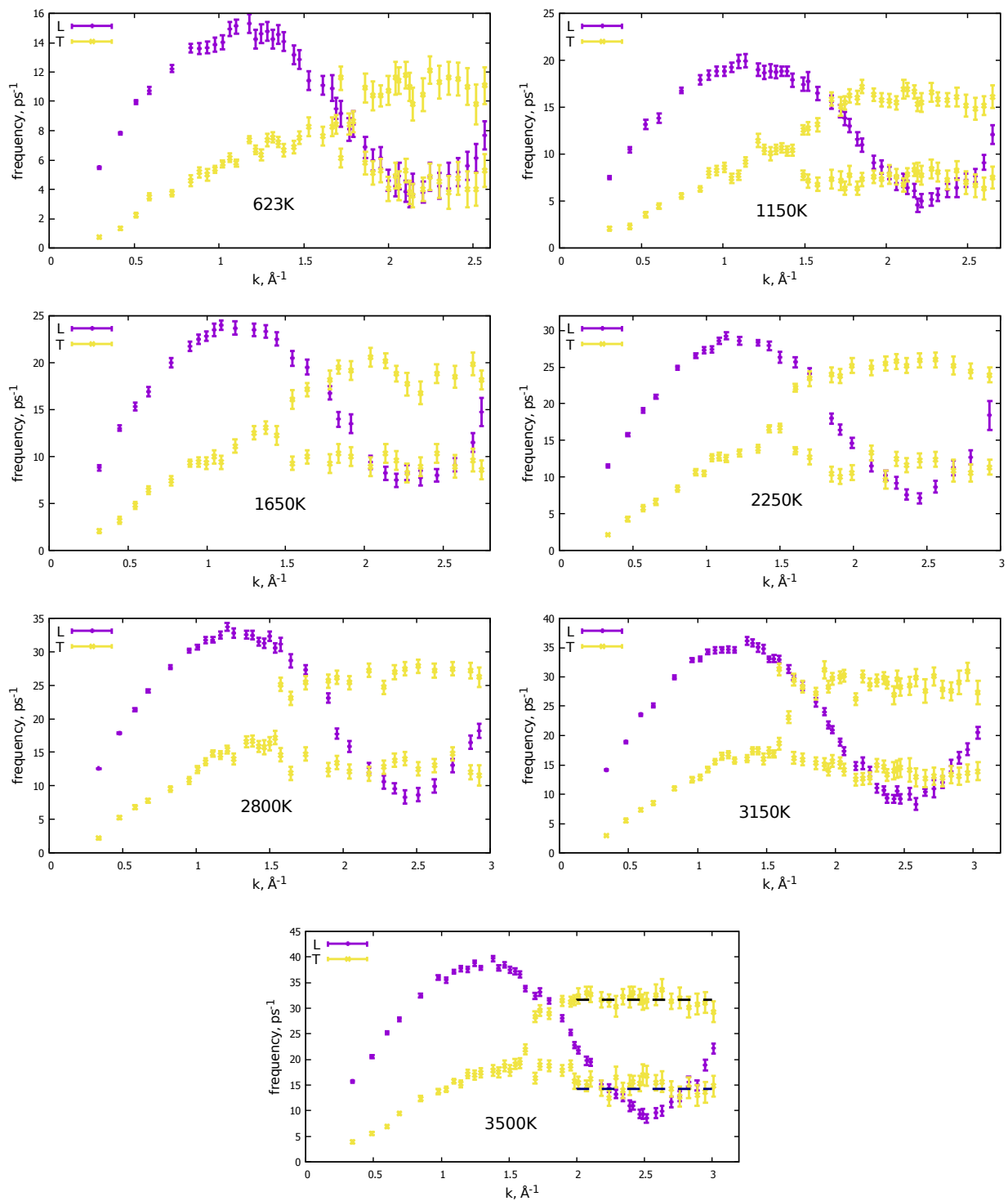


Рис. 3.16. Дисперсія повздовжніх та поперечних колективних мод у розплаві Rb вздовж лінії плавлення.

жніми модами (L-T coupling). Ця гіпотеза базується на спостереженні присутності додаткового квазіпружного піку на  $S(k, \omega)$  у ряді робіт по непружному розсіюванню рентгенівських променів та комп'ютерному експерименті, представлених у попередньому розділі. З іншої сторони, у проведеному в даній роботі СНА-аналізі виявлено присутність короткоживучих структур у системі. Такі утворення, подібно до результатів досліджень динаміки молекулярних систем, можуть слугувати механізмом передачі енергії повздовжніх коливань у поперечні і навпаки, за рахунок появи обертального руху [158]. До того ж, присутність певної структури може сама по собі слугувати появою додаткової моди за рахунок локальної анізотропії.

З рис. 3.16 видно, що для всіх термодинамічних умов обидві вітки поперечних колективних мод при  $k > k_p/2$  поводять себе майже бездисперсно. При цьому, як показано на останньому графіку штриховими лініями, можна визначити характерні  $T_{upper}$  та  $T_{lower}$  частоти цих віток. Такі області дисперсії з нульовим нахилом дають найбільший внесок у VDOS [176], відповідно до:

$$g_{VDOS}(\omega) \sim \frac{dk}{d\omega}$$

Також відомо, що інформація про VDOS міститься у  $Z(\omega)$  [18].

Для встановлення можливого зв'язку між одночастинковою та колективною динамікою в системі рідкого Pb на рис. 3.17 представлено порівняння характеристичних частот спектру автокореляційної функції швидкостей (два максимуми функції, позначені як  $Z_{VACF}$ ) та дисперсій повздовжніх ( $L_{max}$  — частота максимуму повздовжніх колективних мод) і поперечних ( $T_{upper}$  та  $T_{lower}$ ) колективних мод за різних тисків. З рисунку видно, що значення положень двох піків спектру автокореляційної функції швидкостей та характеристичних частот двох віток дисперсії поперечних колективних збуджень попарно співпадають. Цей висновок розходиться з багатьма попередніми роботами по дослідженню рідких металів [88, 89, 96], де вважається, що один пік на  $Z(\omega)$  є наслідком повздовжніх колективних мод, а другий — поперечних. Рис. 3.17 дозволяє стверджувати, що обидва піки на спектрі автокореляційної функції швидкостей походять від поперечних колективних збуджень. При цьому, можна зробити висновок про закономірну появу

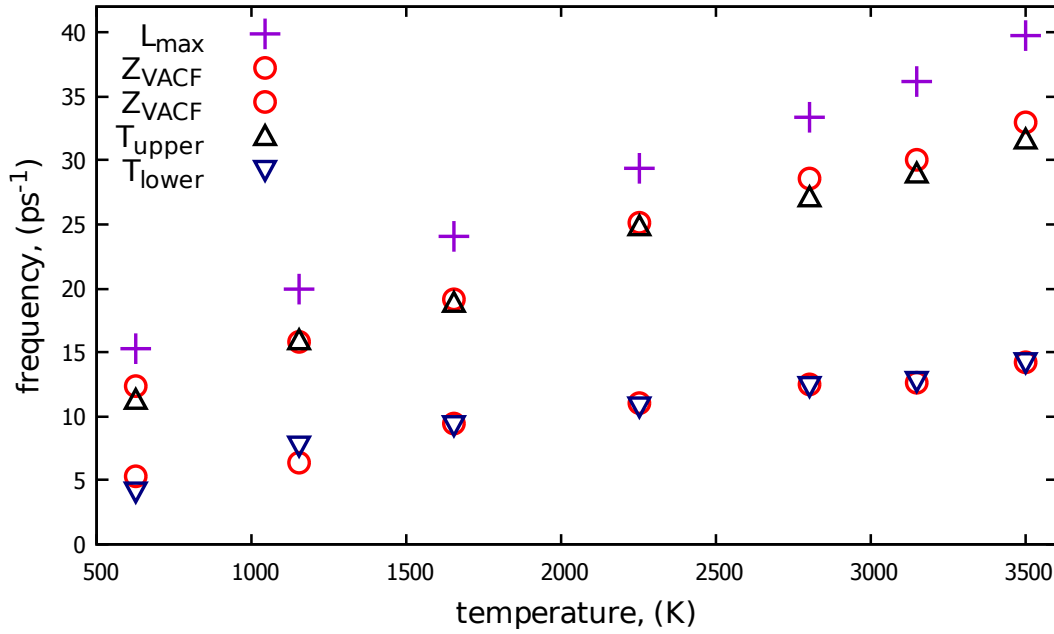


Рис. 3.17. Еволюція характеристичних частот системи з тиском. Хрестики відповідають максимуму повздовжніх колективних мод, трикутники — характеристичним частотам двох віток поперечних колективних мод, кружечки — максимумам спектру автокореляційної функції швидкостей.

двох віток дисперсії  $\omega^T(k)$  при спостереженні двох піків на  $Z(\omega)$  і навпаки.

Колективні збудження з хвильовими векторами у другій псевдозоні Брілюена відповідають практично одночастинковим коливанням у оточенні найближчих сусідів, яке на частотах порядку  $10 \text{ ps}^{-1}$  можна вважати майже пружним. Це пояснює присутність внеску від короткохвильових поперечних мод у спектрі  $Z(\omega)$ . Іншою можливою причиною появи кореляції між одночастинковою та колективною динамікою є механізм нелокального зачеплення мод, що було показано у дослідженні Zn [88] та Sn [89].

Варто також відмітити, що такі ефекти помітні лише за температури у системі, близької до температури плавлення, де спостерігається низька дифузія та щільне розташування іонів.

### 3.5. Висновки

Отже, у даному розділі представлено дослідження розплаву Рb методом першопринципного комп'ютерного експерименту. Дослідження проводились для семи термодинамічних точок, розташованих вздовж кривої плавлення у діапазоні тисків 0–70 ГПа. Показано, що не зважаючи на те, що в такому діапазоні тисків кристалічна структура у твердій фазі змінюється як fcc-hcp-bcc, структурні характеристичні функції, такі як  $g(r)$  та  $g^{(3)}(\theta)$  не проявляють різких змін у рідкій фазі вздовж лінії плавлення. Максимум парної функції розподілу плавно зменшується зі збільшенням тиску, а кутова функція розподілу залишається незмінною.

За допомогою СНА-аналізу «природної структури» рідкого Рb за різних термодинамічних умов виявлено присутність значної кількості структурних утворень у системі. При цьому, лише 40% з усіх структурних утворень мають притаманну рідкій фазі ікосаедричну конфігурацію, в той час як конфігурація інших корелює з конфігурацією кристалічної структури твердої фази у всьому діапазоні тисків.

Встановлено, що спектри автокореляційної функції швидкостей  $Z(\omega)$  містять два піки за усіх термодинамічних умов. При цьому, положення піків зміщується у бік вищих частот зі збільшенням тиску у системі.

Показано, що частота максимуму дисперсії поздовжніх колективних мод зростає зі збільшенням температури, а на кривій поперечної дисперсії з'являється друга незвична вітка колективних мод у всьому діапазоні досліджуваних тисків. Ця друга вітка проявляється лише у другій псевдозоні Брілюена.

Порівняльним аналізом положень піків  $Z(\omega)$  та характеристичних частот повздовжньої та поперечної динаміки виявлено, що обидва максимуми спектру автокореляційної функції швидкостей є наслідком присутності короткохвильових поперечних збуджень, що спостерігаються як бездисперсні області на поперечній дисперсії у другій псевдозоні Брілюена. Така кореляція одночастинкової та колективної поперечної динаміки узгоджується з результатами попереднього розділу і є свідченням кореляції кількості максимумів  $Z(\omega)$  та віток  $\omega^T(k)$ .

## РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА ТА КОЛЕКТИВНА ДИНАМІКА  
РОЗПЛАВУ Si ВЗДОВЖ ІЗОТЕРМІЧНОЇ ЛІНІЇ  
 $T = 1150$  К НАД МІНІМУМОМ КРИВОЇ  
ПЛАВЛЕННЯ

У цьому розділі представлено дослідження еволюції структурних та динамічних характеристик системи рідкого Si вздовж ізотерми  $T = 1150$  К з використанням *ab initio* комп'ютерного експерименту. Результати досліджень представлені в роботі [9].

Попередні розділи та зазначені у них роботи по непружному розсіюванню нейтронів та рентгенівських променів, а також дослідження з використанням комп'ютерного експерименту показали, що рідкі метали проявляють незвичні по відношенню до простих рідин властивості. Зокрема, роботи по дослідженню Ti [177] Ni [90] Tl [5, 6] Bi [178], Al [179] та ін. вказують на незвичну поведінку одночастинкової та колективної динаміки поблизу точки плавлення. З іншої сторони, існує ряд робіт, що виявляє зміни в характеристиках розплавів, спричинені дією високих тисків. Так, у роботі по дослідженню рідкого Se [180] за високих тисків та температур використовуючи метод дифракції рентгенівських променів показано, що у системі існує фазовий перехід першого роду типу рідина-рідина.

Також, виявленню ефектів пов'язаних з присутністю високих тисків у системі спонукають дослідження рідких систем вздовж ізотерми. Робота по вивченню рідкого Cs в діапазоні тисків 0,4–9,8 ГПа вздовж ізотерми методом дифракції рентгенівських променів виявила різку зміну числа найближчих сусідів з 11–12 до 7–8 поблизу 3,9 ГПа [181]. Інша робота по дослідженню структурних особливостей

рідкого Rb вздовж ізотерми 573 K в діапазоні тисків 2–23 ГПа встановила існування переходу рідина-рідина поблизу 7,5 ГПа [43]. З іншої сторони, комп'ютерний експеримент дозволяє легко досягати високих тисків. У роботі по дослідженню рідкого Ca вздовж ізотерми діапазон тисків становив 0,1–100 ГПа [102]. Автори даної роботи вказали на наявність декількох областей тисків з різною поведінкою характеристик системи. Окрім того, дослідження рідкого Rb у діапазоні тисків 1,2–27,4 ГПа вздовж ізотерми методом першопринципної молекулярної динаміки виявило фазовий перехід типу рідина-рідина, що відображався у змінах властивостей електронної підсистеми і нетиповій поведінці структурних та динамічних властивостей розплаву під дією високих тисків [165]. Загальною особливістю цих досліджень було розташування досліджуваної ізотерми поблизу лінії плавлення, а також значна кількість кристалічних фаз у досліджуваних діапазонах тисків. Описані вище результати спонукають до пошуку незвичних властивостей рідких металів за високих тисків вздовж ізотерми.

На відміну від попередніх розділів, де розглядалися типові металічні системи, кристалічний кремній є яскравим представником напівпровідникових матеріалів. Проте, при переході у рідку фазу, Si проявляє металічні властивості, що дозволяє порівнювати його характеристики з іншими розплавами металів. Дослідження структури розплаву Si проводили ще у 1975 році [182]. Автори даної роботи методом дифракції рентгенівських променів вивчали Si за температури 1460 °C (температура плавлення за нормального тиску становить 1414 °C). У результаті, вони запропонували розглядати розплав Si поблизу точки плавлення як суміш металічної рідини та кристалічних локальних утворень з ковалентним типом зв'язку. Підтвердження присутності ковалентного зв'язку приведене у роботі [183], де методом першопринципної молекулярної динаміки Кара-Парінелло було досліджено рідкий Si за температури 1800 K. Окрім іншого було виявлено низьке значення числа найближчих сусідів — 6 (типовим значенням для рідких металів  $\epsilon > 10$ ). Досліджуючи еволюцію електронної структури та хімічних зв'язків при зміні положення іонів, автори якісно та кількісно встановили присутність ковалентних зв'язків у системі. При цьому, аналіз зміни профілів густини валентних

електронів у часі виявив недовготривалість таких зв'язків.

Наявність ковалентних зв'язків та їхня еволюція з тиском є визначальними для напівметалів. Робота по дослідженню рідкого Те вздовж лінії плавлення в діапазоні тисків 3–22 ГПа методом дифракції рентгенівських променів виявила незвичну поведінку структури системи [184]. У діапазоні тисків 0–6 ГПа відстань між найближчими сусідами зростала зі збільшенням тиску, що нетипово для рідких систем, а у діапазоні 6–22 ГПа — зменшувалась. Автори пов'язали це з високою анізотропією за рахунок наявності великої кількості ковалентних зв'язків у системі за низьких тисків, та збільшенням кількості металічних зв'язків за високих тисків.

Варто відмітити, що вже проводились дослідження по виявленню впливу високих тисків на рідкий Si. У роботі [185] методом дифракції рентгенівських променів досліджували структурні особливості Si у діапазоні тисків 4–23 ГПа за температури на 50 К більшої за температуру плавлення при відповідному тиску. Автори даної роботи виявили значні зміни у структурі рідкого Si у діапазоні тисків 8–14 ГПа. У тому ж діапазоні структура кристалічного кремнію змінюється від діамантоподібної до простої гексагональної. Цей результат вказує на кореляцію структури у рідкій та твердій фазах, як було зазначено у попередньому розділі. Дане дослідження було повторене методом OF-AIMD [94]. Комп'ютерний експеримент дозволив отримати доступ до повної інформації про мікроскопічні параметри системи, і, відповідно, додатково дослідити особливості структури вищого порядку, а також динаміку системи. Дане дослідження підтвердило висновки попереднього.

Для доповнення існуючих результатів та виявлення нових було проведено дослідження рідкого Si за високих тисків, результати якого викладені нижче.

## 4.1. Моделювання кремнію вздовж ізотерми в рамках першопринципного комп'ютерного експерименту

Комп'ютерний експеримент для розплаву Si був проведений методом *ab initio* молекулярної динаміки у формалізмі DFT з використанням пакету VASP [186, 187]. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії застосовувалось наближення GGA з використанням параметризації Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), а енергія іон-електронної взаємодії виражалась у формі PAW псевдопотенціалу. Чисельний вигляд таких взаємодій для Si з розглядом чотирьох валентних електронів для кожного атому входить у прикладний пакет VASP разом з реалізацією алгоритмів DFT-AIMD. Енергія обрізання для базисних плоских хвиль, які відтворюють електронні орбіталі становила 245 еВ. Для відтворення зони Брілюена хвильової функції електрона розглядали лише  $\Gamma$ -точку.

Симуляції були проведені у NVT ансамблі з використанням термостату Нозе [149] для збереження сталої температури у системі, а рівняння руху розраховані в рамках швидкісного алгоритму Верле. Часовий крок інтегрування становив 2 фс. Після досягнення системою рівноважного стану було розраховано щонайменше 24000 часових конфігурацій для усіх термодинамічних умов, що відповідає 48 пс. Цей просимульований час на порядок переважає час релаксації найдовших процесів у системі. Для відтворення макроскопічних властивостей розплаву застосовані періодичні граничні умови.

Для дослідження впливу високого тиску на поведінку рідкого кремнію система з 300 частинок Si у кубічній симуляційній комірці розглядалась за семи різних тисків — 10,4 ГПа, 14,0 ГПа, 16,6 ГПа, 18,0 ГПа, 19,9 ГПа, 24,3 ГПа та 27,5 ГПа. Необхідне значення тиску у системі досягалося зміною об'єму симуляційної комірки. Для уникнення присутності ефектів, пов'язаних з різною температурою, у всіх шести системах вона становила 1150 К. Діапазон досліджуваних тисків обирався таким чином, щоб ізотерма перебувала над мінімумом лінії плавлення [10]. Розташування ізотерми на фазовій діаграмі зображено на рис. 4.1 (червона лінія). Фазову діаграму взято з роботи [188], де автори на основі власних



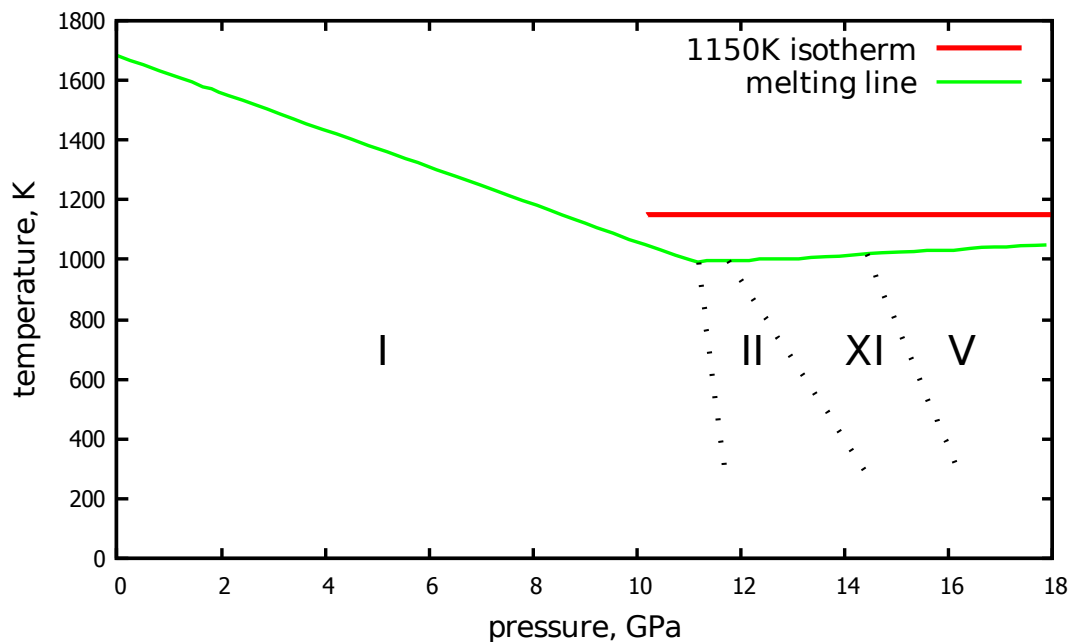


Рис. 4.1. Частина фазової діаграми кремнію [188] та досліджувана ізотерма (червона лінія). Римськими цифрами позначено кристалічні фази відповідно до табл. 4.1

результатів дослідження чистого кремнію та результатів інших робіт встановили межі різних кристалічних та рідкої фази. Як видно з рисунку, у діапазоні тисків 10–18 ГПа кристалічна фаза може мати одну з чотирьох структур, описаних у табл. 4.1. Дані для таблиці узяті з [189].

Табл. 4.1. Кристалічні фази кремнію

Назва фази	Структура	Просторова група	Область існування (ГПа)
Si-I	кубічна алмазна	Fd3m	0–12,5
Si-II	тетрагональна об'ємоцентрована	I4/amd	8,8–16
Si-V	гексагональна	P6/mmm	14–35
Si-XI (або Imma)	орторомбічна об'ємоцентрована	Imma	13–15

## 4.2. Дослідження відповідності структури твердої та рідкої фаз

Для дослідження структури рідкого Si вздовж ізотерми 1150 К за високих тисків були розраховані парні функції розподілу  $g(r)$ . Результати розрахунку представлені на рис. 4.2. Рисунок відображає наявність чіткого другого та, навіть,

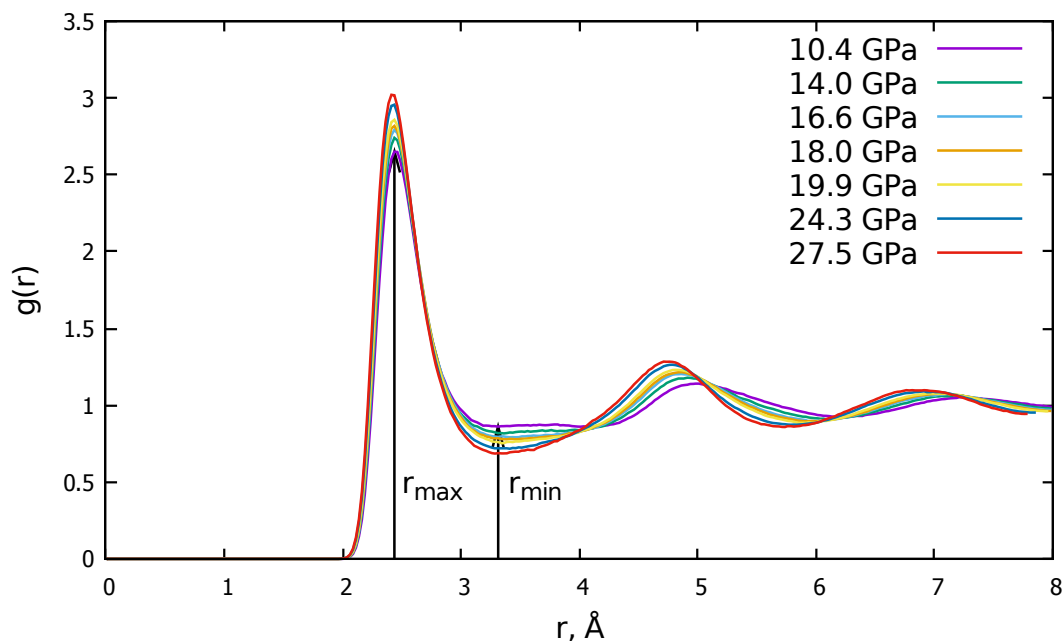


Рис. 4.2. Парна функція розподілу системи рідкого Si за різних тисків

третього максимуму функції у всьому діапазоні тисків, що говорить про високу густину системи та чітко виражену структуру ближнього порядку. На рисунку для наочності вертикальними стрілками вказані положення першого максимуму та мінімуму  $g(r)$  для системи за тиску 10,4 ГПа. Числове значення цих положень для усіх тисків разом з довжиною боксу записані у табл. 4.2. Таблиця демонструє, що положення максимуму  $g(r)$  не змінюється з тиском (для усіх тисків окрім останнього) і становить  $r_{max} = 2,4375 \text{ \AA}$ .

Зазвичай, положення першого максимуму  $g(r)$  зменшується при збільшенні тиску у системі, тому встановлена для системи Si поведінка  $r_{max}(P)$  є нетиповою і може свідчити про присутність у системі стійких ковалентних зв'язків. При цьому, висота цього максимуму зростає з тиском, що свідчить про збільшення частоти

Табл. 4.2. Макроскопічні та мікроскопічні характеристики розмірів системи Si вздовж ізотерми

$L$ (Å)	$P$ (ГПа)	$r_{min}$ (Å)	$r_{max}$ (Å)
16,47	10,4	3,17	2,4375
16,24	14,0	3,23	2,4375
16,11	16,6	3,24	2,4375
16,04	18,0	3,25	2,4375
15,96	19,9	3,27	2,4375
15,78	24,3	3,28	2,4375
15,66	27,5	3,30	2,4125

спостереження таких зв'язків зі збільшенням тиску у системі.

Висновок про наявність ковалентних зв'язків у рідкому Si узгоджується з такою ж гіпотезою, запропонованою у [182]. До того ж, у роботі [183] наявність ковалентних зв'язків між атомами Si за нормального тиску трохи вище за температуру плавлення напряму виявлена з форми профілів густини валентних електронів. При цьому, положення максимуму  $g(r)$ , встановлене у [183] лежить в околі 2,435 Å, що збігається зі значенням  $r_{max}$ , встановленим нами. Окрім цього, автори зазначеної роботи встановили, що ковалентні зв'язки утворювались між іонами, розташованими не далі ніж 2,487 Å. Отже, можна вважати, що у досліджуваному у даній роботі розплаві Si іони, розташовані на відстані  $\simeq r_{max}$ , ковалентно зв'язані.

Доцільним є також порівняння отриманих результатів з результатами робіт [185] та [94], де розплав Si поблизу лінії плавлення досліджували в діапазоні тисків 4–23 ГПа методом дифракції рентгенівських променів та першопринципного комп'ютерного експерименту відповідно. Згідно з [185] значення  $r_{max}$  нелінійно змінюються у межах 2,42–2,46 Å, тоді як за [94] — нелінійно змінюються у межах 2,47–2,52 Å. Ці значення досить близькі до отриманих нами.

Ще однією особливістю зміни визначених нами  $g(r)$  з тиском є перехід від першої до другої координаційної сфери. З рис. 4.2 видно, що положення другого максимуму зсувається у область менших довжин, що пов'язано з більшою густо-

ною системи, а його висота зростає. Також, у діапазоні тисків 10,2–18 ГПа перехід від першого до другого максимуму має вигляд плато, в той час як у діапазоні 19,9–27,5 ГПа спостерігається виямка. Це свідчить про витіснення атомів з області між першим та другим максимумом  $g(r)$  у другу координаційну сферу при зростанні тиску, та прояв більш чіткої структури у розплаві Si за високих значень тиску.

Варто відмітити, що вздовж ізотерми 1150 К у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа функція  $g(r)$  для рідкого Si не містить різких змін, які б свідчили про структурний перехід.

Для розгляду структури рідкого Si вздовж ізотерми у фур'є-просторі розраховано статичні структурні фактори. Встановлені криві зображено на рис. 4.3. Для зручності залежності  $S(k)$  для різних тисків зсунуто на одиницю один відносно одного. З рисунку видно, що положення першого максимуму зміщується у

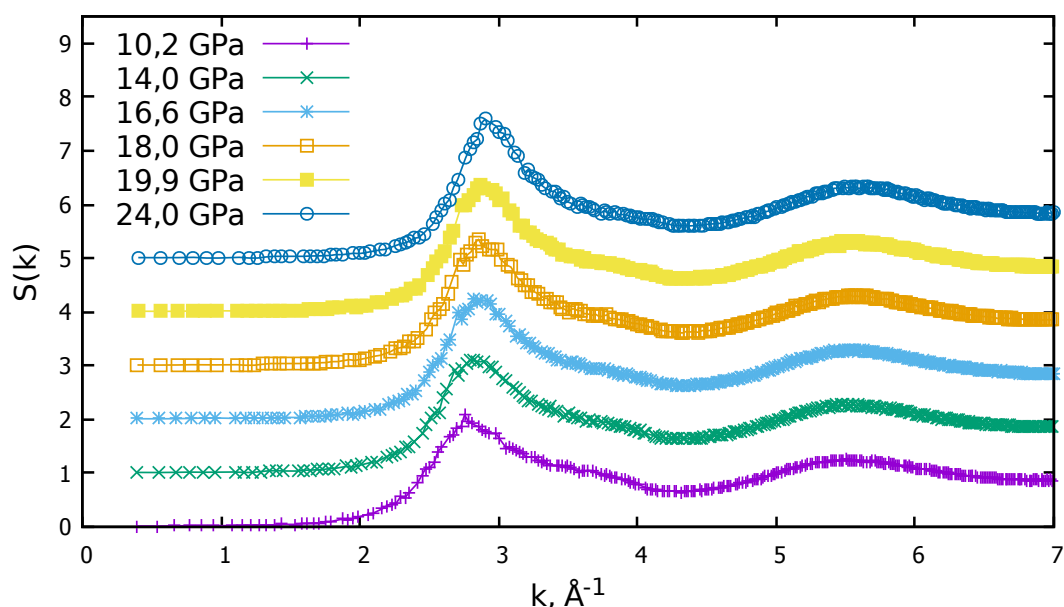


Рис. 4.3. Статичний структурний фактор для системи рідкого Si за різних тисків. Для зручності кожен графік зсунуто на одиницю.

бік вищих значень хвильового числа зі збільшенням тиску. При цьому перший пік містить невелике плече поблизу  $\sim 3,65\text{--}3,95 \text{ \AA}^{-1}$  за усіх досліджених тисків. Такий незвичний вигляд структурного фактора разом з незмінним положенням першого максимуму парної функції розподілу говорить про наявність ковалентних зв'язків

у структурі ближнього порядку рідкого Si. Дані довгоживучі зв'язки є причиною присутності плеча на  $S(k)$ .

Окрім цього, значення статичного структурного фактору в границі  $k \rightarrow 0$  пов'язане з ізотермічною стисливістю  $\kappa_T$ :

$$\kappa_T = \frac{S(k \rightarrow 0)}{\rho k_B T}$$

де  $\rho$  — числова густина системи. Залежність значення ізотермічної стисливості у системі рідкого Si за температури 1150 К від тиску у діапазоні 10,2–24,3 ГПа зображена на рис. 4.4. Величину  $S(k \rightarrow 0)$  було отримано шляхом екстраполяції. З рисунку видно, що при збільшенні тиску у системі значення  $\kappa_T$  зменшується.

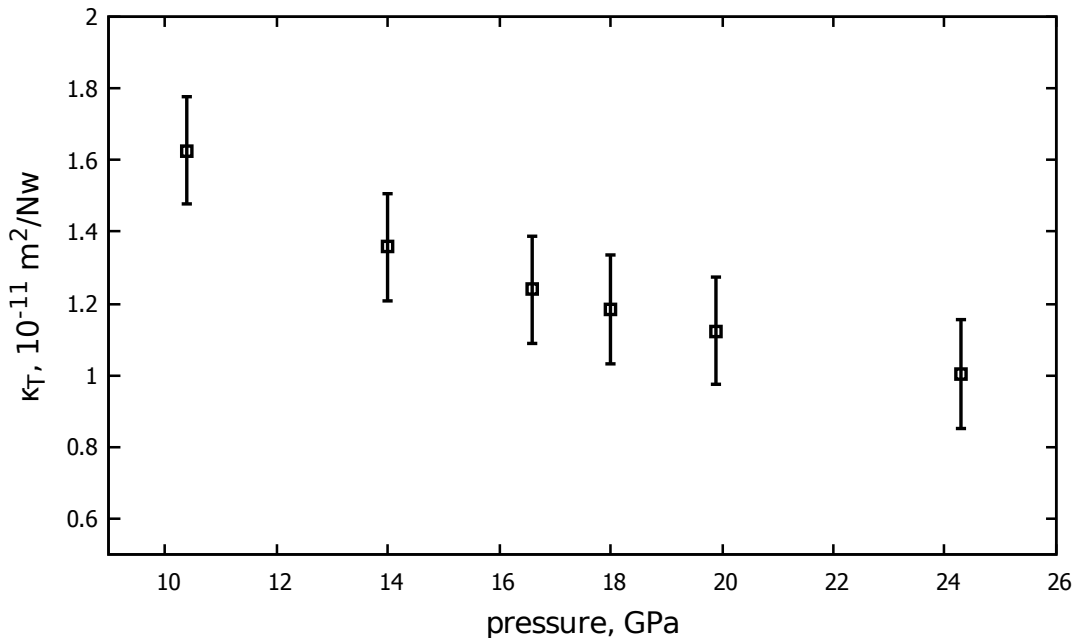


Рис. 4.4. Значення ізотермічної стисливості для системи рідкого Si за різних тисків

Велике значення похибок пов'язане з процедурою екстраполяції. Дана залежність повторює результат роботи [94].

Топологію мікроскопічної структури описують також значенням числа найближчих сусідів  $NN$ . Його розраховують за допомогою парної функції розподілу:

$$NN(r_{cut}) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^{r_{cut}} g(r) r^2 dr \quad (4.1)$$

Значення  $NN(r_{cut})$  відображає середнє число найближчих сусідів у межах сфери радіусом  $r_{cut}$  для кожного з атомів. Зазвичай,  $r_{cut}$  обирають рівним  $r_{min}$  — перший мінімум  $g(r)$ . У такому разі  $NN$  відображає кількість атомів у першій координаційній сфері, а  $NN$  називають координаційним числом.

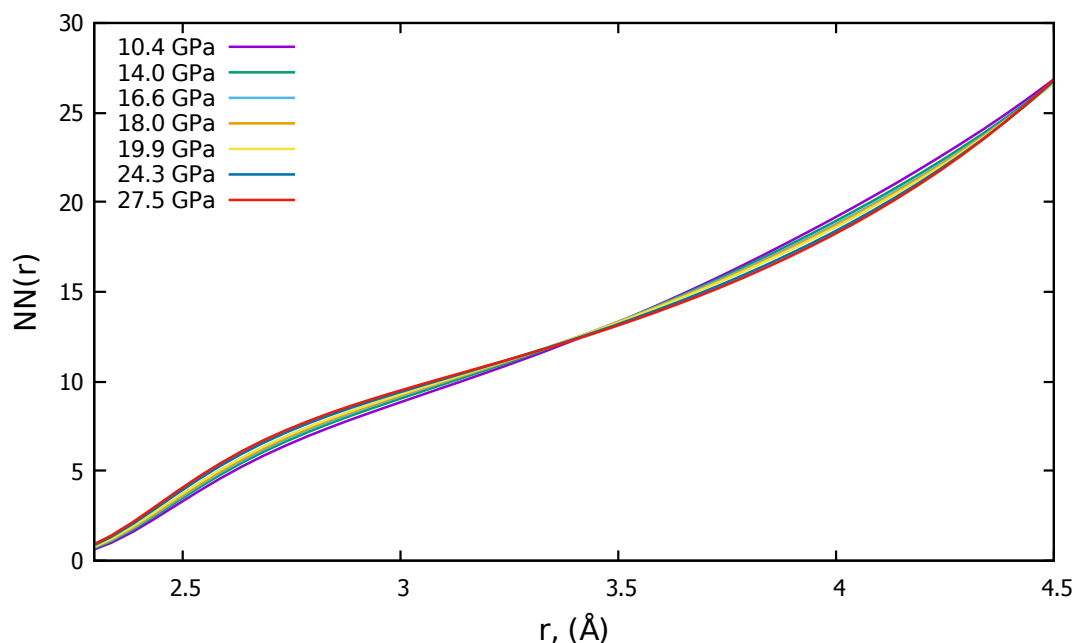


Рис. 4.5. Залежність середнього значення кількості найближчих сусідів від біжучого значення  $r_{cut}$  для системи рідкого Si за різних тисків

На рис. 4.5 зображене біжуче значення числа найближчих сусідів, розраховане з (4.1) для розплаву Si за різних термодинамічних умов. З рисунку видно, що при  $r = r_{max}$  значення  $NN$  зростає від 2,35 до 3,01 зі зростанням тиску. Зважаючи на те, що  $NN$  для конкретного атома є цілим значенням, то така зміна  $NN(r_{max})$  означає, що зі збільшенням тиску у системі зростає кількість атомів, зв'язаних з трьома сусідами. Особливістю даних графіків є також те, що при значеннях  $r_{cut} > 3,4$  Å значення  $NN$  зменшується при збільшенні тиску. Це означає, що під дією тиску сусідні атоми з таким положенням відносно центрального витісняються на більшу відстань.

Роботи по дослідженню рідкого Si [183] та [182] показують, що за нормального тиску поблизу температури плавлення значення числа найближчих сусідів знаходиться в межах 6–7, що є незвично малим значенням. З іншої сторони, зазна-

чені вище роботи [185] та [94] показують, що вздовж кривої плавлення в діапазоні тисків 4–23 ГПа значення  $NN$  для першої координаційної сфери нелінійно зростає від  $\sim 6,6$  до  $\sim 11,0$ .

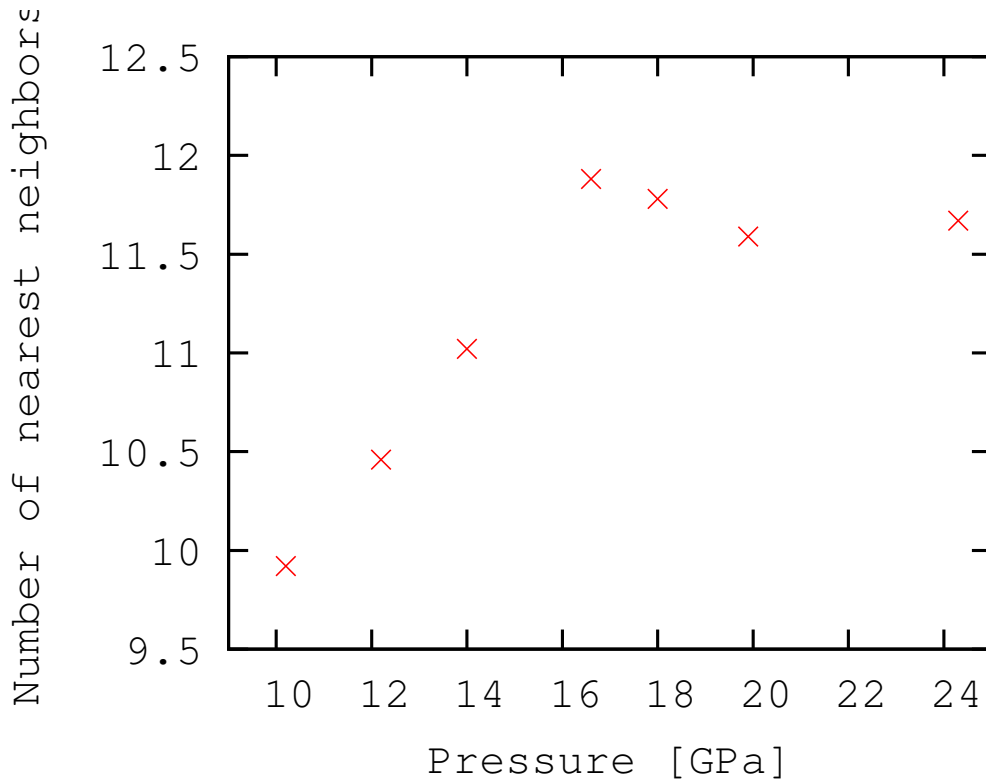


Рис. 4.6. Залежність координаційного числа в системі рідкого Si за температури 1150 К від тиску.

На рис. 4.6 показана залежність координаційного числа в досліджуваній системі Si від тиску. Результати вказують на лінійне зростання числа найближчих сусідів зі зростанням тиску від 10,4 ГПа до 16,6 ГПа. За тисків 16,5 ГПа і вище  $NN$  становить  $\sim 11,5$ – $12$  — значення, характерне для щільного упакування твердих кульок.

Окрім парної функції розподілу короткосяжний порядок в системі відображають і інші функції розподілу. Одна з них, а саме кутова функція розподілу, представлена у п.3.2. Вона дозволяє проаналізувати топологічне розташування атомів у межах сфери певного вибраного радіусу і визначає імовірність утворення кута  $\theta$  між трьома атомами в межах такої сфери.

На рис. 4.7 зображена  $g^{(3)}(\theta)$  для системи рідкого Si за різних тисків та тем-

ператури 1150 К. Для усіх термодинамічних умов функція розрахована в межах сфери радіусом 2,45 Å, що охоплює сусідів з відстанню до  $r_{max}$  між ними. З рисун-

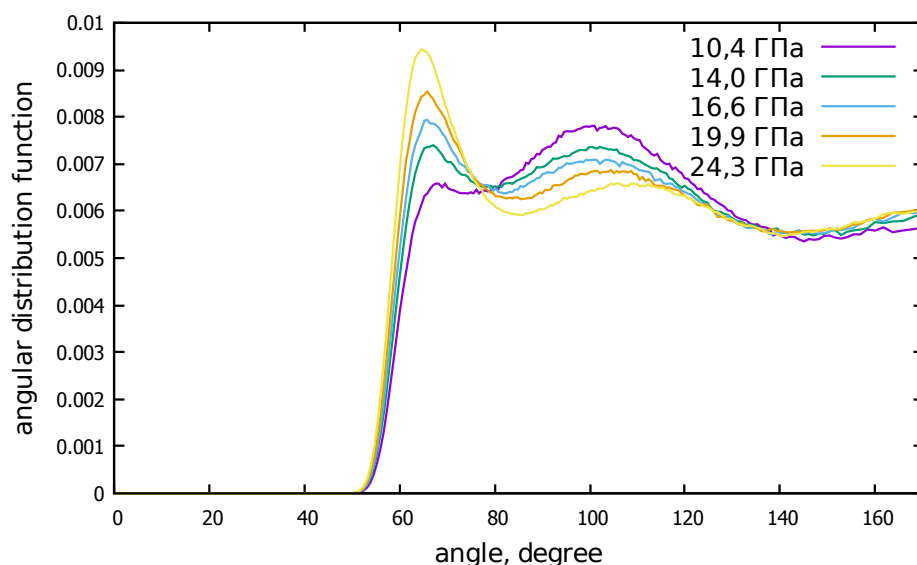


Рис. 4.7. Кутова функція розподілу для системи рідкого Si за різних тисків, розрахована у сфері радіусом 2,45 Å

ку видно, усі функції мають два чіткі піки поблизу  $\sim 66^\circ$  та  $\sim 105^\circ$ . Перше значення характеризує типове для ізотропних рідин з високою густиною ікосаедричне впорядкування [146], а друге — типове для сполук тетраедричне впорядкування. Вигляд графіків на рис. 4.7 вказує на зменшення імовірності спостереження трійок атомів з кутом  $\sim 105^\circ$  між ними зі збільшенням тиску, і, натомість, збільшення кількості структур з кутом  $\sim 66^\circ$ . При цьому, зміна висоти цих піків з ростом тиску у системі відбувається поступово.

Наявність двох піків на  $g^{(3)}(\theta)$  свідчить про формування першої координаційної сфери як суміші двох типів структур, а зміна їх значень — про зменшення тетраедричного впорядкування зі збільшенням тиску.

Подібні результати були отримані у дослідженні рідкого Sn при високих тисках в рамках першопринципного комп'ютерного експерименту [146]. Встановивши вигляд функції  $g^{(3)}(\theta)$  з радіусом сфери рівним положенню першого максимуму парної функції розподілу автори виявили два піки поблизу  $60^\circ$  та  $109^\circ$ . При цьому, за сталої температури у системі при збільшенні тиску від 0 ГПа до



14 ГПа перший пік збільшував свою висоту, а другий зменшував, так само, як і у досліджуваній системі Si. Отже, таку поведінку, коли при збільшенні тиску в системі зменшується локальна анізотропія, можна вважати типовою для металічних рідин.

Отриманий результат доповнює поведінка функції  $g^{(3)}(\theta)$ , встановлена у інших дослідженнях рідкого Si. Так, у роботі [183] для рідкого Si за нормального тиску поблизу температури плавлення встановлено, що  $g^{(3)}(\theta)$ , визначена в межах сфери з радіусом рівним положенню першого мінімуму  $g(r)$ , має два піки при  $\sim 60^\circ$  та  $\sim 90^\circ$ , в той час як визначена в межах сфери з радіусом рівним визначеній довжині ковалентних зв'язків 2,487 Å має лише один пік при  $\sim 109^\circ$ . Це означає, що на відміну від рідкого Si за високих тисків, локальна структура системи за нормального тиску має яскраво виражене тетраедричне впорядкування. З іншої сторони, у роботі, де розплав Si досліджувався за високих тисків вздовж лінії плавлення [94], кутова функція розподілу, визначена в межах сфери з радіусом рівним положенню першого мінімуму  $g(r)$ , проявляла лише чіткий пік поблизу  $60^\circ$ , висота якого зростала з ростом тиску.

У загальному, зміна локальної структури у рідкому Si, досліджена вздовж ізотерми 1150 К у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа, не відображає будь-яких кореляцій зі зміною структури кристалічного Si у цьому ж діапазоні. Усі наведені особливості у функціях  $g(r)$  та  $g^{(3)}(\theta)$  не вказують на різкі зміни у впорядкуванні атомів. Натомість, зміна вигляду таких функцій при зростанні тиску в системі вказує на збільшення щільності упакування системи та зменшення анізотропії в короткосяжній структурі.

### 4.3. Характеристики одночастинкової динаміки системи

Робота по дослідженню рідкого Rb методом DFT-AIMD вздовж ізотермічної лінії у діапазоні тисків 1,2–27,4 ГПа [165] показала, що динаміка системи, зокрема коефіцієнт дифузії, може проявляти незвичну поведінку за високих тисків. Такі

результати спонукають до встановлення універсальних та особливих властивостей металічних рідин за високих тисків та при зміні термодинамічних умов у системі.

Для встановлення поведінки одночастинкової динаміки у системі розплаву Si у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа були розраховані автокореляційні функції швидкостей за формулою (2.3). Результати розрахунку представлені на рис. 4.8. З

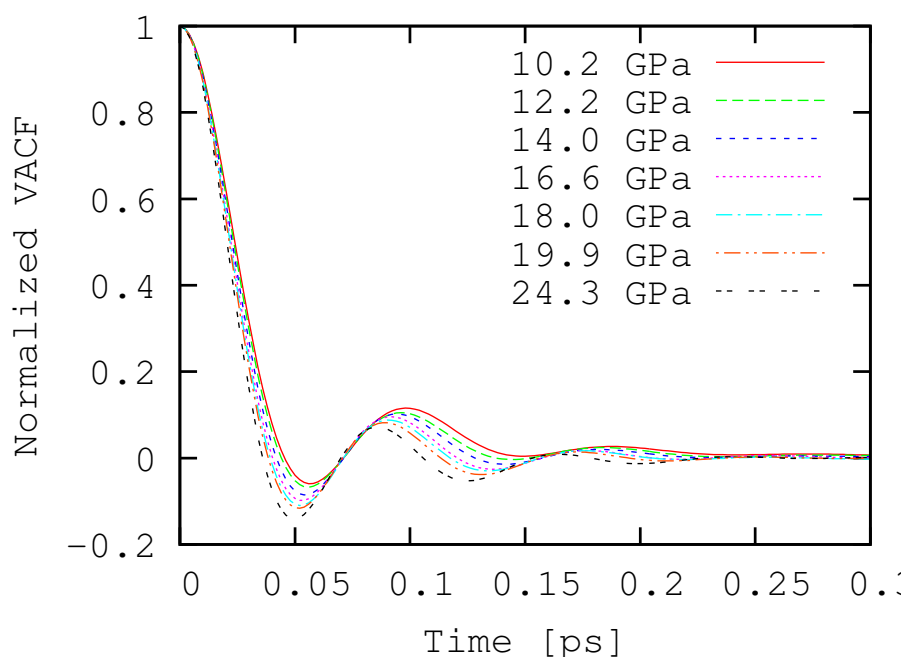


Рис. 4.8. Автокореляційна функція швидкостей для рідкого Si за температури 1150 К у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа

рисунку видно, що зі збільшенням тиску у системі положення першого мінімуму та першого максимуму зміщуються у бік менших часів. Це відповідає збільшенню частоти одночастинкових коливань у системі. При цьому, зі збільшенням тиску глибина мінімуму зростає, що відповідає сильнішому прояву ефекту тісного оточення, коли рух частинки обмежений близьким положенням найближчих сусідів. Про це ж говорить і поява третього мінімуму на функції при високому тиску.

Одночастинковий рух у рідині можна зобразити як суму коливних рухів, подібно до твердих тіл, та дифузійного процесу. Спектр таких коливань відображає спектр автокореляційної функції швидкостей, який розраховують з (2.5). Вигляд такого спектру для різних термодинамічних умов у системі рідкого Si представлений на рис. 4.9. З рисунку видно, що при нижчих тисках  $Z_{VACF}(\omega)$  проявляє

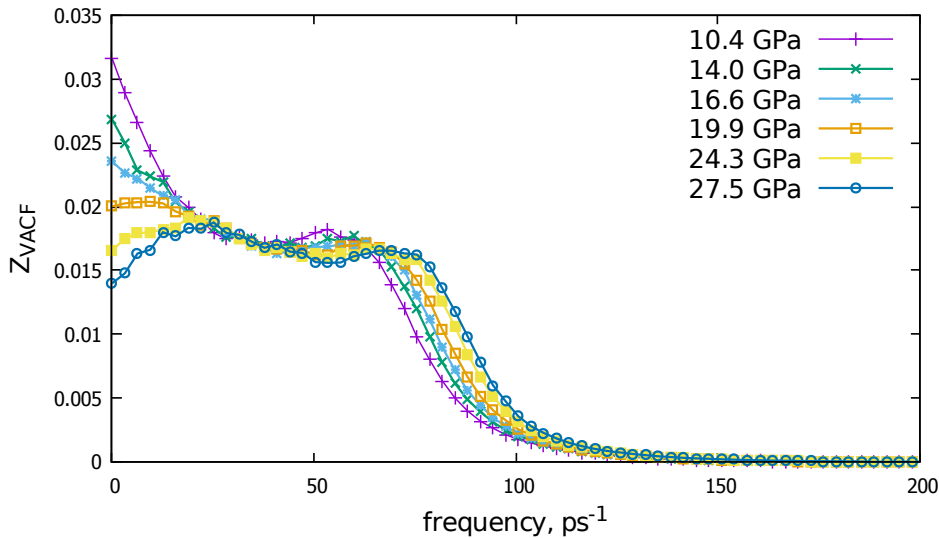


Рис. 4.9. Спектр автокореляційної функції швидкостей для рідкого Si за температури 1150 К у діапазоні тисків 10,2–27,5 ГПа

лише один високочастотний пік, який зі збільшенням тиску зміщується у область вищих частот. Однак, починаючи з 19,9 ГПа на графіку спостерігається ще один максимум — низькочастотний. На додачу, рис. 4.9 демонструє велике значення функції при  $\omega = 0$  за нижчих тисків, що, в свою чергу, відповідає високому значенню коефіцієнта дифузії в системі. Це дозволяє припустити, що низькочастотний пік може бути присутнім і за нижчих значень тиску, при цьому бути непоміченим через великий внесок дифузійної релаксації у  $Z_{VACF}(\omega)$ . На сьогоднішній день не існує загальноприйнятого аналітичного методу, що б дозволив виділити зі спектру автокореляційної функції швидкостей окремо релаксаційний внесок та густину коливних станів, але дослідження у цьому напрямку ведуться [91].

Отримані результати доцільно порівняти з дослідженням одночастинкової динаміки рідкого Si вздовж лінії плавлення методом OF-AIMD [94]. Розраховані у роботі спектри VACF у діапазоні тисків 4–23 ГПа показують подібну до встановленої нами поведінку. За тисків 4 ГПа та 8 ГПа у системі криві  $Z_{VACF}(\omega)$  демонструють присутність лише високочастотного піку, а значення функції при  $\omega = 0$  є великим. З іншої сторони, за тисків 14 ГПа та 23 ГПа спектри VACF мі-

стять як високочастотний, так і низькочастотний пік. При цьому, значення піків зі збільшенням тиску зміщується в область вищих частот. Однак, у отриманих нами результатах двопікова структура спектру автокореляційної функції швидкостей проявляється починаючи з тиску 19,9 ГПа і відсутня при 14 ГПа, тоді як результати [94] вказують на появу такої структури  $Z_{VACF}(\omega)$  вже при 14 ГПа. Дана відмінність може бути спричинена використанням методу OF-AIMD у роботі [94]. Такий метод поступається у точності перед звичайним AIMD через використання однакових внесків у електрон-іонну взаємодію від s- та p-електронів.

Варто також відмітити, що на сьогодні не існує досліджень по визначенню автокореляційної функції швидкостей рідких металів в рамках реальних експериментів. Процедура встановлення спектру VACF полягає у визначенні некогерентного динамічного структурного фактору з експерименту по непружному некогерентному розсіюванні нейтронів та його екстраполяція до значень  $k \rightarrow 0$ . Невисока точність та недостатні значення досяжних хвильових векторів у таких експериментах унеможлиблює проведення таких досліджень, що, в свою чергу, створює велику прогалину у вивченні динамічних властивостей рідких систем.

Частота піку на  $Z_{VACF}(\omega)$  характеризує одночастинкові коливання в системі, а її зміна від тиску — вплив термодинамічних умов на одночастинкову динаміку. На рис. 4.10 зображена залежність положення високочастотного піку на  $Z_{VACF}(\omega)$  від тиску у розплаві Si за температури 1150 К. З рисунку видно, що при збільшенні тиску значення  $\omega_{max}$  зростає лінійно. З рис. 3.17, який стосується дослідження рідкого Pb вздовж кривої плавлення, описаного у попередньому розділі, видно, що залежність  $\omega_{max}(T)$ , а, отже, і  $\omega_{max}(P)$  дещо відрізняється від лінійної. Це може свідчити про вплив температури на положення  $\omega_{max}$ , або ж про те, що лінійна залежність  $\omega_{max}(P)$  не є універсальною характеристикою металів. У будь-якому разі вплив термодинамічних умов на властивості одночастинкової динаміки у рідких металах потребує подальшого вивчення.

Одночастинкова динаміка в рідких системах значною мірою характеризується дифузією в системі. Зміна значення  $Z_{VACF}(\omega)$  при  $\omega = 0$  на рис. 4.9 вказує на зменшення коефіцієнту дифузії зі збільшенням тиску. Кількісно, залежність

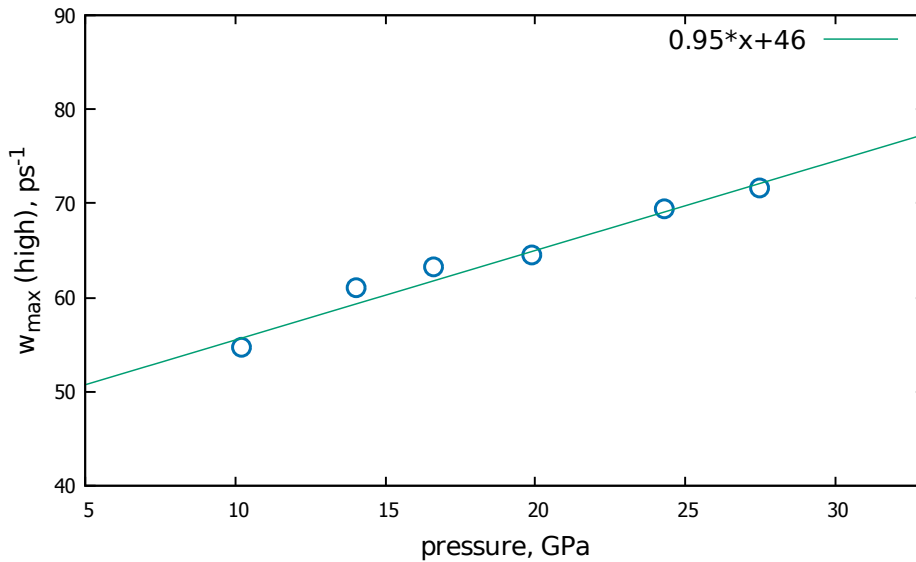


Рис. 4.10. Залежність положення високочастотного піку на  $Z_{VACF}(\omega)$  від тиску у системі. Зелена лінія зображає лінійну апроксимацію.

коефіцієнту дифузії в рідкому Si при сталій температурі від тиску представлено на рис. 4.11. Червоними точками на рисунку показано значення коефіцієнта дифузії, визначеного з VACF за допомогою формули Гріна-Кубо (2.4). З іншої сторони, для перевірки отриманих результатів були побудовані функції середніх квадратичних зміщень за формулою (3.1), і за формулою (3.2) визначені коефіцієнти дифузії в системі. Ці результати позначені чорними колами на рисунку, та практично співпадають з результатами, визначеними з VACF. З рисунку видно, що коефіцієнт дифузії системи Si, дослідженої вздовж ізотерми, змінюється від  $1,08 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  до  $0,472 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  та спадає експоненційно при збільшенні тиску, що є звичним результатом для рідких систем.

Отже, одночастинкова динаміка у системі Si вздовж ізотерми за високих тисків не проявляє незвичних особливостей, як це було знайдено у роботі [165] для рідкого Rb. Лінійна зміна  $\omega_{\max}(P)$  та експоненційна зміна  $D(P)$  вказують на відсутність фазових переходів типу рідина-рідина.

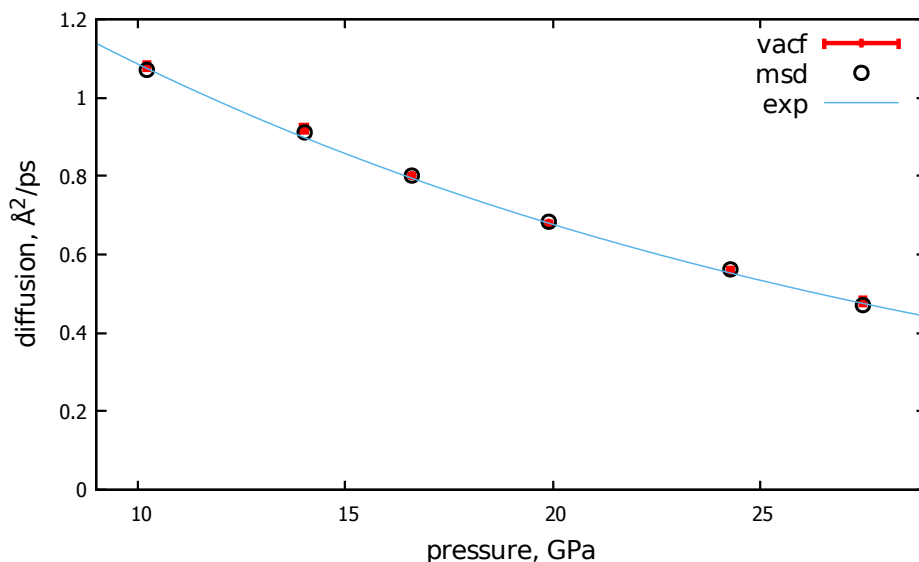


Рис. 4.11. Залежність коефіцієнту дифузії ( $D$ ) у рідкому Si за температури 1150 K від тиску у системі. Червоні точки з похибками відповідають  $D$ , отриманому з VACF, чорні кола — отриманому з MSD. Синя лінія зображає експоненційну апроксимацію

#### 4.4. Виявлення особливостей колективної динаміки рідкого Si вздовж ізотерми за високих тисків

Густі системи зазвичай проявляють присутність сильних міжатомних взаємодій. Це проявляється у вигляді сильноскорельованої колективної динаміки у системі. Зокрема, у рідких металах, де міжйонна взаємодія значно залежить від розподілу електронної густини навколо іонів, динаміка системи проявляє незвичні властивості. Результати, представлені у попередньому розділі, показали, що за високих тисків у розплаві Pb поперечні колективні збудження поширюються навіть за найменш досяжного значення хвильового вектора, що говорить про значний вплив пружних міжатомних взаємодій у динаміку системи. До того ж, дисперсія поперечних колективних мод містила дві вітки, ефект, що був раніше помічений у низці досліджень інших рідких металів. Достеменно невідома причина присутності таких особливостей в системі, а з існуючих на сьогодні теорій опису динаміки рідин лише підхід узагальнених колективних мод [140] дає відповідь на питання про можливість існування негідродинамічних колективних мод.

Щодо впливу параметрів системи на динаміку в ній, то рис. 4.9 показує, що

одночастинкова динаміка системи за високих тисків містить два піки, що відповідає поширенню двох одночастинкових коливальних мод у системі. Залежність появи такого ефекту від характеристик системи не вивчена. Однак, попередні дослідження Tl та Pb [10, 12] показали, що за присутності двох віток на дисперсії колективних збуджень присутні також і два піки на спектрі VACF, і навпаки. Це твердження можна перевірити, встановивши вигляд дисперсії колективних мод у досліджуваному розплаві Si за різних тисків.

Зважаючи на описану вище проблематику, було проведено дослідження колективної динаміки рідкого Si за сталої температури для вивчення впливу зміни тиску поширення колективних збуджень у системі. Дисперсії поздовжніх та поперечних колективних мод були отримані послідовністю дій, описаною у п.2.3. З отриманих на виході з комп'ютерного експерименту положень та швидкостей частинок були сконструйовані колективні потокові змінні (рівняння (2.6) та (2.7)), і з їхньою допомогою утворені кореляційні функції потік-потік (рівняння (2.8) та (2.9)). Інформація про частотну характеристику колективних процесів у системі міститься у спектрі останніх (рівняння (2.10) та (2.11)). На рис. 4.12 представлені спектри автокореляційних функцій поздовжнього та поперечного потоків у розплаві Si за тиску 19,9 ГПа.

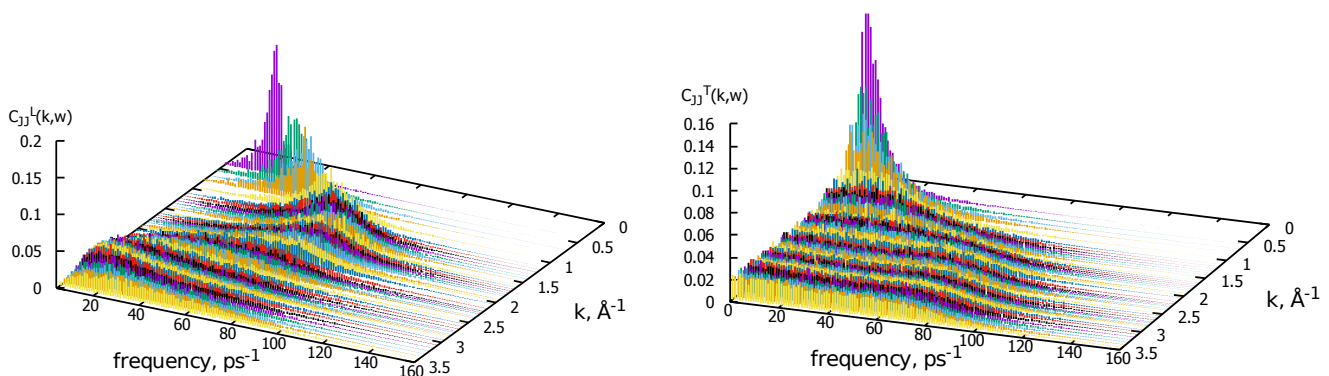


Рис. 4.12. Спектри автокореляційних функцій поздовжнього (зліва) та поперечного (справа) потоків у розплаві Si за тиску 19,9 ГПа.

Зображені на рис. 4.12 залежності містять чіткий максимум, що визначає



частоту поширення колективних мод. При цьому, графіки  $C_{JJ}^T(k, \omega)$ , починаючи з деякого значення хвильового вектора, містять два максимуми, як це було помічено у попередніх розділах. Ця особливість присутня у системі розплаву Si в усьому діапазоні досліджуваних тисків вздовж ізотерми 1150 К.

Визначені дисперсійні криві зображені на рис. 4.13. Отримана дисперсія поздовжніх колективних збуджень має типову для рідких систем залежність з характерною формою максимуму та його положенням в околі  $k_p/2$ , де  $k_p$  — положення першого максимуму на  $S(k)$ . Також помітно, що частота такого максимуму зростає з тиском. З іншої сторони, дисперсія поперечних колективних збуджень має ряд характерних ознак. Гідродинамічний опис рідких систем вказує на відсутність поширення поперечних мод у системі. При цьому, згідно теорії [127], існує область хвильових значень, поза межами якої поширення поперечних колективних хвиль можливе. Встановлені дисперсії поперечних збуджень дозволяють визначити ширину такої області  $k_{gap}$ . З рис. 4.13 видно, що зі зростанням тиску у системі, ширина  $k_{gap}$ , зменшується. Вважають, що в околі граничного значення такої області відбувається в'язко-пружний перехід [127].

Іншою особливістю дисперсії  $\omega^T(k)$  є поява другої вітки у другій псевдозоні Брілюена. Така поведінка відповідає присутності додаткового механізму поширення колективних збуджень на мікроскопічних масштабах. Зважаючи на ознаки присутності короткоживучих ковалентних зв'язків у системі, можливою причиною появи додаткового колективного збудження є утворення мікроскопічних структур у розплаві. Через присутність дифузії у рідких системах час життя таких структур малий, що і пояснює існування незвичної другої вітки поперечних колективних мод лише на дуже малих масштабах. Це також є поясненням спостереження даного ефекту поблизу лінії плавлення, де дифузія в системі є порівняно невеликою.

У попередньому розділі, який стосувався AIMD дослідження рідкого Pb вздовж лінії плавлення в діапазоні тисків 0–70 ГПа було показано, що поява незвичної другої вітки на дисперсії поперечних колективних мод корелює з присутністю другого максимуму на спектрі автокореляційної функції швидкостей.



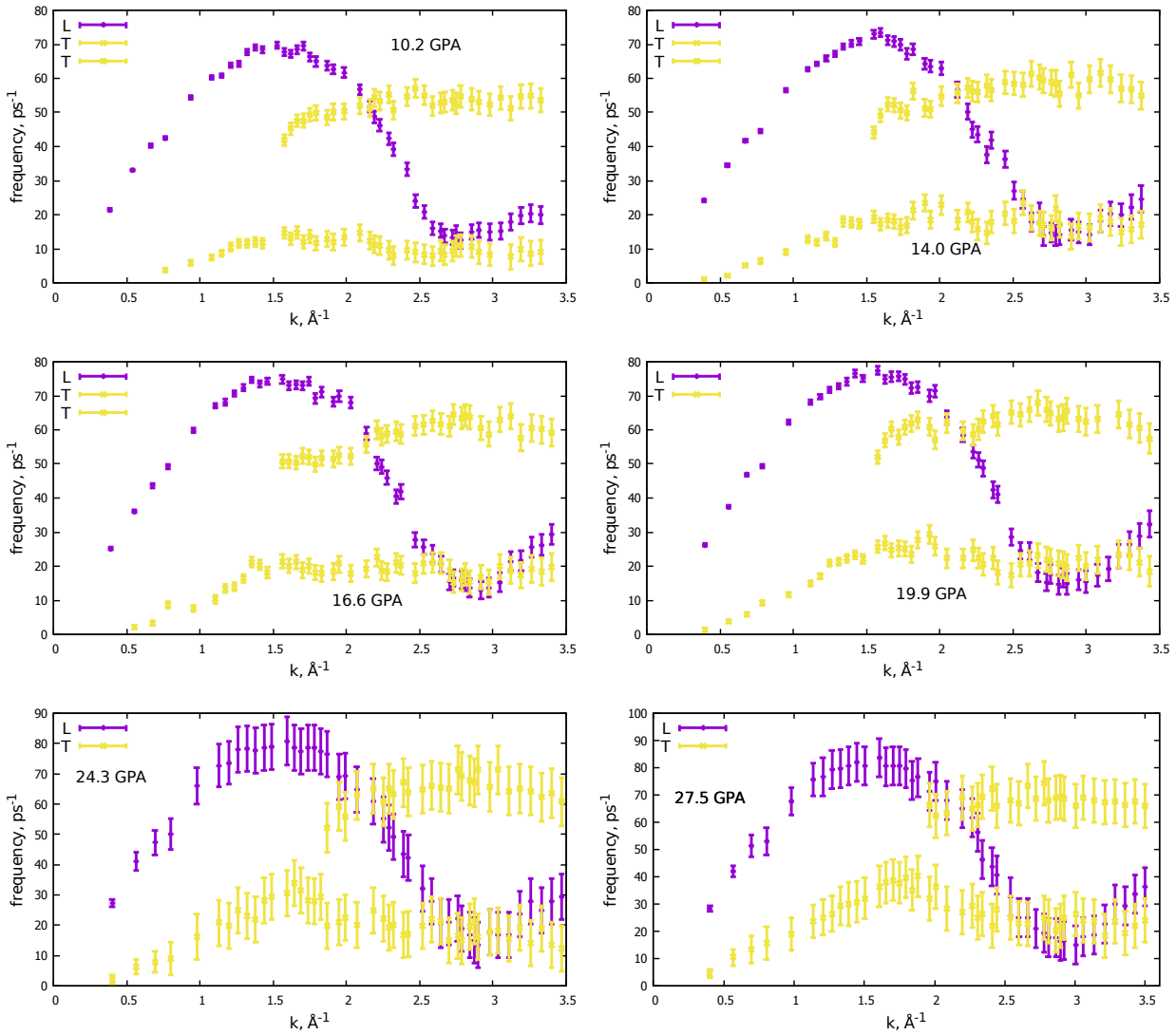


Рис. 4.13. Дисперсія поздовжніх та поперечних колективних мод у розплаві Si вздовж ізотерми  $T = 1150$  К.

Більше того, частоти максимумів спектру VACF співпадає з характеристичними частотами віток поперечної дисперсії. Отримані для рідкого Si результати не повністю відображають таку поведінку. За тисків у системі 10,2 ГПа, 14,0 ГПа та 16,6 ГПа функція  $Z_{VACF}(\omega)$  проявляє лише один максимум, при цьому  $\omega^T(k)$  містить дві вітки. Проте, зважаючи на малі значення частот нижньої вітки дисперсії поперечних збуджень, спектр VACF може містити два піки, при цьому, низькочастотний пік буде непоміченим за рахунок високої дифузії, і, відповідно, великого внеску від релаксаційних процесів у  $Z_{VACF}(\omega)$ . Таке пояснення, разом з присутністю двох максимумів на спектрі VACF та двох віток на  $\omega^T(k)$  підтвер-

джує попередні висновки про зв'язок одночастинкової динаміки з поперечними колективними збудженнями у металічних системах.

Результати дослідження колективної динаміки Si разом з результатами попередніх розділів дозволяють припустити, що поширення двох поперечних колективних мод на мікроскопічному масштабі є універсальною властивістю динаміки рідких металів.

## 4.5. Висновки

У даному розділі представлено дослідження структурних та динамічних властивостей рідкого Si методом першопринципного комп'ютерного моделювання. Система вивчалась у незвичайній області термодинамічних умов. Для оцінки впливу тиску на зміни у характеристиках рідкого металу температура у системі була сталою — 1150 К. Тиск змінювався від 10,2 ГПа до 27,5 ГПа. Даний діапазон включає в себе мінімум кривої плавлення, де в кристалічному Si відбуваються зміни у структурі.

Отримана для системи рідкого Si за сталої температури парна функція розподілу демонструє, що при збільшенні тиску середня відстань між двома сусідніми частинками залишається незмінною. Така поведінка є свідченням наявності ковалентних міжатомних зв'язків. Показано, що збільшення густини системи відображається у зміні положення та форми другого максимуму  $g(r)$ . Проведено аналіз топологічного розташування атомів Si шляхом визначення кутової функції розподілу. Встановлено, що збільшення тиску у системі призводить до зменшення локальної анізотропії. Аналіз отриманих результатів дослідження структури рідкого Si не виявив будь-яких фазових перетворень типу рідина-рідина, що відображало б відповідність між змінами структури у твердому та рідкому станах.

Виявлено, що в діапазоні тисків 10,2–16,6 ГПа спектр автокореляційної функції швидкостей містить лише один високочастотний пік, в той час як у діапазоні 19,9–27,5 ГПа — два, низькочастотний та високочастотний. Встановлено, що за незмінної температури в системі Si, положення високочастотного піку спектру

VACF зростає лінійно зі збільшенням тиску. Показано, що значення коефіцієнту дифузії спадає експоненційно зі збільшенням тиску вздовж ізотерми.

Шляхом аналізу спектрів кореляційних функцій потік-потік отримано криві дисперсії поздовжніх та поперечних колективних мод. У всьому дослідженому діапазоні тисків виявлено дві вітки поперечних колективних мод у другій псевдозоні Брілюена. У рамках отриманих у попередньому розділі результатів про кореляцію між положеннями максимумів  $Z_{VACF}(\omega)$  та характеристичними частотами віток  $\omega^T(k)$  сформульовано гіпотезу про існування низькочастотного піку на спектрі VACF за тисків 10,2–16,6 ГПа.

## РОЗДІЛ 5

# ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАГАЛЬНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ КОЛЕКТИВНОЇ ДИНАМІКИ РІДКИХ МЕТАЛІВ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ

У розділі представлено дослідження поперечної динаміки рідких металів у широкому діапазоні тисків. Результати досліджень представлені у роботі [8].

Встановлення особливостей поширення поперечних збуджень у рідких системах є великою проблемою у фізиці конденсованої речовини. На відміну від твердих тіл, де поперечні колективні хвилі, відомі як фонони, добре вивчені, у рідких системах вони можуть поширюватись лише на мікроскопічних відстанях поза межами гідродинамічної області. Проблему також становить неможливість дослідження поперечних хвиль у експериментах по непружному розсіюванню нейтронів чи рентгенівських променів. Однак, нещодавні дослідження показали присутність додаткового квазіпружного піку на динамічному структурному факторі у IXS дослідженні розплаву Na [46], який автори віднесли до прояву поперечних колективних збуджень. Подібні результати були отримані як у експериментах по розсіюванню на рідких Zn [33], Ga [3, 47, 48], Sn [39], Zn, Cu та Fe [49] так і у комп'ютерних експериментах з рідкими Sn [89, 101], Pd та Pt [93, 190].

Іншою особливістю поперечної динаміки рідких металів є присутність двох типів короткохвильових поперечних колективних збуджень, що є предметом дослідження даної роботи. У роботі [6] було показано, що такий ефект спостерігається для рідкого Tl та відсутній для Ni, в той час як для рідкого Al прояв даного ефекту був нечітким. Подібні результати були виявлені у AIMD-дослідженнях 3d перехідних металів [174, 175], де дві вітки поперечних колективних мод спо-

стерігалися на дисперсії розплавів Cr, V, Co, Ni і були відсутні для Mn та Sc. Усі описані вище металічні розплави досліджувались за нормального тиску поблизу температури плавлення, а тому варто зазначити, що у дослідженні [4] було виявлено присутність другого типу поперечних колективних збуджень у рідкому Li лише за високих тисків. Отже, дана особливість поперечної динаміки може бути універсальною властивістю рідких металів, що проявляється за певних термодинамічних умов.

Спостереження описаних вище особливостей поперечної колективної динаміки рідких металів та відсутність достатнього рівня їх опису спонукає до активних досліджень загальних особливостей колективної динаміки рідких металів, зокрема при високих тисках. Для даних цілей було проведено дослідження розплавів In, Al та Na методом першопринципної молекулярної динаміки у широкому діапазоні тисків.

### **5.1. Першопринципні комп'ютерні експерименти для In, Al та Na при високих тисках**

Серед усіх методів досліджень комп'ютерний експеримент дозволяє найбільш глибоко встановити зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними властивостями системи, встановити закономірності локальної структури та динаміки. Незважаючи на великі вимоги у комп'ютерних потужностях та часі, першопринципна молекулярна динаміка є єдиним методом, що дозволяє з високою точністю досліджувати металічні системи у межах всієї фазової діаграми. Найбільше це стосується дослідження металів за високих тисків, де значна анізотропія у розподілі електронів навколо іонів вимагає прямого врахування електрон-іонної взаємодії у гамільтоніані системи. З цих міркувань, дослідження загальних закономірностей динаміки рідких металів за нормального та високих тисків проводилось з використанням методу теорії функціоналу густини, що реалізований у пакеті прикладних програм VASP [186, 187].

Комп'ютерний експеримент був реалізований для трьох металів: Na, Al, In.

Варто зауважити, що Na є типовим моновалентним металом, а In та Al — полівалентними. Системи In та Al просимульовані у діапазоні тисків 0–10 ГПа та 0–300 ГПа відповідно. Температура при цьому становила дещо вище температури плавлення, так, щоб досліджена фазова крива слідувала вздовж кривої плавлення. На противагу цьому, розплав Na був досліджений вздовж ізотерми 893 К у діапазоні тисків 15–147 ГПа. Відомості про динаміку рідкого Na за нормального тиску містяться у роботі [137]. Термодинамічні умови, за яких були проведені комп'ютерні експерименти для кожної з систем, містяться у табл. 5.1.

Табл. 5.1. Термодинамічні параметри досліджуваних металів

Al					
T, K	1000	2000	3100	4500	8000
P, ГПа	0	27,6	56	107.4	300
$\rho$ , $\text{\AA}^{-3}$	0,052	0,071	0,080	0,094	0,0131
Na					
T, K	893	893	893	893	
P, ГПа	15	83	116	147	
$\rho$ , $\text{\AA}^{-3}$	0,0514	0,0889	0,1000	0,1093	
In					
T, K	443	600	750		
P, ГПа	0	4,4	9		
$\rho$ , $\text{\AA}^{-3}$	0,0387	0,0419	0,0443		

Першопринципна молекулярна динаміка напряму включає внесок у між-іонну взаємодію від електронної підсистеми, розгляд якої вимагає застосування певних наближень. У рамках методу псевдопотенціалу, що застосовують для розгляду електрон-іонної взаємодії, хвильові функції електронів відтворюють на базисі плоских хвиль. Значення енергії обрізання було обране стандартним, а саме 241 еВ для Al, 259,6 еВ для Na та 95,9 еВ для In. Псевдопотенціал використовувався у формалізмі PAW-методу з розглядом семи ( $2p^63s^1$ ) валентних електронів на один атом для Na, трьох ( $3s^23p^1$ ) — для Al, та трьох ( $5s^25p^1$ ) — для In. Обрахунок

обмінно-кореляційної взаємодії електронів відбувався з допомогою наближення LDA у симуляціях Al та Na, і з допомогою наближення GGA — для In.

Комп'ютерний експеримент для усіх систем проводився у канонічному ансамблі NVT, де система розглядається за сталого значення числа частинок, об'єму та температури. Число частинок, що знаходились у кубічній симуляційній комірці було 256 для Al, 300 для Na та 300 для In. Такої кількості достатньо, щоб використовувати лише  $\Gamma$ -точку для опису зони Брілюена досліджуваної комірки. Макроскопічний характер систем відтворювався з використанням періодичних граничних умов. Для підтримки температури у системі використовували термостат Нозе [148]. Розрахунок рівнянь руху проводився з використанням алгоритму Верле у швидкісній формі. Крок інтегрування при цьому становив 1 фс у випадку моделювання Al, 2 фс у випадку моделювання In, та 3 фс у випадку моделювання Na. Вибір більшого значення кроку інтегрування для дослідження Na зумовлений значними затратами комп'ютерного часу у зв'язку з великою кількістю розглянутих валентних електронів.

Початкова конфігурація для системи рідкого Al була утворена наступним чином. Спочатку атоми розташовують у вузлах кристалічної ґратки (fcc у випадку Al), після чого систему нагрівають до дуже високої температури, значно більшої ніж досліджувана. Після цього, коли кристалічна ґратка розплавлена, температуру системи поступово опускають до необхідної та проводять симуляції впродовж декількох пікосекунд, доки в системі буде встановлена термодинамічна рівновага. Для переходу до наступної термодинамічної точки температуру у системі приводять до необхідної, а нове значення тиску у системі досягається зміною об'єму системи. Після чого розраховують декілька тисяч послідовних конфігурацій, щоб привести систему до термодинамічної рівноваги. Для кожної термодинамічної точки у дослідженні Al час досягнення рівноваги становив 10 пс, а час, за якого досліджувалась система — 80 пс. У дослідженні Na ці часи становили 12 пс та 60 пс відповідно, а у дослідженні In — 6 пс та 46 пс. Для кожного часового кроку після досягнення рівноваги були розраховані та збережені координати та швидкості частинок. Ця інформація використовувалась у подальшому

для обрахунку фізичних властивостей систем.

У даному розділі буде згадана пара інших металів — Li та Fe. Інформація про термодинамічні умови при їхньому дослідженні та деталі комп'ютерного експерименту можна знайти у [127, 191]. Також, для порівняння отриманих результатів будуть використані дані дослідження розплаву Pb вздовж лінії плавлення, описані у розділі 3.

## 5.2. Дослідження одночастинкової та колективної динаміки розплавів Na, In, Al

Одночастинкова динаміка рідких систем значною мірою характеризується автокореляційною функцією швидкостей. Зокрема дана функція пов'язана з коефіцієнтом дифузії (2.4) та функцією середніх квадратичних зміщень [18], а її спектр дозволяє дослідити частоти одночастинкових коливань у системі. При цьому, вигляд VACF чутливий до термодинамічного стану системи: за низьких густин функція демонструє експоненційне загасання, в той час як для високих густин функція набуває від'ємних значень на проміжних часах. Це пояснюють згаданим у даній роботі ефектом тісного оточення, коли частинка вдаряється у своїх сусідів і рухається у протилежну сторону. На спектрі VACF це проявляється наявністю чіткого піку.

Хоча динаміку рідких металів розглядають як динаміку простих рідин, за високих густин на спектрі VACF перших можуть спостерігатись два піки. У роботі [192], розглядаючи VACF в рамках теорії зв'язаних мод, було показано, що один пік у такому випадку пов'язаний з поздовжніми колективними збудженнями, а другий — з поперечними. На противагу цьому, у [7, 11], де для рідкого Pb вздовж лінії плавлення виявлено другу незвичну вітку на дисперсії поперечних колективних мод для усіх значень тиску у системі, показано чітку відповідність між значеннями характеристичних частот двох віток  $\omega^T(k)$  та положеннями двох піків  $Z(\omega)$ , що свідчить про те, що обидва піки на спектрі VACF пов'язані з поперечними колективними збудженнями. Наслідком цього є зв'язок між спостереже-



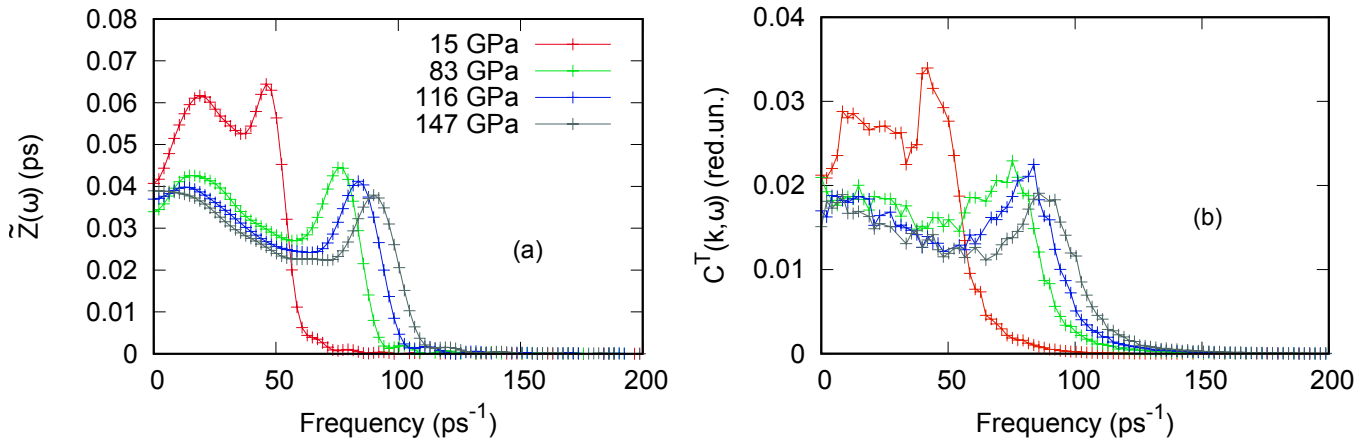


Рис. 5.1. Спектр автокореляційної функції швидкостей (а) та спектр кореляційної функції поперечного потоку (b) зі значеннями хвильового числа  $\sim 2,09$ – $2,69$  Å для рідкого Na вздовж ізотерми 853 К.

нням двох піків на  $Z(\omega)$  та двох віток на  $\omega^T(k)$ . Це твердження підтверджується у роботах [174, 175].

Для доповнення існуючих результатів, та встановлення закономірностей динаміки рідких металів для досліджуваних систем були розраховані VACF за формулою (2.3) та їх спектри за формулою (2.5). Результати розрахунку останніх для Na, In та Al за різних термодинамічних умов представлені на рис. 5.1 (а), рис. 5.2 (а) та рис. 5.3 (а) відповідно. Для порівняння варто також розглядати рис. 3.10, де зображено спектр VACF для розплаву Pb вздовж лінії плавлення.

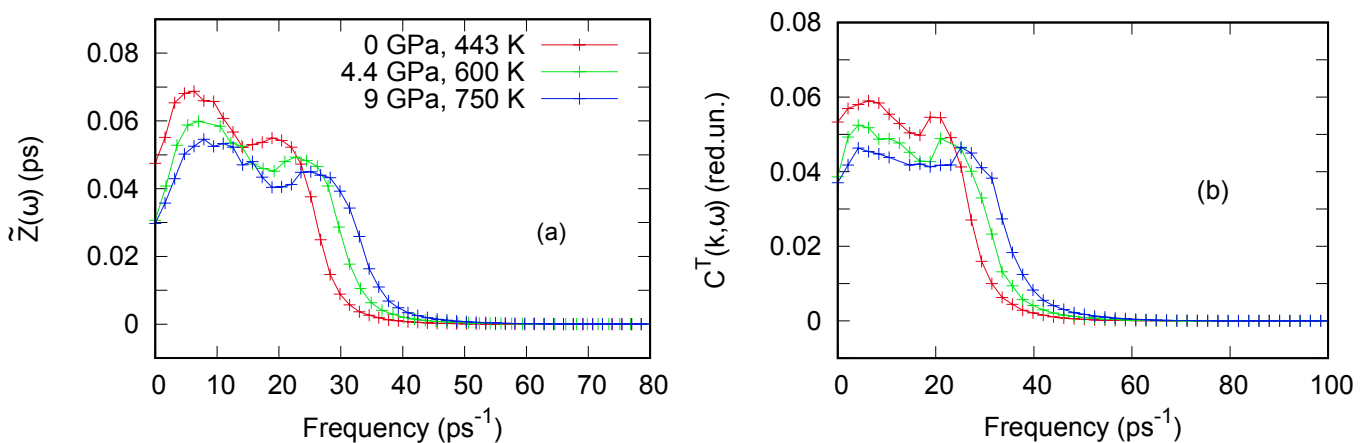


Рис. 5.2. Спектр автокореляційної функції швидкостей (а) та спектр кореляційної функції поперечного потоку (b) зі значеннями хвильового числа  $\sim 2,48$ – $2,49$  Å для рідкого In вздовж лінії плавлення.

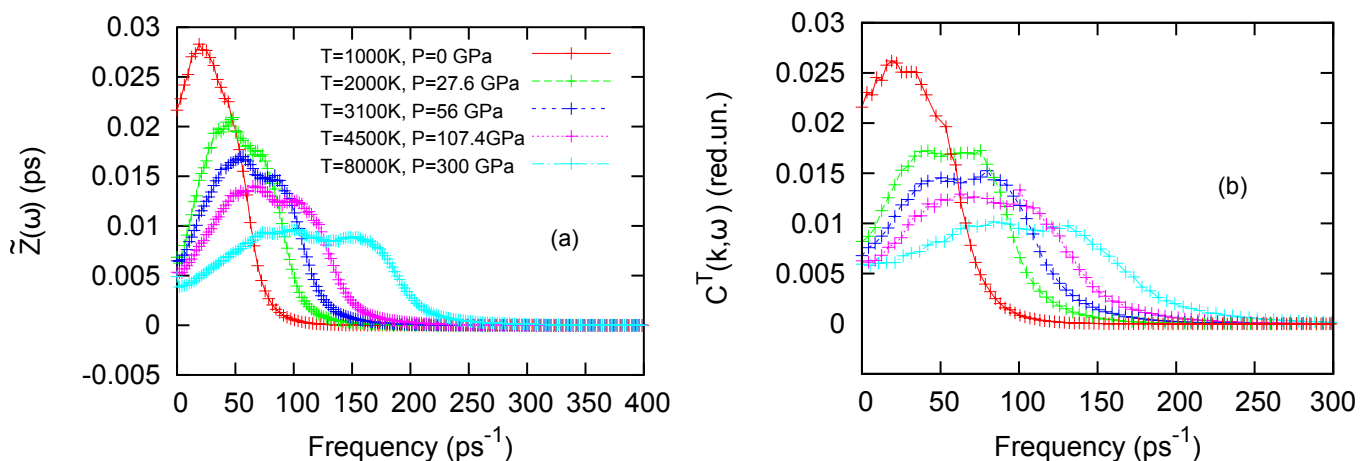


Рис. 5.3. Спектр автокореляційної функції швидкостей (а) та спектр кореляційної функції поперечного потоку (b) зі значеннями хвильового числа  $\sim 2,28 - 2,30 \text{ \AA}$  для рідкого Al вздовж лінії плавлення.

Для усіх рисунків  $Z(\omega)$  при  $\omega = 0$  має ненульове значення, що свідчить про перебування системи у рідкому стані, а його величина пропорційна до значення коефіцієнта дифузії в системі. Також, спільною рисою обрахованих спектрів VACF для усіх металів є присутність двох максимумів функцій. Причому, зі збільшенням тиску у системі положення обох максимумів зсувається у бік більших частот, а різниця між цими положеннями збільшується з тиском. У зв'язку з присутністю шумів пов'язаних з фур'є-перетворенням, значення частоти високочастотного максимуму можна отримати з підгонки функції Гауса під форму піку, тоді як встановлення частоти низькочастотного піку вимагає додаткових маніпуляцій у зв'язку з присутністю релаксаційного внеску за низьких частот. Цього внеску можна позбутися, встановивши його форму з моделі двох фаз (2PT), запропонованій у [193]. У рамках даної моделі коливальна густина станів  $Z(\omega)$  розглядається як сума внесків від газоподібної та твердоподібної частин системи:

$$Z(\omega) = Z^g(\omega) + Z^s(\omega)$$

Газоподібна частина  $Z^g(\omega)$  при цьому розглядається як флюїд твердих кульок, аналітичний вираз спектру VACF для якого відомий. У термінах, представлених

у [193]  $Z^g(\omega)$  для газу твердих кульок записують у формі релаксаційної моди:

$$Z^g(\omega) = \frac{s_0}{1 + \left[ \frac{\pi s_0 \omega}{6fN} \right]^2}$$

де  $N$  — кількість частинок,  $s_0$  рівне  $Z(\omega = 0)$ , а  $f$  — частка газоподібної компоненти у системі (змінюється від 0 до 1). Значення останнього параметра можна знайти увівши величину нормалізованого коефіцієнта дифузії:

$$\Delta = \frac{2s_0}{9N} \left( \frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \rho^{1/3} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3}$$

де  $\rho$  — густина системи,  $T$  — температура системи,  $m$  — маса частинки. Тоді, значення  $f$  можна отримати як корінь наступного рівняння:

$$2\Delta^{-9/2} f^{15/2} - 6\Delta^{-3} f^5 - \Delta^{-3/2} f^{7/2} + 6\Delta^{-3/2} f^{5/2} + 2f - 2 = 0$$

Після обчислення значення  $f$  та встановлення  $Z^g(\omega)$ ,  $Z^s(\omega)$  визначають як різницю  $Z(\omega)$  та  $Z^g(\omega)$ .

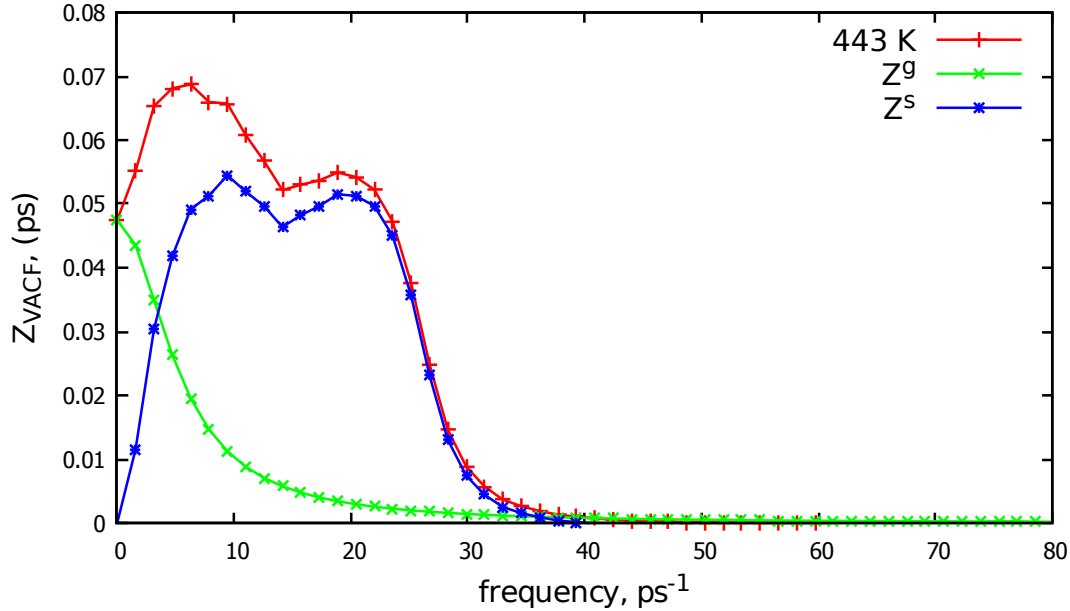


Рис. 5.4. Розклад спектру автокореляційної функції швидкостей в рамках моделі 2РТ для розплаву In за нормального тиску і температури 443 К.

На рис. 5.4 показано розклад спектру VACF на  $Z^s(\omega)$  та  $Z^g(\omega)$  за схемою, описаною вище, для розплаву In за нормального тиску і температури 443 К. Як

видно з рисунку, дана процедура дозволяє точніше встановити положення двох піків. До того ж 2РТ-модель допомагає розрізнити два піки, у випадку їх взаємного перекриття з утворенням одного піку та плеча біля нього, як це продемонстровано у випадку Al за нормального тиску (рис. 5.3 (a)).

Як і для розплаву Pb, спектри VACF містили два піки для розплавів Na, In, та Al за усіх досліджених термодинамічних умов. При цьому, для розплаву Pb було виявлено також дві вітки на дисперсії поперечних колективних мод вздовж лінії плавлення. Для встановлення закономірності такої кореляції у рідких металах було досліджено динаміку поперечних колективних збуджень для розплавів Na, In, та Al, а саме, розраховані часові кореляційні функції поперечного потоку та їх спектри. Присутність поперечного колективного збудження у системі відображається як пік на  $C^T(k, \omega)$ , а, як показано у попередніх розділах, присутність двох поперечних мод (відповідно присутність двох піків на  $C^T(k, \omega)$ ) спостерігається лише у другій псевдозоні Брілюена. На рис. 5.1 (b), рис. 5.2 (b) та рис. 5.3 (b) представлені спектри часових кореляційних функцій поперечного потоку розплавів Na, In, та Al відповідно. Для кожного металу функції  $C^T(k, \omega)$  розраховані за приблизно однакових значень хвильового вектора в межах другої псевдозони Брілюена. Значення останніх не можуть бути чітко рівними у зв'язку з можливістю досліджувати лише значення хвильових векторів  $k_x, k_y, k_z$  кратних до  $\frac{2\pi}{L}$ , де  $L$  — довжина кубічної симуляційної комірки, яка різна для різних термодинамічних умов. Згадані вище рисунки демонструють, що усі  $C^T(k, \omega)$  мають два піки, а, отже, для досліджених розплавів за усіх досліджених термодинамічних умов у системі поширюються два типи поперечних колективних збуджень. З рисунків видно, що, як і для положень максимумів  $Z(\omega)$ , положення максимумів  $C^T(k, \omega)$  зміщується у бік вищих частот зі збільшенням тиску в системі, а відстань між максимумами при цьому зростає. Варто відмітити, що вигляд  $C^T(k, \omega)$  для рідкого Al за нормального тиску (рис. 5.3 (b)) демонструє лише один пік та плече біля нього, що є наслідком перекриття двох піків.

Особливості поширення поперечних мод можна встановити з відповідних кривих дисперсії, і, як показано на рис. 5.5, де представлені дисперсійні залежно-

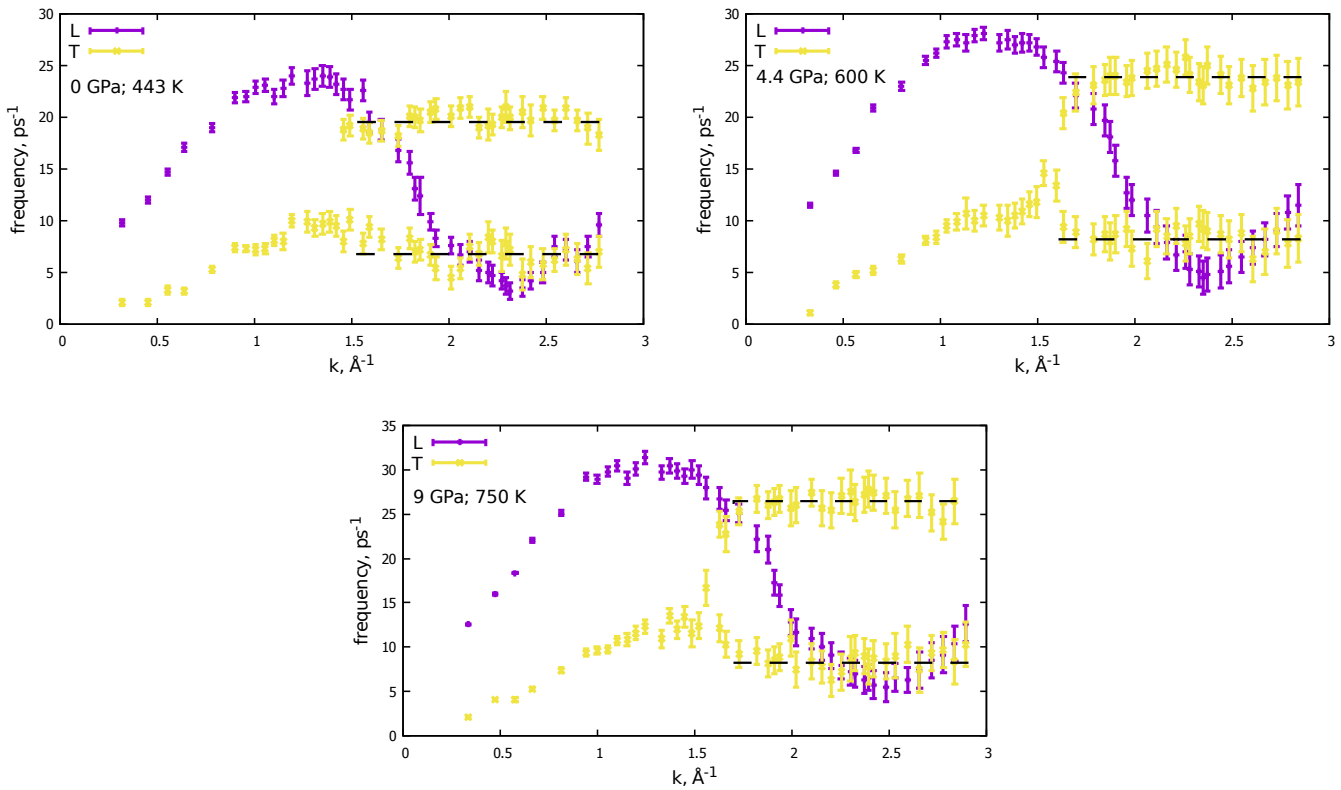


Рис. 5.5. Дисперсія поздовжніх та поперечних колективних мод для розплаву In для різних термодинамічних умов.

сті поздовжніх та поперечних мод у рідкому In вздовж лінії плавлення, дві вітки поперечних колективних збуджень поширюються бездисперсно, так, що можна встановити певну характеристичну частоту високочастотної та низькочастотної поперечних мод.

Дослідження рідких Al, Ni, Tl [6, 70, 90], Ti [177], Zn [96], Li [4], Pb [11], Si [15], Ag [100] Pd, Pt [190], Sc, V, Cr, Mn, Co [174, 175] демонструють подібні результати. Отже, бездисперсну залежність двох віток поперечних колективних мод у другій псевдозоні Брілюена можна вважати універсальною для усіх рідких металів.

### 5.3. Загальні риси незвичної поведінки у рідких металах за нормального та високих тисків

Згідно з попереднім пунктом та розділами 2–4, загальними особливостями динаміки рідких металів недалеко від лінії плавлення є одночасна присутність двох типів одночастинкових коливань та двох типів поперечних колективних мод. Більше того, рис. 3.17 демонструє попарну рівність характеристичних частот одночастинкових коливань та поперечних колективних збуджень. Для встановлення універсальності такої особливості для рідких металів проведено порівняння відповідних частот для розплавів Na, In та Al за різних термодинамічних умов. Результати такого порівняння продемонстровано на рис. 5.6.

З рисунку видно, що положення максимумів спектру VACF та характеристичні частоти поперечних колективних мод попарно співпадають для усіх досліджених металів за різних термодинамічних умов. Це свідчить про пряму кореляцію одночастинкової динаміки та колективної. До того ж, результати вказують на лінійну залежність піків  $Z(\omega)$  та характеристичних частот  $\omega^T(k)$  від густини. При цьому, лінійна залежність нижчих частот має менший нахил ніж вищих.

Цікавим результатом отриманих кривих на рис. 5.6 є те, що така лінійна залежність однакова для всіх трьох металів, при тому, що у випадку In та Al у системі мінялись як температура так і тиск, а у випадку Na — лише тиск. Це дозволяє припускати, що температура у системі не впливає кількісно на дані величини. Для перевірки даного твердження було проведено *ab initio* комп'ютерний експеримент для розплаву In за густини  $0,0387 \text{ \AA}^{-3}$  і температури 750 K, та за густини  $0,0419 \text{ \AA}^{-3}$  і температури 750 K. На рис. 5.7 зображено порівняння спектрів автокореляційної функції частоти, визначеної за наведених вище умов, з  $Z(\omega)$ , визначеними за цих же густин, але за температур 443 K та 600 K відповідно. З рисунку видно, що за однакової густини та різних температур в системі максимуми спектру VACF мають однакове положення. Відмінним є лише значення  $Z(0)$ , яке росте зі збільшенням температури.

Беручи до уваги також рис. 3.17 можна підсумувати, що лінійна зміна хара-

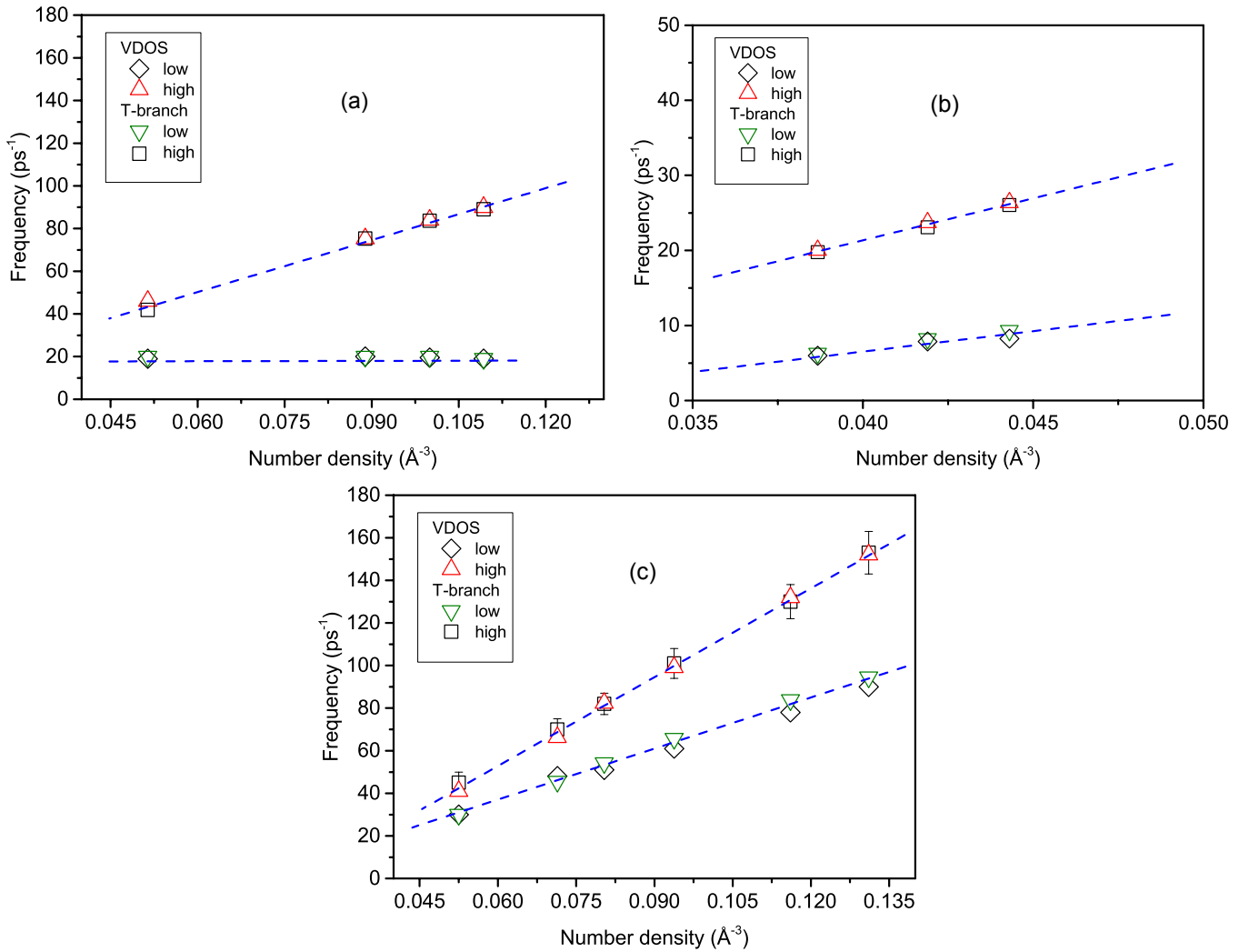


Рис. 5.6. Характеристичні частоти обох віток поперечної дисперсії колективних мод та положення піків спектру автокореляційної функції швидкостей для Na (a), In (b) та Al (c).

ктеристичних частот одночастинкової та колективної динаміки з густиною є універсальною залежністю для усіх рідких металів. При цьому, постає питання про швидкість такої зміни для різних металічних розплавів, що виражається у нахилі лінійної залежності. На рис. 5.8 показана залежність характеристичної частоти високочастотної вітки поперечної дисперсії колективних мод від густини для досліджених Na, In та Al, а також для рідкого Pb, описаного у розділі 3. На рисунку також представлені результати дослідження рідких Li та Fe, описані у [4] та [191] відповідно. Отримані залежності для кожного з металів зсунуті по густині на  $\rho_0$  (густина системи за нормального тиску) та по частоті на  $\omega_0^T$  (характеристична

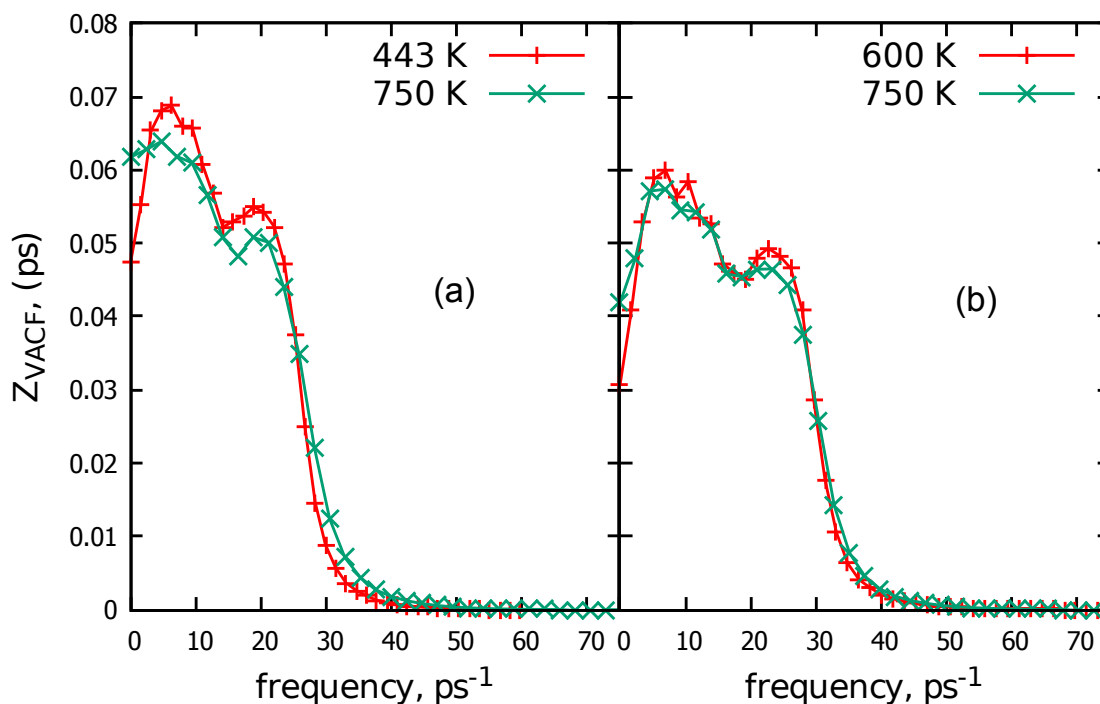


Рис. 5.7. Спектр автокореляційної функції швидкостей для розплаву In за різних температур з густиною системи  $0,0387\text{\AA}^{-3}$  (a) та  $0,0419\text{\AA}^{-3}$  (b).

частота високочастотної вітки  $\omega^T(k)$  за нормального тиску).

З рисунку видно, що отримані внаслідок зсуву на  $\omega_0^T$  та  $\rho_0$  залежності частот від густини для Pb, In, Al та Fe мають лінійну залежність з однаковим нахилом. Вставка на рисунку демонструє, що усі дані лягають на одну криву з високою точністю. Таким чином, отримана залежність  $\omega^T(\rho)$  є типовою для усіх полівалентних металів. Що ж до одновалентних рідких металів, представлених Li та Na, то їхні лінійні залежності характеристичної частоти високочастотної вітки поперечної дисперсії колективних мод від густини мають набагато менший нахил, і з меншою точністю утворюють типову для таких металів криву. Отримані залежності говорять про універсальність у поведінці колективної динаміки поперечних колективних збуджень для полівалентних металів.



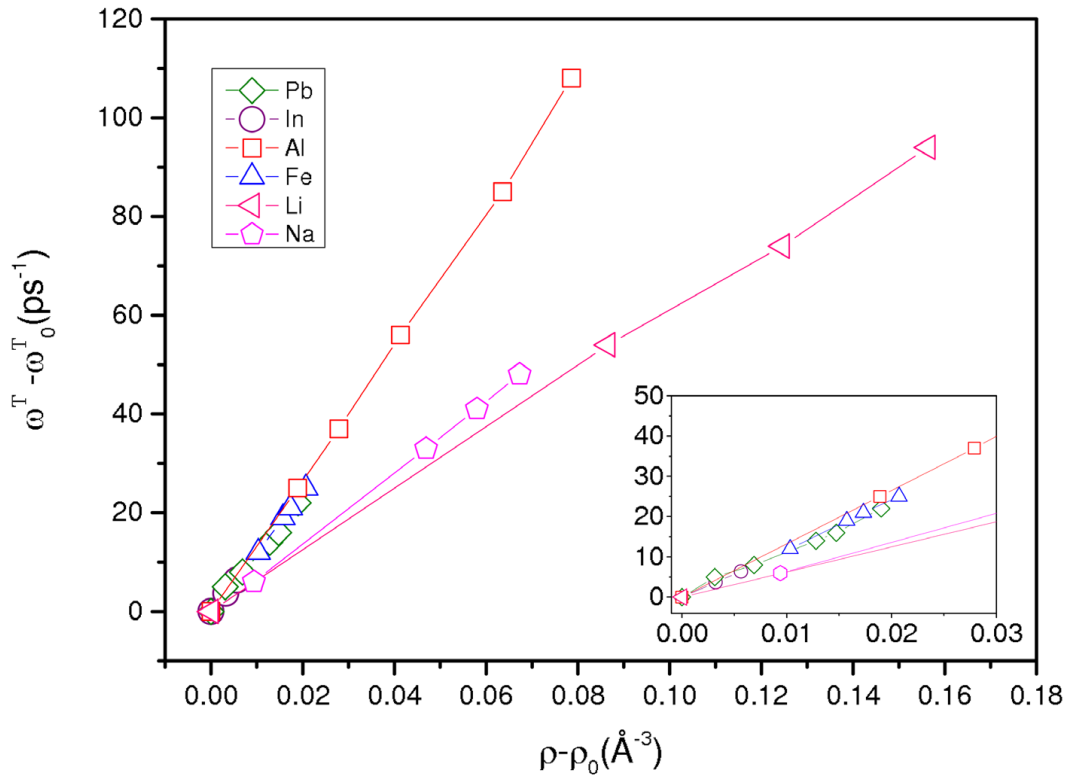


Рис. 5.8. Залежність характеристичної частоти високочастотної вітки поперечної дисперсії колективних мод від густини у рідких металах. Значення частоти та густини зсунуті на значення цих величин за нормальних умов. Вставка: та ж залежність за низьких густин.

## 5.4. Висновки

Отже, дане дослідження полягало у виявленні загальних особливостей одночастинкової та колективної динаміки для рідких металів за нормального та високих тисків. З цією метою було проведено комп'ютерний експеримент методом першопринципної молекулярної динаміки для розплаву Na вздовж ізотерми та розплавів Al та In вздовж лінії плавлення у широкому діапазоні тисків. Для зазначених металів за різних термодинамічних умов були розраховані спектри автокореляційної функції швидкостей, які характеризують одночастинкову динаміку, та спектри кореляційних функцій потік-потік, які характеризують колективну динаміку. Також, встановлені дисперсійні залежності поздовжніх та поперечних колективних мод.

Виявлено, що усі обчислені спектри VACF містять два максимуми, положен-

ня яких зміщується у бік вищих частот при збільшенні тиску у системі. Положення максимумів  $Z(\omega)$  отримано з допомогою моделі двох фаз.

Показано, що функції  $C^T(k, \omega)$  містять два піки за великих значень хвильового вектора, а дисперсія поперечних колективних мод містить другу незвичну вітку у другій псевдозоні Брілюена для усіх досліджених металів за різних термодинамічних умов. Більше того, продемонстровано, що дані вітки  $\omega^T(k)$  проявляють бездисперсну поведінку, так, що для них можна визначити їх характеристичні частоти. Значення останніх зростає зі збільшенням тиску у системі.

Порівняння характеристичних частот поперечної колективної динаміки та положень максимумів спектру VACF показало їх повне попарне співпадіння у всьому діапазоні досліджених температур та тисків для усіх досліджених металів. Більше того, дані частоти демонструють лінійне зростання зі збільшенням густини у системі. Показано, що швидкість зростання високочастотних мод більша за низькочастотних. Також виявлено, що температура у системі не впливає на положення максимумів на  $Z(\omega)$ .

Було проведено порівняння залежності характеристичної частоти високочастотної вітки дисперсії поперечних колективних мод від густини у досліджених розплавах за нормального та високих тисків. Для встановлення загальних рис у динаміці рідких металів також було розглянуто дослідження розплавів Pb, Li та Fe. Таке порівняння виявило, що залежність  $\omega^T(\rho)$  для полівалентних металічних розплавів є універсальною по всьому діапазоні досліджених густин. Щодо одновалентних рідких металів, то універсальність залежності  $\omega^T(\rho)$  у їхньому випадку проявляється з меншою точністю і потребує подальших досліджень.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розглянуто особливості поведінки динаміки рідких металів за нормального та високих тисків. Для цього було проведено комп'ютерні експерименти в рамках методу першопринципної молекулярної динаміки для розплавів Tl, Pb, Si, Na, In та Al. Дослідження впливу термодинамічних умов на характеристики металів вивчалися як вздовж лінії плавлення, так і вздовж ізотерми. Використовуючи часові кореляційні функції було досліджено одночастинкову та колективну динаміку у системах, а також їхню взаємодію. Окрім цього, у роботі вивчалися особливості структури досліджуваних металів та їх вплив на фізичні властивості системи. Метою роботи був пошук універсальних особливостей поведінки металічних систем за різних термодинамічних умов.

На основі отриманих у ході досліджень результатів, ключові висновки можна сформулювати наступним чином:

- Виявлено присутність другої незвичної вітки на дисперсії поперечних колективних збуджень у рідкому Tl за нормального тиску поблизу температури плавлення — ефект, раніше помічений у металах лише за високих тисків у системі. При цьому, дві вітки  $\omega^T(k)$  існують лише поза межами першої псевдозони Брілюена та поводять себе бездисперсно, так, що можна визначити їхню характеристичну частоту.
- Застосування теоретичних підходів до вивчення повздовжньої дисперсії не виявило додаткового внеску від поперечних колективних мод.
- Дослідження рідкого Pb вздовж лінії плавлення у діапазоні тисків 0–70 ГПа показало присутність в системі великої кількості короткоживучих структур-

них утворень, а їхня топологічна структура відповідає кристалічній структурі твердого Pb за відповідного тиску.

- Встановлено присутність ковалентних зв'язків у системі рідкого Si за високих тисків та зменшення анізотропії у структурі розплаву зі збільшенням тиску.
- Результати проведених досліджень встановили, що за присутності другої вітки на  $\omega^T(k)$  спектр VACF проявляє два максимуми. При цьому значення положень цих максимумів та характеристичних частот двох віток  $\omega^T(k)$  попарно співпадають, демонструючи таким чином кореляцію між одночастинковою та колективною динамікою. Виявлено, що дана особливість є універсальною для рідких металів. Показано, що на значення зазначених частот впливає лише густина системи.
- Дослідження розплавів за різних термодинамічних умов виявило лінійну залежність між характеристичною частотою високочастотної вітки дисперсії поперечних колективних збуджень та густиною системи. Показано, що швидкість такої лінійної зміни однакова для усіх полівалентних металів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Recent progress on liquid metals and their applications / Guyue Bo, Long Ren, Xun Xu et al. // *Advances in Physics: X*. 2018. Vol. 3, no. 1. P. 1446359.
2. Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry / T. Daeneke, K. Khoshmanesh, N. Mahmood et al. // *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47, no. 11. P. 4073–4111.
3. Transverse acoustic excitations in liquid Ga / S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara et al. // *Physical Review Letters*. 2009. Vol. 102, no. 10. P. 105502.
4. Pressure-induced emergence of unusually high-frequency transverse excitations in a liquid alkali metal: Evidence of two types of collective excitations contributing to the transverse dynamics at high pressures / Taras Bryk, G. Ruocco, T. Scopigno, Ari P. Seitsonen // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143, no. 10. P. 104502.
5. *Bryk T., Demchuk T.* Ab initio molecular dynamics study of collective dynamics in liquid Tl: Thermo-viscoelastic analysis // *EPJ Web Conf.* 2017. Vol. 151. P. 02001.
6. A search for two types of transverse excitations in liquid polyvalent metals at ambient pressure: An ab initio molecular dynamics study of collective excitations in liquid Al, Tl, and Ni / Taras Bryk, Taras Demchuk, Noel Jakse, Jean-Francois Wax // *Frontiers in Physics*. 2018. Vol. 6. P. 6.
7. *Bryk T., Demchuk T., Jakse N.* Atomistic structure and collective dynamics in liquid Pb along the melting line up to 70 GPa: A first-principles molecular dynamics study // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 99. P. 014201.
8. Pressure-induced effects in the spectra of collective excitations in pure liquid metals / Taras Bryk, Taras Demchuk, Jean-Francois Wax, Noel Jakse // *Jour-*

- nal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Vol. 32. P. 184002.
9. Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A. P. Structural and dynamic features of liquid Si under high pressure above the melting line minimum // *arXiv preprint arXiv:2009.00834*. 2020.
  10. Демчук Т., Брик Т. Структурні та динамічні властивості рідкого кремнію при високих тисках з ab initio комп'ютерного моделювання // XVII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Збірка тез. Львів: 2017, 8-9 червня. 2017. С. 30.
  11. Демчук Т., Брик Т. Атомарна структура та колективна динаміка рідкого Рb вздовж лінії плавлення // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. 2018. С. 34.
  12. Демчук Т., Брик Т. Зсувні напруження та колективні збудження у рідкому In: ab initio комп'ютерні симуляції // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 24.
  13. Bryk T., Jakse N., Demchuk T. Pressure-induced effects in the dispersion of collective excitations in polyvalent liquid metals // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals. 26-30 August 2019, Lyon, France. 2019. P. 138.
  14. Demchuk T., Bryk T. Features of collective dynamics in liquid In along the melting line up to 10 GPa // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals. 26-30 August 2019, Lyon, France. 2019. P. 120.
  15. Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A. Structural and dynamical properties of liquid silicon at high pressures via ab initio molecular dynamics // Book of abstracts. Ulam Computer Simulations Workshop. Challenges & Opportunities in Molecular Simulations. June 21-24 2017, Lviv, Ukraine. Lviv, 2017. P. 53.
  16. Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A. Structure and dynamics of molten silicon at high pressures : Ab initio molecular dynamics study // Abstract book. Joint

- conference on advanced materials and technologies: FNMA-17 and PDS-17. 25-29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine. Lviv, 2017. P. 53.
17. *Demchuk T., Bryk T.* Shear stress correlations and collective excitations in liquid In via ab initio computer simulations // 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends & Applications, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2019. P. 97.
  18. *Hansen J.-P., McDonald I. R.* Theory of simple liquids: with applications to soft matter (Fourth Edition). Oxford : Academic Press, 2013. 636 p.
  19. *Cohen E., Schepper I. D., Zuilhof M.* Kinetic theory of the eigenmodes of classical fluids and neutron scattering // *Physica B+C*. 1984. Vol. 127, no. 1-3. P. 282–291.
  20. *Copley J. R. D., Lovesey S. W.* The dynamic properties of monatomic liquids // *Reports on Progress in Physics*. 1975. Vol. 38, no. 4. P. 461–563.
  21. Density fluctuations in liquid argon: Coherent dynamic structure factor along the 120 K isotherm obtained by neutron scattering / A. A. van Well, P. Verkerk, L. A. de Graaf et al. // *Physical Review A*. 1985. Vol. 31, no. 5. P. 3391–3414.
  22. *Sivia D. S.* Elementary Scattering Theory. Oxford University Press, 2011. 216 p. ISBN: [019922868X](#).
  23. Persistence of well defined collective excitations in molten metals and binary metallic alloys / F. J. Bermejo, M. Alvarez, P. Verkerk et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 104–109.
  24. *de Jong P. H. K., Verkerk P., de Graaf L. A.* Collective modes at very short wavelengths in liquid lithium // *Journal of Non-Crystalhne Solids*. 1993. Vol. 156-158. P. 48–52.
  25. Microscopic dynamics in liquid lithium / A. Torcini, U. Balucani, P. H. K. de Jong, P. Verkerk // *Physical Review E*. 1995. Vol. 51. P. 3126–3138.
  26. Dynamics of liquid Au from neutron Brillouin scattering and ab initio simulations: Analogies in the behavior of metallic and insulating liquids / E. Guarini, U. Bafle, F. Barocchi et al. // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88, no. 10.

- P. 104201.
27. Evidence for the coexistence of two density fluctuation modes in molten  $Li_{30}Bi_{70}$  as probed by neutron scattering / L. E Bove, F Formisano, E Guarini et al. // *Europhysics Letters (EPL)*. 2007. Vol. 79, no. 1. P. 16002.
  28. Morkel C., Bodensteiner T. Shear relaxation in a simple liquid // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1990. Vol. 2, no. S. P. 251–256.
  29. Collective dynamics in liquid cesium near the melting point / T. Bodensteiner, Chr. Morkel, W. Glaser, B. Dorner // *Physical Review A*. 1992. Vol. 45, no. 8. P. 5709–5720.
  30. Structure of liquid lithium / Philip S Salmon, Ingrid Petri, Paul H K de Jong et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16, no. 3. P. 195–222.
  31. Neutron investigation of the ion dynamics in liquid mercury: Evidence for collective excitations / L. E. Bove, F. Sacchetti, C. Petrillo et al. // *Physical Review Letters*. 2001. Vol. 87, no. 21. P. 215504.
  32. Collective, short-wavelength excitations in liquid gallium / FJ Bermejo, R Fernandez-Perea, M Alvarez et al. // *Physical Review E*. 1997. Vol. 56, no. 3. P. 3358.
  33. Collective ion dynamics in liquid zinc: Evidence for complex dynamics in a non-free-electron liquid metal / M. Zanatta, F. Sacchetti, E. Guarini et al. // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 114, no. 18. P. 187801.
  34. Tamura K., Inui M., Hosokawa S. Energy-dispersive x-ray diffraction equipment for fluids at extreme conditions of high temperatures and high pressures // *Review of Scientific Instruments*. 1999. Vol. 70, no. 1. P. 144–152.
  35. Liquidlike behavior of supercritical fluids / F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno et al. // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97, no. 24. P. 245702.
  36. High frequency dynamics in liquid nickel: An inelastic x-ray scattering study / S. Cazzato, T. Scopigno, S. Hosokawa et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 128, no. 23. P. 234502.



37. Inelastic x-ray scattering study of the collective dynamics in simple liquid metals / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 121–127.
38. Collective dynamics in molten potassium: An inelastic x-ray scattering study / A. Monaco, T. Scopigno, P. Benassi et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 120, no. 17. P. 8089–8094.
39. Quasielastic lineshape of liquid Sn studied by inelastic x-ray scattering / S. Hosokawa, J. Greif, F. Demmel, W.-C. Pilgrim // *Chemical Physics*. 2003. Vol. 292, no. 2-3. P. 253–261.
40. *Baron A. Q. R.* Introduction to High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering // *arXiv preprint arXiv:1504.01098v6*. 2015. <http://arxiv.org/abs/1504.01098v6>.
41. **Inelastic x-ray scattering studies on dynamic structure factor of polymeric liquid Se under pressure** / Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura et al. // AIP Conference Proceedings. No. 1673. AIP Publishing LLC, 2015. P. 020002.
42. Structural studies on fluid sulfur at high temperatures and high pressures: I. Atomic dynamics investigated by inelastic x-ray scattering / M. Inui, Y. Kajihara, A. Chiba et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 522. P. 119571.
43. Simple-to-complex transformation in liquid rubidium / Federico A. Gorelli, Simone De Panfilis, Taras Bryk et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. Vol. 9, no. 11. P. 2909–2913.
44. High frequency collective dynamics in liquid potassium / A. Monaco, T. Scopigno, P. Benassi et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353, no. 32-40. P. 3154–3159.
45. Collective dynamics of liquid Hg investigated by inelastic x-ray scattering / S. Hosokawa, H. Sinn, F. Hensel et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 163–167.
46. *Giordano V. M., Monaco G.* Fingerprints of order and disorder on the high-frequency dynamics of liquids // *Proceedings of the National Academy of Sci-*

- ences*. 2010. Vol. 107, no. 51. P. 21985–21989.
47. *Giordano V. M., Monaco G.* Inelastic x-ray scattering study of liquid Ga: Implications for the short-range order // *Physical Review B*. 2011. Vol. 84, no. 5. P. 052201.
  48. The possibility of transverse excitation modes in liquid Ga / S Hosokawa, W-C Pilgrim, H Sinn, E E Alp // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20, no. 11. P. 114107.
  49. Transverse excitations in liquid Fe, Cu and Zn / S Hosokawa, M Inui, Y Kajihara et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol. 27, no. 19. P. 194104.
  50. Damping of the collective modes in liquid Fe / Shinya Hosokawa, Masanori Inui, Kazuhiro Matsuda et al. // *Physical Review B*. 2008. Vol. 77, no. 17. P. 174203.
  51. Collective dynamics of liquid aluminum probed by inelastic x-ray scattering / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // *Physical Review E*. 2000. Vol. 63, no. 1. P. 011210.
  52. Density fluctuations in molten lithium: inelastic x-ray scattering study / T Scopigno, U Balucani, G Ruocco, F Sette // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 37. P. 8009–8034.
  53. Evidence of two viscous relaxation processes in the collective dynamics of liquid lithium / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // *Physical Review Letters*. 2000. Vol. 85, no. 19. P. 4076–4079.
  54. Dispersion relations of the acoustic modes in divalent liquid metals / Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura et al. // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151. P. 06002.
  55. *Verlet L.* Computer "experiments" on classical fluids. i. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Physical Review*. 1967. Vol. 159, no. 1. P. 98–103.
  56. *Daw M. S., Baskes M. I.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B*. 1984.

- Vol. 29, no. 12. P. 6443–6453.
57. Daw M. S., Foiles S. M., Baskes M. I. The embedded-atom method: a review of theory and applications // *Materials Science Reports*. 1993. Vol. 9, no. 7-8. P. 251–310.
  58. Structure factor and effective two-body potential for liquid gallium / M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, J. J. Weis // *Physical Review A*. 1989. Vol. 39, no. 12. P. 6310–6318.
  59. Molecular dynamics simulations of liquid gallium at 320 and 970 K / L. E. Bove, F. Sacchetti, C. Petrillo et al. // *Philosophical Magazine*. 2004. Vol. 84, no. 13-16. P. 1609–1619.
  60. Self-dynamics and collective dynamics of liquid mercury / L. E. Bove, F. Sacchetti, C. Petrillo et al. // *Philosophical Magazine B*. 2002. Vol. 82, no. 3. P. 365–374.
  61. Dynamic structure factor of liquid mercury / L. E. Bove, F. Sacchetti, C. Petrillo et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 307-310. P. 842–847.
  62. Albaki R., Wax J.-F., Bretonnet J.-L. Dynamic properties of expanded liquid cesium // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 153–157.
  63. Canales M., Padró J. A. Static and dynamic structure of liquid metals: Role of the different parts of the interaction potential // *Physical Review E*. 1997. Vol. 56, no. 2. P. 1759–1764.
  64. Garberoglio G., Vallauri R., Bafle U. Time correlation functions of simple liquids: A new insight on the underlying dynamical processes // *The Journal of Chemical Physics*. 2018. Vol. 148, no. 17. P. 174501.
  65. Balucani U., Vallauri R., Gaskell T. Transverse current and generalized shear viscosity in liquid rubidium // *Physical Review A*. 1987. Vol. 35, no. 10. P. 4263–4272.
  66. Balucani U., Vallauri R., Gaskell T. Stress autocorrelation function and structural relaxation in liquid rubidium // *Physica Scripta*. 1989. Vol. T25. P. 290–

293.

67. Demmel F., Tani A. Stokes-Einstein relation of the liquid metal rubidium and its relationship to changes in the microscopic dynamics with increasing temperature // *Physical Review E*. 2018. Vol. 97, no. 6. P. 062124.
68. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations in liquid bismuth // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 15. P. 3543–3558.
69. Kambayashi S., Kahl G. Dynamic properties of liquid cesium near the melting point: A molecular-dynamics study // *Physical Review A*. 1992. Vol. 46, no. 6. P. 3255–3275.
70. Bryk T., Wax J.-F. Collective dynamics in a liquid polyvalent metal: Liquid thallium at the melting point // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 132, no. 7. P. 074504.
71. Bohm D., Staver T. Application of collective treatment of electron and ion vibrations to theories of conductivity and superconductivity // *Physical Review*. 1951. Vol. 84, no. 4. P. 836–837.
72. Jahn, Madden. Atomic dynamics of alumina melt: A molecular dynamics simulation study // *Condensed Matter Physics*. 2008. Vol. 11, no. 1. P. 169.
73. Dynamical properties of liquid binary alloys: A memory function study / Ya. Chushak, T. Bryk, A. Baumketner et al. // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1996. Vol. 32, no. 2. P. 87–102.
74. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in binary liquids: spectra dependence on mass ratio // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17, no. 3. P. 413–427.
75. Bryk T., Mryglod I. Optic-like excitations in binary liquids: transverse dynamics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 28. P. 6063–6076.
76. Bryk T., Mryglod I. Transverse optic-like modes in binary liquids // *Physics Letters A*. 1999. Vol. 261, no. 5-6. P. 349–356.
77. Becke A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemi-

- cal physics // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 140, no. 18. P. 18A301.
78. Orbital-free density functional theory for materials research / William C. Witt, Beatriz G. del Rio, Johannes M. Dieterich, Emily A. Carter // *Journal of Materials Research*. 2018. Vol. 33, no. 7. P. 777–795.
79. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 55, no. 22. P. 2471–2474.
80. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. 1964. Vol. 136, no. 3B. P. B864–B871.
81. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. 1965. Vol. 140, no. 4A. P. A1133–A1138.
82. Engel E., Dreizler R. M. *Density Functional Theory*. Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2011. 402 p.
83. Blochl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1994. Vol. 50, no. 24. P. 17953–17979.
84. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, no. 3. P. 1758–1775.
85. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Reviews of Modern Physics*. 1989. Vol. 61, no. 3. P. 689–746.
86. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Physical Review B*. 1981. Vol. 23, no. 10. P. 5048–5079.
87. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. 1927. Vol. 389, no. 20. P. 457–484.
88. del Rio B. G., González L. E. Structure and dynamics of liquid Zn: an analysis of ab-initio simulations // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151. P. 03004.
89. Orbital-free density functional theory simulation of collective dynamics cou-

- pling in liquid Sn / Beatriz G. del Rio, Mohan Chen, Luis E. González, Emily A. Carter // *The Journal of Chemical Physics*. 2018. Vol. 149, no. 9. P. 094504.
90. *del Rio B. G., González L. E., González D. J.* Ab initio study of several static and dynamic properties of bulk liquid Ni near melting // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 146, no. 3. P. 034501.
91. *Jakse N., Bryk T.* Pressure evolution of transverse collective excitations in liquid Al along the melting line // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 151, no. 3. P. 034506.
92. *Bryk T., Ruocco G.* Generalised hydrodynamic description of the time correlation functions of liquid metals: ab initio molecular dynamics study // *Molecular Physics*. 2013. Vol. 111, no. 22-23. P. 3457–3464.
93. Ab-initio study of several static and dynamic properties of liquid palladium and platinum / L. E. González, D. J. González, Mohammad Riazuddin Molla et al. // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151. P. 03002.
94. *Delisle A., González D. J., Stott M. J.* Pressure-induced structural and dynamical changes in liquid Si — an ab initio study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18, no. 15. P. 3591–3605.
95. Static and dynamic structure and the atomic dynamics of liquid Ge from first-principles molecular-dynamics simulations / S. Munejiri, T. Masaki, T. Itami et al. // *Physical Review B*. 2008. Vol. 77, no. 1. P. 014206.
96. *del Rio B. G., González L. E.* Longitudinal, transverse, and single-particle dynamics in liquid Zn: Ab initio study and theoretical analysis // *Physical Review B*. 2017. Vol. 95, no. 22. P. 224201.
97. *Jakse N., Pasturel A.* Liquid aluminum: Atomic diffusion and viscosity from ab initio molecular dynamics // *Sci Rep*. 2013. Vol. 3, no. 1. P. 3135.
98. *Jakse N., Wax J. F., Pasturel A.* Transport properties of liquid nickel near the melting point: An ab initio molecular dynamics study // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126, no. 23. P. 234508.



99. *Jakse N., Pasturel A.* Liquid-liquid phase transformation in silicon: Evidence from first-principles molecular dynamics simulations // *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 99, no. 20. P. 205702.
100. *del Rio B. G., González D. J., González L. E.* An ab initio study of the structure and atomic transport in bulk liquid Ag and its liquid-vapor interface // *Physics of Fluids*. 2016. Vol. 28, no. 10. P. 107105.
101. *del Rio B. G., González L. E.* Orbital-free ab initio molecular dynamics study of the static structure and dynamic properties of the free liquid surface of Sn // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151. P. 03003.
102. Structural evolution in liquid calcium under pressure / Salman Ali Khan, X.D. Wang, Q.P. Cao et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 472. P. 25–30.
103. First-principles molecular-dynamics simulation of expanded liquid rubidium: temperature dependence of electronic properties / Fuyuki Shimojo, Y. Zempo, Kozo Hoshino, Mitsuo Watabe // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 205-207. P. 893–896.
104. Structural, dynamic, and electronic properties of liquid tin: An ab initio molecular dynamics study / L. Calderín, D. J. González, L. E. González, J. M. López // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 129, no. 19. P. 194506.
105. Atomistic simulations of pure tin based on a new modified embedded-atom method interatomic potential / Won-Seok Ko, Dong-Hyun Kim, Yong-Jai Kwon, Min Lee // *Metals*. 2018. Vol. 8, no. 11. P. 900.
106. Atomic dynamics in simple liquid metals and alloys / D.J. González, L.E. González, J.M. López, M.J. Stott // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 110–120.
107. Structural studies on fluid sulfur at high temperatures and high pressures: II. Molecular structure obtained by ab initio molecular dynamics simulations / Shuji Munejiri, Fuyuki Shimojo, Kozo Hoshino, Masanori Inui // *Journal of*

- Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 510. P. 15–19.
108. Ruelle D. A review of linear response theory for general differentiable dynamical systems // *Nonlinearity*. 2009. Vol. 22, no. 4. P. 855–870.
109. Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem // *Reports on Progress in Physics*. 1966. Vol. 29, no. 1. P. 255–284.
110. Zwanzig R., Mountain R. D. High-frequency elastic moduli of simple fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol. 43, no. 12. P. 4464–4471.
111. Iida T., Guthrie R. I. L. Physical properties of liquid metals. New York : Oxford University Press, 1988. 312 p.
112. Green M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena // *The Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20, no. 8. P. 1281–1295.
113. Green M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 1954. Vol. 22, no. 3. P. 398–413.
114. Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1957. Vol. 12, no. 6. P. 570–586.
115. Kubo R., Yokota M., Nakajima S. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. II. Response to thermal disturbance // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1957. Vol. 12, no. 11. P. 1203–1211.
116. Mori H. Statistical-mechanical theory of transport in fluids // *Physical Review*. 1958. Vol. 112, no. 6. P. 1829–1842.
117. Zwanzig R. Memory effects in irreversible thermodynamics // *Physical Review*. 1961. Vol. 124, no. 4. P. 983–992.
118. Mori H. Transport, collective motion, and brownian motion // *Progress of Theoretical Physics*. 1965. Vol. 33, no. 3. P. 423–455.
119. Yip S. Renormalized kinetic theory of dense fluids // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1979. Vol. 30, no. 1. P. 547–577.



120. Vicsek T., Zafeiris A. Collective motion // *Physics Reports*. 2012. Vol. 517, no. 3-4. P. 71–140.
121. Felderhof B., Oppenheim I. Correlation functions and hydrodynamic equations // *Physica*. 1965. Vol. 31, no. 10. P. 1441–1465.
122. Trimble R. H., Deutch J. M. Molecular derivation of the hydrodynamic equations for a binary fluid // *Journal of Statistical Physics*. 1971. Vol. 3, no. 2. P. 149–169.
123. Mountain R. D., Deutch J. M. Light scattering from binary solutions // *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol. 50, no. 3. P. 1103–1108.
124. Cohen C., Sutherland J. W. H., Deutch J. M. Hydrodynamic correlation functions for binary mixtures // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1971. Vol. 2, no. 4. P. 213–235.
125. Hove L. V. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles // *Physical Review*. 1954. Vol. 95, no. 1. P. 249–262.
126. J. P. Boon S. Y. *Molecular Hydrodynamics*. Dover Publications Inc., 2013. 432 p. ISBN: 0486669491.
127. Bryk T. Non-hydrodynamic collective modes in liquid metals and alloys // *The European Physical Journal Special Topics*. 2011. Vol. 196, no. 1. P. 65–83.
128. T. M. Bryk I. M. M. Kinetic collective excitations in liquids: heat waves // *Problems of atomic science and technology*. 2007. no. 3. P. 305–308.
129. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead: Generalized propagating excitations // *Physical Review E*. 2001. Vol. 63, no. 5. P. 051202.
130. Verkerk P. Dynamics in liquids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13, no. 34. P. 7775–7799.
131. Fåk B., Dorner B. Phonon line shapes and excitation energies // *Physica B: Condensed Matter*. 1997. Vol. 234-236. P. 1107–1108.
132. Dorner B. Excitations // Introduction to neutron scattering. Lecture notes of the introductory course / Ed. by Albert Furrer ; European conference on

- neutron scattering (ECNS '96). Interlaken, Switzerland, 1996. P. 69–86.
133. Temperature dependence of  $S(q, \omega)$  in liquid  $He_4$  under pressure / E. F. Talbot, H. R. Glyde, W. G. Stirling, E. C. Svensson // *Physical Review B*. 1988. Vol. 38, no. 16. P. 11229–11244.
134. *Crevecoeur R. M., Smorenburg H. E., de Schepper I. M.* Dynamics in He at 4 and 8 K from inelastic neutron scattering // *Journal of Low Temperature Physics*. 1996. Vol. 105, no. 1-2. P. 149–183.
135. Damping of sound waves in the terahertz range and strength of the boson peak / Livia E. Bove, C. Petrillo, A. Fontana, A. P. Sokolov // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 128, no. 18. P. 184502.
136. *Wax J.-F., Bryk T.* Analyzing the dynamic structure of liquid metals and alloys // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151. P. 02005.
137. *Bryk T., Wax J.-F.* A search for manifestation of two types of collective excitations in dynamic structure of a liquid metal: Ab initio study of collective excitations in liquid Na // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 144, no. 19. P. 194501.
138. *Alley W. E., Alder B. J.* Generalized transport coefficients for hard spheres // *Physical Review A*. 1983. Vol. 27, no. 6. P. 3158–3173.
139. Hydrodynamic time correlation functions for a Lennard-Jones fluid / I. M. de Schepper, E. G. D. Cohen, C. Bruin et al. // *Physical Review A*. 1988. Vol. 38, no. 1. P. 271–287.
140. *Mryglod I., Omelyan I., Tokarchuk M.* Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Physics*. 1995. Vol. 84, no. 2. P. 235–259.
141. *Mryglod I. M.* Generalized statistical hydrodynamics of fluids: approach of generalized collective modes // *Condensed Matter Physics*. 1998. Vol. 1, no. 4. P. 753.
142. *Mryglod I., Omelyan I.* Generalized collective modes for a Lennard-Jones fluid in higher-mode approximations // *Physics Letters A*. 1995. Vol. 205, no. 5-6. P. 401–406.

143. *Bryk T., Mryglod I.* Collective dynamics in liquid lead. II. Mode contributions to time correlation functions // *Physical Review E*. 2001. Vol. 64, no. 3. P. 032202.
144. Collective excitations in supercritical fluids: Analytical and molecular dynamics study of “positive” and “negative” dispersion / Taras Bryk, Ihor Mryglod, Tullio Scopigno et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133, no. 2. P. 024502.
145. Transverse excitations in liquid Sn / S Hosokawa, S Munejiri, M Inui et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25, no. 11. P. 112101.
146. *Munejiri S., Shimojo F., Hoshino K.* Static and dynamic structures of liquid tin at high pressure from ab initio molecular dynamics // *Physical Review B*. 2012. Vol. 86, no. 10. P. 104202.
147. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
148. *Michael P. Allen D. J. T.* Computer Simulation of Liquids. Oxford University Press, 2017. 640 p. ISBN: 0198803206.
149. *Daan F., Smit B.* **Understanding Molecular Simulation**. Elsevier, 2002. 664 p.
150. *Waseda Y.* The Structure of Non-crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids. New York : McGraw-Hill, 1980. 326 p.
151. *Waseda Y., Suzuki K.* Structure factor and atomic distribution in liquid metals by x-ray diffraction // *Physica Status Solidi (b)*. 1972. Vol. 49, no. 1. P. 339–347.
152. *Bafle U., Guarini E., Barocchi F.* Collective acoustic modes as renormalized damped oscillators: Unified description of neutron and x-ray scattering data from classical fluids // *Physical Review E*. 2006. Vol. 73, no. 6. P. 061203.
153. *Wax J.-F., Bryk T.* An effective fitting scheme for the dynamic structure of pure liquids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25, no. 32. P. 325104.
154. *Wax J.-F., Bryk T.* **Efficient analytic expressions for dynamic structure of liq-**

- uids // XV Liquid and Amorphous Metals International Conference. Vol. 1673. AIP Publishing LLC, 2015. P. 020010.
155. Scopigno T., Ruocco G., Sette F. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view // *Reviews of Modern Physics*. 2005. Vol. 77, no. 3. P. 881–933.
  156. Joseph D. D., Preziosi L. Heat waves // *Reviews of Modern Physics*. 1989. Vol. 61, no. 1. P. 41–73.
  157. Tsuchiya Y., Kakinuma F. Velocity of sound in liquid Tl-Te alloys // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1992. Vol. 4, no. 9. P. 2117–2125.
  158. Bryk T., Seitsonen A. Ab initio molecular dynamics study of collective excitations in liquid  $H_2O$  and  $D_2O$ : Effect of dispersion corrections // *Condensed Matter Physics*. 2016. Vol. 19, no. 2. P. 23604.
  159. Rousseau B., Ashcroft N. W. Interstitial electronic localization // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 101, no. 4. P. 046407.
  160. Matsuoka T., Shimizu K. Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium // *Nature*. 2009. Vol. 458, no. 7235. P. 186–189.
  161. Transparent dense sodium / Yanming Ma, Mikhail Erements, Artem R. Oganov et al. // *Nature*. 2009. Vol. 458, no. 7235. P. 182–185.
  162. Tambllyn I., Raty J.-Y., Bonev S. A. Tetrahedral clustering in molten lithium under pressure // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 101, no. 7. P. 075703.
  163. Charge-density correlations in pressurized liquid lithium calculated using ab initio molecular dynamics / Taras Bryk, Ivan Klevets, Giancarlo Ruocco et al. // *Physical Review B*. 2014. Vol. 90, no. 1. P. 014202.
  164. Raty J.-Y., Schwegler E., Bonev S. A. Electronic and structural transitions in dense liquid sodium // *Nature*. 2007. Vol. 449, no. 7161. P. 448–451.
  165. Dynamical crossover at the liquid-liquid transformation of a compressed molten alkali metal / Taras Bryk, Simone De Panfilis, Federico A. Gorelli et al. // *Physical Review Letters*. 2013. Vol. 111, no. 7. P. 077801.

166. Melting of lead under high pressure studied using second-scale time-resolved x-ray diffraction / Agnès Dewaele, Mohamed Mezouar, Nicolas Guignot, Paul Loubeyre // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76, no. 14. P. 144106.
167. High-pressure melting of lead / F. Cricchio, A. B. Belonoshko, L. Burakovsky et al. // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73, no. 14. P. 140103.
168. Electron-ion correlation in liquid metals from first principles: Liquid Mg and liquid Bi / G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, W. van der Lugt // *Physical Review Letters*. 1995. Vol. 75, no. 24. P. 4480–4483.
169. *Honeycutt J. D., Andersen H. C.* Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters // *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91, no. 19. P. 4950–4963.
170. *Jakse N., Bacq O. L., Pasturel A.* Prediction of the local structure of liquid and supercooled tantalum // *Physical Review B*. 2004. Vol. 70, no. 17. P. 174203.
171. *Stillinger F. H., Weber T. A.* Hidden structure in liquids // *Physical Review A*. 1982. Vol. 25, no. 2. P. 978–989.
172. *Einstein A.* Zur Elektrodynamik bewegter Körper // *Annalen der Physik*. 1905. Vol. 322, no. 10. P. 891–921.
173. Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid / Rongxin Huang, Isaac Chavez, Katja M. Taute et al. // *Nature Physics*. 2011. Vol. 7, no. 7. P. 576–580.
174. First principles determination of some static and dynamic properties of the liquid 3d transition metals near melting / del Rio, Pascual, Rodriguez et al. // *Condensed Matter Physics*. 2020. Vol. 23, no. 2. P. 23606.
175. Structure and dynamics of the liquid 3d transition metals near melting. An ab initio study / Beatriz G del Rio, Carlos Pascual, Luis E González, David J González // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Vol. 32, no. 21. P. 214005.
176. *Roessler U.* **Solid State Theory**. Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2009. 336 p.

177. First principles determination of static, dynamic and electronic properties of liquid Ti near melting / B.G. del Rio, O. Rodriguez, L.E. González, D.J. González // *Computational Materials Science*. 2017. Vol. 139. P. 243–251.
178. Ab initio molecular dynamics study of the static, dynamic, and electronic properties of liquid Bi near melting using real-space pseudopotentials / J. Souto, M. M. G. Alemany, L. J. Gallego et al. // *Physical Review B*. 2010. Vol. 81, no. 13. P. 134201.
179. Orbital free ab initio molecular dynamics study of liquid Al near melting / D. J. González, L. E. González, J. M. López, Malcolm J. Stott // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. Vol. 115, no. 6. P. 2373–2376.
180. First-order liquid-liquid phase transition in cerium / A. Cadien, Q. Y. Hu, Y. Meng et al. // *Physical Review Letters*. 2013. Vol. 110, no. 12. P. 125503.
181. X-ray diffraction study of liquid Cs up to 9.8 GPa / S. Falconi, L. F. Lundegaard, C. Hejny, M. I. McMahon // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94, no. 12. P. 125507.
182. Waseda Y., Suzuki K. Structure of molten silicon and germanium by x-ray diffraction // *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter and Quanta*. 1975. Vol. 20, no. 4. P. 339–343.
183. Štich I., Car R., Parrinello M. Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon: An ab initio molecular-dynamics study // *Physical Review B*. 1991. Vol. 44, no. 9. P. 4262–4274.
184. Funamori N., Tsuji K. Structural transformation of liquid tellurium at high pressures and temperatures // *Physical Review B*. 2001. Vol. 65, no. 1. P. 014105.
185. Funamori N., Tsuji K. Pressure-induced structural change of liquid silicon // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 88, no. 25. P. 255508.
186. Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Ma-*



- terials Science*. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 15–50.
187. *G. Kresse J. F.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, no. 16. P. 11169–11186.
188. Melting curve of silicon to 15 GPa determined by two-dimensional angle-dispersive diffraction using a Kawai-type apparatus with x-ray transparent sintered diamond anvils / Atsushi Kubo, Yanbin Wang, Claire E. Runge et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008. Vol. 69, no. 9. P. 2255–2260.
189. *Hull R.* Properties of Crystalline Silicon. Institution of Engineering and Technology, 1991. 636 p.
190. *del Rio B. G., González L. E., González D. J.* Properties of bulk liquid pd and pt and their free liquid surface studied with first principles techniques // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 28, no. 4. P. 045002.
191. *Marqués M., González L. E., González D. J.* Pressure-induced changes in structural and dynamic properties of liquid Fe close to the melting line. An ab initio study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. Vol. 28, no. 7. P. 075101.
192. *Gaskell T., Miller S.* Longitudinal modes, transverse modes and velocity correlations in liquids. I // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1978. Vol. 11, no. 18. P. 3749–3761.
193. *Lin S.-T., Blanco M., Goddard W. A.* The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, no. 22. P. 11792–11805.
194. *Zubarev D. N.* Nonequilibrium statistical operator as a generalization of Gibbs distribution for nonequilibrium case // *Condensed Matter Physics*. 1994. no. 4. P. 7.

## ДОДАТОК А

# РОЗВ'ЯЗОК СИСТЕМИ ГІДРОДИНАМІЧНИХ РІВНЯНЬ

Розглянемо рівняння неперервності (рівняння Нав'є-Стокса) для п'яти величин (густина частинок, густина енергії та x, y, z компоненти густини імпульсу  $\mathbf{p}$ ):

$$\begin{aligned} m \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} e(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{T}_{stress}(\mathbf{r}, t) &= 0, \end{aligned}$$

де  $\mathbf{J}^e$  — потік густини енергії,  $\mathbf{T}_{stress}$  — тензор напружень. Після деяких математичних перетворень (представлених, наприклад, у [18]) можна прийти до

$$-is\tilde{n}_{\mathbf{k}}(s) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}_{\mathbf{k}}(s) = n_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.1})$$

$$(-is + a\mathbf{k}^2)\tilde{T}_{\mathbf{k}}(s) + \frac{T\beta_V}{n^2 c_V} i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{j}}_{\mathbf{k}}(s) = T_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{1}{nm\chi_T} ik\tilde{n}_{\mathbf{k}}(s) + \frac{\beta_V}{m} ik\tilde{T}_{\mathbf{k}}(s) + (is + b\mathbf{k}^2)\tilde{\mathbf{j}}_{\mathbf{k}}(s) = \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(s) \quad (\text{A.3})$$

$$(-is + \nu_{\mathbf{k}}^2)\tilde{\mathbf{j}}_{\mathbf{k}}^x(s) = \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^x(s) \quad (\text{A.4})$$

$$(-is + \nu k^2)\tilde{\mathbf{j}}_{\mathbf{k}}^y(s) = \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^y(s) \quad (\text{A.5})$$

Тут  $a$  — приведений коефіцієнт теплопровідності,  $b$  — кінематична повздовжня в'язкість,  $T$  — температура,  $\mathbf{j}$  — локальний потік частинок,  $\mathbf{k}$  — змінна оберненого простору,  $s$  — змінна оберненого часу, нижній індекс  $k$  відповідає просторовому



фур'є-перетворенню відповідної змінної, а  $\tilde{\phantom{x}}$  над змінною означає її лаплас-образ,  $\chi_T$  — ізотермічна стисливість,  $\beta_V$  — коефіцієнт теплового стиску,  $c_V$  — теплоємність при сталому об'ємі,  $n$  — густина системи,  $m$  — маса атома,  $T$  — температура в системі,  $\nu$  — кінематична зсувна в'язкість та  $n_{\mathbf{k}}$ ,  $T_{\mathbf{k}}$ ,  $j_{\mathbf{k}}$  — просторові фур'є-компоненти при  $t = 0$ . Напрямок  $z$  обирають вздовж напрямку  $k$  так щоб  $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^z$  відповідав повздовжньому потоку частинок, а  $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^x$  та  $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^y$  поперечним.

Рівняння (A.1)–(A.5) зручно представляти у матричному вигляді:

$$\begin{pmatrix} -is & 0 & ik & 0 & 0 \\ 0 & -is + ak^2 & \frac{T\beta_V}{n^2 c_V} ik & 0 & 0 \\ \frac{1}{nm\chi_T} ik & \frac{\beta_V}{m} ik & is + bk^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -is + \nu k^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -is + \nu k^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{n}_k(s) \\ \tilde{T}_k(s) \\ \tilde{j}_k^z(s) \\ \tilde{j}_k^x(s) \\ \tilde{j}_k^y(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_k \\ T_k \\ j_k^z \\ j_k^x \\ j_k^y \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Першу матрицю зліва називають гідродинамічною матрицею. З її структури видно, що флуктуації поперечного потоку ортогональні до флуктуацій повздовжнього потоку, густини частинок та температури, а тому, визначник цієї матриці можна представити як добуток двох визначників, що відповідатимуть повздовжній та поперечній модам в системі:

$$D(k,s) = D_l(k,s) \cdot D_t(k,s)$$

Значення  $s$  отримані з розв'язку  $D(k,s) = 0$  відповідатимуть частотам мод у системі. Дійсна частина  $Re(s)$  рівна частоті поширення моди, а уявна  $Im(s)$  — коефіцієнту загасання цієї моди.

Спершу розглянемо розв'язок для поперечних флуктуацій — обидва корені рівняння  $D_t(k,s) = 0$  рівні:

$$is_{1,2} = \nu k^2$$

$Im(is_{1,2}) = 0$ , а, отже, у гідродинамічній області ( $k \rightarrow 0$ ) поперечні хвилі в системі не поширюються. Натомість, поперечні флуктуації експоненційно затухають з показником експоненти  $\nu k^2$ .

Для розв'язку рівняння  $D_l(k, s) = 0$ , яке стосується повздовжніх флуктуацій у системі необхідно означити адіабатичну швидкість звуку  $c_s$ :

$$c_s^2 = \frac{\gamma}{nm\chi_T}$$

де  $\gamma = c_P/c_V$  — співвідношення питомих теплоємностей, а питома теплоємність при сталому тиску:

$$c_P = c_v + \frac{T\chi_T\beta_V^2}{n}$$

Використавши такі позначення, отримуємо наступні три корені:

$$is_3 = D_T k^2$$

та

$$is_{4,5} = \Gamma k^2 \pm ic_s k, \quad (\text{A.7})$$

де

$$D_T = \frac{a}{\gamma}$$

являє собою коефіцієнт термодифузії, а

$$\Gamma = \frac{a(\gamma - 1)}{2\gamma} + \frac{b}{2}$$

є коефіцієнтом затухання звуку. Таким чином уявна частина розв'язку (A.7) вказує на те, що у гідродинамічній області у системі існують повздовжні звукові хвилі з лінійним законом дисперсії  $\omega = c_s k$  та коефіцієнтом затухання  $\Gamma$ , а також теплова релаксація повздовжніх флуктуацій з показником експоненти  $D_T$ .

## ДОДАТОК Б

# СХЕМА МЕТОДУ УЗАГАЛЬНЕНИХ КОЛЕКТИВНИХ МОД

Для початку обирають базисний набір динамічних змінних  $A$  для опису часових кореляційних функцій. Цей набір може містити гідродинамічні збережувані змінні:

$$A^{hyd} = \{n, J, e\},$$

а також негідродинамічні змінні, що описують швидкі процеси:

$$A^{nonh} = \{\dot{J}, \dot{e}, \ddot{J}, \ddot{e}, \dots\},$$

де крапка над змінною означає часову похідну. Вибір базисного набору змінних визначається необхідним рівнем опису досліджуваного динамічного процесу. Для базису  $N$  змінних можна утворити  $N \times N$  матрицю часових кореляційних функцій  $F(k, t)$ . Тоді, для кожного з елементів матриці  $F_{ij}(k, t)$  та для матриці вцілому  $F(k, t)$  можна записати узагальнене рівняння Ланжевена:

$$\frac{\partial}{\partial t} F(k, t) - i\Omega(k)F(k, t) + \int_0^{\infty} M(k, \tau)F(k, t - \tau)d\tau = 0, \quad (\text{Б.1})$$

де  $i\Omega(k)$  називають матрицею частот, а  $M(k, \tau)$  — матриця функцій пам'яті.  $i\Omega(k)$  має наступний вигляд:

$$i\Omega(k) = \left. \frac{\partial F(k, t)}{\partial t} \right|_{t=0} F^{-1}(k, t=0)$$

тоді як згідно з [140] матрицю  $M(k, \tau)$  можна записати двома способами: в рамках формалізму проєкційного оператора Морі [118] або ж в рамках нерівноважного

статистичного оператора Зубарева (метод НСО) [194]. Лаплас-перетворення рівняння (Б.1) приведе до наступного його вигляду:

$$\left[ zI - i\Omega(k) + \tilde{M}(k,z) \right] \cdot \tilde{F}(k,z) = F(k,0)$$

Тут  $z$  — комплексна частота, а знак  $\sim$  над функцією означає її лаплас-образ. Застосувавши Марківське наближення для матриці функцій пам'яті ( $\tilde{M}(k,z) \approx \tilde{M}(k,0)$ ) можна записати:

$$[zI + T(k)] \cdot \tilde{F}(k,z) = F(k,0) \quad (\text{Б.2})$$

$T(k)$  називають гідродинамічною матрицею і виражають як:

$$T(k) = -i\Omega(k) + \tilde{M}(k,0) \equiv F(k,0) \cdot \left[ \tilde{F}(k,0) \right]^{-1} \quad (\text{Б.3})$$

Знаючи вигляд  $T(k)$ , рівняння (Б.2) можна розв'язати через задачу на власні значення гідродинамічної матриці:

$$\sum_{j=1}^N T_{ij}(k) X_{j,\alpha} = z_\alpha(k) X_{i,\alpha},$$

де  $\alpha = 1, \dots, N$ ,  $i = 1, \dots, N$ ,  $N$  — кількість змінних у базисі,  $z_\alpha$  — власні значення матриці  $T(k)$ ,  $X_{i,\alpha}$  — власні вектори матриці  $T(k)$ . Тоді, лаплас-образ кореляційних функцій буде

$$\tilde{F}_{ij}(k,z) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{G_{ij}^\alpha}{z + z_\alpha(k)}$$

або ж у часовій формі

$$F_{ij}(k,t) = \sum_{\alpha=1}^N G_{ij}^\alpha(k) e^{-z_\alpha(k)t}$$

Коефіцієнти  $G_{ij}^\alpha(k)$  знаходять як:

$$G_{ij}^\alpha(k) = \sum_{l=1}^N X_{i,\alpha} X_{\alpha,l}^{-1} F_{lj}(k,0)$$

Власні значення  $z_\alpha(k)$  описують спектр колективних мод в системі при даному значенні хвильового вектора  $k$ , а, отже, і дисперсію колективних мод у системі.

Причому кількість мод та їх природа залежатиме від вибору базисного набору  $N$  змінних. Зважаючи на те, що  $z_\alpha(k)$  комплексне число

$$z_\alpha(k) = \sigma_\alpha(k) \pm i\omega_\alpha(k) \quad (\text{Б.4})$$

то можемо мати два типи власних значень:

- $\omega_\alpha(k) = 0$ , що описує релаксаційну моду у системі;
- пара комплексно-спряжених  $z_\alpha(k)$  з  $\omega_\alpha(k) \neq 0$ , що описує поширення колективного збудження в системі.

Тоді, подібно до (1.14) вираз для часових кореляційних функцій в рамках GCM підходу буде:

$$\begin{aligned} \frac{F_{ij}(k,t)}{F_{ij}(k,t=0)} &= \sum_{l=1}^{N_{rel}} A_{ij}^l(k) e^{-\sigma_l(k)t} + \\ &+ \sum_{m=1}^{N_{prop}} [B_{ij}^m(k) \cos(\omega_m(k)t) + C_{ij}^m(k) \sin(\omega_m(k)t)] e^{-\sigma_m(k)t} \end{aligned} \quad (\text{Б.5})$$

або ж у формі закону розсіювання:

$$\begin{aligned} \frac{S_{ij}(k,\omega)}{S_{ij}(k)} &= \sum_{l=1}^{N_{rel}} \frac{A_{ij}^l(k) \sigma_l(k)}{\omega^2 + \sigma_l^2(k)} + \\ &+ \sum_{m=1}^{N_{prop}} \frac{B_{ij}^m(k) \sigma_m(k) + C_{ij}^m(k) (\omega \pm \omega_m(k))}{(\omega \pm \omega_m(k))^2 + \sigma_m^2(k)}, \end{aligned}$$

де  $N_{rel}$  та  $N_{prop}$  — кількість релаксаційних та пропаторних колективних мод в рамках  $N$ -змінного GCM підходу, відповідно.

## ДОДАТОК В

# СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Bryk T., Demchuk T.* Ab initio molecular dynamics study of collective dynamics in liquid Tl: Thermo-viscoelastic analysis // *EPJ Web of Conferences*. 2017. Vol. 151, P. 02001:1–9. DOI: [10.1051/epjconf/201715102001](https://doi.org/10.1051/epjconf/201715102001) (Scopus Q4)
2. *Bryk T., Demchuk T., Jakse N., Wax J.-F.* A Search for Two Types of Transverse Excitations in Liquid Polyvalent Metals at Ambient Pressure: An Ab Initio Molecular Dynamics Study of Collective Excitations in Liquid Al, Tl, and Ni // *Frontiers in Physics*. 2018. Vol. 6. P. 6:1–8. DOI: [10.3389/fphy.2018.00006](https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00006) (Scopus Q2, WoS Q2)
3. *Bryk T., Demchuk T., Jakse N.* Atomistic structure and collective dynamics in liquid Pb along the melting line up to 70 GPa: A first-principles molecular dynamics study // *Physical Review B*. 2019. Vol. 99, P. 014201:1–9. DOI: [10.1103/PhysRevB.99.014201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.014201) (Scopus Q1, WoS Q1)
4. *Bryk T., Demchuk T., Wax J.-F., Jakse N.* Pressure-induced effects in the spectra of collective excitations in pure liquid metals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Vol. 32, P. 184002:1–8. DOI: [10.1088/1361-648X/ab6a31](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6a31) (Scopus Q2, WoS Q2)
5. *Demchuk T., Bryk T., A. P. Seitsonen* Structural and dynamic features of liquid Si under high pressure above the melting line minimum // *arXiv preprint arXiv:2009.00834*. 2020.
6. *Демчук Т., Брик Т.* Структурні та динамічні властивості рідкого кремнію при високих тисках з ab initio комп'ютерного моделювання // XVII Всеукра-

- їнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 8–9 червня, 2017. Тези доповідей. Львів, 2017. С. 30.
7. *Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A.P.* Structure and dynamics of molten Silicon at high pressures : Ab initio molecular dynamics study // Joint conference on advanced materials and technologies: FNMA'17 and PDS'17, September 25-29, 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine., Book of abstracts. Lviv, 2017. P. 53.
  8. *Demchuk T., Bryk T., Seitsonen A.P.* Structural and dynamical properties of liquid silicon at high pressures via ab initio molecular dynamics // Ulam Computer Simulations Workshop. Challenges & Opportunities in Molecular Simulations. June 21-24, 2017, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2017. P. 29.
  9. *Демчук Т., Брик Т.* Атомарна структура та колективна динаміка рідкого Рb вздовж лінії плавлення // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. Львів, 2018. С. 34.
  10. *Демчук Т., Брик Т.* Зсувні напруження та колективні збудження у рідкому In: ab initio комп'ютерні симуляції // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 24.
  11. *Demchuk T., Bryk T.* Shear stress correlations and collective excitations in liquid In via ab initio computer simulations // 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends & Applications, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2019. P. 97.
  12. *Demchuk T., Bryk T.* Features of collective dynamics in liquid In along the melting line up to 10GPa // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, August 26-30, 2019, Lyon, France., July 3–6, 2019, Book of abstracts. Lyon, 2019. P. 120.

13. *Bryk T., Jakse N., Demchuk T.* Pressure-induced effects in the dispersion of collective excitations in polyvalent liquid metals // 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, August 26-30, 2019, Lyon, France., July 3–6, 2019, Book of abstracts. Lyon, 2019. P. 138.



## ДОДАТОК Г

# АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Ключові результати досліджень були представлені на таких конференціях: Ulam Computer Simulations Workshop, Challenges & Opportunities in Molecular Simulations (Львів, 2017) , Joint conference on advanced materials and technologies: FNMA'17 and PDS'17 (Львів, 2017), 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends & Applications (Львів, 2019 р.), 17-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (Ліон, Франція, 2019), XVII, XVIII та XIX Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2017, 2018 та 2019 рр.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.