

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

БРИК Тарас Михайлович

УДК 536.75; 538.9

**МІКРОСКОПІЧНА ТЕОРІЯ КІНЕТИЧНИХ КОЛЕКТИВНИХ
ЗБУДЖЕНЬ ТА ЇХ ПРОЯВІВ У ДИНАМІЦІ ПРОСТИХ ТА
БІНАРНИХ РІДИН**

01.04.02 - теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

ЛЬВІВ - 2005

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

Науковий консультант:

Доктор фіз.-мат. наук *Мриглюд Ігор Миронович*,
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
завідувач відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу,
заступник директора з наукової роботи.

Офіційні опоненти:

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Бакай Олександр Степанович*,
Інститут теоретичної фізики ім. О.І. Ахієзера Національного наукового
центру “Харківський фізико-технічний інститут”,
завідувач відділу теорії конденсованих середовищ та ядерної матерії;

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Вакарчук Іван Олександрович*,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
завідувач кафедри теоретичної фізики, ректор університету;

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Соколовський Олександр Йосипович*,
Дніпропетровський національний університет;

Провідна установа:

Інститут теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, відділ
обчислюваних методів теоретичної фізики, м. Київ

Захист відбудеться “___” _____ 2005 р. о _____ годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д **35.156.01** при Інституті фізики конденсованих
систем Національної академії наук України за адресою:
79011, м.Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики кон-
денсованих систем НАН України за адресою: 79026, м. Львів, вул. Козельницька,
4.

Автореферат розіслано “___” _____ 2005 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Колективна динаміка рідин та середовищ із топологічним безладом є однією з актуальних проблем сучасної статистичної фізики, що допускає аналітичні розв'язки лише в деяких граничних випадках. В границі малих хвильових чисел k та малих частот ω , коли опис динаміки системи обмежується лише найповільнішими процесами на великих просторових масштабах, задача зводиться до розв'язування системи гідродинамічних рівнянь для змінних, що описують флуктуації зберезувальних величин. Для випадку простих рідин така гідродинамічна задача розглядалась ще в 30-х роках Ландау та Плачеком [Landau L.D., Placzek G. // Physik. Z. Sowjetunion. 1934, **5** 172], однак коректні аналітичні вирази для динамічного структурного фактора, а також ряду гідродинамічних часових кореляційних функцій, що задовільняли трьом першим правилам сум, були отримані лише в 70-х роках [Cohen C., Sutherland J.W.H., Deutch J.M. // Phys. Chem. Liq. 1971, **2** 213]. Відповідно, є відомим аналітичний вираз для динамічного структурного фактора однокомпонентної рідини у гідродинамічному підході, згідно з яким, $S(k, \omega)$ представляє собою суму трьох внесків: центрального релеївського піку, що походить від релаксаційного процесу термодифузії, та двох бокових брілюенівських піків, центрованих на частотах $\pm\omega_B(k)$, які відображають поширення в протилежних напрямках звукових хвиль з хвильовим числом k та частотою ω_B . І хоча гідродинамічний підхід розглядає рідину як суцільне середовище без деталізації атомної структури, підхід Ландау-Плачека та його узагальнена емпірична версія, відома як модель гармонічного осцилятора із загасанням (ДНО), активно використовуються і нині для аналізу результатів експериментів із розсіювання світла, теплових нейтронів чи рентгенівських променів у рідинах [Verkerek P. // J.Phys.:Cond.Matt. 2001, **13** 7775]. При цьому фактично постулюються уявлення про те, що і поза гідродинамічною областю особливості колективної динаміки рідин можуть бути описані лише з врахуванням теплового релаксаційного процесу та звукових збуджень. При цьому певним чином моделюється, як це має місце у моделі ДНО, залежність коефіцієнта загасання звукових збуджень та релаксаційної моди від хвильового числа без детальних досліджень природи релаксаційних процесів та механізмів загасання звукових збуджень поза гідродинамічною областю.

Активний розвиток методів комп'ютерного моделювання динаміки рідин визначив новий напрямок у теоретичному дослідженні колективних процесів у рідинах: розрахунок часових кореляційних функцій в широкій області хвильових чисел та їх аналіз за допомогою узагальненої гідродинамічної теорії. Теоретичні підходи в рамках узагальненої гідродинаміки направлені на знаходження розв'язків узагальненого рівняння Ланжевена для часових кореляційних функцій [Boon J.-P., Yip S. Molecular hydrodynamics. New York: McGraw-Hill, 1980] та їх порівняння з результатами, отриманими в комп'ютерних екс-

периментах методом молекулярної динаміки (МД). Стандартний підхід до побудови теоретичних розв'язків полягає в ітераційному розвиненні Лаплас-компонент часової кореляційної функції через функції пам'яті у неперервний ланцюговий дріб. Обривання ланцюгового дробу на n -ій ітерації еквівалентно врахуванню перших $2n + 1$ правил сум для короткочасової поведінки шуканої часової кореляційної функції. Одним із недоліків такого підходу є наявність вільного параметру теорії - часу релаксації найвищої функції пам'яті, який в різних теоретичних підходах або апроксимується певною функцією, залежною від хвильового числа, або ж розглядається як підгоночний параметр при порівнянні з експериментальними даними чи результатами МД моделювання. Розвинення в простий ланцюговий дріб не враховує явно взаємодії з іншими повільними процесами різної природи, роль яких може бути суттєвою, як, наприклад, це є у бінарних рідинах. Для врахування цієї обставини в традиційному підході функції пам'яті часто використовують формальний підхід, коли вираз для найвищої функції пам'яті розглядається як сума кількох внесків, кожен з яких характеризується деяким своїм часом релаксації [Scorigno T., Balucani U., Ruocco G., Sette F. // J. Phys.: Condens. Matt. 2000, **12** 8009]. Представляючи різні внески у найвищу функцію пам'яті як деякий повільний та швидкий процеси релаксації та враховуючи внесок від теплових процесів, за рахунок великої кількості підгоночних параметрів вдається добитись узгодження теоретичних та експериментальних результатів. Однак, через відсутність розуміння природи швидкого та повільного процесів релаксації у таких підходах можна робити лише загальні припущення про їх походження.

Одним із найперспективніших теоретичних підходів у рамках узагальненої гідродинаміки є метод узагальнених колективних мод (УКМ) [Mryglod I.M., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. // Mol.Phys. 1995, **84** 235; Mryglod I.M. // Condens. Matter Phys. 1998, **1** 753], який дозволяє розв'язати узагальнене рівняння Ланжевена в матричній формі та представити одночасно всі досліджувані часові кореляційні функції в широкій області хвильових чисел як суму внесків від N_v власних колективних мод, що існують у рідині. Серед N_v колективних мод N_{hyd} в довгохвильовій області відповідають гідродинамічним збудженням, тоді як інші $N_v - N_{hyd}$ власні моди описують негідродинамічні (кінетичні) пропаторні та релаксаційні процеси в рідині. На відміну від традиційного методу функцій пам'яті [Balucani U., Zoppi M. Dynamics of the liquid state. Oxford: Clarendon Press, 1994] підхід УКМ не містить вільних параметрів теорії, і забезпечує при цьому виконання додаткових правил сум для гідродинамічних кореляційних функцій. Можливість строгого представлення часових кореляційних функцій у підході УКМ у вигляді суми внесків від гідродинамічних та кінетичних колективних мод є надзвичайно важливою обставиною, зокрема, для експериментаторів, оскільки при цьому можна отримати відповідь на питання, у якій області хвильових чисел та частот можна спостерігати кінетич-

ні колективні збудження у функціях відгуку. З іншого боку, оскільки теорія колективних процесів негідродинамічної природи у рідинах є цілком новою ділянкою статистичної фізики, то існує потреба в побудові спрощених динамічних моделей та знаходженні аналітичних розв'язків для них з метою класифікації кінетичних колективних збуджень, встановлення їх природи, вивчення особливостей дисперсійних залежностей і механізмів загасання та визначення проявів цих мод у динамічних структурних факторах та відповідних спектральних функціях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі теорії металів та сплавів Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а вибраний напрямок досліджень пов'язаний із науковою тематикою Інституту. Дослідження проводилися у рамках таких бюджетних відомчих тем НАН України: "Розробка мікроскопічної теорії термодинамічних та електронних властивостей неупорядкованих сплавів" (номер державної реєстрації 0191U0002363), "Квантово-статистичні дослідження динамічних та термодинамічних властивостей неупорядкованих багатокомпонентних металічних систем" (0196U0000176), "Узагальнена статистична теорія узгодженого опису швидких та повільних нерівноважних процесів у рідинах та плазмі" (0199U000669) та "Немарківські кінетичні та гідродинамічні процеси у конденсованих системах" (0102U000216).

Мета дисертаційної роботи полягала у побудові порівняно простих динамічних моделей для опису негідродинамічних колективних процесів в одното двокомпонентних рідинах та знаходженні у рамках формалізму узагальненої гідродинаміки аналітичних розв'язків для них у довгохвильовій області з метою встановлення природи кінетичних збуджень у рідинах, а також у чисельному аналізі результатів комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки шляхом їх порівняння із результатами аналітичного підходу УКМ у широкій області хвильових чисел для визначення прояву кінетичних колективних збуджень у часових кореляційних функціях та динамічних структурних факторах. Аналітичні розв'язки спрощених динамічних моделей повинні:

- описувати як гідродинамічні, так і кінетичні колективні процеси з правильною асимптотикою для гідродинамічних збуджень у довгохвильовій області, відомою з гідродинамічної теорії;
- вказувати на механізми загасання кінетичних мод;
- описувати вплив кінетичних процесів на особливості загасання узагальнених гідродинамічних мод;
- вказувати на довгохвильову асимптотику внесків кінетичних збуджень в часові кореляційні функції та відповідні спектральні функції.

Числовий аналіз часових кореляційних функцій, отриманих у молекулярній динаміці, що проводився за допомогою підходу узагальнених колективних мод у широкій області хвильових чисел мав за мету:

- поєднати результати, отримані аналітичними методами у довгохвильовій границі, з чисельними розв'язками поза гідродинамічною областю;
- визначити особливості поведінки кінетичних колективних збуджень в області проміжних та великих хвильових чисел;
- встановити основні внески в часові кореляційні функції та динамічні структурні фактори від різних колективних процесів у широкій області хвильових чисел;
- розв'язати проблему “швидкого звуку”, що відома в бінарних рідинах з високою різницею в масах компонент, шляхом порівняння традиційного підходу до чисельного визначення дисперсії пропаторних збуджень із теоретичними результатами методу УКМ.

Такі завдання роботи визначали і широкий вибір фізичних **об'єктів досліджень**, що включали системи, починаючи від простих ленард-джонсівських флюїдів, металічних розплавів, і далі – до складніших бінарних систем з кулонівською далекодією (розплави солей) та металічних розплавів з великою різницею у масах компонент. **Предметом досліджень** є вивчення природи колективних процесів у простих та бінарних рідинах та дослідження їх внесків у часові кореляційні функції і динамічні структурні фактори. Основними **методами досліджень** є підхід узагальнених колективних мод та метод молекулярної динаміки.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше запропоновано та аналітично розв'язано у довгохвильовій області ряд динамічних моделей узагальненої гідродинаміки рідкого стану, які адекватно описують негідродинамічні (кінетичні) колективні процеси в рідинах. Поза гідродинамічною областю поведінка кінетичних колективних процесів досліджується комбінацією методів комп'ютерного експерименту та теоретичного аналізу на основі підходу узагальнених колективних мод.

Принципово новими є отримані в дисертаційній роботі результати, які на основі концепції кінетичних колективних мод пояснюють роль структурної релаксації, теплових хвиль, оптичних колективних збуджень у динамічних структурних факторах і часових кореляційних функціях. Вперше показано, як відбувається кросовер від гідродинамічної поведінки центрального піку динамічного структурного фактора в однокомпонентних рідинах, що згідно з гідродинамічною теорією визначається процесом термодифузії, до кінетичного механізму формування центрального піку $S(k, \omega)$, що визначається в основному процесами структурної релаксації. Отримано аналітичний вираз для хвильових чисел, в області яких відбувається такий кросовер, з якого випливає, що гідродинамічна область звужується із збільшенням кінематичної в'язкості рідини D_L .

На основі аналітичного розв'язку, отриманого для п'ятизмінної динамічної простої рідини у довгохвильовій області, позитивну дисперсію повздовжних

звукових збуджень можна пояснити як наслідок взаємодії з кінетичним релаксаційним процесом, який поза гідродинамічною областю визначається структурною релаксацією в рідині.

Вперше побудовано послідовну мікроскопічну теорію довгохвильових оптичних колективних збуджень у бінарних рідинах та визначено основні механізми загасання таких високочастотних збуджень. Показано, що висока взаємна дифузія і тенденція до розшарування в рідких бінарних сумішах, коли атоми переважно оточені сусідами того ж сорту, є основними факторами загасання оптичних збуджень фононного типу. Отримано умову на існування довгохвильових високочастотних оптичних колективних збуджень як для випадку повздовжньої, так і поперечної динаміки.

Для випадку іонних розплавів з кулонівською далекодією між частинками вперше аналітично показано, що у довгохвильовій границі часові кореляційні функції “заряд-заряд” мають незникаючий при $k \rightarrow 0$ внесок від кінетичних пропагаторних збуджень оптичного типу. Цей ефект є наслідком особливостей далекосяжної кулонівської взаємодії і не спостерігається у бінарних рідких сумішах. Аналітичні результати, отримані для тризмінної динамічної моделі зарядових флуктуацій в іонних розплавах, мають фундаментальний характер, оскільки дозволяють пояснити негідродинамічну осциляційну поведінку часових кореляційних функцій “заряд-заряд”, що спостерігалася в комп’ютерному експерименті.

На основі тризмінної динамічної моделі для опису мас-концентраційних флуктуацій вперше досліджено залежність частоти та загасання високочастотної гілки оптичних збуджень у бінарних рідинах від співвідношення мас компонент. Показано, що основним фактором, відповідальним за загасання високочастотних кінетичних збуджень оптичного типу, є залежність взаємної дифузії від співвідношення мас окремих компонент.

Вперше дано пояснення дисперсії типу “швидкий звук” в металічному розплаві Li_4Pb з високою різницею у масах компонент. Показано, що чисельне визначення дисперсії високочастотних збуджень через положення брілюенівського піка парціального динамічного фактора легкої компоненти $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$ не є коректним, оскільки при зменшенні хвильового числа існує кросовер у внесках від різних гілок у форму $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$. Такий кросовер відбувається через кінетичну природу високочастотних колективних збуджень: при $k \rightarrow 0$ внесок від цих мод в $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$ зникає, а брілюенівський пік у цій границі визначається звичайними гідродинамічними звуковими збудженнями, тоді як поза гідродинамічною областю обидві пропагаторні моди проявляються у поведінці $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$. Врахування такого кросоверу дозволило вперше отримати несуперечливе пояснення дисперсії типу “швидкий звук” у такого типу рідинах.

У дисертаційній роботі запропоновано квазітвердотільне наближення для визначення дисперсії двох гілок колективних пропагаторних збуджень у бі-

нарних рідинах. Отримані аналітичні вирази добре описують частоти обох гілок коливань в усій області хвильових чисел. На цій основі вперше вдалося адекватно описати дисперсійні залежності $\omega_i(k)$ з коректним врахування обох типів крос-кореляцій у бінарних рідинах: сортових $A - B$ та колективних мас-концентраційних $t - x$. Квазітвердотільне наближення дає змогу визначати дисперсію низько- та високочастотних збуджень у всій області k , маючи як вхідні дані частотні моменти спектральних функцій $C_{\alpha\beta}(k, \omega)$ з $\alpha, \beta = J_A, J_B$ або $\alpha, \beta = J_t, J_x$. Запропонований підхід обґрунтовує нову системну методику визначення дисперсійних кривих $\omega_i(k)$ у бінарних рідинах, що важливо, зокрема, при обробці результатів МД, оскільки широко вживаний досі чисельний метод визначення $\omega_i(k)$ із максимумів $C_{\alpha\alpha}(k, \omega)$ був суто інтуїтивним і нехтував ефектами крос-кореляцій.

Практичне значення одержаних результатів.

Розв'язання поставлених у дисертації завдань вимагало поєднання як аналітичних підходів, зокрема у довгохвильовій області, так і чисельних методів дослідження колективної динаміки в широкій області хвильових чисел. Такий комбінований підхід дозволив розв'язати принципові проблеми аналізу результатів молекулярної динаміки для іонних рідин та бінарних сумішей з великою різницею у масах компонент. Результати роботи можуть знайти застосування при дослідженні особливостей часових кореляційних функцій багатокомпонентних густих флюїдів та заряджених систем. Вони також можуть стимулювати проведення нових експериментів із розсіяння нейтронів та рентгенівських променів з метою спостереження кінетичних колективних збуджень.

Деякі результати дисертації, зокрема вирази для часових кореляційних функцій та динамічних структурних факторів, поведінка амплітуд внесків від кінетичних колективних мод у спектральні функції, результати для загасання високочастотних збуджень тощо, мають самостійне значення і можуть бути використані при вивченні інших фундаментальних проблем теорії рідких металів, іонних рідин та бінарних сумішей. Запропонований у роботі комбінований аналіз колективної динаміки за допомогою аналітичних моделей та комп'ютерного моделювання може бути поширений на комп'ютерне моделювання рідин з перших принципів методом Кар-Паррінелло, з допомогою якого можна вивчати, зокрема, вплив електронної підсистеми на іонну динаміку.

Результати дисертації щодо оптичних збуджень фононного типу в рідинах мають фундаментальне значення. Відомі дотепер експериментальні дані, які стосуються динамічних структурних факторів, аналізувались без врахування колективних збуджень такого типу, що приводило до нефізичних результатів для дисперсії високочастотних збуджень, отриманих з експерименту. Квазітвердотільне наближення, запропоноване в дисертаційній роботі, дало змогу коректно описати дисперсію цих пропагаторних колективних мод.

Пояснення явища “швидкого звуку”, запропоноване в дисертаційній роботі

для іонних розплавів, газових сумішей та металічних розплавів з високою різницею у масах компонент, може бути використане при дослідженні подібного явища у молекулярних рідинах, зокрема у воді. Застосування розвинутої в дисертаційній роботі методики для аналізу часових кореляційних функцій і внесків від колективних мод у різні спектральні функції може бути надзвичайно перспективним при вивченні колективної динаміки молекулярних рідин.

Особистий внесок здобувача. У роботах, виконаних зі співавторами, внесок здобувача визначається таким чином. При дослідженні колективної динаміки простих рідин, бінарних сумішей, металічних та іонних розплавів здобувачем проведено всі комп'ютерні симуляції та зроблено теоретичний аналіз часових кореляційних функцій методом узагальнених колективних мод. Здобувачеві належить постановка задачі про розгляд динамічних моделей на неортогональних динамічних змінних та отримання аналітичних розв'язків з точністю до членів квадратичних по k у довгохвильовій області для: п'ятизмінної динамічної моделі простої рідини, тризмінної динамічної моделі мас-концентраційних флуктуацій, тризмінної динамічної моделі зарядових флуктуацій, двозмінної динамічної моделі теплових флуктуацій. Здобувачем запропоновано та реалізовано дослідження одночастинкової динаміки в рідинах в рамках підходу узагальнених мод. Автором також запропоновано ввести поняття узагальненого, залежного від хвильового числа, модуля теплової пружності для опису теплових динамічних процесів у рідинах. При дослідженні колективної динаміки в бінарних рідинах здобувачеві належить ідея застосування розділених базисних наборів динамічних змінних різної природи з метою з'ясування механізмів формування колективних мод у різних ділянках хвильових чисел. Здобувачем сформульовано ідею представлення модових внесків від пропагаторних процесів у часові кореляційні функції в методі узагальнених колективних мод через симетризовані вирази, що дозволяє послідовно узагальнити гідродинамічні вирази для часових кореляційних функцій на випадок існування в рідині довільного числа релаксаційних та пропагаторних мод. Здобувачеві належить методика аналітичного розгляду залежності спектрів колективних збуджень від співвідношення мас компонент у довгохвильовій області, а також числові розрахунки у широкій області хвильових чисел. В роботах [1,3,4,5] здобувачем виконано комп'ютерні симуляції методом МД та числовий аналіз часових кореляційних функцій і спектру колективних збуджень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи обговорювались на таких наукових зібраннях, як: 9-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, LAM-9 (Chicago, USA, 1995), 3-rd Liquid Matter Conference (Norwich, Great Britain, 1996), Науковий семінар із статистичної теорії конденсованих систем (Львів, 1997), INTAS-Ukraine Workshop on Condensed Matter Physics (Lviv, 1998), 4-th Liquid Matter Conference

(Granada, Spain, 1999), Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory (Lviv, 2000), 1-st International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLMMP-1 (Kyiv, 2001), 21-st International Conference on Statistical Physics StatPhys-21 (Cancun, Mexico, 2001), Науковий семінар “Різдвяні дискусії” (Львів, 2002), 2-nd International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLMMP-2 (Kyiv, 2003), NATO Advanced Research Workshop “Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications” (Lviv, 2004), 22-nd International Conference on Statistical Physics StatPhys-22 (Bangalore, India, 2004), 12-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals LAM-12 (Metz, France, 2004), Науковий семінар “Різдвяні дискусії” (Львів, 2004), 3-rd International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLMMP-3 (Kyiv, 2005), 6-th Liquid Matter Conference (Utrecht, The Netherlands, 2005).

Деякі результати були темами виступів на окремих семінарах, що проходили на хімічному факультеті Х'юстонського університету (жовтень 2002 р.), фізичному факультеті Римського університету “La Sapienza” (жовтень 2004 р.), фізичному факультеті Львівського національного університету ім. Івана Франка, а також неодноразово обговорювалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і відділу теорії металів і сплавів цього інституту.

Публікації. Загалом за матеріалами дисертації опубліковано 45 робіт. Список праць, що містять основні положення дисертації, які виносяться на захист, приведено в кінці автореферату. Він налічує 23 статті та 6 тез доповідей на профільних конференціях з фізики рідин.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 241 поклик. Повний обсяг дисертації - 297 сторінки. Обсяг основної частини складає 267 сторінок, в тому числі 64 рисунки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність теми досліджень, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну і практичне значення.

У **першому розділі** проведено стислий огляд сучасного стану динамічної теорії рідин та широко вживаної методики числового аналізу часових кореляційних функцій, отриманих у реальних та комп'ютерних експериментах. Особлива увага зосереджена на методах визначення дисперсії колективних збуджень у простих та бінарних рідинах. Обговорюються числові методи визначення дисперсії зі спектральних функцій, знайдених в експериментах із розсіяння та в комп'ютерному моделюванні. Наголошується на недоліках такого чисельного підходу, особливо у випадку бінарних рідин. Далі наведено основні результати, отримані при дослідженні бінарних рідин із великим співвідношенням мас компонент, та обговорюються результати комп'ютерного моделювання,

з яких випливає існування колективних збуджень типу “швидкий звук”. Таким чином, окреслюється коло тих актуальних проблем, що є предметом розгляду в дисертації.

У **розділі 2** для слабонерівноважного випадку розглядаються основні динамічні моделі, що можуть бути використані для дослідження колективної динаміки в простих та бінарних рідинах, та приведені аналітичні розв’язки для них, отримані в рамках методу узагальнених колективних мод. Підхід УКМ дозволяє розв’язати узагальнене рівняння Ланжевена у матричній формі через побудову на вибраному базисі N_v динамічних змінних узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ та знаходженні її N_v власних значень, що репрезентують релаксаційні (дійсні корені) та пропаторні (комплексні корені) колективні процеси в рідині, а відповідні власні вектори дозволяють визначити прояви колективних мод у часових кореляційних функціях. Найпростішою моделлю опису повздовжньої колективної динаміки у простих рідинах є тризмінна динамічна модель, яка у довгохвильовій границі збігається з гідродинамічною. З метою порівняння отриманих результатів у цьому розділі приведені аналітичні розв’язки для гідродинамічної моделі, та для більш загальних моделей, що враховують також флуктуації незбережувальних величин. Тут у довгохвильовій області знайдено аналітичні розв’язки (з точністю до членів, квадратичних по k) для найпростішого узагальнення гідродинамічної моделі, що допускає опис процесів типу кінетичних мод, а саме п’ятизмінної термо-в’язкопружної моделі з набором динамічних змінних:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(5)}(k, t) &= \left\{ n(k, t), J^L(k, t), J^L(k, t), h(k, t), \dot{h}(k, t) \right\}, \\ A^j(k, t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N A_i^j(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}. \end{aligned} \quad (1)$$

У цій моделі для опису колективної динаміки системи N частинок поряд із гідродинамічними змінними $A^j(k, t) = n(k, t), J^L(k, t), h(k, t)$, що описують флуктуації густини частинок, повздовжньої компоненти потоку частинок та теплової густини, відповідно, розглядаються також дві додаткові динамічні змінні, які є першими часовими похідними від густини потоку та теплової енергії. У довгохвильовій області три найнижчі власні моди для такої розширеної моделі, а саме:

$$d_1(k) = D_T k^2, \quad z_s^\pm(k) = \Gamma k^2 \pm i c_s k,$$

отримуються у повній аналогії до стандартного гідродинамічного підходу. Вони описують найбільш повільні колективні процеси, якими є: релаксаційний процес термодифузії з коефіцієнтом термодифузії D_T та процес поширення звукових хвиль з частотою $c_s k$ і загасанням Γk^2 , де c_s і Γ є адіабатичною швидкістю та коефіцієнтом загасання звукових хвиль, відповідно. Два додаткові розв’язки відповідають кінетичним релаксаційним власним модам у довгохвильовій

області і мають наступний вигляд:

$$d_2(k) = d_2^0 - D_L k^2 + (\gamma - 1)\Delta k^2, \quad (2)$$

та

$$d_3(k) = d_3^0 - \gamma D_T k^2 - (\gamma - 1)\Delta k^2, \quad (3)$$

де для ненульових власних значень при $k = 0$ отримано вирази

$$d_2^0 = \frac{c_\infty^2 - c_s^2}{D_L}, \quad d_3^0 = \frac{c_V}{m\lambda} \left(G^h - \frac{\gamma - 1}{\kappa_T} \right), \quad (4)$$

а

$$\Delta = \frac{d_2^0 d_3^0}{d_3^0 - d_2^0} \frac{D_T}{D_L c_s^2} (D_T - D_L)^2. \quad (5)$$

У виразах (4) c_∞ , D_L , c_V , λ , κ_T , γ є високочастотною швидкістю звуку, кінематичною в'язкістю, питомою теплоємністю при сталому об'ємі, коефіцієнтом теплопровідності, ізотермічною стисливістю та співвідношенням питомих теплоємностей, відповідно, а G^h має сенс модуля теплової пружності рідини. Поведінка кінетичних релаксаційних мод $d_2(k)$ та $d_3(k)$ свідчить про зростання часу життя кінетичних процесів при збільшенні хвильового числа. Показано, що при виході з гідродинамічної області час життя власних кінетичних мод стає співмірним з характерними часами гідродинамічних процесів, і тому кінетичні моди починають відігравати значну роль в колективній динаміці. Вперше показано явно як змінюються внески від гідродинамічних та кінетичних процесів при виході з гідродинамічної області. Отримано вирази для області хвильових чисел, в якій відбувається кросовер від гідродинамічної картини релаксаційної поведінки часових кореляційних функцій "густина-густина" до кінетичної поведінки в області проміжних та великих хвильових чисел. У наближенні слабкої взаємодії між тепловими та в'язкими

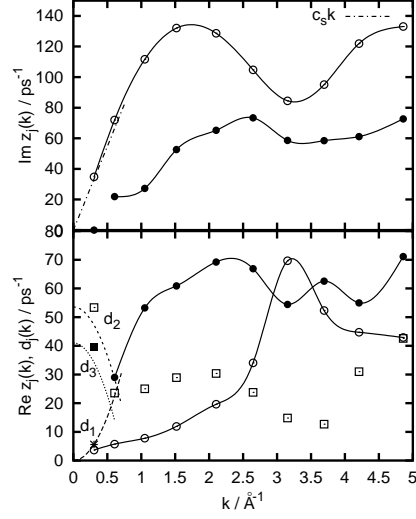


Рис. 1: Спектр власних динамічних мод у рідкому металічному берилію при температурі 1560К. У верхній частині зображено дисперсію пропагаторних звукових (прозорі кружечки) і низькочастотних теплових хвиль (чорні кружечки). Гідродинамічний лінійний закон дисперсії для звукових мод показано штрихпунктирною лінією. В нижній частині приведено результати для загасання пропагаторних збуджень та релаксаційних мод $d_j(k)$. Аналітичні результати для релаксаційних мод показані штриховими та пунктирною лініями.

процесами отримано аналітичний вираз для області хвильових чисел, в якій відбувається такий кросовер:

$$k_{cr} \approx \left[\frac{(c_\infty^2 - c_s^2)}{D_L(D_L + D_T)} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

з якого слідує, що із зростанням кінематичної в'язкості ширина гідродинамічної області зменшується і для рідин з високою кінематичною в'язкістю кінетична релаксаційна мода $d_2(k)$ може проявлятися навіть у довгохвильовій області.

На рис.1 зображено спектр власних мод для рідкого металічного берилію, отриманий в рамках п'ятизмінної динамічної моделі (1). У довгохвильовій області, при $k < 0.5\text{\AA}^{-1}$, числові розв'язки добре узгоджуються з аналітичними результатами для релаксаційних процесів, що дозволяє екстраполювати результати чисельного аналізу в область хвильових чисел, яка є недоступною для МД.

Для випадку бінарних рідин у розділі 2 розглядається квазітвердотільне наближення до опису колективної динаміки сильнов'язких рідин, яке дозволяє отримати аналітичні вирази для дисперсії низько- та височастотних гілок в усій області хвильових чисел. Проаналізовано поведінку дисперсії обох гілок у довго- та короткохвильовій границі. Показано, що квазітвердотільне наближення коректно враховує ефекти крос-кореляцій між флуктуаціями парціальних величин, що робить цей метод надзвичайно корисним при обґрунтуванні чисельних результатів для дисперсійних кривих у бінарних рідинах, отриманих методом молекулярної динаміки.

Узагальнена гідродинамічна модель застосовується у цьому розділі до опису одночастинкового руху та проявів кінетичних мод у одночастинкових часових кореляційних функціях. В рамках тримінної динамічної моделі $\mathbf{A}^{(3)}(k, t)$ одночастинкова часова кореляційна функція "густина-густина" отримана в аналітичному вигляді, який описує як гідродинамічний дифузійний, так і кінетичні осциляційні члени, що описують колективні процеси, в яких беруть участь частинки:

$$F_s^{(3)}(k, t) = A_s(k)e^{-d(k)t} + \left[B_s(k) \cos\{\omega(k)t\} + D_s(k) \sin\{\omega(k)t\} \right] e^{-\sigma(k)t}, \quad (7)$$

де амплітуда симетричного коливного вкладу $B_s(k)$ може бути як від'ємною, так і додатньою функцією k^2 залежно від співвідношення між тепловою швидкістю та коефіцієнтом самодифузії D :

$$B_s(k) \approx k^2 \left[\frac{k_B T}{m} - 2D\sigma(0) \right], \quad k \rightarrow 0, \quad (8)$$

де $\sigma(0)$ є ненульовим загасанням кінетичних осциляційних мод у довгохвильовій границі. Отриманий аналітичний вираз для часової автокореляційної

функції одночастинкової густини $F_s^{(3)}(k, t)$ дозволяє пояснити немонотонну поведінку автокореляційної функції швидкостей $\psi(t)$ для рідин з високою густиною, так званий ефект розсіяння назад на найближчих сусідах [Hansen J.-P., McDonald I.R. Theory of simple liquids. London: Academic, 1986], за допомогою співвідношення

$$\psi(t) = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dt^2} F_s(k, t) ,$$

чого не можна описати в рамках традиційного гідродинамічного підходу. Показано, що для малих густин одночастинкова автокореляційна функція $F_s(k, t)$ не містить осциляційні внески, а характеризується лише релаксаційними процесами:

$$F_s^{(3)}(k, t) = \sum_{i=1}^3 A_s^i(k) e^{-d_i(k)t} ,$$

де дійсні власні значення $d_i(k)$ відповідають одній дифузійній та двом кінетичним релаксаційним модам. Усі аналітичні результати знаходяться у доброму узгодженні з МД результатами, отриманими в широкій області хвильових чисел.

Розділ 3 присвячений дослідженню кінетичних пропагаторних збуджень у рідинах, що відповідають тепловим та зсувним хвилям. Теплові процеси досліджуються аналітично у рамках простої двозмінної динамічної моделі із набором динамічних змінних:

$$\mathbf{A}^{(2h)} = \{h(k, t), \dot{h}(k, t)\} , \quad (9)$$

де $h(k, t)$ є гідродинамічною змінною теплової густини, а її перша часова похідна описує більш короткочасові флуктуації в тепловій підсистемі. Отримано дві теплові власні моди

$$z_h^\pm(k) = \sigma_h(k) \pm \left[\sigma_h^2(k) - \frac{k^2 G^h(k)}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} , \quad (10)$$

де величина

$$\sigma_h(k) = \frac{c_V(k) G^h(k)}{2m\lambda(k)} ,$$

прямує у довгохвильовій границі до ненульової константи. В цих виразах $G^h(k)$ має сенс узагальненого k -залежного модуля теплової пружності, який означений наступним чином

$$G^h(k) = \frac{\rho \omega_{hh}^2(k)}{k^2} \equiv \frac{\rho \langle \dot{h}_k \dot{h}_{-k} \rangle}{k^2 \langle h_k h_{-k} \rangle} , \quad (11)$$

де $\omega_{hh}^2(k)$ є нормованим другим частотним моментом спектральної функції теплової густини $S_{hh}(k, \omega)$. Через наявність квадратного кореня у (10) можливі два випадки з принципово різними розв'язками. Для ненульового значення хвильового числа k_H , коли вираз під коренем квадратним стає від'ємним, існують два комплексно-спряжені розв'язки

$$z_h^\pm(k) = \sigma_h(k) \pm i\omega_h(k) ,$$

що описують загасання та дисперсію теплових хвиль у рідині. Отримано аналітичний вираз для ширини пропаторної щілини k_H для теплових хвиль та показано, що для малих хвильових чисел завжди будуть реалізовуватись лише дійсні розв'язки типу релаксаційних процесів, тобто відтворюється гідродинамічний результат для термодифузійної моди. Наявність теплових хвиль в рідині та існування щілини для них у довгохвильовій області підтверджується числовими розрахунками, виконаними методом МД в широкій області хвильових чисел (чорні кружечки на рис.1).

У рамках методу УКМ отримано загальний теоретичний вираз для часових кореляційних функцій, що узагальнює гідродинамічні результати на випадок існування в рідині N_r релаксаційних процесів та N_{pr} пар пропаторних мод:

$$\frac{F_{\alpha\beta}^{(N_v)}(k,t)}{F_{\alpha\beta}(k,t=0)} = \sum_{i=1}^{N_r} A_{\alpha\beta}^i(k) e^{-d_i(k)t} + \sum_{j=1}^{N_{pr}} [B_{\alpha\beta}^j(k) \cos(\omega_j(k)t) + D_{\alpha\beta}^j(k) \sin(\omega_j(k)t)] e^{-\sigma_j(k)t}. \quad (12)$$

Число внесків $N_v = N_r + 2N_{pr}$ визначається кількістю власних мод, яка в свою чергу рівна числу мікроскопічних динамічних змінних в базисному наборі $\mathbf{A}^{(N_v)}(k, t)$, що фігурує для певної конкретної динамічної моделі при розв'язуванні узагальненого рівняння Ланжевена в представленні власних динамічних мод. Числовий аналіз внесків від пропаторних та релаксаційних процесів дозволив встановити, що теплові хвилі дають суттєвий внесок у часові автокореляційні функції теплової густини $F_{hh}(k, t)$ в області проміжних та великих хвильових чисел.

Показано, що опис поперечної динаміки простих рідин багато в чому аналогічний опису динаміки теплових флуктуацій. Як і у випадку теплових пропаторних збуджень, для зсувних хвиль отримано аналітичні вирази для дисперсії та загасання в рамках двозмінної моделі поперечних флуктуацій з

$$\mathbf{A}^{(2T)} = \{J^T(k, t), \dot{J}^T(k, t)\} , \quad (13)$$

а також вираз для ширини пропаторної щілини k_T . Для хвильових чисел менших за k_T поперечна динаміка в рідині описується лише релаксаційними процесами: гідродинамічним, пов'язаним із зсувною в'язкістю, та кінетичним,

який при $k \rightarrow 0$ має скінченний час життя і є пов'язаний з пружними властивостями рідини. При $k > k_T$ в рідині поширюються зсувні хвилі, які дають основний внесок у часові автокореляційні функції поперечного потоку.

У розділі 4 досліджується проблема високочастотних кінетичних збуджень фононного типу в бінарних рідких сумішах та металічних рідких сплавах. Найпростіша динамічна модель, двозмінна, для опису поперечних флуктуацій мас-концентраційного потоку

$$\mathbf{A}^{(2Tx)} = \{J_x^T(k, t), \dot{J}_x^T(k, t)\}, \quad (14)$$

де $J_x^T(k, t)$ є динамічною змінною поперечної компоненти мас-концентраційного потоку, розглядається у довгохвильовій границі. Для випадку поперечної динаміки отримано аналітичну умову на існування високочастотних пропаторних збуджень, які є аналогами оптичних фононів у твердих тілах. Проведено порівняння аналітичної теорії з результатами МД моделювання для ленард-джонсівських рідких сумішей та розплавів металічних сплавів. Показано, що величина загасання поперечних оптичних збуджень визначається насамперед залежним від температури та концентрації коефіцієнтом взаємної дифузії $D_{12}(T, c)$ та тенденцією до розшарування в бінарній рідині, коли атоми оточуються переважно сусідами того ж сорту. Крім того, чим вища “затравочна” частота $\omega_{TJx}(k)$ поперечних оптичних збуджень, означена із співвідношення

$$\omega_{TJx}^2(k) = \frac{\langle \dot{J}_{x,k}^T \dot{J}_{x,-k}^T \rangle}{\langle J_{x,k}^T J_{x,-k}^T \rangle},$$

тим сильнішим буде їх загасання. При досягненні критичного значення коефіцієнту загасання довгохвильові поперечні оптичні збудження не підтримуються бінарною рідиною. Лише при виконанні умови на існування поперечних оптичних збуджень в бінарних рідинах

$$\delta_x^T = \frac{\omega_{TJx}^2(0) \bar{m}^2 D_{12}^2 S_{xx}^2(0)}{4(x_1 x_2 k_B T)^2} < 1, \quad (15)$$

де $x_i = m_i c_i / \bar{m}$ є масовими концентраціями, а $S_{xx}(0)$ - значення мас-концентраційного структурного фактора у довгохвильовій границі, в системі можуть поширюватись такі кінетичні пропаторні збудження.

З метою визначення механізмів формування різних гілок пропаторних колективних збуджень у бінарних рідинах на прикладі поперечної динаміки запропоновано методику аналізу спектрів за допомогою відпроекттованих наборів динамічних змінних $\mathbf{A}^{(N_v \alpha)}(k, t)$, $\alpha = t, x, A, B$, що відокремлено описують лише флуктуації повних (t), мас-концентраційних (x) або ж парціальних (A, B) потоків і їх часових похідних. Така методика дозволила встановити, що у довгохвильовій області для бінарних рідин реалізується когерентний тип колек-

тивної динаміки у представленні $t - x$ динамічних змінних, тоді як у короткохвильовій області колективні моди описуються парціальними наборами динамічних змінних $A - B$. Перехід між областями з когерентним та “парціальним” типами колективної динаміки відбувається для хвильових чисел менших за $k_p/2$, де k_p - позиція основного піку повного статичного структурного фактора $S_{tt}(k)$. Це пояснює реалістичність інтуїтивного числового підходу до визначення дисперсії колективних збуджень в бінарних рідинах з позицій максимумів парціальних спектральних функцій $C_{\alpha\alpha}(k, \omega)$ [Enciso E., Almarza N.G., Dominguez P., Gonzalez M.A., Vermejo F.J. // Phys. Rev. Lett. 1995, **74** 4233], отриманих в МД, для хвильових чисел $k > k_p/2$, та свідчить про його неадекватність в довгохвильовій області.

Для випадку повздовжньої високочастотної динаміки аналітично розв’язано тризмінну модель повільних та швидких мас-концентраційних флуктуацій:

$$\mathbf{A}^{(3x)} = \left\{ n_x(k, t), J_x^L(k, t), j_x^L(k, t) \right\}, \quad (16)$$

де лише $n_x(k, t)$ є гідродинамічною змінною, яка описує мас-концентраційні флуктуації. Отримано вирази для трьох власних мод такої динамічної моделі:

$$d_x(k) = D_{12}k^2, \\ z_x^\pm(k) = \sigma_x(k) \pm i\sqrt{\omega_{LJx}^2(k) - \sigma_x^2(k)},$$

де загасання пропаторних збуджень $\sigma_x(k)$ прямує у довгохвильовій границі до ненульового значення, що визначається коефіцієнтом взаємної дифузії D_{12} , “затравочною” частотою коливань ω_{LJx} та іншими параметрами моделі. Як і у поперечному випадку для повздовжніх оптичних збуджень отримано умову на їх існування у довгохвильовій границі

$$\delta_x = \frac{\omega_{LJx}^2(0)\bar{m}^2 D_{12}^2 S_{xx}^2(0)}{4(x_1 x_2 k_B T)^2} < 1, \quad (17)$$

яка свідчить про ідентичний з поперечним випадком механізм загасання повздовжніх оптичних збуджень. Відмітимо, що при відсутності далекодії “затравочні” частоти повздовжніх та поперечних оптичних мод співпадають у довгохвильовій границі.

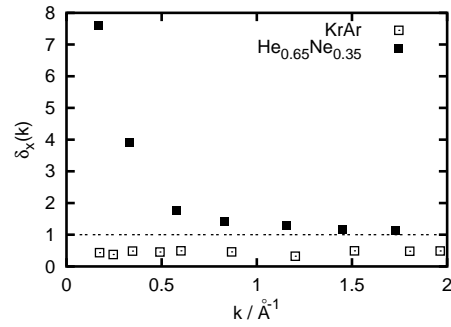


Рис. 2: Умова на існування ($\delta_x < 1$) високочастотних повздовжніх пропаторних збуджень оптичного типу та її використання для ленард-джонсівських рідких сумішей KrAr та He_{0.65}Ne_{0.35}.

На прикладі ленард-джонсівських сумішей KrAr та $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ показано, що у випадку густої газоподібної бінарної суміші $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ умова на існування високочастотних оптичних збуджень не виконується (рис.2). Як наслідок, у довгохвильовій ділянці спектру, де колективна динаміка є когерентною в представленні акустичних та оптичних збуджень фононного типу, високочастотної гілки оптичних збуджень для $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ не існує (рис.3). Однак, при зростанні k в області некогерентної динаміки для $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ з'являється гілка високочастотних збуджень, що поширюються через легку компоненту суміші.

Спектри колективних збуджень у бінарних рідинах у широкій області зміни хвильового числа досліджувались шляхом поєднання аналітичного та

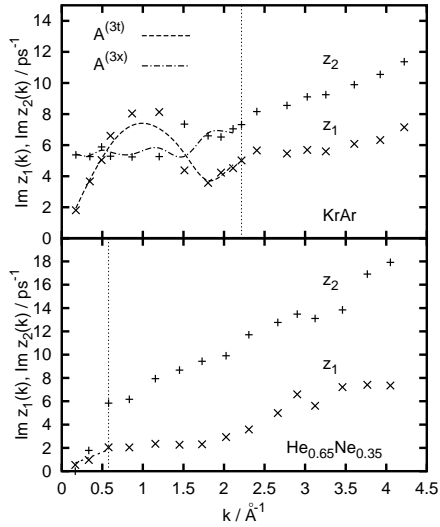


Рис. 3: Спектр повздовжніх пропаторних збуджень в ленард-джонсівських рідких сумішах KrAr та $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$. Моді $z_1(k)$ (хрестики) в довгохвильовій області описують звукові збудження, а $z_2(k)$ (символи +) - оптичні моди фононного типу. Для $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ оптична гілка в довгохвильовій області зникає. Дисперсію мод, отриманих на відпроєктованих наборах $\mathbf{A}^{(3\alpha)}$, зображено відповідними лініями.

чисельного підходів. Зокрема, у довгохвильовій границі розглянуто аналітичний вираз для загасання високочастотних мод в залежності від співвідношення мас окремих компонент R . Показано, що загасання в границі великих R визначається в основному залежністю взаємної дифузії від співвідношення мас компонент. Чисельний аналіз проведено для ленард-джонсівських рідких сумішей з п'ятьма різними значеннями R та показано добре узгодження з результатами аналітичного розгляду. Аналіз спектрів колективних збуджень за допомогою відпроєктованих парціальних наборів динамічних змінних вказує на ще один ефект від зростання мас компонент - розширення області "парціальної" некогерентної динаміки в довгохвильову область (вертикальна пунктирна лінія на рис.3). Наприклад, для суміші $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ співвідношення мас компонент є втричі більшим, ніж для KrAr, що приводить до значно ширшої області некогерентної динаміки.

Залежність спектрів колективних збуджень у бінарних рідинах від співвідношення мас компонент є пов'язана з явищем "швидкого звуку", що вперше було зафіксовано при аналізі МД ре-

зультатів у рідкому металічному сплаві Li_4Pb із $R \approx 30$ [Bosse J., Jacucci G., Ronchetti M., Schirmacher W.//Phys. Rev. Lett. 1986, **57** 3277]. За допомогою восьмизмінного набору динамічних змінних у розділі 4 аналізується повздовжня колективна динаміка в розплаві Li_4Pb . Показано, що через високе співвідношення мас компонент область “парціальної” динаміки починається уже при 0.5 \AA^{-1} , а при менших значеннях хвильових чисел спектр власних мод набуває стандартної форми, що дає змогу чітко виділити звукові збудження та високочастотні збудження оптичного типу із зростаючим у довгохвильовій області загасанням (рис.4).

З метою з’ясування ролі низько- та високочастотних колективних процесів у формуванні спектральних функцій досліджено поведінку внесків колективних збуджень у динамічні структурні фактори Li_4Pb . Показано, що дисперсія типу “швидкий звук” є наслідком некоректного числового аналізу положення брільюенівського піку в парціальному динамічному структурному факторі легкої компоненти $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$. Зауважимо, що чисельний метод визначення спектру не бере до уваги перерозподілу внесків від двох гілок пропаторних збуджень у форму $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$.

З іншого боку, метод узагальнених колективних мод дозволяє прояснити проблему “швидкого звуку” за допомогою вивчення залежних від хвильового числа амплітуд внесків колективних збуджень різного типу, які при наближенні до гідродинамічної області поводять себе по-різному: внесок від кінетичних пропаторних збуджень оптичного типу занулюється при $k \rightarrow 0$, а брільюенівський пік $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$ у довгохвильовій границі повністю формується звуковими модами.

Поведінка амплітуд від високо- та низькочастотних збуджень у бінарних рідинах аналізується також на прикладі рідкої суміші KrAr , а у поперечному випадку – для металічного сплаву $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$. Результати, отримані для випадку поперечної динаміки в бінарних рідинах, демонструють чітку картину перерозподілу відповідних внесків у різні часові кореляційні функції при зміні хвильових чисел від довгохвильової області когерентної динаміки до області

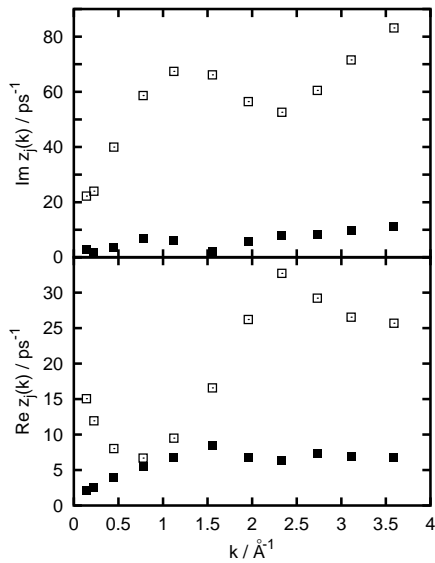


Рис. 4: Дві гілки повздовжніх пропаторних збуджень $z_1(k)$ (заповнені квадратики) та $z_2(k)$ (прозорі квадратики) в металічному розплаві Li_4Pb .

“парціальної” динаміки.

На рис.5 зображено нормовані амплітуди симетричних внесків $B_{\alpha\alpha}^j(k)$ від двох нижніх гілок поперечних пропагаторних збуджень $z_1(k)$ (заповнені квадратики) та $z_2(k)$ (прозорі квадратики) у поперечні часові кореляційні функції парціальних потоків $\alpha = J_{Mg}^T, J_{Zn}^T$ та повного і мас-концентраційного потоків $\alpha = J_t^T, J_x^T$. Поведінка амплітуд $B_{\alpha\alpha}^j(k)$ свідчить про наявність двох доменів у k -просторі для бінарних рідин: довгохвильової області з когерентним типом колективної динаміки, де через слабкі ефекти крос-кореляцій чітко розділяються внески від акустичних та оптичних збуджень, та короткохвильова область з некогерентним типом динаміки, де коливні процеси є представлені парціальними пропагаторними збудженнями легкої (високочастотна гілка) та важкої (низькочастотна гілка) компонент. Для рідкого металічного сплаву $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$ кросвер між двома областями відбувається при $k \sim 0.65 \text{ \AA}^{-1}$.

У розділі 5 досліджуються особливості колективної динаміки в іонних рідинах з кулонівською далекодією. Проведено порівняння статичних і динамічних властивостей рідких бінарних сумішей та бінарних іонних рідин. На прикладі гідродинамічної моделі іонних рідин розглянуто особливості релаксаційних гідродинамічних процесів в іонних рідинах.

Для випадку зарядової підсистеми аналітично розв’язано тризмінну модель

$$\mathbf{A}^{(3q)}(k, t) = \{n_q(k, t), J_q^L(k, t), j_q^L(k, t)\}, \quad n_q(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \quad (18)$$

що враховує як повільні, так і швидкі зарядові флуктуації у довгохвильовій границі, де $n_q(k, t)$ є гідродинамічною змінною зарядової густини, q_i є точковим зарядом i -ї частинки, а інші дві негідродинамічні змінні виражаються через

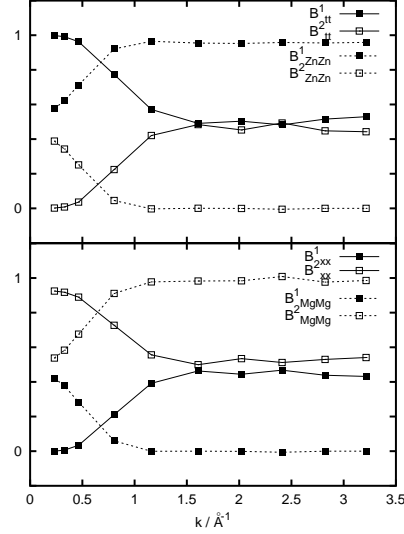


Рис. 5: Нормовані амплітуди внесків $B_{\alpha\alpha}^j(k)$ (12) від двох нижніх гілок поперечних пропагаторних збуджень $z_1(k)$ (заповнені квадратики) та $z_2(k)$ (прозорі квадратики) для чотирьох різних ($\alpha = t, x, Mg, Zn$) поперечних часових кореляційних функцій для металічного розплаву $Mg_{0.7}Zn_{0.3}$ при температурі 833K.

часові похідні зарядової густини. Всі три власні моди такої динамічної моделі: релаксаційна $d_q(k)$ та пропагаторні $z_q^\pm(k) = \sigma_q(k) \pm i\omega_q(k)$ - прямують до ненульових значень у довгохвильовій границі. Отримано вираз для загасання $\sigma_q(k=0)$ високочастотних довгохвильових збуджень оптичного типу та показано, що основним механізмом загасання кінетичних зарядових пропагаторних збуджень є процеси переносу, обумовлені електричною провідністю. На відміну від випадку бінарних сумішей простих рідин, механізм загасання, пов'язаний із тенденцією до розшарування, не присутній у виразах для іонних рідин, оскільки ефекти екранування приводять до цілком зворотної тенденції формування найближчого оточення з іонів протилежного знаку.

Розв'язано проблему опису часових автокореляційних функцій зарядової густини, для яких гідродинамічна теорія дає лише релаксаційну форму:

$$F_{qq}(k, t)/S_{qq}(k) \sim A_{qq}(k)e^{-d_q(k)t} ,$$

що не узгоджується з МД результатами. Показано, що аналітичний розв'язок для тризмінної моделі зарядових флуктуацій дає змогу пояснити негідродинамічну осциляційну форму часових кореляційних функцій “заряд-заряд” у довгохвильовій області. Отримано аналітичні вирази для амплітуд внесків у часові кореляційні функції $F_{qq}(k, t)$, а також динамічного структурного фактора “заряд-заряд”

$$S_{qq}(k, \omega) = S_{qq}(k) \left[A_{qq} \frac{d_q(k)}{\omega^2 + d_q^2(k)} + \frac{B_{qq}(k)\sigma_q(k) + D_{qq}(k)(\omega \pm \omega_q(k))}{(\omega \pm \omega_q(k))^2 + \sigma_q^2(k)} \right] ,$$

що містять внески як від гідродинамічного релаксаційного процесу, пов'язаного з іонною провідністю, так і від кінетичного пропагаторного процесу поширення зарядових хвиль.

На відміну від неіонних рідких сумішей внесок від кінетичних колективних збуджень оптичного типу в іонних рідинах завжди прямує до деякої ненульової константи у довгохвильовій границі (рис.6):

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} A_{qq}(k) &= 1 - \Delta , \\ \lim_{k \rightarrow 0} B_{qq}(k) &= \Delta , \end{aligned} \quad (19)$$

де

$$\Delta = \frac{\Omega_{qq}^2(0) + d_q^2(0) - 2d_q(0)\sigma_q(0)}{(d_q(0) - \sigma_q(0))^2 + \omega_q^2(0)} , \quad (20)$$

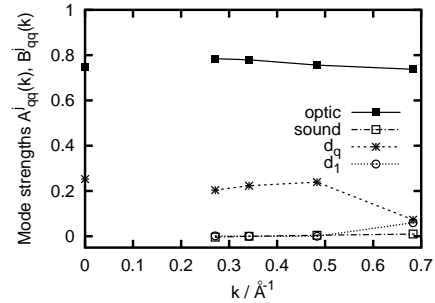


Рис. 6: Нормовані амплітуди внесків від пропагаторних та релаксаційних мод у функцію $F_{qq}(k, t)$ для іонного розплаву LiF при $T=1287$ К. При $k=0$ зірочкою та чорним квадратиком показано результати аналітичної теорії (19).

а $\Omega_{qq}^2(0)$ є другим частотним моментом динамічного структурного фактора “заряд-заряд” у довгохвильовій границі. Порівняння аналітичних результатів із даними чисельних розрахунків для більш загальних динамічних моделей, що враховують взаємодії із тепловими флуктуаціями, а також флуктуаціями повної густини, тощо, показують добре узгодження (рис.7). Тризмінна динамічна модель (18) дозволяє правильно відобразити осциляційну поведінку функцій $F_{qq}(k, t)$, а взаємодія з тепловими процесами та флуктуаціями повної густини в рамках більш загальної восьмизмінної динамічної моделі приводить до додаткового механізму загасання зарядових пропаторних збуджень, що дає добре узгодження з результатами МД.

В рамках розвинутого формалізму досліджено спектри повздовжніх та поперечних колективних збуджень у розплавах солей NaCl, NaI, LiF. З метою визначення ролі далекосяжної взаємодії в іонних розплавах при формуванні щілини у довгохвильовій границі між повздовжніми та поперечними оптичними гілками для випадку NaCl розглянуто два типи міжатомної взаємодії, які приводять до практично тотожних парних функцій розподілу: з повним врахуванням кулонівської далекодії на основі методу Евальда та міжатомної взаємодії з обрізаним далекосяжним внеском із використанням додаткової процедури згладження у точці обрізання. Короткодія в обох типах взаємодій була ідентичною. Показано, що у випадку обрізаної далекодії обидві гілки повздовжніх та поперечних колективних збуджень прямують до однієї частоти у довгохвильовій границі, тоді ж як точне врахування далекодії за допомогою методу Евальда приводить у довгохвильовій границі до появи щілини між повздовжніми та поперечними оптичними збудженнями, що має повну аналогію із випадком іонних кристалів, для яких є відомим вираз Ладдайна-Сакса-Теллера для визначення ширини такої щілини. Таким чином, популярний у комп’ютерному моделюванні підхід до вивчення структурних особливостей іонних рідин за допомогою обрізання далекодії не може правильно відобразити колективну динаміку іонних розплавів у довгохвильовій області.

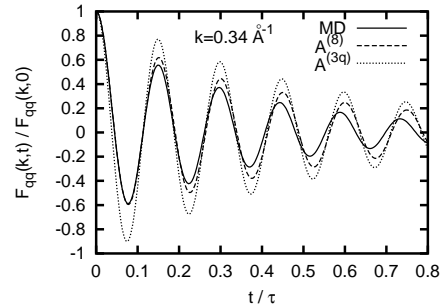


Рис. 7: Порівняння автокореляційної функції зарядової густини для розплаву LiF, отриманої в МД розрахунках (суцільна лінія), із теоретичними кривими, що знайдені в рамках методу УКМ: тризмінна модель $A^{(3q)}$ (пунктирна лінія) та восьмизмінна модель $A^{(8)}$ (штрихова лінія). $\tau = 0.32$ пс.

У розділі 6 досліджуються кінетичні релаксаційні моди в простих та бінарних рідинах. Роль теплових релаксаційних процесів та кінетичного процесу структурної релаксації у формуванні часових кореляційних функцій досліджується у широкій області хвильових чисел шляхом комбінації можливостей методу молекулярної динаміки та аналітичного підходу узагальнених колективних мод. Показано, що поза гідродинамічною областю кінетичний процес структурної релаксації стає найповільнішим у рідині (мода $d_2(k)$ на рис.8) і саме він забезпечує домінуючий внесок у центральний пік динамічного структурного фактора $S(k, \omega)$. Поведінка кінетичних релаксаційних процесів як теплової природи, так і пов'язаних зі структурною релаксацією, досліджується для рідин із різним типом міжатомної взаємодії, а саме для рідких металів Cs, Pb, рідкого напівметалічного Ві, а також ленард-джонсівських флюїдів різної густини.

Показано, що процес структурної релаксації стає домінуючим в області хвильових чисел поблизу положення основного максимуму статичного структурного фактора $S(k)$ і тут його можна досить добре описати в рамках найпростішої однозмінної динамічної моделі

$$\mathbf{A}^{(1)}(k, t) = \{n(k, t)\} . \quad (21)$$

Для такої моделі відразу ж отримується аналітичний вираз для часової кореляційної функції "густина-густина" $F_{nn}(k, t)$:

$$F_{nn}^1(k, t) = G_{nn}^1(k) e^{-d_0(k)t} \equiv S(k) e^{-t/\tau_{nn}(k)} , \quad (22)$$

в якому єдина власна релаксаційна мода

$$d_0(k) = \tau_{nn}^{-1}(k) \quad (23)$$

відповідає оберненому часу життя кластера, сформованого з найближчих сусідів.

В області хвильових чисел з околу положення основного максимуму k_p статичного структурного фактора $S(k)$ розглянуто також більш складну тризмінну динамічну модель, що враховує взаємодію повільних флуктуацій густини з більш швидкими флуктуаціями потоку частинок. Показано, що загасання короткохвильових звукових збуджень залежить від стабільності та часу

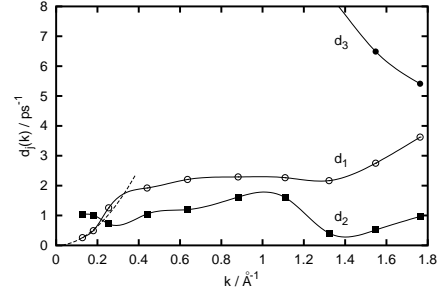


Рис. 8: Три найповільніші релаксаційні моди для рідкого металічного цезію при температурі 310 К: узагальнена термодифузійна мода $d_1(k)$, кінетична мода $d_2(k)$, пов'язана із структурною релаксацією, та кінетичний тепловий процес $d_3(k)$.

життя найближчого оточення частинок у рідині. Якщо час життя кластера з найближчих сусідів частинки є малим, то це призводить до зникнення короткохвильових звукових збуджень через високе загасання.

Вплив кінетичного релаксаційного процесу структурної релаксації на швидкість поширення довгохвильових звукових збуджень досліджується для випадку чотирьох ленард-джонсівських рідин з різною густиною. Показано, що внаслідок взаємодії з кінетичною релаксаційною модою дисперсія звукових збуджень у густих рідинах отримує позитивну поправку, що проявляється у збільшенні швидкості поширення звуку порівняно з гідродинамічною швидкістю c_s при виході з гідродинамічного режиму.

Поведінка амплітуд внесків від релаксаційних кінетичних збуджень, а також від звукових і теплових хвиль у часові кореляційні функції узгоджується з аналітичними результатами. Зокрема показано, що довгочасова поведінка $F_{nn}(k, t)$ при $k \sim k_p$ визначається в основному внеском від кінетичної моди, пов'язаної із структурною релаксацією (рис.9). При зменшенні хвильового числа вклад від кінетичних мод зменшується і в довгохвильовій області - у повному узгодженні з гідродинамічною теорією - найповільнішим релаксаційним процесом стає мода $d_1(k)$, що описує термодифузійний процес.

В розділі **висновки** підведено підсумок дослідження та перелічено найбільш важливі результати, що отримані в дисертації. Головні висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень:

1. Запропоновано та досліджено узагальнені динамічні моделі, що описують кінетичні пропагаторні збудження оптичного типу у бінарних рідких сумішах і відповідають мас-концентраційним хвилям. Показано, що такі колективні збудження відображають рух частинок різних сортів у протифазі, тобто вони є аналогом оптичних фононних збуджень у бінарних

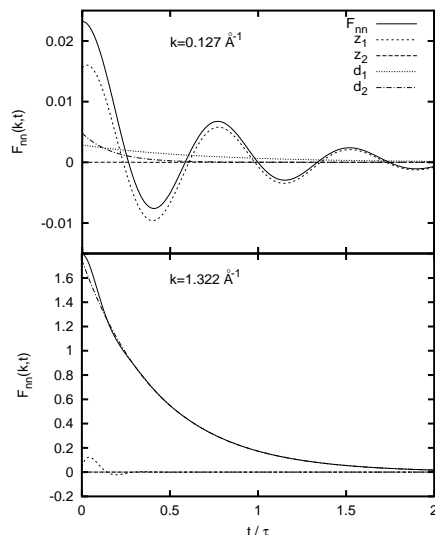


Рис. 9: Внески від акустичних (z_1), теплових (z_2) пропагаторних та основних релаксаційних (d_j) процесів у часові кореляційні функції “густина-густина” для рідкого цезію для двох значень хвильового числа. Для великих k основний внесок походить від кінетичної моди d_2 , пов'язаної зі структурною релаксацією. $\tau = 5.66$ пс.

твердотільних системах.

2. Встановлено основні фактори, що визначають загасання кінетичних пропаторних збуджень оптичного типу в бінарних рідинах, якими є: тенденція до розшарування, коли частинки мають переважаюче оточення з атомів свого сорту, та висока взаємна дифузія сортів, коли на фоні швидкого дифузійного потоку частинки не проявляють осциляційних рухів у протифазі. Отримано умову на існування таких кінетичних збуджень оптичного типу для випадку як поздовжньої, так і поперечної динаміки. Вказано на ідентичність механізмів загасання в обох цих випадках. На прикладі газових сумішей $\text{He}_{0.65}\text{Ne}_{0.35}$ та $\text{He}_{0.75}\text{Ar}_{0.25}$ показано, як реалізуються передбачені теоретично механізми загасання кінетичних збуджень оптичного типу.
3. Показано, що колективна динаміка в бінарних рідинах має дві характерні області. У довгохвильовій області хвильових чисел реалізується когерентний тип колективної динаміки, а високо- та низькочастотні гілки пропаторних збуджень відповідають оптичним та акустичним збудженням фононного типу, що формуються флуктуаціями мас-концентраційного та повного масового потоку, відповідно. В області проміжних та великих значень хвильових чисел проявляється некогерентний тип колективної динаміки, де дві гілки пропаторних збуджень відображають парціальну динаміку компонент у бінарній рідині: високочастотна гілка відповідає легкій компоненті, а низькочастотна гілка – важкій. Розташування області кросоверу між цими двома областями залежить від співвідношення мас компонент.
4. На основі динамічної моделі, що описує мас-концентраційні флуктуації, досліджено, як впливає на спектри узагальнених колективних збуджень різниця в масах компонент у бінарній рідині. Показано, що збільшення співвідношення мас компонент R приводить до звуження області хвильових чисел із повністю колективною когерентною поведінкою та, відповідно, розширення області, у якій домінують низько- та високочастотні парціальні гілки - області некогерентної динаміки. Частота і загасання високочастотної гілки, що відповідає кінетичним пропаторним збудженням оптичного типу, зростають при збільшенні R . При цьому зростання коефіцієнта загасання σ_x визначається в основному збільшенням коефіцієнта взаємної дифузії, а також більш вираженими пружними властивостями, що відповідають за зростання частоти оптичних збуджень.
5. При наявності далекосяжної кулонівської взаємодії, як це має місце в бінарних іонних рідинах, кінетичні зарядові хвилі є повною аналогією мас-концентраційних хвиль в неіонних сумішах. Як і в іонних кристалах, між

повздожними та поперечними оптичними колективними збудженнями існує щілина у довгохвильовій границі, що пов'язано із хвилею поляризації, які поширюється у іонному розплаві. На основі тризмінної динамічної моделі аналітично показано, що кінетичні зарядові хвилі дають незначуючий у довгохвильовій границі внесок у динамічний структурний фактор “заряд-заряд” $S_{qq}(k, \omega)$, що повністю пов'язано із впливом далекосяжної взаємодії. Це вперше дозволило пояснити негідродинамічну поведінку часових автокореляційних функцій зарядової густини, яка спостерігається в комп'ютерних експериментах методом молекулярної динаміки у довгохвильовій області.

6. За допомогою концепції кінетичних колективних збуджень пояснено явище “швидкого звуку” у рідкому металічному сплаві Li_4Pb . Поєднання аналітичного підходу та методу молекулярної динаміки дало змогу пояснити кросовер у внесках до парціального динамічного структурного фактора $S_{\text{LiLi}}(k, \omega)$. Велике співвідношення мас компонент у Li_4Pb відповідає за велику щілину по частоті між високо- та низькочастотними пропагаторними збудженнями при проміжних та високих значеннях хвильового числа ($k > 0.5\text{\AA}^{-1}$), а також за надзвичайно вузьку область когерентної динаміки ($k < 0.2\text{\AA}^{-1}$), у якій колективні збудження можна класифікувати як акустичні та оптичні фононні збудження. Поза областю когерентної динаміки високочастотна гілка описує колективні збудження у підсистемі легких частинок, а низькочастотна гілка відповідає парціальній динаміці у важкій підсистемі.
7. Аналітично розв'язано у довгохвильовій області п'ятизмінну динамічну модель узагальненої гідродинаміки для простих рідин з точністю до членів квадратичних по хвильовому числу, що дозволяє аналізувати поведінку у довгохвильовій області двох власних релаксаційних моди кінетичного типу. Показано, що два кінетичні процеси відповідають в'язкій і тепловій релаксаціям у рідині. Внаслідок зростання часу в'язкої релаксації при виході з гідродинамічного режиму відбувається кросовер в основних внесках до центрального піку динамічного структурного фактора $S(k, \omega)$, коли термодифузія вже не визначає центрального піку. Поза гідродинамічною областю найповільнішим релаксаційним процесом стає структурна релаксація, яка і дає основний внесок у центральний пік динамічного структурного фактора. Отримано вираз для хвильового числа k_{cr} , що характеризує область, у якій відбувається кросовер від гідродинамічної до кінетичної поведінки релаксаційних внесків у центральний пік $S(k, \omega)$.
8. В рамках тризмінної динамічної моделі одночастинкового руху отримано узагальнений вираз для часової автокореляційної функції одночастинкової густини $F_s(k, t)$, який дозволяє описати негідродинамічні внески від

коливного руху частинок. Показано, що для рідин з малою густиною коливні внески відсутні у виразі для $F_s(k, t)$, що в свою чергу дозволяє пояснити якісну зміну характеру автокореляційних функцій швидкостей при зміні густини рідини.

9. Досліджено динамічні моделі, що дають розв'язки типу кінетичних низькочастотних теплових та зсувних хвиль в рідинах. Показано, що ці моделі правильно описують теплові та зсувні гідродинамічні релаксаційні процеси у довгохвильовій границі, а при зростанні хвильового числа, починаючи з деякого значення k_H описують кінетичні пропагаторні процеси. Отримано вирази для ширини пропагаторної щілини для теплових k_H і зсувних k_T хвиль у довгохвильовій області. Показано, що теплові хвилі дають основний внесок у динамічний структурний фактор теплової густини $S_{hh}(k, \omega)$ поза гідродинамічною областю, що дає вказівку для експериментальних досліджень узагальненої теплоємності щодо області хвильових чисел, де можна спостерігати теплові хвилі в рідинах.

Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Bryk T., Mryglod I., Kahl G. Generalized collective modes in a binary $\text{He}_{0.65}\text{-Ne}_{0.35}$ mixture // Phys. Rev. E. -1997.-Vol. 56, №3.-P.2903-2915.
2. Bryk T., Chushak Ya. Generalized collective modes in liquid Cs near the melting point // J. Phys.: Condens. Matt. -1997.-Vol.9, №16. -P.3329-3341.
3. Bryk T., Mryglod I. Spectrum of collective transverse excitations in liquid cesium near the melting point // J. Phys. Studies. -1998.-Vol.2, №3.-P.322-330.
4. Bryk T., Mryglod I. Spectra of transverse excitations in liquid glass-forming metallic alloy $\text{Mg}_{70}\text{-Zn}_{30}$: Temperature dependence // Condens. Matter Phys. -1999.-Vol.2, №2. -P.285-292.
5. Bryk T., Mryglod I. Transverse optic-like modes in binary liquids // Phys. Lett. A. -1999.-Vol.261, №5-6.-P.349-356.
6. Bryk T., Mryglod I. Optic-like excitations in binary liquids: Transverse dynamics // J. Phys.: Condens. Matt. -2000.-Vol.12, №28. -P.6063-6076.
7. Bryk T., Mryglod I. Generalized hydrodynamics of binary liquids: Transverse collective modes // Phys. Rev. E. -2000.-Vol. 62, №2. -P.2188-2199.

8. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations in liquid bismuth// J.Phys.: Condens. Matt. -2000.-Vol.12,№15.-P.3543-3558.
9. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead: Generalized propagating excitations// Phys. Rev. E. -2001.-Vol.63,№5. -P.051202:1-13.
10. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead: Mode contributions to the time correlation functions // Phys. Rev. E. -2001.-Vol.64,№3.-P.032202:1-4.
11. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations in liquid bismuth: the origin of kinetic relaxing modes// J. Phys.: Condens. Matt. -2001.-Vol.13,№7.-P.1343-1352.
12. Bryk T., Mryglod I. Generalized collective modes approach: Mode contributions to time correlation functions in liquid lead // Condens. Matter Phys. -2001.-Vol.4,№3.-P.387-405.
13. Bryk T., Mryglod I. Origin of kinetic collective modes in pure and binary liquids // J.Molec.Liq. -2001.-Vol.92,№1-2.-P.105-116.
14. Bryk T., Mryglod I. Longitudinal optical-like excitations in binary liquid mixtures// J. Phys.: Condens. Matt. -2002.-Vol.14,№28. -P.L445-L451.
15. Bryk T.M., Mryglod I.M., Trokhymchuk A.D. Collective dynamics in single-particle motion for pure fluids// Condens. Matter Phys. -2003.-Vol.6,№1.-P.23-42.
16. Bryk T., Mryglod I. Propagating collective excitations in molten salts// Condens.Matter Phys. -2003.-Vol.6,№3.-P.395-408.
17. Bryk T., Mryglod I. Longitudinal dynamics in a Lennard-Jones binary liquid: Crossover from hydrodynamics to the molecular regime// Condens.Matter Phys. -2004.-Vol.7,№1.-P.15-34.
18. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations and generalized transport coefficients in Li_4Pb // Condens.Matter Phys. -2004.-Vol.7,№2.-P.285-300.
19. Bryk T., Mryglod I. Generalized collective modes in liquid cesium // J. Phys. Studies. -2004.-Vol.8,№1.-P.35-46.
20. Bryk T., Mryglod I. Kinetic relaxing processes in collective dynamics of pure liquids // Condens.Matter Phys. -2004.-Vol.7,№3.-P.471-481.
21. Bryk T., Mryglod I. Charge density autocorrelation functions in molten salts: Analytical treatment in long-wavelength limit // J. Phys.: Condens. Matt. -2004.-Vol.16,№41.-P.L463-L469.

22. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in binary liquids: Spectra dependence on mass ratio // J. Phys.: Condens. Matt. -2005.-Vol.17,№3.-P.413-427.
23. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations in molten NaCl and NaI: A theoretical generalized collective modes study // Phys. Rev. B. -2005.-Vol.71,№13.-P.132202:1-4.
24. Bryk T., Mryglod I. Kinetic collective excitations in pure and binary liquids// Abstracts. StatPhys-21 Conference. 15-20 July, 2001, Cancun (Mexico).-2001.-P.63.
25. Bryk T., Mryglod I. Optic-like collective excitations in binary liquids// Abstracts. International Conf. "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". 14-19 September 14-19, 2001, Kyiv (Ukraine).-2001.-P.134.
26. Bryk T., Mryglod I. A comparative study of optic phonon-like excitations in liquid mixtures and molten salts// Abstracts. International Conf. "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". 12-15 September, 2003, Kyiv (Ukraine).-2003.-P.102.
27. Bryk T. A theoretical study of collective dynamics in liquid binary mixtures// Abstracts. StatPhys-22 Conference. 4-9 July, 2004, Bangalore (India).-2004.-P.244.
28. Bryk T. Kinetic relaxing processes in collective dynamics of liquid metals// Abstracts book & programme. 12-th International Conf. on Liquid and Amorphous Metals, 11-16 July, 2004, Metz (France).-2004.-P.B024.
29. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid binary alloys: Spectra dependence on mass ratio// Abstracts book & programme. 12-th International Conf. on Liquid and Amorphous Metals, 11-16 July, 2004, Metz (France).-2004-P.B023.

Анотація

Брик Т.М. Мікроскопічна теорія кінетичних колективних збуджень та їх проявів у динаміці простих та бінарних рідин. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 - теоретична фізика. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2005.

Дисертацію присвячено теоретичному дослідженню колективних процесів у простих та бінарних рідинах. Підхід узагальнених колективних мод у комбінації з комп'ютерним моделюванням методом молекулярної динаміки застосовується для вивчення фізичних механізмів, що відповідають за формування спектру колективних мод у простих та бінарних рідинах. Запропоновано ряд порівняно простих динамічних моделей та отримані аналітичні розв'язки для них, які описують основні кінетичні релаксаційні процеси - структурну релаксацію та релаксацію теплової пружності, а також кінетичні колективні пропагаторні збудження - теплові хвилі, зсувні хвилі, оптичні збудження фононного типу в бінарних рідких сумішах та іонних розплавах. Встановлено механізми, що визначають загасання кінетичних пропагаторних збуджень оптичного типу в бінарних рідинах та отримано аналітичні умови на їх існування. За допомогою концепції кінетичних колективних збуджень пояснено явище "швидкого звуку" у рідких металічних сплавах із великою різницею у масах компонент. Отримано аналітичний розв'язок триміної моделі повільних та швидких зарядових флуктуацій та пояснено негідродинамічну осциляційну форму часових кореляційних функцій "заряд-заряд" у довгохвильовій області.

Ключові слова: узагальнена гідродинаміка, колективні збудження, динаміка рідин, структурна релаксація, теплові хвилі, оптичні збудження фононного типу, рідкі метали, динамічний структурний фактор, негідродинамічні процеси, молекулярна динаміка.

Аннотація

Брык Т.М. Микроскопическая теория кинетических коллективных возбуждений и их проявлений в динамике простых и бинарных жидкостей. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика. Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2005.

Диссертация посвящена теоретическому исследованию коллективных процессов в простых и бинарных жидкостях. Подход обобщенных коллективных мод в комбинации с компьютерным моделированием методом молекулярной динамики применяется для изучения физических механизмов, ответственных за формирование спектра коллективных мод в простых и бинарных жидкостях. Предложено ряд динамических моделей и получены их аналитические решения, которые описывают кинетические релаксационные процессы - структурную релаксацию и релаксацию тепловой упругости, и кинетические коллективные пропагаторные возбуждения - тепловые волны, сдвиговые волны, оптические возбуждения фононного типа в бинарных жидких смесях и ионных расплавах.

Установлены механизмы, определяющие загасание кинетических пропагаторных возбуждений оптического типа в бинарных жидкостях и получены аналитические условия их существования в длинноволновой области спектра. С помощью концепции кинетических коллективных возбуждений объяснено явление “быстрого звука” в жидких металлических сплавах с большой разницей в массах компонент. Получено аналитическое решение трехпеременной модели медленных и быстрых зарядовых флуктуаций и объяснено негидродинамическую осцилляционную форму временных корреляционных функций “заряд-заряд” в длинноволновой области.

Ключевые слова: обобщенная гидродинамика, коллективные возбуждения, динамика жидкостей, структурная релаксация, тепловые волны, оптические возбуждения фононного типа, жидкие металлы, динамический структурный фактор, негидродинамические процессы, молекулярная динамика.

Abstract

Bryk T.M. Microscopic theory of kinetic collective excitations and their manifestations in dynamics of pure and binary liquids. - Manuscript.

Dissertation, submitted for the degree of doctor of sciences in physics and mathematics on specialization 01.04.02 - Theoretical physics. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2005.

The dissertation is devoted to a theoretical study of collective processes in simple and binary liquids. An approach of generalized collective modes, which consists in solving the generalized Langevin equations in terms of dynamical eigenmodes, in combination with molecular dynamics (MD) computer simulations is used for exploration of physical mechanisms, responsible for formation of spectra of collective excitations in pure and binary liquids. Several dynamical models are proposed and their solutions are obtained, which describe kinetic relaxing processes: structural relaxation and heat rigidity relaxation,- and kinetic collective propagating excitations: heat waves, shear waves, optic phonon-like excitations in binary liquid mixtures and ionic melts.

Analytical long-wavelength solutions were obtained for a five-variable thermo-viscoelastic model of generalized hydrodynamics for pure liquids, among which two relaxing kinetic modes of thermal and viscous origin were identified. Wavenumber dependence for the kinetic modes implies a crossover between thermal and structural origin of main contribution to relaxational behaviour of liquids beyond the hydrodynamic region. An analytical expression for wavenumbers of crossover region was obtained. Numerical calculations based on MD simulations for contribution amplitudes from relaxation processes to dynamical structure factor in a wide region of wavenumbers completely support analytical results and point out on main contribution to the central peak of dynamical structure factor at intermediate wavenumbers from the structural relaxation.

A generalized analytical expression was obtained for time autocorrelation function of single-particle density, which contains non-hydrodynamic contributions from the oscillating motion of particles. This is in agreement with velocity autocorrelation functions describing cage-effect of back scattering for particles. It is shown, that for low density fluids the generalized expression for time autocorrelation function of single-particle density will contain in long-wavelength region only terms describing relaxation processes in single particle dynamics.

A two-variable dynamical model of thermal processes in liquids is solved analytically in the whole region of wavenumbers. In complete agreement with hydrodynamics in the long-wavelength region there exist two purely real eigenmodes: a hydrodynamic relaxing thermal mode, describing processes of thermodiffusion, and a kinetic thermal relaxing mode with finite lifetime in long-wavelength limit. A pair of propagating eigenmodes corresponding to low-frequency heat waves in liquid were obtained in the region of intermediate wavenumbers. An analytical expression for the width of propagating gap for low-frequency heat waves was derived. It is shown how the heat waves contribute to the shape of “heat-heat” dynamical structure factor.

There were established mechanisms, responsible for damping of kinetic propagating optic-like excitations in binary liquids. Analytical conditions for existence of longitudinal and transverse kinetic propagating optic-like excitations were obtained. These conditions define a critical damping coefficient for long-wavelength longitudinal and transverse optic-like excitations in liquids. It is shown, that high mutual diffusivity and a tendency to demixing in binary liquids can suppress the long-wavelength kinetic optic-like excitations. An analysis of origin of different branches in the spectrum of collective modes, based on treatment of projected basis sets of dynamical variables, permits to establish two regions of wavenumbers with coherent and “partial” types of dynamics in the spectrum of collective excitations.

Based on a dynamical model for description of mass-concentration fluctuations it was studied how the difference in mass of components in binary liquids effects the spectra of generalized collective excitations. It was obtained, that increasing of the mass ratio of components leads to a narrowing of wavenumber region with intrinsic collective coherent behaviour and increasing of damping of high-frequency branch. Using the concept of kinetic collective excitations the “fast sound” phenomenon in liquid metallic alloys with disparate masses was explained as a crossover in contributions from kinetic high-frequency and hydrodynamic low-frequency branches to a partial dynamical structure factor of light component. It is shown, that the wavenumber-dependent amplitudes of mode contributions from high- and low-frequency branches of propagating collective excitations reflect a crossover from coherent type of long-wavelength collective dynamics in terms of acoustic and optic excitations to noncoherent type of short-wavelength dynamics in terms of partial

branches of light and heavy components.

An analytical solution was obtained for a three-variable model of slow and fast charge fluctuations in ionic melts, and a non-hydrodynamic oscillating behaviour of “charge-charge” time correlation functions in long-wavelength region was explained. Analytical expressions were obtained for amplitudes of contributions to the time autocorrelation functions of charge density in long-wavelength limit. They reveal, that the contribution from the kinetic propagating charge excitations does not vanish in long-wavelength limit and it can be even larger than the contribution from the hydrodynamic relaxing process, connected with electric conductivity.

It was shown, that a kinetic relaxing mode, connected with structural relaxation makes a leading contribution to the shape of “density-density” time correlation function in the region of wavenumbers close to the main peak position of the static structure factor. A three-variable viscoelastic model is solved analytically in that region of wavenumbers in order to explain an effect of structural relaxation on short-wavelength sound excitations.

Keywords: generalized hydrodynamics, collective excitations, liquid dynamics, structural relaxation, heat waves, optic phonon-like excitations, liquid metals, dynamical structure factor, non-hydrodynamic processes, molecular dynamics.