

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

**ОМЕЛЯН Ігор Петрович**

УДК 536.75, 538.9

**СТАТИСТИКО-МЕХАНІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛЯРНИХ І МАГНІТНИХ РІДИН**

01.04.02 – теоретична фізика

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2010

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий консультант – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук **Мриглюд Ігор Миронович**, директор Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.
- Офіційні опоненти – академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Бакай Олександр Степанович**, керівник відділу теорії конденсованих середовищ та ядерної матерії Інституту теоретичної фізики ім. О. І. Ахієзера Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний інститут”, м. Харків;
- член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Головко Мирослав Федорович**, завідувач відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів;
- доктор фізико-математичних наук, професор **Соколовський Олександр Йосипович**, Дніпропетровський національний університет, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “ 7 ” квітня 2010 року о 15 год. 30 хв. 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 конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “ 1 ” березня 2010 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01

кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є. Крохмальський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Динамічні та нерівноважні властивості рідин віддавна були предметом інтенсивного вивчення як в рамках теоретичних підходів [1,2], реального експерименту [3], так і комп'ютерного моделювання [4]. Одним із важливих стимулів до проведення досліджень у цьому напрямку є бурхливий розвиток методів комп'ютерного експерименту [5]. Це відкриває цілком нові перспективи, оскільки, забезпечуючи практично точні дані, такі методи дають змогу порівняти їх з тими, що знайдені аналітично чи експериментально, і швидко в такий спосіб перевірити ту чи іншу теорію або ту чи іншу модель реальних систем. Актуальність досліджень нерівноважних і динамічних процесів, які відбуваються у рідинах, зумовлена також й тим, що вони займають важливе місце у багатьох областях науки, таких як гідродинаміка, аеродинаміка, фізика плазми, теплофізика, теорія хімічних реакцій тощо, а також мають широкий спектр прикладних застосувань.

Серед теоретичних підходів особливо плідними виявились ті, що базуються на статистико-механічному описі, який враховує взаємодії між частинками системи на мікроскопічному рівні. У цьому контексті виділяються формалізм функцій пам'яті [1] та метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарева [2]. Останній увібрав у себе цілу низку фундаментальних ідей, відомих у нерівноважній статистичній фізиці. Сьогодні цей метод широко використовується як підґрунтя при розробці нових теоретичних схем для вивчення динаміки у багатьох фізичних об'єктах [6]. Яскравим прикладом тут є підхід узагальнених колективних мод, запропонований для дослідження динамічних властивостей простих рідин [7] та їх сумішей [8] з перших принципів, тобто без використання жодних феноменологічних параметрів.

Незважаючи на значні успіхи, досягнуті для простих рідинних систем, побудова послідовної мікроскопічної теорії нерівноважних процесів у полярних рідинах залишається однією з актуальних задач сучасної статистичної фізики. Практичне значення такої теорії важко переоцінити, беручи до уваги важливість полярних систем у багатьох хіміко-біологічних застосуваннях. Доказом цього є той факт, що до полярних рідин належить вода – найпоширеніша речовина у природі. Адекватний опис динамічних властивостей вже навіть у випадку простих рідин передбачає необхідність самоузгодженого врахування як повільних (гідродинамічних), так і швидких (кінетичних) процесів [7,8]. Для полярних рідин проблема ускладнюється необхідністю розгляду далекосяжних (дипольних чи кулонівських) взаємодій та наявністю додаткових ступенів вільності, що пов'язані з обертовим рухом частинок [9]. Існування таких взаємодій зумовлює цілий ряд нових явищ і ефектів, які відсутні у простих рідинах. Зокрема, тут слід зазначити

процеси діелектричної релаксації та вплив зовнішніх полів на гідродинамічні і нерівноважні властивості полярних систем.

Одночасна присутність трансляційних і орієнтаційних ступенів вільності у полярних рідинах призводить не лише до появи додаткових кореляційних функцій, що необхідні для опису діелектричних властивостей, але й до суттєвої зміни поведінки коефіцієнтів переносу. Окрім цього, модифікується структура спектру узагальнених колективних мод за рахунок ефектів взаємодії поступального і обертового рухів частинок у системі. З'являються нові типи колективних збуджень, зокрема, дипольарони [10] для дипольних рідин, що є аналогом плазмонів у кулонівських системах, а також лібраційні моди оптичного типу в складніших багатоатомних моделях полярних рідин [11]. Відомі узагальнення методів з теорії простих систем на полярні рідини мають напівфеноменологічний характер і містять параметри, які підбираються з чисто формальних умов припасування теоретичних результатів до даних комп'ютерного експерименту [11,12]. Такі узагальнення не можуть претендувати на послідовний опис, що повинен базуватися на мікроскопічних методах та загальних принципах статистичної механіки.

Комп'ютерне моделювання залишається одним із ключових підходів до вивчення різноманітних властивостей конденсованих систем [4,5]. Для статистичного моделювання використовують зазвичай метод молекулярної динаміки (МД) або Монте-Карло (МК). Метод МД є загальнішим оскільки забезпечує відтворення не тільки статичних, але й динамічних характеристик. Важливим є і той факт, що підхід МД може покривати такі просторові і часові області, які виходять за межі гідродинамічного режиму. В силу невинного росту потужностей як персональних, так і паралельних суперкомп'ютерів, технічні можливості комп'ютерного моделювання стають щораз більшими. Роль комп'ютерних симуляцій зростає при розгляді більш реалістичних, а отже і складніших моделей, для яких дедалі важче стає отримати чисто теоретичний опис. Впродовж усієї історії комп'ютерного моделювання було запропоновано цілу низку МД алгоритмів [4,5,13] для чисельного розв'язання рівнянь руху частинок у статистичних системах. Проте задача побудови ефективніших МД схем залишається актуальною досі. Справа в тому, що покращення ефективності алгоритмів дає змогу розглядати складніші і більші за розміром системи та аналізувати їх впродовж довшого часу, зводячи таким чином поверхневі ефекти та статистичні шуми до мінімуму.

Необхідність розвитку комп'ютерно-адаптованих теорій для полярних рідин зумовлена, насамперед, тим, що діелектричні властивості є надзвичайно чутливі до розміру зразків, які використовуються у МД і МК симуляціях, через далекосяжний характер дипольних і кулонівських взаємодій. Нівелювання впливу поверхневих ефектів досягається застосуванням методу

підсумовування за Евальдом [4] або ж геометрії поля відгуку [14]. Однак ці підходи розроблялися донедавна лише для систем точкових диполів і дискусійним залишається питання щодо їх використання у випадку атомних моделей полярних рідин [15], де необхідно враховувати розподіл зарядів у межах молекули. З таким врахуванням точний зв'язок між об'ємною діелектричною сприйнятливістю і флуктуаціями, що відповідають скінченному зразку, так і не був встановлений. Більше того, спроби обчислити діелектричну проникність, яка залежить одночасно і від хвильового вектора, і від частоти, не були успішними.

Дослідження моделей магнітних рідин із спіноюю взаємодією викликають значний інтерес у сучасній теорії фазових переходів [16]. Їх важливість полягає в здатності пояснювати цілий ряд ефектів, що мають місце в реальних фізичних системах [17]. Магнітні рідини характеризуються великою кількістю можливих фазових станів, що зумовлено наявністю не лише трансляційних, але й спінових ступенів вільності, які є пов'язані між собою. Не дивлячись на вагомі попередні результати, отримані для спінових рідин в рамках теорії середнього поля [18] та інтегральних рівнянь [19,20], багато питань залишалися відкритими. Зокрема, за наявності як феромагнітних взаємодій, так і немагнітних потенціалів притягання між частинками, фазові діаграми досліджувалися тільки для моделей Ізинга та Гайзенберга [18], використовуючи наближений підхід середнього поля. Застосування більш точного методу інтегральних рівнянь обмежувалося виключно гайзенбергівським плинном [19,20] у частковому випадку, коли немагнітне притягання є відсутнім. Більше того, розгляд проводився, як правило, за відсутності зовнішнього магнітного поля, а для моделювання відштовхування на малих відстанях був задіяний найпростіший потенціал твердих кульок. Нерозв'язаною залишалася і проблема розвитку підходу інтегральних рівнянь для планарної XY моделі.

Інший важливий напрямок досліджень стосується міжфазних властивостей полярних і магнітних рідин. Загальновідомо, що міжфазні поверхні газ-рідина та рідина-рідина відіграють надзвичайно велику роль у природі. Багато фізичних процесів відбуваються в неоднорідних областях розділу фаз, які пов'язані з такими явищами як конденсація, випаровування, змочування, адсорбція та інші [21]. Міжфазні поверхні виникають у різноманітних біохімічних системах і визначають їх стабільність, електро-магнетокінетику, загальну функціональність. Знання мікроскопічної структури міжфазних поверхонь є необхідним для багатьох технологічних застосувань [22]. Більшість попередніх робіт [23] у цьому напрямку обмежувалися розглядом найпростіших моделей плиннів. Цілком відсутнім був опис міжфазних властивостей магнітних рідин.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України у рамках таких бюджетних тем НАН України: “Розробка нерівноважної статистичної теорії узгодженого опису кінетики і гідродинаміки в рідинах і плазмі” (1991–1993 рр., номер державної реєстрації 01.9.10 002362), “Розвиток і застосування статистичної теорії нерівноважних властивостей простих, полярних і магнітних рідин та плазми на основі узгодженого опису кінетики і гідродинаміки” (1994–1998 рр., номер державної реєстрації 0194 022991), “Узагальнена статистична теорія узгодженого опису швидких та повільних нерівноважних процесів у рідинах і плазмі” (1999–2001 рр., номер державної реєстрації 0199U000669), “Немарківські кінетичні та гідродинамічні процеси у конденсованих системах” (2002–2004 рр., держреєстрація № 0102U000216), “Кінетичні та гідродинамічні електромагнітні процеси та структурні ефекти в електролітичних системах” (2005–2007 рр., держреєстрація № 0105U002083), проекту Державного фонду фундаментальних досліджень Міністерства науки України “Динамічні властивості та фазові переходи в рідких магнетиках” (2001–2005 рр., держреєстрація № 0101U007170), а також відомчої теми “Статистико-механічні та комп’ютерні дослідження властивостей складних рідин” (2008–2012 рр., держреєстрація № 0108U001153).

**Мета і задачі дослідження.** *Метою дисертаційної роботи є розвиток методів статистичної фізики в рамках мікроскопічного підходу і комп’ютерного моделювання для опису процесів переносу, діелектричної релаксації, фазових та міжфазних властивостей у полярних і магнітних рідинах, а також їх застосування до моделей реальних багаточастинкових систем. Порівняння отриманих теоретичних результатів із комп’ютерно-експериментальними даними і аналіз на цій основі точності аналітичного опису та адекватності існуючих моделей полярних і магнітних рідин також входить у мету цього дослідження. Для досягнення вказаної мети необхідно було розв’язати такі задачі:*

- узагальнити та застосувати метод колективних мод до дипольних моделей полярних рідин шляхом врахуванням гідродинамічних, поляризаційних і кінетичних флуктуацій та отримати аналітичні вирази для узагальнених коефіцієнтів переносу і діелектричної проникності;
- модернізувати метод узагальнених колективних мод для дослідження транспортних і діелектричних властивостей у більш складних багатоатомних моделях полярних рідин типу взаємодіючих силових центрів, який бере до уваги співіснування динамічних процесів, що відбуваються на суттєво різних часових масштабах;

- удосконалити комп'ютерно-адаптовані теорії дипольних і полярних рідин та провести числовий розрахунок коефіцієнтів переносу і діелектричної сприйнятливості в усій області зміни хвильового вектора та частоти;
- розробити ефективні молекулярно-динамічні алгоритми різного порядку точності для розв'язання рівнянь руху частинок у статистичних системах за наявності трансляційних, орієнтаційних і спінових ступенів вільності;
- модифікувати теорії середнього поля та однорідних інтегральних рівнянь для вивчення фазових та критичних властивостей спінових моделей магнітних рідин при довільних значеннях зовнішнього поля;
- узагальнити метод неоднорідних інтегральних рівнянь для розрахунку мікроскопічної структури границь розділу фаз в анізотропних магнітних рідинах за присутності трансляційних і спінових взаємодій.

*Об'єктом дослідження* у цій роботі є прості одноатомні системи, складніші моделі дипольних та магнітних рідин, що враховують орієнтаційні і спінові ступені вільності частинок, а також багатоатомні моделі полярних рідин типу взаємодіючих силових центрів, які приймають до розгляду кулонівські взаємодії між атомами молекул. *Предмет дослідження* – рівноважні, транспортні, діелектричні, фазові та міжфазні властивості і їх залежність від параметрів міжчастинкових потенціалів взаємодій, густини, температури і значення зовнішнього поля. Для вирішення поставлених задач у роботі використано і розвинуто такі *основні методи*: НСО, узагальнених колективних мод (УКМ), МД і МК, поля відгуку і підсумовування за Евальдом, декомпозицій оператора часової еволюції, середнього поля та однорідних і неоднорідних інтегро-диференціальних рівнянь.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі вперше застосовано метод УКМ до опису коефіцієнтів переносу та процесів діелектричної релаксації у дипольних рідинах без використання жодних феноменологічних параметрів. Вперше обчислено спектр дипольних мод для моделі Штокмайєра в усій області хвильових довжин. Показано, що метод УКМ може з високою точністю описувати діелектричну сприйнятливість дипольної рідини для довільних значень частоти і хвильового вектора.

Вперше запропоновано математично строгий формалізм, який дає змогу вийти за рамки марківського наближення при побудові кінетичних функцій пам'яті. Проведено модифікацію методу УКМ для дослідження нерівноважних і діелектричних властивостей полярних рідин з атом-атомною структурою молекулярних взаємодій, що послідовно враховує немарківські ефекти.

Знайдено аналітичні вирази для узагальнених коефіцієнтів переносу та діелектричної проникності. Визначено основні гідродинамічні, поляризаційні та кінетичні моди для моделі води TIP4P.

Проведено узагальнення поля відгуку і підсумовування за Евальдом для атомних моделей полярних рідин, які явно враховують просторовий розподіл зарядів у межах молекул, та розглянуто випадок, коли діелектрична сприйнятливність може одночасно залежати від хвильового вектора і частоти. Отримано комп'ютерно-адаптовані флуктуаційні формули у різних статистичних ансамблях і вперше розраховано діелектричну проникність та магнітну сприйнятливність атомних моделей води в усій області зміни хвильового вектора і частоти. Показано, що ефекти скінченного розміру можуть суттєво спотворювати результати і тільки застосування комп'ютерно-адаптованого підходу дає змогу одержати правильні значення для діелектричних величин на основі флуктуацій, які відносяться до скінченного зразка.

У рамках методу декомпозицій вперше проведено повну класифікацію і запропоновано детальне виведення всіх самоспряжених схем інтегрування рівнянь руху у комп'ютерному експерименті аж до шостого порядку точності за часовим кроком. Знайдено оптимальні алгоритми, які дають змогу на кілька порядків покращити точність інтегрування при тих самих затратах комп'ютерного часу. Проведено узагальнення градієнтного, екстраполяційного і квазіградієнтного декомпозиційних підходів на випадок молекулярних систем за одночасної присутності як трансляційних, так і орієнтаційних ступенів вільності. Шляхом перетворення фазового простору вперше подолано бар'єр за кількістю необхідних переобчислень сил і їх моментів на один часовий крок для інтеграторів четвертого порядку точності, що дозволило зменшити число таких переобчислень з трьох до одного і значно скоротити час розрахунку.

Вперше запропоновано узагальнення методу інтегральних рівнянь для магнітних рідин з міжчастинковою спіновою взаємодією типу XY, що базується на розкладі потенціалів взаємодії і кореляційних функцій у ряд за кутовими гармоніками. Для таких рідин проведено обчислення глобальних фазових діаграм при різноманітних параметрах міжчастинкового потенціалу з врахуванням зовнішнього магнітного поля. Встановлено декілька видів топологій фазових діаграм і виявлено, що при певному значенні параметра взаємодії і зовнішнього поля, існує специфічна асиметрична критична точка, у якій перетинаються між собою критичні лінії газ-рідина і рідина-рідина.

Вперше розв'язано неоднорідне інтегральне рівняння Орнштейна-Церніке для визначення фазових границь розділу газ-рідина. На цій основі розраховано профілі густини у простих плинах без залучення жодних феноменологічних процедур. Вперше в рамках підходу неоднорідних інтегральних рівнянь досліджено міжфазні властивості магнітних флюїдів. Встановлено



можливість існування у нульовому зовнішньому полі, окрім границь переходу газ-рідина, також і поверхні розділу фаз двох рідин, що мають однакову об'ємну густину і однакову за абсолютним значенням, але протилежну за знаком, намагніченість. Розраховано коефіцієнт поверхневого натягу магнітних рідин та досліджено вплив на нього зовнішнього поля.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розв'язання поставлених у дисертаційній роботі задач призвело до розробки низки нових підходів для мікроскопічного опису динамічних та фазових властивостей простих, полярних і магнітних рідин. Це може мати значний практичний інтерес з огляду на широке прикладне застосування полярних та магнітних флюїдів у сучасних промислових технологіях (виробництво нових видів паперу, медицина, нафтохімія, проблеми сепарації тощо). Поєднання запропонованих аналітичних підходів із розробленими в дисертації числовими методами та схемами комп'ютерного експерименту дозволило виявити адекватність існуючих теорій і моделей реальних рідин. Запропонована у роботі модифікація методу УКМ може бути застосована для дослідження не лише моделей полярних рідин, таких як вода, різноманітні спирти та їх суміші, але й інших систем, включаючи рідкі метали, колоїди, полімерні сполуки тощо. Отримані комп'ютерно-адаптовані флуктуаційні формули дають змогу значно пришвидшити збіжність результатів із ростом числа частинок у системі, а отже значно скоротити час розрахунку, що є важливим з огляду на обмежені технічні можливості навіть суперкомп'ютерів. Розроблені у роботі ефективні алгоритми для розв'язку рівнянь руху можуть бути використані не лише у МД симуляціях багаточастинкових конденсованих систем, але й для розрахунку траєкторій астрономічних об'єктів у небесній механіці, хвильових функцій у квантовій фізиці, опису хімічних реакцій тощо. Більше того, досягнута висока ефективність цих алгоритмів дає змогу вже тепер розглядати складніші, а отже реалістичніші моделі рідин, не чекаючи на появу більш потужних комп'ютерів. Це, у свою чергу, може стимулювати проведення нових теоретичних і експериментальних досліджень. Розглянуті в рамках теорії однорідних інтегральних рівнянь моделі рідин із магнітною взаємодією можна використовувати для опису ферофлюїдів, розплавів деяких металів (Au-Co, Co-Pd), гелію  $\text{He}^4$  і його сумішей в об'ємі чи у середовищі (пористе золото, силікатні аерогелі). Запропонована теорія неоднорідних інтегральних рівнянь для визначення мікроскопічної структури міжфазних поверхонь у простих і магнітних рідинах може бути важливою для технологічних застосувань у сучасній хімії і біології.

**Особистий внесок здобувача.** Значна частина досліджень за багатьма напрямками, що окреслені у дисертаційній роботі, проводилась здобувачем самостійно. Зокрема, велика кількість одноосібно опублікованих робіт стосується розробки комп'ютерно-адаптованих теорій і побудови нових ефективних алгоритмів для інтегрування рівнянь руху в багаточастинкових системах у

рамках методу МД. Здобувачеві належить ідея використання перетворення фазового простору для подолання бар'єру за точністю і ефективністю МД алгоритмів. У роботах, виконаних спільно з співавторами, вклад здобувача визначається таким чином. При описі діелектричних властивостей дипольних систем здобувач здійснював аналітичні та числові обчислення в рамках методу УКМ, запропонував застосування цього методу до моделі води Штокмайєра і провів усі необхідні МД розрахунки для порівняння з теорією. При дослідженні полярних рідин здобувачеві належить ідея модифікації підходу УКМ стосовно включення немарківських доданків у кінетичні ядра пам'яті та її застосування до атомних моделей води, проведення аналізу отриманих результатів і порівняння їх з літературними даними. При вивченні фазових властивостей магнітних рідин здобувачем запропоновано узагальнення теорії середнього поля та методу однорідних інтегральних рівнянь за присутності трансляційних і спінових ступенів вільності у системі та зовнішнього магнітного поля. За участю здобувача дано пояснення можливої немонотонної поведінки залежності критичної температури у магнітних рідинах від величини зовнішнього поля. Здобувач приймав участь у розробці алгоритму при розв'язанні системи неоднорідних інтегральних рівнянь для двочастинкової функції розподілу на границі розділу фаз газ-рідина у простих плинах. Здобувачем сформульована також постановка задачі щодо розвитку методу неоднорідних інтегродиференціальних рівнянь для дослідження міжфазних властивостей магнітних рідин. Ним запропоновано схему розв'язання таких рівнянь і проведено числові розрахунки.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на таких наукових конференціях і зустрічах: International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory (Lviv, 1995); Науковий семінар з статистичної теорії конденсованих систем (Львів, 1997 р.); International Workshop INTAS-Ukraine on Condensed Matter Physics (Lviv, 1998); Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties (Bolder, Colorado, USA, 2000); Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory (Lviv, 2000); 26th Seminar of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Prague, Czech Republic, 2001); 9th International Conference on Magnetic Fluids (Bremen, Germany, 2001); 5th Liquid Matter Conference (Konstanz, Germany, 2002); 27th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Sopron, Hungary, 2002); 18th International Conference on Chemical Thermodynamics (Beijing, China, 2004); 29th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Bratislava, Slovakia, 2004); NATO Advanced Research Workshop "Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications" (Lviv, 2004); Thermodynamics 2005 (Sesimbra, Portugal, 2005); Annual Conference "Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications" (Lviv, 2005); International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, 2005); Conference "Statistical Physics 2006, Condensed

Matter: Theory and Applications” (Kharkiv, 2006); 33rd Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Puchberg-Wels, Austria, 2008); 3rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” (Lviv, 2009).

Деякі результати доповідались на семінарах в Інституті полімерних досліджень імені Макса Планка (Майнц, Німеччина, 2000), Інституті молекулярних наук (Оказакі, Японія, 2003), Інституті теоретичної фізики Університету м. Лінц (Австрія, 2006) та неодноразово обговорювалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і відділу теорії нерівноважних процесів цього інституту.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 71 роботу з яких: 46 – це статті в реферованих журналах, що зазначені у переліках ВАК України, 2 препринти і 23 тези 18 профільних конференцій. Основні результати дисертації відображені в 35 статтях (з них 17 без співавторів), опублікованих у вітчизняних і закордонних виданнях.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота містить 286 сторінок основного тексту, 417 найменувань цитованої літератури, 74 рисунки і 3 таблиці. Повний обсяг дисертації становить 364 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі роботи, відзначено її наукову новизну і практичне значення, визначено особистий внесок здобувача та наведено інформацію щодо апробації одержаних результатів.

Основна частина дисертації розпочинається з огляду літератури у **першому розділі**, де висвітлено важливі попередні досягнення та описано сучасний стан досліджень динамічних і фазових властивостей простих, полярних і магнітних рідин. Обговорено базисні теоретичні методи та комп’ютерно-адаптовані підходи і наголошено на області їх застосування. Звернуто увагу на недоліки, труднощі і переваги існуючих теорій. Таким чином окреслюється коло проблем, що вимагали детального теоретичного вивчення і які стали предметом розгляду в цій дисертаційній роботі.

У **другому розділі** досліджуються найпростіші моделі полярних рідин, де електрична взаємодія між частинками задається потенціалом точкових диполів. Слідуючи ідеї скороченого опису Боголюбова, методом НСО Зубарева [2] отримано узагальнені рівняння переносу

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{a}(\mathbf{r}) \rangle_t = \left\langle \frac{d}{dt} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \right\rangle_c + \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \mathbf{b}(\mathbf{r}', t') dt' \quad (1)$$

для середніх значень  $\langle \mathbf{a}(\mathbf{r}) \rangle_t$  динамічних змінних, що визначають стан системи в час  $t$ . У набір  $\mathbf{a}(\mathbf{r})$  включено оператори густини числа частинок  $\hat{n}(\mathbf{r})$ , трансляційного  $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r})$  і кутового  $\hat{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$  імпульсів, енергії  $\hat{\mathcal{E}}(\mathbf{r})$  та дипольного моменту  $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ . Вектор  $\mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$  визначається локальними значеннями оберненої температури  $\beta(\mathbf{r}, t) = (k_B T(\mathbf{r}, t))^{-1}$ , поступальної  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  і кутової  $\mathbf{w}(\mathbf{r}, t)$  гідродинамічних швидкостей, хімічного потенціалу  $\mu(\mathbf{r}, t)$  та електричного поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , а  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$  позначає матрицю функцій пам'яті. Усереднення  $\langle \rangle_c$  у правій частині (1) здійснюється за квазірівноважною функцією розподілу  $c(t) = \exp[-\int \beta(\mathbf{r}, t) ((\mu(\mathbf{r}, t) - m\mathbf{v}^2(\mathbf{r}, t)/2 - J\mathbf{w}^2(\mathbf{r}, t)/2) \hat{n}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) - \mathbf{w}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}]$ , де  $m$  і  $J$  – це маса і момент інерції частинок, відповідно. Рівняння узагальненої гідродинаміки (1) є формально точними і можуть описувати як слабо-, так і сильнонерівноважні процеси.

У випадку малих відхилень від рівноваги рівняння (1) спрощуються та записуються в просторі хвильового вектора  $\mathbf{k}$  і частоти  $\omega$  для рівноважних часових кореляційних функцій  $\mathbf{F}(\mathbf{k}, t) = \langle \mathbf{a}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^{Lt} \mathbf{a}(-\mathbf{k}) \rangle$  за відсутності зовнішнього електричного поля як

$$(i\omega \mathbf{I} - \Omega(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k}, \omega)) \mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{F}(\mathbf{k}), \quad (2)$$

де  $\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \mathbf{F}(\mathbf{k}, t)|_{t=0}$  – статичні функції,  $\Omega(\mathbf{k}) = \partial \mathbf{F}(\mathbf{k}, t) / \partial t|_{t=0} \mathbf{F}^{-1}(\mathbf{k})$ , а  $L$  – оператор Ліувілля системи. Для розв'язання (2) було застосовано метод УКМ, згідно якого у набір динамічних змінних, окрім базисних величин  $\mathbf{a}(\mathbf{k}) = \int_V \mathbf{a}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$ , включаються також їхні кінетичні складові вищих порядків  $L\mathbf{a}(\mathbf{k})$ ,  $L^2\mathbf{a}(\mathbf{k})$ , ...,  $L^{S-1}\mathbf{a}(\mathbf{k})$ . На розширеному наборі можна застосувати марківське наближення  $\phi(\mathbf{k}, \omega) \approx \phi(\mathbf{k}, 0)$  і звести задачу до знаходження власних значень (колективних мод) узагальненого гідродинамічного оператора  $\mathbf{G}(\mathbf{k}) = -\Omega(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k}, 0) = \mathbf{F}(\mathbf{k}) \mathbf{F}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)|_{\omega=0}$ . Тоді кожний елемент матриці  $\mathbf{F}(\mathbf{k}, t)$  виражається через суму експоненційних доданків  $\sum e^{-z_s(\mathbf{k})t}$ , що пов'язані з існуванням певної моди  $z_s(\mathbf{k})$ . Більше того, гідродинамічні та дипольні флуктуації для слабонерівноважних станів стають відносно незалежними і можуть досліджуватись окремо. Зокрема, для дипольних флуктуацій, коли  $\mathbf{a}(\mathbf{k}) \equiv \mathbf{p}(\mathbf{k})$ , у частотному представленні отримано аналітичний вираз для динамічного фактора Кірквуда  $f(\mathbf{k}, t) = \langle \mathbf{p}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^{Lt} \mathbf{p}(-\mathbf{k}) \rangle$  у формі ланцюгового дробу

$$f^{(S)}(\mathbf{k}, \omega) = f(\mathbf{k}) / [i\omega + \Omega_1(\mathbf{k}) / [i\omega + \Omega_2(\mathbf{k}) / [i\omega + \dots + \Omega_S(\mathbf{k}) / [i\omega + \phi_S(\mathbf{k})]]]], \quad (3)$$

де  $\Omega_s(\mathbf{k})$  – елементи частотної матриці  $\Omega(\mathbf{k})$ , які залежать лише від статичних кореляційних функцій  $f_s(\mathbf{k}) = \langle L^s \mathbf{p}(\mathbf{k}) \cdot L^s \mathbf{p}(-\mathbf{k}) \rangle$  різних порядків  $s = 1, 2, \dots, S$ , а  $\phi_s(\mathbf{k})$  – елемент матриці функцій

пам'яті, що визначається кореляційним часом  $\tau_{\text{cor}}(k) = \int_0^\infty f(k,t)dt$ . Останній також можна виразити через статичні функції, використовуючи співвідношення  $\phi_{S+1}(k) \approx \phi_S(k)$  при достатньо великому числі мод  $S$ . Знаючи  $f(k, \omega)$ , повздовжню  $\varepsilon_L^{-1}(k, \omega)$  і поперечну  $\varepsilon_T(k, \omega)$  компоненти діелектричної проникності можна обчислити як  $1 \mp 4\pi\beta V^{-1} [f(k) - i\omega f(k, \omega)]$ . Подібним чином було отримано аналітичні вирази для узагальнених коефіцієнтів переносу, таких як теплопровідність та зсувна і об'ємна в'язкість.

Як ілюстрацію дієвості запропонованого підходу було розглянуто процес діелектричної релаксації для моделі Штокмайєра. Числові розрахунки виконувалися при густині і температурі, що відповідають термодинамічному стану води при нормальних умовах. Спектр колективних дипольних збуджень, отриманий у дво- і чотиримодовому ( $S=2$  і  $4$ ) описах, зображено на Рис. 1. У випадку поперечних флуктуацій можна чітко ідентифікувати дебаївську

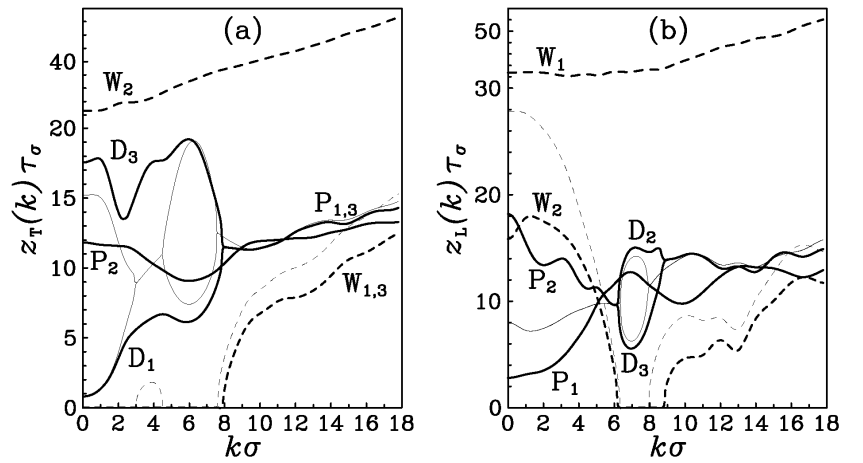


Рис. 1. Спектр колективних дипольних збуджень рідини Штокмайєра для поперечних (а) і повздовжніх (б) флуктуацій у чотиримодовому ( $S=4$ ) описі. Дифузійні моди, дійсна і уявна частини пропагаторних мод позначені літерами D, P і W, відповідно. Результати для  $S=2$  показано тонкими кривими.

моду  $D_1(k)$ , яка добре відокремлена від усіх інших збуджень при малих значеннях хвильового вектора  $k$ . Мода  $D_1(k)$  зумовлена дифузійним механізмом релаксації і в границі  $k \rightarrow 0$  може бути записана через коефіцієнти обертової  $D_R$  і трансляційної  $D_T$  дифузій як  $D_1(k) = (2D_R + D_T k^2)(1 + \rho c(k))$ , де  $\rho = N/V$  – густина числа частинок, а  $c(k)$  – двочастинкова пряма кореляційна функція. Для повздовжніх флуктуацій можна легко розрізнити дві пропагаторні моди  $P_1(k) \pm iW_1(k)$ , які проявляють квазічастинкову (диполяронну) поведінку при малих  $k$ , оскільки  $P_1(k) \gg W_1(k)$ , де  $W_1(k)$  і  $P_1(k)$  визначають частоту і згасання колективних збуджень, відповідно. Диполяронні моди якісно відтворюються вже в рамках формалізму двох змінних ( $S=2$ ), який окрім дифузійних процесів враховує і ефекти вільного руху. Якщо дипольні взаємодії вважати слабкими, то у гідродинамічній границі знайдемо  $\lim_{k \rightarrow 0} W_1(k) = 4\pi\rho d^2/J \approx 35.2\tau_\sigma^{-1}$ , де  $d$  –

дипольний момент частинки,  $\sigma$  – її розмір,  $\tau_\sigma = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ , а  $\epsilon$  – інтенсивність леннард-джонсівського потенціалу.

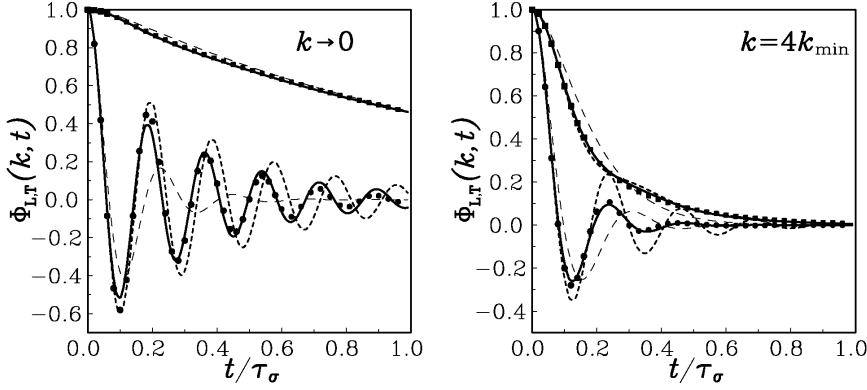


Рис. 2. Часові кореляційні функції моделі Штокмайєра для двох різних значень хвильового вектора ( $k_{\min} = 0.927/\sigma$ ). Дані МД для повздовжніх і поперечних компонент зображені кружечками і квадратами, відповідно. Результати дво-, три- і п'ятимодового наближень показано довго-, короткоштриховими і суцільними кривими.

чимо, монотонне згасання поперечних флуктуацій задовільно відтворюється вже при  $S=2$ . Повздовжні флуктуації, де спостерігаються сильні дипольаронні осциляції з повільним згасанням, описуються у цьому випадку лише якісно. Зі збільшенням числа мод до  $S=5$  наближені і МД дані практично співпадають.

Схожу швидко збіжність результатів з ростом числа мод встановлено і для повздовжньої  $\epsilon_L(k, \omega)$  та поперечної  $\epsilon_T(k, \omega)$  компонент узагальненої діелектричної проникності. Зокрема, дійсну і уявну частини функції  $\epsilon_L(k, \omega)$  зображено на Рис. 3. Видно, що при  $S=5$  можна говорити про кількісне відтворення діелектричної проникності в усій області спектру.

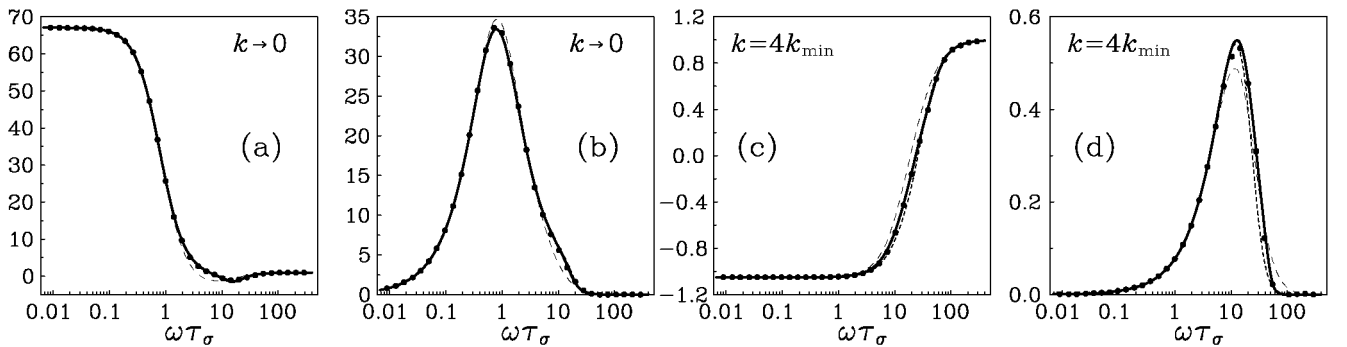


Рис. 3. Дійсна ((a) і (c)) та уявна ((b) і (d)) частини повздовжньої компоненти  $\epsilon_L(k, \omega)$  діелектричної проникності рідини Штокмайєра в залежності від частоти для двох різних значень хвильового вектора. Результати дво-, три- і п'ятимодового наближень показано довго-, короткоштриховими і суцільними кривими, відповідно.

Інші моди можна визначити при  $S > 2$ , коли додатково враховуються взаємодія між диполями та кінетичні процеси. Вони є важливими для кількісного опису поперечних і повздовжніх флуктуацій, особливо у проміжній області  $k$ . Для прикладу на Рис. 2 приведено нормовані часові кореляційні функції  $\Phi(k, t) = f(k, t)/f(k)$ , отримані при  $S=2, 3$  і  $5$ , що порівнюються з даними МД (розділ 4). Як ба-

Предметом розгляду **третього розділу** є нерівноважні і діелектричні властивості більш реалістичних моделей полярних рідин типу взаємодіючих силових центрів, що враховують атомну структуру молекул. На відміну від дипольних систем таким рідинам притаманні складніші динамічні процеси, які відбуваються на суттєво різних часових масштабах і зумовлені появою кулонівських взаємодій. Як наслідок, застосування стандартного підходу УКМ у рамках звичайного марківського наближення призводить до значних труднощів, пов'язаних зі збіжністю результатів [11,15]. Щоб обійти ці труднощі, запропоновано модифікацію методу УКМ, яка базується на математично строгому формалізмі і дає змогу послідовно врахувати немарківські ефекти при моделюванні кінетичних ядер пам'яті.

Основна ідея модифікованого підходу полягає у включенні до набору динамічних величин  $\mathbf{a}(\mathbf{k})$ , таких як густини числа частинок, імпульсу, енергії, поляризації і їх вищі кінетичні складові, також додаткових, так званих ультраповільних квазізмінних  $L^{-1}\mathbf{a}(\mathbf{k}), \dots, L^{-S'}\mathbf{a}(\mathbf{k})$ , що являють собою інтеграли по часу від базисних величин. Наприклад, у випадку поляризаційних флуктуацій, коли  $\mathbf{a}(\mathbf{k}) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{k})$ , для розширеного набору отримаємо

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = L^{-S'}\mathbf{P}(\mathbf{k}), \dots, L^{-1}\mathbf{P}(\mathbf{k}), \mathbf{P}(\mathbf{k}), L\mathbf{P}(\mathbf{k}), L^2\mathbf{P}(\mathbf{k}), \dots, L^{S-1}\mathbf{P}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

де  $\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M (\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i)(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ia}} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}) q_a / i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i)$  – вектор поляризації. Тут  $\mathbf{r}_{ia}$  позначає положення атома  $a$ , що несе заряд  $q_a$  і належить молекулі  $i$  з центром мас  $m = \sum_{a=1}^M m_a$  в  $\mathbf{r}_i = \sum_{a=1}^M m_a \mathbf{r}_{ia} / m$ , а  $N$  і  $M$  – загальне число молекул і силових центрів у кожній молекулі, відповідно. Вектор  $\mathbf{P}(\mathbf{k})$  відрізняється від густини дипольного моменту і прямує до останнього лише в довгохвильовій границі, коли  $\lim_{k \rightarrow 0} \mathbf{P}(\mathbf{k}) = \mathbf{p}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$ , де  $\mathbf{d}_i = \sum_a (\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i) q_a$  – дипольний момент  $i$ -ї молекули. Складнішими, ніж у випадку дипольних моделей, будуть тут і вирази для гідродинамічних величин.

Використання модифікованого набору (4) веде до перенормування системи рівнянь (2) для часових кореляційних функцій і власних значень  $z_\gamma(k)$  узагальненого гідродинамічного оператора. У результаті знайдемо, що часову кореляційну функцію  $f(k, t) = \langle \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot e^{Lt} \mathbf{P}(-\mathbf{k}) \rangle$  поляризаційних флуктуацій можна записати як суму  $S + S'$  експонент  $\exp(-z_\gamma(k)t)$  з певними ваговими множниками, які асоціюються з вкладом відповідної моди  $z_\gamma$ , де  $\gamma = 1, 2, \dots, S + S'$ . У частотному зображенні  $f(k, t)$  приймає форму ланцюгового дробу

$$f^{(SS')}(k, \omega) = f(k) / [i\omega + \Omega_1(k) / [i\omega + \Omega_2(k) / [i\omega + \dots + \Omega_S(k) / [i\omega + \phi_{SS'}(k, \omega)]]]] \quad (5)$$

з ядром пам'яті у виді Паде-апроксимації

$$\phi_{ss'}(k, \omega) = \frac{a_{s0}(k) + i\omega a_{s1}(k) + \dots + (i\omega)^{S'} a_{ss'}(k)}{1 + i\omega b_{s1}(k) + \dots + (i\omega)^{S'} b_{ss'}(k)} \quad (6)$$

точного кінетичного ядра пам'яті  $\Gamma_s(k, \omega)$  у наближенні  $S'$ -го порядку. Бачимо, що при  $S' \neq 0$  функція  $\phi_{ss'}(k, \omega)$  явно залежить від частоти, а отже може описувати суттєво немарківські ефекти. Для  $S' = 0$  модифікований підхід зводиться до стандартного формулювання методу УКМ (див. розділ 2). Коефіцієнти  $a_{ss'}$  і  $b_{ss'}$ , які з'являються у рівнянні (6), пов'язані з кореляційними часами  $\tau_\zeta(k) = \int_0^\infty t^\zeta f(k, t) dt$  різних порядків  $\zeta = 0, 1, \dots, 2S'$ . Таким чином, правила сум для кореляційних функцій будуть задовольнятися точно до порядку  $2S$  у часовому просторі і до порядку  $2S'$ , включно, у частотному представленні. Кореляційні часи можна обчислити, застосовуючи рекурентні співвідношення  $\phi_{s+1s'}(k, \omega) \approx \phi_{ss'}(k, \omega)$  при достатньо великих  $S$ .

Числові розрахунки проводились для моделі води TIP4P ( $M=4$ ) при густині  $mN/V = 1$  г/см<sup>3</sup> і температурі  $T = 293$  К. Спектр поляризаційних мод, отриманий в рамках модифікованого підходу при  $S' = 1$  і  $S = 3$  для повздовжніх флуктуацій, подано на Рис. 4. Видно, що існують дві пропагаторні моди  $z_L(k) = \sigma_L(k) \pm i\omega_L(k)$  і дві чисто дифузійні моди  $z_{1,2}(k) = \sigma_{1,2}(k)$ . Пропагаторні моди описують лібраційні збудження в флуктуаціях поляризаційної густини  $\square e^{-\sigma_L(k)t} e^{-i\omega_L(k)t}$ , де  $\omega_L$  і  $\sigma_L$  – частота коливань і коефіцієнт згасання, відповідно.

Лібраційні збудження зумовлені швидким обертовим рухом молекул в електричному полі, створюваним сусідніми молекулами. Вони зникають при  $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$ , коли  $\sigma_L(k) \square \omega_L(k)$ . Релаксація міжмолекулярних моментів сил визначається модою дебаївського типу  $\sigma_2(k) \square 1/\tau_0(k)$ . Мода  $\sigma_1(k)$  відноситься до дебаївської релаксації на великих часах. Величини  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  тісно пов'язані з коефіцієнтами трансляційної і обертової дифузії. При малих і проміжних  $k$  спостерігається така ієрархія частот:  $\sigma_1^{-1}(k) \square \sigma_2^{-1}(k) \square \sigma_L^{-1} \square \omega_L(k)$ . Це свідчить про співіснування динамічних процесів, що відбуваються на суттєво різних масштабах часу.

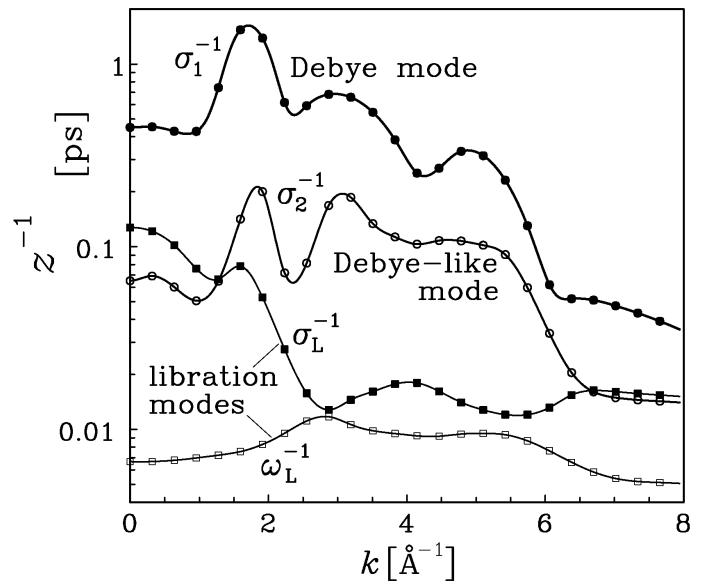


Рис. 4. Основні поляризаційні моди, отримані для моделі води TIP4P.



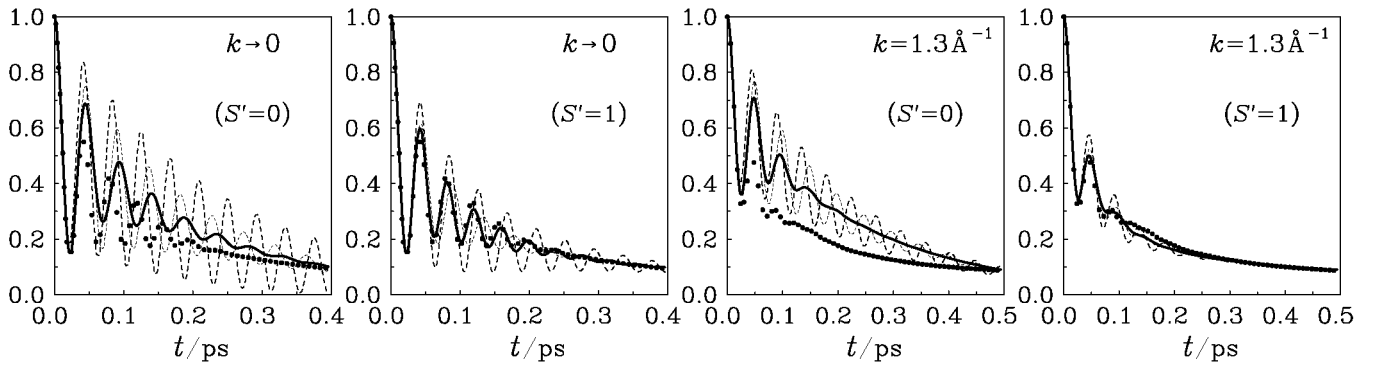


Рис. 5. Часові кореляційні функції поляризаційної густини для моделі води ТІР4Р, отримані в рамках звичайного ( $S'=0$ ) і немарківського ( $S'=1$ ) підходів. Результати, що відповідають  $S=3,5$  і  $7$ , зображено довго-, короткоштриховими і неперервними кривими, відповідно. Дані МД показано кружечками.

Нормовану часову кореляційну функцію  $\Phi(k,t) \equiv f(k,t)/f(k)$ , а також узагальнену діелектричну проникність  $\varepsilon_L(k,\omega)$ , що отримані в рамках звичайного ( $S'=0$ ) і немарківського ( $S'=1$ ) підходів для  $S=3,5$  і  $7$ , зображено на Рис. 5 і 6, відповідно, разом із даними комп'ютерного експерименту (див. розділ 4). Для функції  $\Phi(k,t)$  можна спостерігати згасаючі дуже швидкі лібраційні коливання на коротких часах, які далі переходять у майже чисте спадання на проміжних інтервалах і нарешті в надзвичайно повільну дебаївську релаксацію на великих часах. Бачимо, що звичайна ( $S'=0$ ) теорія УКМ нездатна задовільно описати часову залежність  $\Phi(k,t)$  при  $S=3$ . Тут навіть високомодові наближення  $S=5$  і  $S=7$  не дають змоги суттєво покращити результат. З іншого боку, застосування модифікованого підходу вже з  $S'=1$  веде до якісного відтворення  $\Phi(k,t)$  і  $\varepsilon_L(k,\omega)$  при  $S=3$ . Більше того, врахування немарківських ефектів з  $S'=1$  значно прискорює збіжність теорії, так що отримані значення для  $\Phi(k,t)$  і  $\varepsilon_L(k,\omega)$  при  $S=5$  і

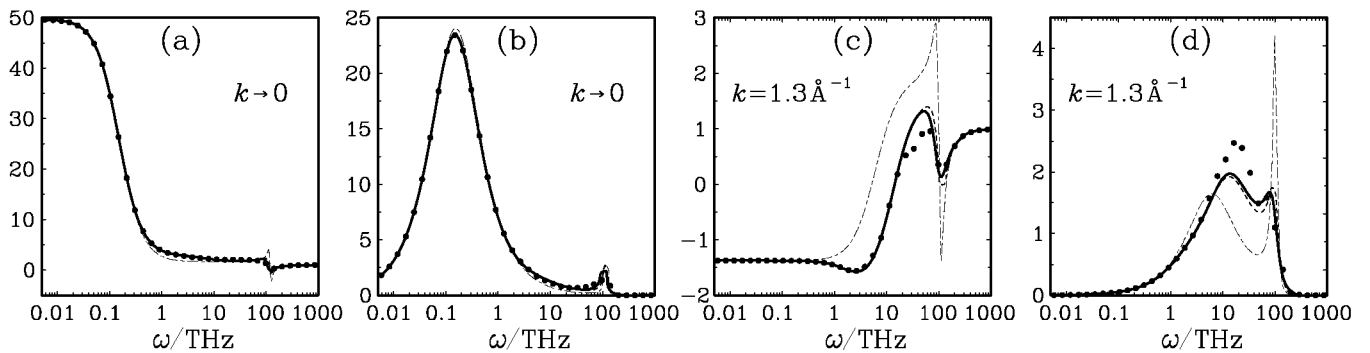


Рис. 6. Дійсна ((a) і (c)) та уявна ((b) і (d)) частини діелектричної проникності  $\varepsilon_L(k,\omega)$  для моделі води ТІР4Р. Результати у марківському ( $S'=0$  і  $S=3$ ) та немарківському ( $S'=1$  при  $S=3$  і  $5$ ) наближеннях зображено штрих-пунктирними, штриховими і неперервними кривими, відповідно. Дані МД подано кружечками.

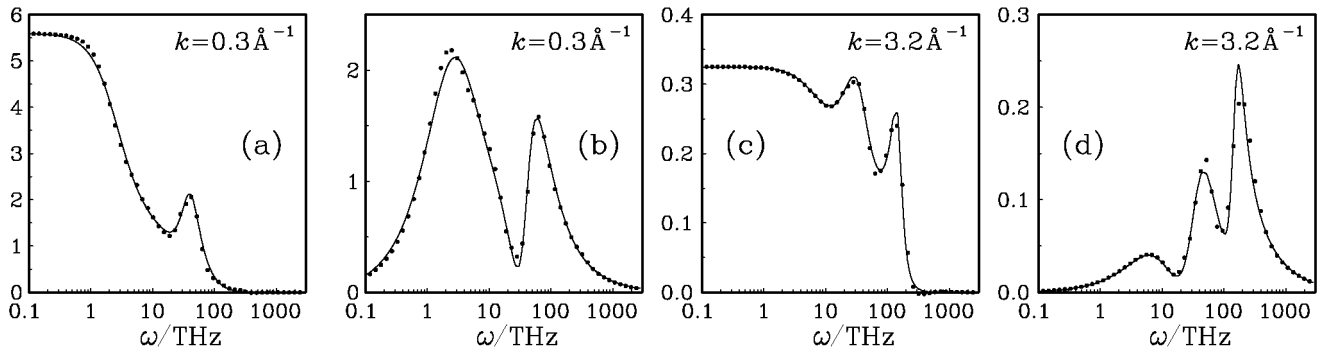


Рис. 7. Дійсна ((a) і (c)) та уявна ((b) і (d)) частини узагальної зсувної в'язкості (в одиницях Pa s) для моделі води TIP4P, отримана в рамках модифікованого ( $S'=3$ ) підходу УКМ при  $S=2$  (неперервні криві), у порівнянні з даними МД (кружечки).

$S=7$  стають майже нерозрізненними від даних МД. Подібні висновки було зроблено і для узагальної зсувної в'язкості  $\eta(k, \omega)$ , результати розрахунків якої подано на Рис. 7.

**Четвертий розділ** присвячено розвитку комп'ютерно-адаптованих теорій як для дипольних, так і атомних моделей полярних рідин. Оскільки комп'ютерний експеримент має справу з скінченними системами, то на великих відстанях взаємодія між частинками не може бути врахована явно. Для мінімізації скінченно-розмірних ефектів методом поля відгуку всі частинки поза сферою взаємодії замінюються неперервним середовищем з діелектричної постійної  $\varepsilon_R$ . У якості середовища можна вибрати провідник, де  $\varepsilon_R \rightarrow \infty$ , бо полярні рідини характеризуються великим значенням  $\varepsilon$ . Тоді загальне макроскопічне поле, яке створюється частинками системи і середовищем, буде рівне  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{D}_R(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{p}(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'$  з  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < R$ , де  $\mathbf{D}_R(\mathbf{r}) = 3\mathbf{r}\mathbf{r}/r^5 - \mathbf{I}/r^3 + \mathbf{I}/R^3$  позначає модифікований тензор дипольної взаємодії,  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle_t$ , а  $R \leq \sqrt[3]{V}/2$  – радіус сфери обрізання. Застосовуючи метод збурень і враховуючи наявність середовища, знайдено флуктуаційні формули для розрахунку узагальної діелектричної проникності  $\varepsilon_{L,T}(k, \omega)$ . Зокрема, для повздовжніх флуктуацій у канонічному ансамблі отримано

$$1 - \varepsilon_L^{-1}(k, \omega)^{-1} = \frac{3j_1(kR)}{kR} + \frac{Vk_B T / (4\pi)}{f_R(k) - i\omega f_R(k, \omega)} = \frac{Vk_B T / (4\pi)}{f(k) - i\omega f(k, \omega)}, \quad (7)$$

де  $j_1(x) = -\cos(x)/x + \sin(x)/x^2$ . Схожі формули одержано і у випадку мікроканонічного ансамблю та поперечних флуктуацій. Вони узагальнюють знайдені раніше [14] часткові розв'язки, коли  $k=0$  або  $\omega=0$ , і можуть використовуватися для довільних значень  $k$  та  $\omega$ .

Суттєвою відмінністю комп'ютерно-адаптованих формул (7) від відомих із звичайної теорії макроскопічних систем, коли  $R \rightarrow \infty$  і  $\lim_{R \rightarrow \infty} f_R(k, \omega) = f(k, \omega)$ , полягає у тому, що тут повністю беруться до уваги усі деталі, при яких виконуються симуляції, а саме, розмір зразка, граничні умови та спосіб обрізання потенціалу взаємодії. Для дипольних моделей модифікація тензора взаємодії приводить до зміни міжчастинкового потенціалу у вигляді

$$u_R = -3(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})/r_{ij}^5 + \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j/r_{ij}^3 - \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j/R^3, \quad (8)$$

де  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq R$ , тоді як  $u_R = 0$  при  $r_{ij} > R$ . Для моделей типу взаємодіючих силових центрів густину дипольного моменту  $\mathbf{p}$  необхідно замінити на вектор поляризації  $\mathbf{P}$  (див. розділ 3). Як наслідок, кулонівська взаємодія між атомами  $a$  і  $b$  молекул  $i$  та  $j$  модифікується у геометрії поля відгуку для  $|\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}| \leq R$  до

$$u_R = q_a q_b \frac{1}{|\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}| + |\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}|^2 / (2R^3)} - 3/(2R) \quad (9)$$

при  $u_R = 0$ , якщо  $|\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}| > R$ . Рівняння (9) точно враховує просторовий розподіл атомів у молекулі для поля відгуку середовища. У цьому полягає основна відмінність від попередніх наближених підходів [15], де істинне поле середовища для атомних моделей підмінялось полем відгуку (8) системи точкових диполів.

Для атомних моделей розвинуто також метод підсумовування за Евальдом. Тут для нівелювання ефектів скінченного розміру вводяться періодичні копії симуляційного зразка, який має форму куба з ребром  $l = V^{1/3}$ , і розглядаються взаємодії як між реальними атомами, так і їх зображеннями. Це можна інтерпретувати як ефективну взаємодію лише між молекулами базисної комірки, але з модифікованим кулонівським оператором  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = -\zeta_1(r)\nabla 1/r - 4\pi V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \zeta_2(k) \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) i\mathbf{k}/k^2$ , де  $\zeta_1(r) = \text{erfc}(\chi r) + 2\chi r \exp(-\chi^2 r^2)/\pi^{1/2}$  при  $r \leq R$  і  $\zeta_1(r) = 0$  для  $r > R$ , а сума проводиться за векторами  $|\mathbf{k}| = 2\pi\boldsymbol{\kappa}/l \leq k_{\max}$  з цілими компонентами  $\boldsymbol{\kappa}$  при  $\zeta_2(k) = \exp(-k^2/(4\chi^2))$ . У результаті отримано флуктуаційну формулу типу (7), де  $3j_1(kR)/(kR)$  необхідно замінити на  $\Delta\zeta(k) = 1 - \zeta_1(k) + \zeta_2(k)$  з  $\zeta_1(k) = \int j_1(kr)\zeta_1(r)dr$ . При кожному фіксованому  $\kappa_{\max} = k_{\max}l/(2\pi)$  оптимальні значення параметра  $\chi$  вибирались з умови мінімізації  $|\Delta\zeta(k)|$ . Тоді  $f_R(k, t)$  буде якнайменше відрізнятися від часової кореляційної функції  $f(k, t)$  нескінченної системи, а відносна похибка обчислень складатиме  $\Delta = 4\pi\beta\rho d^2 |\Delta\zeta(k)|_{\min}$ . Зокрема для  $\kappa_{\max} = 5$  і  $R = l/2$  отримано  $\chi = 5.929/l$  з  $\Delta = 0.132\%$ , що є цілком достатньо для більшості обчислень.

Запропонований підхід застосовано до кількох моделей води в рамках методів МД і МК. Досліджено самоузгодженість комп'ютерно-адаптованих формул (7) і показано, що система вже з декількох сотень молекул ( $N \approx 200$ ) може забезпечити об'ємні (тобто ті, що відповідають безмежній системі) значення діелектричної проникності  $\varepsilon(k, \omega)$  на основі дипольних чи поляризаційних флуктуацій  $f_R(k, \omega)$ , що отримуються в комп'ютерних симуляціях для скінченного зразка. Вперше розраховано  $f(k, \omega)$  і  $\varepsilon_{L,T}(k, \omega)$  в усій області зміни  $k$  і  $\omega$ . Частина цих результатів вже було приведено на Рис. 2, 3, 5 і 6 у контексті їх порівняння з передбаченнями теорії УКМ (розділи 2 і 3).

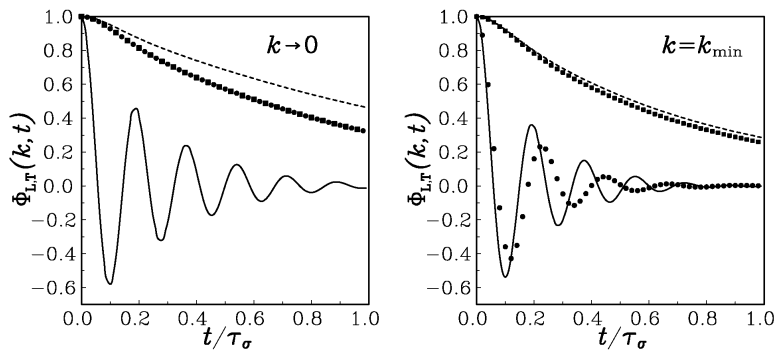


Рис. 8. Часові кореляційні функції моделі Штокмайєра для повздовжніх (кружечки) та поперечних (квадратики) компонент дипольного моменту скінченної системи. Результати для безмежної системи подано неперервними і штриховими кривими.

суттєвою, особливо для малих  $k$ . Отже, ефекти скінченного розміру дійсно можуть значно спотворювати діелектричні величини і тільки застосування комп'ютерно-адаптованого підходу дає змогу отримати для них коректні значення.

Фактор Кірквуда  $g_R(k) = f_R(k)/(Nd^2)$  скінченної ( $N = 256$ ,  $R = 9.9 \text{ \AA}$ ) системи, одержаний в МД симуляціях для моделі TIP4P із застосуванням поля відгуку силових центрів, і значення  $g(k)$  для безмежної системи зображено на Рис. 9 штриховою і суцільною кривими, відповідно. Результат для  $g(k)$ , отриманий в

Часові кореляційні функції  $\Phi_R(k, t) = f_R(k, t)/f_R(k)$  скінченної системи, які обчислені в МД симуляціях при  $N = 256$  для моделі Штокмайєра, і функції  $\Phi(k, t) = f(k, t)/f(k)$ , що відповідають безмежній системі ( $N, R \rightarrow \infty$ ), подано на Рис. 8. Значення  $\Phi(k, t)$  були відтворені, використовуючи співвідношення (7) і самоузгодженість теорії, тобто незалежність  $\varepsilon_{L,T}(k, \omega)$  від розмірів системи при  $N \uparrow 200$ . Видно, що різниця між  $\Phi(k, t)$  і  $\Phi_R(k, t)$  є

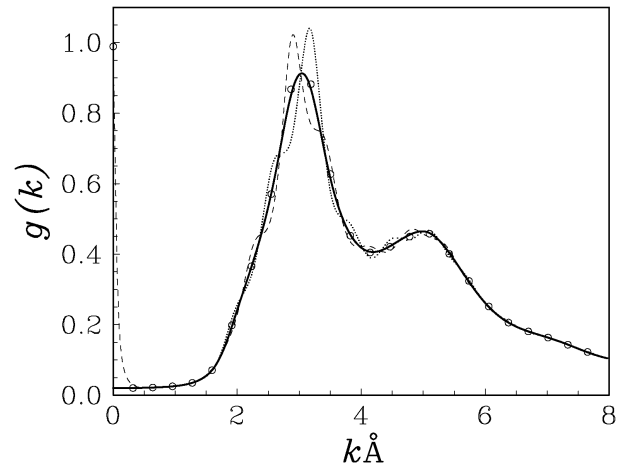


Рис. 9. Фактор Кірквуда води TIP4P, отриманий в рамках різних підходів.

рамках підсумовування за Евальдом і поля відгуку точкових диполів, показано кружечками і точковою кривою. Як бачимо, поле відгуку взаємодіючих силових центрів веде практично до тих самих величин, що і громіздка техніка Евальда. З іншого боку, відхилення між цими результатами і значеннями, що відповідають полю відгуку точкових диполів, сягають порядку 20%. Це засвідчує важливість врахування просторового розподілу заряду у молекулі при конструюванні поля відгуку для атомних моделей полярних рідин.

Побудова ефективних МД алгоритмів для знаходження числових розв'язків рівнянь руху в багаточастинкових системах становить зміст **п'ятого розділу**. Тут проведено узагальнення декомпозиційного підходу на атомні і молекулярні рідини за одночасної присутності як трансляційних, так і орієнтаційних ступенів вільності. Детально розглянуто випадок полярних рідин, для яких оператор Ліувілля можна записати як

$$L = \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{W}(\mathbf{J}^{-1} \mathbf{S}_i \mathbf{q}_i) \mathbf{S}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} + m^{-1} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + \mathbf{g}_i(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} \right), \quad (10)$$

де  $\mathbf{W}$  – лінійна антисиметрична матриця,  $\mathbf{r}_i$  і  $\mathbf{S}_i$  задають положення і орієнтацію молекули  $i$  з масою  $m$  і тензором інерції  $\mathbf{J}$ , що рухається з поступальною швидкістю  $\mathbf{v}_i$  і обертається з кутовою швидкістю  $\mathbf{w}_i = \mathbf{J}^{-1} \mathbf{S}_i \mathbf{q}_i$  при наявності кутового моменту кількості руху  $\mathbf{q}_i$ , а  $\mathbf{f}_i$  і  $\mathbf{g}_i$  позначають сили і моменти сил, які діють на молекули ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) згідно атомних взаємодій. Рівняння руху частинок  $d\Gamma/dt = L\Gamma(t)$  має формальний розв'язок  $\Gamma(t) = [\exp(L\Delta t)]^l \Gamma(0)$ , де  $\Gamma = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{S}_1, \mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_N, \mathbf{S}_N, \mathbf{q}_N\} \equiv \{\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \mathbf{q}\}$  – набір фазових змінних,  $\Delta t = t/l$  – величина часового кроку, а  $l$  – загальне число кроків.

Ідея декомпозиційного підходу полягає у розщепленні  $L = A + B$  оператора Ліувілля на його кінетичну  $A$  і потенціальну  $B$  частини. Тоді оператор еволюції  $e^{L\Delta t}$  можна представити як добуток експонент

$$\exp(A+B)\Delta t = \prod_{k=1}^K \exp(A a_k \Delta t) \exp(B b_k \Delta t + [B, [A, B]] c_k \Delta t^3) + E(\Delta t^{Q+1}), \quad (11)$$

де коефіцієнти  $a_k$ ,  $b_k$  і  $c_k$  при фіксованому  $K \geq 2$  підбирають у такий спосіб, щоб забезпечити найвищий можливий порядок  $Q$  точності,  $[,]$  позначає комутатор двох операторів, а  $E(\Delta t^{Q+1}) = O_{Q+1} \Delta t^{Q+1}$  – це похибка обчислення. Основна перевага факторизації (11) полягає в тому, що, на відміну від повного оператора еволюції  $e^{L\Delta t}$ , дію його кінетичної і потенціальної складових на довільну точку  $\Gamma$  фазового простору можна виконати аналітично:

$$\exp Aa_k \Delta t \Gamma = \mathbf{r} + \mathbf{v}a_k \Delta t, \mathbf{v}, \Xi(\mathbf{q}, a_k \Delta t) \mathbf{S}, \mathbf{q},$$

$$\exp(Bb_k \Delta t + [B, [A, B]]c_k \Delta t^3) \Gamma = \mathbf{r}, \mathbf{v} + m^{-1} \mathbf{f}b_k \Delta t, \mathbf{S}, \mathbf{q} + \mathbf{g}b_k \Delta t. \quad (12)$$

Тут  $\mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) + 2\mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{S})c_k \Delta t^2/b_k$  і  $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) + 2\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{S})c_k \Delta t^2/b_k$  – модифіковані сили і їх моменти з градієнтними вкладами  $\{\mathbf{F}, \mathbf{G}\} = [\{\mathbf{f}, \mathbf{g}\}(\mathbf{r}_\delta, \mathbf{S}_\delta) - \{\mathbf{f}, \mathbf{g}\}(\mathbf{r}, \mathbf{S})]/(\delta \Delta t^2)$ , де  $\mathbf{r}_\delta = \mathbf{r} + \delta m^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \Delta t^2$  і  $\mathbf{S}_\delta = \exp[\mathbf{W}(\delta \mathbf{J}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{g}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \Delta t^2)] \mathbf{S}$  при  $\delta \ll 1$ . Співвідношення (12) задають зміщення і  $\Xi$ -обертання координат (вільний поступальний і обертовий рух) та швидкостей (рівноприскорений рух) молекул, які не змінюють об'єму у фазовому просторі, а отже точно забезпечують такі важливі риси гамільтонових систем як їх симплектичність і самоспряженість, незважаючи на наближений характер факторизації (11).

Таблиця 1: Декомпозиційні алгоритми.

| Алгоритм       | Q        | $n_f$    | $ O_{Q+1} $                         | $\Psi$    | №         |
|----------------|----------|----------|-------------------------------------|-----------|-----------|
| BAВ            | 2        | 1        | $9 \cdot 10^{-2}$                   | 11        | 1         |
| ABA            | 2        | 1        | $9 \cdot 10^{-2}$                   | 11        | 2         |
| CAC            | 2        | 2        | $8 \cdot 10^{-2}$                   | 3         | 3         |
| ACA            | 2        | 2        | $4 \cdot 10^{-2}$                   | 6         | 4         |
| <b>BAВAB</b>   | <b>2</b> | <b>2</b> | <b><math>8 \cdot 10^{-3}</math></b> | <b>29</b> | <b>5</b>  |
| ABABA          | 2        | 2        | $8 \cdot 10^{-3}$                   | 29        | 6         |
| CABAC          | 4        | 3        | $4 \cdot 10^{-3}$                   | 3         | 7         |
| <b>BACAB</b>   | <b>4</b> | <b>3</b> | <b><math>8 \cdot 10^{-4}</math></b> | <b>15</b> | <b>8</b>  |
| CACAC          | 4        | 4        | $7 \cdot 10^{-4}$                   | 6         | 9         |
| ACACA          | 4        | 4        | $7 \cdot 10^{-4}$                   | 6         | 10        |
| BAВABAB        | 4        | 3        | $4 \cdot 10^{-2}$                   | 0.3       | 11        |
| ABABABA        | 4        | 3        | $3 \cdot 10^{-2}$                   | 0.4       | 12        |
| CABABAC        | 4        | 4        | $10^{-3}$                           | 4         | 13        |
| <b>ABACABA</b> | <b>4</b> | <b>4</b> | <b><math>10^{-4}</math></b>         | <b>27</b> | <b>14</b> |
| <b>BACACAB</b> | <b>4</b> | <b>5</b> | <b><math>5 \cdot 10^{-5}</math></b> | <b>30</b> | <b>15</b> |
| ACABACA        | 4        | 5        | $9 \cdot 10^{-5}$                   | 17        | 16        |
| CACACAC        | 4        | 6        | $4 \cdot 10^{-5}$                   | 18        | 17        |
| ACACACA        | 4        | 6        | $3 \cdot 10^{-5}$                   | 25        | 18        |

Було проведено повну класифікацію і детальне виведення всіх декомпозиційних алгоритмів аж до шостого порядку включно. Сімейство алгоритмів другого і четвертого порядків подано в Табл. 1, де літери А та В ( $c_k = 0$ ) або С ( $c_k \neq 0$ ) позначають відповідні експоненти, які входять в (11). Серед них тільки два алгоритми, а саме, Верле (№1) і Фореста-Рутха (№11), були відомі раніше [5]. Бачимо, що нові схеми під №5, 8, 14 і 15 є безумовно кращі, оскільки забезпечують найвищу ефективність  $\Psi = 1/(|O_{Q+1}| n_f^Q)$  при заданому числі  $n_f$  обчислень сил на один крок. Зокрема, алгоритм №5 є найкращим у випадку другого порядку точності і перевищує ефективність схеми Верле у три рази. Якщо ж порівнювати схеми четвертого порядку, то видно, що запропонований алгоритм №8 дає

змогу при тих самих затратах ( $n_f = 3$ ) комп'ютерного часу покращити точність інтегрування рівнянь руху майже на два порядки по відношенню до схеми Фореста-Рутха.

У цьому розділі запропоновано також модифікацію методу декомпозицій, що базується на канонічному перетворенні  $\mathbf{T}\Gamma = \mathbf{T}\{\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \mathbf{q}\} = \mathbf{F} = \{\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \mathbf{q}\}$  фазового простору  $\Gamma$ , де  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\delta$  і  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_\delta$

при  $\delta = \delta_1$ , а  $\mathbf{v} = \mathbf{v} + \delta_2 m^{-1} \dot{\mathbf{f}} \Delta t^2$  і  $\mathbf{q} = \mathbf{q} + \delta_2 \dot{\mathbf{g}} \Delta t^2$ . Записуючи рівняння руху у нових фазових змінних і застосовуючи факторизацію (11) при  $K = 2$ , отримано узагальнений алгоритм Верле

$$\Gamma(\Delta t) = \mathbf{T}^{-1} e^{B \frac{\Delta t}{2} + [B, [A, B]] \delta_3 \Delta t^3} e^{A \Delta t} e^{B \frac{\Delta t}{2} + [B, [A, B]] \delta_3 \Delta t^3} \mathbf{T} \Gamma(0) + E(\Delta t^{Q+1}). \quad (13)$$

Тут дія експоненційних операторів виконується у трансформованому просторі  $\mathbf{F}$  і визначається рівняннями типу (12) з формальною заміною  $\Gamma$  на  $\mathbf{F}$ , а перехід до істинних змінних здійснюється оберненим перетворенням  $\Gamma = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{F}$ . Часові похідні, які виникають в  $\mathbf{T}$  і  $\mathbf{T}^{-1}$ , обчислювалися за допомогою скінченнорізницевої схеми  $\{\dot{\mathbf{f}}, \dot{\mathbf{g}}\} = \frac{1}{2\Delta t} [\{\mathbf{f}, \mathbf{g}\}(r(t + \Delta t), S(t + \Delta t)) - \{\mathbf{f}, \mathbf{g}\}(r(t - \Delta t), S(t - \Delta t))]$ . Це не вимагає додаткових затрат, оскільки використовуються ті ж сили, що і при пропагуванні  $\mathbf{F}(t)$ . Параметри  $\delta_{1,2,3}$  вибирались так, щоб порядок точності зріс з  $Q = 2$  до 4. У результаті знайдено  $-\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 1/12$  і  $\delta_1 = -1/24$ ,  $\delta_2 = 1/12$  з  $\delta_3 = 0$ . Другий варіант є особливо ефективний, оскільки долає бар'єр з  $n_f = 3$  до  $n_f = 1$  для алгоритмів четвертого порядку, зменшуючи, таким чином, затрати комп'ютерного часу втричі.

Залежність обчислювальних затрат

$\Upsilon = (1\text{ps}/\Delta t) n_f$  від похибки  $R$  симуляцій, що проводилися різними алгоритмами для моделі води TIP4P, зображено на Рис. 10, де кружечки відповідають часовим крокам (зліва направо)  $\Delta t = 1, 2, 3, 4$  і 5 fs. Бачимо, що навіть для найменших значень  $\Upsilon \approx 200$ , модифікована схема (13) з  $n_f = 1$  (PS1) забезпечує прийнятну точність 1%, а алгоритм Верле (VT) веде при цьому до відносно великої похибки  $R \approx 7\%$ . При збільшенні  $\Upsilon$  переваги модифікованого

підходу як при  $n_f = 1$ , так і з  $n_f = 2$  (PS2), стають ще більш очевидними. Наприклад, алгоритми №5 (VO) і №8 (GL), які є кращі за стандартні схеми VT і Фореста-Рутха (FR), відчутно поступаються інтегратору PS1. Зокрема, при  $\Upsilon \approx 500$  для схем FR, VT, VO, PS2 і GL маємо  $R \approx 4, 1,$

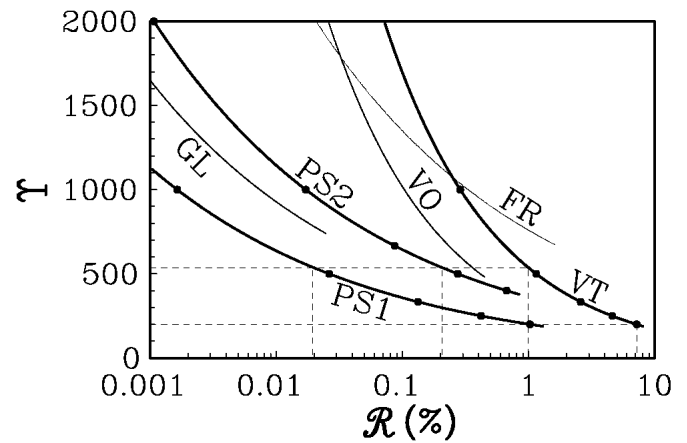


Рис. 10. Затрати часу для різних алгоритмів в залежності від їх похибки.

0.4 0.2 і 0.1 %, відповідно, тоді як алгоритм PS1 може покращити точність обчислень більш ніж на два порядки і звести похибку майже до нульового рівня  $R \approx 0.02\%$  без жодних додаткових затрат.

Детальне дослідження фазових властивостей магнітних рідин із спіновою взаємодією проведено у **шостому розділі**. Для моделей Ізинга ( $l=1$ ), XY ( $l=2$ ) та Гайзенберга ( $l=3$ ) запропоновано модифікацію теорії середнього поля, яка враховує м'якість потенціалу відштовхування  $\psi(r)$  між частинками на малих відстанях. Феромагнітна взаємодія між спінами задається потенціалом Юкави  $-J(r_{ij})\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ , де  $J(r) = \varepsilon \sigma \exp[(\sigma - r)/\sigma]/r$ , а  $\mathbf{s}$  – це вектор спіну вимірності  $l$ . Враховуючи, що у наближенні середнього поля радіальна функція розподілу  $g(r, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \approx g_\psi(r)$ , знайдено рівняння стану  $P = P_\psi - 4\pi' \sigma^3 \rho^2 \nu^2 (\beta h)$ , де  $P_\psi$  позначає тиск системи відліку,  $\mathbf{h} = \mathbf{B} + 8\pi' \sigma^3 \rho \nu$  – повне магнітне поле, яке включає зовнішнє  $\mathbf{B}$ , а  $\nu$  – намагніченість системи, що залежить від  $h$ . З нерівності  $\nu \neq 0$  при  $B = 0$  отримано температуру  $T_\lambda = 8\pi' \sigma^3 \rho / (ik_B)$  фазового переходу пара-феромагнетик, а з умов механічної  $P(\rho_G, T) = P(\rho_L, T)$  і хімічної  $\mu(\rho_G, T) = \mu(\rho_L, T)$  рівноваг визначено критичну температуру  $T_c(B)$  фазового переходу газ-рідина та густини  $\rho_{G,L}(T)$  співіснування при  $T < T_c$ .

Залежності  $T_c$  від  $B$ , отримані в рамках звичайної (HSMF) і модифікованої (SCMF) версій середнього поля, зображено на Рис. 11 у порівнянні з даними МК (кружечки). Як бачимо, обидва підходи якісно відтворюють функції  $T_c(B)$ , хоча відхилення від значень МК у випадку теорії SCMF є меншими (порядку 25%). Розглянуто також і версію (ASCMF), коли при обчисленні  $P_\psi$  діаметр частинок  $\sigma$  модифікується так, щоб результати теорії збігалися з даними МК у границі  $B \rightarrow \infty$ , де значення  $T_c(\infty)$  стає незалежним від  $l$ . Версія ASCMF приводить до майже точних результатів для  $T_c(B)$  в усій області зміни  $B$  для всіх трьох моделей. Видно, що характер залежності  $T_c(B)$  суттєвим чином визначається типом спінових взаємодій. Функція  $T_c(B)$  монотонно спадає з ростом поля  $B$  для моделі Ізинга, тоді як для взаємодій XY і Гайзенберга маємо немонотонну поведінку. Така складна залежність є проявом кореляцій між трансляційними та спіновими ступенями вільності у магнітних рідинах. Розраховувались також фазові діаграми  $\rho_{G,L}(T)$ , де, однак, спостерігалось лише якісне узгодження з результатами МК навіть у рамках підходу ASCMF.



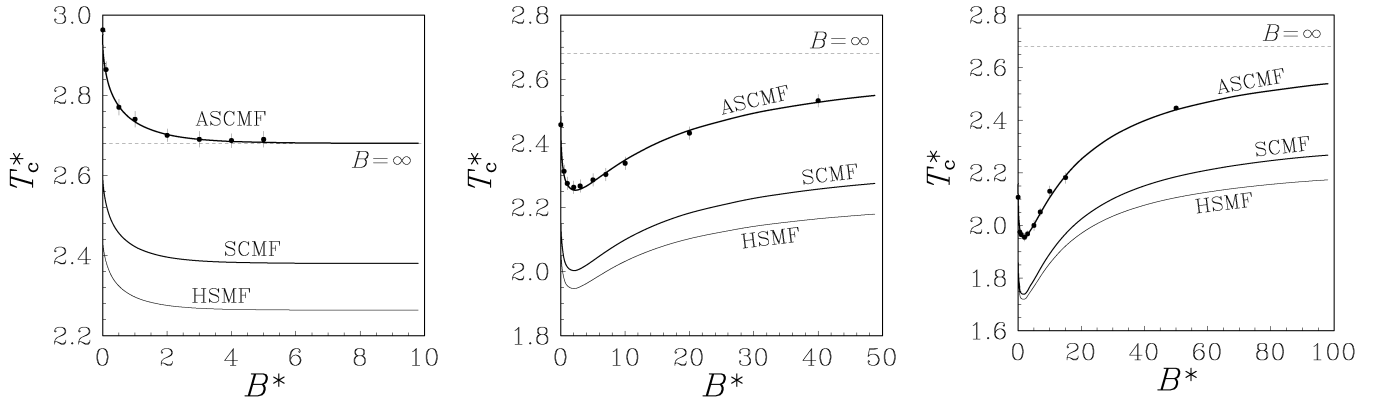


Рис. 11. Залежність критичної температури від зовнішнього поля ( $T^* = k_B T / ' \quad \text{і} \quad B^* = B / ' \quad$ ), отримана для (зліва направо) моделей Ізинга, ХУ та Гайзенберга на основі різних версій теорії середнього поля, у порівнянні з результатами МК.

Щоб прийти до кількісного опису фазових діаграм, розвинуто метод інтегральних рівнянь для моделі Ізинга і вперше запропоновано його узагальнення для магнітної ХУ рідини. Таке узагальнення базується на анізотропному рівнянні типу Орнштейна-Церніке

$$h(r, \varphi_1, \varphi_2) = c(r, \varphi_1, \varphi_2) + \frac{\rho}{2\pi} \int_V d\mathbf{r}' \int_0^{2\pi} d\varphi \xi(\varphi) c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \varphi_1, \varphi) h(r', \varphi, \varphi_2) \quad (14)$$

для прямої  $c$  і повної  $h$  двочастинкових кореляційних функцій, а також на першому рівнянні з ланцюжка Боголюбова-Борна-Гріна-Кірквуда-Івона

$$k_B T \frac{d}{d\varphi} \ln \xi(\varphi) = \frac{d}{d\varphi} B \cos \varphi - \frac{\rho}{2\pi} \int_V d\mathbf{r}' \int_0^{2\pi} d\varphi' \xi(\varphi') g(r, \varphi, \varphi') \frac{\partial u(r, \varphi, \varphi')}{\partial \varphi'} \quad (15)$$

для одностинкової функції  $\xi(\varphi)$ , де кут  $\varphi$  задає орієнтацію спіна щодо поля. Для замикання використано середньо-сферичне наближення  $g = \exp(-\beta u + h - c + b) \equiv h + 1$  з  $b = \ln(1 + \tau) - \tau$  і  $\tau = h - c + \beta[I(r) + J(r) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)] \exp[-\beta \psi(r)]$ , де  $u = \psi(r) - I(r) - J(r) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$  – міжчастинковий потенціал взаємодії, який включає немагнітне притягання  $I(r) = J(r)/Y$ . Кореляційні функції було розкладено за гармоніками  $G_{n0}(\varphi) = \cos(n\varphi)$  і  $G_{n1}(\varphi) = \sin(n\varphi)$  як  $\{h, c\}(r, \varphi_1, \varphi_2) = \sum_{n,m} \sum_{l=0,1} \{h, c\}_{nml}(r) G_{nl}(\varphi_1) G_{ml}(\varphi_2)$  і  $\xi(\varphi) = \exp[\beta B \cos \varphi + \sum_n a_n G_{n0}(\varphi)]$ . Тоді рівняння (14) і (15) спрощуються і в  $k$ -просторі набирають алгебраїчного вигляду відносно коефіцієнтів розкладу

$$h_{nml}(k) = c_{nml}(k) + \rho \sum_{n',m'} c_{n'm'l}(k) \xi_{n'm'l} h_{n'm'l}(k), \quad (16)$$

де  $\xi_{nml} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \xi(\varphi) G_{nl}(\varphi) G_{ml}(\varphi) d\varphi$ , а  $na_n = \frac{\beta \rho}{2} \sum_{m,l,l'} (-1)^{l+l'} \int \xi_{m1l} g_{\tilde{n}ml}(r) J(r) dr$  з  $\tilde{n} = n - 1 + 2l'$ .

Розв'язуючи рівняння (16) і використовуючи віріальний тиск

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{1}{6} \frac{\beta \rho}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\varphi_1 d\varphi_2 \xi(\varphi_1) \xi(\varphi_2) g(r, \varphi_1, \varphi_2) r \frac{\partial u(r, \varphi_1, \varphi_2)}{\partial r} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \times$$

$$\times \sum_{n,m} \int d\mathbf{r} \left( \frac{d[\phi(r) - I(r)]}{dr} \xi_{n00} \xi_{m00} g_{nm0}(r) - \frac{dJ(r)}{dr} \sum_{l=0,1} \xi_{nl1} \xi_{ml1} g_{nml}(r) \right), \quad (17)$$

густини  $\rho_{G,L}(T)$  співіснування газ-рідина визначались з конструкції Максвелла  $(1/\rho_L - 1/\rho_G)P + \int_{\rho_G}^{\rho_L} P(\rho, T, B) d\rho/\rho^2 = 0$ , де  $P = P(\rho_G, T, B) = P(\rho_L, T, B)$ . Трьох гармонік ( $0 \leq n, m \leq 3$ ) було достатньо для того, щоб забезпечити збіжність результатів.

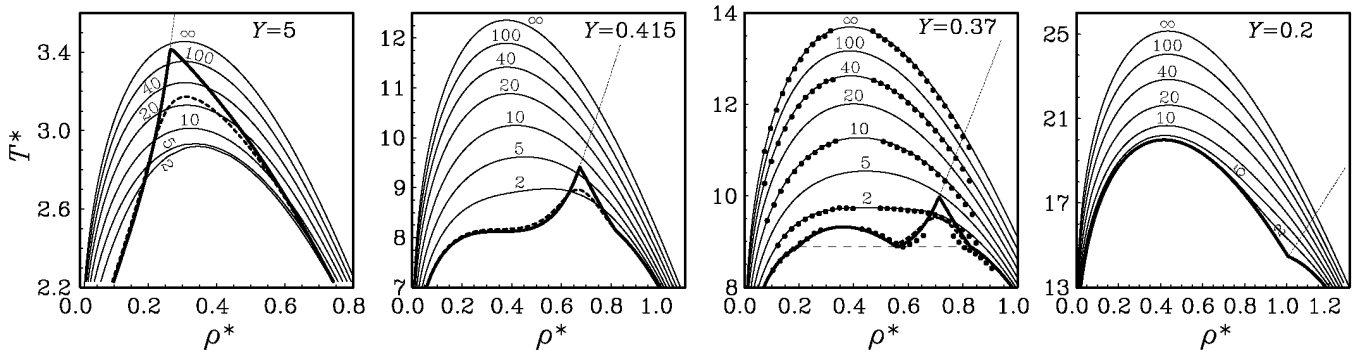


Рис. 12. Фазові діаграми газ-рідина ( $\rho^* = \rho\sigma^3$ ) для моделі XY при декількох значеннях  $Y$  і  $B^*$ . Перехід пара-феромагнетик (при  $B^* = 0$ ) показано точковою кривою.

Фазові діаграми  $\rho_{G,L}(T)$  моделі XY подано на Рис. 12 як сімейство бінодалей, що відповідають різним напруженостям зовнішнього поля  $B^*$  (див. числа біля кривих та жирну і штрихову криві, де  $B^* = 0$  і  $0.1$ ) при чотирьох значеннях параметра  $Y = J/I$ . Тут встановлено кілька фазових топологій. Зокрема, при  $0.415 \leq Y \leq \infty$  спостерігаємо трикритичну поведінку, де лінія магнітного переходу ( $B^* = 0$ ) розділяє парамагнітний газ і феромагнітну рідину, а для  $B^* \neq 0$  трикритична точка трансформується у критичну точку газ-рідина. При проміжних значеннях  $0.26 < Y < 0.415$  знаходимо при  $B^* = 0$  водночас критичну і трикритичну точки. Це означає, що немагнітні притягувальні взаємодії  $I(r)$  стають тут достатньо сильними, щоб конденсувати систему у рідинну фазу перед тим як вона стане феромагнітною. При включенні поля ( $B^* \neq 0$ ) такі точки переходять у критичні точки газ-рідина і рідина-рідина. Далі одна з них зникає в кінцевій критичній точці при певному значенні  $B^*$ , а друга існуватиме і при безмежному полі  $B^* = \infty$ . Нарешті, для  $0 \leq Y \leq 0.26$  співіснування фаз нагадує випадок простої немагнітної рідини, бо тоді  $I \ll J$  і магнітними взаємодіями можна знехтувати. Порівнюючи отримані фазові діаграми з даними МК

(кружечки на Рис. 12 при  $Y = 0.37$ ), бачимо чудове узгодження між результатами теорії інтегральних рівнянь та комп'ютерного експерименту. Подібні результати одержано і для моделі Ізинга.

У **сьомому розділі** розвинуто метод неоднорідних інтегральних рівнянь для визначення мікроскопічної структури фазових границь розділу газ-рідина і рідина-рідина у простих і магнітних плинах. Вперше для флюїду Леннард-Джонса отримано профілі густини газ-рідина шляхом розв'язання системи зв'язаних рівнянь, що містить неоднорідне інтегральне рівняння Орнштейна-Церніке, інтегро-диференціальне рівняння Ловета і замикання типу Верле. У попередніх дослідженнях така задача розв'язувалась напівфеноменологічно з використанням наближеної інтерполяції для неоднорідних двочастинкових кореляційних функцій. Проведено порівняння для розрахованих профілів густини газ-рідина з даними комп'ютерного експерименту і отримано добре узгодження між цими результатами. Одержано аналітичні вирази для асимптотики парної функції розподілу у критичному режимі. Досліджено також критичну поведінку профілів густини та коефіцієнта поверхневого натягу. Зроблено висновок, що на відміну від стандартного однорідного підходу, застосування методу неоднорідних рівнянь може забезпечити неklasичний опис критичних експонент, незважаючи на використання тих самих по формі умов замикання.

Вперше підхід неоднорідних інтегральних рівнянь застосовано до дослідження міжфазних властивостей магнітних плинів у рамках моделей ХУ та Ізинга. У випадку ХУ моделі розвинута теорія базується на рівнянні типу Ловета для одностинкової густини

$$\frac{\partial}{\partial z} \ln \rho(z, \varphi) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial B}{\partial z} \cos \varphi + \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{\infty} q dq c(q, z, z', \varphi, \varphi') \frac{\partial \rho(z', \varphi')}{\partial z'}, \quad (18)$$

де  $z$  – дистанція до міжфазної поверхні, а  $q$  – відстань між частинками у проекції на площину розділу фаз. Порівнюючи (15) і (18), бачимо, що в просторово-неоднорідному випадку задача значно ускладнюється, оскільки пряма кореляційна функція  $c$  залежить аж від п'яти змінних. Застосовуючи розклад за кутовими гармоніками  $\rho(z, \varphi) = \exp[\beta B(z) \cos \varphi + \sum_n a_n(z) G_{n0}(\varphi)]$  і  $c(q, z, z', \varphi, \varphi') = \sum_{n,m,l} c_{nml}(q, z, z') G_{nl}(\varphi) G_{ml}(\varphi')$ , рівняння (18) спрощується:

$$\frac{da_n(z)}{dz} = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{\infty} q dq \sum_{m,m'} c_{nm'0}(q, z, z') \rho_{m'm0}(z') \frac{da_m(z')}{dz'}, \quad (19)$$

де  $\rho_{nml}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \rho(z, \varphi) G_{nl}(\varphi) G_{ml}(\varphi) d\varphi$ , однак вимагає знання коефіцієнтів розкладу  $c_{nml}(q, z_1, z_2)$  для неоднорідної прямої кореляційної функції. Останні можна знайти, використовуючи коефіцієнти  $c_{nml}(r; \rho_k)$ , які вже відомі з просторово-однорідного підходу (розділ 6) при густинах

$\rho_1 \equiv \rho_G$  і  $\rho_2 \equiv \rho_L$ , що відповідають об'ємним газовій (G) і рідинній (L) фазам. Для цього застосовано інтерполяційну схему  $c_{nml}(q, z_1, z_2) = [c_{nml}(r; \rho(z_1)) + c_{nml}(r; \rho(z_2))]/2$  з  $c_{nml}(r; \rho(z)) = \sum_{k=1,2} \theta_k(\rho(z)) c_{nml}(r; \rho_k)$ , де  $r = [(q^2 + (z_1 - z_2)^2)^{1/2}]$ , а  $\theta_k$  – коефіцієнти, що підбирають з умов збігу істинної функції з інтерпольованою на границях інтервалу  $[\rho_1, \rho_2]$ . Тоді інтегро-диференціальне рівняння (19) може бути розв'язане чисельно, бо його ядро стає визначеним.

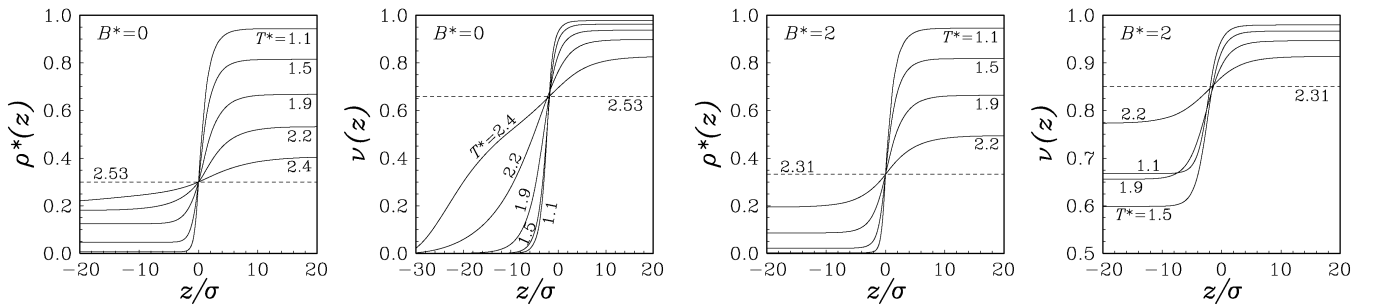


Рис. 13. Профілі густини і намагніченості на границі розділу газ-рідина для моделі ХУ при різних значеннях температури та зовнішнього магнітного поля.

На Рис. 13 зображено профілі густини  $\rho(z) = \frac{1}{2\pi} \int \rho(z, \varphi) d\varphi = \rho_{000}(z)$  і намагніченості  $\nu(z) = \frac{1}{2\pi} \int \rho(z, \varphi) \cos \varphi d\varphi / \rho(z) = \rho_{100}(z) / \rho_{000}(z)$ , які отримані для поверхні газ-рідина у випадку моделі ХУ при  $B=0$  і  $B \neq 0$  та декількох значень  $T$  (горизонтальні штрихові лінії відповідають  $T_c$ ). Бачимо, що  $\rho(z)$  і  $\nu(z)$  є монотонно зростаючими функціями. При низьких температурах локальні величини  $\rho(z)$  і  $\nu(z)$  швидко змінюються зі зміною  $z$  і прямують до своїх об'ємних значень при  $z \rightarrow \pm\infty$ . Для  $B=0$  намагніченість зникає при  $z \rightarrow -\infty$  за довільної температури, тоді як  $\nu(+\infty) \neq 0$  через спонтанне порушення симетрії. У цьому випадку на міжфазній границі має місце перехід від парамагнітного газу до феромагнітної рідини. У присутності зовнішнього поля, коли  $B \neq 0$  і  $\nu(\pm\infty) \neq 0$  згідно наведеної намагніченості, спостерігаємо перехід між слабо намагніченим газом і сильно намагніченою рідиною, тобто  $\nu(+\infty) > \nu(-\infty)$ . З іншого

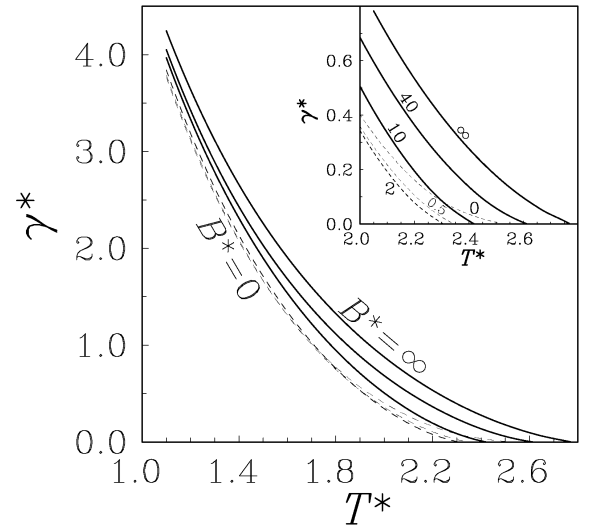


Рис. 14. Температурна залежність коефіцієнта поверхневого натягу ( $\gamma^* = \gamma \sigma^2 / k$ ) магнітної рідини ХУ при різних значеннях зовнішнього поля.

боку, профілі густини  $\rho(z)$  лише незначно змінюються зі зміною  $B$ . З наближенням до критичної температури  $T_c$  обидва профілі стають майже плоскими і зникають взагалі при  $T > T_c$ . Результати розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу

$$\gamma = \frac{k_B T}{8\pi} \int dz_1 \int dz_2 \int d\varphi_1 \int d\varphi_2 \int dq \frac{\partial \rho(z_1, \varphi_1)}{\partial z_1} \frac{\partial \rho(z_2, \varphi_2)}{\partial z_2} q^3 c(q, z_1, z_2, \varphi_1, \varphi_2) \quad (20)$$

показано на Рис. 14 як функцію  $T$  при фіксованих значеннях  $B$ . Ця функція монотонно спадає з ростом  $T$  для заданого  $B$  і перетворюється в нуль при  $T \geq T_c(B)$ . З іншого боку, при фіксованій температурі коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$  залежить від поля немонотонно у зв'язку з немонотонною поведінкою  $T_c(B)$  критичної температури. Схожі результати для  $\rho(z)$  і  $\nu(z)$  отримано також і для моделі Ізинга, де, однак, встановлено, що коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$  монотонно зменшується з ростом як температури, так і зовнішнього магнітного поля.

## ВИСНОВКИ

Основні завдання, поставлені у дисертаційній роботі, полягали у розробці послідовного мікроскопічного підходу до опису процесів переносу та діелектричної релаксації у дипольних та полярних рідинах, побудові ефективніших алгоритмів інтегрування рівнянь руху для багаточастинкових систем у комп'ютерному експерименті з метою отримання даних симуляцій та їх порівняння з теоретичними результатами, а також в узагальненні методів однорідних та неоднорідних інтегро-диференціальних рівнянь для дослідження фазових, критичних і міжфазних властивостей магнітних рідин. Такі завдання вимагали проведення всебічного аналізу відомих раніше теорій та формулювання нових підходів, які, з одного боку, дозволяли б відтворити уже відомі результати для простих систем у певних граничних випадках, а з іншого – зробили б можливим розрахунок усіх важливих характеристик складніших моделей рідин.

За результатами проведених досліджень зроблено такі основні висновки:

1. Метод узагальнених колективних мод вперше застосовано для дослідження узагальнених коефіцієнтів переносу і процесів діелектричної релаксації у дипольних рідинах без залучення жодного феноменологічного параметру. Встановлено, що діелектричну сприйнятливості таких систем можна з високою точністю описати в усій області значень хвильового вектора і частоти, використовуючи лише кілька основних дипольних мод, що пов'язані з дифузійними, інерційними та кінетичними механізмами формування дипольаронних збуджень та ефектами дипольної взаємодії між частинками.

2. Здійснено вихід за рамки марківського наближення при побудові кінетичних ядер пам'яті у підході узагальнених колективних мод для адекватного опису нерівноважних та діелектричних властивостей полярних рідин з атом-атомною структурою молекулярних взаємодій. Доведено, що часові кореляційні функції можуть бути зображені у формі неперервного ланцюгового дробу з ядром пам'яті у виді Паде апроксиманти, яка забезпечує виконання правил сум як у частотному, так і часовому просторах до наперед заданого порядку.
3. Шляхом порівняння результатів модифікованої теорії з даними комп'ютерного експерименту для TIP4P моделі води показано важливість врахування немарківських ефектів для забезпечення швидкої збіжності результатів з ростом числа задіяних узагальнених колективних мод. Ідентифіковано основні колективні збудження у воді.
4. Запропоновано комп'ютерно-адаптовану теорію для обчислення узагальненої діелектричної проникності дипольних і атомних моделей полярних рідин у комп'ютерному експерименті. Теорія базується на узагальненні методів поля відгуку та підсумовування за Евальдом і дає змогу одержати практично точні значення для спостережуваних величин на основі результатів, отриманих для скінченного зразка. Досліджено самоузгодженість теорії і продемонстровано, що система вже з кількох сотень молекул забезпечує об'ємні характеристики рідин, які відповідають термодинамічній границі. Розраховано повздовжню і поперечну компоненти діелектричної функції та магнітну сприйнятливості води в усій області частот і хвильових векторів.
5. У рамках розвинутого методу декомпозицій проведено детальне виведення і повну класифікацію всіх самоспряжених схем інтегрування рівнянь руху в багаточастинкових системах аж до шостого порядку точності за часовим кроком. Ідентифіковано найефективніші алгоритми, що покращують точність інтегрування на декілька порядків відносно попередніх схем при тих самих затратах комп'ютерного часу. Зроблені теоретичні висновки підтверджено в актуальних молекулярно-динамічних обчисленнях.
6. Проведено узагальнення градієнтного, екстраполяційного і квазіградієнтного декомпозиційних підходів для розв'язання рівнянь руху частинок на випадок молекулярних систем з трансляційними і орієнтаційними ступенями вільності. Знайдено оптимальні алгоритми для інтегрування обертового руху. Шляхом перетворень фазового простору подолано бар'єр ефективності, який був присутній у стандартних схемах четвертого порядку. Показано, що тепер висока точність інтегрування може бути

забезпечена, використовуючи практично той самий обчислювальний час, що й у випадку алгоритмів нижчого порядку.

7. Запропоновано модифікацію теорії середнього поля для спінових моделей магнітних рідин, що враховує відштовхування між частинками типу м'якого кору. Показано, що теорія середнього поля передбачає наявність трикритичної точки незалежно від компонентності магнітного параметра порядку. Встановлено, що для переходу газ-рідина характер залежності критичної температури і критичної густини від напруженості зовнішнього магнітного поля суттєвим чином визначається видом спінових взаємодій між частинками. Зокрема, для моделі Ізинга критична температура монотонно спадає з ростом поля, тоді як для взаємодій типу ХУ і Гайзенберга спостерігається її немонотонна поведінка. Така складна залежність є проявом кореляцій між трансляційними та спіновими ступенями вільності у магнітних рідинах.
8. Розвинуто метод однорідних інтегральних рівнянь для моделей магнітних рідин типу Ізинга і ХУ. Проведено обчислення фазових діаграм при різних параметрах міжчастинкового потенціалу з врахуванням зовнішнього поля та немагнітного притягання між частинками. Встановлено кілька топологій фазових діаграм і виявлено цілу низку критичних точок. Порівнюючи отримані фазові діаграми з даними Монте-Карло, продемонстровано чудове узгодження між результатами теорії і комп'ютерного моделювання у широкому діапазоні густин і температур.
9. У рамках методу неоднорідних інтегральних рівнянь знайдено профілі густини газ-рідина для простої рідини без використання жодних інтерполяційних процедур при знаходженні двочастинкової функції розподілу. Проведено порівняння розрахованих профілів густини з даними комп'ютерного експерименту і отримано добре узгодження між цими результатами.
10. Запропоновано узагальнення методу неоднорідних інтегро-диференціальних рівнянь для визначення мікроскопічної структури міжфазних границь у магнітних рідинах. Для моделі Ізинга встановлено можливість існування поверхні розділу фаз рідина-рідина, які мають в об'ємі однакову густину і однакову за абсолютним значенням, але протилежну за знаком, намагніченість. Досліджено залежність структури міжфазної границі для переходу газ-рідина та коефіцієнта поверхневого натягу від зовнішнього магнітного поля, яка для моделі ХУ може бути немонотонною у зв'язку з немонотонною поведінкою критичної температури.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Mori H. Transport, collective motion, and Brownian motion / H. Mori // *Prog. Theor. Phys.* – 1965. – Vol. 33, No 3. – P. 423–455.
- [2] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д. Н. Зубарев. – М.: Наука, 1971. – 415 с.
- [3] Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering / eds. S. Lovesey, T. Schringer. – Berlin: Springer Verlag, 1977. – 379 p.
- [4] Allen M. P. Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
- [5] Frenkel D. Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications / D. Frenkel, B. Smit. – New York: Academic Press, 1996. – 638 p.
- [6] Zubarev D. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes: 2. Relaxation and Hydrodynamic Processes / D. Zubarev, V. Morozov, G. Röpke. – Berlin: Akademie Verlag, 1997. – 375 p.
- [7] Mryglod I. M. Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid / I. M. Mryglod, I. P. Omelyan, M. V. Tokarchuk // *Mol. Phys.* – 1995. – Vol. 84, No 2. – P. 235–259.
- [8] Bryk T. Optic-like excitations in binary liquids: transverse dynamics / T. Bryk, I. Mryglod // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12, No 28. – P. 6063–6076.
- [9] Madden P. A consistent molecular treatment of dielectric phenomena / P. Madden, D. Kivelson // *Adv. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 56. – P. 467–566.
- [10] Pollock E. L. Frequency-dependent dielectric response in polar liquids / E. L. Pollock, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol. 46, No 14. – P. 950–953.
- [11] Bertolini D. Generalized hydrodynamics and the acoustic modes of water: Theory and simulation results / D. Bertolini, A. Tani // *Phys. Rev. E.* – 1995. – Vol. 51, No 2. – P. 1091–1118.
- [12] Chong S.-H. Interaction-site-model description of collective excitations in liquid water / S.-H. Chong, F. Hirata // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111, No 7. – P. 3083–3104.
- [13] Hairer E. Geometric numerical integration: Structure-preserving algorithms for ordinary differential equations / E. Hairer, C. Lubich, G. Wanner // *Springer Series in Computational Mathematics.* – 2nd ed., Springer-Verlag, 2006. – 644 p.
- [14] Neumann M. Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations / M. Neumann, O. Steinhauser, G. S. Pawley // *Mol. Phys.* – 1984. – Vol. 52, No 1. – P. 97–113.
- [15] Neumann M. Dielectric relaxation of water. Computer simulations with TIP4P potential / M. Neumann // *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 85, No 3. – P. 1567–1580.



- [16] Nijmeijer M. J. P. Simulations of magnetic fluids / M. J. P. Nijmeijer, J. J. Weis // *Annual Review of Computational Physics IV*. – ed. D. Stauffer. – Singapore: World Scientific, 1996. – 404 p.
- [17] First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal / T. Albrecht, C. Bühner, M. Fähnle, K. Maier, D. Platzek, J. Reske // *Appl. Phys. A*. – 1997. – Vol. 65, No 2. – P. 215–220.
- [18] Schinagl F. Magnetic fluids in an external field / F. Schinagl, H. Iro, R. Folk // *Eur. Phys. J. B*. – 1999. – Vol. 8, No 1. – P. 113–123.
- [19] Sokolovskii R. O. Effect of an external magnetic field on the gas-liquid transition in the Ising spin fluid / R. O. Sokolovskii // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61, No 1. – P. 36–39.
- [20] Lomba E. An integral equation approach to orientational phase transitions in two and three dimensional disordered systems / E. Lomba, F. Lado, J. J. Weis // *Condens. Matter Phys.* – 2001. – Vol. 4, No. 1(25). – P. 45–66.
- [21] Davis H. T. *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films* / H. T. Davis. – New York: VCH Publishers, 1996. – 732 p.
- [22] *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications. Surfactant Science Series. Vol. 95* / ed. A. G. Volkov. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 853 p.
- [23] Iatsevitch S. Structure and surface tension of interfaces between demixing liquids: model calculations using integral equations / S. Iatsevitch, F. Forstmann // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2001. – Vol. 13, No 21. – P. 4769–4787.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

Основні результати дисертації опубліковані в таких статтях реферованих журналів, що зазначені у переліках ВАК України:

1. Omelyan I. P. On the derivation of the dipole moment fluctuation formulas for finite systems / I. P. Omelyan // *Phys. Lett. A*. – 1996. – Vol. 212, No 5. – P. 279–284.
2. Omelyan I. P. Temperature behavior of the frequency-dependent dielectric constant for a Stockmayer fluid / I. P. Omelyan // *Phys. Lett. A*. – 1996. – Vol. 216, No 1-5. – P. 211–216.
3. Omelyan I. P. Wavevector dependent dielectric constant of the MCY water model / I. P. Omelyan // *Phys. Lett. A*. – 1996. – Vol. 220, No 1-3. – P. 167–177.
4. Omelyan I. P. On the reaction field for interaction site models of polar systems / I. P. Omelyan // *Phys. Lett. A*. – 1996. – Vol. 223, No 4. – P. 295–302.
5. Omelyan I. P. Wavevector- and frequency-dependent dielectric constant of the Stockmayer fluid / I.

- P. Omelyan // *Mol. Phys.* – 1996. – Vol. 87, No 6. – P. 1273–1283.
6. Омелян І. П. Узагальнена гідродинаміка полярних рідин у зовнішньому неоднорідному електричному полі. Метод нерівноважного статистичного оператора / І. П. Омелян, Р. І. Желем, М. В. Токарчук // *Укр. фіз. журн.* – 1997. – Т. 42, № 6. – С. 684–692.
  7. Omelyan I. P. Generalized collective mode approach in the dielectric theory of dipolar systems / I. P. Omelyan // *Physica A.* – 1997. – Vol. 247, No 1-4. – P. 121–139.
  8. Omelyan I. P. Ewald summation technique for interaction site models of polar fluids / I. P. Omelyan // *Comput. Phys. Commun.* – 1997. – Vol. 107, No 1-3. – P. 113–122.
  9. Omelyan I. P. Generalized dipolar modes of a Stockmayer fluid in high-order approximations / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, M. V. Tokarchuk // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 57, No 6. – P. 6667–6676.
  10. Omelyan I. P. Longitudinal wavevector- and frequency-dependent dielectric constant of the TIP4P water model / I. P. Omelyan // *Mol. Phys.* – 1998. – Vol. 93, No 1. – P. 123–135.
  11. Omelyan I. P. On the numerical integration of motion for rigid polyatomics: The modified quaternion approach / I. P. Omelyan // *Computers in Physics.* – 1998. – Vol. 12, No 1. – P. 97–103.
  12. Omelyan I. P. Numerical integration of the equations of motion for rigid polyatomics: The matrix method / I. P. Omelyan // *Comput. Phys. Commun.* – 1998. – Vol. 109, No 2-3. – P. 171–183.
  13. Omelyan I. P. Algorithm for numerical integration of the rigid-body equations of motion / I. P. Omelyan // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 58, No 1. – P. 1169–1172.
  14. Omelyan I. P. Dielectric relaxation in dipolar fluids. Generalized mode approach / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, M. V. Tokarchuk // *Condens. Matter Phys.* – 1998. – Vol. 1, No 1(13). – P. 179–200.
  15. Omelyan I. P. A new leapfrog integrator of rotational motion. The revised angular-momentum approach / I. P. Omelyan // *Mol. Simul.* – 1999. – Vol. 22, No 3. – P. 213–236.
  16. Omelyan I. P. Transverse wavevector dependent and frequency dependent dielectric function, magnetic permittivity and generalized conductivity of interaction site fluids: MD calculations for the TIP4P water / I. P. Omelyan // *Mol. Phys.* – 1999. – Vol. 96, No 3. – P. 407–427.
  17. Omelyan I. P. The modified collective-mode approach: dielectric relaxation in water / I. P. Omelyan, M. V. Tokarchuk // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12, No 30. – P. L505–L512.
  18. Omelyan I. P. Conservation-laws-preserving algorithms for spin dynamics simulations / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, R. Folk // *Europhys. Lett.* – 2000. – Vol. 52, No 6. – P. 603–609.
  19. Omelyan I. P. Algorithm for molecular dynamics simulations of spin liquids / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, R. Folk // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86, No 5. – P. 898–901.
  20. Omelyan I. P. Optimized Verlet-like algorithms for molecular dynamics simulations / I. P. Omelyan,

- I. M. Mryglod, R. Folk // *Phys. Rev. E*. – 2002. – Vol. 65, No 5. – P. 056706:1-5.
21. Omelyan I. P. Symplectic analytically integrable decomposition algorithms: classification, derivation, and application to molecular dynamics, quantum and celestial mechanics simulations / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, R. Folk // *Comput. Phys. Commun.* – 2003. – Vol. 151, No 3. – P. 272–314.
  22. Omelyan I. Compressibility of tert-butyl alcohol-water mixtures: the RISM theory / I. Omelyan, A. Kovalenko, F. Hirata // *J. Theoret. Comput. Chem.* – 2003. – Vol. 2, No 2. – P. 193–203.
  23. Fenz W. Phase diagrams of classical spin fluids: the influence of an external magnetic field on the liquid-gas transition / W. Fenz, R. Folk, I. M. Mryglod, I. P. Omelyan // *Phys. Rev. E*. – 2003. – Vol. 68, No 6. – P. 061510:1-12.
  24. Omelyan I. P. Ising fluids in an external magnetic field: An integral equation approach / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, R. Folk, W. Fenz // *Phys. Rev. E*. – 2004. – Vol. 69, No 6. – P. 061506:1-12.
  25. Omelyan I. Microscopic description of a liquid-vapor interface by an inhomogeneous integral equation theory / I. Omelyan, A. Kovalenko, F. Hirata // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 397, No 4-6. – P. 368–373.
  26. Omelyan I. P. XY spin fluid in an external magnetic field / I. P. Omelyan, W. Fenz, I. M. Mryglod, R. Folk // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94, No 4. – P. 045701:1-4.
  27. Omelyan I. Criticality of a liquid-vapor interface from an inhomogeneous integral equation theory / I. Omelyan, F. Hirata, A. Kovalenko // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7, No 24. – P. 4132–4137.
  28. Omelyan I. P. Wavevector- and frequency-dependent shear viscosity of water: the modified collective mode approach and molecular dynamics calculations / I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, M. V. Tokarchuk // *Condens. Matter Phys.* – 2005. – Vol. 8, No 1(41). – P. 25–46.
  29. Omelyan I. P. Extrapolated gradientlike algorithms for molecular dynamics and celestial mechanics simulations / I. P. Omelyan // *Phys. Rev. E*. – 2006. – Vol. 74, No 3. – P. 036703:1-15.
  30. Omelyan I. P. Phase diagrams of Ising fluids with Yukawa-Lennard-Jones interactions from an integral equation approach / I. P. Omelyan, W. Fenz, R. Folk, I. M. Mryglod // *Eur. Phys. J. B*. – 2006. – Vol. 51, No 1. – P. 101–110.
  31. Omelyan I. P. Liquid-vapor and liquid-liquid interfaces in Ising fluids: An integral equation approach / I. P. Omelyan, R. Folk, I. M. Mryglod, W. Fenz // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126, No 12. – P. 124702:1-13.
  32. Omelyan I. P. Advanced gradientlike methods for rigid-body molecular dynamics / I. P. Omelyan //

- J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 127, No 4. – P. 044102:1-13.
33. Omelyan I. P. Processed splitting algorithms for rigid-body molecular dynamics simulations / I. P. Omelyan // Phys. Rev. E. – 2008. – Vol. 78, No 2. – P. 026702:1-6.
  34. Omelyan I. P. Liquid-vapor interfaces in XY-spin fluids: An inhomogeneous anisotropic integral-equation approach / I. P. Omelyan, R. Folk, A. Kovalenko, W. Fenz, I. M. Mryglod // Phys. Rev. E. – 2009. – Vol. 79, No 1. – P. 011123:1-15.
  35. Omelyan I. P. Advanced multiple time scale molecular dynamics / I. P. Omelyan // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 131, No 10. – P. 104101:1-12.

Серед тез доповідей на конференціях можна зазначити такі:

36. Omelyan I. P. Wavevector and frequency dependent dielectric permittivity of a Stockmayer fluid / I. P. Omelyan // Abstracts of International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory, 11-14 September 1995, Lviv, Ukraine. – P. 73.
37. Omelyan I. P. Generalized dipolar modes of a Stockmayer fluid / I. P. Omelyan, M. V. Tokarchuk // Abstracts of International Workshop on Condensed Matter Physics, INTAS-Ukraine, 21-24 May 1998, Lviv, Ukraine. – P. 46.
38. Omelyan I. The modified collective mode approach: Dielectric relaxation in water / I. Omelyan // Book of Abstracts of Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory, 27-31 August 2000, Lviv, Ukraine. – P. 153.
39. Omelyan I. New optimized algorithms for molecular dynamics simulations / I. Omelyan, I. Mryglod, R. Folk // Abstracts of the 27th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, 7-9 March 2002, Sopron, Hungary. – P. 71.
40. Omelyan I. XY spin fluids in an external magnetic field: an integral equation approach / I. Omelyan, W. Fenz, I. Mryglod, R. Folk // Book of abstracts of Annual Conference “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”, 28-30 August 2005, Lviv, Ukraine. – P. 73.
41. Omelyan I. P. Advanced gradient-like algorithms for molecular dynamics simulations / I. P. Omelyan // Book of abstracts of the Conference “Statistical Physics 2006, Condensed Matter: Theory and Applications”, 11-15 September 2006, Kharkiv, Ukraine. – P. 153.
42. Omelyan I. P. Liquid interfaces in Ising fluids / I. P. Omelyan, W. Fenz, R. Folk, I. M. Mryglod // Book of abstracts of the 33rd Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, 14-16 April 2008, Puchberg-Wels, Austria. – P. 9.

## АНОТАЦІЯ

**Омелян І. П. Статистико-механічне моделювання властивостей полярних і магнітних 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, 2010.*

Дисертаційна робота присвячена розвитку методів статистичної фізики в рамках мікроскопічного підходу і комп'ютерного моделювання для опису процесів переносу, діелектричної релаксації, фазових та міжфазних властивостей у полярних і магнітних рідинах, а також їх застосуванням до існуючих моделей багаточастинкових систем. На основі порівняння отриманих теоретичних результатів із даними комп'ютерних симуляцій проведено детальний аналіз щодо точності розвинутих аналітичних підходів та можливостей розглянутих моделей дипольних, полярних і магнітних рідин адекватно відтворювати поведінку реальних систем. Продемонстровано добре узгодження з даними молекулярної динаміки і Монте-Карло у широкій області зміни часових та просторових масштабів, параметрів міжчастинкових потенціалів взаємодії, густини, температури і зовнішнього поля. Запропонована модифікація методу узагальнених колективних мод може бути застосована для дослідження не лише моделей полярних рідин, таких як вода, спирт і т.д., але й інших систем, включаючи рідкі метали, колоїди, полімерні сполуки тощо. Розвинуті комп'ютерно-адаптовані теорії можуть бути важливими з огляду на обмежені технічні можливості навіть суперкомп'ютерів, бо дають змогу значно прискорити збіжність результатів із ростом числа частинок у симуляційному зразку. Розроблені ефективні схеми інтегрування рівнянь руху можуть бути корисними не тільки при комп'ютерному моделюванні конденсованих систем, але й для розрахунку траєкторій астрономічних об'єктів у небесній механіці, хвильових функцій у квантовій фізиці, вивчення хімічних реакцій тощо. Розглянуті узагальнення теорії інтегральних рівнянь можна використовувати для визначення фазової поведінки та мікроскопічної структури міжфазних поверхонь у ферофлюїдах, розплавах деяких металів, гелію і його сумішей тощо, що може представляти інтерес для технологічних застосувань у сучасній хімії і біології.

**Ключові слова:** узагальнена гідродинаміка, колективні збудження, діелектрична релаксація, комп'ютерно-адаптовані теорії, молекулярна динаміка, інтегральні рівняння, фазові переходи, міжфазні поверхні, полярні і магнітні рідини.

## АННОТАЦИЯ

**Омелян И. П. Статистически-механическое моделирование свойств полярных и магнитных 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, 2010.*

Диссертационная работа посвящена развитию методов статистической физики в рамках микроскопического подхода и компьютерного моделирования для описания процессов переноса, диэлектрической релаксации, фазовых и межфазных свойств в полярных и магнитных жидкостях, а также их применениям к существующим моделям многочастичных систем. На основании сравнения полученных теоретических результатов с данными компьютерных симуляций проведен детальный анализ точности развитых аналитических подходов и возможностей рассмотренных моделей дипольных, полярных и магнитных жидкостей адекватно воспроизводить поведение реальных систем. Продemonстрировано хорошее согласие с данными молекулярной динамики и Монте-Карло в широкой области изменений временных и пространственных масштабов, параметров междучастичных потенциалов взаимодействия, плотности, температуры и внешнего поля. Предложенная модификация метода обобщённых коллективных мод может быть применена к исследованию не только моделей полярных жидкостей, таких как вода, спирт и т.д., но и других систем, включая жидкие металлы, коллоиды, полимерные соединения и т.п. Развитые компьютерно-адаптированные теории могут быть важными с точки зрения ограниченных технических возможностей даже суперкомпьютеров, поскольку дают возможность значительно ускорить сходимость результатов с ростом числа частиц в симуляционном образце. Разработанные эффективные схемы интегрирования могут быть полезны не только при компьютерном моделировании конденсированных систем, но и для расчета траекторий астрономических объектов в небесной механике, волновых функций в квантовой физике, изучения химических реакций и т.п. Рассмотренные обобщения теории интегральных уравнений можно использовать для определения фазового поведения и микроскопической структуры межфазных поверхностей в феррофлюидах, расплавах некоторых металлов, гелии и его смесей и т.п., что может представлять интерес для технологических применений в современной химии и биологии.

**Ключевые слова:** обобщённая гидродинамика, коллективные возбуждения, диэлектрическая релаксация, компьютерно-адаптированные теории, молекулярная динамика, интегральные уравнения, фазовые переходы, межфазные поверхности, полярные и магнитные жидкости.

## ABSTRACT

**Omelyan I. P. Statistical-mechanical modeling of properties of polar and magnetic fluids. – Manuscript.**

*Thesis 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, 2010.*

This thesis is devoted to the development of methods of statistical physics within a microscopic approach and computer simulation for the description of transport phenomena and processes of dielectric relaxation, phase and interface properties in polar and magnetic fluids, as well as to their applications to existing models of many-particle systems. The methods used and developed are: generalized collective modes, molecular dynamics, reaction field, decompositions of time evolution operators, mean field, integral equations and others.

Within the method of generalized collective modes it has been shown that the dielectric permittivity of dipolar models of polar fluids can be accurately obtained by involving only a few basic excitations which are connected with the diffusion, inertial and kinetic mechanisms of orientational relaxation as well as with the effects of interactions between particles. A more complicated pattern was observed for more realistic atomic models which are characterized by the coexistence of dynamical processes with significantly different time scales. It has been established that in this case the standard approach cannot provide a proper description. For overcoming of this difficulty, a modified collective mode approach has been proposed. It allows us to go beyond the markovian approximation when constructing the kinetic memory functions that, as a consequence, leads to an appreciable increase of the precision of the calculations.

Using and improving the reaction field method it has been derived computer-adapted fluctuation formulas for the determination of the generalized dielectric permittivity of dipolar and atomic models of polar fluids in computer experiment. Such formulas take into account all details at which the simulations are carried out, namely, the size of the system, boundary conditions and the way of cutting off the potential of interaction. As a result, it has been demonstrated that already a sample with several hundreds of particles can properly reproduce properties of infinite systems. With the help of the computer-adapted formulas, the dielectric permittivity of dipolar and atomic models of water has been calculated in the whole region of varying wave-vectors and frequencies for the first time.

The approach of decompositions of the time evolution propagator has been developed for integrating the equations of motion by molecular dynamics simulations of many-particle systems in the presence of both translational and orientational degrees of freedom. Within such an development, a complete classification and full derivation of all decomposition algorithms up to the sixth order in the

time step have been done. It has been proven that some of them are particularly efficient. As was confirmed in actual simulations, they allow one to improve the precision of the integration by several orders of magnitude incurring nearly the same computational costs.

The developed methods of mean field and integral equations were used to calculate the phase diagrams for spin models of magnetic fluids. A few topologies of the phase diagrams, which correspond to different parameters of interparticle potential, have been identified. It has been shown that the dependence of the critical temperature of the gas-liquid phase transition on the external magnetic field can be nonmonotonic and it is determined by the type of spin interactions in a characteristic way. Such a complicated behavior arises due to a subtle interplay between translational and spin degrees of freedom in magnetic fluids.

A generalization of the inhomogeneous integral equation approach was proposed to evaluate the microscopic structure of gas-liquid and liquid-liquid interfaces in magnetic fluids with spin interactions between particles. The density and magnetization profiles have been found and the influence of the external magnetic field on these profiles and surface tension has been studied.

On the basis of comparison of the obtained theoretical results with available computer simulations data, it was performed a comprehensive analysis concerning the accuracy of the developed analytical approaches and the abilities of the considered models of dipolar, polar, and magnetic fluids to adequately reproduce properties of real systems. It was demonstrated a good agreement with molecular dynamics and Monte Carlo data in a wide region of varying the parameters of interparticle potentials, density, temperature and external field values.

The proposed modification of the method of generalized collective modes can be applied for the investigation of not only models of polar fluids, such as water, alcohol, etc., but also other systems, including liquid metals, colloids, and polymers. The developed computer-adapted approaches can be important from the point of view of the restricted capabilities of even supercomputers, because they give the possibility to significantly accelerate the convergence of the results with increasing the number of particles in a simulated sample. The designed and optimized efficient molecular dynamics algorithms can be useful not only for the integration of motion in condensed systems, but also for the calculation of trajectories of astronomical objects in celestial mechanics, wave functions in quantum physics, for studying chemical reactions, etc. The considered generalizations of the theory of integral equations can be used for the determination of phase and interface behavior in ferrofluids, melts of some metals, helium and its mixtures, etc., that can present an interest for technological applications in modern chemistry and biology.

**Keywords:** generalized hydrodynamics, collective excitations, dielectric relaxation, computer-adapted theories, molecular dynamics, integral equations, phase transitions, interfaces, polar and magnetic fluids.