

АНОТАЦІЯ

Копча М. І. Особливості колективних збуджень у бінарних рідинах. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню колективних збуджень у бінарних рідинах за допомогою комбінації комп'ютерного моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки та теоретичного аналізу на основі узагальненої гідродинаміки. Об'єктами дослідження є іонний розплав NaCl, оксидний розплав Al₂O₃ та модельна бінарна рідина Коба-Андерсена, яка є стандартною моделлю для вивчення склоформуючих бінарних рідин.

Ідея теоретичного аналізу полягає в знаходженні власних динамічних мод узагальненого рівняння Ланжевена, які відтворюють часові кореляційні функції, отримані в моделюванні *ab initio* молекулярною динамікою. Для цієї теоретичної методики необхідно побудувати узагальнену гідродинамічну матрицю та знайти її власні моди та власні вектори. Однак, у *ab initio* молекулярній динаміці (АІМД) виникають принципові проблеми у розрахунках просторових Фур'є-компонент густини енергії в рамках функціоналу електронної густини. Тому, в роботі запропоновано використовувати ефективну схему відтворення часових кореляційних функцій в рамках термов'язкопружної моделі, коли матричні елементи, пов'язані з флуктуаціями густини енергії є параметрами, які визначаються з найкращого відтворення теоретичними функціями шести парціальних часових кореляційних функцій, отриманих з АІМД. При цьому запропонований підхід, дозволяє задовільнити точні правила сум з точністю до четвертих частотних моментів парціальних динамічних структурних факторів. Параметри підпасування додатково задовільняють нерівності Коші-Шварца, оскільки вони є кореляційними функціями, що є додатковою перевагою даного методу.

На практиці, використання запропонованого підходу на основі восьми-

змінної термо-в'язкопружної моделі виявилось ефективним для відтворення часових кореляційних функцій, що підтверджує правильність теоретичного підходу. Перевірено якість відтворення парціальних часових кореляційних функцій потік-потік та густина-густина для розплаву оксиду Al_2O_3 та іонного розплаву $NaCl$ і отримано дисперсії колективних збуджень, використовуючи розроблену методику.

Аналіз особливостей дисперсії акустичних та оптичних колективних збуджень проведено для розплаву оксиду Al_2O_3 та іонного розплаву $NaCl$. Проведено порівняння з дисперсією колективних збуджень, отриманих з шести-змінного в'язкопружного наближення. Показано, що в'язкопружна модель не здатна правильно відтворити поведінку часових кореляційних функцій та дисперсію колективних мод. Однак, в рамках запропонованої восьми-змінної методики було отримано додаткову вітку пропаторних збуджень в довгохвильовій області, що дозволило дуже добре відтворити часові кореляційні функції, отримані з АІМД.

Дисперсію і загасання трьох гілок власних пропаторних мод, порівняно з числовими оцінками з положень максимумів відповідних спектральних функцій потоку для того, щоб зрозуміти роль повздовжних акустичних (LA), поздовжніх і поперечних (LO і TO) оптичних збуджень у колективній динаміці бінарних розплавів. Для іонних розплавів $NaCl$ та Al_2O_3 встановлено, що додаткова вітка власних динамічних мод з восьми-змінної моделі добре співпадає з частотами TO збуджень. Це свідчить про ефекти зачеплення повздовжньої та поперечної динаміки в довгохвильовій області для іонних розплавів, механізм якого на даний час вимагає побудови нових теоретичних моделей з не-локальною (з різними хвильовими числами) взаємодією мод

Досліджено поперечні колективні збудження в моделі бінарної рідини Коба-Андерсена для різних співвідношень мас компонент R за фіксованої густини рідини. Встановлено зростання частоти поперечних оптичних мод та збільшення щільності для зсувних хвиль з ростом R. Порівняння результатів комп'ютерного моделювання з теоретичним виразом для щільності зсувних хвиль в простих рідинах показало не застосовність теорії простих рідин для опису щільності зсувних хвиль в бінарних рідинах через наявність крос-кореляцій між флуктуаціями повного ма-

сового і мас-концентраційних потоків. Запропоновано та розв'язано аналітично в довгохвильовій області 4-змінну динамічну модель для поперечної динаміки бінарної рідини з явним врахуванням таких крос-кореляцій. Отримано рівняння для щілини зсувних хвиль у бінарних рідинах яка дозволяє пояснити зростання та зникнення щілини зсувних хвиль з ростом R .

Ключові слова: бінарні рідини, колективні збудження, збудження оптичного типу, зсувні хвилі, першопринципне комп'ютерне моделювання, розплави солей, узагальнена гідродинаміка, часові кореляційні функції.

ABSTRACT

Kopcha M. I. Features of collective excitations in binary liquids. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy on the speciality 104 — Physics and Astronomy. — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2023.

The thesis is devoted to the study of collective excitations in binary liquids using a combination of *ab initio* molecular dynamics (AIMD) computer simulations and theoretical analysis based on generalised hydrodynamics. The objects of study are the ionic melt NaCl, the oxide melt Al₂O₃, and the Kob-Andersen model binary fluid, which is a standard model for studying glass-forming binary fluids. The idea of the theoretical analysis is to estimate eigenmodes of the generalized Langevin equation, which recover the time correlation functions obtained from *ab initio* molecular dynamics simulation. In this theoretical methodology, one needs to construct a generalised hydrodynamic matrix and find its eigenmodes and eigenvectors. However, in *ab initio* molecular dynamics, an essential problem arises in calculating the spatial Fourier components energy density within the framework of the density functional theory. Therefore, in this work, we propose to use an efficient scheme for recovering the time correlation functions within the framework of the thermo-viscoelastic model, when the matrix elements associated with the energy density fluctuations are parameters determined from the best fit of the theoretical functions to six partial time correlation functions obtained from AIMD. In this case, the proposed approach allows to satisfy the exact sum rules within the accuracy of the fourth frequency moment of partial dynamic structural factors. The fitting parameters additionally satisfy the Cauchy-Schwarz inequalities, since they are correlation functions, that is another advantage of this methodology. In practice, the application of the proposed approach based on the eight-variable thermo-viscoelastic model proved to be effective for recovering the time correlation functions, that confirms the validity of the theoretical approach. The quality of recovering the partial current-current and

density-density time correlation functions for Al_2O_3 oxide melt and NaCl ionic melt was proven and the dispersions of collective excitations were obtained using the developed methodology. An analysis of features of the dispersion of acoustic and optic-like collective excitations was carried out for Al_2O_3 oxide melt and NaCl ionic melt. A comparison with the dispersion of collective excitations obtained from the six-variable viscoelastic approximation was made. It is shown that the viscoelastic model is not able to correctly recover the behavior of the time correlation functions and the dispersion of collective modes. However, within the framework of the proposed eight-variable methodology, an additional branch of propagator excitations in the long-wave region was obtained, which allowed us to recover the time correlation functions obtained from AIMD very well. The dispersion and attenuation of the three propagator eigenmodes branches are compared with numerical estimates from the peak positions of the corresponding current spectral functions in order to rationalize the role of longitudinal acoustic (LA), longitudinal and transverse (LO and TO) optic-like excitations in the collective dynamics of binary melts. For ionic melts NaCl and Al_2O_3 , it is found that an additional branch of eigenmodes obtained from the eight-variable model coincides well with the TO excitation frequencies. This indicates a possible coupling of longitudinal and transverse dynamics in the long-wavelength region for ionic melts, the mechanism of which currently requires a construction of new theoretical models with non-local (with different wavenumbers) mode coupling. Transverse collective excitations in a Kob-Andersen model binary fluid are investigated for different mass ratios R at a fixed fluid density. An increase in frequency of transverse optic-like modes and an increase of the propagation gap for shear waves with R are found. A comparison of the computer simulation results with the theoretical expression for the propagation gap for shear waves in simple fluids shows that the theory of pure fluids is not applicable to describe the propagation gap for shear waves in binary fluids due to the existence of cross-correlations between the fluctuations of the total mass and mass-concentration currents. A 4-variable dynamical model for the transverse dynamics of binary fluids is proposed and solved analytically in the long-wave region with an explicit consideration of such

cross-correlations. The equation for the propagation gap for shear waves in binary fluids is obtained, which allows to explain the increase and disappearance of the shear wave gap with the R.

Keywords: *ab initio* simulations, binary liquids, collective excitations, optic-like excitations, shear waves, generalised hydrodynamics, molten salts, time correlation function.

Список публікацій здобувача

1. *Bryk T., Kopcha M., Ruocco G.* Ab initio study of collective eigenmodes in dynamics of molten salts // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 387, P. 122622. DOI: [10.1016/j.molliq.2023.122622](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122622) (Scopus Q1, WoS Q1)
2. *Kopcha M., Bryk T., Wax J.-F., Jakse N.* Collective dynamics in liquid aluminum oxide: Ab initio analysis of collective eigenmodes // *Physical Review B*. 2023. Vol. 108. P. 224204. DOI: [10.1103/PhysRevB.108.224204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.224204) (Scopus Q1, WoS Q2)
3. *Bryk T., Kopcha M.* Propagation gap for shear waves in binary liquids: Analytical and simulation study // *arXiv preprint arXiv:2312.10721*. 2023.
4. *Брик Т., Копча М.* Дослідження колективної динаміки в іонному розплаві NaCl методом молекулярної динаміки // XX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 15–16 жовтня, 2020. Тези доповідей. Львів, 2020. С. 41.
5. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і експеримент // Всеукраїнська конференція наукових дослідників Львів, 19-25 вересня, 2021. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 188.
6. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і комп'ютерне моделювання // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 11–12 жовтня, 2021. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 34.