

АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Зважаючи на те, що дисперсія поперечних колективних збуджень рідкого Si

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

modes.

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

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

the same for all polyvalent metals.

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

Список публікацій здобувача

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

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