

Інститут фізики конденсованих систем імені І. Р. Юхновського
Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем імені І. Р. Юхновського
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ІЛЕНКОВ Ілля-Микола Анджейович

УДК 532.5, 536, 538.9, 004.94

ДИСЕРТАЦІЯ

КОЛЕКТИВНІ ЗБУДЖЕННЯ В РІДИНАХ З АСОЦІАТАМИ НА ОСНОВІ ПЕРШОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело _____ І.-М. А. Іленков

Науковий керівник Брик Тарас Михайлович, член-кор. НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2025

АНОТАЦІЯ

Іленков І.-М. А. Колективні збудження в рідинах з асоціатами на основі першопринципного моделювання. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем імені І. Р. Юхновського НАН України, Львів, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню колективних збуджень в рідинах з асоціатами із використанням методів комп'ютерного моделювання *ab initio* молекулярної динаміки (AIMD) та теоретичного аналізу на основі підходу узагальнених колективних мод в рамках узагальненої гідродинаміки. Об'єктами досліджень виступали розплав стибію та флюїд водню за високих тисків.

Знаходження власних значень та векторів узагальненої гідродинамічної матриці, що еквівалентно розв'язанню узагальненого рівняння Ланжевена в матричній формі, дає теоретичний опис залежних від часу кореляцій густин та потоків частинок у рідинах. Цей підхід дозволяє встановити природу колективних збуджень та знайти поведінку колективних мод поза межами гідродинамічної області.

Було проведено аналіз структурних та динамічних особливостей розплаву стибію. Отримано радіальну функцію розподілу частинок, особливістю якої плече в межах першої координаційної сфери. За результатами дослідження часової еволюції відстаней між найближчими сусідами було встановлено, що зазначене плече відповідає положенням квазізв'язаних пар атомів. Застосовано п'яти-змінну термо-в'язкопружну модель, що вдало відтворювала кореляційні функції, отримані з першопринципного комп'ютерного моделювання AIMD. Показано, що одна з двох спостережуваних поширювальних мод характеризується розширеною пласкою ділянкою у дисперсії колективних збуджень, яка добре узгоджується з ре-

зультатами моделювань AIMD. Додатково встановлено, що колективні збудження квазі-зв'язаних пар мають пласку дисперсію для усіх досліджуваних значень хвильового числа k , що не є характерним для інших виявлених мод.

Досліджено колективну динаміку молекулярного флюїду водню. Застосування п'яти змінної термо-в'язкопружної моделі узагальненої гідродинаміки здійснено для відтворення чотирьох колективних часових кореляційних функцій, отриманих з моделювань AIMD. Встановлено, що застосування уявної частини функції відгуку густини та кореляційної функції похідних поздовжнього потоку для знаходження невідомих статичних кореляторів та кореляційних часів в узагальненій гідродинамічній матриці добре відтворює спектральні характеристики функцій поздовжнього потоку, а також дисперсію колективних збуджень. Показано довгохвильові асимптоти $\sim k^2$ для статичних кореляторів часових похідних поздовжнього та поперечного потоків. Підтверджено правильну гідродинамічну поведінку дисперсії та загасання для комплексних власних значень отриманих з методу узагальнених колективних мод у довгохвильовій області.

Проведено аналіз структурних та динамічних особливостей флюїду водню в області індукованого тиском переходу від молекулярного до атомарного стану. Встановлено дисперсію колективних збуджень для ряду густин за температури 2500 K. Отримана залежність від густини адіабатичної та високочастотної швидкості поширення звуку містить плато в області переходу від молекулярного до атомарного станів. Показано, що п'ятизмінна термо-в'язкопружна модель вдало відтворює часові кореляційні функції, одержані з AIMD, для чисто атомарного флюїду водню. Запропоновано використання моделі хімічно реакційних розчинів та способу розділення внесків до часових кореляційних функцій через парціальні компоненти молекулярної та атомарної підсистем.

Ключові слова: рідини з асоціатами, розплав стибію, молекулярний водень, колективні збудження, квазі-зв'язані стани, швидкість звуку у рідинах, узагальнена гідродинаміка, часові кореляційні функції, *ab initio* молекулярна динаміка.

ABSTRACT

Ilenkov I.-M. A. Collective excitations in liquids with associates based on *ab initio* simulations. — Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy on the speciality 104 — Physics and Astronomy. — Yukhnovskii Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2025.

The thesis is devoted to the investigation of collective excitations in liquids with associates using *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations and theoretical analysis within the framework of generalized hydrodynamics based on the approach of generalized collective modes. The systems of interest in this study include liquid antimony and hydrogen fluid under high-pressure.

The estimation of eigenvalues and eigenvectors of the generalized hydrodynamic matrix, which is equivalent to solving the generalized Langevin equation in matrix form, provides a theoretical description of the time-dependent particle density and current correlation functions in liquids. This approach allows for the better insight in nature of collective excitations, as well as finding the behavior of collective modes beyond the hydrodynamic regime.

An analysis of the structural and dynamical properties of liquid antimony was carried out. The radial distribution function of particles was obtained, characterized by a shoulder within the first coordination shell. Based on the time evolution of the distances between nearest neighbors, it was established that the shoulder is due to the preferred positions of quasi-bound atomic pairs. A five-variable thermo-viscoelastic model was applied that successfully reproduced the correlation functions obtained within the first-principles simulations. It was shown that one of the two observed propagating modes exhibits an extended flat region in the dispersion of collective excitations, which agrees with the AIMD results. Additionally, it was found

that the collective excitations of quasi-bound pairs exhibit a flat dispersion for all studied wave-numbers k , that was not specific for the other modes.

The collective dynamics of molecular hydrogen fluid was investigated. The five-variable thermo-viscoelastic model of generalized hydrodynamics was employed to reproduce four collective time correlation functions derived from AIMD simulations. It was established that using the imaginary part of the density response function and the correlation function of the time derivatives of the longitudinal current to determine the unknown static correlators and correlation times in the generalized hydrodynamic matrix accurately reproduces spectral properties of the longitudinal current correlation functions along with the dispersion of collective excitations. The long-wavelength asymptotes $\sim k^2$ were obtained for the static correlators of the time derivatives of the longitudinal and transverse currents. The correct hydrodynamic behavior of the dispersion and damping of the complex eigenvalues, obtained from the generalized collective modes approach, was confirmed in the long-wavelength regime.

An analysis of the structural and dynamical features of the hydrogen fluid in the pressure-induced transition region from the molecular to the atomic state was performed. The dispersion of collective excitations was determined for a range of densities at a temperature of 2500 K. The obtained density dependence of the adiabatic and high-frequency sound velocities exhibits a plateau in the transition region from molecular to atomic state. It was shown that the five-variable thermo-viscoelastic model accurately reproduces the time correlation functions obtained from AIMD simulations for purely atomic hydrogen fluid. The use of chemically reactive mixture model and the decomposition of the time correlation function contributions via the partial components of molecular and atomic subsystems was proposed.

Keywords: assosiate-forming liquids, liquid antimony, molecular hydrogen, collective excitations, quasi-bound states, speed of sound in liquids, generalized hydrodynamics, time correlation functions, *ab initio* molecular dynamics.

Список публікацій здобувача

1. Bryk T., Ilenkov I.-M., Seistonen A. Quasi-bound atoms in collective dynamics of liquid Sb // Journal of Physics: Condensed Matter — 2023. — Vol. 35 — P. 154003. DOI: [10.1088/1361-648X/acb8f6](https://doi.org/10.1088/1361-648X/acb8f6).
2. Ilenkov I.-M., Bryk T. Ab initio simulation study of collective excitations in a molecular Hydrogen fluid // Journal of Physical Studies — 2025. — Vol. 25, no. 2. — P. 2601. DOI: [10.30970/jps.29.2601](https://doi.org/10.30970/jps.29.2601).
3. Ilenkov I.-M., Bryk T. Collective excitations in Hydrogen across the pressure-induced transition from molecular to atomic fluid // arXiv preprint:2506.20791 — 2025. <https://arxiv.org/abs/2506.20791>.
4. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Динамічна структура водневих флюїдів в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду // XXII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, — 24–25 Листопада, 2022. Тези доповідей. Львів, 2022. Р. 29.
5. Ilenkov I. -M., Bryk T. Study of fluid H_2 under high pressure: A Generalized collective mode approach // IX Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем», — 19–20 Вересня, 2023. Тези доповідей. Львів, 2023. Р. 7.
6. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Дослідження динамічних характеристик водневого флюїду в області переходу від молекулярного до атомарного стану // XXIII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, — 26–27 Жовтня, 2023. Тези доповідей. Львів, 2023. Р. 21.
7. Korcha M., Demchuk T., Ilenkov I.-M., Bryk T. Ab initio analysis of collective dynamics in ionic and metallic melts // 12th Liquid Matter Conference, September 23–27, 2024. Book of Abstract. Mainz, 2024. Р. 105.

8. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Особливості динамічних характеристик водневого флюїду з наявною дисоціацією та асоціацією // XXIV Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, — 24–25 Жовтня, 2024. Тези доповідей. Львів, 2024. Р. 26.

ЗМІСТ

Вступ	12
1 Огляд літератури	21
1.1 Дослідження колективної динаміки в рідинах	21
1.2 Рідини з асоціатами	28
1.2.1 Розплав стибію	28
1.2.2 Водневий флюїд	33
1.3 Комп'ютерне моделювання методом першопринципної молекулярної динаміки	38
1.3.1 Молекулярна динаміка Борна-Опенгеймера	40
1.3.2 Теорія функціонала густини і рівняння Кона-Шема .	45
1.4 Теоретичний опис колективної динаміки	52
2 Колективна динаміка в металічному розплаві Sb з короткоживучими асоціатами	56
2.1 Квазі-зв'язані атоми у колективній динаміці розплаву стибію	56
2.2 Ab initio моделювання молекулярної динаміки	58
2.3 Колективна динаміка розплаву стибію	60
2.4 Висновки	70
3 Колективні збудження у флюїді молекулярного водню	72
3.1 Залежні від часу кореляції в молекулярному флюїді водню .	72
3.2 Ab initio симуляції молекулярного флюїду	74
3.3 Колективні збудження в молекулярному флюїді водню . . .	78

3.4	Висновки	87
4	Вплив індукованої тиском дисоціації молекул водню на колективні збудження	89
4.1	Колективна динаміка у реакційних флюїдах	89
4.2	<i>Ab initio</i> моделювання флюїду водню в термодинамічній області з наявною дисоціацією	91
4.3	Колективна динаміка у водні в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду	94
4.4	Розділення атомарної та молекулярної компонент в <i>ab initio</i> молекулярній динаміці у реакційному флюїді водню	102
4.5	Висновки	107
	Висновки	109
	Список використаних джерел	112
	А Список публікацій здобувача	129
	Б Апробація результатів дисертації	131

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AIMD	—	ab initio молекулярна динаміка
DFT	—	теорія функціоналу густини
GCM	—	узагальнені колективні моди
GGA	—	наближення узагальненого градієнта
MSD	—	середньоквадратичні зміщення
PAW	—	проектор-доповнена хвиля
VACF	—	автокореляційна функція швидкостей
VASP	—	Vienna Ab initio Simulation Package

ВСТУП

На відміну від твердої речовини, рідинам не притаманний дальній порядок. Проте на мікроскопічних та мезоскопічних розмірах, вони можуть демонструвати кореляції, котрі виникають через міжчастинкові взаємодії чи щільне пакування рідини (у випадку високих тисків). Наявність таких кореляцій стає причиною зміни поведінки колективних ефектів, до яких, в тому числі, відносять колективні моди. Серед них виділяють гідродинамічні моди, що відповідають флуктуаціям “повільних” змінних, котрі відображають три основних закони збереження: енергії, імпульсу та маси [1, 2]. Флуктуації густини, тиску та ентропії, що виникають внаслідок механічних збурень і теплових процесів, проявляються на макроскопічних відстанях у вигляді звукових хвиль чи теплодифузійних мод.

Проте, на просторових масштабах, де атомістична структура речовини починає відігравати суттєву роль, внесок негідродинамічних мод у колективну динаміку стає значущим [3]. До таких мод відносять в’язкопружні релаксації, зсувні та теплові хвилі, збудження оптичного типу у бінарних чи багатокомпонентних системах тощо. Звідси постає необхідність застосування методів узагальненої гідродинаміки, з метою встановлення ролі негідродинамічних ефектів у колективній динаміці простих рідин. Рідини з наявними асоціатами (стабільними чи короткоживучими димерами) мають набагато складніші структурні та динамічні характеристики.

Особливості опису систем з асоціацією та дисоціацією були розглянуті в роботах [4–7], де основний принцип полягає у трактуванні таких систем як бінарних, що складаються з асоційованої та дисоційованої ком-

понент. Принципова відмінність між гідродинамікою однокомпонентних та реакційних рідин полягає у присутності ще однієї релаксаційної моди (в додаток до температурної релаксації), природа якої пов'язана з флуктуаціями концентрації зв'язаних та відокремлених частинок. Макроскопічна динаміка такої системи в довгохвильовому наближенні буде схожа на динаміку звичайної бінарної рідини, проте з наявною концентраційною релаксацією.

Фактично, симуляційних та числових досліджень колективної динаміки рідин з асоціатами досі не було проведено, незважаючи на те, що здатність утворювати асоціати є притаманна широкому класу молекулярних (молекулярні флюїди в області дисоціації) та напівметалічних систем (As, Sb, Bi). Переважна більшість наявних робіт присвячених дослідженню колективної динаміки описує системи в рамках моделей простих однорідних рідин, що не враховують утворення короткоживучих асоціатів. Тому, роль формування та розпаду таких асоціатів у колективних збудженнях рідин досі залишається нез'ясованою.

Актуальність теми. Вивчення колективної динаміки у рідинах є принципово важливим напрямом дослідження фізики конденсованого стану, оскільки вона забезпечує взаємозв'язок між мікроскопічними характеристиками речовини та макроскопічними величинами, які спостерігаються в реальних експериментах. Особливий інтерес становлять рідини зі складною міжчастинковою взаємодією чи електронною підсистемою, що здатні утворювати асоціати. Колективна динаміка таких систем на сьогодні вивчена недостатньо, що викликає потребу у подальших дослідженнях задля заповнення цієї наукової прогалини. Дослідження рідин, що формують асоціати, на даному етапі досі перебувають в зародковому стані. Утворення та розрив хімічних зв'язків на електронному рівні у симуляціях можна спостерігати тільки методом *ab initio* молекулярної динаміки. Тому, такі моделювання можуть виступати у ролі комплементарних методів до уже

наявних теоретичних та експериментальних досліджень.

Проблема створення аналітичного чи феноменологічного підходу для встановлення структурних та динамічних особливостей рідин з асоціатами та наявною дисоціацією чи асоціацією є досі не вирішеною. Дана робота робить крок у напрямку поєднання методу комп'ютерного експерименту та теорії узагальненої гідродинаміки, в межах досліджень рідин з асоціатами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Виконання дисертаційних досліджень здійснювались в межах проєкту Національного фонду досліджень України “Встановлення природи незвичних колективних властивостей неупорядкованих систем: Теорія та першопринципне моделювання” (реєстраційний номер: 2020.02/0115; номери держреєстрації: № 0120U104922, № 0121U111728, № 0123U103903), Гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки 2024-2025 рр. “Особливості динамічної структури неупорядкованих систем: теорія та *ab initio* моделювання”: (реєстраційний номер: 09/01-2024(5), номер держреєстрації: № 0124U002074). Роботи також виконувались в рамках конкурсної стипендії НАН України для молодих вчених 2023-2025 р.

Мета і завдання дослідження.

Об'єктом дослідження виступають розплав стибію та флюїд водню за високих тисків, коли відбувається перехід від молекулярного до атомарного флюїду.

Предметом дослідження є колективна динаміка рідин з асоціатами, а також колективні збудження у таких системах.

Метою роботи є дослідження динамічної структури рідин з асоціацією та встановлення ролі коротко живучих зв'язків у колективній динаміці та дисперсійних залежностях колективних збуджень.

Завданнями роботи є:

- застосування динамічної п'яти змінної термо-в'язкопружної моделі для опису та аналізу динамічних власних мод у розплаві стибію; знаходження динамічних змінних, котрі відповідають короткоживучим асоціатам; встановлення ролі квазі-зв'язаних атомів у дисперсії колективних збуджень;
- використання методу GCM для аналізу колективних часових кореляційних функцій молекулярного флюїду водню; встановлення впливу внутрішньомолекулярних мод димерів на дисперсію колективних збуджень;
- знаходження залежності адіабатичної та високочастотної швидкості звуку від густини флюїду водню; знаходження способу розділення парціальних внесків від молекул та атомів водню до кореляційних функцій густина-густина та потік-потік для флюїду водню з наявною дисоціацією.

Методи дослідження. В даній роботі використовувався підхід першопринципної (*ab initio*) молекулярної динаміки в рамках теорії функціонала густини. Даний метод є одним з найсучасніших засобів моделювання поведінки хімічних елементів та їхніх сполук на атомарному рівні з явним врахуванням електронної підсистеми, що дозволяє досліджувати структуру та динаміку речовини “з перших принципів”.

Крім того, використовувались аналітичні та чисельні методи аналізу, зокрема: побудова та аналіз статичних функцій розподілу, обчислення часових кореляційних функцій (у тому числі функцій отриманих з колективних змінних), аналіз Фур'є-спектрів, а також аналітичний підхід узагальнених колективних мод.

Застосування даних методів дозволяє встановити зв'язок між мікроскопічними структурними та динамічними властивостями частинок і ма-

кроскопічними характеристиками досліджуваних систем, зокрема в межах досліджень колективної динаміки та збуджень у рідинах з асоціатами.

Наукова новизна отриманих результатів. У даній роботі вперше було виявлено квазі-зв'язані атоми у розплаві стибію, та встановлено їхню роль у структурних та динамічних особливостях такого розплаву. Шляхом застосування методу GCM було виявлено дві вітки колективних збуджень, одна з яких відповідала розширеній пласкій області в дисперсії акустичних мод.

Запропоновано використання часової кореляційної функції сприйнятливості густини та похідної поздовжнього потоку для знаходження невідомих статичних кореляторів та кореляційних часів в узагальненій гідродинамічній матриці, що дало змогу вдало відтворювати високочастотні та акустичні колективні моди у дисперсії колективних збуджень молекулярного флюїду за високого тиску.

Отримано залежність адіабатичної та високочастотної швидкості звуку від густини флюїду водню, для яких спостерігались плато в області де відбувається перехід від молекулярного до атомарного флюїду. Запропоновано підхід для отримання парціальних внесків від молекулярної та атомарної компоненти до флуктуації повної густини флюїду, що є необхідним для дослідження динаміки флюїдів з дисоціацією.

Особистий внесок здобувача. Постановка наукової задачі, формулювання загальної мети, напрямів та методів дослідження здійснені науковим керівником – членом-кореспондентом НАН України, доктором фізико-математичних наук, професором Бриком Т. М. До особистого внеску автору дисертації належить:

- Проведення першопринципного моделювання розплаву стибію та флюїдів водню за ряду густин [8–10];
- розрахунок часових кореляційних функцій густина-густина та потік-потік, обчислення їхніх спектрів та аналіз часової еволюції відстані

між найближчими атомами стибію для знаходження короткоживучих асоціатів у даному розплаві; встановлення дисперсії колективних мод у розплаві Sb [8];

- розрахунок автокореляційних функцій швидкостей, функції відгуку густини та кореляційної функції похідних поздовжнього потоку; побудова та аналіз дисперсії поздовжніх колективних мод; застосування методу GCM до молекулярного флюїду водню [9];
- розрахунок статичних структурних факторів, дисперсій акустичних мод флюїду водню в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду; застосування методу GCM до атомарного флюїду водню; аналіз часових кореляцій густини та потоку для флюїду водню в області дисоціації молекул; аналіз часової еволюції найближчих сусідів для атомів водню; знаходження парціальних внесків від молекулярної та атомарної складових до часових кореляційних функцій представлених у роботі [10].

Інтерпретація одержаних результатів, а також їхнє обговорення здійснювались спільно зі співавторами.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи було опубліковано 8 наукових праць, серед яких: 2 статті у міжнародних фахових наукових виданнях, одна з них належить до квартиля Q2 [8], одна до квартиля Q4 [9], 1 препринт [10] та 5 тез конференцій [11–15].

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень були представлені на всеукраїнських та міжнародних конференціях, звітах по грантам та договірним програмам. До них належать: XXII, XXIII та XXIV Всеукраїнські школи-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2022-2024 р.), IX Міжнародна наукова конференція “Фізика неупорядкованих систем” (Львів, 2023 р.) та 12th Liquid Matter Conference (Mainz, 2024).

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані результати мають важливе значення для експериментальних груп, які займаються дослідженнями спектроскопії з використанням непружного розсіювання рентгенівських променів (IXS), зокрема таких провідних дослідницьких колективів, як група А. Baron та S. Hasokawa (Японія, Spring-8) і група Т. Scopigno (Італія, Рим). З огляду на складну природу колективної динаміки в рідинах з асоціатами, результати цієї роботи надають теоретично обґрунтований метод для інтерпретації експериментальних спектрів IXS. Запропоновані методики дозволяють розрізнити внески релаксаційних та пропагаторних мод у колективних збудженнях, а також дають змогу здійснити правильне трактування результатів одержаних із експерименту. Таким чином, робота надає “рецепт” для аналізу динаміки рідин з асоціатами, що дає змогу глибше розуміти як структурні, так і динамічні особливості у таких системах. Окрім того, отримані результати можуть слугувати основою для проведення нових експериментів та сприяти встановленню взаємозв’язку між теоретичними та експериментальними дослідженнями у фізиці конденсованого середовища.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація містить вступ, розділ присвячений огляду літератури, три розділи основної частини, котрі присвячені результатам досліджень дисертанта. Дисертація завершується висновками, списком використаних джерел та двома додатками. Основна частина роботи викладена на 100 сторінках та містить 25 рисунків. Повний обсяг дисертації становить 132 сторінки, що включає 141 джерело посилань на роботи опубліковані в Українських та міжнародних виданнях.

У вступі формулюється актуальність теми, мета та завдання дослідження, надається перелік та опис методів дослідження, окреслено наукову новизну отриманих результатів, зазначений особистий внесок автора дисертації, поданий перелік одержаного фінансування за грантами та програмами, окреслено практичне значення одержаних результатів та надано

короткий огляд вмісту дисертації.

В першому розділі стисло подано сучасний стан досліджень розплаву стибію та флюїду водню за високих тисків. Увага приділялась як експериментальним дослідженням так і комп'ютерним моделюванням, де були окреслені здобутки та прогалини у відповідних напрямках досліджень. Значної уваги приділяли методам дослідження, де розглядали молекулярну динаміку Борна – Опенгеймера в межах теорії функціонала густини, в тому числі з використанням рівняння Кона – Шема. Були окреслені способи оцінки обмінно-кореляційної та електрон-ядерної взаємодії в рамках DFT. Проведено опис основних засобів дослідження колективної динаміки в рідинах та сформульовано основні аспекти для теоретичного опису колективної динаміки.

Другий розділ дисертації присвячений дослідженню колективної динаміки розплаву стибію. Використовуючи результати проведених моделювань AIMD, було застосовано п'яти змінну термо-в'язкопружну модель для аналізу колективної динаміки. Застосування цього підходу показало наявність двох пропагаторних власних мод, одна з яких мала розширену пласку область у дисперсії колективних мод, котра збігалась з дисперсією звукових хвиль одержаною із AIMD. Окрім того, було показано, що частота цієї моди збігалась з піком у спектральному представленні автокореляційної функції швидкостей. Подальший аналіз часової еволюції найближчих атомів показав, що дисперсія колективних збуджень для квазі-зв'язаних частинок демонструє пласку область для усіх досліджуваних значень хвильового числа k .

Результати цього розділу опубліковані в роботі [8].

У третьому розділі представлені результати дослідження колективної динаміки молекулярного флюїду водню, шляхом комбінації методів AIMD моделювань та підходу узагальнених колективних мод. В межах п'яти змінної термо-в'язкопружної моделі узагальненої гідродинаміки вдалось від-

творити чотири колективні часові кореляційні функції обчислені з AIMD. Було показано, що використання часових кореляційних функцій похідних потоку дозволяє вдало відтворювати високочастотну динаміку в молекулярному флюїді водню в межах підходу GCM. Обчислення макроскопічної швидкості звуку показало, що швидкість звуку, отримана з лінійного закону дисперсії у довгохвильовій області дисперсійних кривих обчислених з AIMD та GCM повністю збігаються між собою.

Результати цього розділу опубліковані в роботі [9].

В четвертому розділі подані результати проведених досліджень колективної динаміки флюїду водню в області переходу від молекулярного до атомарного стану. Були встановлені залежності адіабатичної та високочастотної швидкості звуку від густини флюїду водню, де спостерігали плато в області переходу від молекулярного до атомарного стану. Застосування п'ятизмінної термо-в'язкопружної моделі показало, що отримані з AIMD часові кореляційні функції вдало відтворюються для системи повністю атомарного водню. Було запропоновано метод розділення парціальних внесків від молекулярної та атомарної складової до часових кореляційних функцій флюїду водню з дисоціацією на основі ймовірнісного розподілу за відстанями.

Результати цього розділу опубліковані в роботі [10].

Дисертаційна робота містить Висновки, Список використаних джерел та два Додатки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В даному розділі представлений огляд найважливіших наукових робіт, проведених за останні роки, присвячених дослідженню структурних та динамічних особливостей рідин з асоціатами: розплаву стибію та флюїду водню за високих тисків. Встановлено невирішені проблеми та спірні питання у дослідженні динамічних властивостей даних сполук. Особливої уваги приділено методу першопринципного моделювання молекулярної динаміки та теоретичному опису колективної динаміки у рідинах.

1.1. Дослідження колективної динаміки в рідинах

Мікроскопічний опис речовини дає змогу пов'язати індивідуальні атомарні характеристики з реальними макроскопічними величинами, використовуючи статистичну механіку як основу для побудови теорії. Окрім того, мікроскопічний підхід дозволяє встановити зв'язок з експериментами із розсіювання світла, що дають цінну інформацію про структурні та динамічні характеристики досліджуваних систем [16].

До структурних характеристик, які легко знайти маючи інформацію про положення частинок, належить радіальна функція розподілу [1]:

$$\rho g(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (1.1)$$

де ρ – чисельна густина, N – число частинок. Радіальна функція $g(r)$, відображає розподіл відстаней всіх можливих пар частинок у рідині. З ра-

діальної функції розподілу можна отримати інформацію про середнє число сусідів на відстані r так, що біжуче (залежне від відстані R) координаційне число буде:

$$N(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr . \quad (1.2)$$

Якщо обрати за верхню межу інтегрування R положення першого мінімуму у RDF можна отримати кількість атомів у першій координаційній сфері.

Для того, щоб пов'язати ці характеристики з реальними фізичними величинами спостережуваними у експериментах по дифракції рентгенівських променів необхідно обчислити статичний структурний фактор $S(k)$. Він визначається через парну функцію розподілу наступним чином:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} dr . \quad (1.3)$$

Тут статичний структурний фактор є сферично усереднений і залежить суто від величини хвильового числа k , що є наслідком ізотропності системи. Яскраво виражений перший пік у функції $S(k)$ відображає наявність домінуючого майже впорядкованого розташування частинок у просторі, тоді як відсутність такого вказуватиме на слабо взаємодіючі частинки в рідині. Обчислення статичного структурного фактора, методом представленим у рівнянні (1.3), має значні проблеми через скінченність системи у моделюванні з величиною довжини боксу L молекулярної динаміки, а періодичні граничні умови приводять до верхньої межі інтегрування $L/2$ в рівнянні (1.3). Тому, існує інший спосіб знаходження статичного структурного фактора через миттєві кореляції густини:

$$S(k) = \langle n(-k)n(k) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \right\rangle . \quad (1.4)$$

Це важливо з тих міркувань, що статичний структурний фактор, при $k \rightarrow$

0, $S(k) = \frac{\langle(\delta N)^2\rangle}{N}$, що згідно [1] дасть:

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T , \quad (1.5)$$

де χ_T є реальна, спостережувана у експериментах, фізична величина – ізотермічна стисливість.

З багаточастинкових функцій розподілу можна отримати інформацію про локальну орієнтаційну структуру. Наприклад, розподіл кутів зв'язку можна записати через триpletну функцію розподілу:

$$P(R, \cos\theta) = 8\pi^2 A \rho^2 \int_0^R r^2 dr \int_0^R r'^2 g^{(3)}(r, r', |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (1.6)$$

де $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 = r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\theta$. Для обчислення $g^{(3)}$ можна скористатись наближенням суперпозиції [17]: $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx g(r)g(r')g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Знання розподілу кутів є особливо важливим для дослідження розплавів кристалічних структур, адже можна спостерігати за зміною локального упорядкування при переході в рідкий стан.

Дотепер ми зосереджували увагу на одночастинкових характеристиках, проте більше інформації про динамічні та структурні процеси у системі надають колективні характеристики. Можна ввести динамічну змінну чисельної густини у точці $\mathbf{R}$ в момент часу t як:

$$n(\mathbf{R}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i(t)) , \quad (1.7)$$

а Фур'є-перетворення змінної (1.7) як:

$$n(\mathbf{k}, t) = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) . \quad (1.8)$$

Рівняння руху для змінної (1.7) буде просто записано як:

$$\frac{\partial n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = i\mathbf{k} \cdot \sum_i \mathbf{v}_i(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) . \quad (1.9)$$

Векторну величину $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) \equiv \sum_i \mathbf{v}_i(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t))$ можна означити як потік, що виникає внаслідок колективного руху частинок. Для достатньо малих значень хвильового числа k , маємо $\dot{n}(\mathbf{k}, t) \rightarrow 0$, звідси $n(\mathbf{k} \rightarrow 0, t)$ – може вважатись “повільною” (гідродинамічною) змінною.

Рівняння (1.9) містить скалярний добуток, а отже буде включати тільки паралельну до вектора k компоненту повного потоку $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$. В цілому, повний потік можна представити як суму його поздовжньої та поперечної компоненти:

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{j}_L(\mathbf{k}, t) + \mathbf{j}_T(\mathbf{k}, t) \quad (1.10)$$

так, що:

$$\mathbf{j}_L(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{|\mathbf{k}|} \sum_i \mathbf{k} \mathbf{v}_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) , \quad (1.11)$$

$$\mathbf{j}_T(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{|\mathbf{k}|} \sum_i [\mathbf{k} \times \mathbf{v}_i] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) . \quad (1.12)$$

Рівняння руху для $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ дасть:

$$\frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = \sum_i [i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(t) + \dot{\mathbf{v}}_i(t)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) . \quad (1.13)$$

Як для попереднього випадку, при достатньо малих значень хвильового вектора k виконується $\frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} \rightarrow 0$. З огляду на те, що другий доданок, фактично, є пропорційний сумарній силі, що діє на систему, його величина також прямує до нуля для рівноважної системи. Звідси випливає, що $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ також стає “повільною” змінною у гідродинамічній границі $k \rightarrow 0$.

Самі по собі змінні (1.8) та (1.10) напряду не несуть інформацію про макроскопічні характеристики системи. Важливими є часові кореляційні функції, що відповідають k -залежним величинам. Для випадку Фур’є-компонент густини (1.8), будемо мати:

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle n_k^*(0) n_k(t) \rangle , \quad (1.14)$$

де $\star$ – відповідає комплексному спряженню, а $\langle \dots \rangle$ - статистичному усередненню по ансамблю. Функція $F(k, t)$ – проміжна функція розсіювання, значення якої при $t = 0$ дасть статичний структурний фактор:

$$F(k, 0) = S(k) . \quad (1.15)$$

Рівняння (1.15) демонструє взаємозв'язок динамічних та структурних характеристик системи.

Кореляційна функція (1.14) дає часову еволюцію флуктуацій густини за даного значення хвильового вектора k . За $k \rightarrow 0$ дана функція дає довгохвильові флуктуації густини, що відповідає гідродинамічній границі. Проте ще більш важливою є її частотна область. Здійснивши частотне Фур'є-перетворення (1.14) можна отримати:

$$S(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k, t) e^{-i\omega t} dt , \quad (1.16)$$

величина $S(k, \omega)$ називається динамічний структурний фактор та напряму відповідає результатам експериментальних досліджень з когерентного розсіювання світла [16].

Аналогічні до функцій (1.14), (1.16) залежності можна отримати для L, T компонент повного масового потоку, звідси:

$$\begin{aligned} J_{L,T}(k, t) &= \frac{1}{N} \langle j_{-k}^{L,T}(0) j_k^{L,T}(t) \rangle , \\ C_{L,T}(k, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} J_{L,T}(k, t) e^{-i\omega t} dt , \end{aligned} \quad (1.17)$$

у початковий момент часу [1, 2]:

$$J_{L,T}(k, t = 0) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{L,T}(k, \omega) d\omega = \frac{k_B T}{m} , \quad (1.18)$$

що відповідає нульовому частотному моменту спектрального розподілу відповідної кореляційної функції потоку.

Залежність між спектральними розподілами кореляційних функцій поздовжнього потоку та густини для простих однокомпонентних рідин встановлюються на основі аналізу виразів для їх спектрів у поєднанні з рівнянням неперервності (1.9):

$$S(k, \omega) = \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 J_L(k, \omega) . \quad (1.19)$$

Згідно з гідродинамічною теорією [2], флуктуації густини характеризуються двома фундаментальними процесами – флуктуаціями тиску та ентропії. Для флуктуацій тиску характерним є поширення у вигляді загасаючих звукових хвиль. Флуктуації ентропії не поширюються середовищем у балістичному режимі, а ширяться дифузійно.

У спектральному розподілі $S(k, \omega)$ флуктуації тиску в довгохвильовій області відображаються у вигляді симетричних піків за частот $\omega = \pm c_0 k$, котрі називаються піками Брілюена, тут c_0 відповідає адіабатичній швидкості поширення звуку. Центральний пік за $\omega = 0$ називається піком Релея та відповідає в довгохвильовій області флуктуаціям ентропії. В гідродинамічній границі, ширина Релеївського піка буде рівна $2D_T k^2$, тоді як Брілюєнівського – $2\Gamma k^2$, де D_T та Γ – температуропровідність і коефіцієнт затухання звуку відповідно. Зв'язок інтенсивності Брілюєнівського піку зі структурним фактором задається через показник адіабати:

$$I_B = \frac{1}{2\gamma} S(k) , \quad (1.20)$$

та для Релеївського піка:

$$I_R = \frac{\gamma - 1}{\gamma} S(k) , \quad (1.21)$$

що дасть співвідношення Ландау – Плачека:

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1 . \quad (1.22)$$

З рівняння (1.19) видно, що спектральна функція розподілу кореляційної функції поздовжнього потоку не матиме центрального (Релеївського) піку. Проте неодмінна перевага цього розподілу полягає у тому, що

інтенсивність “Брілюєнівського” піку у розподілі для потоку, на відміну від спектрального розподілу функції густини, залишатиметься чітко вираженим [2]. Фактично, положення піку задаватиме частоту з якою колективні моди поширюються у рідинах. Тоді:

$$c_l(k) = \frac{\omega_m(k)}{k} , \quad (1.23)$$

в гідродинамічній границі, очевидно $c_l \equiv c_0$. Рівняння (1.23) є основним для визначення дисперсії акустичних мод з максимуму спектральних функцій (1.17).

Визначення адіабатичної швидкості поширення звуку для будь якого значення хвильового числа k згідно попередніх міркувань є достатньо проблематичним. Тому, авторами [18] був запропонований вираз для її оцінки з високочастотної швидкості звуку c_∞ та миттєвого корелятора тензора напружень поздовжніх флуктуацій $\psi_L(0)$:

$$c_0 = \sqrt{c_\infty^2 - \psi_L(0)/\rho} , \quad (1.24)$$

вираз для $\psi_L(t)$ задається:

$$\psi_L(t) = \frac{V}{k_B T} \langle (\sigma_{zz}(t) - \bar{P})(\sigma_{zz}(0) - \bar{P}) \rangle , \quad (1.25)$$

високочастотну швидкість звуку можна знайти з високочастотних k -залежних зсувного та об’ємного модуля пружності відповідно:

$$c_\infty^2(k) = \frac{1}{\rho m} \left(\frac{4}{3} G_\infty(k) + K_\infty(k) \right) , \quad (1.26)$$

котрі в свою чергу можна обчислити, маючи інформацію про тензор напружень як:

$$\begin{aligned} G_\infty(k) &= \beta \langle \sigma_{-k}^{xy} \sigma_k^{xy} \rangle , \\ K_\infty(k) &= \frac{\beta}{3} [\langle \sigma_{-k}^{zz} \sigma_k^{zz} \rangle + 2 \langle \sigma_{-k}^{xx} \sigma_k^{xx} \rangle] , \end{aligned} \quad (1.27)$$

Представлені вище методики успішно застосовувались у багатьох провідних дослідженнях колективної динаміки рідин [19–29], що робить

їх перспективним інструментом для вивчення фізичних властивостей речовин у межах моделювань молекулярної динаміки.

1.2. Рідини з асоціатами

Рідини з асоціатами – це системи в яких на мікроскопічному рівні утворюються або стабільні, або короткоживучі ковалентні зв’язки. Природа утворення таких асоціатів з ковалентним зв’язком є квантово-механічною. Дослідження цих рідин є особливо цікавим з огляду на те, що невідомим є вплив асоціатів на колективну динаміку та збудження в таких системах.

1.2.1. Розплав стибію

Стибій – напівметал, що належить до підгрупи нітрогену (пніктогенів). Елементи цієї групи характеризуються валентною електронною конфігурацією ns^2np^3 та демонструють поступовий перехід від неметалічної поведінки (нітроген) до металічної (вісмут). Їхні особливості у кристалічному та рідкому станах, а також незвичні риси у фазових діаграмах $P - T$, вже багато років привертають увагу дослідників [19]. Окрім того, рідкий стибій є популярним компонентом “додатного електрода” у рідкометалевих батареях, що розробляються для мережеских накопичувачів енергії [30].

Одним із перших експериментальних досліджень структури розплаву стибію є робота [31], де за допомогою методу пружного розсіювання нейтронів було отримано радіальні функції розподілу та статичні структурні фактори у широкому температурному діапазоні (від 933 до 1073 K). Автори спостерігали появу вторинного піку у радіальній функції розподілу, що узгоджувалося з попередніми результатами WK_α випромінювання [32]. На той час питання про природу та причину виникнення цього піку не обговорювалося, однак автори зазначали, що навіть за температури 1073 K його

зникнення не є повним, що призводить до асиметрії першого піку.

Цікаво, що у дослідженнях тонкої структури рентгенівського поглинання (XAFS) для сполук GaSb та InSb [33] також було зафіксовано зміну кута нахилу температурної залежності питомого опору чистого стибію при температурі близько 1000 К. Варто зазначити, що для чистих Ga та In не спостерігалась така залежність, а відхилення від лінійної залежності у розплавах $X_{1-x}Sb_x$ виникали тільки при $x \geq 0.5$. Автори зазначали, що така поведінка може виникати через гетерогенні ковалентні зв'язки між атомами або як наслідок структурного переходу зі зростанням температури. Хоча, таке трактування не пояснює до кінця присутність даної залежності для чистого розплаву сурми, і може наводити на роздуми про те, що власне міжчастинкові взаємодії атомів Sb за даної температури можуть бути причиною виникнення таких особливостей поведінки питомого опору.

Інше експериментальне дослідження природи рідких металів стосувалось визначення температурної залежності швидкості поширення звуку для ряду рідких металів [34]. Об'єктом дослідження були розплави свинцю, олова, бісмуту та сурми. У своїй роботі автори застосовували метод імпульсного ультразвукового зондування, визначаючи швидкість поширення звуку у металах шляхом порівняння ультразвукових сигналів за різних глибин занурення зонда. У досліджуваному температурному діапазоні стибій демонстрував незвичайну нелінійну поведінку швидкості звуку з максимумом поблизу ≈ 1168 К. Автори зауважили, що така поведінка може бути пов'язана з тим, що при температурі плавлення стибій формує щільноупаковану структуру. Із подальшим підвищенням температури частка щільноупакованих конфігурацій у рідині зростає, що проявляється у збільшенні швидкості звуку. Однак, подальше нагрівання має, зрештою, призвести до зменшення впорядкованості, що, в свою чергу, зумовлює появу максимуму в температурній залежності швидкості звуку. В своїй наступній роботі [35] автори продовжили дослідження взаємозв'язку між структурними особли-

востями рідкого стибію та незвичною температурною залежністю швидкості поширення звуку у ньому. Використовуючи метод нейтронної дифракції, вони отримали статичні структурні фактори для стибію та бісмуту в широкому температурному діапазоні (від 923 до 1423 K). Аналіз радіальних функцій розподілу показав, що вторинний пік присутній до температури 1148 K, після чого переходить у “плече яке продовжує вносити вклад у першу координаційну сферу навіть при температурі 1423 K. Окрім того, було зафіксовано різке зменшення висоти вторинного піку та зсув його положення у напрямку першого піку RDF зі зростанням температури.

Додатково автори обчислювали значення координаційного числа для першої координаційної сфери, розділяючи її на два внески: від основного та вторинного піку. Такий підхід показав, що загальне координаційне число демонструє звичайну спадну лінійну залежність, однак кількість атомів, пов’язаних з основним та вторинним піками, є взаємозалежною і свідчить про поступовий перехід атомів зі вторинного піку до інших конфігурацій. Автори зазначають, що не спостерігають жодних явних переходів або перетворень у мікроскопічній структурі стибію, які можна було би безпосередньо пов’язати з аномальним максимумом на температурній залежності швидкості звуку. Водночас, вони вказують на три ключові відмінності у радіальній функції розподілу стибію порівняно з аналогічними даними для бісмуту, які, на їхню думку, корелюють з появою згаданого максимуму, а саме:

- Висота першого піку RDF практично не змінюється з температурою у всьому досліджуваному діапазоні, що свідчить про сталу ймовірність знаходження атома в межах першої координаційної сфери при зростанні температури;
- Ширина піків на половині висоти демонструє немонотонну температурну залежність: ширина першого піку залишається відносно сталою до температури 1200 K, тоді як ширина другого піку сягає мінімуму

за цього ж температурного діапазону;

- Вторинний пік, що знаходиться у першій координаційній сфері поступового згасає та перетворюється на “плече” приблизно за тих самих температур.

У висновках до своєї роботи автори пов’язують наявність вираженого вторинного піку в радіальній функції розподілу з існуванням енергетичного бар’єру між двома можливими локальними положеннями атомів у межах першої координаційної сфери. Вони припускають, що електронна природа цього бар’єру, ймовірно, пов’язана з механізмом спотворення Пайєрлса. На підтвердження цієї гіпотези автори наводять результати попередніх досліджень [36, 37] в яких показано, що бар’єр Пайєрлса у рідкому стибію долається приблизно за температури $T \approx 1073$ К. Питання про існування спотворень Пайєрлса у рідкому стибію залишається дискусійним. В моделюваннях Монте-Карло зі застосуванням наближення тісного зв’язку, аналіз розподілу густини ймовірності перебування трьох атомів стибію в лінійній геометрії демонструє значно слабшу кореляцію порівняно з рідким As [38], що свідчить про відсутність даного ефекту для стибію. З іншого боку, у дослідженнях *ab initio* молекулярної динаміки, виконаних з використанням функціоналу густини в локальному наближенні [39], аналіз розподілу кутів зв’язку показав, що конфігурація найближчих сусідів відповідає слабкому спотворенню Пайєрлса.

Інші дослідження [40], що ґрунтувалися на аналізі радіальних функцій розподілу, показали, що застосування квазікристалічної моделі дозволяє встановити взаємозв’язок між ближнім порядком у розплавах пніктогенів та кристалічною симетрією типу $A7$, яка виникає внаслідок спотворення Пайєрлса простої кубічної ґратки. Більше того, автори зазначали, що спотворення Пайєрлса збільшуються зі зростанням температури, що пов’язано зі збільшення атомного об’єму. Підхід квазікристалічної моделі використовувався також дослідниками [41], де вони порівнювали резуль-

тати підгонки для чотирьох типів симетрії: простої кубічної (sc), об'ємно-центрованої кубічної (bcc), гранецентрованої кубічної (fcc) та структури типу A7. Було показано, що як структура A7, так і проста кубічна ґратка, добре відтворюють експериментальні дані. Втім, для точнішого відтворення експериментальних кривих дослідники було вимушені відмовитись від припущення про лінійну залежність між дисперсією та радіальними відстанями, дозволивши їм змінюватись незалежно. Найкращу відповідність було отримано при використанні восьми незалежних дисперсій для різних оболонок.

Одні з нещодавніх досліджень розплаву стибію стосувались як структурних, так і динамічних характеристик [19]. Автори використовували моделювання молекулярної динаміки методом функціонала густини для широкого діапазону температур (від 600 до 1300 K). Розподіл кутів зв'язку показав, що для атомів на відстані $r < 3 \text{ \AA}$ найбільш ймовірною є конфігурація з кутом 90° , тоді як друга важлива конфігурація відповідає 60° . З автокореляційної функції швидкостей дослідники обчислили вібраційну густину станів, що демонструвала широкий пік котрий зміщувався в область менших частот зі збільшенням температури. Вони також застосували метод дво-фазної термодинаміки (2PT) [42] для розділення внесків у спектр автокореляційної функції швидкостей від дифузійних та вібраційних мод. Окрім того, автори обчислили кореляційну функцію поздовжній потік-потік та отримали з положень максимумів її спектрального розподілу дисперсійну криву для значної кількості значень хвильового числа k . З цього розподілу можна бачити лінійний закон дисперсії за $k < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$, слідом за яким присутня пласка без-дисперсійна область до $k \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Залежність зсувної в'язкості від хвильового вектора була отримана авторами з кореляційної функції поперечний потік-потік та добре узгоджувалась з експериментальними даними.

Фактично, на сьогодні дослідження колективної динаміки для роз-

плаву стибію в термодинамічній області, де проявляються подібні структурні особливості не є повністю інформативними. Досі існує потреба у правильній інтерпретації структурних особливостей пніктидів, що робить стибій особливо цінним об'єктом для наших досліджень.

1.2.2. Водневий флюїд

Водень є найпоширенішим елементом у Всесвіті. За нормальних умов на Землі, у незв'язаному з іншими елементами стані, він зазвичай перебуває у газоподібній молекулярній формі. Однак такий стан є характерним для малих тисків – водень в атмосферах газових гігантів, таких як Юпітер чи Сатурн, перебуває у рідкому стані за умов високого тиску та температури [43]. Дослідження систем за таких термодинамічних умов є особливо актуальним, оскільки навіть така проста хімічна сполука, як водень, за екстремальних умов проявляє складну фізичну поведінку. Яскравим прикладом цього може слугувати загальновідоме явище металізації водню, вперше передбачене ще у 1935 році для водню у твердому стані [44]. В експериментальній фізиці отримання металічного водню вважається “Святим Граалем” фізики високих тисків [45]. Протягом останніх років ряд дослідників стверджували [46–49] та спростовували [50–52] створення металічного водню в лабораторних умовах. Одне з нещодавніх досліджень, присвячених рідкому дейтерію за тиску 600 ГПа, повідомляє про спостереження зміни коефіцієнта відбиття зразка до рівнів, характерних для металевого стану [53]. Незважаючи на тривалі дослідження, до тепер точний механізм виникнення металізації та її зв'язок з переходом від молекулярного до атомарного стану у флюїді водню залишається невідомим [45]. Враховуючи значний інтерес до дослідження водню за екстремальних умов, постає необхідність у залученні методів, здатних ефективно доповнити традиційні експериментальні дослідження. Фактично, для цієї ролі найкраще підходить метод комп'ютерного експерименту з явним врахуванням електронної

підсистеми, а саме: *ab initio* молекулярна динаміка.

Експериментальні дослідження гідрогену за великого тиску базуються на двох комплементарних методах: динамічного (за основу беруться ударні експерименти) [54] та статичного стиснення (застосовують алмазні комірки-ковадла) [55]. Перший метод дозволяє отримувати значного тиску (≈ 500 ГПа) та температури (до 50 000 K) [45]. З огляду на те, що вимірювання повинні здійснюватись дуже швидко, зазвичай, такі експерименти дають значні непевності у значеннях тиску, температури чи навіть вимірюваних характеристиках. Для створення імпульсу можуть використовувати газові гармати [56], стиснення за дії лазера [57, 58] чи навіть магнітно прискорювані снаряди [59]. Зазначені методи підпадають під криву Гюгонію, що дозволяє обчислити значення тиску, енергії та густини матеріалу, котрий піддавався імпульсному збуренню. Окрім того, існують методи з використанням подвійної ударної хвилі, що дозволяють отримати вищі значення тиску, зберігаючи низьку температуру. До них належать метод подвійного ударного стиснення [56], резонансного відбиття ударної хвилі [46] та ізентропічного стиснення [54]. Хоча, з огляду на підвищену складність таких експериментів, в порівнянні з методами із однією ударною хвилею, для цих експериментів складніше оцінити похибки у вимірюваннях.

Напротивагу попередньому підходу, методи статичного стиснення є більш точними, хоча значним недоліком таких досліджень є обмежений діапазон для температур (≈ 1500 K) та тисків (≈ 300 ГПа). Сучасні методики дозволяють досягнути тиску, що наближається до межі механічної міцності алмазної комірки [45, 60, 61]. Загальний принцип проведення експерименту полягає у стисненні зразка між алмазними ковадлами, нагрівання здійснюється за допомогою лазера чи резистивних нагрівачів. Головною перевагою статичних методів є можливість проведення точних та тривалих вимірювань за бажаних термодинамічних умов, що дає змогу проводити дослідження структурних та динамічних досліджень за рівноважних умов.

Фактично, зразки за таких умов експерименту можна аналізувати шляхом рентгенівського розсіювання світла [62] або Раманівської чи інфрачервоної спектроскопії [61]. Подібні дослідження проводились лише для водню у твердому стані зважаючи на складність втримання водню всередині комірки [54]. Проте нещодавні вдосконалення конструкції алмазних комірок [63–65] можуть у майбутньому відкрити можливість для проведення спектроскопії, методом алмазної комірки, також і для рідкого стану.

Враховуючи зазначені складнощі, що виникають у реальних експериментах, першопринципне моделювання молекулярної динаміки постає як перспективний метод, що здатний поєднати результати та подолати обмеження, котрі характерні для обох експериментальних методів досліджень флюїду водню за високого тиску.

Найперше *ab initio* дослідження в якому спостерігали фазовий перехід першого роду у водні є в роботі [66]. Автори зазначали, що водень дисоціює не одразу в плазму, а перше проходить через частково іонізовану атомну рідину. Моделювання проводились методом квантового Монте-Карло з використанням інтегралів по траєкторіях (restricted path-integral MC, RPIMC). Свідченням переходу слугувала нелінійна залежність тиску від температури в області $T \approx 10000$ K, де значення тиску зменшувалось до моменту переходу у 12500 K, тиск залишався в межах $P \approx 50$ GPa. З іншого боку, автори [45] зазначали, не заперечуючи вдалої якісної оцінки для критичної точки, що метод RPIMC зустрічався зі значними проблемами із збіжністю для температур нижче 10000 K, а відповідні обчислення були ускладнені помилками, що були пов'язані з дискретизацією уявного часу.

Методом молекулярної динаміки Кар-Паріселло (CPMD) інша група дослідників також спостерігала фазовий перехід першого роду [67]. Хоча автори спостерігали перехід за інших термодинамічних умов: $P \approx 200$ ГПа, $T \approx 950$ K. Вони зазначали, що до температури 900 K молекули залиша-

лись стабільними протягом декількох пікосекунд, а при нагріванні, перехід до дисоційованої рідини відбувався дуже швидко. Проте, інші дослідження молекулярної динаміки на поверхні Борна – Опенгеймера показали, що дисоціація відбувається поступово зі збільшенням тиску [68]. Автори зазначали, що така дисоціація відбувається одночасно зі збільшенням провідності. Для оцінки ступені дисоціації, вони обчислювали координаційне число атомів для набору температур та тисків до значень $r = 0.748 \text{ \AA}$, що відповідає середній відстані між протонами у зв'язаній молекулі H_2 . Очевидно, що такий підхід відкидає потенційно зв'язані атоми, відстань між якими флюктує в межах до $r = 1.0 \text{ \AA}$. Тим не менше дані результати добре демонструють процес дисоціації на якісному рівні.

Інші дослідження [69] застосовували для порівняння одразу три різні підходи AIMD: метод узгодженого електронно-іонного Монте – Карло (CEIMC QMC), DFT та PIMD. Усі три методи показали, що за температури $T \approx 1000 K$ у кривій залежності тиску від густини водню була присутня область з $\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T = 0$. Цікаво, що жоден з методів не зійшовся на єдиному тиску де відбувається перехід. Окрім того, залежність електропровідності з тиском змінювалась стрибкоподібно, що згідно авторів, свідчило про існування фазового переходу першого роду у рідкому гідрогені.

Більш детальні дослідження транспортних властивостей проводились дослідниками [70]. В даній роботі, використовуючи теорію лінійного відгуку Кубо вони встановили залежності для коефіцієнтів електро- та теплопровідності, а також термо-ЕРС. Ці величини отримувались з коефіцієнтів Онзагера, що обчислювались з даних отриманих в результаті моделювань молекулярної динаміки функціоналу густини скінченних температур (FT-DFT MD). Автори зазначали, що спостерігали перехід неметал-метал у гідрогені, що слідувало з швидкого зростання коефіцієнтів електро- та теплопровідності. Причому, для температури $T \approx 1000 K$, результати для обох коефіцієнтів показали, що перехід відбувається набагато різкі-

ше в порівнянні з вищими температурними діапазонами. Для температур $T > 5000\text{ K}$, система уже перебувала в повністю металічному стані.

Нові дослідження водню, проведені для широкого діапазону температур та густин, підтримують точку зору про присутність фазового переходу першого роду для температур вище 2000 K [71]. Так само як і у роботі [66], автори спостерігали немонотонну залежність тиску від температури в ізохорному моделюванні. Цікаво, що в даній роботі, система за температур вище 5500 K не демонструвала такої залежності для усіх досліджуваних густин. Тоді як, для найнижчої густини $\rho = 0.2\text{ г/см}^3$ перегин не спостерігався взагалі. З іншої сторони, дослідження ступеня дисоціації (за критерій обирались відстань до найближчої пари та час життя) демонструє плавний перехід для систем з густиною $\rho < 0.6\text{ г/см}^3$, на що автори не звернули увагу в своєму обговоренні. Певним недоліком даного дослідження є використання невеликої кількості (64) атомів для проведення моделювань, хоча автори стверджують про збіжність результатів з більшою пробною системою (108 атомів).

Вартими уваги також, є дослідження поведінки флуктуації густини повного заряду, що проводились авторами [72] з використанням AIMD в межах теорії функціоналу густини. Моделювання виконували для двох ізотерм – 1000 та 2500 K . Цікаво, що відхилення від закону довгохвильової степеневі асимптоти ($S_{QQ}(k \rightarrow 0) \approx k^\eta, \eta = 4$) для статичного зарядового структурного фактора спостерігали у випадку густини де відбувалась молекулярна дисоціація (для $T = 2500\text{ K}$) та в районі фазового переходу першого роду де $\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T = 0$ (для $T = 1000\text{ K}$).

Ще одні цікаві дослідження стосуються залежності автокореляційної функції швидкостей від густини водню [73]. Для системи водню за температури 2500 K та ряду густин ($0.285\text{ г/см}^3 < \rho < 0.961\text{ г/см}^3$) проводились моделювання AIMD методом DFT. Для найменшої густини автори спостерігали високочастотні осциляції у автокореляційній функції швидко-

стей, що відповідали нормальним модам у молекулі H_2 . Осциляції повністю зникали за густини $\rho = 0.605 \text{ г/см}^3$, що відповідно проявлялось у відсутності високочастотних піків у спектральному розподілі автокореляційної функції. Окрім того, вони спостерігали незвичну немонотонну залежність коефіцієнта дифузії від густини системи. Перегин на графіку відповідав густині, за якої зникали високочастотні осциляції. Автори зазначали, що зникнення нормальних мод може слугувати певним параметром порядку для спостереження переходу від молекулярного до атомарного флюїду.

З огляду на значний інтерес до дослідження флюїду водню за високих тисків з боку експериментальних, теоретичних та обчислювальних досліджень, а також на його фундаментальну важливість, вивчення колективної динаміки у водні з наявною дисоціацією\асоціацією є як ніколи доречним.

1.3. Комп'ютерне моделювання методом першопринципної молекулярної динаміки

Перші комп'ютерні симуляції рідини було проведено у Лос – Аламоській національній лабораторії понад 70 років тому [74]. У цій роботі був запропонований підхід, що заклав основи сучасного методу Монте – Карло та дотепер носить назву Монте – Карло Метрополіса [75]. Цей метод дав змогу моделювати та порівнювати експериментальні дані для рідин, таких як рідкий аргон. Проте, з огляду на стохастичну природу алгоритму, відтворення динамічних властивостей системи в межах методу Монте – Карло Метрополіса було неможливим.

Для розв'язання цієї проблеми було необхідно створити новий підхід, здатний коректно відтворювати часозалежні характеристики досліджуваних систем. Відтак, такий підхід було розроблено на основі чисельного розв'язання класичних рівнянь руху (рівнянь Ньютона), що дало змогу отримувати фізично обґрунтовані траєкторій та кінематичні характери-

стики частинок. Вперше цей метод застосували до системи твердих куль у 1957 році [76, 77]. В цій моделі, частинки рухались зі сталою швидкістю між абсолютно пружними зіткненнями, що дозволило розв'язати динамічну задачу без використання будь яких наближень.

Знадобилось кілька років, щоб успішно адаптувати схему молекулярної динаміки до системи взаємодіючих частинок, що описуються потенціалом Леннард-Джонса [78]. На відміну від випадку твердих куль, у таких системах сили змінюються неперервно, що вимагало застосування наближеного методу інтегрування рівнянь руху з дискретним часовим кроком. Розвиток молекулярної динаміки тривав: було здійснено перші спроби моделювання двоатомної рідини (CO) [79] та води [80].

У той самий період теоретичні дослідження Ван Хова [81] встановили фундаментальний зв'язок між динамічним структурним фактором — величиною, яка безпосередньо вимірюється у експериментах з розсіювання нейтронів чи рентгенівських променів — та Фур'є-перетворенням кореляційної функції Ван Хова. Таким чином, було здійснено важливий крок у напрямку об'єднання мікроскопічного опису динаміки частинок із експериментально спостережуваними характеристиками речовини. Враховуючи потенціал отримання з молекулярної динаміки багатьох часових кореляційних функцій, це привернуло посилену увагу до методу молекулярної динаміки як до комплементарного інструмента для традиційних експериментальних досліджень.

Ці піонерські роботи дали поштовх до подальших досліджень молекулярної динаміки та заклали фундамент до створення нових більш досконалих методів, як от метод квантового Монте-Карло чи моделювання першопринципної (*ab initio*) молекулярної динаміки.

1.3.1. Молекулярна динаміка Борна-Опенгеймера

В межах *ab initio* молекулярної динаміки, на відміну від класичної МД де взаємодії задаються через міжчастинкові потенціали, необхідно враховувати електронну підсистему. Вихідна точка для моделювань AIMD уособлюється у часозалежному рівнянні Шредінгера [82]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \mathcal{H} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) , \quad (1.28)$$

де Φ - хвильова функція, що залежить від положень ядер атомів $\mathbf{R}_I$, просторового розміщення електронів $\mathbf{r}_i$ та часу t . Рівняння (1.28) записане у координатному представленні з гамільтоніаном:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) , \end{aligned} \quad (1.29)$$

де беруться до уваги кулонівські взаємодії між електронами $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, між електронами та ядрами $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$, а також між ядрами $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$. M_I та Z_I тут відповідають масі та зарядовому числу I -го ядра. Маса електрона та його заряд записуються як m_e та $-e$, відповідно.

На сьогодні існує два концептуальні підходи до моделювання взаємодії електронної та ядерної підсистем: перший – це молекулярна динаміка Еренфеста, у якій хвильова функція електронів не обов'язково перебуває в основному стані, а її еволюція відбувається одночасно з рухом ядер; другий – це молекулярна динаміка Борна – Опенгеймера, в якій електронна

підсистема релаксує до основного стану для кожної конфігурації ядер, а динаміка ядер відбувається на відповідній потенціальній енергетичній поверхні в рамках наближення Борна – Опенгеймера. Оскільки в межах цього дослідження використовувались методи, що спираються на молекулярну динаміку Борна – Опенгеймера (BOMD), у подальшому основну увагу буде приділено саме цьому підходу.

Згідно з наближенням Борна – Опенгеймера, динаміка електронної підсистеми відбувається на значно коротших часових масштабах порівняно з рухом ядер. При цьому вважається, що для фіксованих ядер з координатами $\{\mathbf{R}_I\}$ існує розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера для електронної підсистеми:

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})\Psi_k = E_k(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) . \quad (1.30)$$

Спектр $\mathcal{H}_e$ вважається дискретним, а власні функції Ψ_k – ортонормованими:

$$\int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})\Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) d\mathbf{r} = \delta_{kl} . \quad (1.31)$$

Маючи ці адіабатичні власні функції для усіх можливих ядерних конфігурацій, загальна хвильова функція $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t)$ у рівнянні (1.28) може бути представлена через повний набір власних функцій $\{\Psi_l\}$ гамільтоніану $\mathcal{H}_e$ у вигляді:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})\chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t) , \quad (1.32)$$

де хвильові функції $\{\chi_l\}$ – відповідають хвильовим функціям ядер та можуть вважатись часозалежними коефіцієнтами розкладу.

Підставивши попередній вираз у (1.28), помноживши зліва на комплексно спряжену функцію, після інтегрування отримаємо:

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k + \sum_l C_{kl} \chi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k , \quad (1.33)$$

де

$$C_{kl} = \int \Psi_k^* \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right] \Psi_l d\mathbf{r} + \sum_I \frac{1}{M_I} \left\{ \int \Psi_k^* [-i\hbar \nabla_I] \Psi_l d\mathbf{r} \right\} [-i\hbar \nabla_I] \quad (1.34)$$

точний оператор неадіабатного зв'язку. Перший доданок є матричними елементами оператора кінетичної енергії ядер, тоді як другий доданок залежить від імпульсів ядер.

Діагональні внески C_{kk} залежать лише від однієї адіабатичної хвильової функції Ψ_k і за своєю природою відповідають поправкам до адіабатичних власних значень E_k електронного рівняння Шредінгера (1.30) у стані k . З огляду на це, адіабатичне наближення для повністю неадіабатичного рівняння (1.33) полягає у нехтуванні всіх недіагональних елементів C_{kl} , а також, зважаючи на те, що для суто дійсної хвильової функції $\int \Psi_k \nabla_I \Psi_k d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \nabla_I \int \Psi_k^2 d\mathbf{r} = 0$, – у відкиданні другого доданка в операторі неадіабатичного зв'язку (1.34). Це призводить до повного відокремлення системи зв'язаних диференціальних рівнянь (1.33). У результаті рівняння (1.33) набуде вигляду:

$$\left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) + C_{kk}(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k . \quad (1.35)$$

З цього рівняння випливає, що динаміка ядерної підсистеми відбувається без зміни квантового стану електронної підсистеми.

Останнє спрощення, яке можна застосувати до рівняння (1.33) – наближення Борна – Опенгеймера, повністю нехтуючи діагональними членами зв'язку рівняння набуде вигляду:

$$\left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k . \quad (1.36)$$

Вважаючи наближення Борна – Опенгеймера застосовним до систем які ми досліджуємо, необхідно знайти спосіб застосувати наближення за

якого квантові, за своєю природою, ядра можна вважати класичними точковими частинками. Використовуючи квазікласичне наближення (наближення ВКБ), ми можемо переписати хвильову функцію ядра у вигляді:

$$\chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) = A_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp \left[\frac{iS_k(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\hbar} \right] , \quad (1.37)$$

де A_k – дійсна та додатна амплітуда, що задає опис розподілу ймовірності хвильової функції, а S_k – її фаза. Підставивши (1.37) у (1.36) та розділивши дійсну та уявну частини отримаємо:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A_k}{A_k} , \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A_k)(\nabla_I S_k) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A_k (\nabla_I^2 S_k) = 0 , \quad (1.39)$$

дійсна частина, а саме рівняння (1.38), відповідає модифікованому рівнянню Гамільтона-Якобі з квантовою поправкою. А уявна, рівняння (1.39), – варіанту виразу для рівняння неперервності. Звичний вигляд можна отримати помноживши (1.39) на $2A_k$, тоді:

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I (A_k^2 \nabla_I S_k) = 0 , \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_I \nabla_I \mathbf{J}_{k,I} = 0 . \quad (1.41)$$

Фактично, $\rho_k \equiv A_k^2$ у рівнянні (1.41) – густина ймовірності для ядер, а $\mathbf{J}_{k,I} = A_k^2 \nabla_I S_k / M_I$ – густина потоку. Таким чином, рівняння (1.41) забезпечує локальне збереження густини ймовірності $|\chi_k|^2$ ядер за наявності потоку.

Повертаючись до дійсної частини, часова еволюція фази S_k (1.38) хвильової функції ядра, що відповідає k -му електронному стану, явно залежить від $\hbar$. В класичній границі ($\hbar \rightarrow 0$) дане рівняння набуде вигляду:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = 0 . \quad (1.42)$$

Рівняння (1.42) еквівалентне до рівняння руху у формулюванні Гамільтона-Якобі для системи класичних частинок:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\{\mathbf{R}_I\}, \{\nabla_I S_k\}) = 0 , \quad (1.43)$$

де класичний Гамільтоніан $H_k(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{P}\}) = T(\{\mathbf{P}\}_I) + V_k(\{\mathbf{R}_I\})$, тому у випадку збереженої енергії $\frac{dE_k^{tot}}{dt} = 0$ рівняння (1.42) буде мати вигляд:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T + E_k) = -E_k^{tot} = const , \quad (1.44)$$

представлене через узагальнені координати та спряжені канонічні імпульси. Використовуючи формалізм Гамільтона-Якобі:

$$\mathbf{P}_I \equiv \nabla_I S_k , \quad (1.45)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_I = -\nabla_I V_k(\{\mathbf{R}_I\}) , \quad (1.46)$$

ми можемо переписати рівняння (1.42) у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_I}{dt} &= -\nabla_I E_k \Rightarrow \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_I(t)\}) . \end{aligned} \quad (1.47)$$

Отже, згідно рівняння (1.47) ядра рухаються за законами класичної механіки у ефективному потенціальному полі V_k^{BO} . Дане поле задається потенціальною поверхнею енергії Борна – Опенгеймера E_k , що отримується з розв'язку часонезалежних електронних рівнянь Шредінгера для кожного k стану, для кожної ядерної конфігурації $\{\mathbf{R}_I(t)\}$. Таким чином, цей локальний у часі багаточастинковий потенціал взаємодії, що виникає завдяки квантовій природі електронів є функцією набору усіх положень класичних ядер у кожен момент часу t . З огляду на те, що повна енергія Борна – Опенгеймера у кожному адіабатичному електронному стані дає значення сил, що діють на ядра, цей підхід власне і носить назву молекулярної динаміки Борна – Опенгеймера.

1.3.2. Теорія функціонала густини і рівняння Кона-Шема

Як було раніше зазначено, в межах наближення Борна – Опенгеймера, ядра досліджуваної системи розглядаються у вигляді класичних частинок, що рухаються по потенціальній енергетичній поверхні $V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_I(t)\})$, котра визначається основним станом електронів для фіксованих позицій атомів. Головне завдання полягатиме у знаходженні енергії основного стану електронної підсистеми. Для систем з багатьма електронами вирішення такої задачі обчислювальними методами є неймовірно складним. Натомість, теорія функціонала густини (DFT) надає практичну схему для обчислення енергії основного стану з адекватною точністю та обчислювальною ефективністю.

Початком будь якого обговорення DFT [83] є теорема Гоенберга – Кона. Перше необхідно розглянути Гамільтоніан системи взаємодіючих електронів, що рухаються під впливом певного зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} , \quad (1.48)$$

де $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ – оператор кінетичної енергії, $\hat{U} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ – оператор енергії відштовхування електронів, а $\hat{V} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ – оператор взаємодії частинок зі зовнішнім потенціалом ядра. Надалі, для простоти представлення оператори записуватимуться у безрозмірній формі. Електронна густина в основному стані Ψ_0 буде мати вигляд:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N . \quad (1.49)$$

Перша частина теореми стверджує, що зовнішній потенціал $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ повністю визначається, з точністю до константи, електронною густиною $\rho(\mathbf{r})$. Оскільки ρ задає число електронів, звідси слідує, що $\rho(\mathbf{r})$ визначає хвильову функцію основного стану Ψ , а також всі інші електронні властивості системи [84]. Доведення цієї теореми було представлено Гоенбергом та

Коном [85] використовуючи принцип мінімуму енергії для основного стану $E_0 \leq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, E_0 – фактичне значення енергії основного стану. Доведення теореми проводиться від супротивного: маючи два зовнішні потенціали v_{ext} та v'_{ext} , що дають одне й те ж значення густини ρ в основному стані, гамільтоніани $\mathcal{H}$ та $\mathcal{H}'$ з однаковими значеннями густин в основному стані, проте з різними функціями Ψ та Ψ' . Беручи Ψ' за пробну функцію для гамільтоніана $\mathcal{H}$ отримаємо:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \end{aligned} \quad (1.50)$$

тут E_0 та E'_0 – енергія основного стану для $\mathcal{H}$ та $\mathcal{H}'$. Але застосувавши ту саму схему для Ψ та $\mathcal{H}'$ матимемо:

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \end{aligned} \quad (1.51)$$

що приводить до суперечності, оскільки додавши (1.50) та (1.51) будемо мати $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Звідси випливає, що не існує двох різних потенціалів v_{ext} , що дають одне і те ж значення ρ для їхніх основних станів.

Цей результат складає основу метода функціонала густини. Але, враховуючи той факт, що хвильова функція Ψ є функціоналом густини, то і кінетична енергія $T[\rho]$, потенціальна енергія $V[\rho]$ і повна енергія $E[\rho]$ теж будуть функціоналами густини:

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho] , \end{aligned} \quad (1.52)$$

де функціонал Гоенберга – Кона записаний у вигляді суми кінетичної енергії та енергії відштовхування електронів:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] . \quad (1.53)$$

Друга частина теореми задає варіаційний принцип енергії: Для v -представної пробної густини $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, яка задовільняє умовам нормування

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0, \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N ,$$

значення енергетичного функціоналу $E_v[\tilde{\rho}]$ є верхньою оцінкою енергії основного стану:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] , \quad (1.54)$$

де E_0 – точна енергія основного стану системи. Пробна густина $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ визначає свій зовнішній потенціал $\tilde{v}$, гамільтоніан $\hat{H}$ та хвильову функцію $\tilde{\Psi}$, котру можна використати в якості пробної функції для розгляду задачі зі зовнішнім потенціалом v . Отже, очікуване значення енергії буде:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] . \quad (1.55)$$

Варіаційний принцип (1.54) вимагає, щоб густина в основному стані задовільняла умову стаціонарності. Наклавши обмеження на сталу кількість електронів, та застосувавши метод множників Лагранжа отримаємо:

$$\mathcal{L}[\rho] = E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) .$$

Далі накладемо умову стаціонарності для $\mathcal{L}[\rho]$ по відношенню до варіації $\delta\rho(\mathbf{r})$:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 , \quad (1.56)$$

Враховуючи що функціональна похідна $\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = v(\mathbf{r})$, звідси слідує:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} . \quad (1.57)$$

Якщо б можна було знайти точний вигляд для $F_{HK}[\rho]$, рівняння (1.56) було б точним рівнянням для електронної густини в основному стані. Варто зазначити, що функціонал $F_{HK}[\rho]$ не містить у собі залежності від зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$, це означає те, що даний потенціал є універсальним і може застосовуватись до будь яких систем.

Ранні спроби застосувати метод функціонала густини для дослідження електронної структури привели до поганих результатів з огляду на невдалі наближення у доданку з кінетичною енергією в функціоналі Гоенберга – Кона. Для вирішення цієї проблеми Коном і Шефом у 1965-му році був запропонований підхід [86], який дозволяв наближено оцінити функціонал кінетичної енергії.

Для цього ними була запропонована концепція орбіталей Кона – Шефа. Вираз кінетичної енергії основного стану для спінових орбіталей ψ_i :

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (1.58)$$

де n_i – числа заповнення, які згідно принципу Паулі повинні приймати значення $0 \leq n_i \leq 1$. Також, T є функціоналом повної електронної густини

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (1.59)$$

Для системи взаємодійних електронів рівняння (1.58) та (1.59) мають нескінченну кількість доданків. Ідея Кона та Шефа полягала в тому, що дані рівняння можна зобразити через наближення, що для перших N -орбіталей $n_i = 1$, тоді як для решти $n_i = 0$. Тоді рівняння (1.58) та (1.59) можна зобразити як:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.60)$$

та

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (1.61)$$

Такі вирази є справедливими для детермінантної хвильової функції, що описує N невзаємодійних електронів. Кон та Шеф розглядали референсну невзаємодійну систему з гамільтоніаном:

$$\hat{H}_s = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (1.62)$$

в якому немає відштовхування між електронами, та електронна густина в основному стані рівна ρ . Для такої системи існуватиме точна детермінантна хвильова функція основного стану:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left[\prod_i^N \psi_i \right], \quad (1.63)$$

де ψ_i – N найнижчих власних значень одноелектронного гамільтоніана $\hat{h}_s$:

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (1.64)$$

Кінетична енергія (1.60) буде еквівалентна сумарній кінетичній енергії системи невзаємодійних електронів, що описуються функцією (1.63):

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ &= \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) | \Psi_s \rangle. \end{aligned} \quad (1.65)$$

Ідея Кона та Шема полягала в тому, щоб представити задачу в такому вигляді, що функціонал $T_s[\rho]$ буде точно відповідати функціоналу кінетичної енергії. Вираз для функціонала Гоенберга – Кона вони представили у вигляді:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{exc}[\rho], \quad (1.66)$$

де $E_{exc}[\rho]$ – функціонал обмінно-кореляційної взаємодії, що містить “некласичну” частину функціонала $U[\rho]$:

$$E_{exc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + U[\rho] - J[\rho]. \quad (1.67)$$

Різниця $T[\rho] - T_s[\rho]$ ідейно прямуватиме до нуля, $J[\rho]$ – функціонал класичного кулонівського відштовхування між електронами.

В такому випадку рівняння Ейлера (1.57) прийме вигляд:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.68)$$

$v(\mathbf{r}) \rightarrow v_{eff}(\mathbf{r})$, де $v_{eff}(\mathbf{r})$ – ефективний потенціал Кона – Шема:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{exc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.69)$$

де останній доданок це обмінно-кореляційний потенціал $v_{exc}(\mathbf{r})$. Рівняння (1.68) разом з умовою $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ є еквівалентним до формалізму Геонберга – Кона застосованого до системи невзаємодійних електронів, що рухаються у зовнішньому ефективному потенціалі $v_{eff}(\mathbf{r})$. Тому отримати значення $\rho(\mathbf{r})$ для кожного ефективного потенціалу $v_{eff}(\mathbf{r})$ можна вирішивши N одноелектронних рівнянь:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (1.70)$$

звідки густина:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2, \quad (1.71)$$

оскільки $v_{eff}(\mathbf{r})$ залежить від густини через обмінно-кореляційний потенціал, рівняння (1.69), (1.70) та (1.71) розв'язуються самоузгоджено. Звідси випливає принципова перевага даного підходу для комп'ютерних моделювань, оскільки ітеративні методи ефективно реалізуються на сучасних обчислювальних системах.

Повну енергію можна обчислити з

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.72)$$

де ε_i :

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.73)$$

З цього рівняння слідує важливий принцип: повна електронна енергія не є простою сумою енергій орбіталей Кона – Шема, а визначається функціоналом густини електронної підсистеми.

Рівняння (1.69)-(1.71) є системою рівнянь Кона – Шема, що становлять фундамент для сучасних моделювань AIMD в межах теорії функціонала густини [84].

Підсумовуючи структуру ефективного потенціалу Кона – Шема, для розв’язання поставленої задачі в межах теорії функціонала густини необхідно визначити спосіб обчислення трьох доданків у виразі (1.69). Перший доданок, як було зазначено раніше, описує взаємодію електронів та ядер. Одним з поширених методів його обчислення є метод проєктор-доповнених хвиль (PAW). Другий доданок визначається досить просто, оскільки $\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: він описує класичну кулонівську взаємодію між електронами. Третій доданок відповідає за обмінно-кореляційні ефекти електрон-електронної взаємодії. Зазвичай, він оцінюється в межах наближення узагальненого градієнта (GGA).

Метод узагальненого градієнта (в трактуванні Перд’ю-Берке-Ернзерхофа), як і у випадку наближення локальної густини, розділяє обмінно-кореляційну енергію на внески від обмінної та кореляційної компоненти:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.74)$$

та додає додаткову залежність від градієнта густини у апроксимації до обмінно-кореляційного функціонала енергії

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r} . \quad (1.75)$$

Вигляд функції $f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$ задається для обмінної та кореляційної енергії окремо. Тут вираз для функціонала густини тепер залежить від електронної спінової густини $n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, а $n = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Сумарно вигляд для обмінно-кореляційної енергії, згідно [87] буде:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(\mathbf{r}) (\varepsilon_X^{unif}(n) F_X(s) + \varepsilon_C^{LDA}(n, \zeta) + H(n, \zeta, |\nabla n|)) d^3r \quad (1.76)$$

де $\varepsilon_X^{unif} = -3e^2 \frac{k_F}{4\pi}$ – обмінна енергія на частинку для однорідного електронного газу; тут $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ це хвильовий вектор Фермі; ε_C^{LDA} – кореляційна

енергія на частинку, а $H(n, \zeta, |\nabla n|)$ це градієнтна поправка до кореляційної енергії; $s = \frac{|\nabla|}{2k_F n}$ – зведений градієнт густини; $\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n}$ відносна спінальна поляризація; $F_X(s)$ – фактор підсилення обмінної енергії:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (1.77)$$

де $\kappa = 0.804$ – коефіцієнт, що задає верхню межу для підсилення обмінної енергії, $\mu = 0.21951$ – ефективний градієнтний коефіцієнт для обмінної взаємодії.

Функція $H(n, \zeta, |\nabla n|)$ будується таким чином, щоб забезпечити виконання нерівності Ліба – Оксфорда, масштабування за спіном та правильний розклад за градієнтами вищих порядків.

Проблема обчислення електрон-ядерної взаємодії в межах формалізму Кона – Шема полягає в тому, що хвильові функції електронів в безпосередній близькості до ядра мають осциляційну природу з огляду на сильну дію з боку кулонівського потенціалу. Для точного представлення таких осциляцій у базисі плоских хвиль необхідно включати велику кількість функцій, що суттєво збільшує необхідні обчислювальні потужності. Метод проєкторно-доповнених хвиль [88] (PAW) дозволяє обійти цю проблему замінивши осциляційну частину хвильової функції в околі ядра на розклад за частковими хвилями, тоді як поза межами зони ядра використовуватимуть обвідні функції.

1.4. Теоретичний опис колективної динаміки

Одним з найважливіших методів теоретичного дослідження динамічних властивостей рідин є підхід Узагальнених Колективних Мод (GCM). Основи якого були закладені у роботах [89, 90] та розвинені дослідниками [91–94]. Значною перевагою даного методу є можливість його застосування для дослідження часових кореляційних функцій поза межами гідродинамічної області. Цей підхід є одним з найкращих методів дослідження

розширених k -залежних колективних мод, що дозволяє розглядати гідродинамічні та кінетичні процеси одночасно [93]. Основна ідея методу полягає у тому, щоб розширити набір гідродинамічних змінних густини частинок, потоку та енергії, їхніми часовими похідними, які по-суті є ортогональними динамічними змінними до гідродинамічних. Це забезпечуватиме правильне відтворення короткочасових процесів.

Для п'яти змінної моделі, набір гідродинамічних змінних має наступний вигляд:

$$A^5(k, t) = \{n(k, t), J_l(k, t), e(k, t), \dot{J}_l(k, t), \dot{e}(k, t)\} , \quad (1.78)$$

де динамічні змінні $n(k, t)$, $J_l(k, t)$ задаються рівняннями (1.8) та (1.11), а густина енергії знаходиться через:

$$e(k, t) = \sum_i \varepsilon_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)) , \quad (1.79)$$

де ε_i це одночастинкова енергія i -ї частинки. Для випадку $\dot{J}_l(k, t)$, $\dot{e}(k, t)$ обчислюються часові похідні відповідних колективних змінних.

Кореляційні функції в межах набору (1.78) будуть:

$$\mathbf{F}_{ij}(k, t) = \langle A_i(\mathbf{k}, 0) A_j^*(\mathbf{k}, t) \rangle , \quad (1.80)$$

де A_i чи A_j це i -та і j -та динамічна змінна.

Для відтворення часових кореляційних функцій (1.80) в межах GCM моделі, необхідно розв'язати узагальнене рівняння Ланжевена у матричній формі. В марківському наближенні узагальнена гідродинамічна матриця $T(k)$ матиме вигляд [91]:

$$[z\mathbf{I} + \mathbf{T}(k)] \tilde{F}(k, z) = F(k, t = 0) . \quad (1.81)$$

Звідси матриця $\mathbf{T}(k)$ запишеться через добуток матриць:

$$\mathbf{T}(k) = F(k, t = 0) \tilde{F}^{-1}(k, z = 0) , \quad (1.82)$$

де $F(k, t = 0)$ та $\tilde{F}^{-1}(k, z = 0)$ є матриці $(N \times N)$ статичних кореляційних функцій та Лаплас-образів цих функцій у Марківському наближенні. Величина N задається набором гідродинамічних змінних термо-в'язкопружної моделі. Для випадку п'яти динамічних змінних, дані матриці матимуть наступний вигляд:

$$\mathbf{F}(k, t = 0) = \begin{pmatrix} f_{nn} & 0 & f_{ne} & -ikf_{JJ} & 0 \\ 0 & f_{JJ} & 0 & 0 & -if_{je} \\ f_{ne} & 0 & f_{ee} & -if_{je} & 0 \\ ikf_{JJ} & 0 & if_{je} & f_{JJ} & 0 \\ 0 & if_{je} & 0 & 0 & f_{\dot{e}\dot{e}} \end{pmatrix}$$

та

$$\tilde{\mathbf{F}}^{-1}(k, z = 0) = \begin{pmatrix} \tau_{nn}f_{nn} & \frac{i}{k}f_{nn} & \tau_{ne}f_{ne} & 0 & f_{ne} \\ \frac{i}{k}f_{nn} & 0 & \frac{i}{k}f_{ne} & f_{JJ} & 0 \\ \tau_{nn}f_{ne} & \frac{i}{k}f_{ne} & \tau_{ee}f_{ee} & 0 & f_{ee} \\ 0 & -f_{JJ} & 0 & 0 & if_{je} \\ -f_{ne} & 0 & -f_{ee} & if_{je} & 0 \end{pmatrix}$$

Тут τ_{ij} – залежні від хвильового числа кореляційні часи, вони передають інформацію про динамічні процеси у системі; функції f_{ij} відповідають статичним кореляторам відповідних динамічних змінних. Як правило, всі статичні корелятори та відповідні їм кореляційні часи, що містять змінні J та n легко обчислити з молекулярної динаміки. Проте, з огляду на те, що змінні які містять Фур'є-компоненти густини енергії обчислити з першопринципної молекулярної динаміки є складно, матричні елементи, які містять густину енергії чи її похідну повинні знаходитись ітеративним методом [95].

Власні значення z_α узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ даватимуть спектр розширених колективних мод, а власні вектори $X_\alpha = \{X_{i,\alpha}\}$ відповідатимуть внескам кожної з мод до часових кореляційних функцій. Таким чином, спектральне рівняння:

$$\sum_{j=1}^N T_{ij}(k)X_{j,\alpha} = z_\alpha(k)X_{i,\alpha}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.83)$$

Часові кореляційні функції виражатимуться через суму N експонент, ко-

жна з яких відповідатиме зваженому внеску від z_α -ї колективної моди:

$$F_{ij}^M = \sum_{\alpha=1}^N G_{ij}^\alpha(k) \exp(-z_\alpha(k)t) , \quad (1.84)$$

тут G_{ij}^α – вагові коефіцієнти, що одержуються з рівняння:

$$G_{ij}^\alpha = \sum_{l=1}^N X_{i\alpha} X_{\alpha l}^{-1} F_{lj}(k, 0) . \quad (1.85)$$

З N власних значень узагальненим гідродинамічним модам відповідатимуть ті, що матимуть найменші значення (для випадку малих k). Для набору п'яти змінних, три гідродинамічні моди відповідатимуть позовжній динаміці, їхні власні значення будуть приймати суто дійсні величини. Дві кінетичні моди, що відповідають не-гідродинамічним процесам та керують короткочасовою поведінкою будуть комплексно спряжені $\sigma_\alpha(k) \pm i\omega_\alpha(k)$, де $\omega_\alpha(k)$ та $\sigma_\alpha(k)$ дисперсія та затухання мод, відповідно. Для великих значень хвильового числа k , серед дійсних власних значень залишиться тільки одне, решта будуть комплексними. До найпростіших не-гідродинамічних динамічних змінних відносять позовжню компоненту тензора напружень та густину потоку тепла [96].

РОЗДІЛ 2

КОЛЕКТИВНА ДИНАМІКА В МЕТАЛІЧНОМУ РОЗПЛАВІ Sb З КОРОТКОЖИВУЧИМИ АСОЦІАТАМИ

В даному розділі представлено результати дослідження колективної динаміки у розплаві стибію. Подано деталі проведених моделювань *ab initio* молекулярної динаміки, проведено обговорення одержаних результатів та застосовано метод GCM для встановлення ролі негідродинамічних мод у дисперсії колективних збуджень в межах першої псевдо-Брілюенівської зони. Розділ завершується сформованими на основі проведених досліджень висновками. Результати висвітлених у даному розділі досліджень опубліковано у роботі [8].

2.1. Квазі-зв'язані атоми у колективній динаміці розплаву стибію

Колективна динаміка у рідинах має характерні особливості, що зумовлені двома механізмами поширення звуку: на макроскопічних відстанях завдяки локальним законам збереження, та на наномасштабах за рахунок звичайних пружних сил. З цієї причини, зазвичай, поширення повздовжніх акустичних мод на різних просторових масштабах характеризується двома величинами: адіабатичною c_s та високочастотною c_∞ (пружною) швидкістю звуку. У випадку поперечних хвиль, існування єдиної збережуваної поперечної величини — поперечної компоненти загального імпульсу системи — виключає можливість одержання диференціального рівняння хвильового

типу другого порядку. Це, в свою чергу, зумовлює відсутність макроскопічних поперечних звукових хвиль у рідинах, тоді як поза межами гідродинамічної області, в пружному режимі, можуть існувати сильно згасаючі зсувні хвилі [1, 2, 97].

Поза межами гідродинамічної області найбільш очевидними негідродинамічними ефектами є відхилення від лінійного гідродинамічного закону дисперсії акустичних коливань $\omega_s(k) = c_s k$ (де ω_s та k — це частота та хвильове число відповідно), а також поява зсувних хвиль у випадку поперечної динаміки. Відхилення від закону дисперсії може бути “позитивним” — коли крива зміщується у бік вищих частот порівняно з лінійною залежністю, або “негативним” — у протилежному випадку. Позитивна дисперсія є характерною для густих рідин, тоді як негативна є наслідком сильного затухання через взаємодію (каплінг) з температурними флуктуаціями [98]. Крім того, в однокомпонентних рідинах, які не можна вважати простими, спостерігаються додаткові особливості у законі дисперсії повздовжніх мод. Ці ефекти були виявлені як у експериментах з розсіюванням, так і в симуляціях молекулярної динаміки, і досі залишаються предметом активного обговорення. Прикладом можуть слугувати експерименти з непружного розсіювання на рідкому вісмуті [99, 100] та рідкому стибію [100], а також *ab initio* симуляції цих металів [19, 100]. Ці дослідження показали, що дисперсія в області першої псевдо-Брілюєнівської зони $k_p/2$ (де k_p — положення головного піку статичного структурного фактору $S(k)$) не має простої форми з максимумом у $k_p/2$, а радше демонструє протяжне плато [99, 100]. Походження цього високочастотного плато у дисперсії повздовжніх мод у рідкому вісмуті та стибію дотепер залишалось нез’ясованим, однак воно може бути проявом гілки негідродинамічних колективних мод в однокомпонентному розплаві. На сьогодні теоретичними дослідженнями не було передбачено жодних інших поширюваних мод у поздовжній динаміці однокомпонентних рідин, за винятком теплових хвиль. Однак у випадку

стибію та вісмуту, обидва рідкі метали здатні формувати короткотривалі хімічні зв'язки, що призводить до можливої появи димерів, тримерів або складніших короткоживучих комплексів [19]. Тому з теоретичної точки зору важливо розширити формалізм узагальненої гідродинаміки на випадки, які враховують існування таких короткочасних хімічних зв'язків і їхній потенційний вплив на дисперсійні криві колективних збуджень, що спостерігаються в експериментах з розсіювання.

З погляду колективної динаміки, існування короткоживучих комплексів можна розглядати як динаміку хімічно реактивних сумішей. Теорія динаміки в довгохвильовій області для таких систем була розроблена в роботах [4–6], де основним динамічним ефектом було виявлено появу релаксаційних процесів, спричинених взаємною дифузією між вільними атомами та квазі-зв'язаними частинками. Це, відповідно, призводить до якісної відмінності релаксаційної поведінки від тієї, що характерна для простих однокомпонентних рідин. З іншого боку, атомна пара, зв'язана хімічним зв'язком, повинна мати нормальні моди з протифазними коливаннями зв'язаних частинок, а також виконувати певні обертальні рухи. Зважаючи на це, виникає потреба у побудові моделі в рамках узагальненої гідродинаміки, яка б враховувала існування квазі-зв'язаних комплексів у рідинах. Така модель дозволила б поширити макроскопічну теорію колективної динаміки на хвильові числа поза гідродинамічною областю, що є особливо актуальним для інтерпретації експериментів з розсіюванням. У цьому контексті ми дослідили колективну динаміку рідкого стибію, зосередивши увагу на визначенні квазі-зв'язаних атомів і способі їх урахування у формалізмі узагальненої гідродинаміки.

2.2. Ab initio моделювання молекулярної динаміки

Ми провели моделювання розплаву стибію (Sb) при температурі 973 K, використовуючи систему 600-та частинок у NVT-ансамблі. Моде-

лювання проводились застосовуючи прикладний пакет VASP [101–103]. Електрон-іонні взаємодії задавались через метод проєкторно-доповнених хвиль (PAW) використовуючи потенціали [88, 104] з п'ятьма валентними електронами. Потенціали PAW мають суттєву перевагу над звичайними псевдопотенціалами з огляду на їхню здатність відтворювати правильну подальшу структуру хвильових функцій в околі ядра. Енергія обрізання плоских хвиль становила 215.05 eV, для обчислення 1800 електронних станів у першій зоні Брілюена використовувалась тільки Г-точка. Обмінно-кореляційні ефекти враховувались в обчисленні функціоналу електронної густини з використанням узагальненого градієнтного наближення (GGA) у вигляді функціоналу Перд'ю-Берке-Ернзерхофа [87]. Часовий крок симуляції становив 3 fs, і після проведення врівноваження протягом 8-ми ps (з початкової конфігурації одержаної з класичної молекулярної динаміки) проводилось основне моделювання протягом 54 ps, з якого були одержані траєкторії частинок, їхні швидкості вздовж цих траєкторій та відповідні сили, що діяли на частинки. Ці величини використовувались для обчислення просторових Фур'є-компонент динамічних змінних густини частинок $n(k, t)$, густини повного імпульсу $\mathbf{J}(k, t)$ та першої часової похідної повного імпульсу, що напряму пов'язана з повздовжньою (L) та поперечною (T) компонентою тензора напружень $\sigma(k, t)$ через:

$$j^{L/T}(k, t) \equiv \frac{dJ^{L/T}(k, t)}{dt} = ik\sigma^{L/T}(k, t) . \quad (2.1)$$

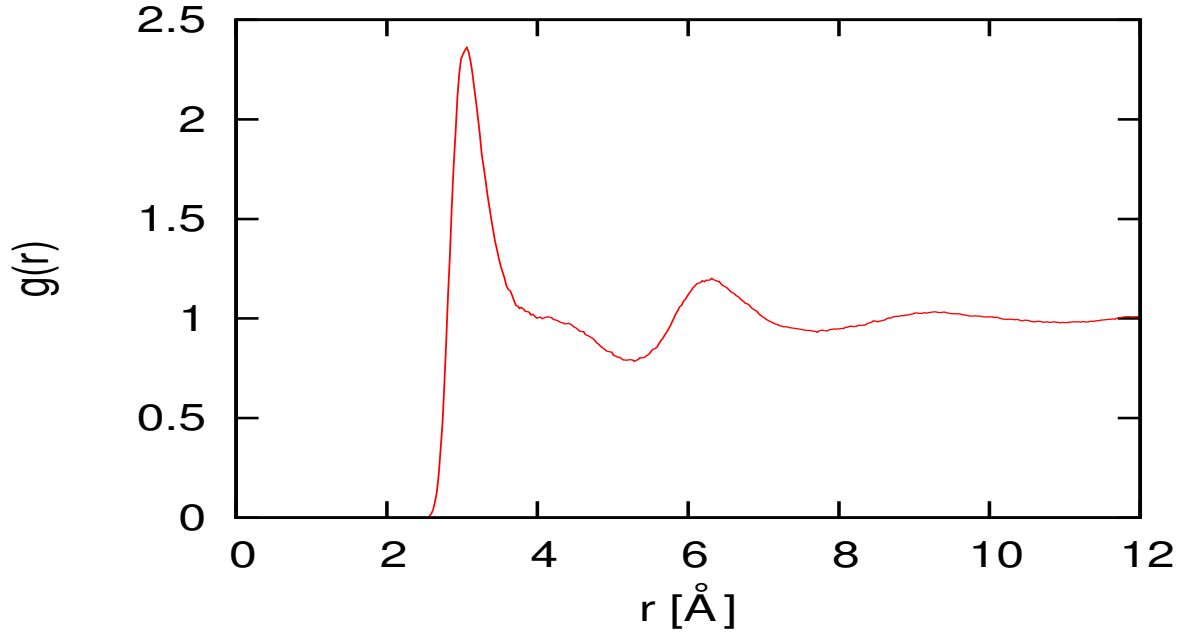
Ці динамічні змінні, разом з просторовими Фур'є-компонентами густини енергії $\varepsilon(k, t)$ та потоку енергії $\dot{\varepsilon}(k, t)$, утворюють набір динамічних змінних термо-в'язкопружного (TVE) опису колективної динаміки у рідинах [2, 98] у вигляді представленому в рівнянні (1.78).

Аналітичні розв'язки для довгохвильових асимптот поздовжніх колективних мод в межах динамічної моделі TVE були отримані авторами [98]. Для того, щоб одержати k -залежні пропагаторні чи релаксаційні ко-

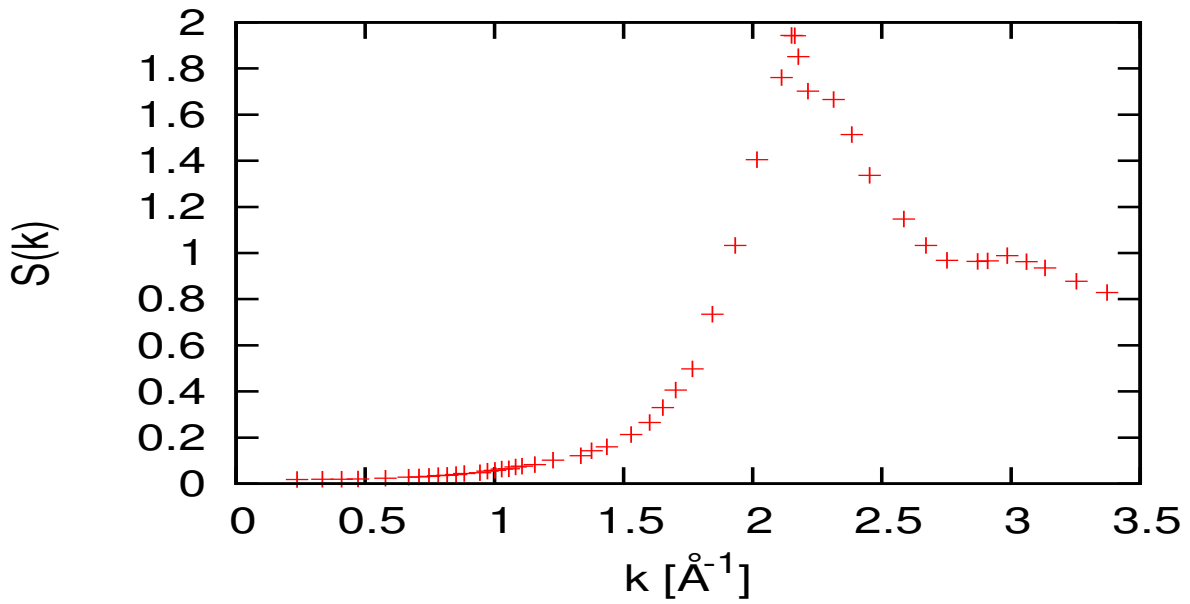
лективні моди для широкого набору хвильових чисел необхідно розв'язати задачу на знаходження власних значень для узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ одержаної для набору динамічних змінних N_v з узагальненого рівняння Ланжевена [91]. Ми використовували TVE-набір динамічних змінних для генерування матриці $\mathbf{T}(k)$ та розв'язування задачі на знаходження власних значень використовуючи корелятори отримані з ab initio молекулярної динаміки в якості вхідних даних, за принципом запропонованим у [95, 105].

2.3. Колективна динаміка розплаву стибію

Звична інформація про мікроскопічну атомну структуру рідин може бути одержана з радіальної функції розподілу $g(r)$ та статичного структурного фактору $S(k)$. Як можна бачити з Рис. 2.1a, положення першого піку радіальної функції розподілу, що відповідає найбільш імовірній відстані до найближчого сусіда, для модельованого розплаву стибію становить 3.05 Å, одразу за яким можна спостерігати добре виражений перегин при $r \sim 4 - 5$ Å. Така поведінка функції розподілу свідчить про наявність ще однієї переважної відстані між двома сусідами. Варто зазначити, що розщеплення першої координаційної сфери також спостерігалось у рідкому літій при збільшенні тиску, що виникало внаслідок сильного перерозподілу електронної густини за великих тисків [106, 107]. Статичний структурний фактор, обчислений через миттєві кореляції густина-густина $S(k) = \langle n(-k)n(k) \rangle$ представлений на Рис. 2.16. Положення головного піку структурного фактора вказує на границю першої псевдо-Брілюєнівської зони як $k_p/2$. З графіку видно, що положення головного піку статичного структурного фактора знаходиться при $k_p \approx 2.15 \text{ Å}^{-1}$, що дає границю зони при $\sim 1.07 \text{ Å}^{-1}$.



(a)



(б)

Рис. 2.1. Радіальна функція розподілу $g(r)$ (а) та структурний фактор $S(k)$ (б) для розплаву стибію.

Одночастинкова динаміка у рідинах зазвичай представляється через середньоквадратичні зміщення (MSD) $\langle \delta R^2(t) \rangle$ та автокореляційну функцію швидкостей (VACF) $\psi(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle$. Обчислені нами часозалежні функції усереднювались за кількістю частинок та всіма можливими

початками часових кореляцій. Графік середньоквадратичного зміщення, представлений на Рис. 2.2, демонструє звичну поведінку при малих та великих часах, а саме: балістичний режим $\sim t^2$ (вкладений графік на Рис. 2.2) переходить у дифузійний, що при великих часах має повністю лінійну залежність і дає коефіцієнт дифузії $D = 0.583 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. Ця величина добре корелює з експериментальними оцінками для коефіцієнту самодифузії $D_{exp} = 0.612 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, одержаними для рідкого стибію [108] за $T=973 \text{ K}$. Варто зазначити, що обчислення коефіцієнту дифузії з автокореляційної функції швидкостей за інтегралом Гріна-Кубо дали значення коефіцієнту дифузії в межах похибки у 3% в порівнянні з оцінкою від MSD.

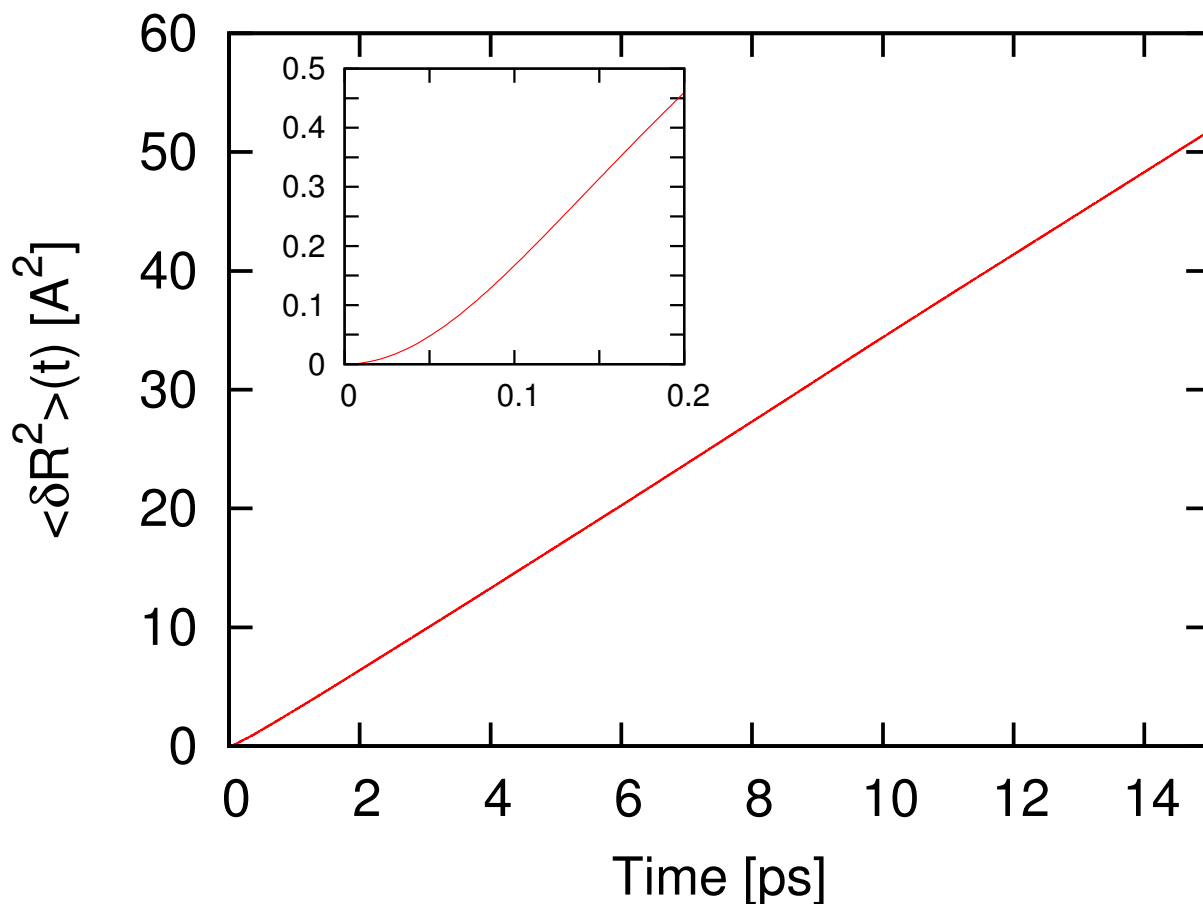


Рис. 2.2. Середньоквадратичне зміщення атомів стибію. Вкладений графік демонструє балістичний режим при малих часах.

З VACF можна одержати іншу дуже важливу характеристику – частотний спектр, котрий поза межами низькочастотної області (де панівний

внесок залишається за дифузійними процесами) відображає вібраційну густину станів. Яскраво виражений пік можна спостерігати на Рис. 2.3 в області частот $\omega \sim 18 \text{ ps}^{-1}$. Його положення, зазвичай, повинно відповідати максимуму або плато у дисперсії колективних мод на межі псевдо-Брілюєнівської зони.

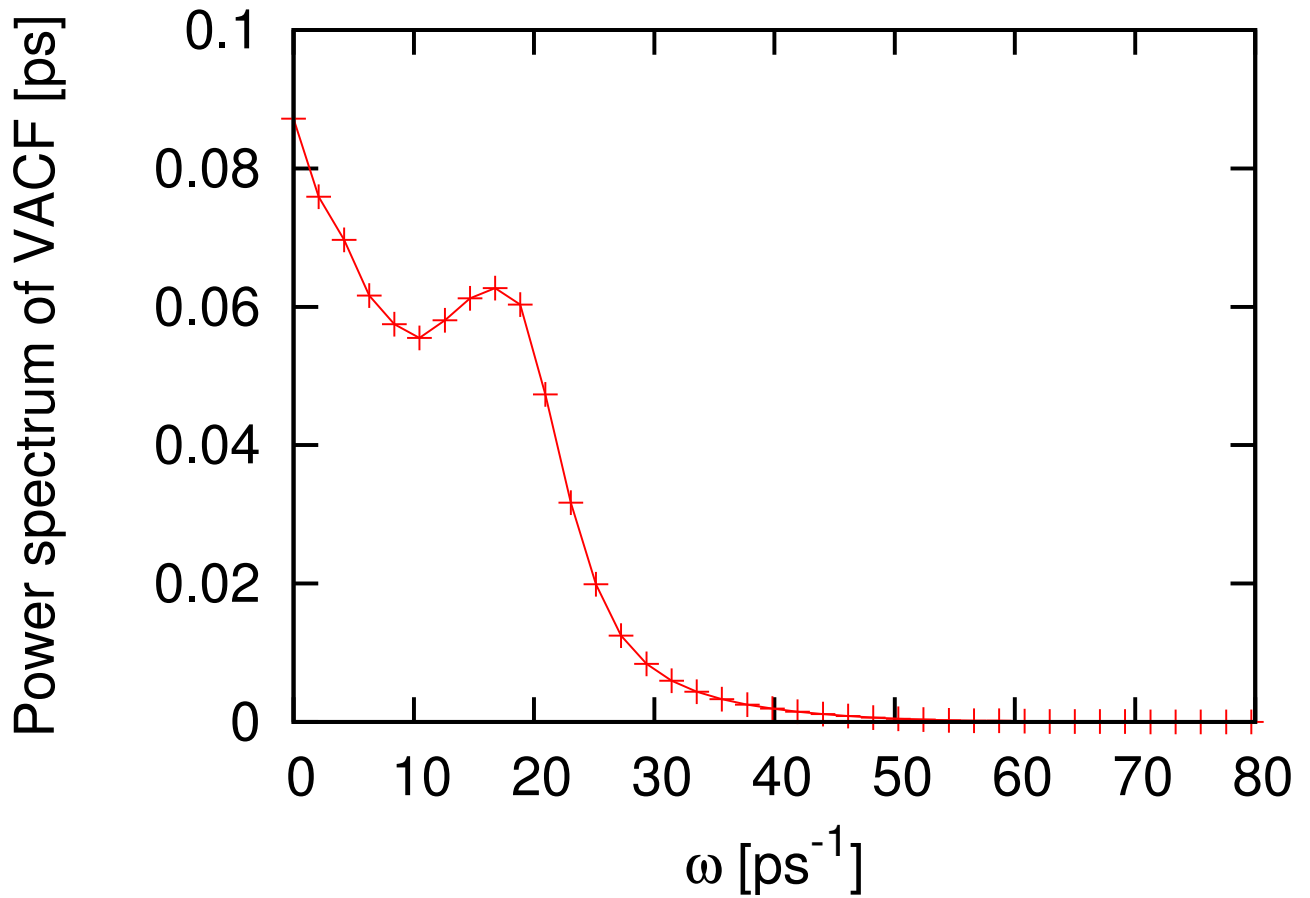


Рис. 2.3. Спектральний розподіл автокореляційної функції швидкостей.

Для оцінки дисперсії колективних збуджень у рідкому стибію ми використовували два підходи. Перший підхід – звична чисельна оцінка дисперсії розширених акустичних мод $\omega_L(k)$ через положення піків спектральних розподілів кореляційних функцій повздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$, означених як:

$$C^L(k, \omega) = \frac{1}{mk_B T} \int_0^\infty F_{JJ}^L(k, t) dt . \quad (2.2)$$

Другий – комбінація теорії та моделювання – підхід Узагальнених Колеktivних Мод (GCM). Він дозволяє проводити аналіз часозалежних кореляцій через внески від динамічних релаксаційних чи пропагаторних мод. Для дослідження нашої системи ми використовували термо-в'язкопружну модель [95, 98] узагальненої гідродинаміки, що бере до уваги флуктуації напружень та потоку тепла на додаток до звичних флуктуацій зберезжуваних величин. Варто зазначити, що підхід GCM в межах термо-в'язкопружної моделі явно забезпечує виконання правил сум для короткочасової поведінки кореляцій густина-густина аж до четвертого частотного моменту динамічного структурного фактора.

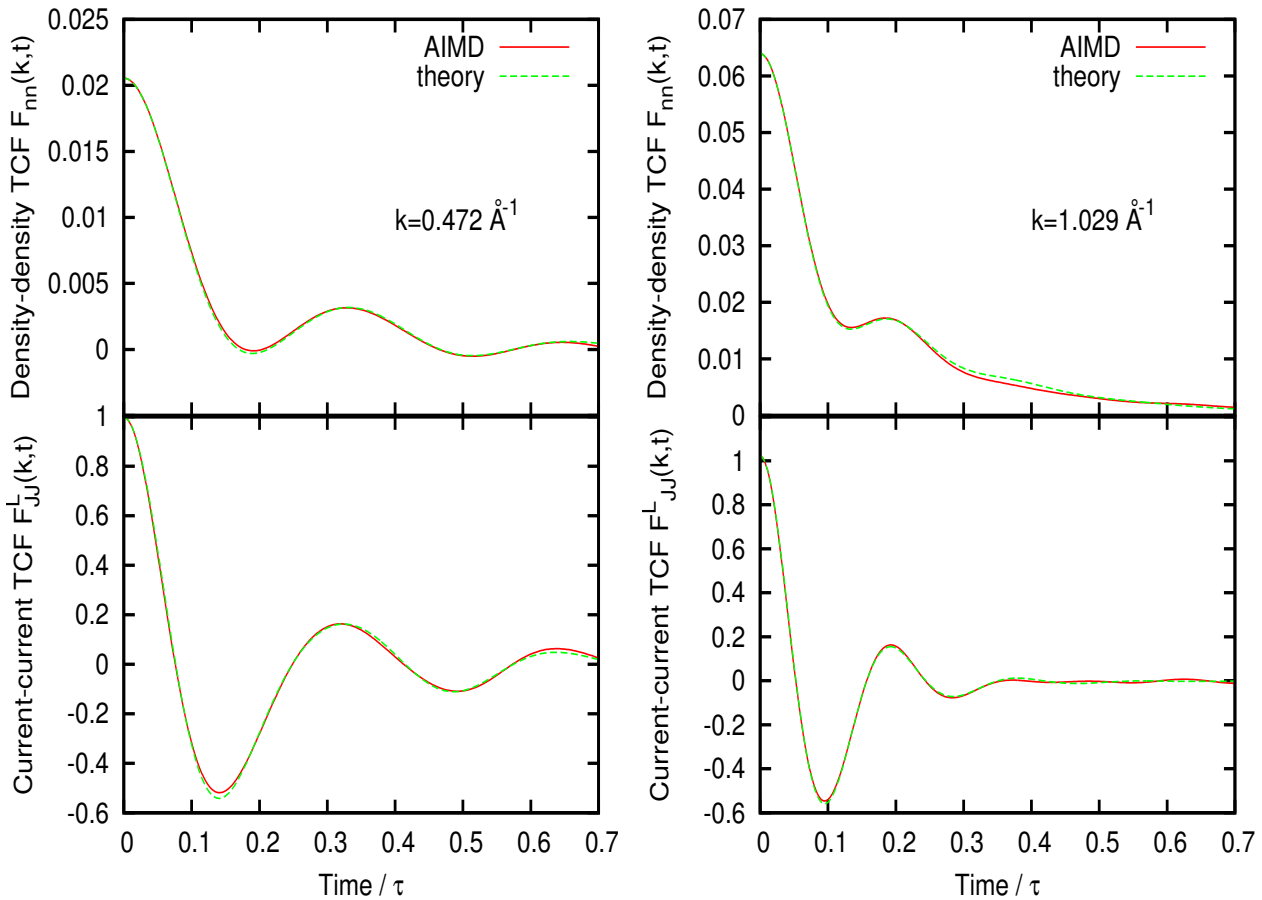


Рис. 2.4. Кореляційні функції густина-густина та потік-потік для двох модулів хвильового числа.

На Рис. 2.4 представлено порівняння термо-в'язкопружної моделі узагальненої гідродинаміки та обчислених з *ab initio* моделювань кореляційних функцій густина-густина та потік-потік повздовжньої компоненти для двох значень модуля хвильового числа. На даних графіках червоною лінією зображені криві одержані з AIMD, зеленою штрихованою лінією - результати обчислені з GCM теорії. Із графіків можна зробити висновок, що теоретичні криві вдало відтворюють поведінку відповідних кореляційних функцій.

В межах N_v -змінної GCM-теорії, часові кореляційні функції представляються у вигляді записаному в рівнянні (1.84), де $z_\alpha(k)$ є α -та дійсна (релаксаційна) чи комплексна (пропагаторна) власна мода, а $G_{ij}(k)$, в загальному, комплексні вагові коефіцієнти, що напряду пов'язані зі власними векторами α -тої колективної моди [91]. Схожі розклади за експонентами для часових функцій використовувались у роботах [109, 110].

Рис. 2.5 демонструє частоти пропагаторних мод термо-в'язкопружної моделі (хрести та зірочки) в порівнянні з дисперсійною кривою одержаною з положень піків у спектральних розподілах кореляційних функцій потік-потік $C^L(k, \omega)$ за набору різних значень хвильового числа k (символ “плюс” з похибками). В цілому, одержані нами дисперсійні криві мають схожу поведінку до кривих одержаних в експериментах з розсіювання рентгєнівських променів на рідкому стибїю за 973 K [100] та *ab initio* симуляцій [19]. Цікава особливість чисельно визначеної дисперсії полягає у присутності широкого плато за частоти $\sim 18 \text{ ps}^{-1}$, що практично збігається з положенням високочастотного піку у частотному спектрі VACF (Рис. 2.3). Цікаво, що для однієї з двох пропагаторних GCM мод область хвильових чисел за частот $\sim 18 - 20 \text{ ps}^{-1}$ є ширшою та починається за $k \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, в той час як низькочастотна гілка демонструє типову зростаючу з k дисперсію акустичних мод. Певною мірою дисперсія високочастотної власної моди нагадує оптичну гілку у бінарних рідинах [111, 112]. Варто зазначи-

ти, що для деяких значень k ми спостерігали тільки одну пару комплексно спряжених пар власних значень. Це може бути пов'язано з тим, що обраного термо-в'язкопружного набору змінних недостатньо для повного опису взаємодійних акустично-подібних, оптично-подібних мод, теплових хвиль та декількох релаксаційних процесів (суто дійсні власні значення). Більш точний теоретичний опис колективної динаміки у рідкому стибії повинен містити додаткові змінні включені до набору TVE (1.78), що будуть брати до уваги рух найближчих сусідів з протифазним рухом. Це дозволить збільшити кількість динамічних GCM власних мод.

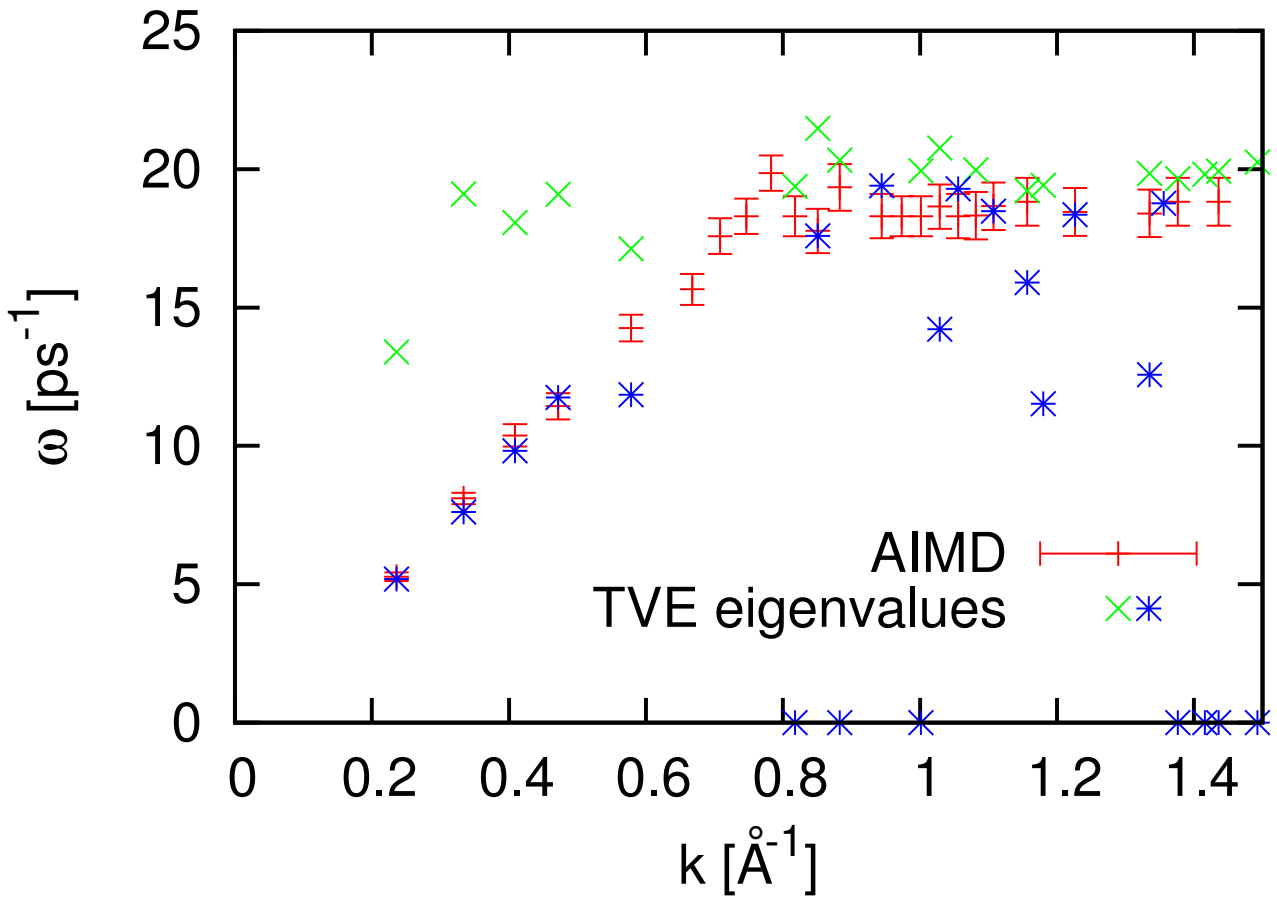


Рис. 2.5. Дисперсія двох гілок пропагаторних мод з 5-ти змінної GCM моделі в порівнянні з дисперсією колективних збуджень.

Для того, щоб пояснити природу високочастотних власних мод зображених на Рис. 2.5 ми провели аналіз часової еволюції відстані між всі-

ма парами частинок у наших моделюваннях, вибираючи серед них ті, що залишаються найближчими сусідами протягом хоча би 30 ps. Ми обрали відстань обрізання рівну $5 \text{ \AA}$ для того, щоб включити область першого максимуму та перегину зображеного на Рис. 2.1a. У випадку якщо частинки перетинали відстань $r = 5 \text{ \AA}$ на час не більший за 300 fs і повертались до менших відстаней, ми продовжували вважати їх найближчими сусідами. На Рис. 2.6 показано приклад міжчастинкової відстані як функції часу для трьох пар частинок, котрі після $\sim 32 \text{ ps}$ розходяться на більші відстані. Варто зазначити, що протягом часу поки атоми перебували найближчими сусідами, обидві частинки рухались у протифазі, за принципом схожим до нормальних мод у димерах. У цьому сенсі, пари атомів, що залишаються найближчими сусідами протягом достатньо довгого часу так, що вони матимуть вплив на високочастотну колективну динаміку рідини, можна назвати квазі-зв'язаними парами (QBP). Протягом проведених моделювань, ми спостерігали 11-ть квазі-зв'язаних пар атомів, причому збільшуючи відстань відрізання чи зменшуючи “час життя” QBP їхня кількість починає швидко зростати.

Динаміка квазі-зв'язаних частинок відповідає значно швидшим процесам, ніж типові кореляції повздовжній потік-потік, що можна спостерігати на Рис. 2.7. Автокореляційна функція повздовжнього потоку для квазі-зв'язаних атомів обчислювалась за рівнянням:

$$F_{J_{QBP}J_{QBP}}^L(k, t) = \langle J_{QBP}^L(-k, t) J_{QBP}^L(k, 0) \rangle . \quad (2.3)$$

Де динамічна змінна повздовжнього потоку QBP записується як:

$$J_{QBP}^L(k, t) = \frac{m}{k\sqrt{2N_{QBP}}} \sum_j^{N_{QBP}} [(\mathbf{k}\mathbf{v}_1^j)e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1^j} - (\mathbf{k}\mathbf{v}_2^j)e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2^j}] , \quad (2.4)$$

N_{QBP} - кількість QBP визначених з AIMD, індекс j відповідає j -й парі частинки 1 та 2. На відміну від повністю стабільних димерів, для яких осци-

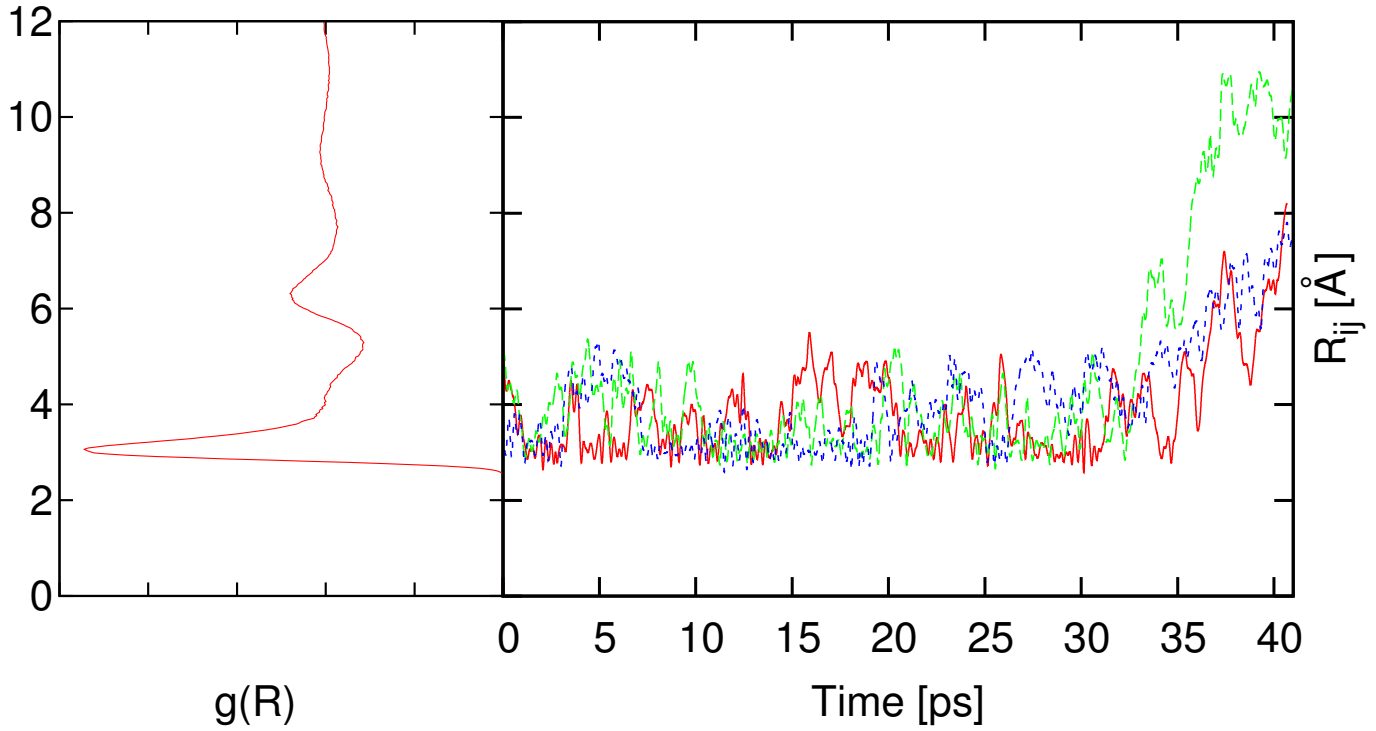


Рис. 2.6. Біжучі відстані між трьома обраними парами стибію, що демонструють квазі-зв'язану поведінку протягом $t \sim 30$ ps.

ляції відповідних кореляцій потоку мають нескінченний час життя (як для нормальних мод), кореляції потоку квазі-зв'язаних атомів будуть затухати з огляду на розпад наявних пар. Сильне згасання автокореляційної функції поздовжнього потоку QBP після 0.3 ps відноситься до усереднення по всьому часу проведення моделювання, а не тільки по “часу життя” пар. Цей підхід, в майбутньому, можна вдосконалити шляхом пошуку більш коректного методу ідентифікації квазі-зв'язаних пар, який точніше враховуватиме процеси їхнього утворення й руйнування, а також зникнення та виникнення вільних частинок.

Отримавши автокореляційні функції потоку квазі-зв'язаних частинок (2.3,2.4) ми можемо обчислити відповідні спектральні розподіли $C_{QBP}^L(k, \omega)$ та оцінити дисперсію відповідних мод з положень піків у розподілах. На Рис. 2.8 зображене порівняння дисперсій одержаних зі спектральних розподілів функцій поздовжних потоків $C^L(k, \omega)$ (для повного потоку маси) та $C_{QBP}^L(k, \omega)$ (тільки для квазі-зв'язаних атомів). Прямі штрихо-

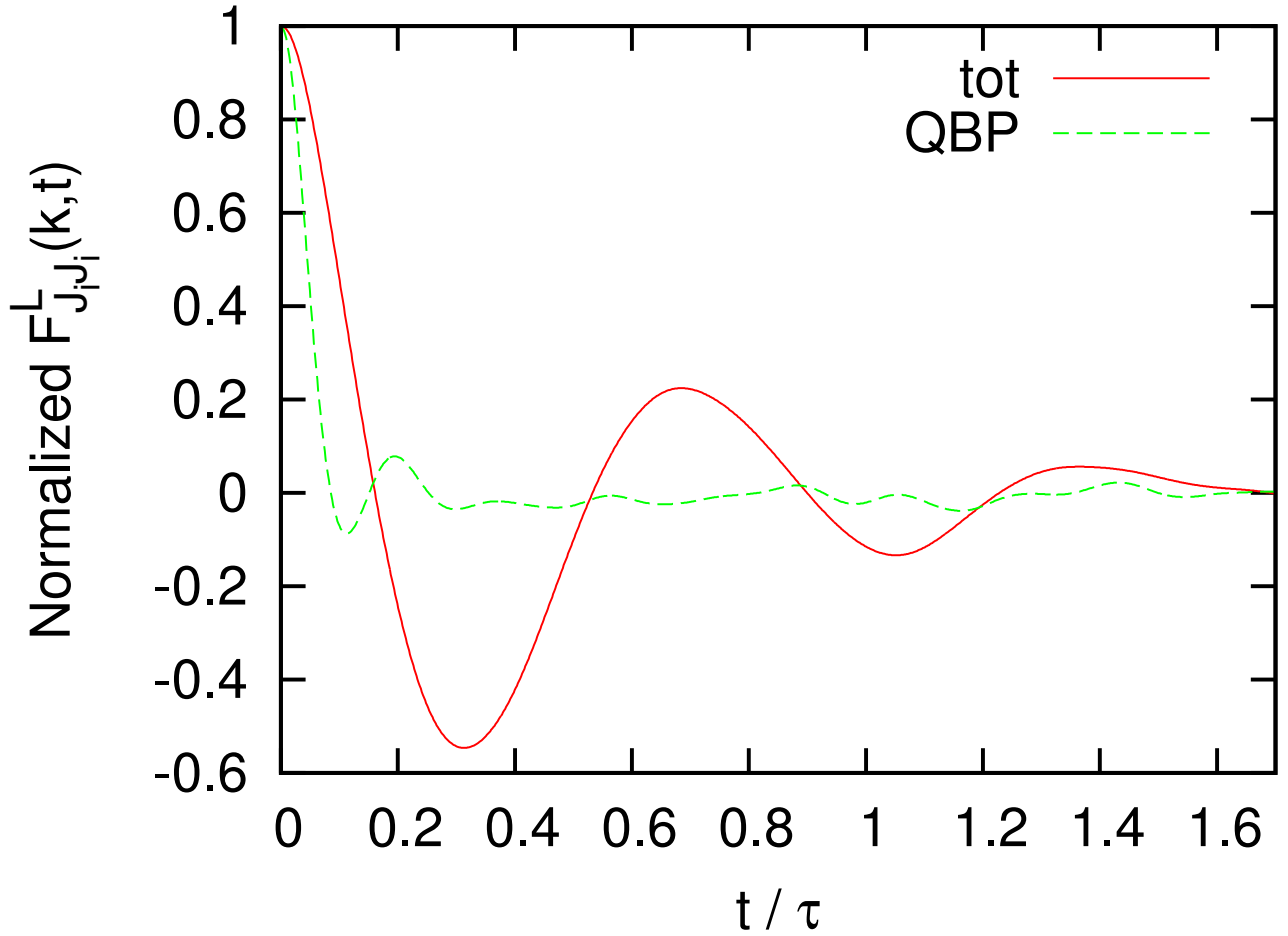


Рис. 2.7. Автокореляційна функція загального повздовжнього потоку (суцільна лінія) та повздовжнього потоку QBP (штрихована лінія).

вана лінія позначена HD відповідає лінійному гідродинамічному закону дисперсії з адіабатичною швидкістю звуку 1910 м/с, обчисленою за схемою запропонованою в роботах [95, 113], значення якої є співмірною до експериментально отриманих величин у роботах [100, 114]. З рисунка легко бачити, що положення піків $C_{QBP}^L(k, \omega)$ утворюють плаский дисперсійний закон у частотній області $16 - 18 \text{ ps}^{-1}$, що практично збігається з пласкою областю дисперсії у колективних збудженнях одержаних з повної спектральної функції $C^L(k, \omega)$. Беручи до у ваги той факт, що моди у $C_{QBP}^L(k, \omega)$ визначені з QBP, можуть бути зсунуті в область нижчих частот з огляду на загасання через усереднення по всім траєкторіям (натомість усереднення по часу життя квазі-зв'язаних атомів). Зважаючи на вищесказане, можна

обґрунтовано пов'язати наявність протяжної пласкої ділянки на дисперсійній кривій колективних збуджень, що спостерігається в IXS-експериментах [100] та попередніх AIMD-симуляціях [19] для рідкого стибію, з існуванням квазі-зв'язаних атомів у цій системі. Формування таких пар у рідкому середовищі спричиняє появу цієї пласкої ділянки в області хвильових чисел, близьких до межі псевдо-Брілюєнівської зони.

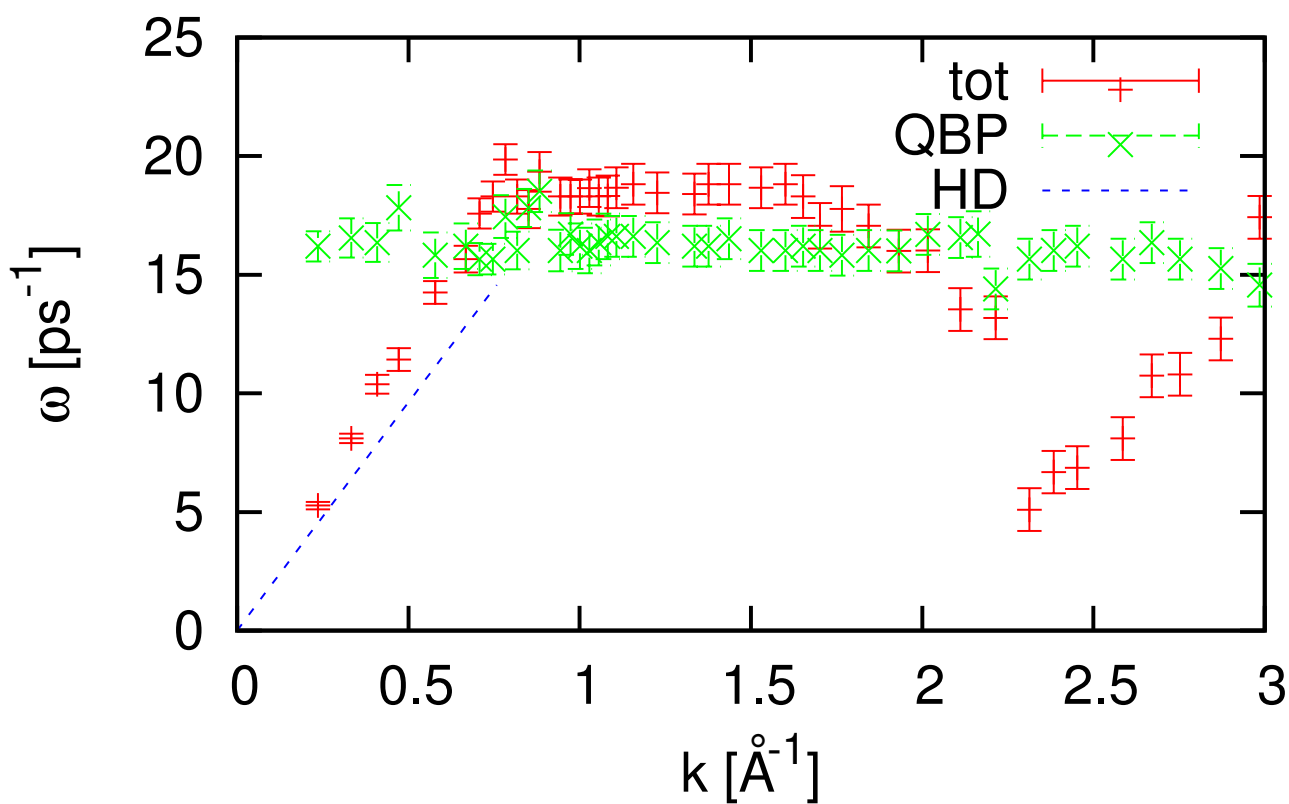


Рис. 2.8. Дисперсія колективних мод отримана з положень піків спектральних функцій повного потоку (суцільна лінія) та потоку квазі-зв'язаних атомів (штрихована лінія).

2.4. Висновки

Ми проводили моделювання AIMD рідкого стибію для визначення ролі квазі-зв'язаних атомів у дисперсії колективних збуджень. Найперше,

ми провели теоретичний GCM-аналіз динамічних власних мод у модельованій системі, цей підхід виявив існування двох поширювальних власних мод. Далі, ми спостерігали 11-ть пар атомів, відстань між найближчими сусідами яких залишалась в межах першої координативної сфери та перетину у радіальній функції розподілу ($R_{ij} \leq 5 \text{ \AA}$) протягом хоча би 30 ps. З цих квазі-зв'язаних пар Sb ми обчислили автокореляційні функції потоку та їхні спектральні розподіли. Побудована дисперсія поширювальних мод демонструвала пласку поведінку на всьому діапазоні хвильових чисел k . Цей факт підтверджує думку про те, що спостережувана в експериментах з непружним розсіюванням рентген-променів на рідкому стибію [100] протяжна пласка область дисперсійної кривої колективних збуджень в області біля границі першої псевдо-Брілюєнівської зони може бути наслідком існування QBP у розплаві стибію. Окрім того, варто зазначити, що спостережувані 11-ть пар атомів були обрані як приклад квазі-зв'язаних частинок стабільних протягом 30 ps. Проте збільшення вікна стабільності для QBP навіть на 5 ps веде до суттєвого зростання кількості квазі-зв'язаних пар.

Існування QBP висуває вимогу до узагальненої гідродинаміки взяти до уваги вплив цих пар на флуктуації густини та потоку. Можливо, потенційним напрямком руху може бути розширення гідродинамічного підходу хімічно реакційноздатних рідин [4–6]. Одним з відкритих питань є спосіб відбору просторових Фур'є-компонент густини частинок та густини потоку з AIMD для квазі-зв'язаних пар, що розпадаються. Тобто, при описі системи у якості бінарної суміші квазі-локалізованих пар та незалежних частинок, досі невідомим є спосіб трактування створення та знищення квазі-зв'язаних пар у якості динамічних змінних густини та потоку QBP. Схожа проблема постає у випадку переходу з молекулярного до атомарного стану у рідкому гідрогені за високого тиску [72].

РОЗДІЛ 3

КОЛЕКТИВНІ ЗБУДЖЕННЯ У ФЛЮІДІ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ

В даному розділі подані результати дослідження колективної динаміки у молекулярному водні. Представлено деталі проведених моделювань AIMD. Обговорено результати застосування п'ятизмінної динамічної моделі на основі методу узагальнених колективних мод. Запропоновано новий метод для знаходження невідомих кореляційних часів та статичних кореляторів використовуючи додаткові кореляційні функції лінійного відгуку густини та похідних потоку як кривих для підгонки. Даний розділ завершується висновками, сформованими на основі проведених нами досліджень. Результати представлені в межах даного розділу опубліковано у роботах [9, 14, 15].

3.1. Залежні від часу кореляції в молекулярному флюїді водню

Колективна динаміка в рідинах на макроскопічних розмірностях у стані рівноваги може бути представлена у вигляді набору гідродинамічних колективних мод, що відповідають релаксаційним чи поширювальним процесам, що відображаються виключно через флуктуації зберезуваних величин. Для випадку простих рідин маємо п'ять компонент: число частинок, три компоненти повного імпульсу та повна енергія. Отже, для простих рідин гідродинамічні колективні моди можна легко оцінити. У поздовжній динаміці існує всього пара акустичних поширювальних мод, що поширюю-

ться адіабатично в протилежному напрямку за законом лінійної дисперсії $\omega_s(k)$ та теплова релаксаційна мода, що намагається вирівняти різницю у локальних температурах спричиненими адіабатичними звуковими хвилями [1, 2]. У поперечному випадку присутні дві ідентичні зсувні релаксаційні моди, що поширюються в двох поперечних напрямках. На мезоскопічному рівні, коли атомна структура речовини починає відігравати суттєву роль, у колективній динаміці стають важливими не-гідродинамічні моди. До таких мод належать: релаксація напружень, структурна релаксація, зсувні та теплові хвилі, оптично-подібні збудження в йонних і багатокомпонентних рідинах [3, 5] тощо. На цих просторових розмірностях необхідно застосовувати методи узагальненої гідродинаміки для врахування не-гідродинамічних ефектів у колективній динаміці рідин [1, 89, 91, 115–117].

Для молекулярних рідин існує кілька підходів, що дозволяють розширити гідродинамічний опис колективної динаміки до молекулярного рівня [92, 118–123]. Варто зазначити, що навіть для випадку води, котра є доволі складною полярною молекулярною рідиною, узагальнена гідродинаміка п'яти-змінного термо-в'язкопружного (TVE) опису, була спроможна вдало відтворити результати короткочасової колективної динаміки [120, 121], хоча більш точні схеми дозволили також відтворити і довго-часову динаміку [92].

Флюїд водню привертає підвищену увагу через його ключове значення у сфері відновлюваної енергетики. Багато теоретичних та симуляційних досліджень були присвячені дослідженням структурних та динамічних характеристик даного флюїду за нормальних умов, а також високих тисків [45, 66, 67, 69, 72, 124, 125]. Незважаючи на це, колективна динаміка молекулярного флюїду водню є значно менш дослідженою в порівнянні з водою чи простими рідинами. Невідомою також є поведінка розширених гідродинамічних мод поза межами гідродинамічного режиму. Випадок колективної динаміки в молекулярному гідрогені, досліджуваного методом

ab initio молекулярної динаміки (AIMD), є ще більш складним, ніж для простих атомарних флюїдів гідрогену. Вібраційний спектр молекулярного водню міститиме високочастотні внутрішньомолекулярні моди, і невідомо наскільки добре працюватиме для такої сполуки узагальнена гідродинаміка, зокрема модель TVE.

Саме тому метою нашого дослідження цієї сполуки було застосування методу узагальнених колективних мод (GCM) [89, 91, 93] для аналізу колективних часових кореляційних функцій, отриманих у результаті проведених ab initio моделювань.

3.2. Ab initio симуляції молекулярного флюїду

Ми провели ab initio моделювання надкритичного молекулярного флюїду водню за температури 2500 К та густини 284.73 кг/м^3 , використовуючи систему 1000-чі частинок (500 молекул) з періодичними граничними умовами. Така висока температура дозволила нам використовувати класичні рівняння для руху частинок, в той час як електронна підсистема підтримувалась в основному стані з використанням методу функціонала густини (DFT) з врахуванням обмінно-кореляційних ефектів через узагальненого градієнтного наближення у вигляді Перд'ю-Берке-Ернзерхофа [87]. Обчислене значення тиску в модельованій термодинамічній точці становило 5.9 ГПа. Часовий крок моделювання 0.2 fs. Перед проведенням основної симуляції тривалістю більше 7.5 ps, система врівноважувалась протягом 2 ps. Контроль температури у системі здійснювався з використанням термостату Нозе-Гувера реалізованого у пакеті VASP, використовуючи мас-параметр $SMASS = 1.0$ [102, 103, 126, 127].

Електрон-іонні взаємодії задавались потенціалами проєктор-доповнених хвиль (PAW) [88, 104]. Хвильові функції електронів розкладались у плоскі хвилі з енергією відрізання 250 eV. Для обчислення електронної густини системи використовувалась тільки Γ -точка у зоні

Брілюена. При обчисленні статичний та часових кореляційних функцій використовувались 60-ть хвилевих чисел k , найменше значення $k_{min} = 2\pi/L = 0.349 \text{ \AA}^{-1}$ відповідало довжині боксу $L = 18.00 \text{ \AA}$. Обчислені k -залежні статичні та часові кореляційні функції усереднювались по всім можливим напрямкам хвильового вектора для кожного модулю відповідно.

З моделювань обчислювались просторові Фур'є-компоненти густини частинок:

$$n(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} , \quad (3.1)$$

густини поздовжнього потоку:

$$J^L(k, t) = \frac{m}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} , \quad (3.2)$$

густини поперечного потоку:

$$\mathbf{J}^T(k, t) = \frac{m}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{[\mathbf{k}\mathbf{v}_j]}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} , \quad (3.3)$$

та перших похідних відповідних функцій потоку $J^L(k, t)$ and $\mathbf{J}^T(\mathbf{k}, t)$:

$$\frac{dJ^L(k, t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{k}\mathbf{F}_j) - im(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)} , \quad (3.4)$$

$$\frac{d\mathbf{J}^T(k, t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{[\mathbf{k}\mathbf{F}_j] - im\mathbf{k}\mathbf{v}_j}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)} , \quad (3.5)$$

де m - атомна маса водню, $\mathbf{r}_j(t)$, $\mathbf{v}_j(t)$ та $\mathbf{F}_j(t)$ - координати, швидкості та сили, що діють на j -ту частинку. В межах DFT, обчислення просторових Фур'є-компонент густини енергії вимагає великих обчислювальних затрат [95, 128], в порівнянні з класичною молекулярною динамікою, де взаємодії атомів задаються ефективними парними потенціалами. Тому, для проведення узагальненого гідродинамічного аналізу колективної динаміки ми

використали підхід узагальнених колективних мод (GCM) для однокомпонентних рідин, запропонований у [95]. Хоча, можливим є використання іншої схеми апроксимації [129], що базується на GCM-представлені *ab initio* часових кореляційних функцій.

Загальний принцип GCM-аналізу складається з встановлення узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ в межах вибраного набору динамічних змінних, та обчислення її матричних елементів $T_{ij}(k)$. Далі, розраховується задача на знаходження власних значень та векторів матриці $\mathbf{T}(k)$. Пари обчислених комплексно-спряжених власних значень відповідатимуть поширювальним модам, в той час як чисто дійсні значення – не-поширювальним релаксаційним процесам. Відповідні власні вектори дозволяють обчислити вагові коефіцієнти мод для динамічних власних мод у відповідних часових кореляційних функціях чи динамічних структурних факторах. Для дослідження нашої системи, ми проводили GCM-аналіз використовуючи п'яти-змінну термо-в'язкопружну динамічну модель, що для випадку поздовжньої динаміки [89] записувалась у вигляді (1.78), де $\dot{\varepsilon}(k, t)$ є динамічна змінна потоку енергії.

Побудова узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ розмірності 5×5 , використовуючи набір динамічних змінних (1.78) виконується за принципом запропонованим у [91, 93], та має вигляд (1.82), де більшість матричних елементів матриці 5×5 статичних кореляційних функцій $\mathbf{F}(k, t = 0)$ та матриці Лаплас-образів часових кореляційних функцій у Марківському наближенні $\tilde{\mathbf{F}}(k, z = 0)$ одержуються з AIMD. Матричні елементи, що вимагають знання енергії $\varepsilon(k, t)$ та першої часової похідної енергії $\dot{\varepsilon}(k, t)$ беруться як параметри для підгонки GCM-реплік часових кореляційних функцій одержаних з проведених *ab initio* моделювань, за принципом запропонованим у [95].

В оригінальній роботі, обчислення теоретичних реплік GCM проводились для часових кореляційних функцій густина-густина $F_{nn}(k, t)$ та пов-

здовжній потік-потік $F_{JJ}^L(k, t)$, використовуючи 6-ть параметрів апроксимації для відтворення цих двох функцій одержаних з AIMD. У цьому дослідженні ми додатково використовуємо ще одну часову кореляційну функцію $F_{nJ}(k, t)$, Фур'є-перетворення уявної частини якої відповідатиме функції відгуку густини $\chi(k, \omega)$. Її зв'язок з динамічним структурним фактором можна записати як:

$$\text{Im}\chi(k, \omega) = \frac{m\omega}{k} S(k, \omega) . \quad (3.6)$$

Окрім цього, ми обчислимо часову кореляційну функцію $F_{dJdJ}^L(k, t) = \langle \dot{J}(-k, t) \dot{J}(k, t = 0) \rangle$, спектральний розподіл якої відповідає спектральному розподілу функції поздовжнього потоку через:

$$D(k, \omega) = \omega^2 C^L(k, \omega) .$$

всі теоретичні GCM-репліки часових кореляційних функцій між динамічними змінними з термо-в'язкопружного набору (1.78) представляються через окремі внески від динамічних власних мод [91, 94] використовуючи рівняння (1.84), де $z_\alpha(k)$ є α дійсна (релаксаційна мода) чи комплексна (поширювальна) власна мода, вагові коефіцієнти внеску кожної моди $G_{ij}(k)$ виражаються через відповідні власні вектори [91]. Надалі, ми будемо використовувати вираз (1.84) для порівняння часових кореляційних функцій одержаних з AIMD та відповідних GCM-реплік.

Для аналізу колективної динаміки необхідно мати інформацію про залежність від густини адіабатичної швидкості звуку c_s . Ця величина характеризує поширення звуку у макроскопічному гідродинамічному режимі. З іншої сторони, високочастотна швидкість звуку c_∞ відображає пружний механізм поширення звуку. Макроскопічна адіабатична швидкість звуку обчислювалась за методом запропонованим у [18], що записана у вигляді рівняння (1.24), де $\psi^L(0)$ є величина статичних кореляцій для діагональних компонент тензору напружень, $\psi^L(0) = V \langle \bar{\sigma}_{zz} \bar{\sigma}_{zz} \rangle / k_B T$, де $\bar{\sigma}_{zz}(t) = \sigma_{zz}(t) - P$ – флуктуаційна частина діагональної компоненти тензо-

ра напружень, P – тиск, V – об’єм системи, k_B – стала Больцмана. Високочастотна швидкість звуку c_∞ , необхідна для визначення c_s у рівнянні (1.24), знаходилась з довгохвильової асимптоти залежної від хвильового числа величини (нормованих других частотних моментів спектрального розподілу функції потоку):

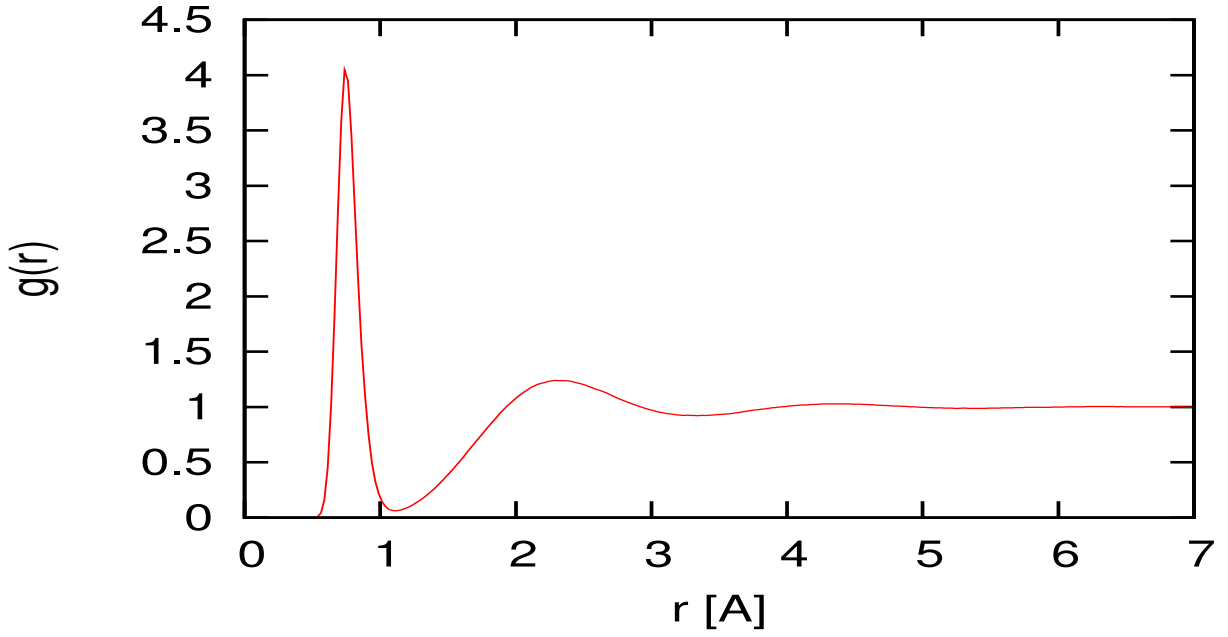
$$c_\infty \stackrel{k \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k} \left[\frac{\langle \dot{J}^L(-k) \dot{J}^L(k) \rangle}{\langle J^L(-k) J^L(k) \rangle} \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

Аналогічно, для поздовжнього випадку швидкість незгасних (чистих) поперечних збуджень c_T обчислювалась з:

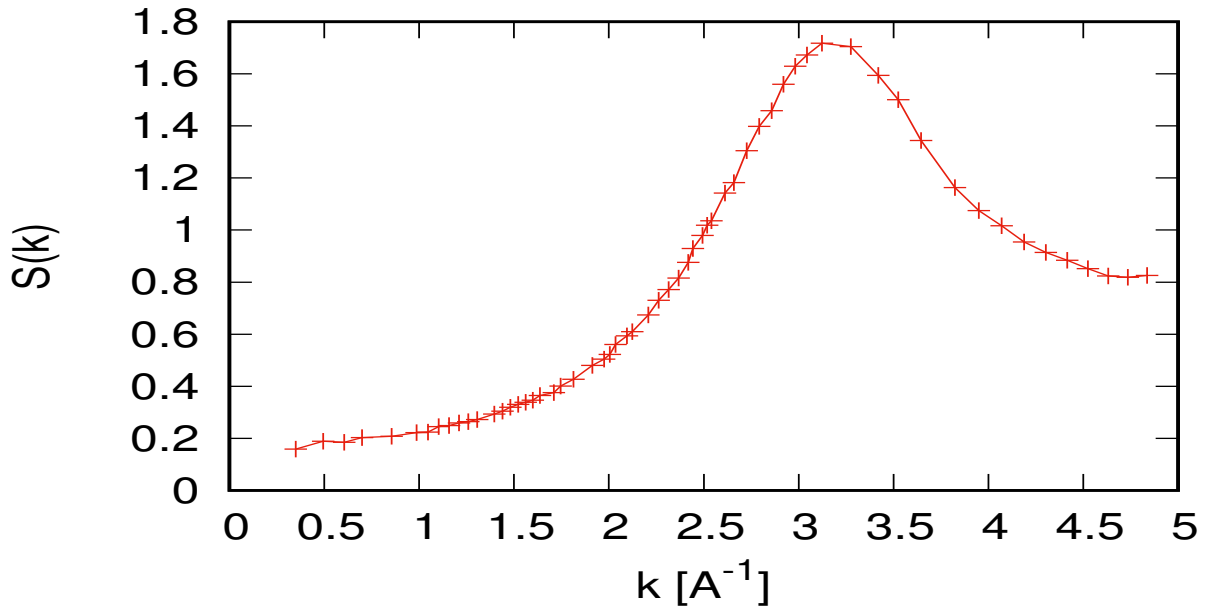
$$c_T \stackrel{k \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k} \left[\frac{\langle \dot{\mathbf{J}}^T(-k) \dot{\mathbf{J}}^T(k) \rangle}{\langle \mathbf{J}^T(-k) \mathbf{J}^T(k) \rangle} \right]^{1/2}. \quad (3.8)$$

3.3. Колективні збудження в молекулярному флюїді водню

Парна функція розподілу $g(r)$ та статичний структурний фактор $S(k)$ є базовими характеристиками, що описують статичну структуру будь-якої рідини. Результати обчислення цих структурних функцій з *ab initio* молекулярної динаміки, для молекулярного флюїду водню представлені на Рис. 3.1. Радіальна функція розподілу демонструє яскраво виражений внутрішньомолекулярний пік при $R = 0.75 \text{ \AA}$, що добре узгоджується з відомими даними про внутрішньомолекулярну відстань атомів водню [130] (див. Рис. 3.1a). З іншого боку, міжмолекулярні піки у $g(r)$ є слабо вираженими, що є характерною ознакою флюїду з низькою густиною. Статичний структурний фактор $S(k)$, отриманий у межах AIMD для відповідного набору хвильових чисел і обчислений на основі миттєвих кореляцій густина–густина, демонструє положення основного піку на $k_p = 3.12 \text{ \AA}^{-1}$ (див. Рис. 3.1б). Положення цього піку визначає першу псевдо-Брілюєнівську зону (дебаївське хвильове число) через $k_D = k_p/2$.



(a)



(б)

Рис. 3.1. Радіальна функція розподілу $g(r)$ (а) та структурний фактор $S(k)$ (б) для молекулярного гідрогену при густині 284.73 кг/м^3 та температури 2500 K .

Часозалежні одночастинкові характеристики розглядуваного флюїду представлені на Рис. 3.2 у вигляді нормованої автокореляційної функції швидкості (VACF) та її Фур'є-спектра, що зображені на Рис. 3.2а та 3.2б відповідно. Автокореляційна функція швидкостей демонструє високочасто-

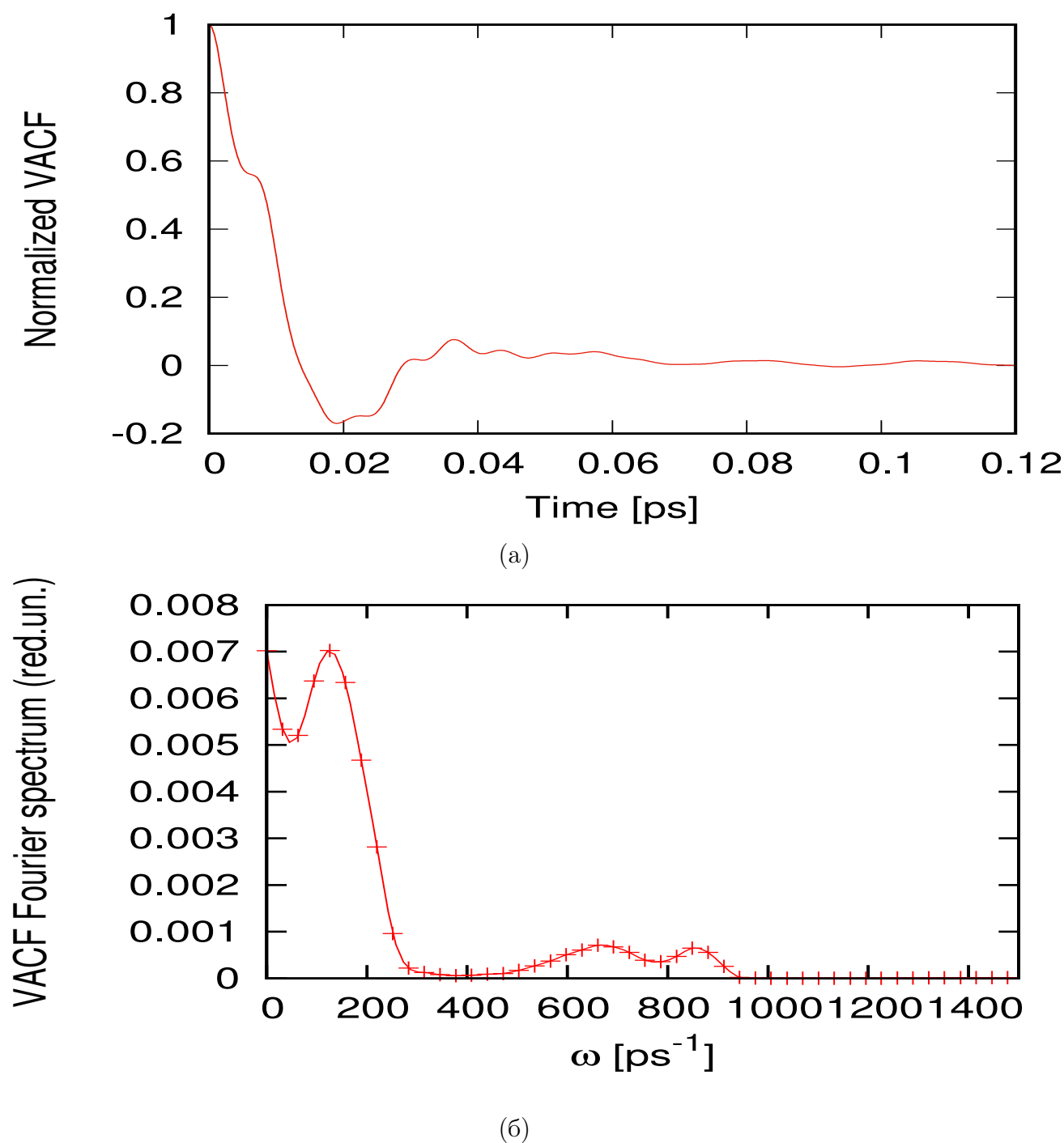


Рис. 3.2. Нормована автокореляційна функція швидкостей (а) та її Фур'є-спектр (б) для молекулярного флюїду гідрогену за тих самих умов.

тні флуктуації, зумовлені наявністю у системі внутрішньомолекулярних нормальних мод. Їх можна легко бачити на графіку 3.26 в частотній області від 550 до 900 ps^{-1} . Спостережуване розщеплення у вібраційній густині станів виникає з огляду на взаємодію (каплінг) нормальних мод з ротацій-

ним рухом молекул [73].

У цьому розділі розглядається проблема відтворення часових кореляційних функцій для молекулярного водню на основі узагальненої гідродинаміки з використанням методу узагальнених колективних змінних у межах термо-в'язкопружної моделі (1.78). В нашому теоретичному аналізі, число динамічних власних мод та відокремлюваних внесків у рівнянні (1.84) було рівне п'яти. Для кожного значення хвильового числа ми отримали дві пари комплексно спряжених та одне дійсне власне значення. На Рис. 3.3 зображено як теорія GCM здатна відтворити чотири різні часові кореляційні функції одержані з AIMD. Тут $F_{nn}(k, t)$ - кореляції густини-густина, $ImF_{nJL}(k, t)$ - уявна частина функції відгуку густини у часовій області, $F_{JLJL}(k, t)$ - поздовжні кореляції потік-потік, $F_{dJLdJL}(k, t)$ - поздовжні кореляції похідних потоку $\langle \dot{J}^L(-k, t) \dot{J}^L(k, t = 0) \rangle$. В загальному, спостерігається хороше узгодження між результатами, отриманими за допомогою AIMD та GCM-теорії. Важливо також зазначити, що швидкі внутрішньомолекулярні осциляції добре відтворюються цим методом (див. функцію $F_{dJdJ}(k, t)$ на Рис. 3.3), котра, відповідно до рівняння (3.4), явно враховує мікроскопічні сили, що діють на протони.

Якісне відтворення часових кореляційних функцій, отриманих з AIMD, повинне забезпечити аналогічний рівень точності й при описі відповідних спектральних функцій. Звичний чисельний метод для встановлення дисперсії колективних збуджень з комп'ютерних моделювань слідує зі знаходження положень піків у спектральних розподілах $C^{L/T}(k, \omega)$ кореляційних функцій поздовжніх чи поперечних потоків. Як показано на Рис. 3.4, застосування методу GCM дозволяє якісно відтворити спектральну функцію поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$, обчислену за допомогою чисельного Фур'є-перетворення, в усьому частотному діапазоні, включаючи область внутрішньомолекулярних вібрацій (див. вкладений графік на Рис. 3.4).

На Рис. 3.5 можна спостерігати дисперсію поздовжніх збуджень,

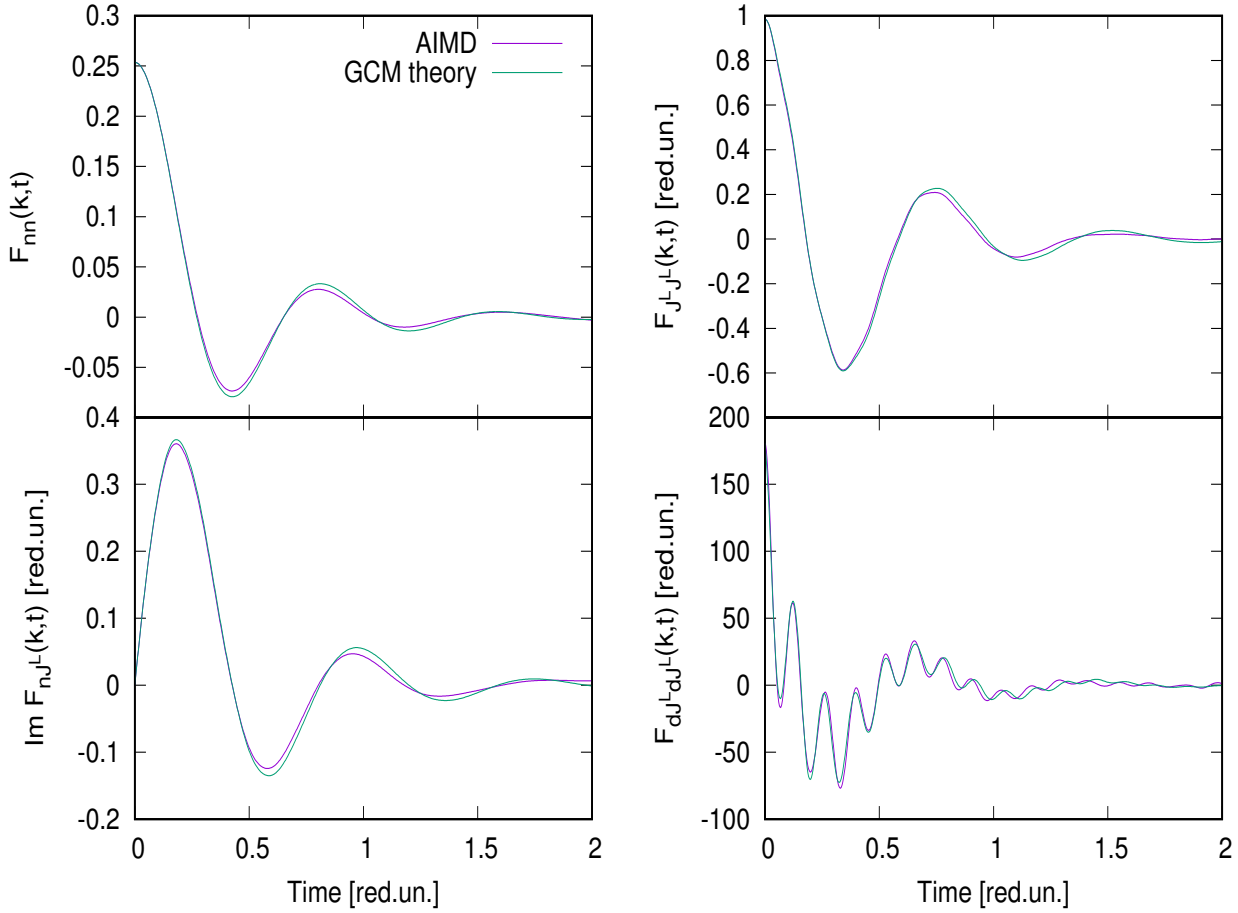


Рис. 3.3. Відтворення часових кореляційних функцій одержаних з AIMD, методом GCM при $k = 1.209 \text{ \AA}^{-1}$.

одержану з положень піків у спектральному розподілі $C^L(k, \omega)$. Ми спостерігали двопікову структуру у спектрі, одержаного з моделювань *ab initio*, $C^L(k, \omega)$ для усіх модулів хвильового числа. Низькочастотний пік відповідає частотам розширених акустичних збуджень, в той час як без-дисперсійна гілка – відповідає локальним внутрішньомолекулярним вібраціям. На Рис. 3.5 можна спостерігати, що дисперсія акустичних мод має мінімум при k_p – положення головного піку статичного структурного фактора $S(k)$, що відповідає початку другої псевдо-Брілюєнівської зони. Тоді як, за $k_D = k_p/2$ ми спостерігаємо максимум низькочастотної дисперсійної гілки. Для випадку поперечної динаміки, ми не спостерігали низькочастотний пік у розподілі $C^T(k, \omega)$, що свідчить про відсутність зсувних хвиль у молекуляр-

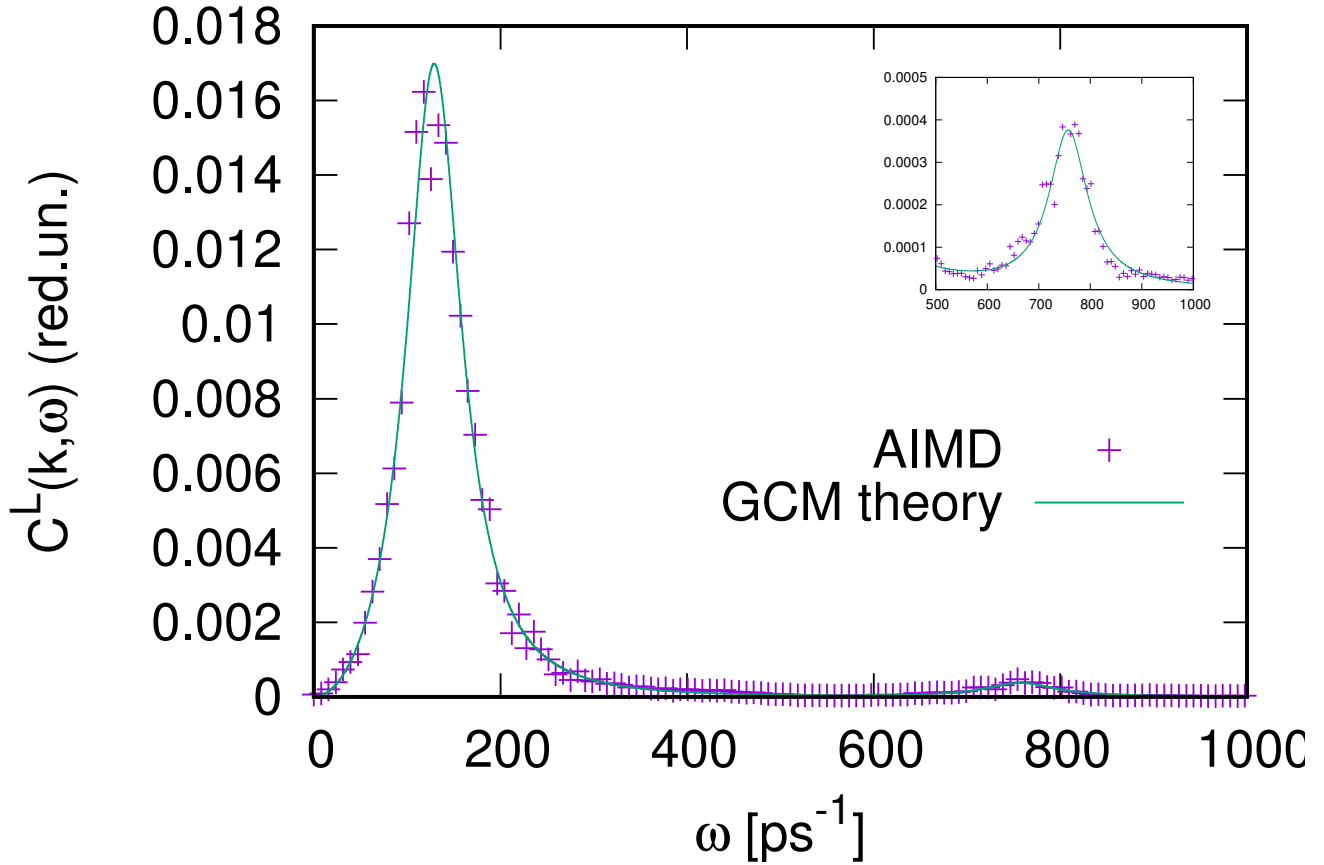


Рис. 3.4. Відтворення спектральної функції поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$ теорією GCM при $k = 1.209 \text{ \AA}^{-1}$. Вкладений графік демонструє високочастотний пік внутрішньомолекулярних вібрацій.

ному флюїді водню.

Пряма лінія зображена на Рис. 3.5, відповідає лінійному гідродинамічному закону дисперсії, де c_s – адіабатична швидкість звуку, визначена відповідно до рівняння (1.24). Із графіка чітко видно, що лінійна дисперсійна залежність добре узгоджується з дисперсією акустичних мод. Для обчислення значення c_s нам необхідно знати величини високочастотної швидкості звуку c_∞ , а також значення миттєвих кореляцій діагональних компонент тензора напружень. Останні були отримані з AIMD-симуляцій і становили $\psi^L(0) = 65.83 \text{ ГПа}$, тоді як c_∞ визначалося з довгохвильової асимптоти, згідно з рівнянням (3.7). Розрахована високочастотна швидкість звуку склала $c_\infty = 19313.20 \text{ м/с}$, тоді як адіабатична швидкість звуку була

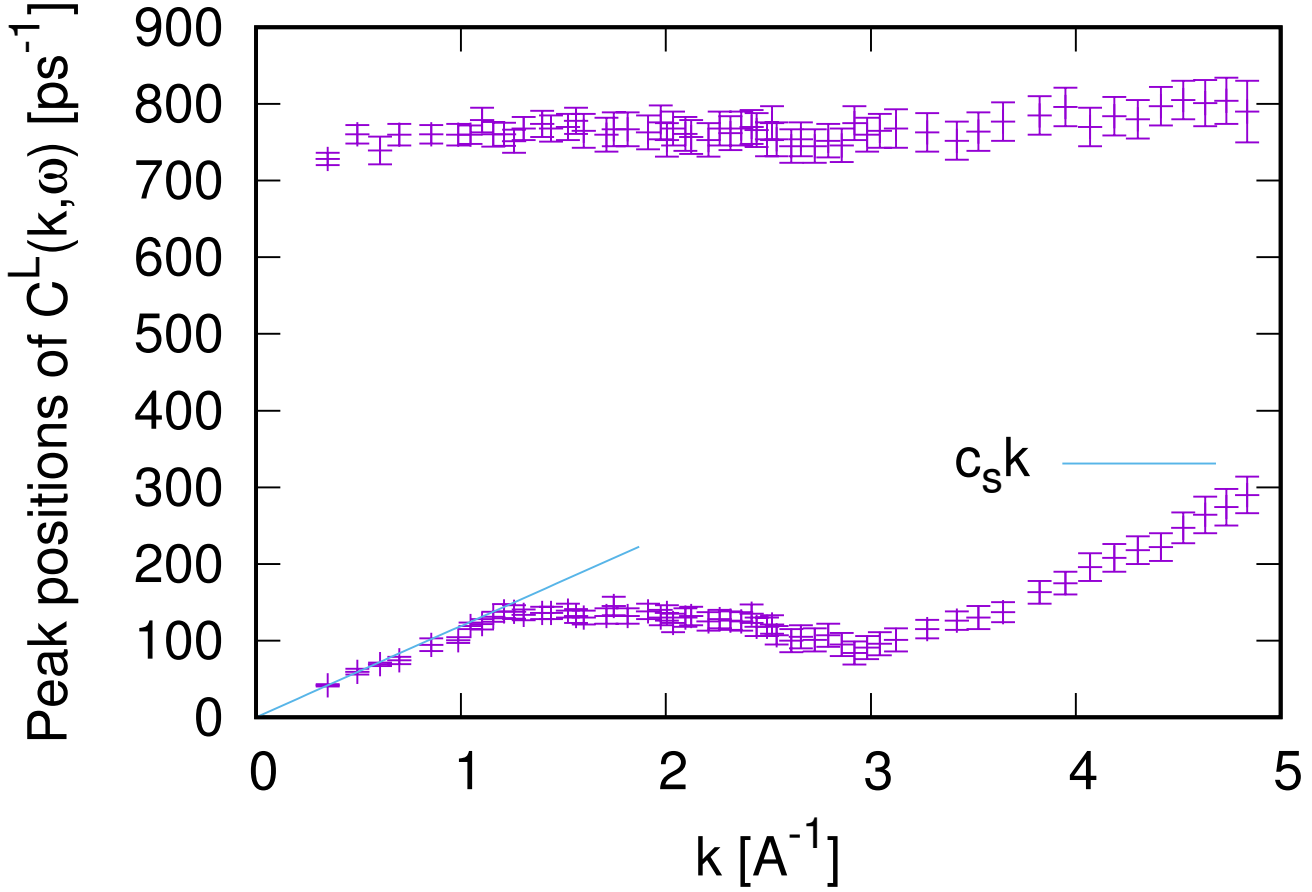


Рис. 3.5. Положення піків спектральної функції поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$, одержаного з AIMD. Пряма лінія відповідає лінійному гідродинамічному закону дисперсії.

становила $c_s = 11907.99$ м/с. Для порівняння, на Рис. 3.6 також показана залежність нормованого другого частотного моменту спектральної функції поперечного потоку від хвильового числа. Це дозволило оцінити з рівняння (3.8) швидкість незгасних довгохвильових поперечних мод, яка склала $c_T = 11440.0$ м/с.

Комплексно спряжені акустичні власні значення GCM можуть бути представлені [89, 91] як:

$$z_s(k) = \sigma_s(k) \pm i\omega_s(k) ,$$

де дійсна частина відповідає k -залежному затуханню, а уявна частина – дисперсійному закону. На Рис. 3.7 наведено порівняння положень власних

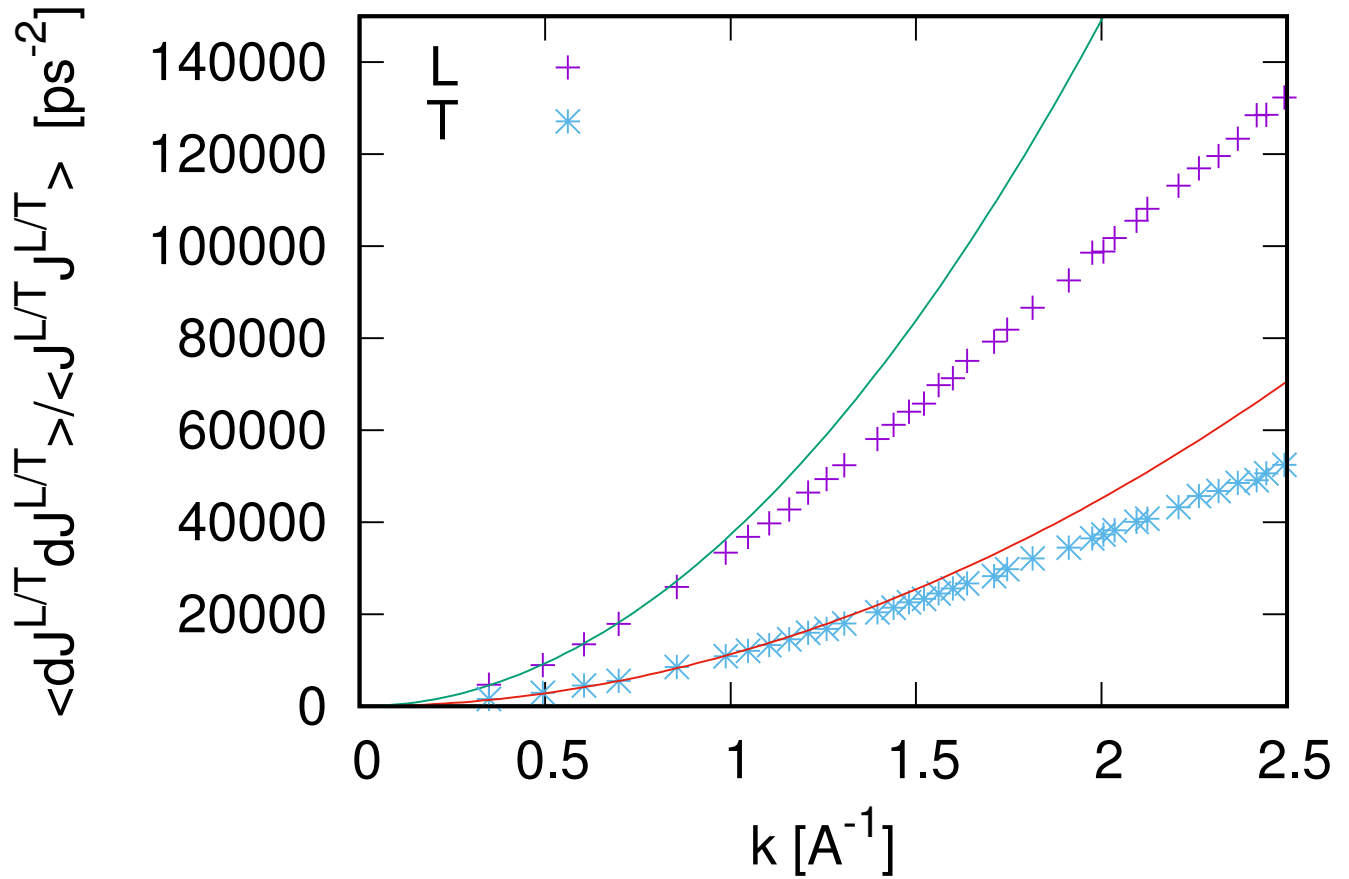
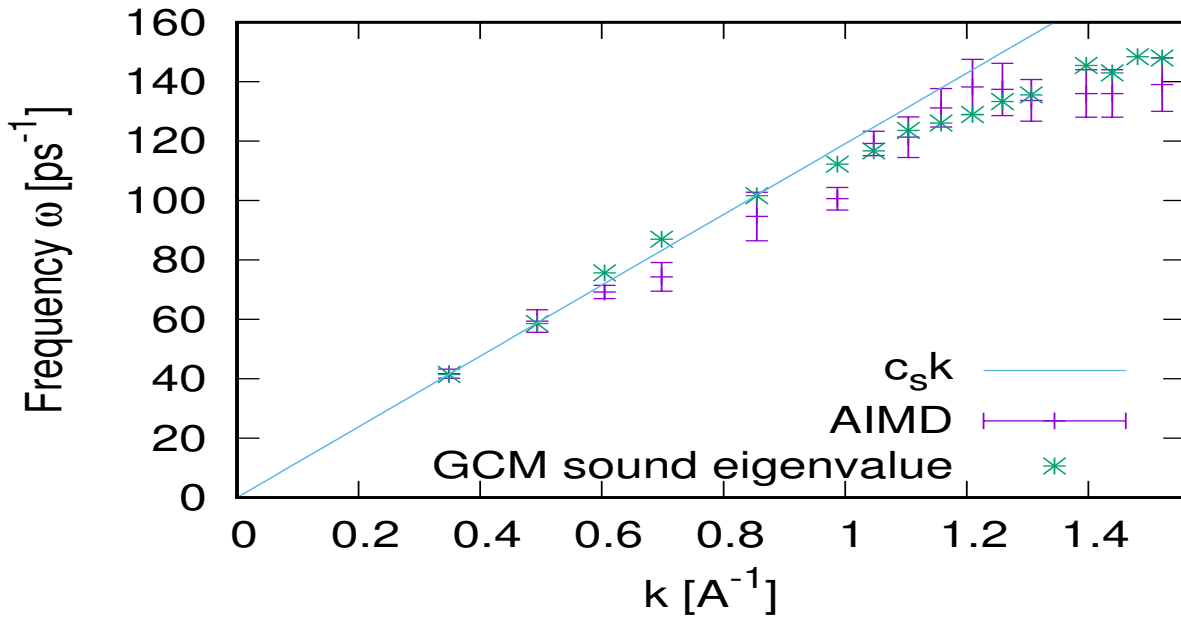


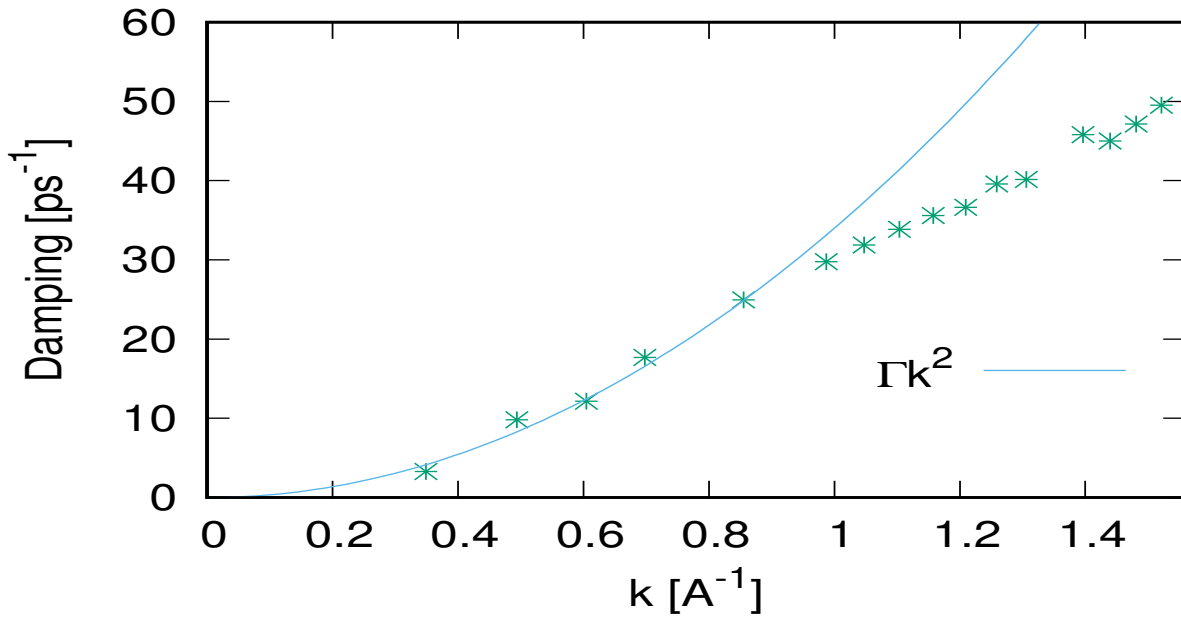
Рис. 3.6. Залежність статичних кореляцій $\langle \dot{J}^{L/T}(-k) \dot{J}^{L/T}(k) \rangle / \langle J^{L/T}(-k) J^{L/T}(k) \rangle$ від хвильового числа для поздовжнього та поперечного потоків.

значень звукових мод у межах першої псевдо-Брілюєнівської зони з відповідними піками спектральної функції поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$, отриманої за результатами AIMD-симуляцій. Тут, зірочками позначені розширені акустичні збудження в першій псевдо-Брілюєнівській зоні, а точкам з похибками – одержаний з AIMD спектр колективних збуджень. Крім того, графік 3.76 ілюструє гідродинамічний характер дисперсії та затухання, що, відповідно до теорії, має слідувати квадратичній залежності типу Γk^2 . Як видно з графіка, отримане значення коефіцієнта затухання складає $\Gamma = 34 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, що узгоджується з гідродинамічним законом. Лінії на даному графіку відповідають лінійному гідродинамічному закону дисперсії $c_s k$ та Γk^2 . Загалом, результати, отримані на основі моделі узагаль-

нених колективних змінних, підтверджують, що термо-в'язкопружна модель адекватно описує узагальнені акустичні моди в межах першої псевдо-Брілюєнівської зони.



(a)



(б)

Рис. 3.7. Дисперсія $\omega_s(k)$, як уявна частина, та затухання $\sigma_s(k)$, як дійсна частина комплексних власних значень GCM в порівнянні з розширеними акустичними збудженнями у першій псевдо-Брілюєнівській зоні.

3.4. Висновки

У цьому розділі представлено результати дослідження молекулярного флюїду гідрогену, проведеного методом *ab initio* молекулярної динаміки. Основною метою моделювань був аналіз колективної динаміки із застосуванням підходу узагальнених колективних мод (GCM). Враховуючи, що до цього часу метод GCM не застосовувався до молекулярних рідин, у яких присутні внутрішньомолекулярні вібрації, виникла необхідність перевірити, наскільки ефективно динамічні моделі в рамках цього підходу здатні відтворювати правильний опис колективних мод.

В межах цього розділу ми представили результати застосування п'яти-змінної термо-в'язкопружної динамічної моделі до часових кореляційних функцій одержаних з AIMD-симуляцій. Ми показали, що власні значення GCM вдало відтворюють дисперсію акустичних мод, та встановили їхню приналежність до високочастотної гілки внутрішньомолекулярних вібрацій.

Нова особливість застосованого нами методу полягала у необхідності відтворення чотирьох визначених з AIMD-симуляцій часових кореляційних функцій, а саме: $F_{nn}(k, t)$, $ImF_{nJL}(k, t)$, $F_{JJ}^L(k, t)$ та $F_{dJdJ}^L(k, t)$ маючи всього шість невідомих кореляторів (звична кількість для першоджерельного формулювання GCM [95]), що містять густину енергії та їхню першу часову похідну в узагальненій гідродинамічній матриці $\mathbf{T}(k)$. Власне, мікроскопічні сили, що присутні у виразі для $F_{dJdJ}^L(k, t)$ дали змогу вдало відтворити високочастотну динаміку у молекулярному флюїді гідрогену.

Ми встановили, що метод оцінки макроскопічної адіабатичної швидкості звуку, запропонований у роботі [18], добре працює для молекулярного флюїду водню. Ми показали, що дисперсійні криві одержані з AIMD-симуляцій та GCM-теорії, у довгохвильовій області, збігаються з лінійним законом дисперсії зі значенням адіабатичної швидкості звуку $c_s = 11907.99$ м/с.

Перспективним напрямом є застосування розробленої методики аналізу колективної динаміки до молекулярних флюїдів за умов високого тиску. Водночас, у випадку, коли під дією тиску відбувається розпад молекул водню, пряме використання цієї методики є неможливим, оскільки така система має розглядатися як бінарна, що складається з молекулярних та атомарних компонентів [7]. Відтак, запропонований у цьому розділі підхід GCM до моделювання флюїду з гнучкими молекулами повинен бути узагальнений для опису бінарних рідин, подібно до нещодавнього дослідження розплаву NaCl [128].

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ІНДУКОВАНОЇ ТИСКОМ ДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛ ВОДНЮ НА КОЛЕКТИВНІ ЗБУДЖЕННЯ

Даний розділ містить результати проведених досліджень колективної динаміки для флюїду водню в області переходу від молекулярного до атомарного стану. Проведено обговорення проведених моделювань *ab initio* молекулярної динаміки та одержаних результатів. Подано результати застосування п'ятизмінної термо-в'язкопружної моделі до водню в атомарному стані, пояснено незастосовність даної моделі до систем з наявною дисоціацією, та запропоновано розглядати їх у вигляді бінарних з атомарною та молекулярною компонентами. Розділ завершується висновками сформульованими на основі проведених досліджень та одержаних результатів. Результати, поданих у даному розділі, досліджень опубліковано у препринті [10] та конференціях [11–14].

4.1. Колективна динаміка у реакційних флюїдах

Термодинамічні характеристики та динаміка флюїду водню привертає особливий інтерес з огляду на роль водню у зеленій енергетиці. Багато теоретичних, експериментальних та симуляційних досліджень були присвячені структурним та динамічним характеристикам флюїду водню як за атмосферних умов, так і за високих тисків [45, 66, 67, 69, 72, 124, 131–134]. Колективна динаміка даного флюїду навіть у суто молекулярному

стані є менш дослідженою ніж для простих рідин чи води. Для даного флюїду, також, є невідомою поведінка розширених гідродинамічних мод поза межами гідродинамічного режиму. Дослідження колективної динаміки у молекулярному водні, на основі моделювання *ab initio*, є навіть більш складним ніж для атомарного флюїду водню. Вібраційний спектр молекулярного водню містить високочастотні внутрішньомолекулярні моди, які дають внески до часових кореляційних функцій, що обчислюються з AIMD симуляцій. В попередньому розділі, ми подавали результати застосування підходу узагальненої гідродинаміки, а саме термо-в'язкопружної динамічної моделі, до повністю молекулярної системи H_2 .

Загальновідомий факт [45] того, що збільшення тиску у системі флюїду водню призводить до переходу від молекулярного до атомарного стану, з подальшою металізацією водню. Це здіймає питання про те як цей перехід відображається у колективній динаміці та дисперсії колективних збуджень у флюїді водню. Динамічні властивості реакційних рідин (в нашому випадку $H_2 \rightleftharpoons H + H$) у гідродинамічному наближенні досліджувались у роботах [4–7, 135]. Основна відмінність від гідродинаміки однокомпонентних простих рідин полягає у появі ще однієї релаксаційної моди, в додаток до температурної релаксації. Причина появи цієї моди належить концентраційним флуктуаціям молекулярної та атомарної складової системи. Таким чином, гідродинамічний опис флюїду, що реагує $H_2 \rightleftharpoons H + H$ є схожим на довгохвильову динаміку у бінарній рідині [136, 137]. Поза межами гідродинамічного режиму (де внески до кореляційних функцій належать тільки гідродинамічним модам з часом життя $\sim k^2$), не-гідродинамічні колективні моди, такі як релаксація напружень, структурна чи теплова релаксація тощо, дають внески до вигляду часових кореляційних функцій та характеризують ефекти атомарної структури на транспортні властивості колективних збуджень на мезоскопічному рівні. Незважаючи на це, дотепер відсутні як теоретичні, так і комбіновані аналітичні та симуляційні дослі-

дження колективної динаміки поза межами гідродинамічного режиму для реагуючого флюїду $H_2 \rightleftharpoons H + H$.

Отже, цілями наших досліджень будуть оцінка дисперсії поздовжніх колективних збуджень у флюїді водню для діапазону густин, що включає перехід від молекулярного до атомарного флюїду, обчислення залежності високочастотної та адіабатичної швидкості звуку як функцій густини та застосування методу узагальнених колективних мод (GCM) [89, 91, 93] до аналізу колективних часових кореляційних функцій поза межами гідродинамічного режиму.

4.2. *Ab initio* моделювання флюїду водню в термодинамічній області з наявною дисоціацією

Ми провели *ab initio* моделювання флюїду водню за температури 2500 K та шести густин в діапазоні 284.73 – 960.976 кг/м³, використовуючи систему 1000 атомів водню з періодичними граничними умовами. З огляду на достатньо високу температуру в системі, для опису руху протонів використовувались класичні рівняння руху. Електронна підсистема поверталась в основний стан в межах теорії функціонала густини, в межах якої обмінно-кореляційні ефекти враховувались в межах наближення узагальненого градієнта в трактуванні Перд'ю-Берке-Ернцєргофа [87]. Часовий крок моделювання становив 0.2 fs. Для кожної густини після початкового врівноважування системи протягом 2-4 ps, здійснювали основне моделювання тривалістю щонайменше 28000 часових кроків.

Електрон-іонні взаємодії враховувались через метод проєктор-доповненої хвилі, використовуючи потенціали [88, 104] реалізовані в межах прикладного пакету для моделювання VASP. Хвильові функції розкладали в плоскі хвилі зі стандартною енергією відрізання потенціалів VASP. При обчисленні електронної густини системи використовувалась тільки Γ

точка у зоні Брілюена. Для обчислення статичних та часових кореляційних функцій використовували шістдесят п'ять хвильових чисел k . Найменше хвильове число для найнижчої густини становило $k_{min} = 0.3491 \text{ \AA}^{-1}$, тоді як для найбільшої густини, котра відповідає металічній рідині за високого тиску [72], найменше хвильове число становило $k_{min} = 0.5236 \text{ \AA}^{-1}$. Для обчислення k -залежних статичних та часових кореляційних функцій ми здійснювали статистичне усереднення за всіма можливими напрямками хвильового вектора для кожного модуля хвильового числа.

Використовуючи одержані з моделювання конфігурації, ми обчислили просторові Фур'є-компоненти чисельної густини (3.1), поздовжньої густини потоку маси (3.2) та першу часову похідну функції потоку $J^L(k, t)$ у вигляді (3.4). Обчислення просторових Фур'є-компонент густини енергії в межах підходу DFT вимагає значно більших часових затрат в порівнянні з обчисленнями класичної молекулярної динаміки з ефективними потенціалами взаємодії [95, 128]. Тому, для аналізу колективної динаміки, в межах підходу узагальненої гідродинаміки, до систем одержаних з *ab initio* симуляцій ми використовували підхід GCM для однокомпонентних рід запропонований у роботі [95].

Кореляційні функції поздовжній потік-потік $F_{JJ}^L(k, t)$, обчислені безпосередньо з AIMD-траєкторій та відповідних швидкостей частинок вздовж цих траєкторій, надалі оброблялись чисельно за допомогою Фур'є-перетворення, що дало змогу отримати спектральні розподіли поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$. Далі, для кожного вибраного модуля хвильового числа k встановлювали положення максимуму ω_{peak} у спектральному розподілі $C^L(k, \omega)$ так, що чисельно-оцінена дисперсійна крива колективних збуджень $\omega(k)$ формувалась для кожної густини досліджуваного флюїду водню.

З іншої сторони, встановлення дисперсії колективних збуджень може здійснюватись через комплексні власні значення узагальненої гідродина-

мічної матриці [89, 91]. Загальна схема аналізу GCM полягає у встановленні узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ з вибраного набору динамічних змінних. Елементи матриці $T_{ij}(k)$, котрі не залежать від Фур'є-компонент густини енергії, обчислюються з даних одержаних із молекулярної динаміки. Далі, знаходяться власні значення та вектори матриці $\mathbf{T}(k)$. Пари комплексно спряжених власних значень відповідають суто поширювальним модам, тоді як суто дійсні власні значення відповідатимуть не-поширювальним релаксаційним процесам. Відповідні власні вектори дозволяють обчислити вагові коефіцієнти внесків кожної з динамічних власних мод у відповідні часові кореляційні функції та динамічні структурні фактори.

В межах нашого дослідження, ми застосували п'яти змінну термов'язкопружну модель узагальненої гідродинаміки, котра для випадку позовжньої динаміки [89, 98] записується у вигляді рівняння (1.78), де $\dot{\varepsilon}(k, t)$ динамічна змінна потоку енергії. Побудова узагальненої гідродинамічної матриці 5×5 $\mathbf{T}(k)$, з набору динамічних змінних (1.78), виконується згідно робіт [91, 93] у вигляді рівняння (1.82), де $\mathbf{F}(k, t = 0)$ – матриця статичних кореляційних функцій 5×5 , а $\tilde{\mathbf{F}}(k, z = 0)$ матриця Лаплас-образів часових кореляційних функцій у Марківському наближенні. Матричні елементи, що потребують знання кореляційних функцій густини енергії $\varepsilon(k, t)$ чи потоку густини енергії $\dot{\varepsilon}(k, t)$ шукаються як параметри підгонки із процедури відтворення ряду часових кореляційних функцій, обчислених з AIMD, методом GCM за принципом запропонованим у роботі [95]. В оригінальній схемі [95], GCM репліки часових кореляційних функцій знаходились для функцій густина-густина $F_{nn}(k, t)$ та потік-потік $F_{JJ}^L(k, t)$. Таким чином, відтворюючи дві кореляційні функції, одержані з AIMD, було необхідно встановити шість невідомих параметрів. В даному розділі, на кшталт запропонований у роботі [9], додатково враховувалась ще одна кореляційна функція $F_{nJ}(k, t)$, Фур'є-перетворення уявної частини якої відповідає дина-

мічній сприйнятливості $\chi(k, \omega)$. Її взаємозв'язок з динамічним структурним фактором можна отримати з рівняння (3.6).

Всі теоретичні GCM репліки часових кореляційних функцій динамічних змінних з термо-в'язкопружного набору (1.78) представляються через внески від динамічних мод [91, 94] у вигляді рівняння (1.84), де $z_\alpha(k)$ є α дійсна релаксаційна мода чи комплексна поширювальна власна мода. Вагові коефіцієнти $G_{ij}(k)$ внеску кожної моди виражаються через відповідні власні вектори узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$. Вираз (1.84) використовуватиметься для порівняння часових кореляційних одержаних з *ab initio* молекулярної динаміки та відповідними GCM репліками.

Для вичерпного аналізу колективної динаміки у нашій системі, нам необхідно встановити залежність адіабатичної c_s швидкості звуку від густини. В макроскопічному гідродинамічному режимі, c_s характеризує швидкість поширення звуку в рідині. З іншого боку, високочастотна швидкість звуку c_∞ відображає пружні механізми поширення звуку. У роботі [18] було запропоновано спосіб знаходження макроскопічної швидкості звуку з рівняння (1.24), де $\psi^L(0)$ величина статичних кореляцій для діагональних компонент тензора напружень $\psi^L(0) = V \langle \bar{\sigma}_{zz} \bar{\sigma}_{zz} \rangle / k_B T$, де $\bar{\sigma}_{zz}(t) = \sigma_{zz}(t) - P$ – флуктуаційна частина діагональної компоненти тензора напружень, P – тиск, V – об'єм модельованої системи, а k_B – стала Больцмана. Високочастотна швидкість звуку c_∞ у рівнянні (1.24) визначається з довгохвильової асимптоти залежного від хвильового вектора нормованого другого частотного моменту функції потоку згідно рівняння (3.7).

4.3. Колективна динаміка у водні в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду

Результати обчислення статичного структурного фактора $S(k)$, отриманого для ряду густин флюїду водню за температури $T = 2500$ K, з миттє-

вих кореляцій густина-густина з даних одержаних зі моделювання AIMD, представлені на Рис. 4.1. Положення головного піку структурного фактора $S(k)$, що визначає першу псевдо-Брілюєнівську зону (хвильове число Дебая) як $k_D = k_p/2$, зі збільшенням густини зростає від $k_p = 3.12 \text{ \AA}^{-1}$, за найнижчої густини, до $k_p = 4.69 \text{ \AA}^{-1}$, що відповідає системі з густиною 961 кг/м^3 . Амплітуда головного піка $S(k)$ зменшується зі збільшенням густини в системі, а для найбільшої густини, він вказує на слабковиражені структурні характеристики чисто металічного однокомпонентного флюїду водню, що попередньо спостерігалось у роботі [72] в радіальній функції розподілу.

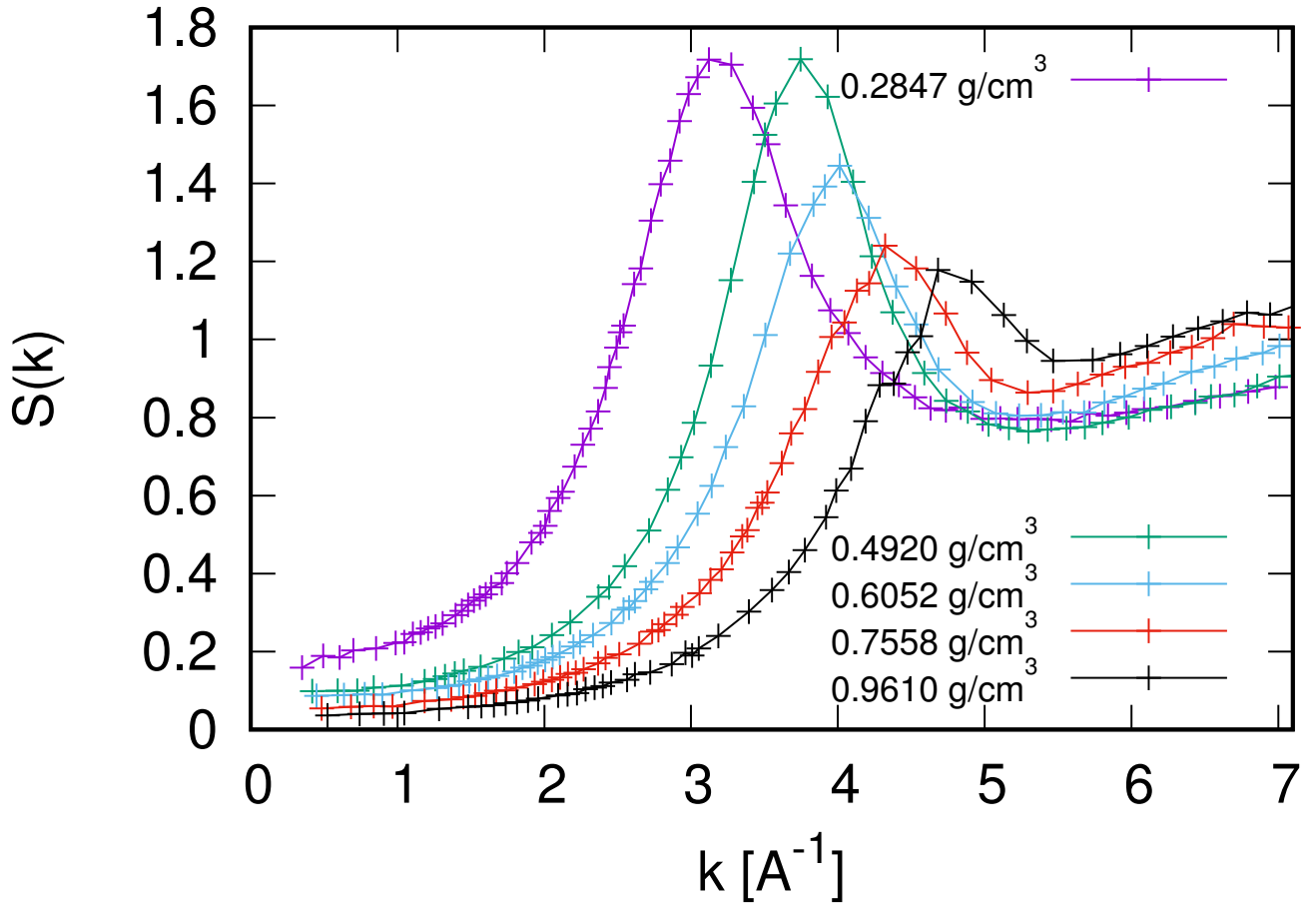


Рис. 4.1. Еволюція статичного структурного фактора $S(k)$ для флюїду водню зі збільшенням густини за температури 2500 K .

На Рис. 4.2 наведено радіальні функції розподілу для ряду густин

в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду водню. Криві зміщено відносно одна одної на величину 0.5 починаючи з лінії, що відповідає парній функції розподілу атомарного металічного флюїду водню. Із рисунку видно, що зі збільшенням густини інтенсивність головного піку, положення якого збігається з середньою відстанню між атомами водню у молекулі H_2 , зменшується, тоді як межа другої координаційної сфери зміщується в бік менших відстаней між частинками. Таким чином, що для густини 605.2 кг/м^3 інтенсивність вторинного піку уже буде більшою за первинний пік, що свідчить про більшу кількість відокремлених атомів Н, в порівнянні зі зв'язаними атомами H_2 . Для найбільшої густини головний пік перетворюється на плато, що свідчить про слабку взаємодію між атомами водню, що є наслідком металізації системи.

На Рис. 4.3 зображено дисперсію поздовжніх колективних збуджень для чотирьох досліджуваних густин. Дисперсія $\omega(k)$ для чисто молекулярного флюїду водню за температури $T = 2500 \text{ К}$ зображена в попередньому розділі на Рис. 3.5. Макроскопічний закон лінійної дисперсії $\omega_{hyd}(k) = c_s k$ зображений прямою лінією, де макроскопічна адіабатичну швидкість звуку c_s обчислювали з рівняння (1.24). Із графіків добре видно, що характерна для густих рідин позитивна дисперсія звукових коливань є практично відсутньою, в порівнянні з гідродинамічним законом дисперсії.

Залежність макроскопічної адіабатичної та високочастотної швидкості звуку від густини можна спостерігати на Рис. 4.4. Варто зазначити, що адіабатична та високочастотна швидкість звуку відображає два різні механізми поширення звуку у рідинах: перша з них відповідає макроскопічному механізму, який є наслідком існування локальних законів збереження, тоді як друга – пружному, що виникає внаслідок мікроскопічних сил, котрі діють на частинки. Зазвичай, адіабатична швидкість звуку зростає монотонно зі збільшенням густини [18], проте в області структурного переходу рідини, як це спостерігалось у випадку рідких Rb [138] та K [139],

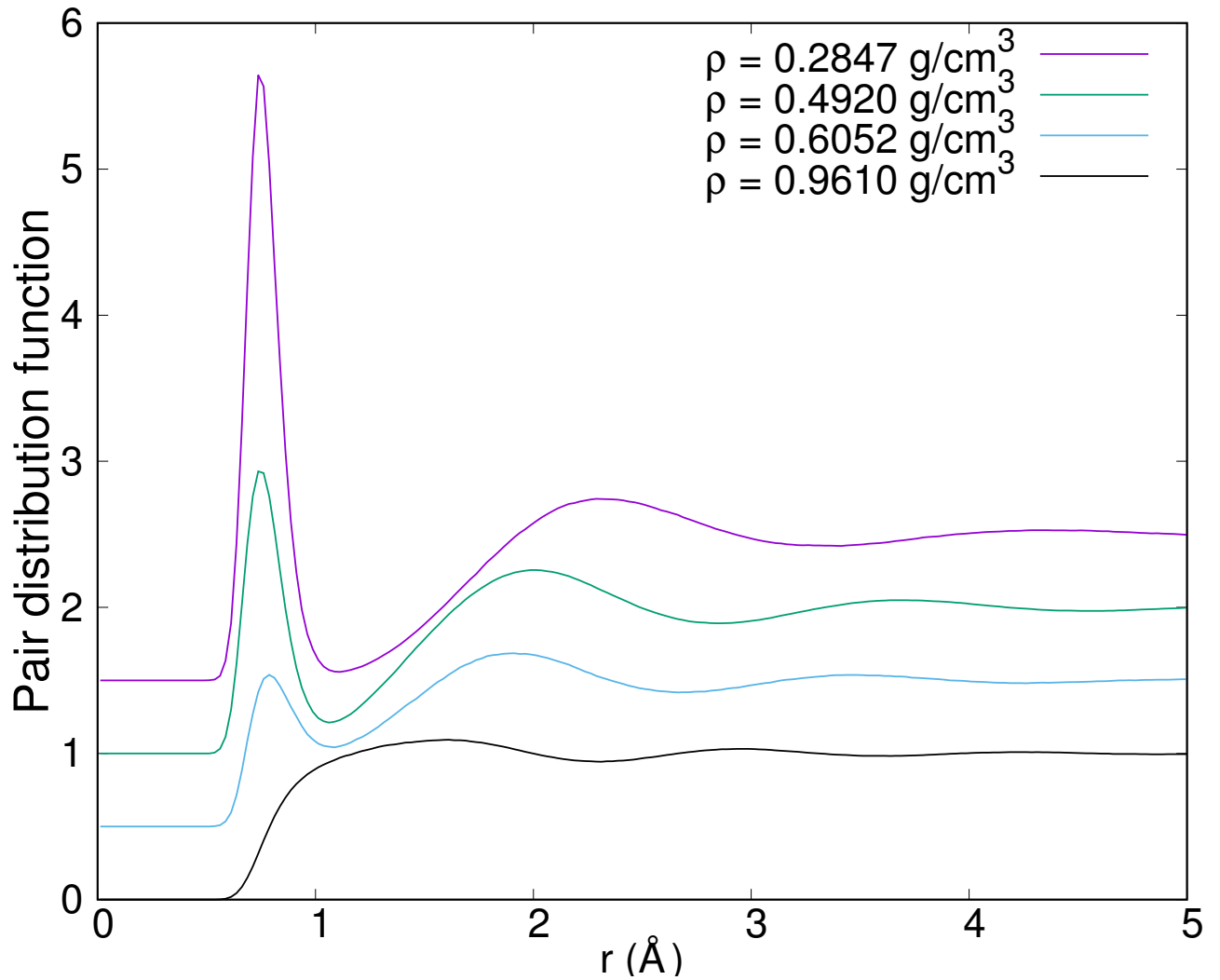


Рис. 4.2. Еволюція радіальної функції розподілу $g(r)$ для флюїду водню зі збільшенням густини за температури 2500 К.

чи в області переходу метал-неметал (як у випадку Hg за низької густини [140, 141]) залежність c_s від густини демонструє плато, або навіть мінімум у перехідній області. З Рис. 4.4 можна бачити, що за густини 605 кг/м³ у залежності адіабатичної швидкості звуку c_s від густини спостерігається вирівнювання (сплюснення) кривої, тоді як для високочастотної швидкості звуку c_∞ – формується плато. Для водню раніше спостерігали [72] сильні відхилення у флуктуації повного заряду за цієї густини.

Застосування методу GCM в межах п'яти-змінної термов'язкопружної динамічної моделі показало, що для суто молекулярного та чисто атомарного флюїду водню даний підхід працює дуже добре.

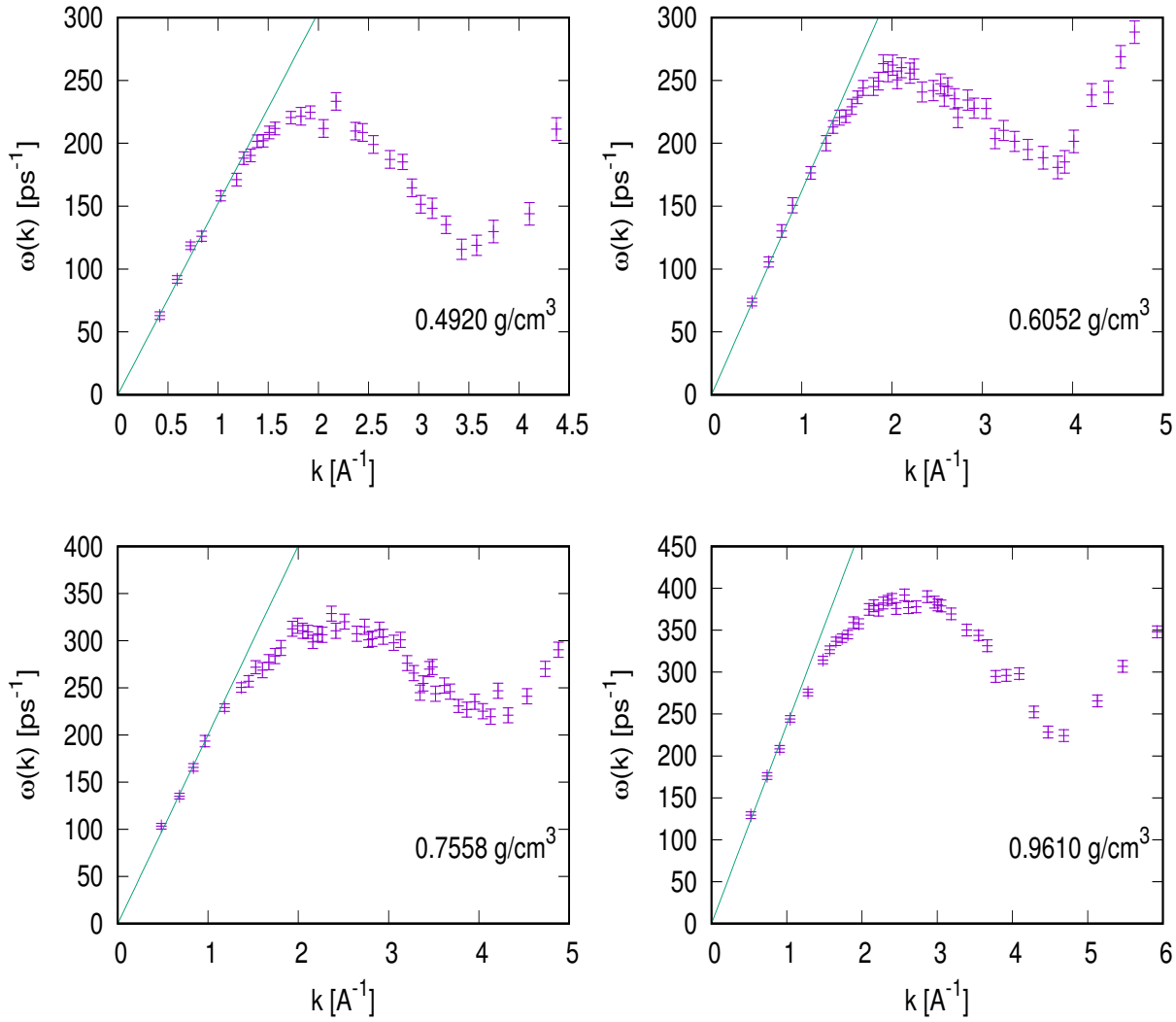


Рис. 4.3. Дисперсія поздовжніх колективних мод у флюїді водню, одержана з положення піків спектрального розподілу кореляційної функції поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$. Прямая лінія відповідає лінійному гідродинамічному закону.

Це слідує з Рис. 4.5, де видно добре узгодження між GCM репліками, обчисленими з рівняння (1.84), та встановленими з AIMD часовими кореляційними функціями густина-густина $F_{nn}(k, t)$, потік-потік $F_{JLJL}(k, t)$ та густина-потік $ImF_{nJL}(k, t)$, котра відповідає уявній частині функції сприйнятливості записаної у часовому представленні.

Вдале відтворення часових кореляційних функцій повинне забезпечити високий рівень точності у описі відповідних спектральних функцій, записаних через внески від кожної з колективних мод. Тому, очікується,

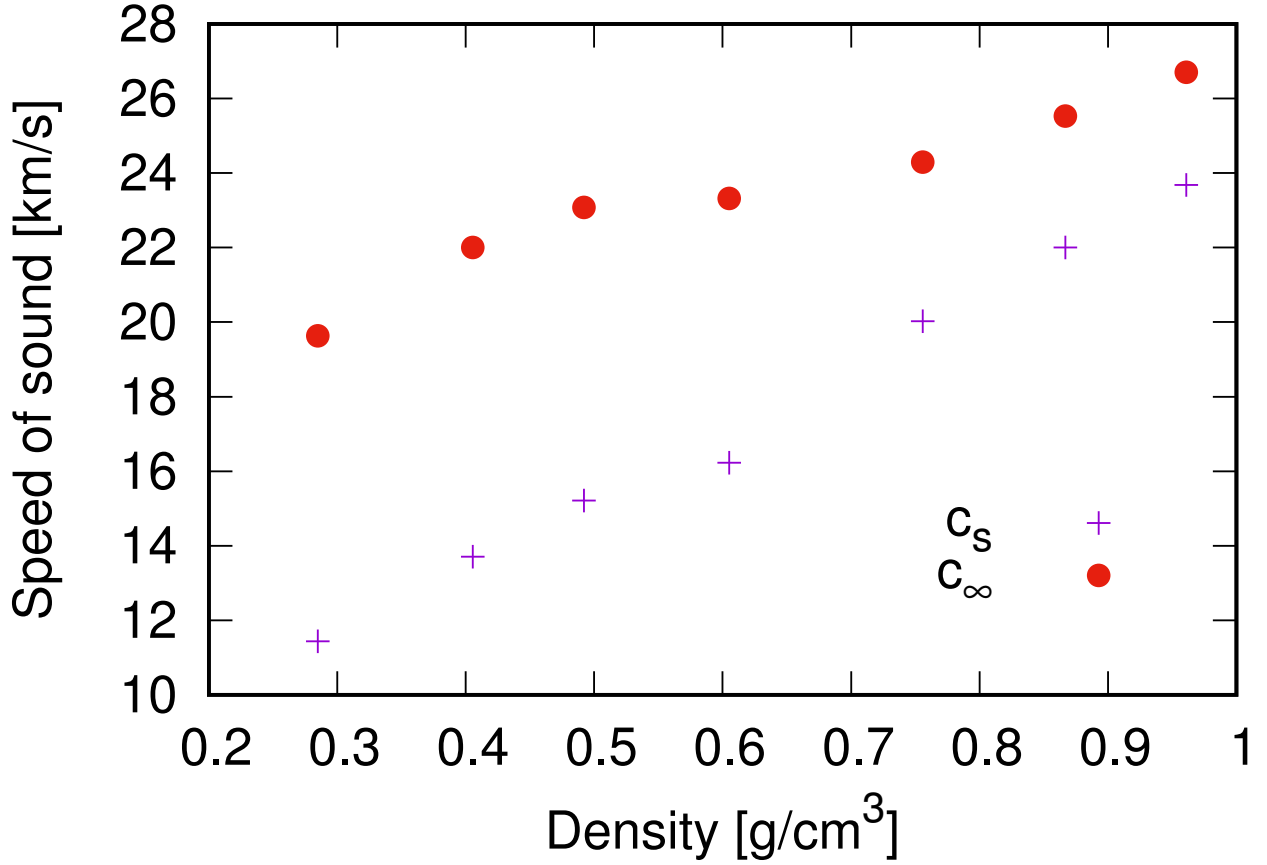


Рис. 4.4. Залежність макроскопічної c_s та високочастотної c_∞ швидкості звуку від густини системи за температури $T=2500$ K.

що дисперсія власних звукових мод GCM повинна відтворювати дисперсію $\omega(k)$ встановлену чисельним способом через положення піків у спектральному розподілі кореляційної функції потоку. Справді, комплексно спряжені акустичні власні значення GCM, записані [89, 91] як:

$$z_s(k) = \sigma_s(k) \pm i\omega_s(k) ,$$

тут дійсна частина відповідає k -залежному затуханню, тоді як уявна частина – дисперсійному закону. На Рис. 4.6 зображені звукові власні значення в межах першої псевдо-Брілюєнівської зони в порівнянні зі визначеними з AIMD положеннями піків у спектральному розподілі кореляційної функції поздовжнього потоку $C^L(k, \omega)$ для системи водню за найбільшої густини. Окрім того, графіки зображені на Рис. 4.6 демонструють гідродинамічну

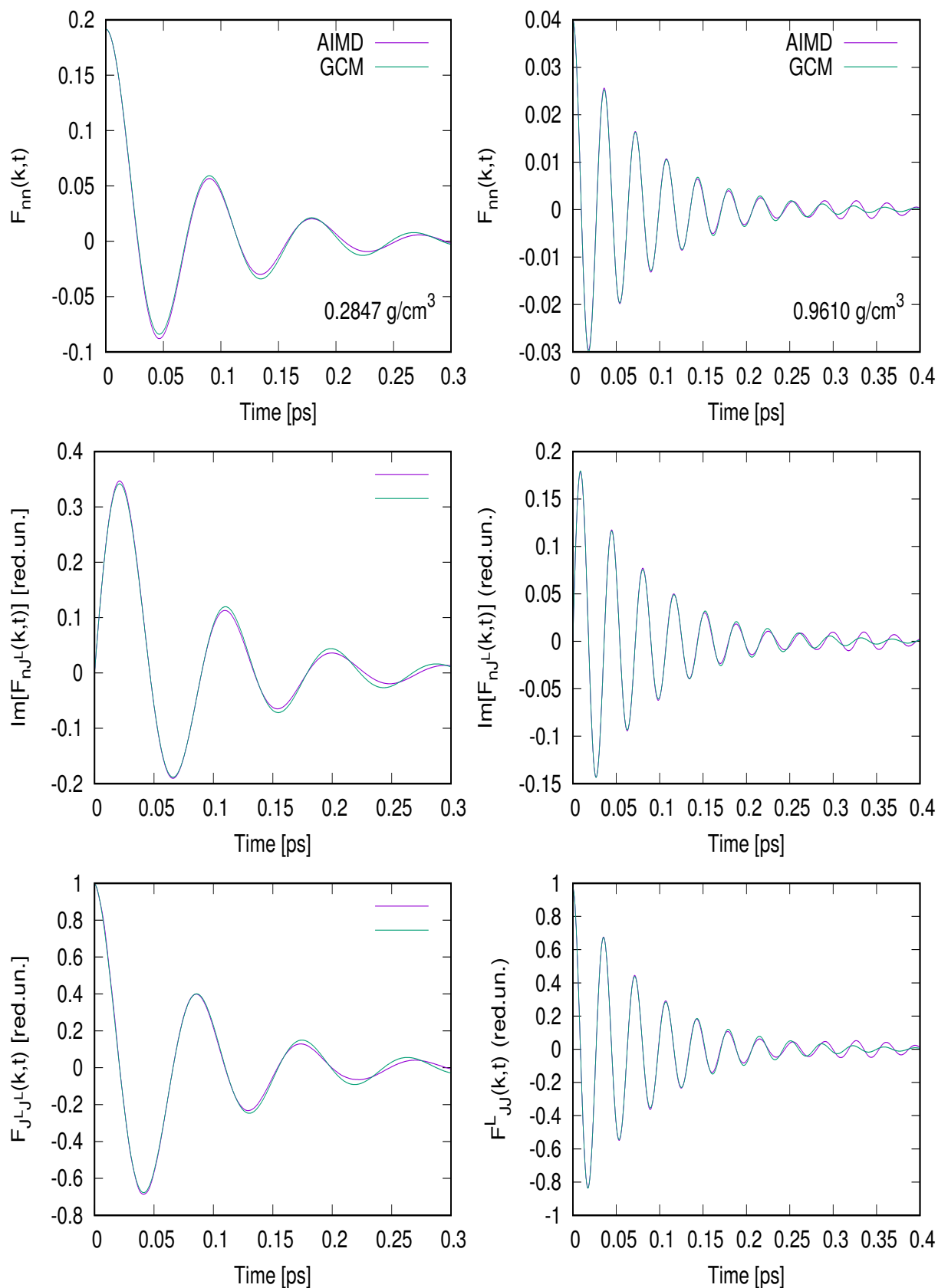
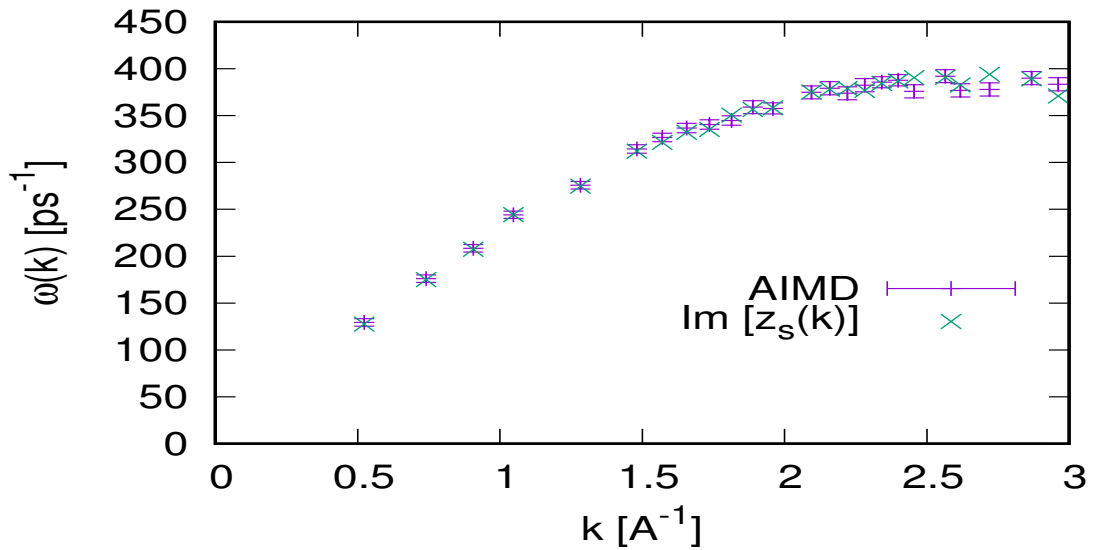
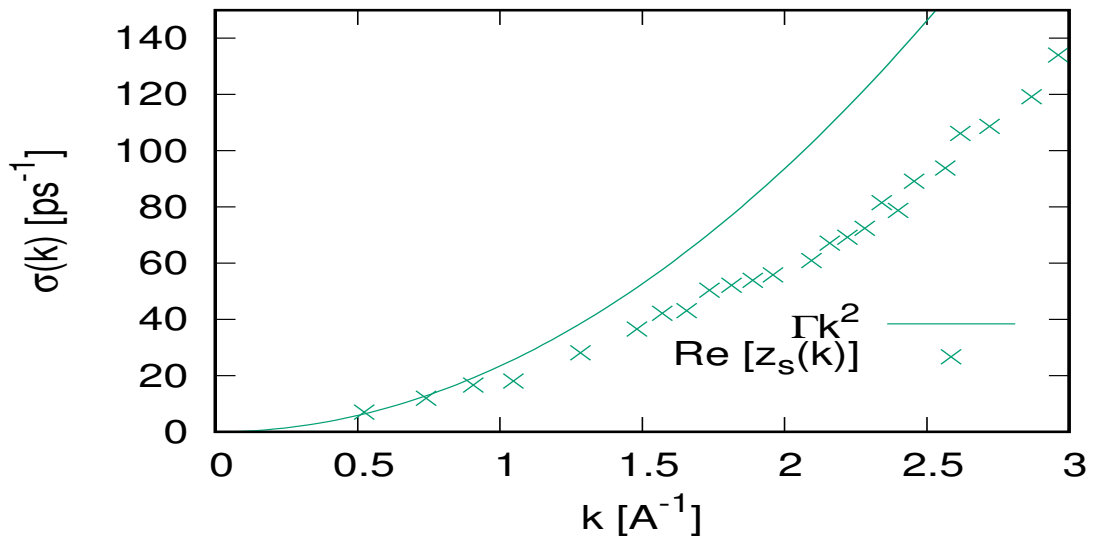


Рис. 4.5. Вдале відтворення часових кореляційних функцій одержаних з AIMD п'ятизмінною GCM моделлю для суто молекулярного флюїду водню ($\rho = 0.2847 \text{ г/см}^3$) та чисто атомарного металічного флюїду водню ($\rho = 0.9610 \text{ г/см}^3$).

поведінку дисперсії 4.6a та затухання 4.6б, останнє з яких повинне слідувати Γk^2 асимптоті. З рисунка видно, що затухання відповідає гідродинамічному закону з коефіцієнтом затухання $\Gamma = 24.2 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. Схожі результати ми спостерігали для молекулярного флюїду водню, котрі зображені на Рис. 3.76.



(a)



(б)

Рис. 4.6. Дисперсія $\omega_s(k)$, як уявна частина, та затухання $\sigma_s(k)$, як дійсна частина комплексних власних значень GCM в порівнянні з розширеними акустичними збудженнями у першій псевдо-Брілюєнівській зоні для атомарного флюїду водню за густини $\rho = 0.9610 \text{ г/см}^3$.

Проте, застосування п'ятизмінної термо-в'язкопружної динамічної моделі до систем з густиною, що знаходилась між суто молекулярною ($\rho = 0.2847$ г/см³) та атомарною ($\rho = 0.9610$ г/см³) системою, не дозволило вдало відтворювати часові кореляційні функції одержані з AIMD. Рисунок 4.7 демонструє незадовільне відтворення трьох часових кореляційних функцій методом GCM. Криві обчислені для хвильових векторів з модулем $k = 0.5924$ Å⁻¹ та густини $\rho = 0.4920$ г/см³, що відповідають системі де тільки розпочинається дисоціація. Така розбіжність означає, що в системі присутні релаксаційні процеси в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду, що не можуть правильно описуватись п'ятизмінною термо-в'язкопружною динамічною моделлю. Справді, згідно гідродинамічної теорії реакційних рідин [5, 7], таким системам притаманна ще одна релаксаційна мода, що відповідає релаксації локальної концентрації, що у випадку флюїду водню відповідатиме дисоціації та асоціації $H_2 \rightleftharpoons H + H$. Тому, необхідно проводити дослідження часових кореляційних функцій у вигляді як для бінарних рідин.

4.4. Розділення атомарної та молекулярної компонент в *ab initio* молекулярній динаміці у реакційному флюїді водню

Для того, щоб здійснити GCM опис бінарної рідини у випадку реакційного флюїду $H_2 \rightleftharpoons H + H$ поза межами гідродинамічного режиму необхідно встановити динамічні змінні парціальних густин молекулярної та атомарної компонент. В межах *ab initio* молекулярної динаміки, таке завдання не є простим. Необхідно знайти спосіб розрізнення між звичайними зіткненнями молекул та їхньої дисоціації. На Рис. 4.8 продемонстровано приклад зіткнення двох стабільних молекул H_2 (А-А та В-В), в результаті якого протягом короткого періоду часу ($\sim 60 - 70$ часових кроків) відстань між двома атомами водню, що належать різним молекулам (А-В) є спів-

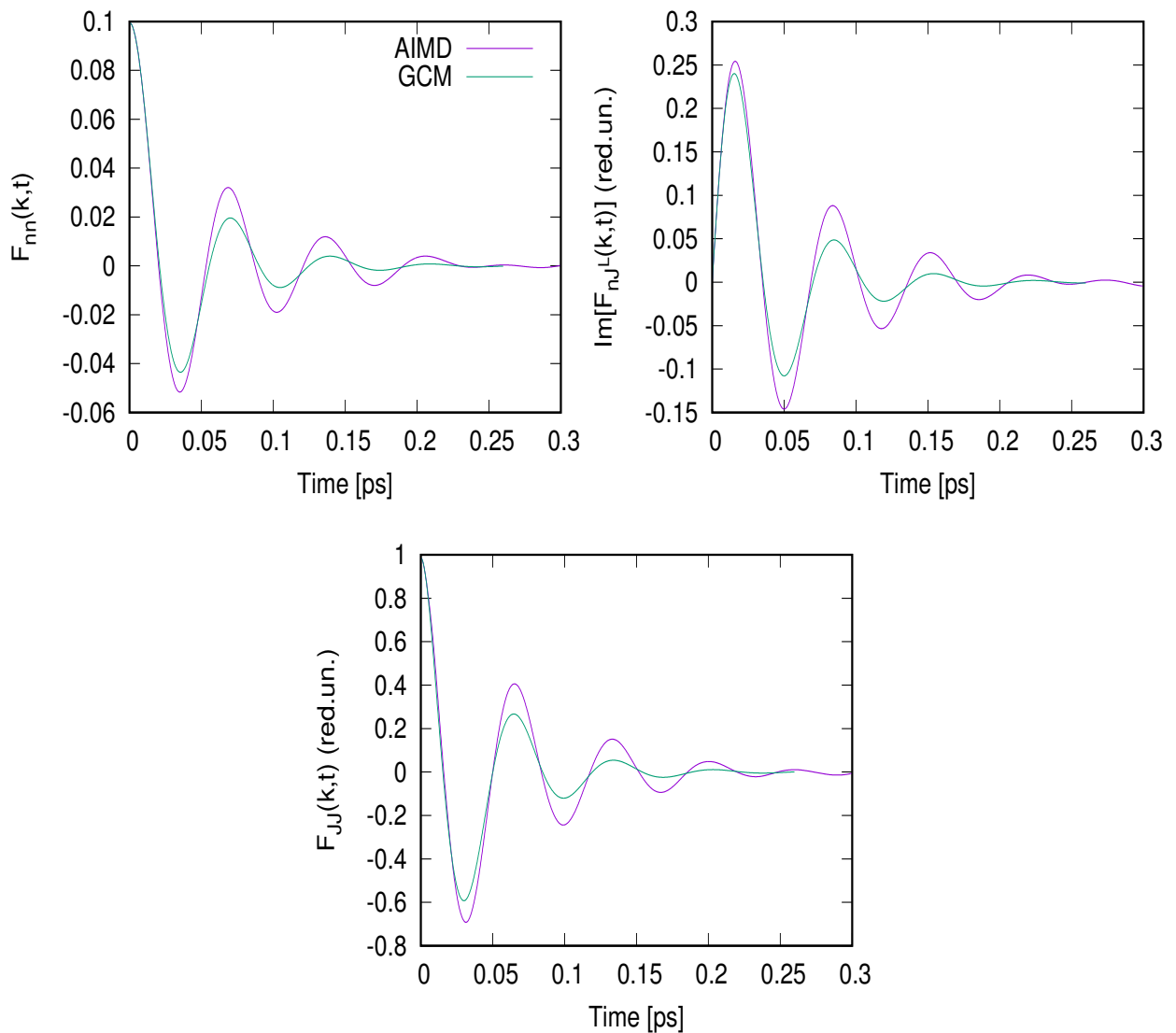


Рис. 4.7. Незадовільне відтворення одержаних з AIMD часових кореляційних функцій методом GCM для системи водню за густини $\rho = 0.4920 \text{ г/см}^3$.

мірною до середньої внутрішньомолекулярної відстані. Таким чином, для того, щоб розділити внески від молекулярної та атомарної складової на кожному кроці AIMD ми перевіряли відстані для усіх пар воднів. Ті атоми, що залишались в межах відстані R_{mol} один відносно одного протягом часу більшого за 70 часових кроків вважались молекулярними, решта вважались атомарними. Такий відбір здійснювався для кожного часового кроку, протягом усього часу моделювання.

Щоб уникнути спонтанного народження чи розпаду молекул, що при-

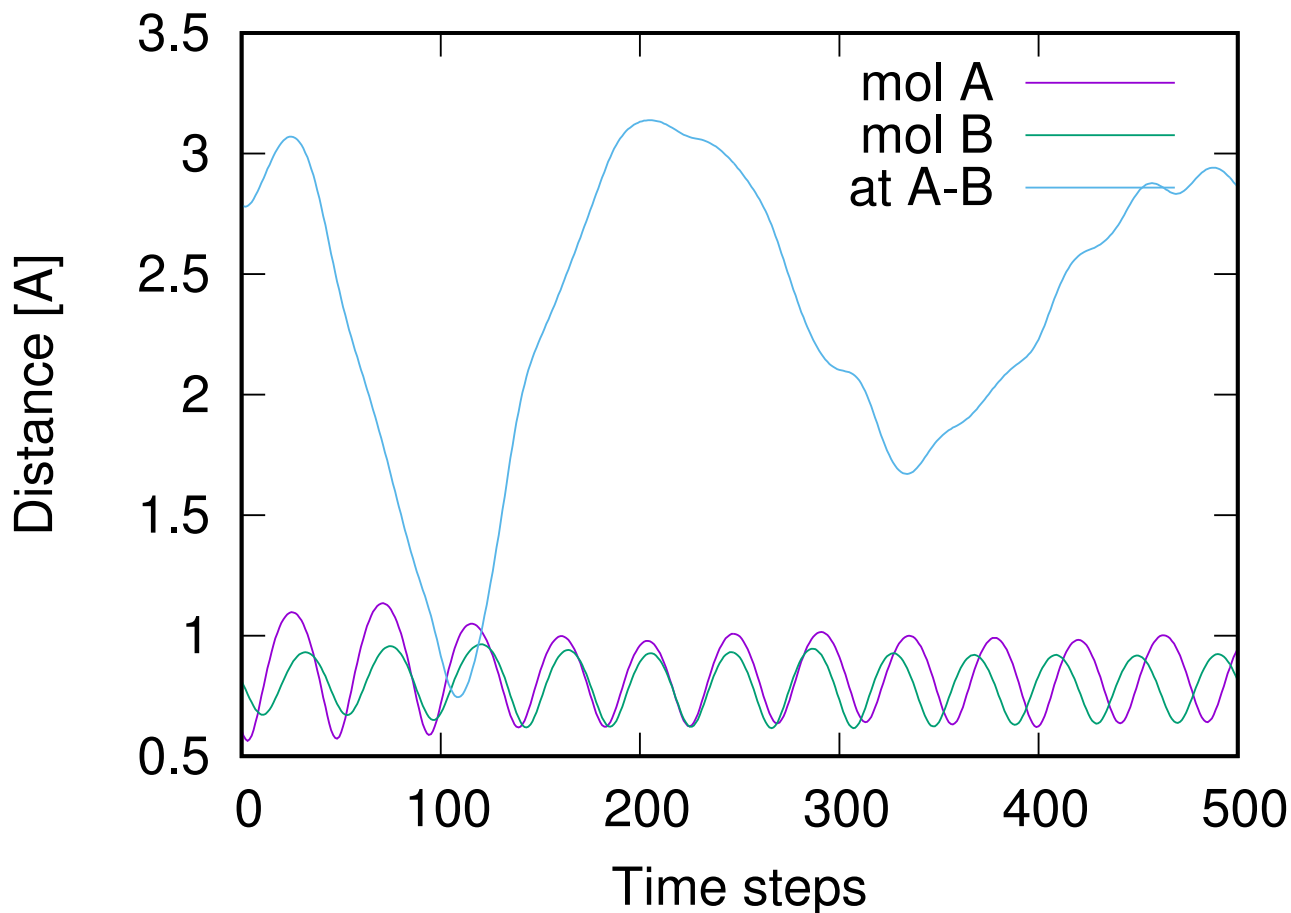


Рис. 4.8. Біжуча відстань між атомами водню для атомів в одній молекулі (A-A та B-B) та різних молекул (A-B).

звело би до сильних флуктуацій парціальних густин, ми запропонували поправку до вищезазначеного методу. Використовуючи вагову функцію молекулярної компоненти за відстанями у вигляді розмитої сходинки:

$$w(r_{12}) = 0.5 \left[1 - \tanh \left(\frac{r_{12} - R_0}{d} \right) \right], \quad (4.1)$$

котра дозволяє призначати парі атомів певну молекулярну вагу $w(r_{12})$ так, що атомарна складова буде $1 - w(r_{12})$.

З Рис. 4.8 можна бачити, що найбільша внутрішньомолекулярна відстань рівна $r \sim 1.1 \text{ Å}$, що в Рис. 4.9 практично відповідає ваговому коефіцієнту $w \approx 1$ у функції розподілу $w(r_{12})$. Для випадку розпаду молекули, відстані r_{12} для цієї пари атомів зростатимуть, що зменшуватиме внесок від цих атомів до молекулярної компоненти та збільшуватиме їхні внески

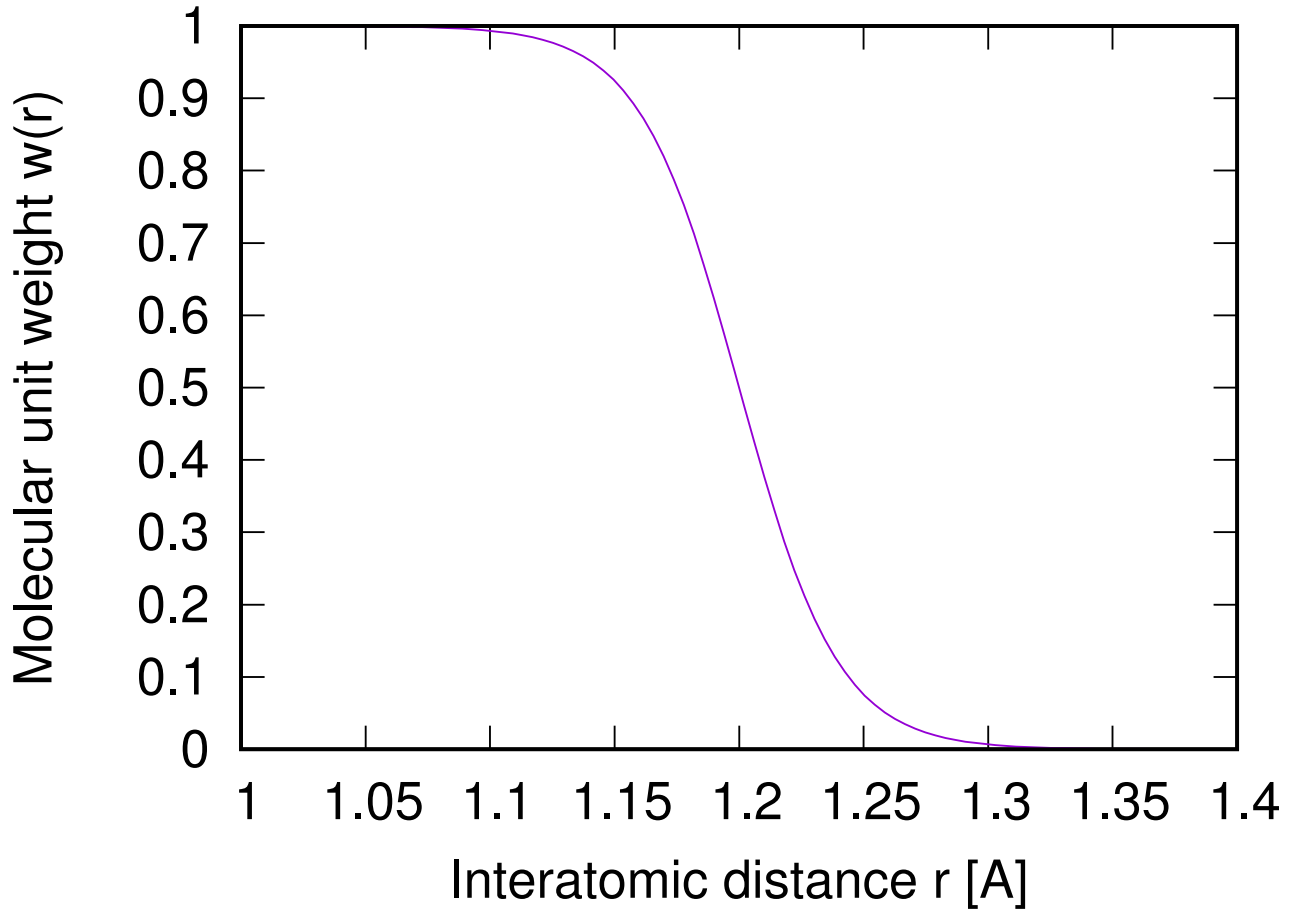


Рис. 4.9. Вагова функція розподілу для молекулярної компоненти як функція внутрішньомолекулярної відстані між протонами.

до атомарної. Звідси, парціальні молекулярні внески записуватимуться як сума по всім парам частинок:

$$n_{mol}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{(l,m)} w(r_{lm}) [e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_m}] , \quad (4.2)$$

частинка i та j повинна бути в межах відстані $R_{mol} = 1.3 \text{ Å}$, протягом 70 послідовних часових кроків. Тоді як парціальна густина атомарної компоненти буде:

$$n_{at}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{(l,m)} [1 - w(r_{lm})] [e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_m}] + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} . \quad (4.3)$$

Друга сума у рівнянні (4.3) відповідає сумі по всім атомарним частинкам, що не мають сусідів в межах $R_M = 1.3 \text{ Å}$. Сума $n_{mol}(k, t) + n_{at}(k, t)$ в результаті дає ту саму повну густина атомів водню $n(k, t)$ у рівнянні (3.1).

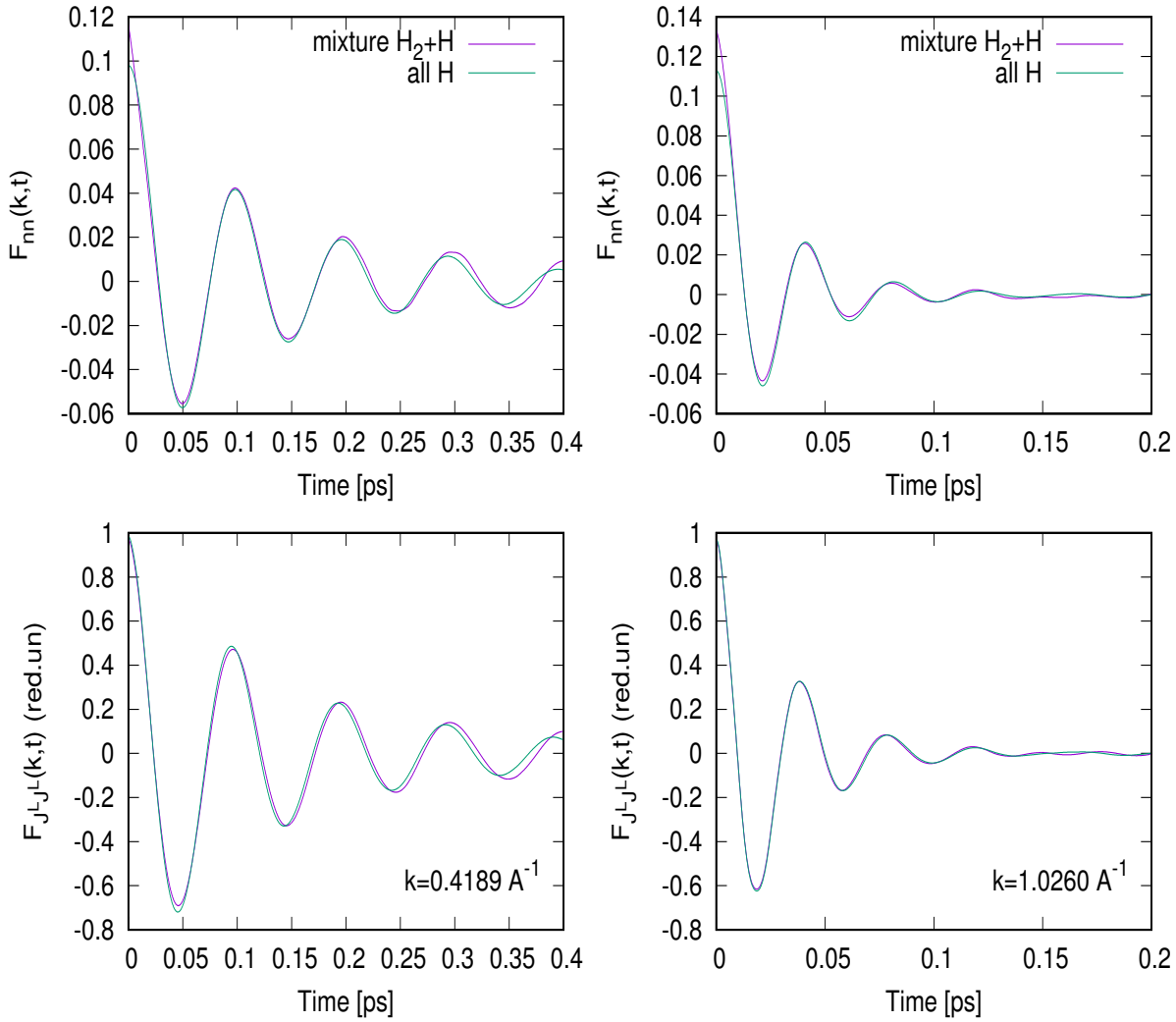


Рис. 4.10. Якість розкладу внесків до молекулярної та атомарної компонент системи як порівняння до сумарних кореляційних функцій густина-густина та потік-потік для густини $\rho = 0.4920 \text{ г/см}^3$ для двох модулів хвильового числа k .

Ми провели обчислення парціальних кореляційних функцій густина-густина та потік-потік згідно запропонованої схеми та одержали з них сумарні кореляційні функції густина-густина та потік-потік. Порівняння даних функцій та звичних кореляційних функцій одержаних з динамічних змінних (3.1) та (3.2) зображено на Рис. 4.10, результати якого свідчать про вдалий розклад на внески від атомарної та молекулярної компонент. На основі цих парціальних динамічних змінних у представлені молекулярної/атомарної компоненти можна побудувати восьмизмінну GCM модель як для бінарних рідин [128].

4.5. Висновки

В даному розділі представлені результати дослідження водню за термодинамічних умов при яких відбувається дисоціація та асоціація молекул H_2 . Ми провели моделювання *ab initio* молекулярної динаміки для водню за температури $T = 2500\text{ K}$ в діапазоні густин від 284.73 до 960.976 кг/м³, котрі відповідають плавному переходу від молекулярного до атомарного флюїду. Дослідження колективної динаміки методом узагальнених колективних мод для таких рідин до тепер не проводились, тому нам необхідно було запропонувати схему для розділення кореляційних функцій густини-густина та потік-потік на парціальні внески від атомарної та молекулярної компонент.

Застосування п'ятизмінної термо-в'язкопружної моделі до аналізу часових кореляційних функцій одержаних з AIMD показало, що власні значення GCM правильно відтворюють дисперсію акустичних мод для чисто молекулярного та чисто атомарного флюїду водню. Для аналізу систем у яких тривала дисоціація та асоціація, запропонована п'яти змінна модель не дозволяла вдало відтворювати одержані з AIMD часові кореляційні функції, що свідчило про існування ще однієї релаксаційної власної моди, пов'язаної з концентраційною релаксацією, яку необхідно враховувати в межах підходу GCM. Таким чином, ми встановили, що дослідження колективної динаміки флюїду водню у перехідній області необхідно проводити розглядаючи таку систему у вигляді бінарної [4–7, 135] з молекулярною та атомарною компонентами.

Тому, нами був запропонований метод для обчислення парціальних внесків від молекулярної $n_{mol}(k, t)$ та атомарної $n_{at}(k, t)$ компонент до загальної функції густини $n(k, t)$ з даних одержаних в результаті проведених моделювань AIMD. Це дає змогу в подальшому проводити дослідження динаміки реакційних рідин методом узагальнених колективних мод як для бінарних рідин [128].

Окрім того, ми провели дослідження залежності від густини системи адіабатичної c_s та високочастотної c_∞ швидкості звуку, котрі демонстрували в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду немонотонну залежність в районі густин 605.2 кг/м^3 . Для адіабатичної швидкості звуку ми спостерігали вирівнювання графіка, тоді як у випадку c_∞ можна бачити майже пласку область. Така залежність свідчить про перехід від однієї панівної компоненти у системі до іншої.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено основні результати дослідження колективної динаміки рідин з асоціатами. Проведені дослідження, результати моделювання та застосування теоретичного підходу, отримані наукові здобутки викладено в розділах дисертації та узагальнено у наведених нижче висновках:

1. Застосовано метод узагальнених колективних мод [91] (УКМ) до рідин з асоціатами, що досліджувались методом комп'ютерного експерименту в рамках *ab initio* молекулярної динаміки. Динамічні власні моди системи знаходилися шляхом розв'язання узагальненого рівняння Ланжевена у матричній формі. З огляду на складність визначення, в межах підходу функціонала густини, Фур'є-компонент пов'язаних із флуктуаціями енергії та її часової похідної, була реалізована схему ітеративного визначення невідомих статичних кореляторів та кореляційних часів, пов'язаних з флуктуаціями енергії, через підгонку до часових кореляційних функцій, одержаних з *ab initio* молекулярної динаміки. Такий підхід дозволив нам обчислити власні значення та вектори узагальненої гідродинамічної матриці, на основі яких були отримані поширювальні та релаксаційні моди. Було показано, що застосована модель добре відтворює часові кореляційні функції, отримані з *ab initio* моделювання, а встановлені власні колективні моди правильно відображають поведінку колективних збуджень у системі.
2. Для вирішення поставленої проблеми у розплаві стибію використовувалась динамічна термо-в'язкопружна модель на основі п'яти дина-

мічних змінних. За результатами проведених обчислень встановлено, що в системі присутні дві поширювальні моди, одна з яких збігається зі спостережуваним у експерименті з розсіювання [100] протяжним плато у першій псевдо-Брілюєнівській зоні. Таким чином, було встановлено, що поява такого ефекту безпосередньо пов'язана з колективними ефектами у розплаві стибію. Подальший аналіз часової еволюції відстані між найближчими сусідами атомів стибію показав, що у системі присутні квазі-зв'язані атоми, що безпосередньо дають внесок у асиметрію радіальної функції розподілу в межах першої координатної сфери. Було показано, що дисперсія колективних мод квазі-зв'язаних атомів, котра демонструє плоску залежність протягом усіх досліджуваних значень хвильового вектора $\mathbf{k}$, пов'язана з розширеним плато у дисперсії акустичних мод.

3. Застосування звичної схеми знаходження невідомих кореляторів та кореляційних часів до системи молекулярного та атомарного водню виявилось недостатньо для знаходження правильних дисперсійних залежностей колективних збуджень. Тому, було запропоновано розширити набір часових кореляційних функцій, що використовувалися для ітераційного знаходження невідомих параметрів, кореляційними функціями лінійного відгуку густини $ImF_{nJ^L}(k, t)$ та похідними потоків $F_{dJdJ}^L(k, t)$. Таким чином, додаткове неявне врахування мікроскопічних сил, що діють на частинки, а також врахування відгуку рідини на збурення дало змогу вдало відтворити високочастотну вітку, котра відповідає внутрішньомолекулярним модам, у колективній динаміці флюїду H_2 . Окрім того, були знайдені значення високочастотної та адіабатичної швидкості звуку за принципом запропонованим у [18], котрі добре узгоджувались з лінійним гідродинамічним законом дисперсії звукових мод у довгохвильовій області.

4. Згідно проведених моделювання у широкому діапазоні густин від

284.73 до 960.976 кг/м³ за температури $T = 2500\text{ K}$ ми встановили, що залежність адіабатичної c_s та високочастотної c_∞ швидкості звуку від густини демонструє немонотонну залежність. Подібно, в областях структурного переходу (у випадку Rb [138] та K [139]) чи переходу метал-неметал (у розплаві ртуті [140, 141]) залежність c_s демонструє плато чи мінімум у перехідній області. Дана залежність збігається зі зміною панівної компоненти у системі від молекулярної до атомарної. Застосування, запропонованої у попередньому розділі, п'ятизмінної моделі GCM показало, що вона добре описує систему водню, котра перебуває суто в атомарному чи молекулярному станах.

5. Для перехідних густин, підхід GCM не дозволив вдало відтворити часові кореляційні функції одержані з AIMD, що свідчить про існування ще однієї релаксаційної моди у системі, котра не може враховуватись в межах п'яти динамічних змінних. Таким чином, на основі теоретичних робіт [4–7, 135], ми запропонували розглядати такі системи у вигляді бінарної з молекулярною та атомарною компонентами. Нами був запропонований спосіб обчислення парціальних внесків від молекулярної $n_{mol}(k, t)$ та атомарної $n_{at}(k, t)$ компонент до загальної функції густини $n(k, t)$, що в подальшому повинно дати змогу проводити дослідження колективної динаміки водню з наявною дисоціацією та асоціацією методом узагальнених колективних мод, як для бінарних рідин [128].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hansen J., McDonald I. *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. Academic Press, 2013. ISBN: 9780123870339.
2. Boon J., Yip S. *Molecular Hydrodynamics*. Dover books on physics. Dover Publications, 1991. ISBN: 9780486669496.
3. Bryk T. Non-hydrodynamic collective modes in liquid metals and alloys // *European Physical Journal Special Topics*. 2011. Vol. 196. P. 65–83.
4. Light Scattering from Chemically Reacting Mixtures / Berne B. J., Deutch J. M., Hynes J. T., and Frisch H. L. // *The Journal of Chemical Physics*. 1968. 09. Vol. 49, no. 6. P. 2864–2865.
5. Berne B., Pecora R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2013. ISBN: 9780486320243.
6. Lekkerkerker H. N. W., and W. G. L. The effect of a chemical reaction on the damping of the hydrodynamic modes and the spectrum of scattered light // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1972. Vol. 3, no. 4. P. 225–230.
7. Madden P., Kivelson D. Statistical transport theory of reacting two-component fluid: Light scattering from an $A \rightleftharpoons B$ liquid // *Journal of Statistical Physics*. 1975. Vol. 12. P. 167–204.
8. Bryk T., Ilenkov I.-M., Seitsonen A. P. Quasi-bound atoms in collective dynamics of liquid Sb // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2023. feb. Vol. 35, no. 15. P. 154003.

9. Ilenkov I.-M., Bryk T. Ab initio simulation study of collective excitations in a molecular hydrogen fluid // *Journal of Physical Studies*. 2025. Vol. 29, no. 2. P. 2601.
10. Ilenkov I.-M., Bryk T. Collective excitations in Hydrogen across the pressure-induced transition from molecular to atomic fluid. 2025. Preprint: <https://arxiv.org/abs/2506.20791>. arXiv : physics.chem-ph/2506.20791.
11. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Динамічна структура водневих флюїдів в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду // XXII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів 24–25 листопада 2022. Тези доповідей. Львів. 2022. С. 29.
12. Ilenkov I.-M., Bryk T. Study of fluid H_2 under high pressure: A Generalized collective mode approach // IX Міжнародна наукова конференція “Фізика неупорядкованих систем”, Львів 19–20 вересня 2023. Тези доповідей. Львів. 2023. С. 7.
13. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Дослідження динамічних характеристик водневого флюїду в області переходу від молекулярного до атомарного стану // XXIII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів 26–27 жовтня 2023. Тези доповідей. Львів. 2023. С. 21.
14. Ab initio analysis of collective dynamics in ionic and metallic melts / Kopcha M., Demchuk T., Ilenkov I.-M., and Bryk T. // 12th Liquid Matter Conference, Mainz September 23–27, Book of Abstracts. Mainz, Germany. 2024. P. 105.
15. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Особливості динамічних характеристик водневого флюїду з наявною дисоціацією та асоціацією // XXIV Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів 24–25 жовтня 2024. Тези допо-

відей. Львів. 2024. С. 26.

16. Balucani U., Zoppi M. *Dynamics of the Liquid State*. Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter. Clarendon Press, 1995. ISBN: 9780198517399.
17. Kirkwood J. G. Statistical Mechanics of Fluid Mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. 1935. 05. Vol. 3, no. 5. P. 300–313.
18. Bryk T., Ruocco G., Seitsonen A. P. Stress fluctuations and adiabatic speed of sound in liquids: a simple way to estimate it from ab initio simulations // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. P. 18042.
19. Density functional study of structure and dynamics in liquid antimony and Sbn clusters / Jones R. O., Ahlstedt O., Akola J., and Ropo M. // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. 05. Vol. 146, no. 19. P. 194502.
20. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids / Simeoni G., Bryk T., Gorelli F., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., and Scopigno T. // *Nature Physics*. 2010. Vol. 6. P. 503–507.
21. Bryk T., Haymet A. D. J. Ice 1h/water interface of the SPC/E model: Molecular dynamics simulations of the equilibrium basal and prism interfaces // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. 12. Vol. 117, no. 22. P. 10258–10268.
22. Dynamics and Thermodynamics beyond the critical point / Gorelli F., Bryk T., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Simeoni G., and Scopigno T. // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. P. 1203.
23. Schoen M., Porcheron F. Collective dynamics near fluid phase transitions // *Physical Review E*. 2003. May. Vol. 67. P. 051202.
24. Microscopic collective dynamics in liquid *para* – H₂ / Bermejo F. J., Fåk B., Bennington S. M., Fernández-Perea R., Cabrillo C., Dawidowski J., Fernández-Díaz M. T., and Verkerk P. // *Physical Review B*. 1999. Dec. Vol. 60. P. 15154–15162.

25. Evidence of Two Viscous Relaxation Processes in the Collective Dynamics of Liquid Lithium / Scopigno T., Balucani U., Ruocco G., and Sette F. // *Physical Review Letters*. 2000. Nov. Vol. 85. P. 4076–4079.
26. Short Wavelength Collective Dynamics in Phospholipid Bilayers: A Molecular Dynamics Study / Tarek M., Tobias D. J., Chen S.-H., and Klein M. L. // *Physical Review Letters*. 2001. Nov. Vol. 87. P. 238101.
27. Tarek M., Tobias D. J. Single-Particle and Collective Dynamics of Protein Hydration Water: A Molecular Dynamics Study // *Physical Review Letters*. 2002. Dec. Vol. 89. P. 275501.
28. 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. Jan. Vol. 99. P. 014201.
29. Molecular collective dynamics in solid para-hydrogen and ortho-deuterium: The Parrinello-Rahman-type path integral centroid molecular dynamics approach / Saito H., Nagao H., Nishikawa K., and Kinugawa K. // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. 07. Vol. 119, no. 2. P. 953–963.
30. Liquid Metal Batteries: Past, Present, and Future / Kim H., Boysen D. A., Newhouse J. M., Spatocco B. L., Chung B., Burke P. J., Bradwell D. J., Jiang K., Tomaszowska A. A., Wang K., Wei W., Ortiz L. A., Barriga S. A., Poizeau S. M., and Sadoway D. R. // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113, no. 3. P. 2075–2099.
31. Waseda Y., Suzuki K. Structure of liquid antimony by neutron diffraction // *physica status solidi (b)*. 1971. Vol. 47, no. 2. P. 581–590.
32. Müller H. K., Hendus H. // *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1957. Vol. 12a. P. 102.
33. The structures, electronic states and properties in liquid Ga-Sb and In-Sb systems / Lu K., Wang Q., Li C., Wang Y., and Chen X. // *Journal*

- of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312-314. P. 34–40.
34. High precision measurements of the temperature dependence of the sound velocity in selected liquid metals / Greenberg Y., Yahel E., Ganor M., Hevroni R., Korover I., Dariel M. P., and Makov G. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, no. 34. P. 4094–4100.
 35. On the relation between the microscopic structure and the sound velocity anomaly in elemental melts of groups IV, V, and VI / Greenberg Y., Yahel E., Caspi E. N., Beuneu B., Dariel M. P., and Makov G. // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. 09. Vol. 133, no. 9. P. 094506.
 36. Temperature effect of the local structure in liquid Sb studied with x-ray absorption spectroscopy / Wang Q., Li C. X., Wu Z. H., Wang L. W., Niu X. J., Yan W. S., Xie Y. N., Wei S. Q., and Lu K. Q. // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. 06. Vol. 128, no. 22. P. 224501.
 37. Wang Q., Chen X.-M., Lu K.-Q. Concentration and temperature dependence of the electrical resistivity of liquid gallium-antimony alloys // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. aug. Vol. 13, no. 37. P. 8445.
 38. Bichara C., Pellegatti A., Gaspard J.-P. Properties of liquid group-V elements: A numerical tight-binding simulation // *Physical Review B*. 1993. Mar. Vol. 47. P. 5002–5007.
 39. Seifert K., Hafner J., Kresse G. Structural and electronic properties of molten semimetals: An ab initio study for liquid antimony // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 205-207. P. 871–874.
 40. Short range order in liquid pnictides / Mayo M., Yahel E., Greenberg Y., and Makov G. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. nov. Vol. 25, no. 50. P. 505102.
 41. Shor Y., Yahel E., Makov G. Short range order in anomalous liquid metals // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. Vol. 358, no. 18. P. 2687–2694.

42. Lin S.-T., Blanco M., Goddard William A. I. The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. 12. Vol. 119, no. 22. P. 11792–11805.
43. Saumon D., Guillot T. Shock Compression of Deuterium and the Interiors of Jupiter and Saturn // *The Astrophysical Journal*. 2004. jul. Vol. 609, no. 2. P. 1170.
44. Wigner E., Huntington H. B. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*. 1935. 12. Vol. 3, no. 12. P. 764–770.
45. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions / McMahon J. M., Morales M. A., Pierleoni C., and Ceperley D. M. // *Reviews of Modern Physics*. 2012. Vol. 84, no. 4. P. 1607–1653.
46. Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J. Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // *Physical Review Letters*. 1996. Mar. Vol. 76. P. 1860–1863.
47. Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane / Eremets M. I., Trojan I. A., Medvedev S. A., Tse J. S., and Yao Y. // *Science*. 2008. Vol. 319, no. 5869. P. 1506–1509.
48. Eremets M. I., Troyan I. A. Conductive dense hydrogen // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10, no. 12. P. 927–931.
49. Dalladay-Simpson P., Howie R. T., Gregoryanz E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals // *Nature*. 2016. Vol. 529, no. 7584. P. 63–67.
50. High-Pressure Synthesis, Amorphization, and Decomposition of Silane / Hanfland M., Proctor J. E., Guillaume C. L., Degtyareva O., and Gregoryanz E. // *Physical Review Letters*. 2011. Mar. Vol. 106. P. 095503.
51. Nellis W. J., Ruoff A. L., Silvera I. F. Has Metallic Hydrogen Been

- Made in a Diamond Anvil Cell? 2012. arXiv : [1201.0407](#).
52. Amato I. Metallic hydrogen: Hard pressed // *Nature*. 2012. Vol. 486, no. 7402. P. 174–176.
 53. Insulator-metal transition in dense fluid deuterium / Celliers P. M., Milot M., Brygoo S., McWilliams R. S., Fratanduono D. E., Rygg J. R., Goncharov A. F., Loubeyre P., Eggert J. H., Peterson J. L., Meezan N. B., Pape S. L., Collins G. W., Jeanloz R., and Hemley R. J. // *Science*. 2018. Vol. 361, no. 6403. P. 677–682.
 54. Nellis W. J. Dynamic compression of materials: metallization of fluid hydrogen at high pressures // *Reports on Progress in Physics*. 2006. apr. Vol. 69, no. 5. P. 1479.
 55. Goncharov A. F., Hemley R. J. Probing hydrogen-rich molecular systems at high pressures and temperatures // *Chemical Society Reviews*. 2006. Vol. 35. P. 899–907.
 56. Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2-76 GPa (20-760 kbar)a) / Nellis W. J., Mitchell A. C., van Thiel M., Devine G. J., Trainor R. J., and Brown N. // *The Journal of Chemical Physics*. 1983. 08. Vol. 79, no. 3. P. 1480–1486.
 57. Absolute Equation of State Measurements on Shocked Liquid Deuterium up to 200 GPa (2 Mbar) / Da Silva L. B., Celliers P., Collins G. W., Budil K. S., Holmes N. C., Barbee Jr. T. W., Hammel B. A., Kilkenny J. D., Wallace R. J., Ross M., Cauble R., Ng A., and Chiu G. // *Physical Review Letters*. 1997. Jan. Vol. 78. P. 483–486.
 58. Laser-shock compression and Hugoniot measurements of liquid hydrogen to 55 GPa / Sano T., Ozaki N., Sakaiya T., Shigemori K., Ikoma M., Kimura T., Miyanishi K., Endo T., Shiroshita A., Takahashi H., Jitsui T., Hori Y., Hironaka Y., Iwamoto A., Kadono T., Nakai M., Okuchi T., Otani K., Shimizu K., Kondo T., Kodama R.,

- and Mima K. // *Physical Review B*. 2011. Feb. Vol. 83. P. 054117.
59. Knudson M. D., Desjarlais M. P. Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard // *Physical Review Letters*. 2009. Nov. Vol. 103. P. 225501.
 60. Datchi F., Loubeyre P., LeToullec R. Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H₂O), and hydrogen (H₂) // *Physical Review B*. 2000. Mar. Vol. 61. P. 6535–6546.
 61. Loubeyre P., Occelli F., LeToullec R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen // *Nature*. 2002. Vol. 416. P. 613–617.
 62. Evidence from x-ray diffraction of orientational ordering in phase III of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa / Akahama Y., Nishimura M., Kawamura H., Hirao N., Ohishi Y., and Takemura K. // *Physical Review B*. 2010. Aug. Vol. 82. P. 060101.
 63. Large-volume diamond cells for neutron diffraction above 90 GPa / Boehler R., Guthrie M., Molaison J., dos Santos A., Sinogeikin S., Machida S., Pradhan N., and and C. T. // *High Pressure Research*. 2013. Vol. 33, no. 3. P. 546–554.
 64. Boehler R., Molaison J. J., Haberl B. Novel diamond cells for neutron diffraction using multi-carat CVD anvils // *Review of Scientific Instruments*. 2017. 08. Vol. 88, no. 8. P. 083905.
 65. Wide-angle diamond cell for neutron scattering / Haberl B., Disanayake S., Ye F., Daemen L. L., Cheng Y., Li C. W., Ramirez-Cuesta A.-J. T., Matsuda M., Molaison J. J., and and R. B. // *High Pressure Research*. 2017. Vol. 37, no. 4. P. 495–506.
 66. Molecular dissociation in hot, dense hydrogen / Magro W. R., Ceperley D. M., Pierleoni C., and Bernu B. // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 76, no. 8. P. 1240–1243.
 67. A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calcu-

- lations / Bonev S. A., Schwegler E., Ogitsu T., and Galli G. // *Nature*. 2004. Vol. 431, no. 7009. P. 669–672.
68. Holst B., Redmer R., Desjarlais M. P. Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations // *Physical Review B*. 2008. May. Vol. 77. P. 184201.
69. Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations / Morales M. A., Pierleoni C., Schwegler E., and Ceperley D. M. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010. Vol. 107, no. 29. P. 12799–12803.
70. Holst B., French M., Redmer R. Electronic transport coefficients from ab initio simulations and application to dense liquid hydrogen // *Physical Review B*. 2011. Jun. Vol. 83. P. 235120.
71. First-principles equation of state of liquid hydrogen and dissociative transition / Tian C., Liu F., Yuan H., Chen H., and Gan Y. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. oct. Vol. 33, no. 1. P. 015401.
72. Characterization of molecular-atomic transformation in fluid hydrogen under pressure via long-wavelength asymptote of charge density fluctuations / Bryk T., Pierleoni C., Ruocco G., and Seitsonen A. P. // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 312. P. 113274.
73. Velocity autocorrelations across the molecular-atomic fluid transformation in hydrogen under pressure / Ruocco G., Bryk T., Pierleoni C., and Seitsonen A. P. // *Condensed Matter Physics*. 2020. Vol. 23, no. 2. P. 23607.
74. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., and Teller E. // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. 06. Vol. 21, no. 6. P. 1087–1092.
75. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2017. 06. ISBN: 9780198803195.

76. Alder B. J., Wainwright T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System // *The Journal of Chemical Physics*. 1957. 11. Vol. 27, no. 5. P. 1208–1209.
77. Alder B. J., Wainwright T. E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method // *The Journal of Chemical Physics*. 1959. 08. Vol. 31, no. 2. P. 459–466.
78. Rahman A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon // *Physical Review*. 1964. Oct. Vol. 136. P. A405–A411.
79. Harp G. D., Berne B. J. Linear- and Angular-Momentum Autocorrelation Functions in Diatomic Liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 1968. 08. Vol. 49, no. 3. P. 1249–1254.
80. Rahman A., Stillinger F. H. Molecular Dynamics Study of Liquid Water // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. 10. Vol. 55, no. 7. P. 3336–3359.
81. Van Hove L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles // *Physical Review*. 1954. Jul. Vol. 95. P. 249–262.
82. Marx D., Hutter J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009. P. 578. ISBN: 9780511609633.
83. Engel E., Dreizler R. M. *Density Functional Theory*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. Vol. 399 of *Theoretical and Mathematical Physics*. ISBN: 9783642140907.
84. Parr R., Weitao Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994. ISBN: 9780195357738.
85. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. 1964. Nov. Vol. 136. P. B864–B871.
86. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange

- and Correlation Effects // *Physical Review*. 1965. Nov. Vol. 140. P. A1133–A1138.
87. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
 88. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1994. Vol. 50, no. 24. P. 17953–17979.
 89. Hydrodynamic time correlation functions for a Lennard-Jones fluid / de Schepper I. M., Cohen E. G. D., Bruin C., van Rijs J. C., Montfrooij W., and de Graaf L. A. // *Physical Review A*. 1988. Vol. 38, no. 1. P. 271–288.
 90. Kamgar-Parsi B., Cohen E. G. D., de Schepper I. M. Dynamical processes in hard-sphere fluids // *Physical Review A*. 1987. Jun. Vol. 35. P. 4781–4795.
 91. Mryglod I., Omelyan I., Tokarchuk M. Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Physics*. 1995. Vol. 84, no. 2. P. 235–259.
 92. Omelyan I. P., Tokarchuk M. V. The modified collective-mode approach: dielectric relaxation in water // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. jul. Vol. 12, no. 30. P. L505.
 93. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead: Generalized propagating excitations // *Physical Review E*. 2001. Apr. Vol. 63. P. 051202.
 94. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead. II. Mode contributions to time correlation functions // *Physical Review E*. 2001. Vol. 64, no. 3. P. 032202.
 95. Bryk T., Ruocco G. Generalised hydrodynamic description of the time correlation functions of liquid metals: ab initio molecular dynamics study // *Molecular Physics*. 2013. Vol. 111, no. 22-23. P. 3457–3464.

96. Propagating density fluctuations in hydrodynamics and beyond / Caz-
zato S., Izzo M. G., Bryk T., Scopigno T., and Ruocco G. // *Atti
della Accademia Peloritana dei Pericolanti - Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali*. 2020. Vol. 98, no. 1. P. 2.
97. Chung C.-H., Yip S. Generalized Hydrodynamics and Time Correlation
Functions // *Physical Review*. 1969. Jun. Vol. 182. P. 323–339.
98. Collective excitations in supercritical fluids: Analytical and molecu-
lar dynamics study of "positive" and "negative" dispersion / Bryk T.,
Mryglod I., Scopigno T., Ruocco G., Gorelli F., and Santoro M. // *The
Journal of Chemical Physics*. 2010. 07. Vol. 133, no. 2. P. 024502.
99. Anomalous dispersion of the acoustic mode in liquid Bi / Inui M., Kaji-
hara Y., Munejiri S., Hosokawa S., Chiba A., Ohara K., Tsutsui S., and
Baron A. Q. R. // *Physical Review B*. 2015. Aug. Vol. 92. P. 054206.
100. Low energy excitation in liquid Sb and liquid Bi observed in inelastic
x-ray scattering spectra / Inui M., Kajihara Y., Hosokawa S., Chiba A.,
Nakajima Y., Matsuda K., Stellhorn J. R., Hagiya T., Ishikawa D.,
Uchiyama H., Tsutsui S., and Baron A. Q. R. // *Journal of Physics:
Condensed Matter*. 2021. sep. Vol. 33, no. 47. P. 475101.
101. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transi-
tion metals // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48, no. 17. P. 13115–13118.
102. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of
the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium //
Physical Review B. 1994. Vol. 49, no. 20. P. 14251–14269.
103. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calcula-
tions for metals and semiconductors using a plane-wave basis set //
Computational Materials Science. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 15–50.
104. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector
augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, no. 3.
P. 1758–1775.

105. Bryk T., Wax J.-F. A search for manifestation of two types of transverse collective excitations in liquid Na // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 144, no. 19. P. 194501.
106. Tamblyn I., Raty J.-Y., Bonev S. A. Tetrahedral Clustering in Molten Lithium under Pressure // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 101, no. 7. P. 075703.
107. Charge-density correlations in pressurized liquid lithium calculated using ab initio molecular dynamics / Bryk T., Klevets I., Ruocco G., Scopigno T., and Seitsonen A. P. // *Physical Review B*. 2014. Vol. 90, no. 1. P. 014202.
108. Lamparter P., Steeb S. Self-Diffusion in Liquid Antimony // *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1977. Vol. 32, no. 9. P. 1021–1024.
109. Barocchi F., Guarini E., Bafle U. Exponential series expansion for correlation functions of many-body systems // *Physical Review E*. 2014. Vol. 90, no. 3. P. 032106.
110. Montfrooij W., Bafle U., Guarini E. Modeling of neutron and x-ray scattering by liquids: The risks of using phenomenological models // *Physics of Fluids*. 2021. Vol. 33, no. 8. P. 087114.
111. Bryk T., Mryglod I. Optic-like excitations in binary liquids: transverse dynamics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. jul. Vol. 12, no. 28. P. 6063.
112. Bryk T., Mryglod I. Longitudinal optical-like excitations in binary liquid mixtures // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. jun. Vol. 14, no. 25. P. L445.
113. Pressure-induced emergence of unusually high-frequency transverse excitations in a liquid alkali metal: Evidence of two types of collective excitations contributing to the transverse dynamics at high pressures / Bryk T., Ruocco G., Scopigno T., and Seitsonen A. P. // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143, no. 11. P. 110204.

114. Blairs S. Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids // *International Materials Reviews*. 2007. Vol. 52, no. 6. P. 321–344.
115. Copley J. R. D., Lovesey S. W. The dynamic properties of monatomic liquids // *Reports on Progress in Physics*. 1975. apr. Vol. 38, no. 4. P. 461.
116. MacPhail R. A., Kivelson D. Generalized hydrodynamic theory of viscoelasticity // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 80, no. 5. P. 2102–2114.
117. Scopigno T., Ruocco G., Sette F. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view // *Reviews of Modern Physics*. 2005. Vol. 77, no. 3. P. 881–933.
118. Keyes T., Kivelson D. Light Scattering and the Coupling of Molecular Reorientation and Hydrodynamic Modes // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 54, no. 4. P. 1786–1796.
119. Allen M. P., Kivelson D. Non-equilibrium molecular dynamics simulation and generalized hydrodynamics // *Molecular Physics*. 1981. Vol. 44, no. 4. P. 945–965.
120. Bertolini D., Tani A. Generalized hydrodynamics and the acoustic modes of water // *Physical Review E*. 1995. Vol. 51, no. 2. P. 1091–1100.
121. Bertolini D., Tani A. Stress tensor and viscosity of water: Molecular dynamics and generalized hydrodynamics results // *Physical Review E*. 1995. Vol. 52, no. 2. P. 1699–1710.
122. Balucani U., Brodholt J. P., Vallauri R. Dynamical properties of liquid water // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996. nov. Vol. 8, no. 47. P. 9269.
123. Bopp P. A., Kornyshev A. A., Sutmann G. Frequency and wave-vector dependent dielectric function of water: Collective modes and relaxation

- spectra // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 109, no. 5. P. 1939–1958.
124. Equation of state of the hydrogen plasma by path integral Monte Carlo simulation / Pierleoni C., Ceperley D. M., Bernu B., and Magro W. R. // *Physical Review Letters*. 1994. Vol. 73, no. 16. P. 2145–2149.
 125. Liquid-liquid phase transition in hydrogen by coupled electron-ion Monte Carlo simulations / Pierleoni C., Morales M. A., Rillo G., Holzmann M., and Ceperley D. M. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016. Vol. 113, no. 18. P. 4953–4957.
 126. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Physical Review B*. 1993. Vol. 47, no. 1. P. 558–561.
 127. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, no. 16. P. 11169–11186.
 128. 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.
 129. Wax J.-F., Bryk T. An effective fitting scheme for the dynamic structure of pure liquids. 2013. jul. Vol. 25, no. 32. P. 325104.
 130. Molecular hydrogen internuclear distance in high-pressure fluid and solid phases at room temperature / Ulivi L., Zoppi M., Gioè L., and Pratesi G. // *Physical Review B*. 1998. Aug. Vol. 58. P. 2383–2386.
 131. Microscopic structure factor of liquid hydrogen by neutron-diffraction measurements / Celli M., Bafle U., Cuello G. J., Formisano F., Guarini E., Magli R., Neumann M., and Zoppi M. // *Physical Review B*. 2005. Jan. Vol. 71. P. 014205.
 132. Quantum simulation of low-temperature metallic liquid hydrogen / Chen J., Li X.-Z., Zhang Q., Michaelides A., Wang E., and Zeng X. C. //

- Nature Communications*. 2013. Vol. 4. P. 2064.
133. Velocity autocorrelation in liquid parahydrogen by quantum simulations for direct parameter-free computations of neutron cross sections / Guarini E., Neumann M., Bafle U., Celli M., Colognesi D., Farhi E., and Calzavara Y. // *Physical Review B*. 2015. Sep. Vol. 92. P. 104303.
 134. Density and time scaling effects on the velocity autocorrelation function of quantum and classical dense fluid para-hydrogen / Bellissima S., Neumann M., Bafle U., Colognesi D., Barocchi F., and Guarini E. // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. 02. Vol. 150, no. 7. P. 074502.
 135. Lekkerkerker H. N. W., Laidlaw W. G. Spectral analysis of the light scattered from a chemically relaxing fluid: Binary mixture // *Physical Review A*. 1974. Jan. Vol. 9. P. 346–354.
 136. Cohen C., Sutherland J. W. H., Deutch J. M. Hydrodynamic Correlation Functions for Binary Mixtures // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1971. Vol. 2, no. 4. P. 213–235.
 137. Bhatia A. B., Thornton D. E., March N. H. Dynamical structure factors for a fluid binary mixture in the hydrodynamic limit // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1974. Vol. 4, no. 2-3. P. 97–111.
 138. Dynamical Crossover at the Liquid-Liquid Transformation of a Compressed Molten Alkali Metal / Bryk T., De Panfilis S., Gorelli F., Gregoryanz E., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T. and Seitsonen A. // *Physical Review Letters*. 2013. August. Vol. 111, no. 7.
 139. Free electron to electrone transition in dense liquid potassium / Zong H., Robinson V. N., Hermann A., Flores-Livas J. A., Pickard C. J., Oganov A. R., and Gregoryanz E. // *Nature Physics*. 2021. Vol. 17. P. 955–960.
 140. Equation of state of liquid mercury to 520 K and 7 GPa from acoustic velocity measurements / Ayrinhac S., Gauthier M., Bove L. E., Morand M., Le Marchand G., Bergame F., Philippe J., and

- Decremps F. // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. 06. Vol. 140, no. 24. P. 244201.
141. Bryk T., Bakai O., Seitsonen A. P. Elastic properties of fluid mercury across the metal-nonmetal transition: Ab initio simulation study // *Condensed Matter Physics*. 2025. June. Vol. 28, no. 2. P. 23301.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Bryk T., Plenkov I.-M., Seistonen A.* Quasi-bound atoms in collective dynamics of liquid Sb // *Journal of Physics: Condensed Matter* 2023. Vol. 35 P. 154003. DOI: [10.1088/1361-648X/acb8f6](https://doi.org/10.1088/1361-648X/acb8f6).
2. *Plenkov I.-M., Bryk T.* Ab initio simulation study of collective excitations in a molecular Hydrogen fluid // *Journal of Physical Studies* 2025. Vol. 25, no. 2. P. 2601. DOI: [10.30970/jps.29.2601](https://doi.org/10.30970/jps.29.2601).
3. *Plenkov I.-M., Bryk T.* Collective excitations in Hydrogen across the pressure-induced transition from molecular to atomic fluid // *arXiv preprint:2506.20791* 2025. <https://arxiv.org/abs/2506.20791>.
4. *Іленков І.-М. А., Брик Т. М.* Динамічна структура водневих флюїдів в області переходу від молекулярного до атомарного флюїду // *XXII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини*, 24–25 Листопада, 2022. Тези доповідей. Львів, 2022. Р. 29.
5. *Plenkov I. -M., Bryk T.* Study of fluid H_2 under high pressure: A Generalized collective mode approach // *IX Міжнародна наукова конференція «Фізика невідпорядкованих систем»*, 19–20 Вересня, 2023. Тези доповідей. Львів, 2023. Р. 7.
6. *Іленков І.-М. А., Брик Т. М.* Дослідження динамічних характеристик водневого флюїду в області переходу від молекулярного до атомарного стану // *XXIII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених*

зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 26–27 Жовтня, 2023. Тези доповідей. Львів, 2023. Р. 21.

7. Korcha M., Demchuk T., Penkov I.-M., Bryk T. Ab initio analysis of collective dynamics in ionic and metallic melts // *12th Liquid Matter Conference*, September 23–27, 2024. Book of Abstract. Mainz, 2024. Р. 105.
8. Іленков І.-М. А., Брик Т. М. Особливості динамічних характеристик водневого флюїду з наявною дисоціацією та асоціацією // *XXIV Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини*, 24–25 Жовтня, 2024. Тези доповідей. Львів, 2024. Р. 26.

ДОДАТОК Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати проведених досліджень були представлені на трьох Всеукраїнських та двох міжнародних конференціях, до яких належать: XXII, XXII, XXIV Всеукраїнські школи-семінар молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2022–2024 рр.), IX Міжнародна наукова конференція “Фізика неупорядкованих систем” (Львів, 2023 р.) та 12th Liquid Matter Conference (Mainz, 2024 р.). Окрім того, результати подавались на семінарі Інституту фізики конденсованих систем НАН України (Львів, 2025 р.) та вчених радах Інституту фізики конденсованих систем в межах обов’язкових щорічних та семестрових звітностей аспіранта (Львів 2022–2025 рр.)