Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОПЧА Марія Іванівна

УДК 536, 538.9, 532.5, 004.94

ДИСЕРТАЦІЯ

ОСОБЛИВОСТІ КОЛЕКТИВНИХ ЗБУДЖЕНЬ У БІНАРНИХ РІДИНАХ

104 — фізика та астрономія
10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник Брик Тарас Михайлович, доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2023

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена дослідженню колективних збуджень у бінарних рідинах за допомогою комбінації комп'ютерного моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки та теоретичного аналізу на основі узагальненої гідродинаміки. Об'єктами дослідження є іонний розплав NaCl, оксидний розплав Al_2O_3 та модельна бінарна рідина Коба-Андерсена, яка є стандартною моделлю для вивчення склоформуючих бінарних рідин.

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

На практиці, використання запропонованого підходу на основі восьми-

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

The thesis is devoted to the study of collective excitations in binary liquids using a combination of *ab initio* molecular dynamics (AIMD) computer simulations and theoretical analysis based on generalised hydrodynamics. The objects of study are the ionic melt NaCl, the oxide melt Al_2O_3, and the Kob-Andersen model binary fluid, which is a standard model for studying glass-forming binary fluids. The idea of the theoretical analysis is to estimate eigenmodes of the generalized Langevin equation, which recover the time correlation functions obtained from *ab initio* molecular dynamics simulation. In this theoretical methodology, one needs to construct a generalised hydrodynamic matrix and find its eigenmodes and eigenvectors. However, in *ab initio* molecular dynamics, an essential problem arises in calculating the spatial Fourier components energy density within the framework of the density functional theory. Therefore, in this work, we propose to use an efficient scheme for recovering the time correlation functions within the framework of the thermo-viscoelastic model, when the matrix elements associated with the energy density fluctuations are parameters determined from the best fit of the theoretical functions to six partial time correlation functions obtained from AIMD. In this case, the proposed approach allows to satisfy the exact sum rules within the accuracy of the fourth frequency moment of partial dynamic structural factors. The fitting parameters additionally satisfy the Cauchy-Schwarz inequalities, since they are correlation functions, that is another advantage of this methodology. In practice, the application of the proposed approach based on the eight-variable thermo-viscoelastic model proved to be effective for recovering the time correlation functions, that confirms the validity of the theoretical approach. The quality of recovering the partial current-current and

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

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

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

Список публікацій здобувача

1. *Bryk T., Kopcha M., Ruocco G.* Ab initio study of collective eigenmodes in dynamics of molten salts // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 387, P. 122622. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122622 (Scopus Q1, WoS Q1)

2. *Kopcha M., Bryk T., Wax J.-F., Jakse N.* Collective dynamics in liquid aluminium oxide: Ab initio analysis of collective eigenmodes // *Physical Review B*. 2023. Vol. 108. P. 224204. DOI: 10.1103/PhysRevB.108.224204 (Scopus Q1, WoS Q2)

3. *Bryk T., Kopcha M.* Propagation gap for shear waves in binary liquids: Analytical and simulation study // *arXiv preprint arXiv:2312.10721*. 2023.

4. *Брик Т., Копча М.* Дослідження колективної динаміки в іонному розплаві NaCl методом молекулярної динаміки // XX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 15–16 жовтня, 2020. Тези доповідей. Львів, 2020. С. 41.

5. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і експеримент // Всеукраїнська конференція наукових дослідників Львів, 19-25 вересня, 2021. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 188.

6. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і комп'ютерне моделювання // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 11–12 жовтня, 2021. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 34.

ЗМІСТ

Вступ **11**

1 Огляд літератури **19**

1.1 Колективні динамічні процеси у двокомпонентних розплавах . . . 23

1.1.1 Акустичні моди 27

1.1.2 Зсувні хвилі 29

1.1.3 Оптичні збудження в бінарних рідинах 30

1.2 Комп'ютерне моделювання колективної динаміки 33

1.3 Метод узагальнених колективних мод 36

2 Розвиток методики аналізу колективної динаміки з ab initio моделювання для іонних розплавів **40**

2.1 Узагальнена гідродинамічна матриця для бінарних рідин 42

2.2 Методика аналізу колективних мод з *ab initio* моделювання 44

2.3 Висновки 50

3 Колективні збудження в розплавах NaCl та Al_2O_3 **51**

3.1 Дослідження іонного розплаву NaCl 51

3.1.1 *Ab initio* моделювання статичної структури і одночастинкової динаміки 52

3.1.2 Колективні збудження розплаву NaCl 53

3.2 Дослідження оксидного розплаву Al_2O_3 69

3.2.1 Особливості структури розплаву Al_2O_3 з *ab initio* моделювання 71

3.2.2 Колективні збудження Al_2O_3 72

3.3 Висновки 88

4 Колективні збудження в бінарній рідині Коба-Андерсена 90

4.1 Поперечні і колективні збудження у рідині Коб-Андерсена з різним співвідношенням мас 92

4.2 Чотири-змінна теорія узагальнених колективних мод для поперечної динаміки 100

4.3 Дифузія в бінарній рідині Коба-Андерсена 106

4.4 Висновки 115

Висновки 117

Список використаних джерел 120

А Список публікацій здобувача 133

Б Апробація результатів дисертації 134

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МД — молекулярна динаміка

АІМД — першопринципна молекулярна динаміка

DFT — теорія функціоналу густини

DHO — згасаючий гармонічний осцилятор

GGA — узагальнене градієнтне наближення

УКМ — узагальнені колективні моди

IXS — непружне розсіювання рентгенівських променів

LDA — наближення локальної густини

VACF — автокореляційна функція швидкостей

VASP — Vienna Ab-Initio Simulation Package

ВСТУП

Колективна динаміка рідин є однією з важливих і досі невирішених проблем сучасної статистичної фізики. Її складність здебільшого пов'язана з дуже складною взаємодією різноманітних динамічних процесів на різних просторових і часових масштабах, які неможливо відтворити в рамках найпростіших аналітичних теорій. Лише в гідродинамічній межі, коли найповільніші процеси добре відокремлені в масштабі часу від швидких кінетичних процесів і рідину можна розглядати як континуум без будь-якої молекулярної структури, можна отримати відносно прості вирази для гідродинамічних часових кореляційних функцій [1, 2].

Теоретичний розгляд колективної динаміки в рідинах є складною проблемою через існування різних часових масштабів мікроскопічних процесів. Тільки на макроскопічних просторових і часових масштабах можна отримати правильні аналітичні вирази для часових кореляційних функцій $F_{ij}(k,t)$ з i, j, що відповідають збережувальним величинам для достатньо малих хвильових чисел k і великих часів. Важливо, що в рамках такого підходу можна оцінити природу основних довгочасових процесів, які впливають на форму $F_{ij}(k,t)$ і відповідних спектральних функцій, відомих як динамічні структурні фактори $S_{ij}(k,\omega)$, де ω є частотою. Деякі динамічні структурні фактори можна виміряти в експериментах з непружного розсіювання рентгенівських променів або нейтронів [3]. Для випадку бінарних рідин і розплавів солей, зокрема, чотири гідродинамічні рівняння фактично відображають локальні закони збереження і описують лише динамічні процеси на великих просторових і часових масштабах у порівнянні з середньою міжатомною відстанню та характерним молекулярним часом, тобто коли рідини розглядаються як континуум без будь-яких деталей їхньої атомної структури.

За межами гідродинамічної області, де зазвичай розташовані хвильові чи-

сла, доступні в експериментах з розсіювання та комп'ютерних експериментах молекулярної динаміки (МД), короткочасні процеси з кінцевим часом життя та просторовим масштабом порядку нанометру стають дуже важливими та можуть суттєво впливати на форму динамічних структурних факторів. Тому було докладено багато зусиль для отримання аналітичних виразів для гідродинамічних кореляційних функцій часу (зокрема, для часової кореляційної функції густина-густина $F_{nn}(k,t)$), які узагальнюють відомі гідродинамічні результати та можуть бути використані поза межами гідродинамічної області. Однак, досі немає чіткого розуміння механізмів формування спектрів у бінарних рідинах та особливостей дисперсії колективних мод. Загалом, у літературі є лише декілька аналітичних досліджень, які б давали аналітичні вирази для законів дисперсії колективних збуджень у бінарних рідкних системах. Найбільш правильні теоретичні результати для колективних мод у бінарних рідинах були отримані в рамках в'язкопружного наближення формалізму функції пам'яті [4, 5] та підходу узагальнених колективних мод (УКМ) [6, 7]. В'язкопружне наближення загалом справедливе для досить великих хвильових чисел і в довгохвильовій межі базується на деяких припущеннях щодо відповідних часів кореляції.

Для бінарних рідин домінуючі динамічні процеси, які визначають колективну динаміку за межами гідродинамічної області, все ще дискутуються. Для поздовжньої динаміки загально визнано, що існують принаймні дві гілки пропагаторних збуджень за межею гідродинамічної області, які в короткохвильовій області описують часткову динаміку важких і легких компонентів у бінарній суміші. Однак щодо законів дисперсії цих двох гілок при наближенні до гідродинамічної області немає чіткої моделі для опису переходу в дисперсії від молекулярної області до гідродинамічної. Особливо великі питання виникають щодо сумішей, що складаються з частинок суттєво різної маси. Поки що, остаточно не встановлено, що відбувається з високочастотною гілкою в довгохвильовій області.

Актуальність теми. Сучасний стан дослідження динамічних явищ на перехресті різних галузей фізики, таких як фізика конденсованих систем, фізика м'якої

речовини, статистична фізика, гідродинаміка та рентгенівське та нейтронне розсіяння, можна охарактеризувати як далекий від задовільного. Наявність великої кількості експериментальних даних та результатів моделювання часових кореляційних функцій за допомогою класичної молекулярної динаміки стоїть у диспропорції з слабо розвинутою мікроскопічною теорією динамічних явищ в невпорядкованих системах.

Для аналізу експериментальних та розрахункових динамічних структурних факторів в переважній більшості випадків використовується примітивна підгонка під модель згасаючого гармонічного осцилятора або певні модифікації підгонки під вирази гідродинамічної теорії. Однак такий підхід втрачає інтерпретацію фізичної природи динамічних явищ, особливо на наномасштабах, де атомарна структура вносить суттєві відмінності в динамічну поведінку кореляцій.

Отже, великим викликом на цьому етапі є створення методики, яка, подібно до узагальнених колективних мод, базуватиметься на поєднанні концепцій узагальненої гідродинаміки з комп'ютерним моделюванням (в даному випадку, застосуванням *ab initio* підходу) і дозволить здійснювати високоточні розрахунки дисперсійних характеристик та коефіцієнтів згасання колективних мод бінарних рідин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетної теми НАН України "Процеси впорядкування і властивості багаточастинкових статистичних систем: Теорія і комп'ютерне моделювання" (номер держреєстрації 0119U100663, 2019–2023 рр.), гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0115 "Встановлення природи незвичних колективних властивостей невпорядкованих систем: Теорія та першопринципне моделювання" (номери держреєстрації 0120U104922, 0121U111728, 0123U103903, 2020–2021, 2023 рр.) та за підтримки конкурсного українсько-французького проекту «Нові застосування машинного навчання в прогнозуванні незвичних властивостей матеріалів» (номе-

ри держреєстрації 0121U114013, 0122U002442, 2021–2022 рр.).

Мета і задачі дослідження. *Об'єктом дослідження* є іонні розплави та модельні бінарні рідини.

Предмет дослідження — колективна динаміка бінарних рідин, зокрема поздовжні та поперечні колективні збудження та можливі ефекти взаємодії між ними.

Метою роботи є дослідження особливостей колективної динаміки бінарних рідин та дисперсії колективних збуджень.

Завданнями роботи є:

– створення методики встановлення дисперсії акустичних та оптичних мод з комбінації ab initio комп'ютерного моделювання та узагальненої гідродинаміки (методу УКМ);

– вибір динамічної моделі, яка здатна відтворювати парціальні часові кореляційні функції густина-густина та потік-потік, отримані з ab initio моделювання.

– встановлення залежності щілини для зсувних хвиль в рідинах з різним співвідношенням мас компонент і побудова теоретичної моделі для пояснення такої залежності.

Методи дослідження. У даній роботі використовуються методи ab initio комп'ютерного моделювання, зокрема комбінація теорії функціоналу густини з молекулярною механікою. Також застосовуються аналітичні підходи до дослідження, такі як метод аналізу часових кореляційних функцій, побудованих на колективних динамічних змінних, аналіз статистичних функцій розподілу, метод узагальнених колективних мод та аналіз частотних спектрів.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше виявлено існування третьої гілки негідродинамічних пропагаторних мод, які в довгохвильовій області мають частоти, вищі за акустичні збудження, і близькі до частот поперечних оптичних мод, що може бути ефектом зачеплення повздовжньої та поперечної

динаміки в іонних розплавах.

Досліджено аналітично та за допомогою комп'ютерного моделювання зростання та зникнення пропагаторної щілини з ростом співвідношення мас компонентів на прикладі модельної бінарної рідини Коба-Андерсена.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонована методика встановлення дисперсії акустичних та оптичних мод з комбінації ab initio комп'ютерного моделювання та методу УКМ дозволяє визначити поведінку не-гідродинамічних релаксаційних та пропагаторних процесів. Вивчаючи не лише акустичні збудження, але і інші не-гідродинамічні процеси, можна передбачити області частот та хвильових чисел, в яких ці процеси можна виявити у реальних експериментах. Запропонований комплексний аналіз дозволить визначити природу кожного не-гідродинамічного процесу, забезпечуючи глибоке розуміння різних типів кореляцій, що виникають на мікроскопічному рівні. Такий підхід відкриватиме нові перспективи для вивчення та розуміння динамічних явищ в складних системах.

Особистий внесок здобувача. Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи доктор фізико-математичних наук, професор Т. М. Брик. У спільних публікаціях автору дисертації належить:

- розрахунок спектрів кореляційних функцій густина-густина та потік-потік, визначення кривих дисперсії повздовжніх та поперечних колективних мод [8];
- дослідження динаміки розплаву оксиду Al_2O_3 та іонного розплаву NaCl в рамках восьми-змінної термо-в'язкопружної моделі УКМ [8, 9];
- дослідження поперечної динаміки в бінарній рідині Коба-Андерсена та встановлення залежності дисперсії зсувних хвиль від співвідношення мас компонент [10].

Обговорення та інтерпретацію отриманих результатів у публікаціях співавтори виконували разом.

Апробація результатів дисертації. Ключові результати досліджень були представлені на таких конференціях: XX та XXI Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2020 та 2021 рр.), Всеукраїнська конференція наукових дослідників (Львів, 2021 рік) а також на семінарах у Інституті фізики конденсованих систем НАН України (Львів, 2021–2023 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 наукових праць, з них: 2 статті у міжнародних фахових наукових виданнях, які належать до квартиля Q1, [8, 9], 1 препринт [10] та 3 тез конференцій [11–13].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, розділу з оглядом літератури та чотирьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також загальних висновків, списку використаної літератури, 2 додатків, 39 рисунків та 3 таблиць. Робота викладена на 109 сторінках (повний обсяг разом з літературою та додатками – 135 сторінок), бібліографічний список містить 134 найменувань публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

У вступі визначено актуальність теми дослідження, сформульовані мета і задачі роботи, наведено методи дослідження, визначена наукова новизна і практичне значення одержаних результатів та подано короткий огляд змісту дисертації.

У **першому розділі** проведено стислий огляд робіт з дослідження колективних збуджень в простих та бінарних рідинах. Особлива увага зосереджена на дослідженні колективної динаміки бінарних рідин поза гідродинамічною областю. Обговорюються числові методи визначення дисперсії зі спектральних функцій, отриманих в експериментах з розсіювання рентгенівських променів та в комп'ютерному моделюванні методом ab initio молекулярної динаміки. Описано

колективні процеси у двокомпонентних розплавах та моделі для опису зсувних хвиль та оптичних збуджень. Також наведено невирішені питання у обраному напрямі наукових досліджень.

У **другому розділі** запропоновано ефективну схему аналізу в рамках термо-в'язкопружної моделі для встановлення динамічних власних мод іонного розплаву за даними *ab initio* молекулярної динаміки (АІМД). Динамічні власні моди є розв'язками узагальненого рівняння Ланжевена в матричній формі, отриманими на основі базисного набору з восьми динамічних змінних. Параметри використовуються лише в узагальненій гідродинамічній матриці $\mathbf{T}(k)$ для матричних елементів, що включають кореляції густини тепла і теплового потоку, через величезні обчислювальні зусилля, необхідні для їх безпосереднього обчислення в моделюванні *ab initio*. У запропонованій схемі шість часових кореляційних функцій, отриманих за допомогою АІМД, три парціальні густини-густини і три парціальні потік-потік, відтворюються за допомогою запропонованого теоретичного підходу, який задовольняє правилам точної суми з точністю до четвертого частотного моменту парціальних динамічних структурних факторів.

Результати цього розділу опубліковано у праці [8].

У **третьому розділі** представлено дослідження колективної динаміки в розплаві оксиду Al_2O_3 та іонному розплаві NaCl, яка вивчається шляхом поєднання моделювання молекулярної динаміки ab initio (АІМД) і теоретичного аналізу часових кореляційних функцій. Для аналізу часових кореляційних функцій використано дві моделі динаміки в розплавах солей: шести-змінну в'язкопружну модель і восьми-змінну термо-в'язкопружну. Відповідні набори динамічних змінних використано для побудови узагальнених гідродинамічних матриць 6×6 і 8×8, власні моди яких представляють k-залежні пропагаторні та релаксаційні процеси. Показано, що термо-в'язкопружна модель здатна відтворювати отримані методом АІМД парціальні часові кореляційні функції потік-потік, представлені внесками восьми k-залежних колективних власних мод. Дисперсію і загасання трьох гілок власних пропагаторних мод, порівняно з числовими оцінками з пікових положень відповідних спектральних функцій потоку для того, щоб пояснити ефекти акусти-

чних (LA), поздовжніх і поперечних (LO і TO) оптичних збуджень у колективній динаміці розплаву оксиду алюмінію та NaCl. Обговорено роль іншої гілки власних пропагаторних мод, у відтворенні частот і загасання довгохвильових LO мод, оцінених за спектральними функціями потоку, отриманими методом AIMД.

Результати цього розділу опубліковано у працях [8, 9].

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження поперечних колективних збуджень в модельній бінарній рідині Коба-Андерсена для різних співвідношень мас компонент R за фіксованої числової густини. З комп'ютерного моделювання встановлено, що збільшення співвідношення мас призводить до зростання ширини щілини для зсувних хвиль. Запропоновано чотирьох-змінну динамічну модель поперечної динаміки в бінарних рідинах та розв'язано її аналітично з урахуванням перехресних кореляцій між флуктуаціями повної маси і масово-концентраційних струмів. Наведено та проаналізовано рівняння для щілини поширення зсувних хвиль у бінарних рідинах.

Результати цього розділу опубліковано у праці [10].

Дисертаційна робота завершується **Висновками**, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У цьому розділі представлено огляд робіт, присвячених дослідженню колективної динаміки в двокомпонентних розплавах. Особливу увагу присвячено дослідженню колективної динаміки бінарних рідин за межами гідродинамічної області. Описано існуючі моделі для опису колективних збуджень, визначено межі їхнього застосування, а також відзначені невирішені питання у цьому напрямі наукових досліджень.

Перші феноменологічні підходи до вивчення релаксаційної динаміки в рідинах можна віднести до середини 19-го століття [14]. У 1930-х роках Ландау і Плачек [15] продемонстрували перші успіхи макроскопічного трактування динаміки рідини як суцільного середовища. Однак лише в середині 20-го століття стало зрозуміло, що глибшого розуміння фізичних властивостей рідин можна досягти лише через мікроскопічний опис атомної динаміки. Це було досягнуто за допомогою статистичної механіки, яка надала необхідний інструментарій (часові кореляційні функції, основні рівняння, кінетичні підходи тощо). Математичні труднощі, пов'язані з дослідженням реальних рідин, привернули загальну увагу до важливості чисельних підходів. Перші моделювання методом молекулярної динаміки (МД) [16, 17] відкрили абсолютно нові перспективи для дослідження колективної динаміки в рідинах на нанорозмірних масштабах. Добре відомий результат Ван Хове [18] про зв'язок між розсіяною інтенсивністю та часовими кореляціями густина-густина став мостом між експериментами з розсіяння та теорією динаміки рідини, що ґрунтується на лінеаризованій гідродинаміці, а подальше МД

моделювання стало основним інструментом чисельних досліджень колективних процесів у невпорядкованих системах на мікроскопічних масштабах. Можливість обчислення різних часових кореляційних функцій з МД моделювання викликала надзвичайно велику кількість теоретичних досліджень, присвячених узагальненню гідродинамічної теорії на молекулярний діапазон. Молекулярна гідродинаміка [1], що базується на проекційному формалізмі Морі-Цванціга [19, 20], досі залишається основою теорії колективних процесів у рідинах.

З експериментального боку перші спектральні вимірювання колективних збуджень внаслідок розсіяння світла датуються двадцятими роками минулого століття. У 1950-х роках основні експериментальні зусилля були пов'язані з розвитком установок для непружного розсіяння нейтронів, що є важливим інструментом для вивчення мікроскопічної динаміки в конденсованих речовинах і, зокрема, в рідкому стані. Подальший експериментальний прорив відбувся коли до розсіяння нейтронів додали використання рентгенівського випромінювання для вивчення колективної динаміки в аналогічному діапазоні частот і довжин хвиль [21, 22]. Теоретична можливість проведення непружного розсіяння рентгенівських променів стала реальністю завдяки появі джерел третього покоління, які розкривають раніше недоступні завдання у фізиці невпорядкованих систем. Останнім доповненням до кінематичного пазлу енергетичного імпульсу стало використання методів непружного розсіювання ультрафіолетового світла для дослідження колективної динаміки в рідинах.

Незважаючи на те, що дослідження кінематичної площини розвивається такими швидкими темпами, все ще існує розрив між потребами експериментаторів в аналізі експериментальних даних та узагальненими теоретичними моделями, придатними для виявлення негідродинамічних процесів у рідинах. Крім того, стандартні комп'ютерні моделювання досить часто проводяться в рамках спрощених моделей ефективних взаємодій, що не дозволяє проводити прямий аналіз експериментальних даних. Розвиток *ab initio* молекулярної динаміки [23] відкрив нові можливості для точного аналізу експериментальних даних, а також оцінки впливу флуктуацій електронної густини на атомну динаміку в металевих, іонних

рідинах і системах з ковалентними зв'язками. З іншого боку, швидкий розвиток комп'ютерів за останні десятиліття зробив можливим виконувати комп'ютерне моделювання для систем з великою кількістю частинок, дозволяючи детально вивчати різні часові кореляційні функції в широкому діапазоні просторових і часових масштабів — від гідродинамічної межі до молекулярного режиму, де мікроскопічні процеси значною мірою впливають на форму часових кореляційних функцій.

Однак досі немає загальної згоди щодо закону дисперсії та загасання негідродинамічних процесів, а також їхнього впливу на поширення звукових збуджень на різних масштабах часу та довжини, хоча багато теоретичних та експериментальних груп переключили свої дослідження на пошук прояву негідродинамічних процесів у рідинах, тобто колективних процесів, які не можуть бути передбачені за допомогою звичайної гідродинаміки. Прикладами таких негідродинамічних пропагаторних збуджень є зсувні хвилі, добре відомий "швидкий звук" [24] у бінарних рідинах з різними масами, або зарядові хвилі в іонних розплавах [25], а найбільш очевидним негідродинамічним релаксаційним процесом є структурна релаксація. Знання спектрів колективного збудження в конденсованій речовині відкриває шлях до правильної інтерпретації та розуміння більшості явищ і пов'язаних з ними властивостей, зокрема пружних, термодинамічних і транспортних [26–28].

Комп'ютерне моделювання часових кореляцій у рідинах є потужним інструментом для дослідження одночастинкової та колективної динаміки. Часові кореляційні функції густина-густина, отримані безпосередньо з моделювання методом молекулярної динаміки, можна порівняти за допомогою часового перетворення Фур'є з експериментальними інтенсивностями $I(k,\omega) \sim S(k,\omega)$ (k, ω — хвильове число і частота, відповідно) виміряними в експериментах з непружного розсіяння нейтронів або рентгенівських променів [3] і відомими як динамічні структурні фактори. Для того, щоб зрозуміти, які мікроскопічні процеси відповідають за форму $S(k,\omega)$ в різних областях площини (k,ω), що відповідають різним просторово-часовим масштабам, необхідно виконати теоретичний аналіз отриманих з МД ча-

сових кореляційних функцій $F_{ij}(k,t)$ або їх часових Фур'є-перетворень за відповідними теоретичними моделями. Найпростішою теоретичною моделлю для аналізу є гідродинамічна, яка, однак, застосовна лише для достатньо малих хвильових чисел і частот, тобто на таких просторових і часових масштабах, коли атомна структура нерозрізнена і рідина розглядається як суцільне середовище. Зазвичай хвильові числа k, доступні в експериментах з розсіяння нейтронів і рентгенівських променів, знаходяться за межами гідродинамічної області, тобто в області, де відбуваються короткочасні процеси на молекулярному рівні. Без належного теоретичного аналізу на основі узагальнених моделей можна зробити потенційно невірні висновки про закон дисперсії колективних збуджень та їхній внесок у форму парціальних динамічних структурних факторів $S_{ij}(k,\omega)$ багатокомпонентних рідин.

Широко використовувана оцінка закону дисперсії акустичних збуджень з аналізу положень піків Фур'є-перетворених часових кореляційних функцій густина-густина, отриманих з моделювання рідин методом молекулярної динаміки, сама по собі не є унікальною методикою. Інтуїтивне визначення частоти колективного збудження через положення бічних піків $S_{ij}(k,\omega)$, або $C^L_{ij}(k,\omega)$, підкріплюється аналітичними виразами лише в межі $k \to 0$. Для хвильових чисел за межами гідродинамічної області положення піків динамічних структурних факторів $S_{ij}(k,\omega)$ і поздовжньої спектральної функції потоку

$$C^L_{ij}(k,\omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S_{ij}(k,\omega) \tag{1.1}$$

відрізняються, хоча очевидно, що обидві спектральні функції відображають прояв одних і тих самих колективних збуджень. Чітко виражений бічний пік з положенням $\omega = \omega_s(k)$ динамічного структурного фактора зсунутий вгору приблизно на $\Gamma^2_s(k)/\omega_s$, якщо його оцінювати за спектральною функцією $C^L_{ij}(k,\omega)$. Тут $\Gamma^2_s(k)$ — половина ширини на половині висоти піку Бріллюена і відповідає коефіцієнту загасання акустичних збуджень. Таким чином, чисельна оцінка законів дисперсії за положенням піків $C^L_{ij}(k,\omega)$ не відповідає реальному закону дисперсії колективних збуджень. Лише коректний теоретичний аналіз часових кореляційних функ-

цій, отриманих за допомогою МД, або відповідних спектральних функцій може привести до істинної дисперсії колективних збуджень. З рівняння 1.1 видно, що теоретична схема, яка базується на визначенні колективних збуджень як полюсів спектральних функцій, що є загальноприйнятим визначенням у статистичній фізиці, призведе до ідентичних законів дисперсії для $S_{ij}(k,\omega)$ і $C^L_{ij}(k,\omega)$. Для випадку бінарних рідин це визначення колективних збуджень було успішно застосоване в рамках в'язкопружного наближення формалізму функцій пам'яті [4, 5].

1.1. Колективні динамічні процеси у двокомпонентних розплавах

Інтерес до походження колективних збуджень і законів їхнього розсіювання в іонних розплавах відродили експерименти з непружного розсіяння рентгенівських променів (IXS) на розплавах NaCl [29], NaI [30] і CsCl [31]. Особливо цікавим було перше повідомлення про спостереження оптичних збуджень у розплавах солей в експериментах IXS [30]. Початкові спроби правильного теоретичного опису колективної динаміки в розплаві NaCl робили ще в роботі М. Токарчука і Д. Зубарєва [32]. Була також зроблена спроба отримати теоретичні дисперсійні криві колективних збуджень для NaCl і NaI в рамках безпараметричного методу УКМ [33] та було відзначено, що жорстко-іонна модель для розплавлених солей переоцінює частоту мод оптичного типу.

Ефективні потенціали двох тіл Тосі-Фумі з жорсткими іонами, використані в роботі [33], є найпростішою моделлю, що застосовується для моделювання розплавів солей [25]. Припускається, що іони мають жорстку форму без будь-якої поляризації. Однак у реальних розплавах солей зовнішні електронні оболонки повинні впливати на ефективні взаємодії, оскільки вони не є нерухомими, а можуть поляризуватися. На описовому рівні було запропоновано кілька моделей оболонок, які враховують деформованість електронних оболонок. Оболонка, яка представляє зовнішню електронну хмару, була пов'язана з ядром гармонічним потенціалом, і передбачалося, що між оболонками діють короткодіючі відштовхувальні

взаємодії [34].

Такий підхід, заснований на ефективних парних взаємодіях між іонами з безмасовою оболонкою, який відображає поляризаційні ефекти локалізованих електронних хмар, був використаний для дослідження колективних збуджень в розплаві NaI в [34] і [35]. Моделювання методом класичної молекулярної динаміки проводили для розплаву NaI з використанням потенціалу жорстких іонів, до якого додавали індуковану дипольну поляризацію аніонів. Поляризація додавалася так, що точкові диполі індукувалися на аніонах як локальним електричним полем, так і короткодіючими загасаючими взаємодіями, які протидіють електрично індукованим дипольним моментам [36].

Однак пріоритетом у динаміці оболонок є обмеження на створення поляризації, узгодженої з високочастотною діелектричною проникністю ε_∞ відповідного кристала. Після появи методу Кар-Паррінелло [37], в якому динаміка іонної системи поєднується з псевдодинамікою електронних хвильових функцій, що розглядаються в рамках функціоналу густини, стало можливим вивчення поляризаційних ефектів у розплавах солей на рівні *ab initio*, які зумовлені деформацією зовнішніх електронних оболонок. Варто підкреслити, що *ab initio* моделювання має низку переваг над моделями ефективних оболонок: в *ab initio* моделюванні немає обмежень на фіксовані ефективні заряди та поляризованості іонів, і воно дозволяє коректно описувати асоціативні ефекти в іонних розплавах з низькою густиною. Однак не було спроб оцінити дисперсію колективного збудження в розплаві NaI навіть за положенням піків відповідних спектральних функцій потоку, отриманих у першопринципних моделях. Точні *ab initio* розрахунки дисперсійних кривих і загасання колективних збуджень в літературі відсутні, в той час як для випадку кристалів точна оцінка дисперсійних кривих на основі *ab initio* моделювання активно розвивається [38]. Для випадку рідин, особливо рідких металів та іонних систем, існує потреба в розвитку теоретичних методів, які в поєднанні з *ab initio* молекулярною динамікою дозволять коректно оцінювати дисперсію і загасання колективних збуджень. Тому дослідження *ab initio*, що ґрунтуються на послідовному теоретичному підході і зосереджені на колективних збудженнях у розплаві

солей, становлять великий інтерес для розуміння загальних закономірностей формування спектрів у розплаві солей.

Ab initio моделювання методом Кар-Паррінелло розплавів солей є вкрай недостатнім для вивчення колективної динаміки, тому дотепер представлені переважно *ab initio* розрахунки структурних властивостей і найпростіших транспортних коефіцієнтів іонних розплавів [39–42]. Проблема дослідження колективної динаміки за допомогою AIMД зумовлена двома факторами: обмеженнями на розмір модельованих систем (порядку 100 частинок) і низькою роздільною здатністю спектральних функцій, які використовуються для оцінки законів дисперсії колективних збуджень. Варто зазначити, що обмеження на розмір не було проблемою в безорбітальних дослідженнях AIMД, виконаних раніше для рідких металевих сплавів Li-Na [43], Li-Mg і Li-Ba [44]. У цих дослідженнях моделювали системи, що містили до 2000 частинок, тобто стільки ж, скільки й у класичних моделях МД. Однак такий безорбітальний підхід *ab initio* застосовний поки що до систем, де електрон-іонна взаємодія може бути представлена простим локальним псевдопотенціалом. У випадку розплавів солей або рідин з сильними ковалентними зв'язками кращою є динаміка *ab initio* з орбіталями Кона-Шема. Для вирішення цієї проблеми Т. Брик і І. Мриглод [45] для дослідження спектрів колективного збудження в розплаві NaCl використали комбінацію молекулярної динаміки Кар-Паррінелло та УКМ підходу. Це дало змогу уникнути стандартної чисельної оцінки законів дисперсії за положенням піків відповідних спектральних функцій. Аналіз дисперсійних законів, заснований на концепції "затравочних" колективних мод, дозволяє чітко ідентифікувати зміни дисперсії, зумовлені поляризаційними ефектами. Розплав NaCl досліджувався за допомогою молекулярної динаміки Кар-Паррінелло з набором 100 частинок у кубічній комірці за періодичних граничних умов в NVT-ансамблі за температури $T = 1262$ K і масової густини $q = 1494.7$ кг/м^3 [45]. Оскільки електронна густина в розплавах солей далека від однорідної, автори використовували узагальнене градієнтне наближення для обмінно-кореляційної частини енергетичного функціоналу у формулюванні Пердью-Бурка-Ернцергофа [46]. Дисперсійні криві для пропагаторних ко-

лективних мод розраховано для випадків поздовжньої та поперечної динаміки з використанням методу УКМ у рамках в'язкопружних шести- та чотиризмінних моделей, відповідно. Розрахунки показали, що завдяки врахуванню ефектів поляризації електронної густини, змодельованим у динаміці Кар-Паррінелло, ширина забороненої зони між довгохвильовими повздовжніми і поперечними оптичними збудженнями, LO і TO, в NaCl зменшилася, в основному, за рахунок зменшення LO гілки майже в $\sqrt{\varepsilon_\infty}$, де $\varepsilon_\infty = 2.224$ — розрахункова оцінена діелектрична проникність, зумовлена деформацією електронної оболонки, отримана в роботі [45].

Пізніше Т. Брик і І. Мриглод опублікували роботу [47], у якій досліджувалась повздовжня та поперечна динаміка розплаву солі NaI на основі методу колективних мод, з метою оцінити внески акустичних та оптичних збуджень у різні спектральні функції в розплаві NaI за 953 K, щоб пролити світло на питання, чи можна спостерігати довгохвильові оптичні збудження в експериментах IXS [30]. Для того, щоб коректно врахувати всі поляризаційні ефекти в розплаві солі та передбачити правильне частотне вікно частот, що відповідають збудженням оптичного типу, автори застосували моделювання з використанням методу *ab initio* молекулярної динаміки. Проведене *ab initio* моделювання в поєднанні з безпараметричним підходом УКМ вказує на частотне вікно 25–35 пс$^{-1}$ для високочастотної гілки колективних збуджень у розплаві NaI в діапазоні температур до 1080 K. Довгохвильові поздовжньо-оптичні моди мають частоту 29 пс$^{-1}$, тоді як поперечні оптичні моди при $k \to 0$ відокремлені від поздовжніх мод щілиною у 8.5 пс$^{-1}$ [47]. Аналіз внесків мод показує відсутність внеску оптичних збуджень у загальний динамічний структурний фактор у довгохвильовій області, що повністю узгоджується з теорією негідродинамічних оптичних мод у рідинах [48, 49]. Розрахований IXS-зважений динамічний структурний фактор розплаву NaI за 953 K не має бічного піку, зумовленого оптичними модами, в області $k < 0.8$ Å^{-1}, що не підтверджує повідомлення про можливість спостереження оптичних мод у розплаві NaI [30].

1.1.1. Акустичні моди

У роботі [50] Т. Брик зі співавторами врахували зв'язок флуктуацій густини з тепловими процесами і з'ясували, як цей ефект впливає на відхилення дисперсійної кривої від лінійного гідродинамічного закону дисперсії. Автори отримали аналітичні вирази для власних мод у чистій рідині в рамках п'ятизмінної термов'язкопружної моделі в довгохвильовій області. Динамічна модель $\mathbf{A}^{(5)}(k,t)$

$$\mathbf{A}^{(5)}(k,t) = \{n(k,t), J^L(k,t), h(k,t), \dot{J}^L(k,t), \dot{h}(k,t)\} \tag{1.2}$$

містить додатково до в'язкопружної моделі густину теплоти $h(k,t)$ і відповідну розширену змінну $\dot{h}(k,t)$. П'ять власних мод з точністю $O(k^2)$ для термов'язкопружної моделі наведено в [51] і містять три гідродинамічні моди

$$\begin{aligned} d_1(k) &= D_T k^2, \\ z_\pm(k) &= \Gamma k^2 \pm i[c_s k + O(k^3)], \end{aligned} \tag{1.3}$$

так, як вони виглядають у гідродинамічному підході, і дві кінетичні релаксаційні моди

$$d_2(k) = d_2^0 - D_L k^2 + (\gamma - 1)\Delta k^2, \tag{1.4}$$

та

$$d_3(k) = d_3^0 - \gamma D_T k^2 + (\gamma - 1)\Delta k^2, \tag{1.5}$$

де використані такі скорочення:

$$d_2^0 = \frac{c_\infty^2 - c_s^2}{D_L}, \tag{1.6}$$

і

$$d_3^0 = \frac{c_V}{m\lambda}\left[G^h - \frac{(\gamma-1)}{\kappa_T}\right], \tag{1.7}$$

та

$$\Delta = \frac{d_2^0 d_3^0}{d_3^0 - d_2^0}\frac{D_T}{D_L c_s^2}(D_T - D_L)^2. \tag{1.8}$$

Величини D_T, Γ, G^h і κ_T відповідають коефіцієнтам теплопровідності, коефіцієнту звукопоглинання, модулю теплової жорсткості та ізотермічної стисливості, відповідно. Останні члени в правих частинах рівнянь (1.4) і (1.5) з'являються тільки через зв'язок між флуктуаціями тепла і густини. Коли цим зв'язком знехтувати, тобто $\gamma = 1$, для кінетичних мод $d_2(k)$ і $d_3(k)$ отримуємо ті самі вирази, що й при окремому розгляді дво- і тризмінної тепло-в'язкопружної і тризмінної в'язкопружної динамічних моделей.

У формулі (1.6) $c_s(k)$ — адіабатична швидкість звуку, яка є характеристикою поширення звуку у гідродинамічному режимі

$$c_s = \left[\frac{\gamma k_B T}{mS(k=0)}\right]^{1/2}. \tag{1.9}$$

Інша величина, високочастотна швидкість звуку, $c_\infty(k)$, є важливою величиною для характеристики акустичних збуджень. Вона відображає швидкість довгохвильових колективних збуджень, які ґрунтуються на пружних механізмах поширення звуку (на відміну від гідродинамічної теорії)

$$c_\infty(k) = \frac{1}{k}\left[\frac{\langle \dot{J}^L(-k)\dot{J}^L(k)\rangle}{\langle J^L(-k)J^L(k)\rangle}\right]^{1/2}. \tag{1.10}$$

Комплексні власні значення термов'язкопружної динамічної моделі з точністю до $O(k^3)$ мають вигляд

$$z_s(k) \;=\; \Gamma k^2 \pm i(c_s k + \beta k^3), \tag{1.11}$$

де коефіцієнт біля k^3 має вигляд:

$$\beta = -\frac{\Gamma^2}{2c_s} - (\gamma-1)D_T\frac{D_L - D_T}{2c_s} + \frac{c_s D_L}{2d_2^0} + (\gamma-1)\frac{c_s(\gamma-1)D_T}{2d_3^0}. \tag{1.12}$$

Можна помітити, що порівняно з результатами тризмінної в'язкопружної динамічної моделі, модель містить два додаткові внески: від'ємний та додатні. Перший і третій доданки в рівнянні (1.12) мають аналогію у в'язкопружній моделі і відповідають внескам від загасання і зв'язку з процесом структурної релаксації, відповідно. Цей вираз (1.12) для поправки до гідродинамічного закону дисперсії,

отриманий для випадку нехтування тепловими флуктуаціями, свідчить про те, що структурна релаксація може бути причиною як додатної, так і від'ємної дисперсії залежно від співвідношення між високочастотною та адіабатичною швидкостями звуку. Подібний механізм появи позитивної дисперсії акустичної вітки існує і для бінарних рідин.

У роботі [52] Т. Брик і І. Мриглод досліджували залежність частоти і коефіцієнтів загасання високочастотних збуджень від співвідношення мас компонентів методом УКМ на прикладі рідких сумішей Леннарда-Джонса. Був отриманий аналітичний вираз для поправки до гідродинамічного закону дисперсії для випадку нехтування тепловими флуктуаціями, який свідчить про те, що структурна релаксація може бути відповідальною як за додатну, так і від'ємну дисперсію, залежно від співвідношення високочастотної та адіабатичної швидкостей звуку.

1.1.2. Зсувні хвилі

Найпростіша розширена динамічна модель для опису поперечної динаміки в простих рідинах складається з двох динамічних змінних [53]:

$$\mathbf{A}^{(2T)} = \{J_T(k,t), \dot{J}_T(k,t)\}, \tag{1.13}$$

де розширена змінна є першою похідною за часом від поперечної компоненти масового потоку [54]. Ця динамічна модель дає різні набори власних значень для хвильових чисел, менших і більших за

$$k_{sw} = \left[\frac{\rho G(k)}{4\eta^2(k)}\right]^{\frac{1}{2}}|_{k\to 0} = \left[\frac{\rho G}{4\eta^2}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{1.14}$$

тут $G(k)$ і $\eta(k)$ — залежні від хвильового числа модуль зсуву і зсувна в'язкість, відповідно. Для $k < k_{sw}$ отримуємо два чисто дійсні власні значення, які відповідають двом релаксаційним процесам:

$$z^+(k) = \frac{G}{\eta} - \frac{\eta}{\rho}k^2, \qquad z^-(k) = \frac{\eta}{\rho}k^2. \tag{1.15}$$

Найнижче реальне власне значення є просто гідродинамічною релаксаційною модою, пов'язаною зі зсувною в'язкістю системи. Інше власне значення відповідає

поперечній негідродинамічній релаксаційній моді і прямує в довгохвильовій області до ненульової константи, яка визначається модулем зсуву і зсувною в'язкістю. Це власне значення зменшується зі збільшенням хвильового числа. Для $k > k_{sw}$ замість двох релаксаційних власних мод з'являється комплексно-спряжена пара власних значень, які відповідають зсувним хвилям, що можуть поширюватися на мікроскопічних масштабах. Отже, k_{sw} називається шириною щілини для поширення зсувних хвиль. Поперечні хвилі не можуть поширюватися в рідинах, якщо $k < k_{sw}$.

Загасання і дисперсію зсувних хвиль можна оцінити з рівняння

$$z_{sw}^{\pm}(k) = \sigma_{sw}(k) \pm i\omega_{sw}(k) = \frac{\delta k}{2} \pm i \left[\frac{k^2 G(k)}{\rho} - \frac{\delta^2(k)}{4} \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{1.16}$$

де

$$\delta(k) = \langle \omega^2 \rangle_{JJ}^{T}(k) \tau_{JJ}(k), \tag{1.17}$$

а $\tau_{JJ}(k)$ — час поперечної кореляції, який визначається як

$$\tau_{JJ}(k) = \frac{1}{m k_B T} \int_0^\infty C^T(k,t) dt, \tag{1.18}$$

$\langle \omega^2 \rangle_{JJ}^{T}(k)$ — нормований другий частотний момент поперечної спектральної функції потоку

$$\langle \omega^2 \rangle_{JJ}^{T}(k) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 C^T(k,\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} C^T(k,\omega) d\omega} \equiv \frac{\langle \dot{J}^T(k) \dot{J}^T(-k) \rangle}{\langle J^T(k) J^T(-k) \rangle}, \tag{1.19}$$

що в довгохвильовій межі є функцією k^2:

$$\langle \omega^2 \rangle_{JJ}^{T}(k) = \frac{G(k)}{\rho} k^2. \tag{1.20}$$

1.1.3. Оптичні збудження в бінарних рідинах

Оптичні фонони в бінарних кристалах є чітко означеними збудженнями, які відповідають руху найближчих сусідів різного типу з протилежними фазами. Оскільки оптичні фонони є високочастотними збудженнями в кристалах, вважалося, що у випадку рідин оптичні збудження не можуть існувати. Однак у

роботі [48] було показано, що розраховані в рамках моделювання молекулярної динаміки автокореляційні функції поперечного концентраційного потоку містять загасаючі високочастотні осциляції, що свідчить про існування поперечних оптичних мод.

Найпростіша теорія оптичних збуджень була побудована спочатку для поперечного випадку в рамках двозмінної динамічної моделі [48]:

$$\mathbf{A}^{2xT} = \{J_x^T(k,t), \dot{J}_x^T(k,t)\}, \tag{1.21}$$

де $J_x^T(k,t)$ — це просторова Фур'є-компонента густини мас-концентраційного потоку

$$\mathbf{J}_x(\mathbf{r},t) = \frac{m_1 x_2}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N_1} \mathbf{v}_{1,i}(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{1,i}(t)) - \frac{m_2 x_1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N_2} \mathbf{v}_{2,i}(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{2,i}(t)), \tag{1.22}$$

що описує рух різних компонент з протилежними фазами. Варто зауважити, що $J_x^T(k,t)$ не відповідає флуктуаціям збережуваних величин. Друга динамічна змінна в (1.21) є першою похідною за часом від $J_x^T(k,t)$.

Для динамічної моделі $A^{(2xT)}$ отримано дві власні моди:

$$z_{xT}^{\pm} = \frac{\langle\omega^2\rangle_{xx}^T \tau_{xx}^T}{2} \pm \frac{\sqrt{(\langle\omega^2\rangle_{xx}^T \tau_{xx}^T)^2 - 4\langle\omega^2\rangle_{xx}^T}}{2}, \tag{1.23}$$

де

$$\langle\omega^2\rangle_{xx}^T(k) = \frac{\langle \dot{J}_x^T(k)\dot{J}_x^T(-k)\rangle}{\overline{m}x_1x_2k_BT}, \tag{1.24}$$

це нормований момент другої частоти спектральної функції поперечного масового потоку, а

$$\tau_{xx}^T(k) = \frac{1}{\overline{m}x_1x_2k_BT} \int_0^\infty C_{xx}^T(k,t)dt \tag{1.25}$$

це час кореляції пов'язаний з відповідною часовою кореляційною функцією. Варто зауважити, що для $k = 0$ існує рівність

$$D_{12} = \frac{1}{\overline{m}S_{xx}(0)} \int_0^\infty C_{xx}^T(k,t)dt, \tag{1.26}$$

де D_{12} — це взаємна дифузія, а $S_{xx}(0)$ — це мас-концентраційний статичний структурний фактор при $k = 0$ [55].

Умова існування поперечних оптичних мод у рідких сплавах випливає з рівняння (1.23), оскільки для пари комплексно-спряжених розв'язків потрібно, щоб вираз під квадратним коренем був від'ємним. Звідси випливає, що умовою існування поперечних оптичних мод є [48]:

$$\delta_x = \frac{\langle\omega^2\rangle^T_{xx}(0)\overline{m}^2 D^2_{12} S^2_{xx}(0)}{4(x_1 x_2 k_B T)^2} < 1, \tag{1.27}$$

що має місце для бінарних рідких сплавів з низькою взаємною дифузією і без тенденції до розшарування в сплаві. Аналогічно, загасання поперечних оптичних збуджень у довгохвильовій області відбувається наступним чином:

$$\sigma^T_x(k \to 0) = \frac{\langle\omega^2\rangle^T_{xx}(0) D_{12} S_{xx}(0)}{2x_1 x_2 k_B T}, \tag{1.28}$$

а показники дисперсії

$$\omega^T_x(k \to 0) = \sqrt{\langle\omega^2\rangle^T_{xx}(0) - \sigma^2(0)}. \tag{1.29}$$

Аналіз загасання поперечних оптичних мод дозволяє зробити висновок: чим більш високочастотне збудження, тим більше його загасання; висока взаємна дифузія і тенденція до деміксування, коли частинки прагнуть бути оточеними подібними частинками, не сприяють існуванню оптичних мод.

Теорія поздовжніх оптичних збуджень була викладена в роботі [56]. Для випадку повздовжньої динаміки треба розглядати динамічну модель з трьома змінними:

$$\mathbf{A}^{3x} = \{n_x(k,t), J^L_x(k,t), \dot{J}^L_x(k,t)\}, \tag{1.30}$$

де

$$n_x(k,t) = \frac{1}{\overline{m}}\{m_1 x_2 n_1(k,t) - m_2 x_1 n_2(k,t)\} \tag{1.31}$$

це гідродинамічна змінна мас-концентраційної густини [55]. Тут

$$n_\alpha(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N_\alpha} e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}_{\alpha,i}(t)}, \qquad \alpha = 1,2, \tag{1.32}$$

це парціальні густини. Мас-концентраційна густина пов'язана з поздовжньою компонентою мас-концентраційного потоку через рівняння неперервності, як і має бути:

$$\frac{\partial n_x}{\partial t} = \frac{ik}{\overline{m}} J_x^L(k,t). \tag{1.33}$$

Третя динамічна змінна в наборі $\mathbf{A}^{3x}$ є першою похідною за часом поздовжнього масового потоку. У довгохвильовій області отримуємо три власні значення. Одне з них є суто реальним і відповідає гідродинамічному релаксаційному процесу, пов'язаному зі взаємною дифузією

$$d_c(k) = D_{12}k^2, \tag{1.34}$$

тоді як два інші власні значення

$$z_x^{\pm}(k \to 0) = \sigma(k) \pm \sqrt{\sigma^2(k) - \langle\omega^2\rangle_{xx}(k)}, \tag{1.35}$$

$$\sigma(k) = \frac{\langle\omega^2\rangle_{xx}(k)}{2\tau_{xx}(k)\langle\omega^2\rangle_{xx}(k)}, \tag{1.36}$$

що в довгохвильовій межі дає майже таку саму умову існування поздовжніх оптичних мод, як і в поперечному випадку:

$$\delta_x = \frac{\langle\omega^2\rangle_{xx}(0) D_{12}^{12} S_{xx}^2(0) \overline{m}^2}{4(x_1 x_2 k_B T)^2} < 1. \tag{1.37}$$

Цікаво, що дві різні динамічні моделі: тризмінна модель для повздовжнього випадку і двовимірна модель для поперечної динаміки — дають узгоджені вирази для загасання оптичних мод у довгохвильовій границі. Єдина відмінність полягає в моментах других частот відповідних спектральних функцій, які для випадку неіонних розплавів, тобто систем лише з короткодіючими взаємодіями, мають бути однаковими в довгохвильовій межі з міркувань симетрії.

1.2. Комп'ютерне моделювання колективної динаміки

Комп'ютерне моделювання у фізиці конденсованих систем спрямоване на встановлення структури та динаміки на основі міжатомних взаємодій [57–60]. Теоретичною основою такого підходу є статистична термодинаміка. Концептуально

найпростішим підходом є класичний метод молекулярної динаміки (МД) [16, 17, 61–63] у якому розв'язують чисельно рівняння руху Ньютона для взаємодіючої системи багатьох частинок (взаємодіючих атомів або молекул, наприклад, з парними потенціалами). Отже, в основі методу лежить класична механіка, і створюється визначена траєкторія у фазовому просторі системи. Далі потрібно взяти середні за часом спостережувані величини вздовж цієї траєкторії і скористатися гіпотезою ергодичності статистичної механіки, яка стверджує, що такі середні за часом величини еквівалентні середнім за ансамблем відповідного мікроканонічного (NVE) ансамблю. Звичайно, рівняння руху Ньютона зберігають повну енергію E, а отже, спряжені інтенсивні термодинамічні змінні, такі як температура T і тиск P, можуть бути визначені лише опосередковано і демонструють флуктуації (оскільки число частинок N скінченне, а іноді навіть досить мале, такими флуктуаціями не можна нехтувати і вони потребують ретельного розгляду). Іноді корисно безпосередньо реалізувати інші ансамблі статистичної механіки, такі як ансамбль постійного об'єму V — постійної температури T (NVT) або ансамбль NPT, що є можливим, якщо ввести зв'язок з відповідними "термостатами" або "баростатами".

Загальний алгоритм методу молекулярної динаміки такий [59]:

- ініціалізують початкові параметри моделювання (наприклад, початкову температуру, кількість частинок, густину, часовий крок);
- ініціалізують систему (тобто, обирають початкові положення і швидкості);
- обчислюють сили, що діють на усі частинки;
- проводять інтегрування рівнянь руху Ньютона. Цей крок і попередній є основою моделювання. Вони повторяються доти, поки не отримують часову еволюції системи для заданої тривалості моделювання;
- останній крок — це розрахунок усереднених значень модельованих величин.

Ab initio молекулярна динаміка — це підхід, започаткований Кар і Паррінелло [37], який поєднує методи електронної структури з класичною молекулярною

динамікою [60]. У цій гібридній схемі моделюється фіктивна динаміка електронної підсистеми, в якій потенціальна енергія є функцією як електронних, так і іонних ступенів свободи. Енергетичний функціонал мінімізується відносно електронних ступенів свободи, щоб отримати поверхню потенціальної енергії Борна-Оппенгаймера, яку можна використовувати під час розв'язання задач для траєкторій ядер. Цей підхід виявився досить ефективним у поєднанні з використанням теорії функціоналу густини для розв'язання електронної структурної частини задачі та відповідно підібраних псевдопотенціалів.

Лагранжіан для системи має вигляд

$$\begin{aligned} L &= 2\sum_i \int d\mathbf{r}\mu_i|\dot{\psi}(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2}\sum_I M_i\dot{R}_I^2 - E[\{\psi_a\}\mathbf{R}_I] \\ &+ 2\sum_{ij}\Lambda_{ij}\left(\int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij}\right), \end{aligned} \tag{1.38}$$

де E — енергетичний функціонал, ψ_i — хвильова функція однієї частинки, M_I та R_I — іонні маси та положення, відповідно. μ_i — фіктивна електронна маса, а фіктивна динаміка задається формулою

$$\dot{\psi}(\mathbf{r},t) = -\frac{1}{2}\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r},t)}. \tag{1.39}$$

(Варто зазначити, що хвильові функції окремих частинок відіграють роль фіктивних класичних динамічних змінних). Λ_{ij} — це множники Лагранжа, які використовуються для збереження ортогональності хвильових функцій однієї частинки. У результаті рівняння руху мають вигляд

$$\mu_i\ddot{\psi}_i(\mathbf{r},t) = -\frac{1}{2}\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r},t)} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(\mathbf{r},t), \tag{1.40}$$

$$M_I\ddot{R}_I = -\frac{\delta E}{\delta\ddot{R}_I(t)}. \tag{1.41}$$

Ці рівняння руху можна розв'язати звичайними чисельними методами, наприклад, алгоритмом Верле, а моделювання постійної температури можна виконати шляхом введення термостатів або масштабуванням швидкостей. Цей метод *ab*

initio є ефективним для дослідження складних енергетичних структур, в яких одночасно визначаються як положення іонів, так і електронна структура [64].

Згадана вище теорія функціоналу густини (DFT) — це, передусім, теорія атомного або молекулярного електронного основного стану [65]. Система, яку розглядають, має N електронів і фіксований набір положень ядер. Ядра створюють зовнішній потенціал $v(\mathbf{r})$, в якому електрони рухаються і відштовхуються один від одного. Незалежна від часу електронна хвильова функція основного стану може бути отримана шляхом розв'язання рівняння Шредінгера. Хвильова функція визначається з N і v, як і електронна енергія: $E(N, v)$. Електронна густина $\rho(r)$ — це N-кратний інтеграл по квадрату хвильової функції за всіма електронними просторовими і спіновими координатами, крім просторової координати одиниці. Густина однозначно визначає $v(\mathbf{r})$ і N; отже, $E(N, v) = E(\rho)$. За умови, що ρ нормалізоване до N, $E(\rho)$ є мінімальним, коли ρ є густиною основного стану. Попередні два твердження описують основу DFT.

1.3. Метод узагальнених колективних мод

Для опису динаміки рідин поза гідродинамічною (суцільною) областю запропоновано кілька схем, найдосконаліша з яких — підхід узагальнених колективних мод (УКМ)[6, 66, 67]. Підхід УКМ полягає у розв'язанні узагальненого рівняння Ланжевена, представленого у матричній формі, генерованому на обраному наборі динамічних змінних, через власні моди та їхні внески до часових кореляційних функцій. Найпростіше формулювання підходу УКМ базується на марківській апроксимації для функцій пам'яті найвищого порядку, хоча це не є обмеженням і існує більш складна версія підходу УКМ [68]. Зазвичай набір динамічних змінних A складається з гідродинамічних змінних, які описують флуктуації збережувальних величин, і розширених змінних, які є похідними за часом від гідродинамічних змінних. Для випадку простих рідин збережувальними величинами є число частинок, компоненти повного імпульсу системи та повна енергія. Тому, гідродинамічними змінними є густина частинок $n(r, t)$, густини компонент

повного імпульсу $J_i(r,t)$, та густина енергії $e(r,t)$. Як правило, набагато зручніше працювати з просторовими Фур'є-компонентами динамічних змінних, тобто $n(k,t)$, $J_i(k,t)$, $e(k,t)$.

$$A = \{n(k,t), J_L(k,t), e(k,t), J_L(\dot{k},t), e(\dot{k},t), J_L(\ddot{k},t), e(\ddot{k},t), ...\}, \tag{1.42}$$

де

$$n(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \tag{1.43}$$

це густина частинок у системі що складається з N частинок, у положеннях $\mathbf{r}_i(t)$ та зі швидкостями $\mathbf{v}_i(t)$

$$J_L(k,t) = \frac{m}{\sqrt{N}} \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{k}\mathbf{v}_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \tag{1.44}$$

це густина масового потоку, а густина енергії:

$$e(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i(t)}, \tag{1.45}$$

де ε_i - одночастинкова енергія i-ї частинки.

Крапки в розширених динамічних змінних в (1.42) відповідають першим похідним за часом відповідних змінних. Оскільки в статистичній рівновазі середнє значення перехресних кореляцій між динамічною змінною та її першою похідною за часом дорівнює нулю — вони ортогональні, а розширення гідродинамічного базису похідними за часом гідродинамічних змінних може бути корисним для опису негідродинамічних процесів. За обраним набором N динамічних змінних будується матриця статичних кореляційних функцій $F_{ij}(k, t=0)$

$$F_{ij}(k,t) = \langle A_i^*(\mathbf{k}, t=0) A_j(\mathbf{k}, t=0) \rangle, \tag{1.46}$$

де зірочка означає комплексне спряження, а матриця відповідних перетворених а Лапласом часових кореляційних функцій $\tilde{\mathbf{F}}(k,z)$. У найпростішому марковському наближенні матрична форма узагальненого рівняння Ланжевена для Лапласівських компонент часових кореляційних функцій має вигляд

$$\tilde{\mathbf{F}}(k,z) = \left[z\mathbf{I} + \mathbf{T}(k)\right]^{-1} \mathbf{F}(k, t=0), \tag{1.47}$$

де $\mathbf{T}(k)$ — узагальнена гідродинамічна матриця $N \times N$, власні значення $z_i(k)$ якої відповідають залежним від хвильового числа колективним модам [6].

$$\mathbf{T}(k) = -i\mathbf{\Omega}(k) + \tilde{\mathbf{M}}(k, z=0) \equiv \mathbf{F}(k, t=0)\tilde{\mathbf{F}}^{-1}(k, z=0). \tag{1.48}$$

Тут $\mathbf{\Omega}(k)$ і $\tilde{\mathbf{M}}(k,z)$ — стандартна частотна матриця та матриця Лаплас-образів функцій пам'яті в марківському наближенні.

Лаплас-образ кореляційних функцій має вигляд

$$\tilde{F}_{ij}(k,z) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{G_{ij}^{\alpha}}{z + z_\alpha(k)} \tag{1.49}$$

або у часовій формі

$$F_{ij}(k,t) = \sum_{\alpha=1}^{N} G_{ij}^{\alpha}(k) e^{-z_\alpha(k)t}, \tag{1.50}$$

де $z_\alpha(k)$ відображає є власні значення узагальненої кінетичної матриці, які у загальному випадку можуть бути комплексними. Амплітуди внесків $G_{ij}^{\alpha}(k)$ в часову кореляційну функцію від кожної власної моди визначаються за допомогою власних векторів $\mathbf{X}^{\alpha}(k)$ матриці $\mathbf{T}(k)$, які відповідають власним значенням $z_\alpha(k)$ [6]:

$$G_{ij}^{\alpha}(k) = \sum_{l=1}^{N} X_{i,\alpha} X_{\alpha,l}^{-1} F_{lj}(k,0). \tag{1.51}$$

Отримана узагальнена кінетична матриця (1.48) $T(k)$ використовується для аналізу спектральних функцій $S(k,\omega)$, які складаються з лоренцівських внесків, що відповідають різним релаксаційним процесам та утворюють характерні піки динамічного структурного фактора.

$$\begin{aligned} \frac{S_{ij}(k,\omega)}{S_{ij}(k)} = &\sum_{l=1}^{N_{rel}} \frac{A_{ij}^{l}(k)\sigma_l(k)}{\omega^2 + \sigma_l^2(k)} + \\ &+ \sum_{m=1}^{N_{prop}} \frac{B_{ij}^{m}(k)\sigma_m(k) + C_{ij}^{m}(k)(\omega \pm \omega_m(k))}{(\omega \pm \omega_m(k))^2 + \sigma_m^2(k)}, \end{aligned} \tag{1.52}$$

де N_{rel} та N_{prop} - кількість релаксаційних та пропагаторних колективних мод в рамках N-змінного УКМ підходу, відповідно.

Цей підхід дозволяє докладно вивчати кінетичні колективні збудження в рідинах та забезпечує можливість співставлення аналітичних результатів з чисельними, отриманими в ході комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки.

Кілька додаткових переваг методу УКМ над традиційним методом функцій пам'яті полягають у наступному [69]: (i) додаткове правило сум, яке вимагає еквівалентності відповідного часу кореляції часу з деяким еталонним часом кореляції дозволяє уникнути апріорного моделювання функцій пам'яті. Кореляційний час може бути або в аналітичному вигляді в гідродинамічному режимі, або може бути отриманий чисельно з МД для даної системи як функція хвильових чисел; (ii) часові кореляційні функції (і відповідні структурні динамічні фактори) виражаються як відокремлювана сума по N_v-модах внесків від розширених гідродинамічних і негідродинамічних мод у всьому діапазоні хвильових чисел, аналогічно до того, як це робиться в гідродинамічній теорії. Кожне колективне збудження характеризується комплексним власним значенням $z_\alpha(k)$ і відповідною амплітудою внеску моди $G_{ij}^{\alpha}(k)$ у форму динамічного структурного фактора $S_{ij}(k,\omega)$.

РОЗДІЛ 2

РОЗВИТОК МЕТОДИКИ АНАЛІЗУ КОЛЕКТИВНОЇ ДИНАМІКИ З AB INITIO МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ІОННИХ РОЗПЛАВІВ

У цьому розділі представлено розвиток методики термо-в'язкопружної динамічної моделі УКМ до аналізу колективної динаміки в розплаві NaCl, через статичні корелятори та часові кореляційні функції, отримані з *ab initio* моделювання. Результати досліджень представлені в роботі [8].

Сучасний стан теорії колективної динаміки в бінарних і багатокомпонентних рідинах [1, 2] далекий від задовільного для потреб аналізу експериментів з розсіяння або МД моделювання. У більшості робіт з експериментами з розсіяння використовують спрощену модель загасаючого гармонічного осцилятора (DHO) або застосовують узагальнені гідродинамічні вирази з методу функцій пам'яті для однокомпонентних рідин. Хоча в літературі з'являлися повідомлення про підходи з використанням функції пам'яті для бінарних рідин, які використовують матричну форму рівнянь функції пам'яті [4, 5], проте вони не були широко використані в аналізі експериментів з розсіяння і комп'ютерних експериментах. Крім того, немає загального розуміння, які саме колективні моди повинні вносити внесок у повний динамічний структурний фактор для різних значень хвильових чисел.

На даний час лише для випадку простих одноатомних рідин зрозуміло, які саме релаксаційні та пропагаторні процеси роблять внесок у колективні кореляційні функції за межами гідродинамічного режиму в межах першої псевдобрілюенівської зони [3]. Аналіз динамічних власних мод показав, що так звана пози-

тивна дисперсія звуку виникає як наслідок локального зв'язку між гідродинамічним звуком і релаксацією тензора напружень, причому остання є поздовжньою аналогією максвеллівської релаксації зсувного напруження. Зазвичай розрахунки дисперсії колективних збуджень у теоретичних моделях виконують у локальному наближенні, тобто враховують зв'язок різних типів флуктуацій з однаковим хвильовим числом. Однак колективні процеси в просторовому масштабі найближчих сусідів можуть бути суттєво складнішими через порушення сферичної симетрії в першій координаційній сфері та можливий нелокальний зв'язок між поздовжніми (L) і поперечними (T) модами. Було кілька робіт про локальне "антиперехрещення" дисперсій L- і T-збуджень у простих рідинах Леннарда-Джонса, які ґрунтувалися на надто спрощеній процедурі підгонки з теоретичним анзацом, що суперечить точним правилам сум, що обговорювалося в [70]. У запропонованій в цій роботі теоретичній схемі, ми не будемо розглядати моделі з нелокальним зв'язком.

Навіть у локальному підході проблеми теоретичного аналізу колективних збуджень у рідинах пов'язані з необхідністю врахування теплових флуктуацій. Послідовний спосіб врахування теплових флуктуацій у динаміці рідин повинен починатися з гідродинамічної системи рівнянь, яка фактично є сукупністю локальних законів збереження. Для опису динаміки рідин поза гідродинамічною (суцільною) областю запропоновано кілька схем, найдосконаліша з яких — підхід узагальнених колективних мод (УКМ) [6, 66, 67]. Підхід УКМ полягає у знаходженні власних мод узагальненого рівняння Ланжевена у матричній формі, коли за допомогою набору динамічних змінних генерується узагальнена гідродинамічна матриця та встановлюються її власні значення. Зазвичай набір динамічних змінних складається з гідродинамічних (що відповідають флуктуаціям сталих величин) і розширених, які є похідними за часом від гідродинамічних змінних.

2.1. Узагальнена гідродинамічна матриця для бінарних рідин

Стандартний гідродинамічний аналіз колективної динаміки в бінарних рідинах повинен бути забезпечений наступним набором змінних:

$$\mathbf{A}^{(hyd)}(k,t) = \{n_t(k,t), n_Q(k,t), J^L(k,t), e(k,t)\}\,, \tag{2.1}$$

де $n_t(k,t)$ і $n_Q(k,t)$ - просторові Фур'є-компоненти повної густини числа і заряду, відповідно, $J^L(k,t)$ — повної густини масового потоку і $e(k,t)$ — густини енергії.

Однак поза гідродинамічним режимом (а хвильові числа в AIMД моделюванні, як і в IXS експериментах, виходять за його межі) гідродинамічний опис колективної динаміки не є достатнім для пояснення динамічних процесів, і доводиться використовувати розширені набори динамічних змінних, які дають змогу розглядати негідродинамічні процеси [53]. Тут використовується термо-в'язкопружна динамічна модель локально взаємодіючих (з однаковим k) флуктуацій, яка формує набір динамічних змінних $N_v = 8$:

$$\begin{aligned}&\mathbf{A}^{(8)}(k,t)\\ &= \left\{n_A(k,t), n_B(k,t), J_A^L(k,t), J_B^L(k,t), e(k,t), \dot{J}_A^L(k,t), \dot{J}_B^L(k,t), \dot{e}(k,t)\right\},\end{aligned} \tag{2.2}$$

де

$$n_\alpha(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{j=1}^{N_\alpha} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)}, \quad \alpha = \mathrm{A}, \mathrm{B}, \tag{2.3}$$

це просторові Фур'є-компоненти парціальних густин частинок,

$$J_\alpha^{L/T}(k,t) = \frac{m_\alpha}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{j=1}^{N_\alpha} v_{j,\alpha}^{L/T}(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)}, \quad \alpha = \mathrm{A}, \mathrm{B}, \tag{2.4}$$

це просторові Фур'є-компоненти парціальних густин масового потоку, m_α та N_α — маса та кількість атомів α-виду відповідно, $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор, $\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)$ — координата частинки, $v_{j,\alpha}^{L/T}(t)$ — повздовжня або поперечна компонента швидкості частинки, а підсумовування для кожної парціальної змінної виконується по

частинках виду α. Повний масовий потік у (2.1) визначається як

$$J_{tot}^{L/T}(k,t) = \sqrt{c_{Al}} J_{Al}^{L/T}(k,t) + \sqrt{c_O} J_O^{L/T}(k,t), \tag{2.5}$$

з звичною концентрацією компонентів c_α.

Крапки в розширених динамічних змінних в (2.2) відповідають першим похідним за часом відповідних змінних. Оскільки в статичній рівновазі середнє значення перехресних кореляцій між динамічною змінною та її першою похідною за часом дорівнює нулю — вони ортогональні, а розширення гідродинамічного базису похідними за часом гідродинамічних змінних може бути корисним для опису негідродинамічних процесів. У рамках підходу УКМ [6] вибраний розширений набір N динамічних змінних використовується для побудови $N \times N$ узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$, власні значення $z_i(k)$ якої відповідають залежним від хвильового числа колективним модам. У адіабатичному наближенні динамікою електронної підсистеми нехтуємо, і тому просторові Фур'є-компоненти густини заряду $n_Q(k,t)$ у розплавах солей фактично пропорційні флуктуаціям густини концентрації $n_c(k,t)$[55, 71].

Спрощена динамічна модель, в'язкопружна ("ve") модель зі $N_v = 6$ змінними,

$$\mathbf{A}^{(ve)}(k,t) = \left\{ n_A(k,t), n_B(k,t), J_A^L(k,t), J_B^L(k,t), \dot{J}_A^L(k,t), \dot{J}_B^L(k,t) \right\}, \tag{2.6}$$

не містить внесків від густини енергії (тепла) та густини енергії (тепла) потоку, що дає змогу оцінити всі статичні та динамічні кореляції для аналізу УКМ безпосередньо з AIMД. Вибраний набір динамічних змінних використовується для побудови узагальненої гідродинамічної матриці $N_v \times N_v$ $\mathbf{T}(k)$, власні значення $z_j(k)$ якої відповідають залежним від хвильового числа колективним модам. Зауважимо, що для власних пропагаторних мод отримуємо або пари комплексно-спряжених власних значень

$$z_j(k) = \sigma_j(k) \pm i\omega_j(k), \tag{2.7}$$

де дійсна частина $\sigma_j(k)$ відповідає k-залежному загасанню, а $\omega_j(k)$ — дисперсії j-ї гілки колективних збуджень, або чисто дійсні власні значення [позначимо їх як

$d_j(k)]$,

$$z_j(k) \equiv Re[z_j(k)] = d_j(k), \tag{2.8}$$

які відповідають релаксаційним процесам у розплаві. Для повздовжньої динаміки в довгохвильовій області повинні існувати принаймні два релаксаційні процеси:

- $d_1(k) \propto k^2$, пов'язані в основному з тепловою дифузією, і
- $d_2(k)$, що прямує в довгохвильовій межі до ненульової константи через локальну умову електронейтральності.

2.2. Методика аналізу колективних мод з *ab initio* моделювання

У випадку *ab initio* моделювання треба встановити флуктуації густини енергії в АІМД в рамках теорії функціоналу густини, яку потрібно обчислювати за наведеним нижче виразом,

$$\begin{aligned} e(\mathbf{r},t) \;=\; & \sum_i^N \left[\frac{m_i v_i^2(t)}{2} + \varepsilon_i^{Ewald}\right] \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R_i}) + \sum_j f_j \varepsilon_j^{KS} |\psi_j|^2(\mathbf{r}) \\ & -\frac{1}{2} V_{el}^{Coul}(\mathbf{r}) n_{el}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - \mu_{xc}(\mathbf{r}) n_{el}(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{2.9}$$

де ε_i^{Ewald} — енергія Евальда i-го іона, ε_j^{KS} і $\psi_j(\mathbf{r})$ — власне значення та власна функція рівняння Кона-Шема для j-го електронного стану з заселеністю f_j, $n_{el}(\mathbf{r}) = \sum_j f_j |\psi_j|^2(\mathbf{r})$ — густина електронів основного стану для іонної конфігурації $\{Ri\}$, $V_{el}^{Coul}(\mathbf{r})$ — кулонівський потенціал з електронної підсистеми, $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ і $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ — обмінно-кореляційна густина енергії та потенціал, відповідно. Для обчислення флуктуацій густини енергії (2.9) та їхніх просторових Фур'є-компонентів на кожному часовому кроці АІМД, які використовуються для розрахунку матричних елементів $\mathbf{T}(k)$, потрібні величезні обчислювальні зусилля. Тому важливо уникати складних обчислень і використовувати статичні кореляції, зокрема від густини енергії та її першої похідної за часом, як параметри підпасування теоретичної схеми УКМ.

У рамках підходу УКМ узагальнена гідродинамічна матриця 8×8 $\mathbf{T}(k)$, отримана з набору динамічних змінних (2.2), виражається наступним чином [6, 67]

$$\mathbf{T}(k) = \mathbf{F}(k, t = 0)\tilde{\mathbf{F}}^{-1}(k, z = 0) \tag{2.10}$$

через $N \times N$ матрицю статичних кореляційних функцій $\mathbf{F}(k, t = 0)$ та матрицю Лапласом-компонент часових кореляційних функцій у марківському наближенні $\tilde{\mathbf{F}}(k, z = 0)$. Для випадку восьми-змінного набору динамічних змінних (2.2) потрібно обчислити для кожного хвильового числа k матриці 8×8

$$\mathbf{F}(k, t = 0) = \begin{pmatrix} f_{n_An_A} & f_{n_An_B} & 0 & 0 & f_{n_Ae} & -i\frac{k}{m_A}f_{J_AJ_A} & 0 & 0 \\ f_{n_An_B} & f_{n_Bn_B} & 0 & 0 & f_{n_Be} & 0 & -i\frac{k}{m_B}f_{J_BJ_B} & 0 \\ 0 & 0 & f_{J_AJ_A} & 0 & 0 & 0 & 0 & -if_{j_Ae} \\ 0 & 0 & 0 & f_{J_BJ_B} & 0 & 0 & 0 & -if_{j_Be} \\ f_{n_Ae} & f_{n_Be} & 0 & 0 & f_{ee} & -if_{j_Ae} & -if_{j_Be} & 0 \\ i\frac{k}{m_A}f_{J_AJ_A} & 0 & 0 & 0 & if_{j_Ae} & f_{j_Aj_A} & f_{j_Aj_B} & 0 \\ 0 & i\frac{k}{m_B}f_{J_BJ_B} & 0 & 0 & if_{j_Be} & f_{j_Aj_B} & f_{j_Bj_B} & 0 \\ 0 & 0 & if_{j_Ae} & if_{j_Be} & 0 & 0 & 0 & f_{\dot{e}\dot{e}} \end{pmatrix}, \tag{2.11}$$

та

$$\tilde{\mathbf{F}}(k, z = 0) = \begin{pmatrix} \tau_{n_An_A}f_{n_An_A} & \tau_{n_An_B}f_{n_An_B} & \frac{im_A}{k}f_{n_An_A} & \frac{im_B}{k}f_{n_An_B} & \tau_{n_Ae}f_{n_Ae} & 0 & 0 & f_{n_Ae} \\ \tau_{n_An_B}f_{n_An_B} & \tau_{n_Bn_B}f_{n_Bn_B} & \frac{im_A}{k}f_{n_An_B} & \frac{im_B}{k}f_{n_Bn_B} & \tau_{n_Be}f_{n_Be} & 0 & 0 & f_{n_Be} \\ \frac{im_A}{k}f_{n_An_A} & \frac{im_A}{k}f_{n_An_B} & 0 & 0 & \frac{im_A}{k}f_{n_Ae} & f_{J_AJ_A} & 0 & 0 \\ \frac{im_B}{k}f_{n_An_B} & \frac{im_B}{k}f_{n_Bn_B} & 0 & 0 & \frac{im_B}{k}f_{n_Be} & 0 & f_{J_BJ_B} & 0 \\ \tau_{n_Ae}f_{n_Ae} & \tau_{n_Be}f_{n_Be} & \frac{im_A}{k}f_{n_Ae} & \frac{im_B}{k}f_{n_Be} & \tau_{ee}f_{ee} & 0 & 0 & f_{ee} \\ 0 & 0 & -f_{J_AJ_A} & 0 & 0 & 0 & 0 & if_{j_Ae} \\ 0 & 0 & 0 & -f_{J_BJ_B} & 0 & 0 & 0 & if_{j_Be} \\ -f_{n_Ae} & -f_{n_Be} & 0 & 0 & -f_{ee} & if_{j_Ae} & if_{j_Be} & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.12}$$

де індекси в елементах матриці відповідають динамічним змінним з набору (2.2). Для простоти ми явно показуємо уявні елементи матриць у (2.11) та (2.12). Лише шість величин у матриці $\tilde{\mathbf{F}}(k, z = 0)$ зберігають інформацію про динамічні процеси в системі — це так звані кореляційні часи, що залежать від хвильового числа

$$\tau_{ij}(k) = \frac{1}{F_{ij}(k, t = 0)} \int_0^\infty F_{ij}(k, t)dt, \qquad i, j = n_A, n_B, e.$$

Інші величини є статичними кореляторами.

Отже, маючи траєкторії, швидкості і сили частинок з AIMД моделювання, можна легко розрахувати статичні корелятори між $n_i(k,t)$, $J_i^L(k,t)$ та $\dot{J}_i^L(k,t)$, а також час кореляції $\tau_{n_i n_j}(k)$. Інші елементи матриці $f_{n_i e}(k)$, $f_{ee}(k)$, $f_{j_i e}(k)$, $f_{\dot{e}\dot{e}}$ та три часи кореляції $\tau_{n_i e}(k)$, $\tau_{ee}(k)$ можна обчислити з AIMД лише у випадку, коли динамічні змінні $e(k,t)$ і $\dot{e}(k,t)$ були напряму встановлені в моделюванні, що вимагає величезних обчислювальних зусиль, якщо використовують формулу (2.9). Тому ми припускаємо, що дев'ять величин (шість статичних кореляторів і три часи кореляції, пов'язані з флуктуаціями енергії) можна розглядати як параметри під час одночасного підпасування шести парціальних часових кореляційних функцій густина-густина і потік-потік, отриманих з AIMД.

Власні значення узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ та відповідні власні вектори дозволяють оцінити УКМ-репліку часової кореляційної функції між будь-якими двома динамічними змінними з набору (2.2), $i,j = \mathbf{A}^{(8)}(k,t)$. УКМ-репліки повністю задовільняють низку правил сум і є прямим розширенням гідродинамічної форми часових кореляційних функцій для існуючих *негідродинамічних* мод:

$$\begin{aligned}\frac{F_{ij}^{(8)}(k,t)}{F_{ij}(k,t=0)} &= \sum_{\alpha=1}^{N_{rel}} A_{ij}^{\alpha}(k) e^{-d_\alpha(k)t} \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{N_{prop}} [B_{ij}^{\alpha}(k)\cos(\omega_\alpha(k)t) + D_{ij}^{\alpha}(k)\sin(\omega_\alpha(k)t)] e^{-\sigma_\alpha(k)t}. \quad (2.13)\end{aligned}$$

Тут перша сума по N_{rel} чисто дійсних власних значень $d_\alpha(k)$ (релаксуючі власні моди з часом релаксації $d_\alpha^{-1}(k)$), а друга сума по N_{prop} комплексно-спряжених пар власних значень $\sigma_\alpha(k) \pm i\omega_\alpha(k)$ (пропагаторні власні моди з дисперсією $\omega(k)$ та загасанням $\sigma(k)$). Амплітуди внесків мод $A_{ij}^{\alpha}(k)$, $B_{ij}^{\alpha}(k)$ і $D_{ij}^{\alpha}(k)$ є чисто дійсними числами, обчисленими з власних векторів, пов'язаних з α-им власним значенням[72].

Кількість релаксаційних/пропагаторних внесків у (2.13) може бути різною для різних k-точок: наші результати показують, що серед восьми власних мод можуть бути або три пари комплексно-спряжених власних значень $N_{prop} = 3$ і два суто дійсних $N_{rel} = 2$, або дві пари комплексно-спряжених власних значень і

чотири дійсних. Зауважимо, що заздалегідь є невідомою відносна кількість релаксаційних та пропагаторних мод. Власні значення узагальненої гідродинамічної матриці 8×8 зводяться до остаточного результату N_{rel} релаксаційних і N_{prop} пар пропагаторних власних мод ($N_{rel} + 2N_{prop} = 8$) для кожного хвильового числа під час одночасного підпасування шести УКМ-реплік (2.13) для парціальних часових кореляційних функцій густина-густина і потік-потік до відповідних функцій, отриманих за допомогою АІМД.

Маючи власні значення та відповідні власні вектори можна розрахувати УКМ-репліки часових кореляційних функцій густина-густина і потік-потік $F^{(8)}_{n_i n_j}(k,t)$ та $F^{(8)}_{J_i J_j}(k,t)$ (2.13), котрі можна порівняти з отриманим з АІМД моделювання. Потім можна застосувати процедуру підпасування щоб зменшити різницю між УКМ-репліками і відповідними часовими кореляційними функціями, отриманими з АІМД, використовуючи вищезгадані дев'ять параметрів.

У рамках термо-в'язкопружної динамічної моделі кожна з шести УКМ-реплік точно відтворює шість правил суми, які відображають поведінку на малих часах і деякі часові моменти відповідних функцій, отриманих з АІМД. Для парціальної часової кореляційної функції густина-густина її УКМ-репліка точно відтворює значення $F_{n_i n_j}(k, t = 0)$ а також перші чотири похідні по часу за $t = 0$ і нульовий момент часу $F_{n_i n_j}(k,t)$, який є кореляційним часом $\tau_{n_i n_j}(k)$. УКМ репліка автокореляційної функції поздовжнього потоку точно відповідає значенню $F_{J_i J_j}(k, t = 0)$, першим двом похідним по часу за $t = 0$ і першим трьом часовим моментам АІМД-похідної $F_{J_i J_j}(k,t)$:

$$\langle t^n \rangle_{J_i J_j}(k) = \frac{1}{n!} \int_0^\infty t^n F_{J_i J_j}(k,t) dt, \qquad n = 0, 1, 2, \quad i, j = \mathrm{Na}, \mathrm{Cl}.$$

Варто зауважити, що

$$\begin{aligned} \langle t^0 \rangle_{J_i J_j} &\equiv 0, \\ \langle t^1 \rangle_{J_i J_j} &= \frac{-S_{ij}(k)}{k^2}, \\ \langle t^2 \rangle_{J_i J_j} &\sim \tau_{n_i n_j}(k). \end{aligned}$$

За будь-якого вибору параметрів (пов'язаних з тепловими процесами) кожна з реплік відтворює шість властивостей відповідної функції, отриманої з АІМД.

Ще однією перевагою цієї методики є те, що параметри фактично є кореляційними функціями від k, тож вони повинні додатково задовольняти нерівності Коші-Шварца:

$$\begin{aligned} f_{ee}(k)f_{n_{Na}n_{Na}}(k) &\geq f^2_{n_{Na}e}(k), \\ f_{ee}(k)f_{n_{Cl}n_{Cl}}(k) &\geq f^2_{n_{Cl}e}(k), \\ f_{ee}(k)f_{j_{Na}j_{Na}}(k) &\geq f^2_{j_{Na}e}(k), \\ f_{ee}(k)f_{j_{Cl}j_{Cl}}(k) &\geq f^2_{j_{Cl}e}(k), \\ f_{J_{Na}J_{Na}}(k)f_{\dot{e}\dot{e}}(k) &\geq f^2_{j_{Na}e}(k), \\ f_{J_{Cl}J_{Cl}}(k)f_{\dot{e}\dot{e}}(k) &\geq f^2_{j_{Cl}e}(k). \end{aligned} \tag{2.14}$$

Ці нерівності накладають додаткові обмеження на параметри. Також, повинна виконуватись умова $f_{ee}(k) \geq 0$. Раніше було показано, що матричні елементи узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$, які використовуються як параметри підпасування, пов'язані з залежними від хвильового числа термодинамічними величинами [6, 66], і в окремому випадку однокомпонентного рідкого металу Li було перевірено [72], як параметри підпасування відповідають залежному від хвильового числа коефіцієнтові теплового розширення $\alpha(k)$, питомій теплоємності за постійного об'єму $C_V(k)$ і відношенню питомих теплоємностей $\gamma(k)$.

Тут варто додати, що для узагальненого гідродинамічного опису колективної динаміки в бінарних рідинах використовується набір з 8 динамічних змінних. Найперша спроба дослідити поздовжню динаміку бінарних рідин в рамках підходу УКМ[7] була зроблена з використанням набору з 7 динамічних змінних, де лише перші похідні гідродинамічних змінних представляли собою розширені похідні (серед них була перша похідна поздовжньої повної густини масового потоку $\dot{J}^L_t(k,t)$). Подальший розвиток УКМ підходу для бінарних рідин, особливо для поперечної динаміки [48], показав, що для коректного узагальненого гідродинамічного опису флуктуацій концентрації та оптичних мод необхідно використовувати

в наборі динамічних змінних перші похідні повної густини масового потоку $\dot{\mathbf{J}}_t(k,t)$ та густини концентраційного потоку $\dot{\mathbf{J}}_c(k,t)$, або ж обидві перші похідні за часом від парціальних густин масового потоку $\dot{\mathbf{J}}_i(k,t)$, $i = A, B$. Особливо це важливо для іонних рідин, де оптичні моди дають сильний внесок у поздовжню та поперечну динаміку [73]. Тому в усіх дослідженнях поздовжньої динаміки бінарних рідин методом УКМ після [48] використовували шість (в'язкопружне наближення, без врахування флуктуацій енергії та енергетичного потоку) або вісім (власне, термо-в'язкопружна модель) динамічних змінних.

Загальна *ab initio* схема розрахунку дисперсії та загасання колективних збуджень у рамках термо-в'язкопружної 8-змінної динамічної моделі для бінарних рідин подана нижче. Елементи матриці між парціальними густинами, парціальними потоками та першими похідними парціальних потоків безпосередньо обчислюються для кожної k-точки з АІМД. Далі виконується така послідовність кроків:

(i) приймається припущення для дев'яти параметрів, які пов'язані з густиною енергії, і які задовольняють усі нерівності (2.14);

(ii) ініціалізуються матриці (2.11) і (2.12);

(iii) обчислюється узагальнена гідродинамічна матриця (2.10);

(iv) обчислюються власні значення та відповідні власні вектори $\mathbf{T}(k)$;

(v) з них будуються УКМ-репліки (2.13) парціальних густини-густини та часових кореляційних функцій потік-потік;

(vi) оцінюється квадрат відхилення УКМ-реплік від АІМД-розрахованих часових кореляційних функцій.

Після цього застосовується алгоритм мінімізації методом спряжених градієнтів Пауелла [74] для отримання наступного набору параметрів підпасування, і кроки (i)-(vi) повторюються доти, доки параметри підпасування не досягнуть збіжності або доки не буде досягнуто потрібної точності. Підкреслимо, що відтворення шести парціальних часових кореляційних функцій з використанням лише дев'яти параметрів, обмежених умовами (2.14), є досить складною задачею на-

віть у порівнянні з аналогічною задачею в динаміці однокомпонентних розплавів, що досліджувалася в АІМД, де за допомогою шести параметрів відновлювалися лише дві — густина-густина і потік-потік — часові кореляційні функції [72, 75].

2.3. Висновки

Запропоновано нову схему аналізу часових кореляційних функцій, отриманих методом АІМД, у розплавах солей, що ґрунтується на 8-змінній теорії УКМ для бінарних рідин. Основна увага в методиці зосереджена на відтворенні шести часових кореляційних функцій АІМД (три парціальні густина-густина і три парціальні потік-потік) за внесками від 8 власних мод. Такий підхід дозволяє оцінити дисперсію колективних збуджень, уникаючи стандартної чисельної методики, що базується на положеннях піків спектральних функцій потоку, тобто без чисельного часового перетворення Фур'є. Крім того, запропонований підхід дає змогу оцінити k-залежні негідродинамічні власні моди та зрозуміти їхню роль у колективній динаміці бінарних рідин.

РОЗДІЛ 3

КОЛЕКТИВНІ ЗБУДЖЕННЯ В РОЗПЛАВАХ NACL ТА AL_2O_3

У цьому розділі представлено застосування термо-в'язкопружної динамічної моделі УКМ, описаної у розділі 2, до аналізу колективної динаміки в іонному розплаві NaCl і розплаві оксиду Al_2O_3, представленої статичними кореляторами та часовими кореляційними функціями, отриманими з *ab initio* моделювання. Наведено деталі АІМД, подано результати моделювання, УКМ-аналіз часових кореляційних функцій та встановлення законів дисперсії для акустичних і негідродинамічних оптичних мод. У кінці розділу зроблені висновки на основі проведеного дослідження. Результати досліджень представлені в роботах [8, 9].

3.1. Дослідження іонного розплаву NaCl

Колективна динаміка в найпростіших іонних рідинах, розплавах солей, залишається дуже цікавою через специфічні особливості рідинних систем з кулонівською далекодією, які є наслідком локальної умови електронейтральності [2, 25]. Зокрема, умова електронейтральності скасовує типову для гідродинамічних мод бінарних рідин асимптотичну довгохвильову поведінку часу релаксації $\sim k^{-2}$ процесів, пов'язаних із взаємною дифузією. Тут k — хвильове число. Цей факт легко перевірити за формою парціальних часових кореляційних функцій густина-густина, отриманих з комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки (МД), які для розплавів солей демонструють досить швидке спадання, тоді як для простих рідких сумішей або рідких сплавів металів вони спадають дуже повільно, що призводить до великих значень співвідношення Ландау-Плачека для

бінарних рідин [76]. Інша особливість іонних рідин спостерігається в динаміці густини заряду (або концентрації), яка для макроскопічних просторових масштабів є осциляційною замість простого експоненціального спаду, як у випадку динаміки густини концентрації в рідких сумішах і сплавах металів [73]. Ці осциляції відповідають зарядовим хвилям (або оптичним модам), які є негідродинамічними збудженнями. Зазвичай негідродинамічні збудження (такі як оптичні моди в рідких сумішах, зсувні та теплові хвилі) майже неможливо спостерігати в експериментах з розсіяння через їхнє сильне загасання. Водночас, пошук сигналу від оптичних мод в експериментально виміряних динамічних структурних факторах для розплавів солей є одним з викликів для експериментальних груп [29, 30, 77, 78]. *Ab initio* моделювання є дуже корисним для ідентифікації сигналу від оптичних мод, оскільки воно дозволяє явно врахувати ефект поляризованості електронів, який призводить до зниження частоти поздовжніх оптичних мод [45].

3.1.1. *Ab initio* моделювання статичної структури і одночастинкової динаміки

Ab initio моделювання проводилося для системи розплаву NaCl в NVT ансамблі з використанням кубічної комірки з періодичними граничними умовами. Основні параметри моделювання:

- кількість частинок $N = 300$;
- крок моделювання $\delta t = 2$ фс;
- довжина боксу $L = 25.3196499$ Å;
- температура системи (приведеної в рівновагу) $T = 1262$ K;
- густина системи $\rho = 1.4947$ г/см^3.

У рівновазі запис конфігурацій проводився для понад 20000 часових кроків. Поздовжні та поперечні парціальні статичні корелятори потік-потік були отримані в межах двохвідсоткової похибки від квадрату теплової швидкості k_BT/m_i, $i = \mathrm{Na}, \mathrm{Cl}$, що свідчить про добре зрівноважену рідинну систему.

Електрон-іонні взаємодії були представлені PAW потенціалами [79, 80], реалізованими в пакеті VASP з одним і сімома валентними електронами для Na і Cl, відповідно. Для врахування обмінно-кореляційних ефектів у сильно неоднорідній електронній густині розплаву NaCl застосовано узагальнене градієнтне наближення Пердью-Бурка-Ернзергофа [46]. Енергія відсікання для розкладу хвильових функцій на плоскі хвилі становила 350.0 еВ. Електронну густину побудовано з використанням єдиної Г-точки в зоні Бріллюена, що виправдано досить великим розміром комірки.

Для розрахунків статичних і часових кореляційних функцій було відібрано 45 хвильових чисел. Найменше хвильове число в нашому моделюванні становило $k_{min} = 0.294$ Å^{-1}. Усі Фур'є-компоненти електронної густини з різними напрямками k-векторів з $k \leq \sqrt{76}k_{min}$ зберігалися на кожному часовому кроці в рівновазі. Усі обчислені статичні та часові кореляційні функції усереднювалися за всіма можливими напрямками хвильових векторів з однаковим абсолютним значенням.

3.1.2. Колективні збудження розплаву NaCl

Для характеристики структури розплаву NaCl була розрахована парна функція розподілу $g(r)$, рис. 3.1. Ця функція відображає ймовірність того, що одна частинка перебуває на заданій відстані від іншої та має ряд характерних особливостей. Зона, де $g(r) = 0$, пов'язана з ефективним розміром іонів, що представляє собою відстань, недоступну для сусідніх частинок. Координата першого мінімуму визначає радіус сфери найближчих сусідів, а перший максимум вказує на відстань, на якій ймовірність знаходження двох сусідніх іонів є найбільшою.

Алгоритм утворення такої функції: спершу розраховують відстані усіх атомів між собою попарно на кожному часовому кроці; потім отриману таким чином гістограму міжатомних відстаней нормують на густину, загальну кількість частинок та зміну об'єму сфери між r та $r + \Delta r$.

Вигляд парних функцій розподілу характеризує атомарну структуру системи. На рисунку 3.1 зображено парціальні парні функції розподілу іонного розпла-

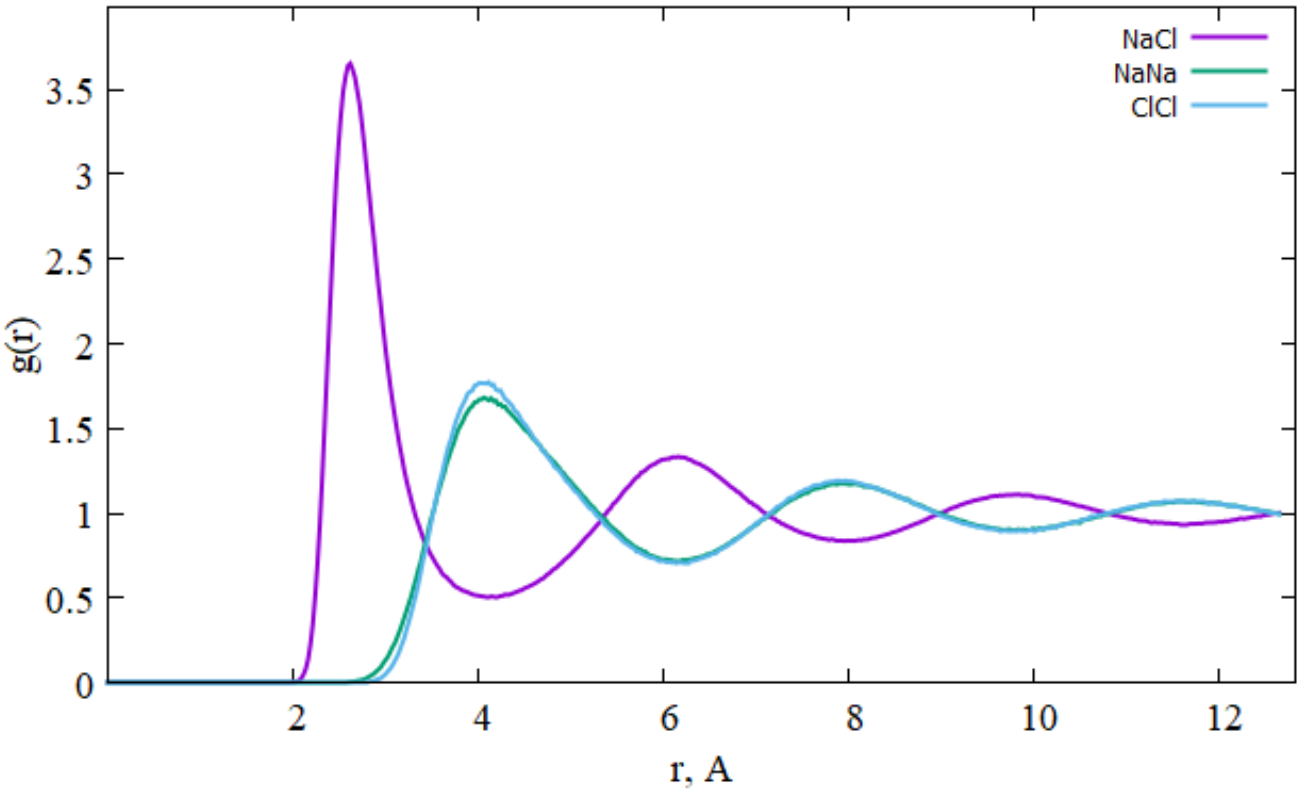

Рис. 3.1. Парціальні парні функції розподілу $g_{ij}(r)$, отримані з першопринципного моделювання розплаву NaCl.

ву NaCl, отримані з AIMД траєкторій. Перша координаційна сфера з центром на ~ 2.8 Åскладається з частинок з протилежним ефективним зарядом через ефект екранування дальнього притягання, що є характерним для дальньої кулонівської взаємодії між частинками. Натомість друга координаційна сфера складається переважно з частинок з однаковим знаком ефективного заряду.

Автокореляційні функції швидкості (VACF) є важливими одночастинковими часовими кореляційними функціями, спектри Фур'є яких дають змогу оцінити коефіцієнти самодифузії, а також інформацію про високочастотну коливальну густину станів. На рисунку 3.2 показано нормовані автокореляційні функції швидкостей для Na і Cl. За означенням, VACF — це усереднене значення проекції швидкості частинки в часі на її початкове положення:

$$\psi(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t - t_0)\mathbf{v}(t_0)\rangle}{\langle \mathbf{v}(t_0)\mathbf{v}(t_0)\rangle}, \tag{3.1}$$

де кутові дужки означають усереднення по ансамблю.

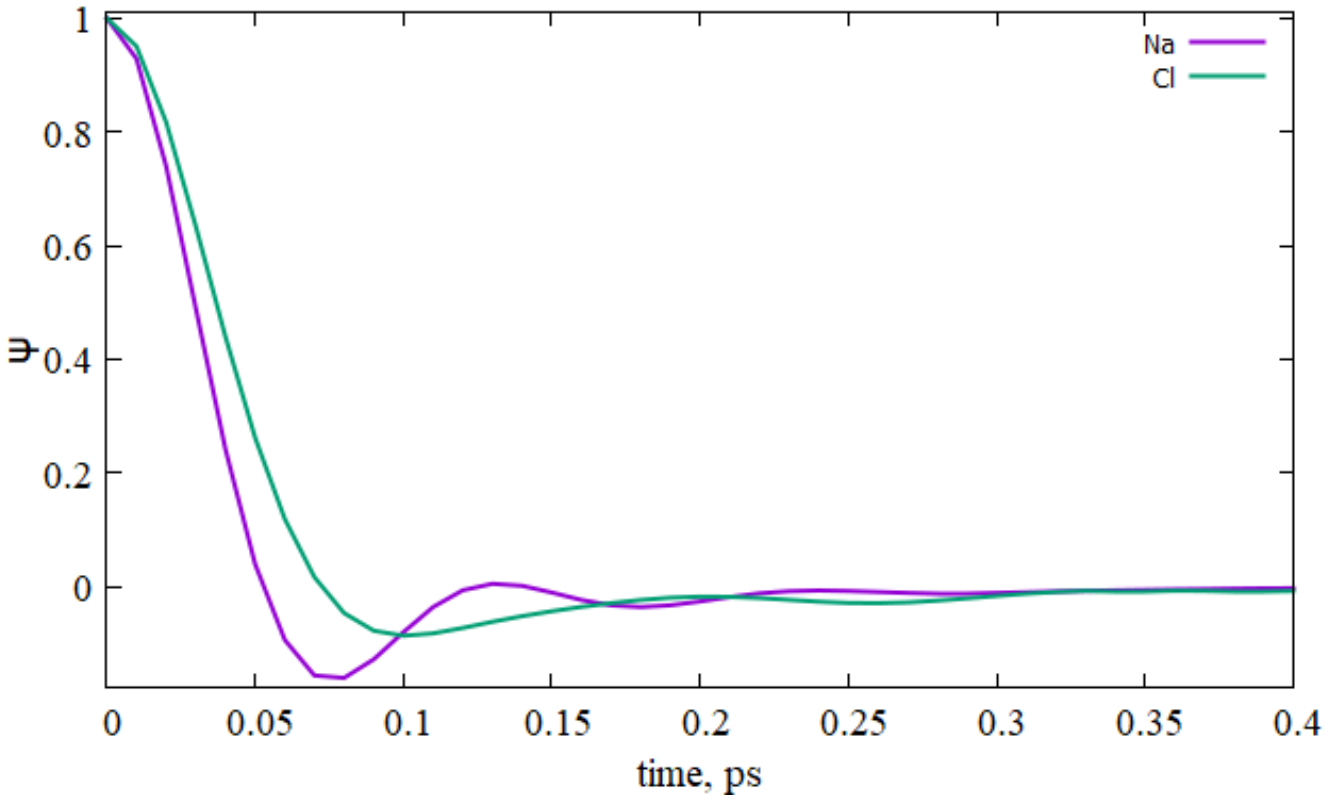

Рис. 3.2. Нормовані автокореляційні функції швидкостей для розплаву NaCl за $T = 1262$ K, отримані з *ab initio* моделювання.

VACF показує, скільки часу потрібно атому в системі, щоб "забути" свою початкову швидкість в нульовий момент часу через зіткнення з іншими атомами в системі. Нормована функція починається з додатного великого значення, що дорівнює 1 у випадку VAF, і має осциляційну поведінку, падаючи більш-менш експоненціально до нуля зі збільшенням часу, а це означає, що кореляція швидкості частинки відсутня на великих часах. Внаслідок високої густини в системі проявляються мінімуми на кривій VACF та від'ємні значення функції, які є наслідком зіткнення з найближчими сусідами.

На рисунку 3.3 наведено спектри Фур'є нормованих автокореляційних функцій швидкостей. З рисунка видно, що піки Фур'є-спектрів VACF припадають на ~ 25 пс$^{-1}$ як для атомів Na так і для атомів Cl. У Фур'є-спектрі VACF також спостерігається розмите плече для Na в ділянці ~ 50 пс$^{-1}$.

Атомістична статична структура розплаву NaCl визначається ефектами екранування, коли перша координаційна сфера навколо кожного іона складає-

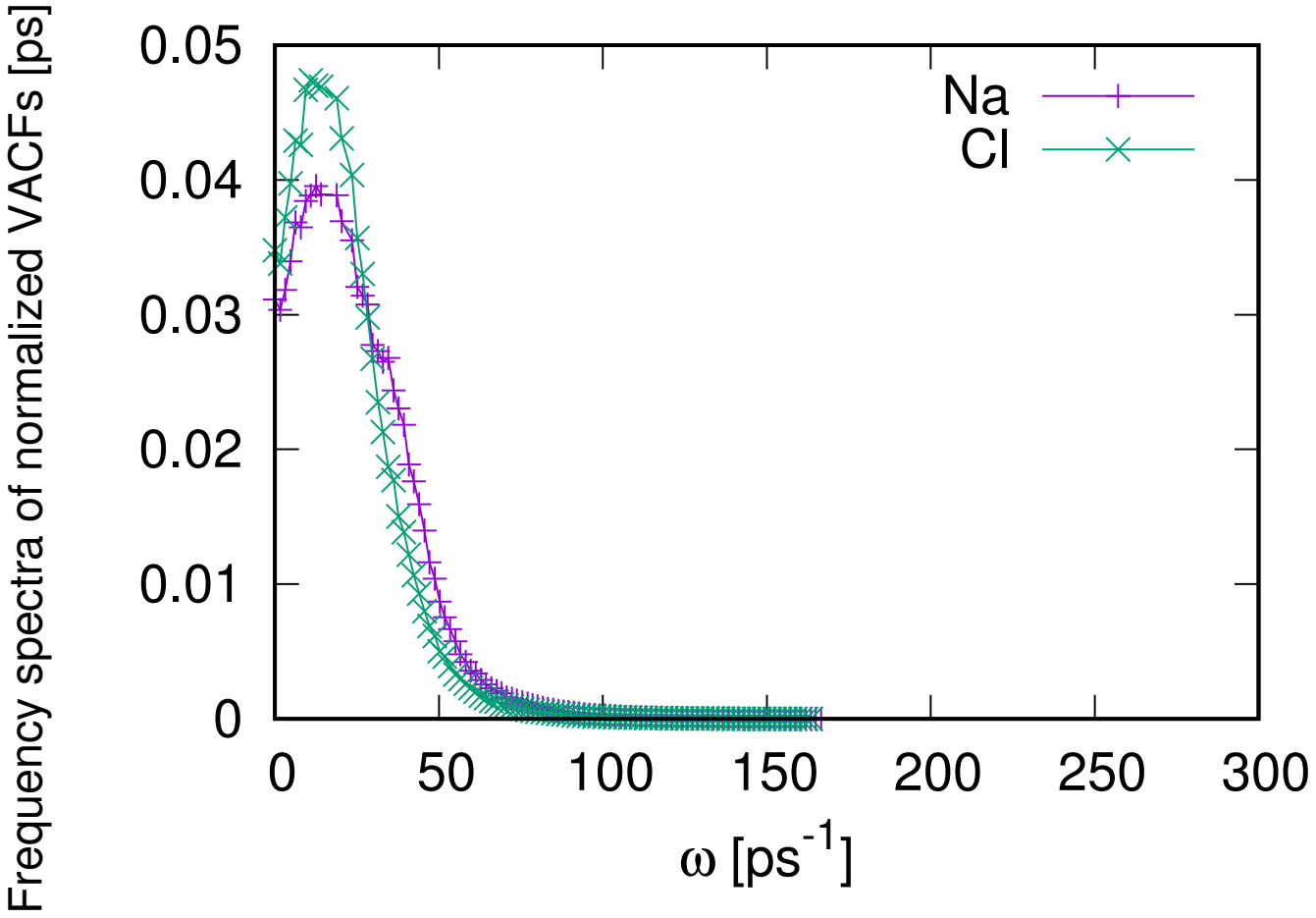

Рис. 3.3. Фур'є-спектри нормованих автокореляційних функцій швидкостей для розплаву NaCl.

ться переважно з іонів протилежного заряду. Це призводить до дуже вираженого статичного структурного фактора концентрація-концентрація, який, згідно з оригінальною роботою Бхатіа і Торнтона [71], відображає хімічний порядок у розплаві. На рисунку 3.4 статичні структурні фактори Бхатії-Торнтона показують дуже різкий пік для кореляцій концентрація-концентрація для $k \sim 1.72$ Å^{-1}, тоді як статичний фактор структури "число-число" має дуже низький і розмитий перший пік, розташований за $k \sim 2.9$ Å^{-1}.

Ab initio моделювання дозволяє оцінити кореляції в електронно-іонних розподілах через електронно-іонні парціальні структурні фактори

$$S_{el-i} = \langle n_{el}(-k) n_i k \rangle, \quad i = \mathrm{Na}, \mathrm{Cl}.$$

Електронно-іонні структурні фактори подано на рисунку 3.5 і відображають не-

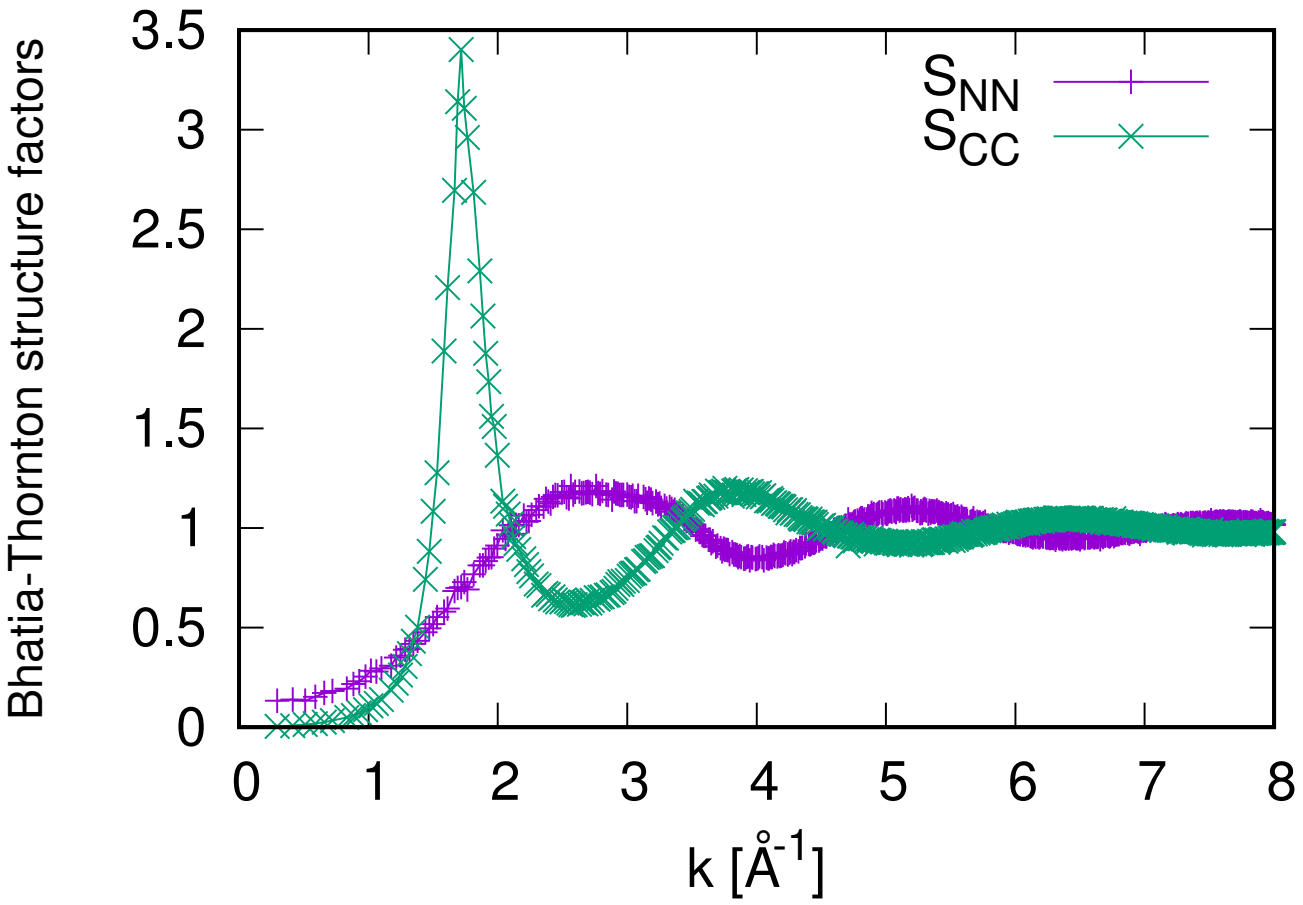

Рис. 3.4. Статичний структурний фактор Бхатії-Торнтона для роплаву NaCl за $T = 1262$ K, отриманий з *ab initio* моделювання.

рівномірний розподіл електронної густини, який має майже вісім електронів навколо кожного Cl і дірку навколо кожного Na — це призводить до від'ємного піку $S_{el-Na}(k)$ в області максимуму концентраційного структурного фактора (див. рисунок 3.4). Для більших хвильових чисел $S_{el-Na}(k)$ стає додатним, як це спостерігалося для інших розплавів солей [81, 82]. Загалом, загальний розподіл густини заряду можна визначити як [83]

$$Q(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[Z_{\mathrm{Na}} \sum_{i}^{N_{Na}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i(t)} + Z_{\mathrm{Cl}} \sum_{j}^{N_{Cl}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j(t)} - n_{\mathrm{el}}(k,t) \right], \tag{3.2}$$

де позитивні точкові заряди ядер Na і Cl поєднуються з негативною електронною густиною. Для умови електронейтральності необхідно, щоб статичний структур-

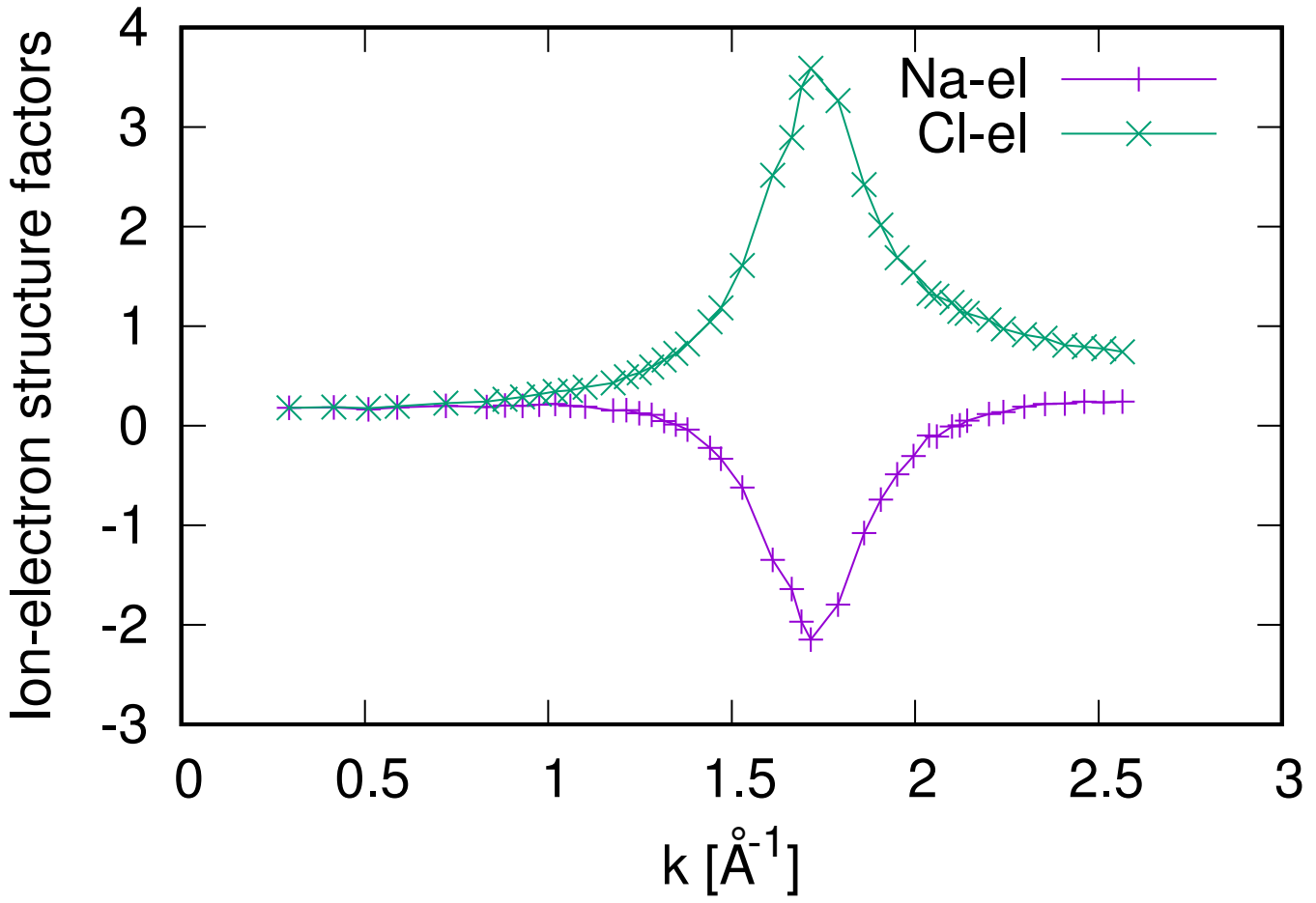

Рис. 3.5. Електронно-іонні статичні структурні фактори. Діапазон k для цих структурних факторів визначався збереженими Фур'є-компонентами електронної густини з $k \leq \sqrt{76}k_{min}$.

ний фактор повного заряду мав асимптоти

$$S_{QQ}(k \to 0) \sim k^2.$$

На рисунку 3.6 показано, що для даного моделювання відтворюється ця довгохвильова асимптота статичного структурного фактора повного заряду.

Розповсюдження колективних збуджень у багаточастинковій системі можна розглядати за допомогою потокових змінних $J(k,t)$

$$J(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \vec{k}\vec{v}_{i\alpha}(t) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i\alpha}(t)}, \tag{3.3}$$

де α — сорт частинок, N_α — кількість частинок сорту α у системі.

Якщо величину потоку густини $J(k,t)$ розкласти на два складники — поздовжню та поперечну кореляційні функції потоку $F_{jj}^{L,T}(k,t)$, які характеризують

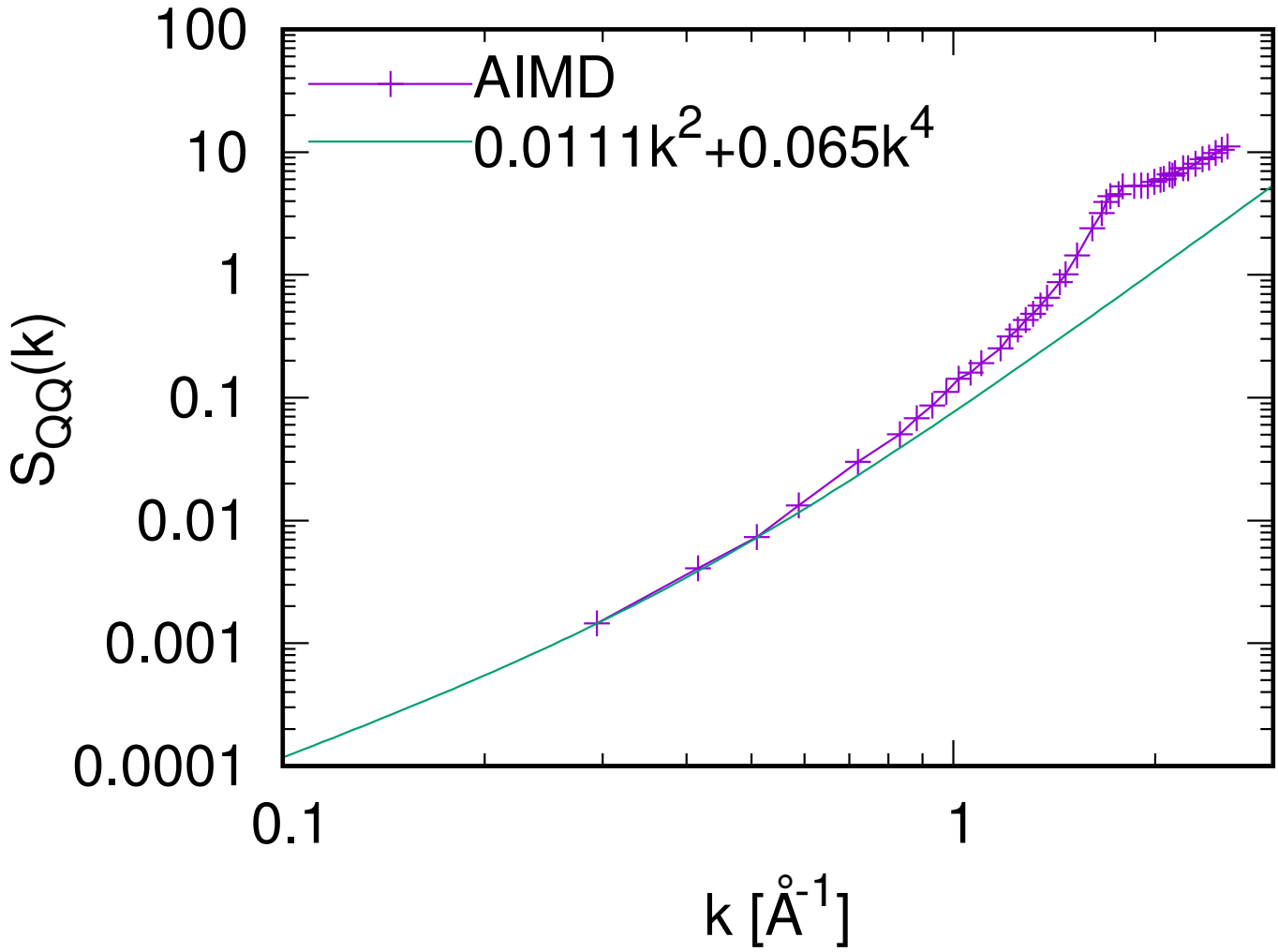

Рис. 3.6. Структурний фактор повного заряду. Діапазон k для цих структурних факторів визначався збереженими Фур'є-компонентами електронної густини з $k \leq \sqrt{76}k_{min}$.

поздовжну та поперечну динаміку, відповідно.

$$F_{jj}^{L,T}(k,t) = \langle J^{L,T}(-k,t)\, J^{L,T}(-k,t_0)\rangle. \tag{3.4}$$

З аналізу спектрів таких часових кореляційних функцій $F_{jj}^{L,T}(k,t)$, які отримують за допомогою часового перетворення Фур'є $C^{(L,T)}(k,\omega)$ можна отримати інформацію про частотну характеристику пропагаторних процесів у досліджуваній системі.

$$C^{L,T}(k,\omega) = \int_0^\infty F_{jj}^{L,T}(k,t)\, e^{i\omega t} dt. \tag{3.5}$$

Ці спектральні функції мають загальну властивість — частота максимуму відповідає частоті поширення повздовжніх чи поперечних колективних збуджень у

системі (рисунки 3.7 і 3.8). Для різних значень хвильового числа частота максимуму змінюється, що вказує на присутність дисперсії поздовжніх та поперечних хвиль у системі. З рисунків 3.7 і 3.8 видно, що встановлення дисперсії таким числовим методом не має високої точності.

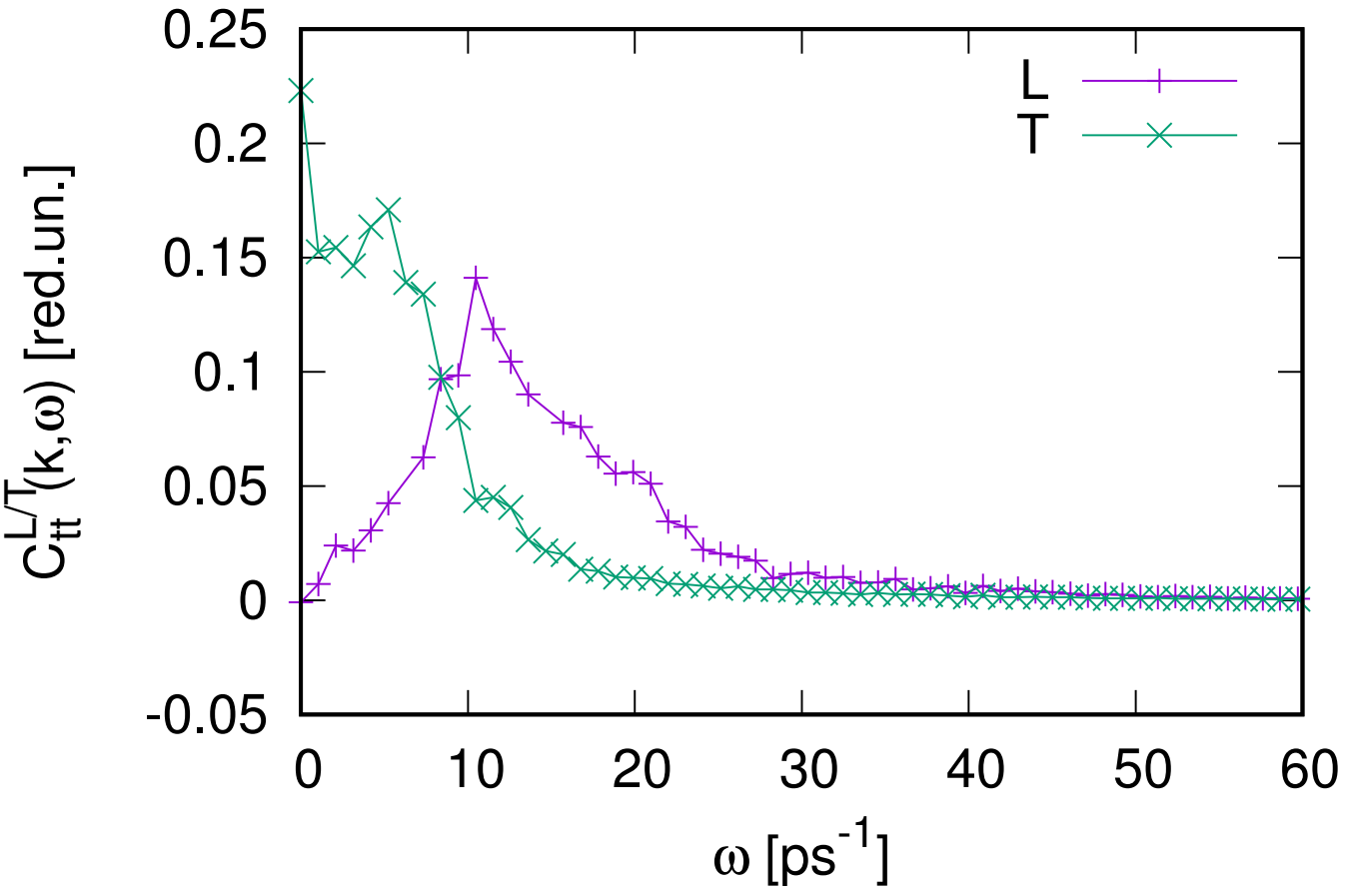

Рис. 3.7. Повздовжні і поперечні спектральні функції повного потоку для $k = 0.416\text{Å}^{-1}$.

На відміну від числових методів встанволення дисперсії через максимуми $C^{L,T}(k,\omega)$ запропонований нами метод є суттєво кращим. Застосовуючи схему УКМ для аналізу колективних збуджень у розплаві NaCl, необхідно, щоб отримані методом AIMД парціальні часові кореляційні функції густина-густина і потік-потік були відтворені за допомогою УКМ реплік, що складаються з 8 динамічних власних мод (2.13). На рисунку 3.9 і рисунку 3.10 показано, наскільки якісними є репліки УКМ для 2 різних хвильових чисел. Бачимо, що коливання і загасання відновлюються дуже добре для всіх шести парціальних часових кореляційних

функцій. Тому можна очікувати, що власні значення узагальненої гідродинамічної матриці УКМ також будуть правильними.

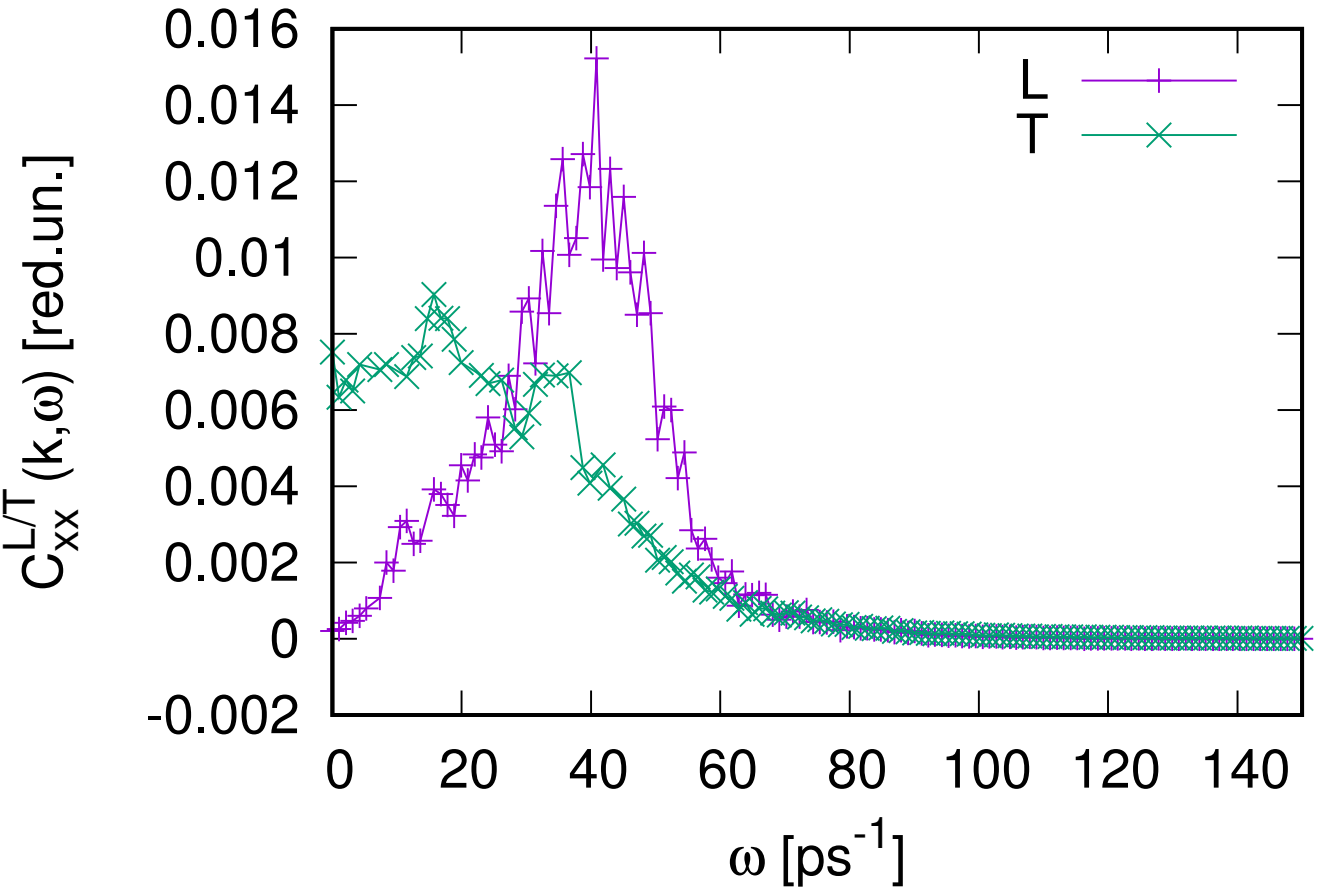

Рис. 3.8. Повздовжні і поперечні спектральні функції мас-концентраційного потоку для $k = 0.416\text{Å}^{-1}$.

Для перевірки й обговорення пропагаторних власних мод проведено чисельний аналіз положень піків спектральних функцій поздовжнього (L) і поперечного (T) повного потоку $C_{tt}^{L/T}(k,\omega)$ та концентраційного потоку $C_{cc}^{L/T}(k,\omega)$, які, як передбачається, описують окремо акустичне й окремо оптичне колективні збудження. Справді, на рисунку 3.11 видно, що дисперсії, отримані з піків $C_{tt}^{L/T}(k,\omega)$, показують дисперсію акустичної гілки та дисперсію зсувних хвиль з пропагаторною щілиною $k_{gap} \sim 0.35\text{Å}^{-1}$. За $k < k_{gap}$ негідродинамічні поперечні збудження (зсувні хвилі) не можуть поширюватися в розплаві [1, 76]. Оптичні гілки показують частоту LO–TO щілини в довгохвильовій ділянці, що характерно для іонних систем, тоді як для рідких сумішей і сплавів металів через відсутність дальньої

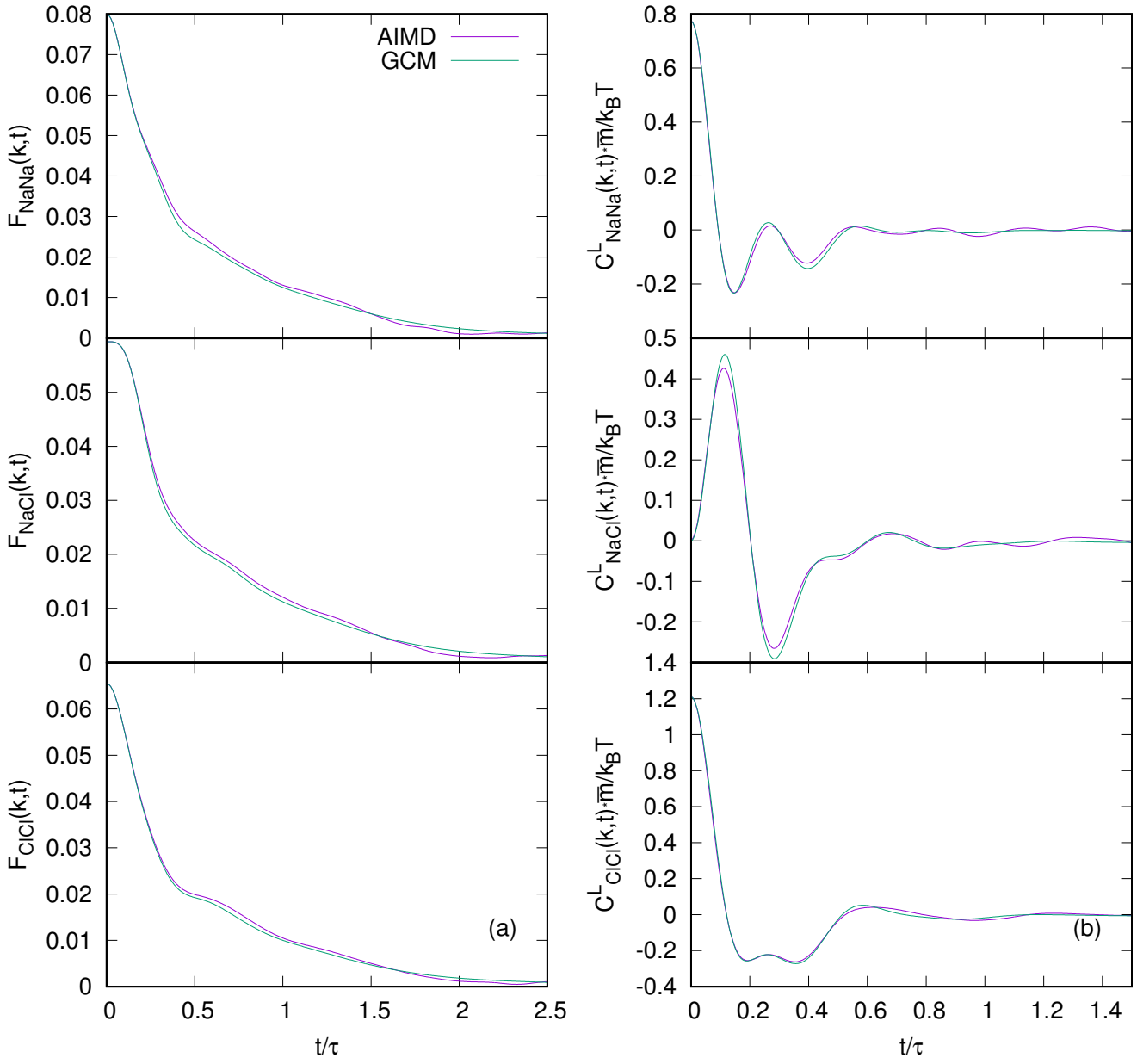

Рис. 3.9. Парціальні часові кореляційні функції густина-густина (a) і потік-потік (b) за $k = 0.51\text{Å}^{-1}$ отримані безпосередньо з АІМД та теоретичного підходу УКМ.

кулонівської взаємодії LO і TO гілки мають однакову частоту в довгохвильовій ділянці.

Нещодавні експериментальні дослідження розсіяння на розплаві NaCl за $T = 1170$ K [78] показали додатну дисперсію для акустичної гілки, коли спостережувана швидкість звуку

$$c_{app}(k) = \frac{\omega(k)}{k}$$

зростає від макроскопічного значення до величини ~ 3800 м/с за $k \sim 0.5$ Å^{-1}. З

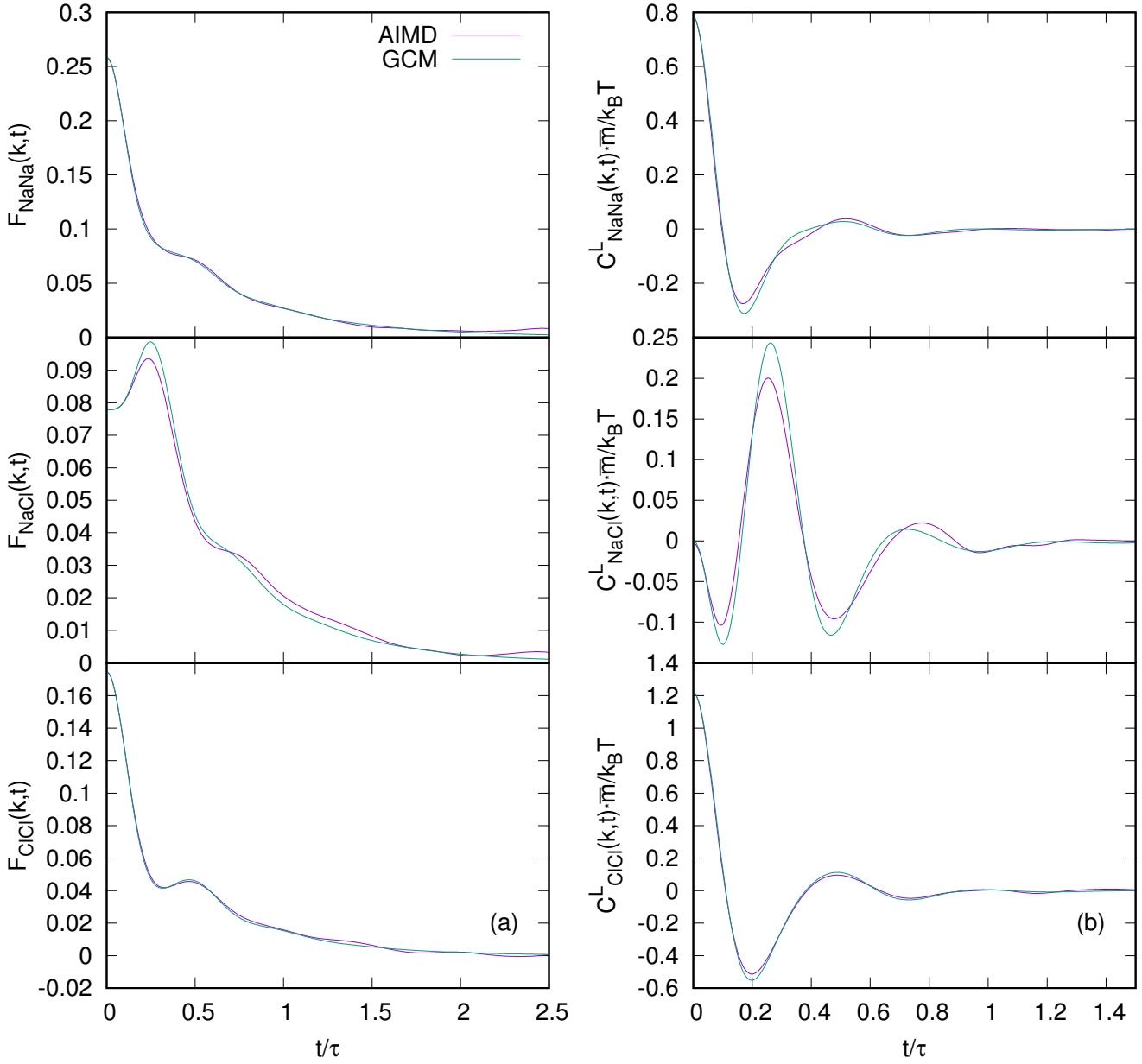

Рис. 3.10. Парціальні часові кореляційні функції густина-густина (a) і потік-потік (b) за $k = 1.10\text{Å}^{-1}$ отримані безпосередньо з АІМД та теоретичного підходу УКМ.

нашого *ab initio* моделювання випливає подібна додатна дисперсія: для найменшого хвильового числа ми отримали спостережувану швидкість звуку ~ 2650 м/с (див. рисунок 3.12), а максимум спостережуваної швидкості звуку також близький до $k \sim 0.5$ Å^{-1}, хоча і з дещо меншим значенням. Наш прямий розрахунок для високочастотного значення незагасаючого поширення

$$c_\infty^2 k^2 = \lim_{k\to 0} \frac{\langle \dot{J}_t(-k)\dot{J}_t(k)\rangle}{\langle J_t(-k)J_t(k)\rangle},$$

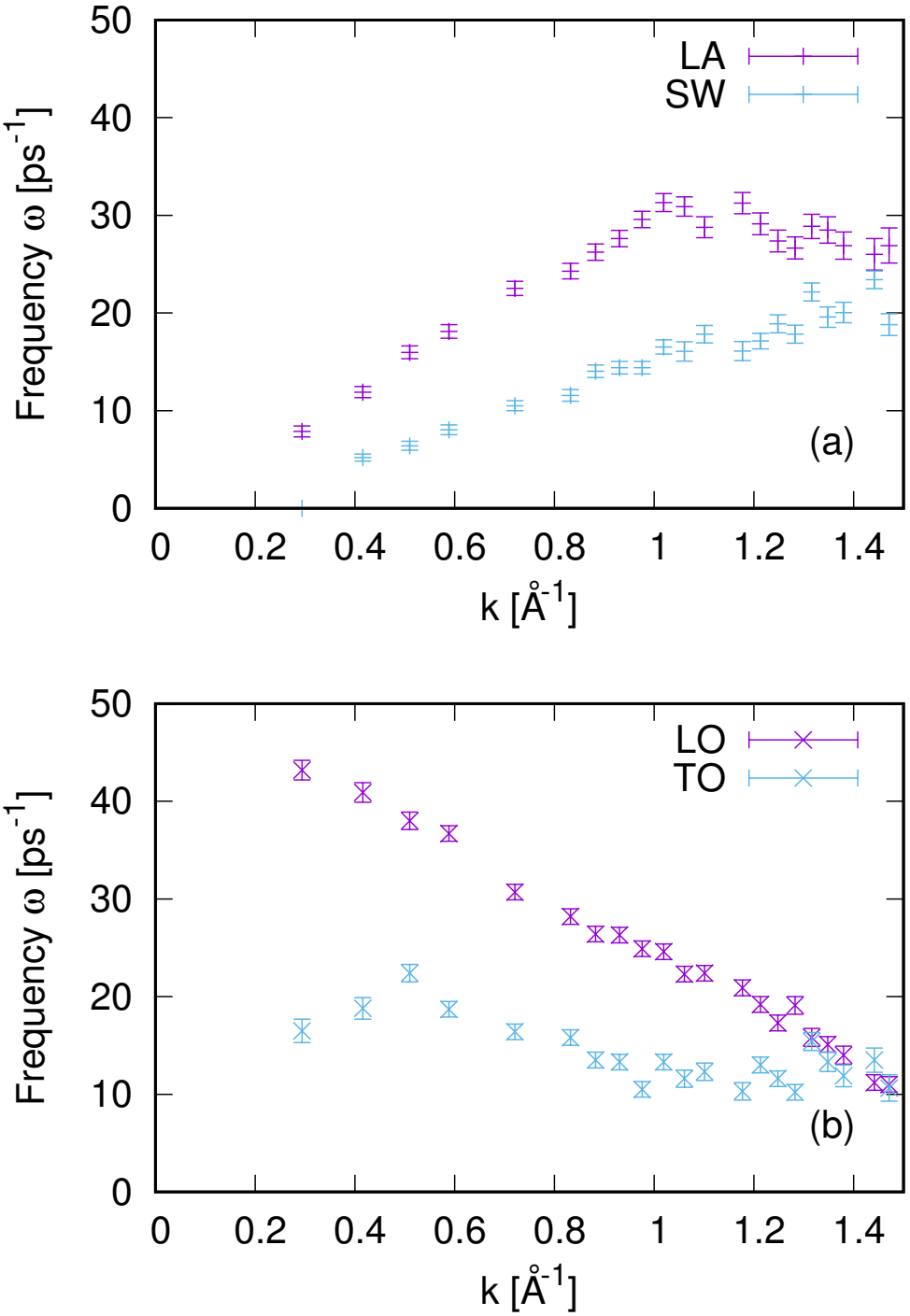

Рис. 3.11. Дисперсія поздовжніх (L) і поперечних (T) колективних збуджень у розплаві NaCl, отримана з положень піків спектральних функцій повного і концентраційного потоків. Позначки LO і TO відповідають гілкам негідродинамічних поздовжньої і поперечної оптичних мод, LA — поздовжньої акустичної моди, SW — негідродинамічних зсувних хвиль.

де $J_t(k)$ — повний масовий потік, дає значення $c_\infty = 4223.7$ m/s.

Дисперсія пропагаторних власних мод УКМ, отримана з 8-змінної динамі-

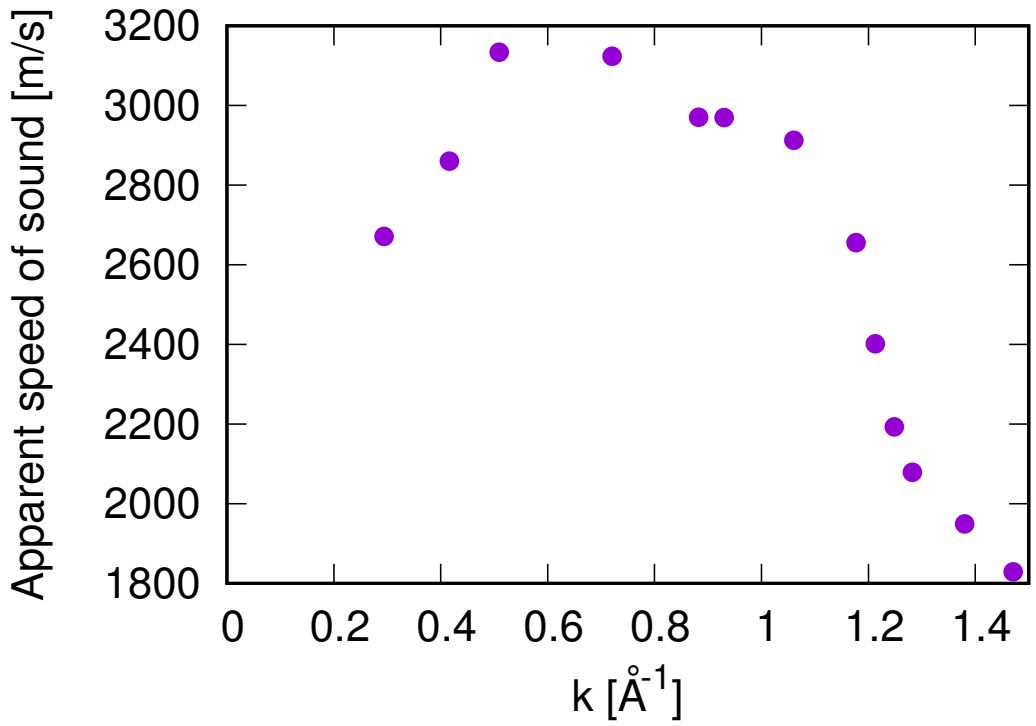

Рис. 3.12. Спостережувана швидкість звуку як функція хвильового числа для розплаву NaCl за $T = 1262$ K, отримана з *ab initio* моделювання.

чної моделі (2.2), показана на рисунку 3.13. Власні значення, що відповідають акустичній $z_1(k) = z_{LA}(k)$ та оптичній $z_2(k) = z_{LO}(k)$ гілкам, добре визначені. Для порівняння з положеннями піків відповідних спектральних функцій потоку для малих хвильових чисел наведено відповідні символи з похибками. 8-змінна динамічна модель у запропонованій схемі приводить для $k < 0.9\text{Å}^{-1}$ до трьох пар комплексно-спряжених власних значень. Зазвичай третя гілка є низькочастотною і відповідає нанорозмірним негідродинамічним тепловим хвилям [76], які у випадку рідини повинні мати щілину поширення в довгохвильовій області [75]. Теплові хвилі відповідають хвилеподібному теплообміну на нанорівні, а для твердих тіл вони відомі як другі звукові моди [84–87].

Для термо-в'язкопружної моделі УКМ характерним є отримання теплових хвиль через наявність флуктуацій енергії та енергетичного потоку в наборі динамічних змінних, що використовуються для побудови узагальненої гідродинамічної матриці. Однак у випадку розплаву NaCl ми отримали третю пару пропагаторних мод $z_3(k)$ для двох найнижчих значень k, причому їхні частоти виявилися

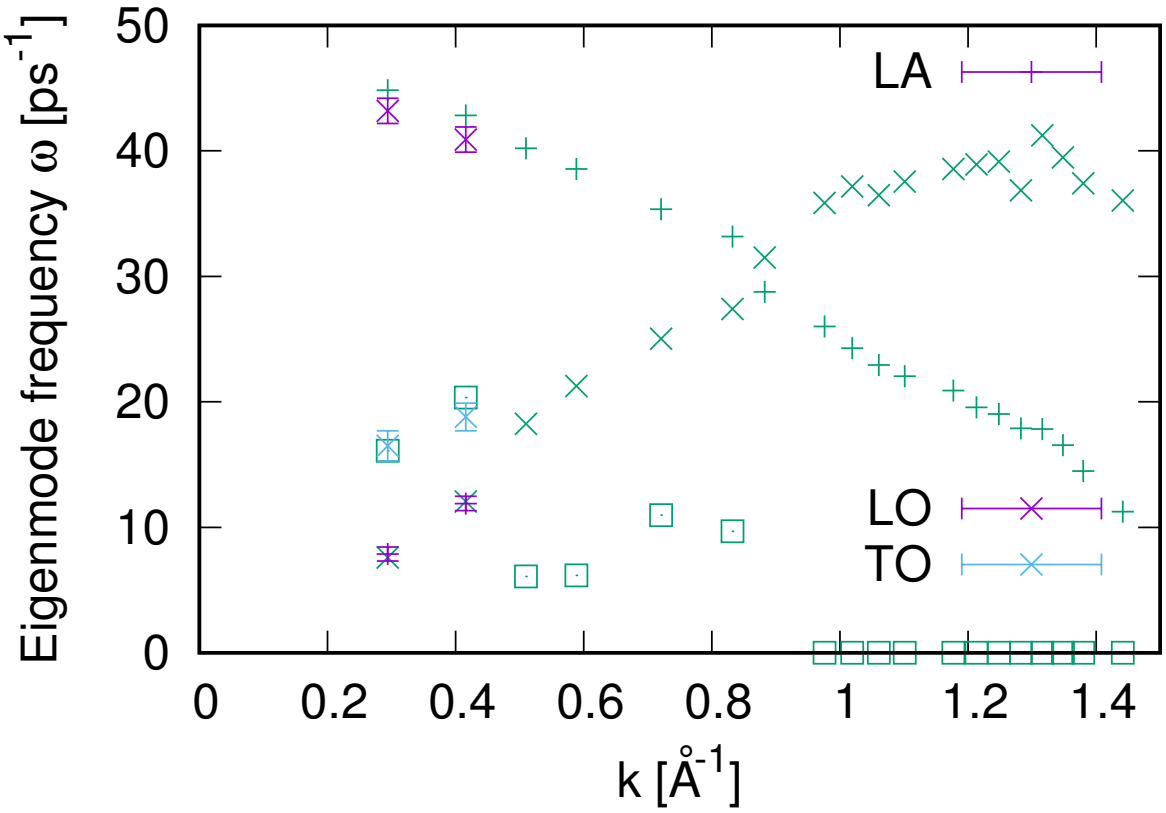

Рис. 3.13. Дисперсія поздовжніх пропагаторних власних мод отримана для розплаву NaCl теоретичним 8-змінним методом УКМ: акустична гілка $z_1(k)$ — хрестики, оптична гілка $z_2(k)$ — плюсики, додаткова негідродинамічна гілка $z_3(k)$ — незаповнені квадратики. Символи з похибками біля двох найнижчих хвильових чисел відповідають безпосередньо оціненим частотам з пікових положень відповідних спектральних функцій потоку і відносяться до поздовжніх акустичних (LA) і оптичних (LO), а також до поперечних оптичних (TO) колективних збуджень на рисунку 3.11.

навіть вищими за частоти акустичної гілки (див. незаповнені квадратики на рисунку 3.13). Цікаво, що ці частоти добре узгоджуються з частотами поперечної оптичної гілки на рисунку 3.11. У стандартному безпараметричному підході УКМ неможливо отримати третю гілку з іншим, ніж теплове, походженням власних мод, оскільки на перші три частотні моменти спектральної функції густини теплоти $S_{hh}(k,\omega)$ і додатково на найменший момент часу $S_{hh}(k,\omega=0)$, а також на перехресні кореляції між густиною маси і теплоти накладаються обмеження матричними елементами, отриманими з MD. Однак у цій схемі таких обмежень

немає, оскільки відповідні корелятори та часи кореляції, пов'язані з густиною енергії, розглядаються як параметри підпасування. І, якщо в розплаві існує інший процес з подібною симетрією відносно інверсії часу, процедура підпасування може вловити його присутність замість флуктуацій енергії (або в поєднанні з ними). У будь-якому випадку, задовільна відповідність третьої гілки власних значень з поперечними оптичними частотами ставить відкритим питання — чи можливий для рідин з далекодіючою кулонівською взаємодією якийсь (можливо, нелокальний) зв'язок поздовжньої динаміки з поперечними оптичними модами?

Питання про роль негідродинамічної пропагаторної гілки $z_3(k)$, яка в області малих k практично збігається з частотами поперечних оптичних мод (див. рисунок 3.13), у колективній динаміці розплаву NaCl може бути з'ясоване на основі аналізу її внесків у часові кореляційні функції, що представлені у вигляді рівняння (2.13). Ми зосередимося на внесках мод у загальні автокореляційні функції масового потоку $F^L_{J_tJ_t}(k,t)$ та автокореляційні функції концентраційного потоку $F^L_{J_cJ_c}(k,t)$, які в довгохвильовій ділянці добре описують поширення поздовжніх акустичних та оптичних колективних мод.

На рисунку 3.14 показано залежні від k амплітуди симетричних внесків від релаксаційних $A^{d_j}_{ii}(k)$ і пропагаторних $B^{z_j}_{ii}(k)$ власних мод. Амплітуди несиметричних внесків $D^{z_j}_{ii}(k)$ в (2.13) не відіграють істотної ролі і тут не показані. Як і має бути для флуктуацій повного масового потоку в розплавах солей, у довгохвильовій області є два основні внески в $F^L_{J_tJ_t}(k,t)$ з протилежними знаками: один з додатною амплітудою $B^{z_1}_{tt}(k)$ від акустичних LA збуджень і інший, від'ємний, $A^{d_1}_{ii}(k)$, від релаксаційної моди $d_1(k)$, яка пов'язана з іонною провідністю в розплаві солі. Внесок іншої релаксаційної моди $d_2(k)$, що відображає теплову дифузію, зникає в довгохвильовій області. Поздовжня оптична мода і пропагаторна мода $z_3(k)$ не дають внеску до $F^L_{J_tJ_t}(k,t)$ у довгохвильовій області. Абсолютно протилежна ситуація з внесками мод в автокореляції концентраційних потоків $F^L_{J_cJ_c}(k,t)$, показана на рисунку 3.14b. Основний додатний внесок у $F^L_{J_cJ_c}(k,t)$ дають негідродинамічні оптичні LO-збудження (мода $z_2(k)$), а акустична LA-гілка, як і має бути, не дає в довгохвильовій ділянці внеску в $F^L_{J_cJ_c}(k,t)$. Дивно, але від'ємний вне-

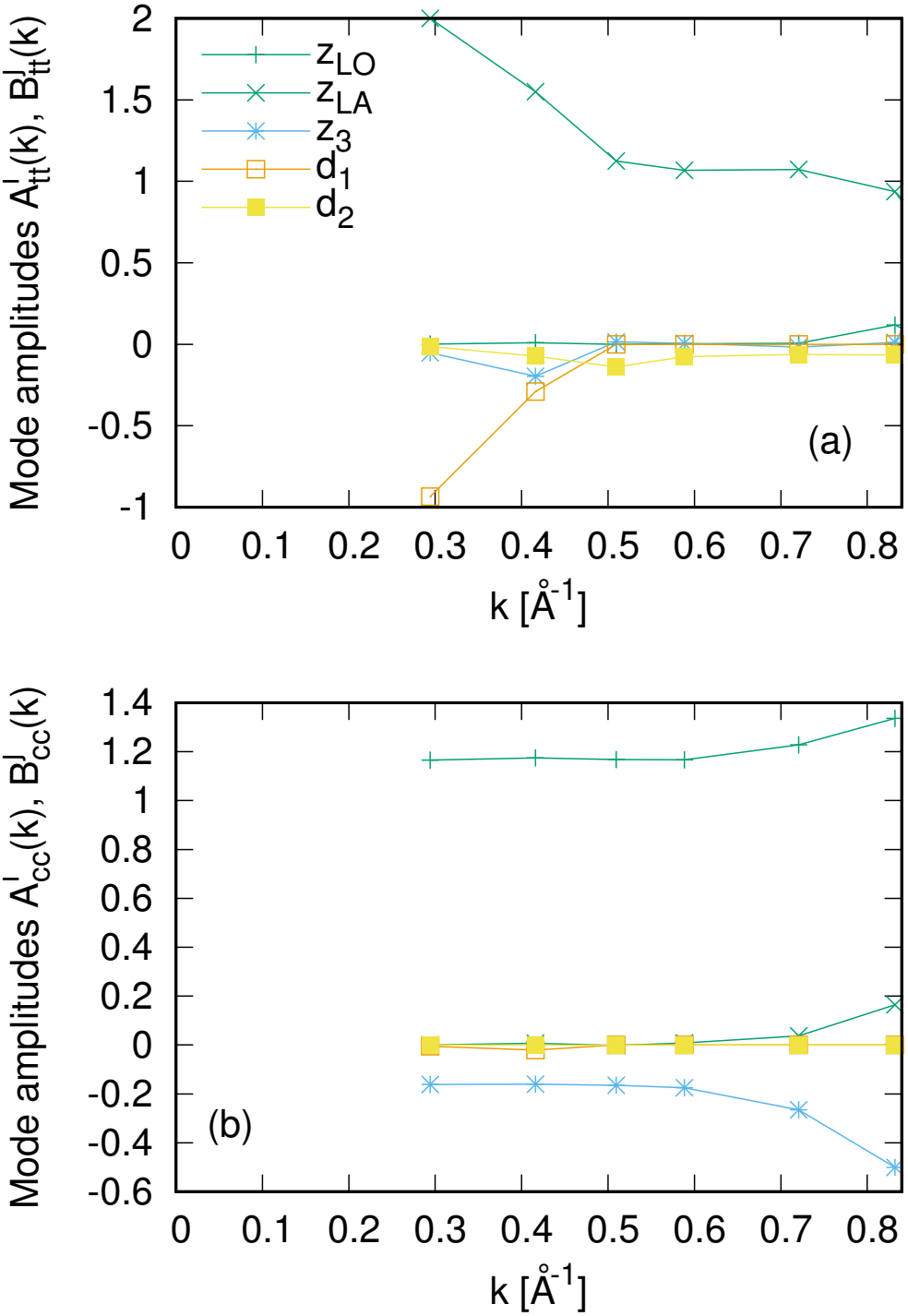

Рис. 3.14. Амплітуди внесків від власних пропагаторних мод $[B^j_{tt}(k),\ B^j_{cc}(k)]$ та релаксаційних власних мод $[A^i_{tt}(k),\ A^i_{cc}(k)]$ у загальну (t) та концентраційну (c) автокореляційні функції потоку [див. формулу (2.13)].

сок гілки пропагаторних мод $z_3(k)$ майже постійний у довгохвильовій області, що свідчить про зв'язок моди $z_3(k)$ з флуктуаціями концентраційного потоку, або про її зчеплення з флуктуаціями концентраційного потоку. Питання про походження

моди $z_3(k)$ залишається нез'ясованим, однак фактичні результати про колективні збудження в розплавах солей та їхній внесок у кореляції потік-потік можуть спричинити розвиток теоретичних моделей, орієнтованих на нелокальний зв'язок повздовжньої та поперечної динаміки в рідинах з далекодіючими взаємодіями.

3.2. Дослідження оксидного розплаву Al_2O_3

У 3.1 на прикладі розплаву NaCl отримано дуже добре узгодження між моделюванням АІМД і 8-змінною термо-в'язкопружною теорією УКМ. Тут цю методологію буде застосовано до значно складнішої динаміки розплаву Al_2O_3, аналізу часових кореляцій у ньому та оцінки дисперсії акустичних і негідродинамічних оптичних мод.

Великий інтерес у зв'язку з численними застосуваннями оксидних нанотехнологій та електрохімії викликає мікроскопічна структура і динаміка твердих і рідких оксидів, а також їхніх наночастинок [88–90]. Зокрема, наночастинки оксиду алюмінію, Al_2O_3, є одними з найбільш широко використовуваних нанометалевих оксидів і нанонаповнювачів завдяки своїм цікавим властивостям у повсякденному застосуванні. Оксид алюмінію є іонною сполукою і використовується у виробництві алюмінію, коли під час електролізу розчину глинозему/кріоліту на катоді утворюється алюміній, а на аноді — кисень. Більше того, оксид алюмінію був знайдений у значній кількості у зразках мозку пацієнтів з хворобою Альцгеймера, що викликало дискусію про вплив алюмінієвого посуду на розвиток хвороби Альцгеймера [91, 92]. З наукової точки зору розплави оксидів, такі як Al_2O_3, становлять додатковий виклик для розуміння їхніх транспортних властивостей і колективної динаміки. Насправді, ці оксиди характеризуються не тільки ефектами поляризованості, але й частковими зарядами, ковалентним зв'язком кисню, а також потрійно зв'язаним киснем, що призводить до появи структурних одиниць AlO_5, які впливають на зсувну в'язкість і колективну динаміку [93].

Експериментальні дослідження колективної динаміки Al_2O_3 обмежувалися переважно непружним розсіянням рентгенівських променів (IXS) для рідкого та

переохолодженого станів у діапазоні температур від 2300K до 3100K [94], коли температура плавлення становить $T_m = 2327$ K [95]. Зовсім недавно структурний фактор було виміряно з експериментів з рентгенівської дифракції [96]. З огляду на обмеженість вимірювань, моделювання на атомному рівні, наприклад молекулярна динаміка (МД), є потужним і допоміжним засобом для глибшого розуміння динаміки.

Атомістичну структуру і динаміку розплавів оксиду алюмінію досліджено за допомогою комп'ютерного моделювання [96–103] з використанням різних моделей взаємодії. Три моделі потенціалу були отримані з теорії функціоналу густини (DFT) з використанням локального наближення густини (LDA), узагальненого градієнтного наближення(GGA) та мета-GGA функціоналу в рамках повністю обмеженого та правильно нормованого (SCAN) [104], відповідно. Ян зі співавторами [99] розробили гнучку модель іонної взаємодії для оксиду алюмінію, яка враховує іонну поляризуваність і деформації структури аж до квадрупольного рівня, і вивели дві версії, побудовані, відповідно, на основі LDA і GGA. Виходячи з цього, було визначено швидкість звуку приблизно $v_s = 7350$ м/с при $T = 2350$ K [100], а також досліджено коливальну густину станів (VDOS) і дисперсію акустичних мод [101]. Дисперсійні співвідношення і ширини ліній отримано з максимумів парціальних повздовжніх кореляційних спектрів потоку і з підпасування повного рентгенівсько-зваженого динамічного структурного фактора $S(k, \omega)$ під модельні Лоренціани, де k і ω — хвильове число і частота, відповідно. Швидкість звуку оцінено як 6800 м/с за $T = 2500$ K [101]. Потенціал на основі SCAN також дає дуже добрий опис властивостей розплаву, таких як локальна структура і коефіцієнти самодифузії [103], але його поки що не використовували для дослідження колективної динаміки.

Теоретичні моделі повинні відтворювати деталі колективної динаміки в розплавах солей і оксидів, особливо на нанорівні, з явним урахуванням атомістичної структури (негідродинамічних ефектів). Прості гідродинамічні моделі бінарних іонних рідин описують лише повільні процеси, що випливають з локальних законів збереження, неадекватні типовим часовим і просторовим масштабам процесів,

які вимірюються в експериментах з непружного розсіяння рентгенівських променів (IXS) або спостерігаються у вигляді часових кореляційних функцій, отриманих з моделювання методом молекулярної динаміки.

Для дослідження колективної динаміки Al_2O_3 часові кореляційні функції були визначені за допомогою AIMД моделювання на основі DFT з функціоналом SCAN, щоб зберегти найкращу точність, яка, ймовірно, була б меншою за використання емпіричних потенціалів. Усі статичні та динамічні кореляційні функції, розраховані на основі AIMД моделювання, отримано в широкому діапазоні хвильових чисел з найменшим доступним $k_{min} = 0.4146$ Å^{-1} та усереднено за всіма можливими напрямками відповідних хвильових векторів.

3.2.1. Особливості структури розплаву Al_2O_3 з *ab initio* моделювання

Моделювання за допомогою методу *ab initio* молекулярної динаміки проводилося в рамках теорії функціоналу густини (DFT) [105, 106] з використанням віденського *ab initio* пакету моделювання (VASP) [107, 108] у версії 5.4.4. Для моделювання було створено кубічні суперкомірки з періодичними граничними умовами та

- кількість атомів $N = 300$, (120 атомів Al і 180 атомів O),
- температура $T = 2400$ K.

Для опису електрон-іонних взаємодій використано PAW потенціал з енергією відсікання 600 еВ (що перевищує рекомендоване значення для потенціалів) [80, 109]. Таке вище значення гарантує точне визначення тиску. Обмінно-кореляційні ефекти були враховані в мета-GGA функціоналі в рамках функціонального підходу повністю обмеженого та відповідно нормованого (SCAN) функціоналу [104]. Цей підхід виявився корисним для кількох оксидів у кристалічному та розплавленому станах, зокрема для оксиду алюмінію [103, 110, 111]. Оскільки досліджується рідка фаза, а для моделюванні використано досить велику кількість частинок, то під

час відбору проб у зоні Бріллюена використовували лише Г-точку. Динаміка виконувалася в рамках рівнянь руху Ньютона, інтегрованих чисельно за допомогою алгоритму Верле у швидкісній формі з часовим кроком 1 фс.

Фазово-просторова траєкторія визначалася в канонічному ансамблі, а саме, за постійної кількості атомів N, об'єму V і температури T (NVT), що контролюють за допомогою термостата Нозе [57, 59]. Було перевірено флуктуації температури, щоб переконатися, що введення термостата практично не вплинуло на них. Варто зазначити, що термостат, доданий до модельованої системи, може спотворювати динаміку, як це було показано в [112]. Розмір суперкомірки було підібрано так, щоб отримати тиск, близький до нуля, із залишковим значенням менше ніж 0.37 ГПа, що є меншим за амплітуду флуктуацій тиску під час моделювання. Отриманий рівноважний атомний об'єм 11.60 Å^3 є близьким до експериментального значення 11.58 Å^3 [113]. Після регулювання тиску і встановлення рівноваги, тривалість моделювання становила 41 пс. Раніше було показано [103], що результати AIMД добре узгоджуються з експериментами рентгенівської дифракції [96] для повного структурного фактора, і узгоджуються з вимірюваннями дифузійних треків для коефіцієнта самодифузії кисню.

3.2.2. Колективні збудження Al_2O_3

Статична атомна структура бінарних рідин зазвичай представлена парціальними парними функціями розподілу $g_{ij}(r)$ та парціальними структурними факторами $S_{ij}(k)$.

На рисунку 3.15 показано парціальні функції $g_{ij}(r)$, i, j = Al, O, отримані з AIMД траєкторій. Як це характерно для дальньої кулонівської взаємодії між частинками, ефект екранування дальнього притягання призводить до появи першої координаційної сфери (з центром на $\sim$ 1.85 Å), яка складається з частинок з протилежним ефективним зарядом. Друга координаційна сфера складається переважно з частинок з однаковим знаком ефективного заряду, і, як видно з рисунка 3.15 іони Al і O мають різні ефективні розміри.

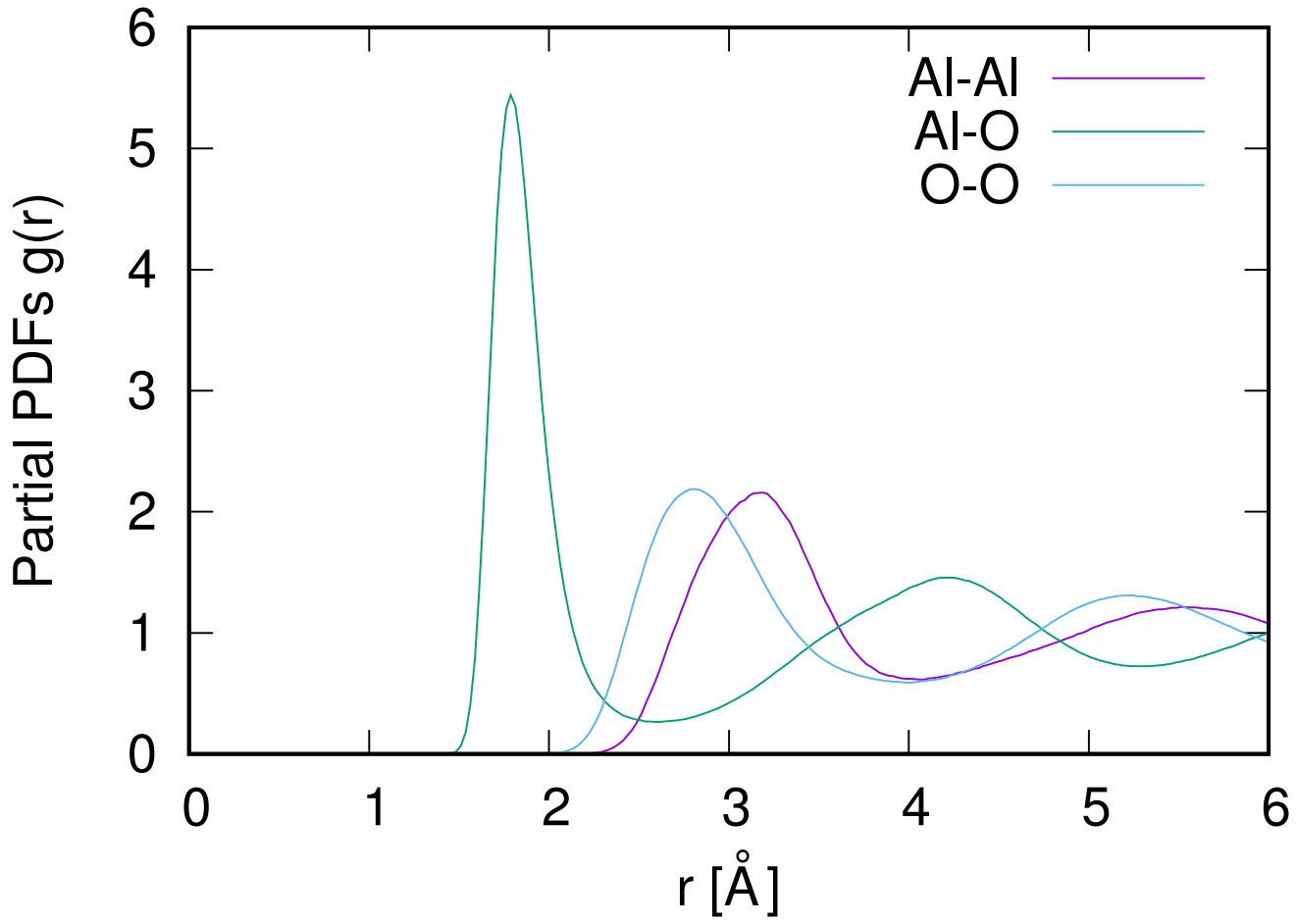

Рис. 3.15. Парціальні парні функції розподілу для рідкого Al_2O_3, отримані з *ab initio* моделювання.

Парціальні статичні структурні фактори для Al_2O_3, оцінені безпосередньо з АІМД як

$$S_{ij}(k) = \langle n_i(-k) n_j(k) \rangle,$$

де $n_i(k,t)$, i = Al, O — динамічні змінні парціальної густини частинок з набору (2.2) і $\langle ... \rangle$, середнє значення ансамблю, показано на рисунку 3.16.

Для порівняння на рисунку 3.17 показано k-залежність структурних факторів Бхатії-Торнтона, $S_{NN}(k)$ і $S_{CC}(k)$, які показують кореляції у флуктуаціях загального числа (N) і концентрації (C) у бінарному розплаві [55, 71]. Зауважимо, що в той час як парціальні структурні фактори $S_{\mathrm{AlAl}}(k)$ і $S_{\mathrm{OO}}(k)$ демонструють якісно подібну поведінку в залежності від k з максимумами за 2.5 $Å^{-1}$ і 2.8 $Å^{-1}$, відповідно, структурні фактори Бхатіа-Торнтона показують добре вира-

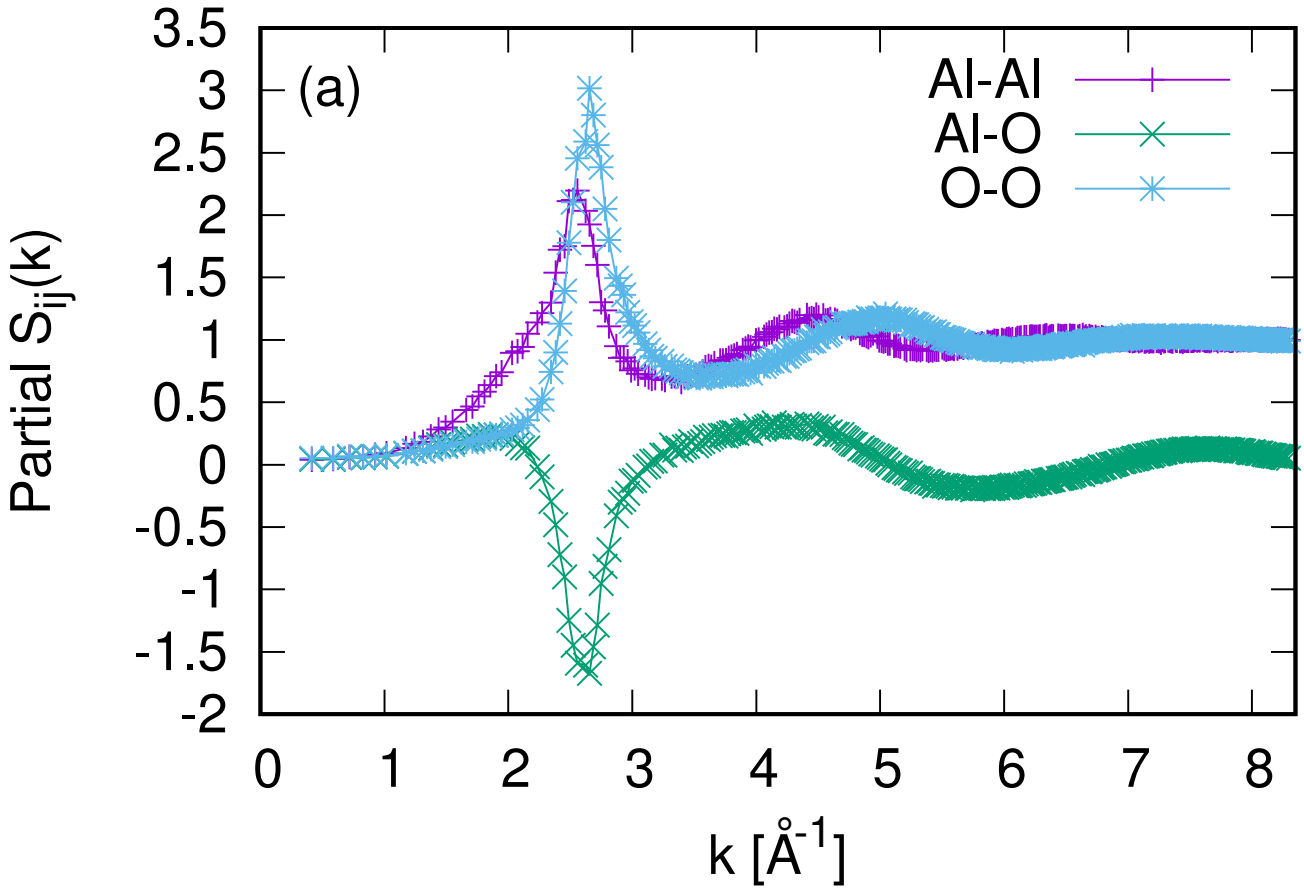

Рис. 3.16. Парціальні структурні фактори Ашкрофта-Ланґрета, отримані з *ab initio* моделювання.

жену хімічну впорядкованість [високий перший максимум $S_{CC}(k)$ за ~ 2.6 Å^{-1} і відсутність добре вираженого першого максимуму $S_{NN}(k)$], що є наслідком специфічних структурних особливостей розплаву Al_2O_3, які спостерігаються у парціальних парних функціях розподілу на рисунку 3.15.

На рисунках 3.18 і 3.19 показано VACF (формула 3.1) для Al і O та їхні спектри Фур'є

$$\psi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos(\omega t)\psi(t)dt. \tag{3.6}$$

Оскільки іони алюмінію майже на 70% важчі за іони кисню, їхні VACF не мають чітко виражених коливань, хоча обидві VACF на рисунку 3.18 демонструють "ефект ґратки", тобто зворотне розсіювання на найближчих сусідах, про що свідчить від'ємна область VACF. Коефіцієнти дифузії, оцінені з інтеґрування

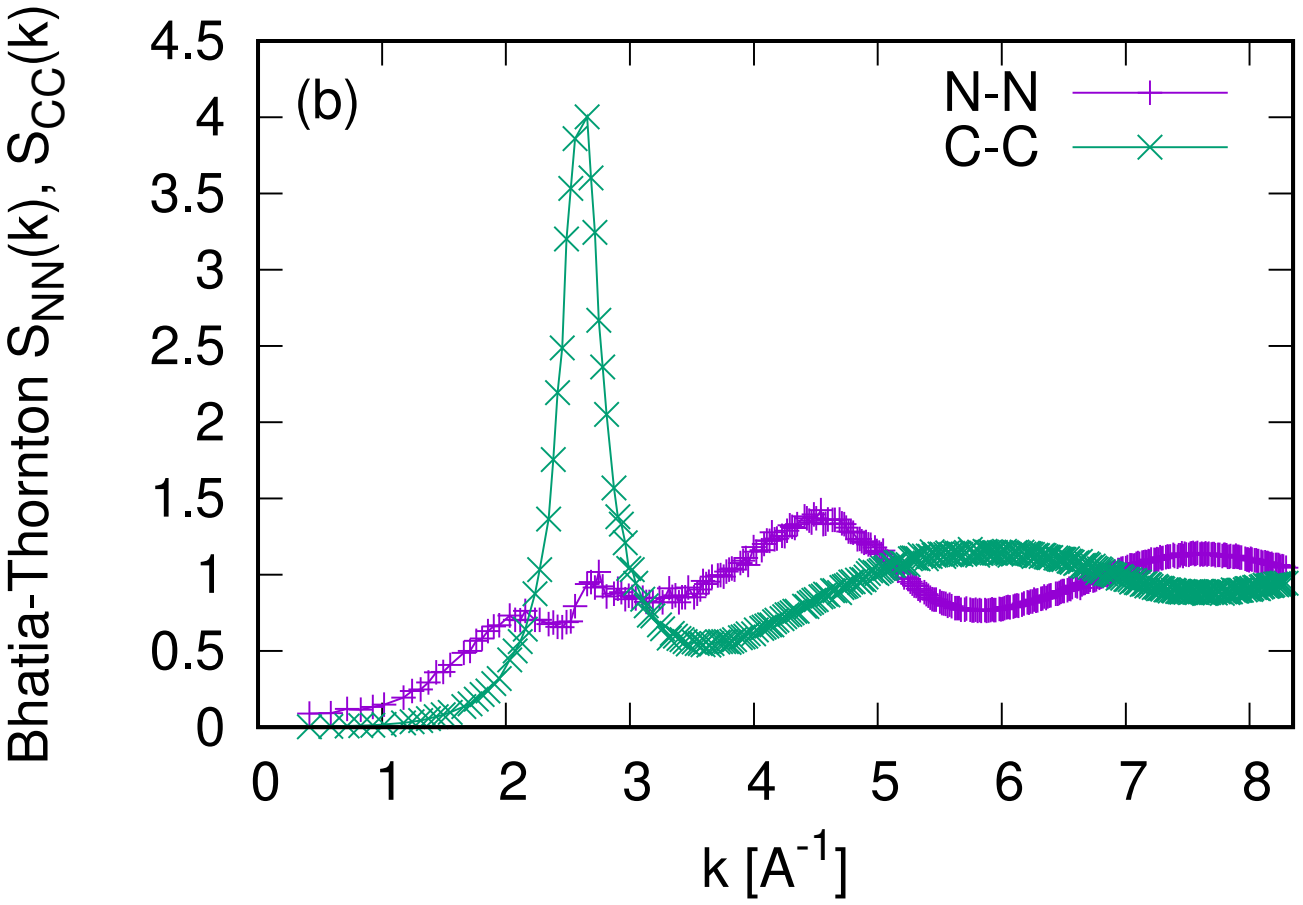

Рис. 3.17. Структурні фактори Бхатії-Торнтона $S_{NN}(k) = \langle n_t(-k)n_t(k)\rangle$ і $S_{CC}(k) = \langle n_c(-k)n_c(k)\rangle$ для рідкого Al_2O_3, отримані з *ab initio* моделювання.

VACF за формулою Кубо-Гріна

$$D = \int_0^\infty \psi(t)dt, \tag{3.7}$$

становлять 0.175 ± 0.02 Å^2/пс та 0.192 ± 0.02 Å^2/пс для Al та O, відповідно. Дифузія атомів відображається нульовими значеннями спектрів Фур'є VACF за $\omega = 0$. Спектри Фур'є VACF зазвичай показують піки на плоских ділянках у дисперсії колективних збуджень. Для подальшого аналізу закону дисперсії варто зазначити, що добре виражені піки VACF Фур'є-спектрів (рисунок 3.19) припадають на $\sim$ 45 пс$^{-1}$ для Al і на $\sim$ 50 пс$^{-1}$ для O, тоді як у VACF Фур'є-спектрі кисню спостерігається розмите плече в ділянці $\sim 130 - 160$ пс$^{-1}$.

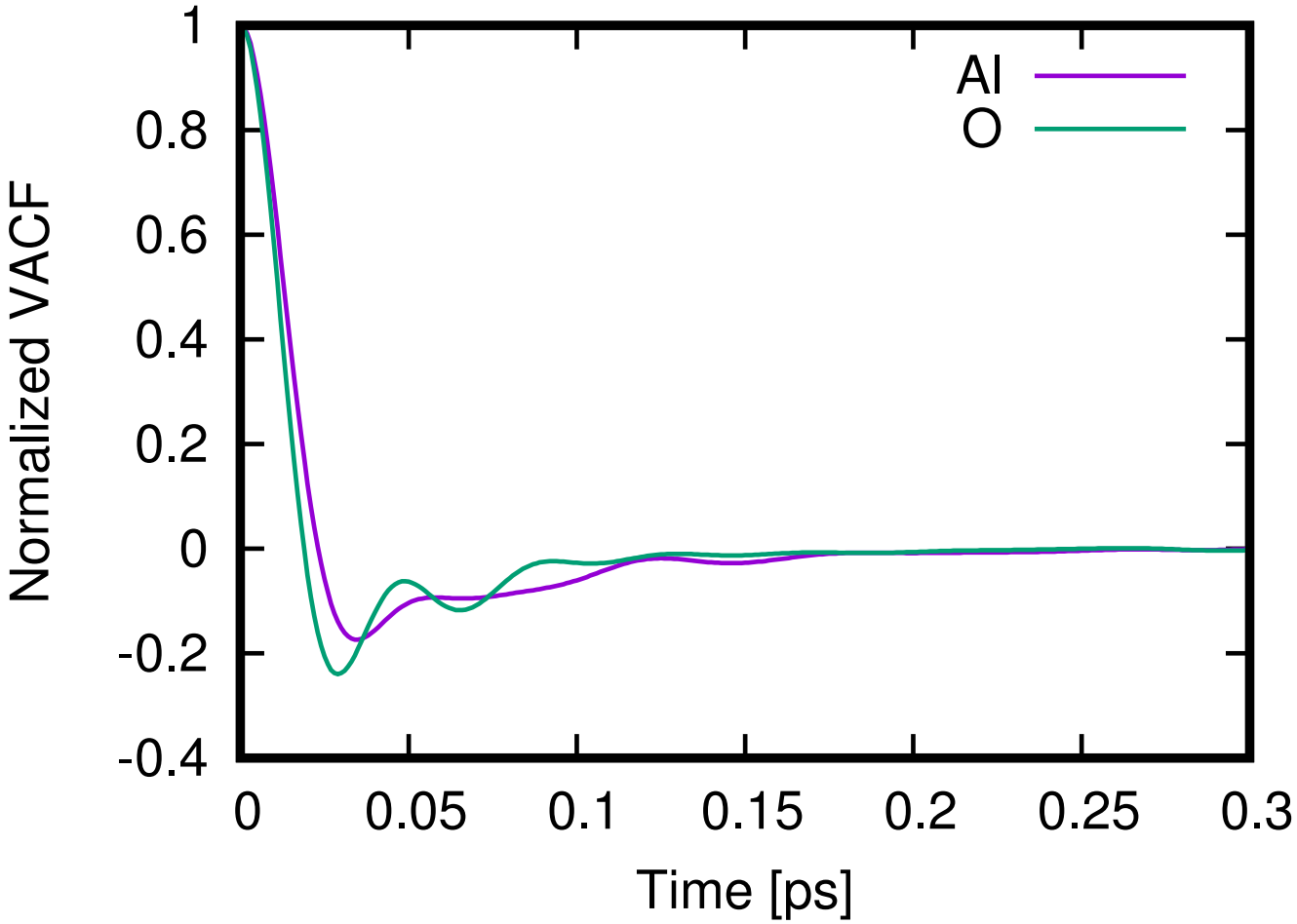

Рис. 3.18. Нормовані автокореляційні функції швидкостей для іонів Al і O.

Колективна динаміка бінарних (і взагалі багатокомпонентних) рідин містить негідродинамічні збудження, спричинені мас-концентраційними флуктуаціями, які мають аналогію із загасаючими оптичними фононами в багатокомпонентних твердих тілах. Теорія поздовжніх (L) [56] і поперечних (T) [48] оптичних мод у бінарних рідинах, що ґрунтується на окремому розгляді мас-концентраційних флуктуацій, приводить до загасання оптичних мод внаслідок взаємної дифузії компонентів і тенденції до деміксування. Дотепер не була побудована загальна теорія, яка враховує зв'язок оптичних і акустичних мод у повздовжньому випадку або з флуктуаціями повного масового потоку в поперечному випадку, оскільки вона вимагає аналітичного визначення (принаймні) 6-змінних повздовжніх і 4-змінних поперечних власних значень. Для іонних рідин існують специфічні особливості в поведінці оптичних мод [73], які випливають з умови локальної еле-

ктронейтральності, що виключає деміксування, оскільки довгохвильовий статичний структурний фактор заряд-заряд (аналог статичного структурного фактора концентрація-концентрація Бхатія-Торнтона) асимптотично прямує до нуля.

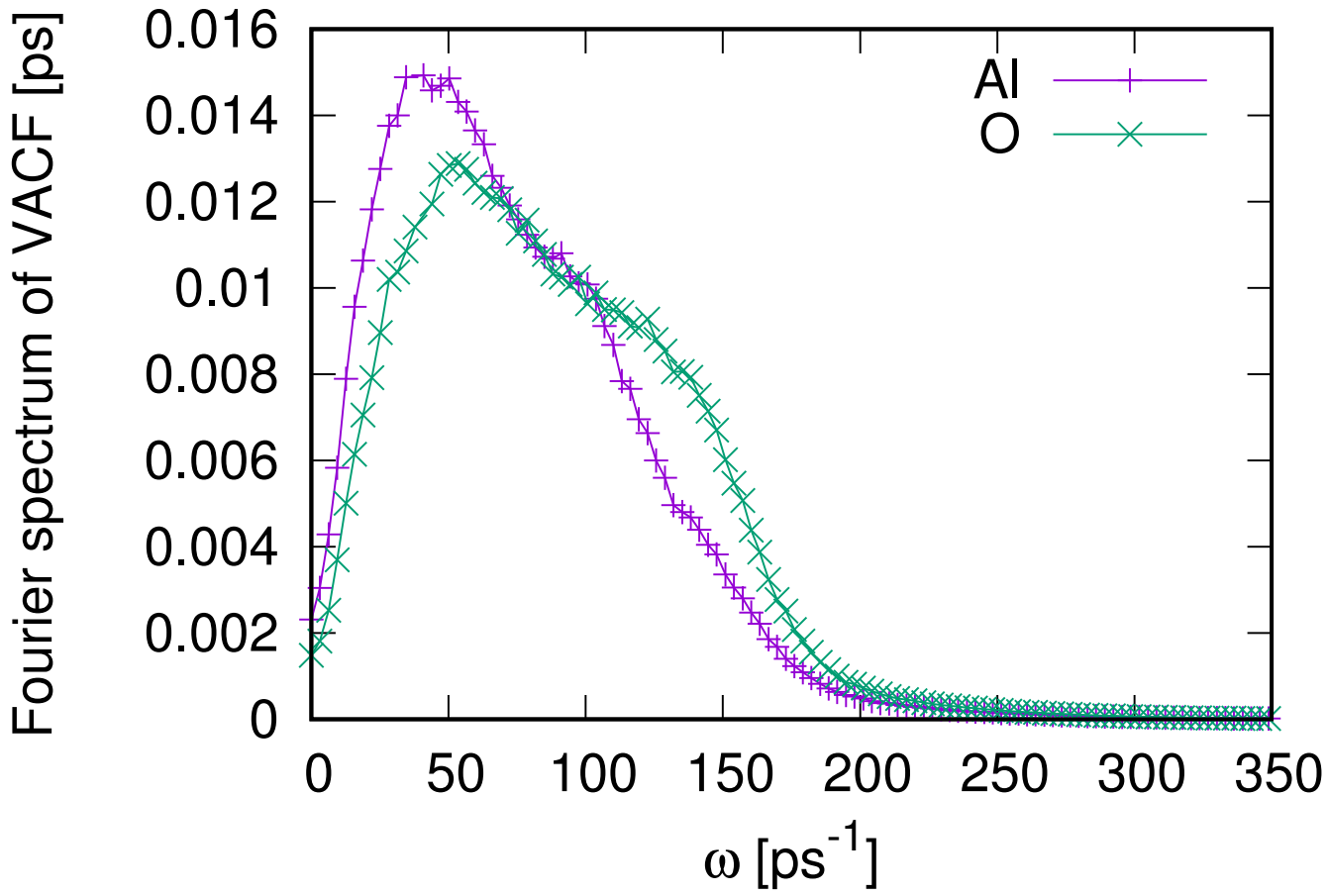

Рис. 3.19. Фур'є-спектри автокореляційних функцій швидкостей для іонів Al і O.

Існування оптичних збуджень у досліджуваному розплаві Al_2O_3 видно з поведінки автокореляційних функцій мас-концентраційного потоку $F^{L,T}_{J_xJ_x}(k,t)$, показаних на рисунку 3.20 для найменшого хвильового числа, доступного в реальному моделюванні. Динамічна змінна мас-концентраційного потоку $J_x(k,t)$ ортогональна до повного мас-концентраційного потоку $J_t(k,t)$, як це було показано в [48]. На рис 3.20 видно, що автокореляційні функції повного $F^{L/T}_{J_tJ_t}(k,t)$ і мас-концентраційного $F^{L/T}_{J_xJ_x}(k,t)$ потоків справді відповідають колективним процесам на різних часових масштабах, демонструючи істотно різні частоти загасаючих коливань у їхніх часових залежностях: довгохвильові функції $F^{L/T}_{J_tJ_t}(k,t)$ відобража-

ють поширення акустичних збуджень у L-динаміці та зсувних хвиль у T-динаміці, тоді як L- та T-оптичні моди роблять внесок у $F^{L/T}_{J_xJ_x}(k,t)$. Цю властивість часових кореляційних функцій $F^{L/T}_{J_tJ_t}(k,t)$ і $F^{L/T}_{J_xJ_x}(k,t)$ використано для чисельних оцінок дисперсії L і T колективних збуджень за допомогою чисельного часового перетворення Фур'є.

Відтворення часових кореляційних функцій, отриманих за допомогою AIMД, є складною задачею для теорії. Більше того, якщо теорія здатна представити часові кореляційні функції через динамічні власні моди рідкої системи, то відтворення часових кореляційних функцій, отриманих за допомогою AIMД, призводить одночасно до встановлення дисперсії та загасання пропагаторних мод. Використовуються дві динамічні моделі: в'язкопружна для бінарних рідин з набором шести динамічних змінних (2.6) і термо-в'язкопружна з вісьмома динамічними змінними (2.2). На рисунку 3.21 видно, що безпараметрична в'язкопружна модель з 6 змінними не здатна коректно відтворити часову залежність парціальних кореляційних функцій "потік-потік", тоді як термо-в'язкопружна динамічна модель з кількома параметрами, що відповідають зв'язку з тепловими модами, дозволяє відтворити отримані з AIMД часові кореляційні функції в широкому діапазоні хвильових чисел. Зауважимо, що обидві теоретичні моделі, $A^{(ve)}$ і $A^{(8)}$, забезпечують однакову точність з точки зору врахування частотних і часових моментів. Однак, модель з 8-ма змінними (2.2) допускає дві додаткові негідродинамічні моди. На рисунку 3.21 кожна з теоретичних GCM парціальних функцій потік-потік (або в моделі $A^{(ve)}$, або в $A^{(8)}$) задовольняє шість правил суми: три для нульової, першої та другої похідних за часом за $t = 0$ (короткочасна поведінка) і три для нульового, першого та другого моментів часу $F^{L}_{J_iJ_j}(k,t)$. Однак, дві додаткові негідродинамічні власні моди в рамках термо-в'язкопружної моделі дозволяють суттєво покращити якість відтворення отриманих з AIMД парціальних функцій потік-потік (як показано на рисунку 3.21).

Проблема незадовільного відтворення часових кореляційних функцій потік-потік, отриманих з AIMД, 6-змінною в'язкопружною моделлю (2.6), наведеною на рисунку 3.21 стає зрозумілим після порівняння дисперсії двох гілок власних

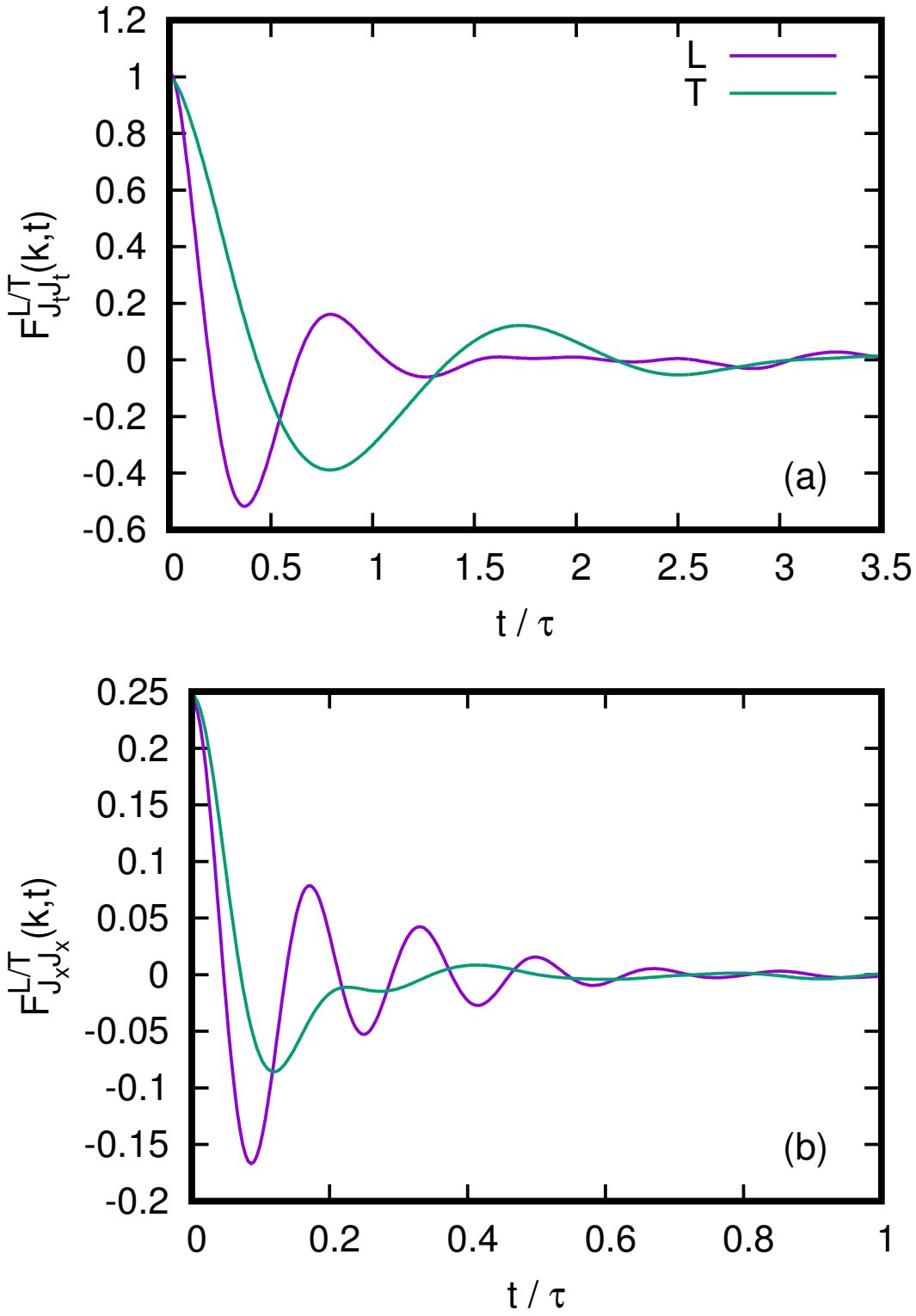

Рис. 3.20. Автокореляційні функції поздовжнього (L) і поперечного (T) повного масового потоку (J_t) та мас-концентраційного потоку (J_x) для $k = 0.4146$ Å^{-1}. Часовий масштаб τ дорівнює 0.243813 пс.

пропагаторних мод, отриманих в рамках в'язкопружної моделі (2.6), з частотами "затравочних" (незагасаючих) колективних мод, аналітичні вирази для яких

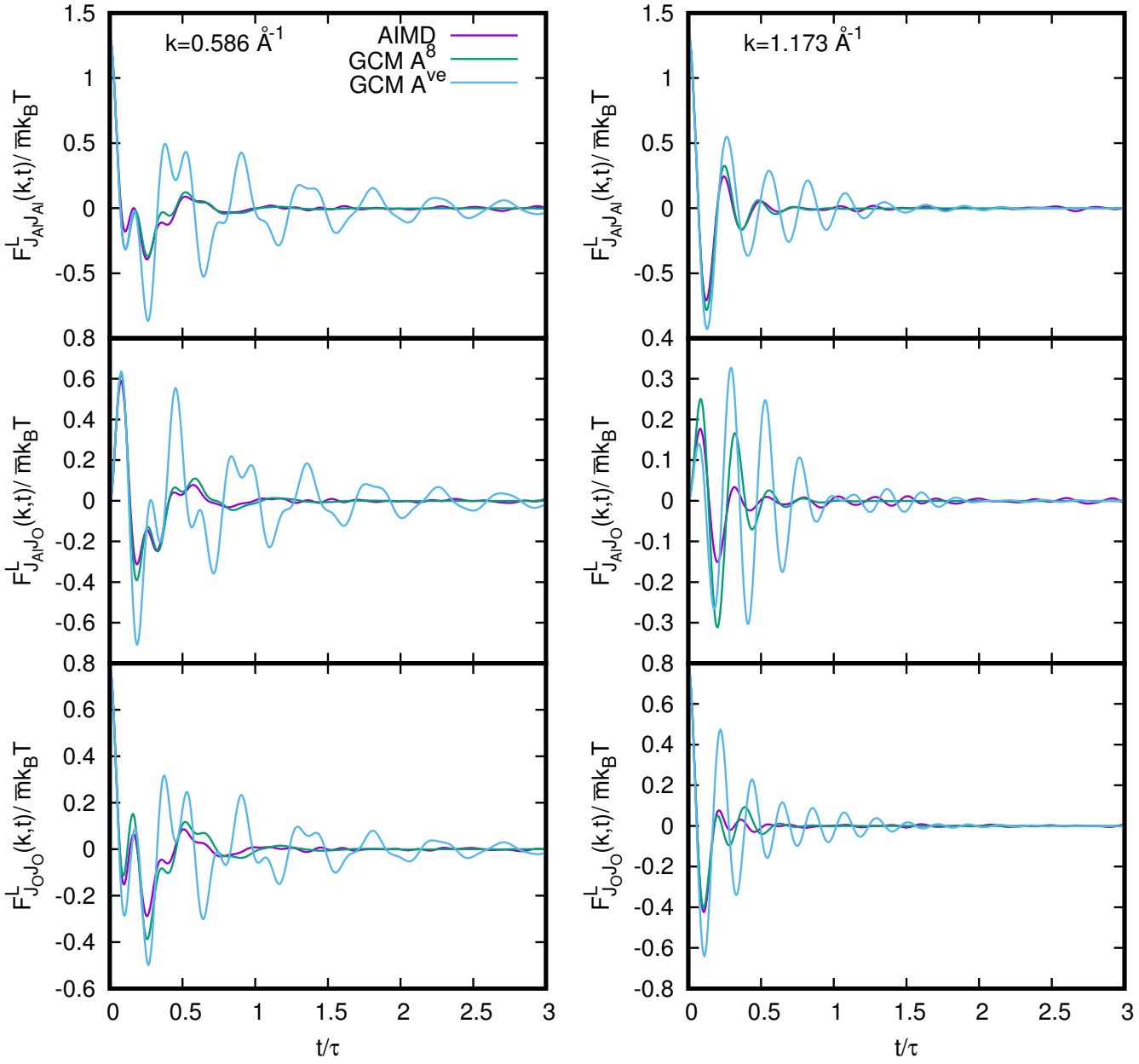

Рис. 3.21. Парціальні поздовжні часові кореляційні функції потік-потік, отримані з *ab initio* моделювання (суцільні лінії), та їх теоретичні GCM репліки в рамках 6-змінної в'язко-пружної моделі $A^{(ve)}$ (коротка штрихова лінія) та 8-змінної GCM моделі $A^{(8)}$ (довга штрихова лінія) для двох хвильових чисел k. Часовий масштаб τ становить 0.243813 пс.

подано в [45] (див. рисунок 3.22). Дійсно, частоти пропагаторних власних мод в'язкопружної моделі лише трохи нижчі за частоти "затравочних" мод, що свідчить про те, що в межах простої в'язкопружної моделі не було враховано певного механізму загасання, оскільки зазвичай частоти колективних мод перенормову-

ють від їхніх “затравочних” значень як

$$\omega_j(k) = \sqrt{\omega^2_{j,bare}(k) - \sigma^2_j(k)}. \tag{3.8}$$

Для $k < 1$ Å^{-1} можна легко розрізнити високочастотну оптичну та низькочастотну акустичну гілки, хоча частоти акустичної гілки на рисунку 3.22 вищі за частоти експериментальної довгохвильової дисперсії акустичних мод з експериментів IXS [94].

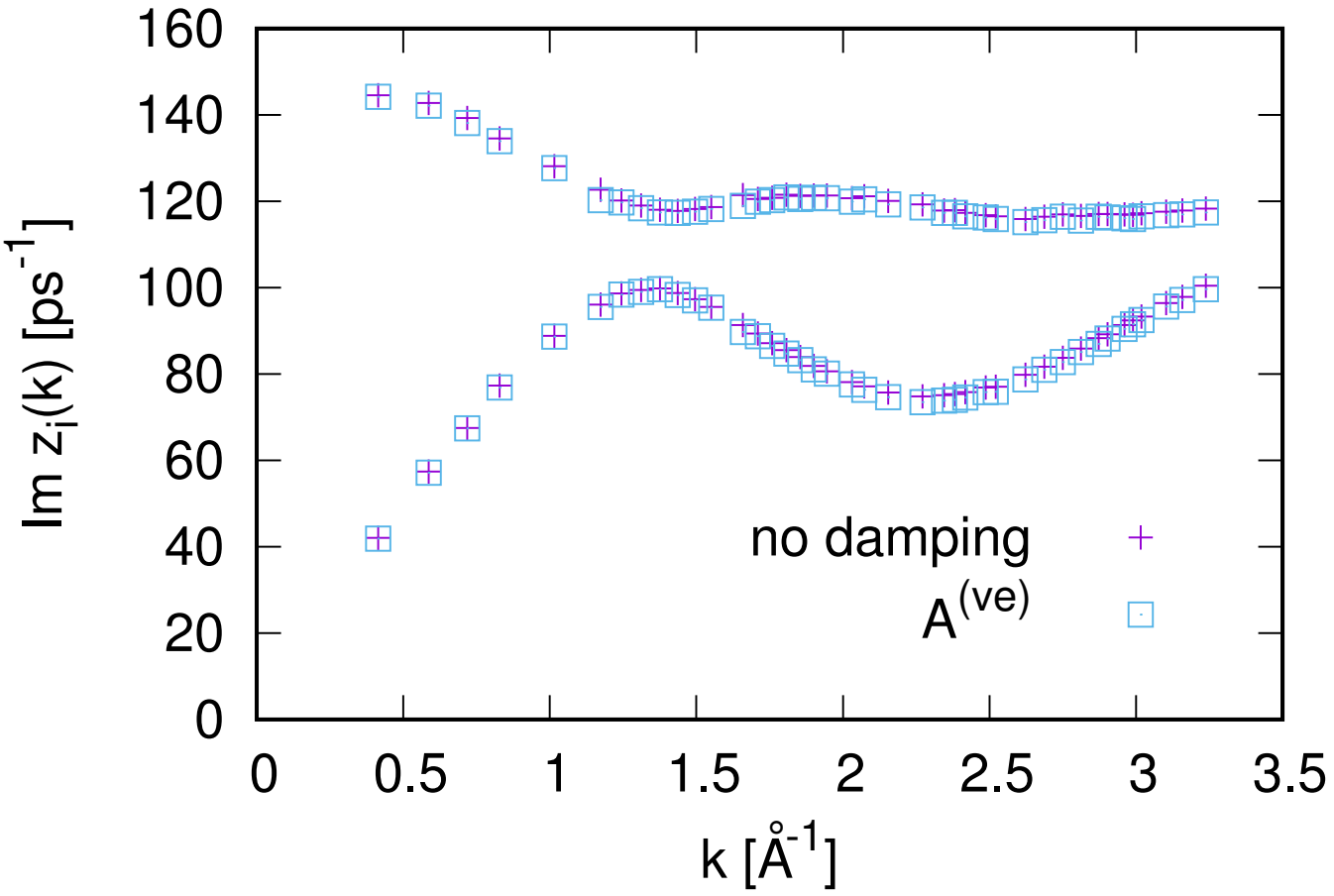

Рис. 3.22. Дисперсія “затравочних” (незагасаючих) поздовжніх колективних мод (плюсики) і пропагаторних власних мод отриманих в рамках 6-змінної моделі $A^{(ve)}$ (відкриті квадратики).

Очевидно, що в довгохвильовій ділянці акустична гілка немає додаткового загасання через зв’язок з тепловими флуктуаціями (у в’язкопружній моделі (2.6) серед динамічних змінних немає теплових процесів), які дають основний внесок у центральний пік динамічного структурного фактора (і в експоненціаль-

ний спад усіх парціальних часових кореляційних функцій густина-густина) згідно з результатами гідродинаміки розплавів солей [2]. Рисунок 3.21 свідчить, що термо-в'язкопружна модель, на відміну від 6-змінної моделі, здатна відтворити поведінку часових кореляційних функцій, отриманих з АІМД.

Дисперсія та загасання прогаторних мод отримані в рамках 8-змінної термо-в'язкопружної моделі $A^{(8)}$, і їхній внесок у поведінку парціальних часових кореляційних функцій потік-потік показано на рисунку 3.23. Майже в усьому k-діапазоні отримано три пари комплексно-спряжених власних значень динамічних мод

$$z_j(k) = \sigma_i(k) \pm i\omega_j(k), \quad j = 1, 3,$$

де $\omega_j(k)$ і $\sigma_j(k)$ — дисперсія та загасання j-ї пропагаторної моди.

З рисунку 3.23 видно, що для $k < 1$ Å^{-1} легко виділити три гілки пропагаторних збуджень тоді як для більших хвильових чисел взаємодія між гілками призводить до суттєвого змішування внесків від різних типів мікроскопічних флуктуацій, що відбиваються в динамічних змінних набору $A^{(8)}$ (2.2) і важко оцінити унікальне походження кожної динамічної моди. В області малих k легко виявити принаймні дві гілки пропагаторних мод. Гілка $z_1(k)$ відповідає акустичним збудженням, які поширюються зі спостережуваною швидкістю звуку, дуже близькою до лінійного закону дисперсії, оціненого з експериментів IXS-розсіяння [94]. З пропагаторної власної моди за найнижчого значення k визначено швидкість звуку в рідкому оксиді алюмінію 7180 м/с за температури $T = 2400$ K, що узгоджується з експериментальними даними [94]: 7350 ± 40 м/с за 2323 K і враховуючи, що експерименти IXS оцінюють падіння швидкості звуку з температурою до 6530 ± 70 м/с за 3073 K.

Інша гілка $z_3(k)$ в довгохвильовій області відповідає поздовжнім оптичним (LO) збудженням. Оскільки це негідродинамічні збудження (тобто не спричинені флуктуаціями сталих величин), загасання LO гілки $z_3(k)$ прямує в довгохвильовій межі до сталої величини ~ 20 пс$^{-1}$, що свідчить про те, що негідродинамічні моди не роблять внеску в динаміку на макроскопічних масштабах, порівняно з гідродинамічною асимптотою загасання акустичних збуджень $\sim k^2$, тобто про

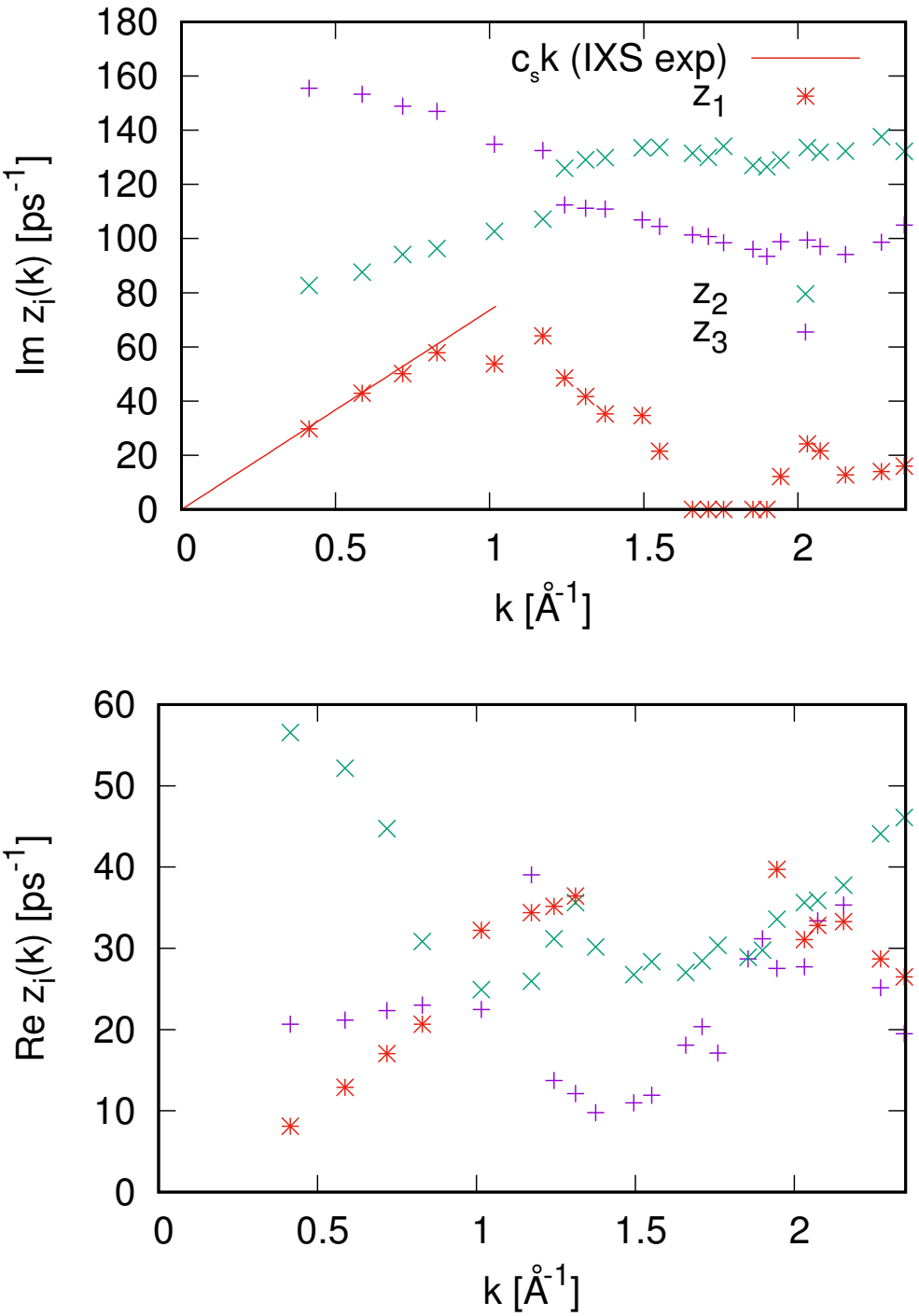

Рис. 3.23. Уявна (частотна) та дійсна (загасаюча) частини пропагаторних власних мод, отримані за допомогою теоретичного GCM-аналізу часових кореляційних функцій, отриманих з AIMД в рамках термо-в'язкопружної моделі $A^{(8)}$. Пряма лінія на верхньому рисунку відповідає лінійній гідродинамічній дисперсії зі швидкістю звуку, взятій з [94].

надзвичайно довгий час життя довгохвильових акустичних мод. Гілка пропагаторних мод $z_2(k)$ має значно сильніше загасання в довгохвильовій ділянці, яке

швидко зменшується зі збільшенням k. Плавна залежність дисперсії та загасання моди $z_2(k)$ для $k < 1$ Å^{-1} свідчить про її приналежність до чітко визначеного колективного процесу, хоча в цьому діапазоні частот існують лише поперечні оптичні моди (TO).

У динаміці бінарних рідин дуже незвично спостерігати в поздовжній динаміці можливий внесок поперечних мод, однак для розплавів з далекосяжною кулонівською взаємодією зв'язок між поздовжніми і поперечними модами може існувати, як це було показано для випадку води [114].

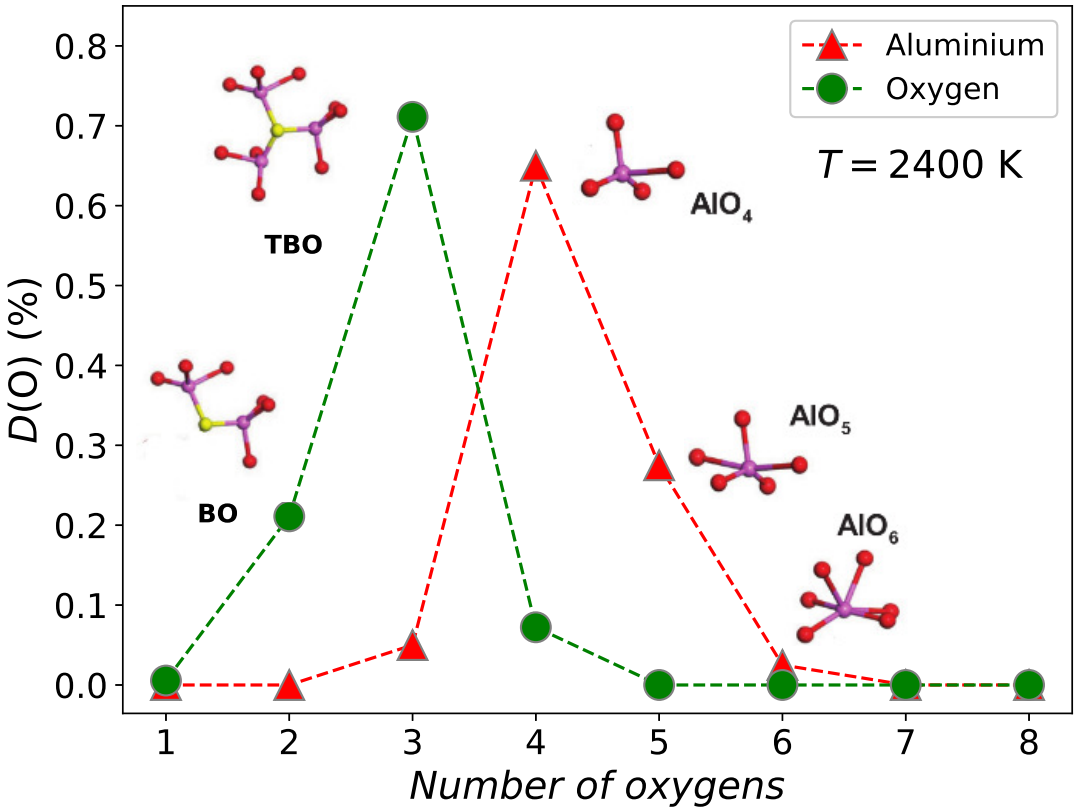

Рис. 3.24. Розподіл кількості атомів кисню навколо алюмінію (трикутники) та кисню (кола) з результатів АІМД моделювання за $T = 2400$ K. На вставках показано типові локальні структурні одиниці, присутні в значних пропорціях навколо атомів O (показані жовтим кольором), такі як зв'язаний кисень (BO), потрійно зв'язаний кисень (TBO), також звані трикластерами, а також навколо атомів Al, такі як AlO_4, AlO_5 і AlO_6. Атоми Al і O зображені фіолетовим і червоним кольором відповідно.

Крім того, в області $k > 1$ Å^{-1} надзвичайно важко віднести пропагатор-

ні моди до якихось конкретних колективних процесів через зв'язок між ними та через внесок у динаміку надзвичайно різноманітних локальних короткоживучих структурних одиниць. Насправді, на рисунку 3.24 показано розподіл кількості кисню навколо алюмінію і кисню, що демонструє різноманітні локальні структурні одиниці, такі як AlO_3, AlO_4, AlO_5 і AlO_6, а також кисневі зв'язки, що їх з'єднують. У багатьох оксидах звичайна структура, що утворює мережу, характеризується зв'язаними оксигенами (BO), які з'єднують тетраедричні структурні одиниці (MO_4, де M — центр металу), як, наприклад, у прототипному випадку SiO_2 або GeO_2. Структура Al_2O_3 є складнішою з появою, серед іншого, п'ятикратно координованого Al, AlO_5, у значних пропорціях, і потрійно зв'язаного кисню (TBO), який, як відомо, впливає на зсувну в'язкість [93], а отже, і на колективну динаміку.

Поряд з трьома гілками пропагаторних розв'язків $z_j(k) = \sigma_j(k) \pm i\omega_j(k)$, 8-змінна термо-в'язкопружна динамічна модель приводить до двох чисто дійсних власних мод

$$d_j(k) \equiv Re[z_j(k)],$$

де реальні власні моди позначено як $d_j(k)$ для того, щоб виділити їх серед 8 власних мод GCM $z_j(k)$ термо-в'язкопружної моделі. На рисунку 3.25 показано k-залежність двох реальних власних мод. В області $k = 1.55$–1.85 Å^{-1} замість комплексно-спряженої пари $z_1(k)$ з'являються дві додаткові чисто реальні власні моди, однак їхні власні значення $d_{3,4}(k) >> d_1(k), d_2(k)$; тому їх не показано на рисунку 3.25. Для рідин з далекодіючими кулонівськими взаємодіями дуже специфічною поведінкою довгохвильових релаксаційних процесів є відсутність асимптоти $\sim k^2$ для релаксаційної моди, пов'язаної з електропровідністю, тоді як у простих рідинних сумішах прямою аналогією цієї моди є релаксація, пов'язана з взаємною дифузією, що прямує в довгохвильовій межі до Dk^2, де D — комбінація взаємної та теплової дифузії [76]. Для розплаву Al_2O_3 чисто релаксуюча мода $d_2(k)$ на рисунку 3.25 прагне до ненульового сталого значення в довгохвильовій ділянці, як і має бути для розплавів солей, тоді як інша чисто релаксуюча мо-

да $d_1(k)$ пов'язана з тепловою дифузією і повинна мати асимптотичну поведінку $D_T k^2$, де D_T — теплова дифузія (дифузія локальної температури).

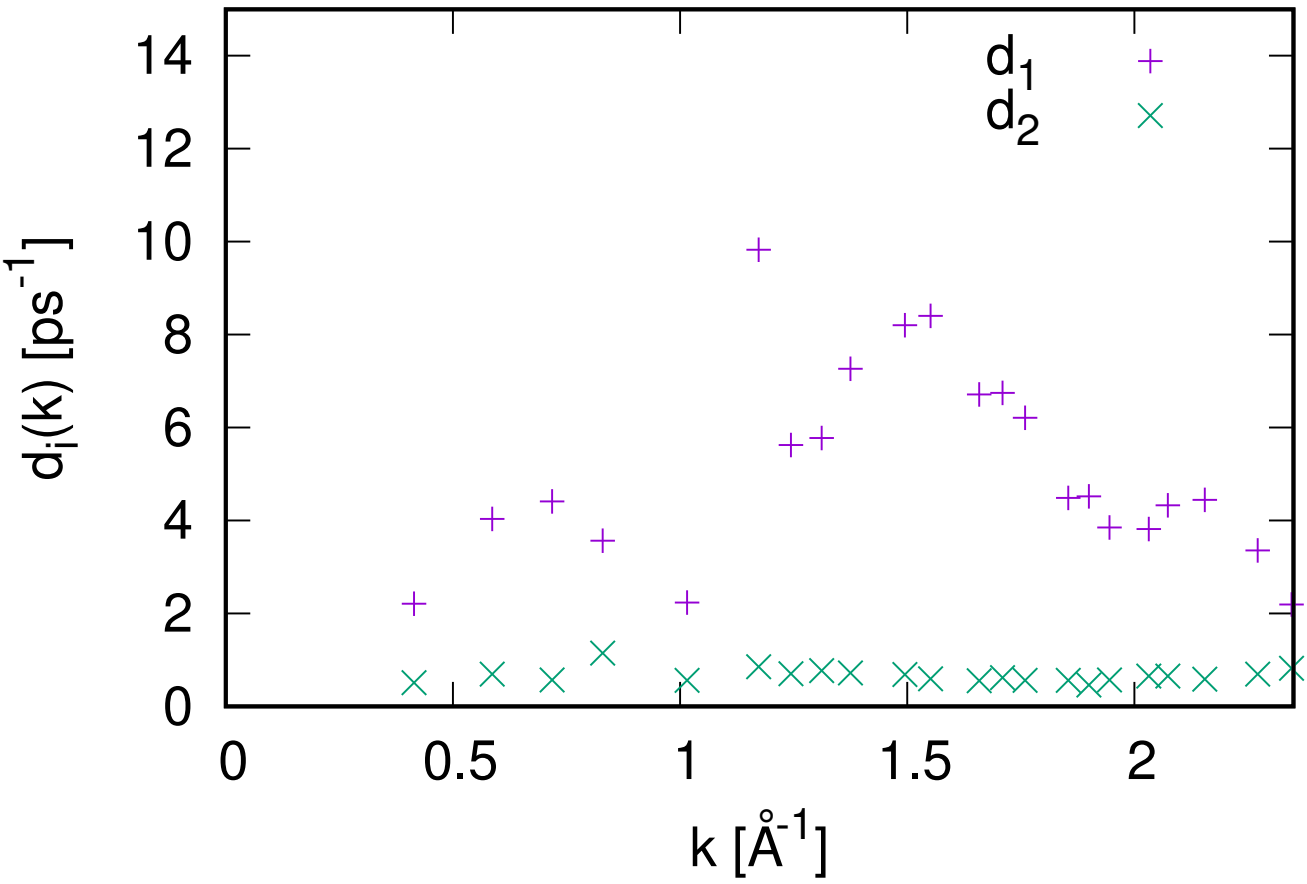

Рис. 3.25. Чисто релаксуючі (реальні) власні моди, отримані за допомогою теоретичного GCM-аналізу часових кореляційних функцій, отриманих з АІМД в рамках термо-в'язкопружної моделі $A^{(8)}$.

На наступному етапі пропагаторні власні моди GCM порівнюються з чисельними оцінками частот збудження і загасання зі спектральної функції потоку $C_{ii}^{L/T}(k,\omega),\ i=t,x$, де індекси t і x відповідають повному масовому потоку і масконцентраційному потоку, відповідно. На рисунку 3.26 частоти і загасання трьох гілок колективних власних мод порівнюються з положенням піка і напівшириною на половині висоти (HWHH) поздовжньої $C_{ii}^{L}(k,\omega),\ i=t,x$ (відкриті і заповнені квадратики з похибками) і поперечної $C_{xx}^{T}(k,\omega)$ (відкриті кружечки з похибками). Треба мати на увазі, що окремий розгляд кореляцій "$t-t$" і "$x-x$" цілком виправданий у довгохвильовій області, де спектральні функції повного потоку мі-

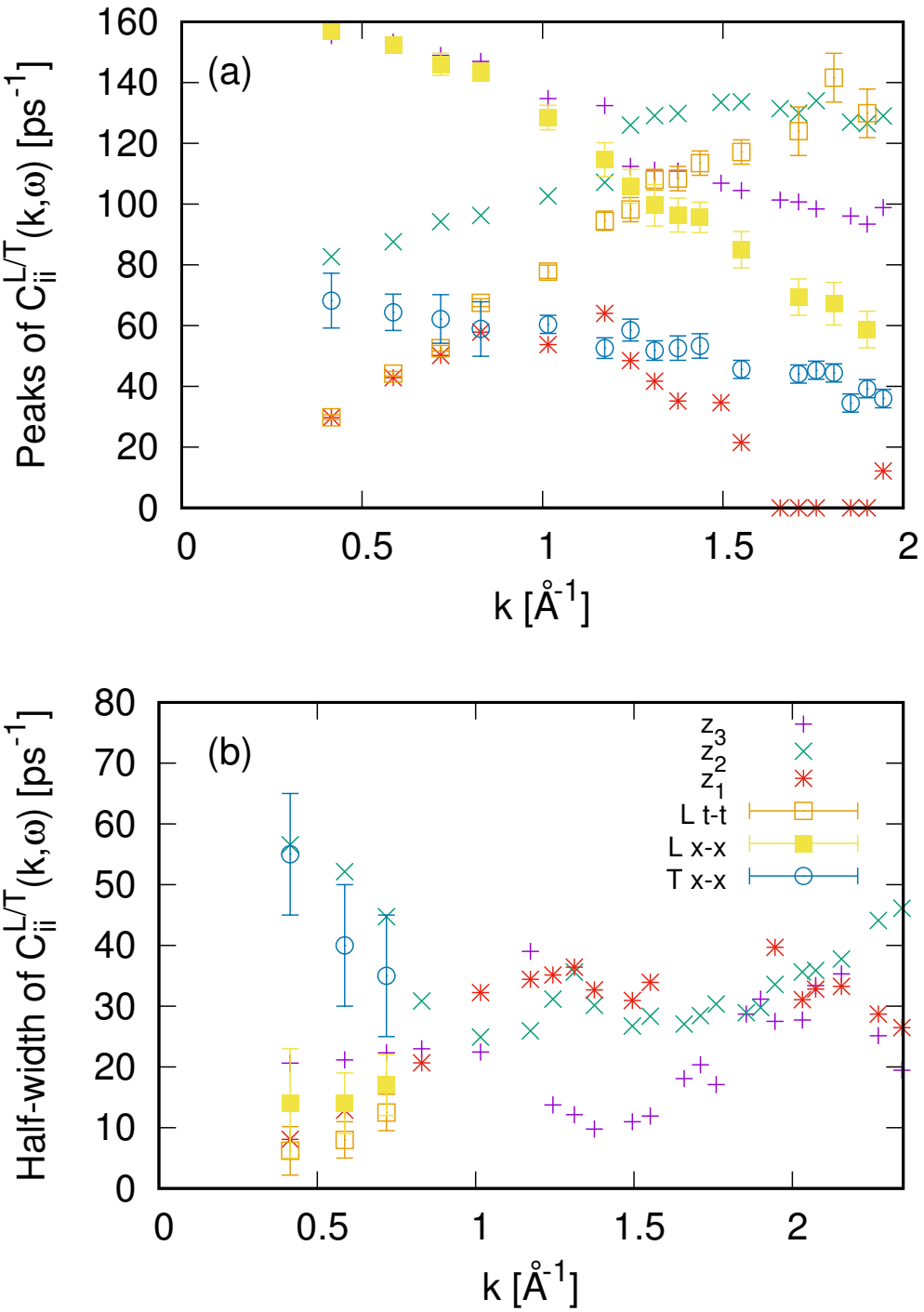

Рис. 3.26. Чисельні оцінки дисперсій і загасання пропагаторних колективних мод за положенням піків і напівшириною L і T спектральних функцій потік-потік $C_{ii}^{L/T}(k,\omega)$, $i = t, x$ у порівнянні з уявною (дисперсійною) і дійсною (загасаючою) частинами комплексних власних мод.

стять лише один пік, зумовлений акустичними збудженнями, тоді як спектральна функція масового потоку у випадку розплавів солей і оксидних розплавів від-

ображає взаємну динаміку зарядів, що узгоджується з поведінкою відповідних часових кореляційних функцій, показаних на рисунку 3.20. З рисунка 3.26 видно, що положення піків $C^L_{ii}(k,\omega),\ i=t,x$ і відповідні HWHH добре узгоджуються з довгохвильовими власними модами GCM, поздовжньою акустичною гілкою $z_1(k)$ і поздовжньою оптичною гілкою $z_3(k)$. Щодо іншої пропагаторної гілки власних мод ГКМ, $z_2(k)$, то з рисунка 3.26 видно, що є цілком оригінальним результатом довгохвильова частота і загасання $z_2(k)$ прямують до тих самих значень, що й у поперечній оптичній гілці.

Таку саму відповідність між дисперсією ТО і поведінкою $z_2(k)$ спостерігали під час аналізу власних мод GCM у розділі 3.1 для розплаву NaCl. Питання про можливий внесок поперечних колективних мод у поздовжню динаміку обговорювалося після експериментів з розсіяння IXS на кількох рідких металах [115–119], тоді як у комп'ютерному моделюванні ефект L-T зв'язку чітко спостерігався для води [114], а можливість впливу L-T зв'язку на спектральні функції потоку, отримані за допомогою моделювання, обговорювалася в [75, 120, 121]. Однак раніше практично не було опубліковано повідомлень про можливий L-T зв'язок в іонних розплавах (і розплавах солей зокрема), а особливо про можливий прояв мод ТО в повздовжній динаміці.

3.3. Висновки

Для вивчення колективних власних мод у динаміці іонного розплаву NaCl та складного оксидного розплаву Al_2O_3 проведено *ab initio* моделювання досліджуваних систем у поєднанні з теоретичним аналізом узагальнених мод з метою дослідження динаміки колективних мод. Методологія *ab initio* аналізу колективних мод у рідинах з далекодіючими взаємодіями полягала в оцінці динамічних власних мод у рамках 8-змінного набору для узагальненого рівняння Ланжевена у матричній формі 8×8, що відповідає термо-в'язкопружній динамічній моделі. Показано, що застосування термо-в'язкопружної моделі з 8-ма змінними дозволяє відтворити отримані з AIMД часові кореляційні функції потік-потік з високою то-

чністю. Це означає, що вісім власних мод здатні пояснити часову залежність поздовжніх парціальних кореляцій потоків. Для порівняння, стандартна динамічна модель з 6-змінними не змогла відтворити ті самі парціальні кореляції потік-потік.

Серед восьми власних мод для більшості k-точок отримано три пари комплексно-спряжених власних значень і дві суто дійсних. Ми ідентифікували низькочастотну гілку як поздовжню акустичну гілку з практично лінійною дисперсією в довгохвильовій області, нахил якої відповідає швидкості поширення звуку, що добре узгоджується з даними IXS-експериментів [94]. Високочастотна гілка відповідає поздовжній оптичній гілці, частота якої зменшується, а загасання зростає зі збільшенням k у довгохвильовій ділянці, відповідно. Спостережено, що незагасаючі ("затравочні") оптичні власні моди та отримані в рамках 6-змінної в'язкопружної динамічної моделі прямують до частоти $\omega_{opt}k = 0) \sim 148$ пс$^{-1}$ (рисунок 3.22), тоді як чисельні оцінки дисперсії для LO гілки з положення піків $C^{L}_{xx}(k,\omega)$ вказують на значення $\omega_{opt}(k = 0) \sim 160$ пс$^{-1}$ (рисунок 3.26); це означає відсутність додаткового зв'язку з пропагаторними процесами в моделях з двома гілками LA і LO. 8-змінна динамічна модель дозволила отримати ще одну гілку негідродинамічних збуджень, $z_2(k)$, і суттєво покращила відтворення парціальних часових кореляційних функцій потік-потік (а отже, і їхніх спектральних функцій).

Залишається незрозумілим походження додаткової пропагаторної власної моди $z_2(k)$, яка дає змогу суттєво скоригувати часові кореляційні функції та довгохвильову частоту LO мод. Цікаво, що довгохвильова межа частоти $z_2(k)$ прямує до частоти довгохвильових TO збуджень, як і їхні загасання, де як частоти, так і загасання TO мод оцінювалися з положень піків і HWHH $C^{T}_{xx}(k,\omega)$. Однак на даний момент ми не можемо запропонувати механізм можливого LO-TO зв'язку в розплавленій іонній рідині, тоді як прямий локальний зв'язок (з тим самим k), очевидно, дорівнює нулю для флуктуючих L і T мас-концентраційних потоків. Однак аналіз динамічних власних мод свідчить, що додаткова пропагаторна мода [у нашому випадку $z_2(k)$] істотно покращує відтворення часових кореляційних функцій потік-потік і частот довгохвильових LO мод.

РОЗДІЛ 4

КОЛЕКТИВНІ ЗБУДЖЕННЯ В БІНАРНІЙ РІДИНІ КОБА-АНДЕРСЕНА

У цьому розділі представлено результати дослідження поперечних колективних збуджень в бінарній рідинній суміші для різних масових співвідношень компонентів R за фіксованої числової густини; наведено та проаналізовано рівняння для щілини поширення зсувних хвиль у бінарних рідинах. Результати досліджень представлені в роботі [10].

Поперечна динаміка в рідинах дуже проста на макроскопічних масштабах, де лише зсувна релаксація чудово описує довготривалу поведінку залежних від хвильового числа поперечних автокореляцій масового потоку для достатньо малих хвильових чисел k [1, 2]:

$$F_{JJ}^{T}(k,t) \overset{k\to 0}{=} mk_BTe^{-D_v k^2 t}, \tag{4.1}$$

де $D_v = \eta/\rho$ — кінематична в'язкість, η — зсувна в'язкість, а ρ — масова густина. Цей факт є наслідком існування єдиної поперечної сталої величини — поперечної компоненти повного імпульсу, що виключає будь-який поперечний хвилеподібний рух на макроскопічному рівні в рідині, тобто пояснює відсутність поперечного звуку в рідких системах. З (4.1) випливає, що гідродинамічна довготривала поведінка зсувної релаксації для будь-якої рідини (простої чи складної) буде якісно подібною. Поза гідродинамічним режимом, зі збільшенням хвильових чисел, у рідині можуть виникати надзагасаючі пропагаторні поперечні збудження, які називаються зсувними хвилями. Зсувні хвилі можуть поширюватися лише на наномасштабах через сильне загасання, і цей факт робить їх абсолютно відмінними

від поперечного звуку в кристалічних і склоподібних тілах. Неможливість існування поперечних хвиль на макроскопічних відстанях відображена в їхньому законі дисперсії $\omega(k)$, який був отриманий наприкінці 1960-х років [1, 122], і свідчить про наявність пропагаторної щілини поперечних хвиль за малих хвильових чисел. Пізніше інтенсивні дослідження негідродинамічних зсувних хвиль методами молекулярної динаміки (МД) були зосереджені на ефектах загасання та різних аспектах поперечної динаміки рідин [48, 76, 123, 124]. Розроблена теорія [48, 76, 124] явно пов'язувала виникнення зсувних хвиль та їхнє загасання з негідродинамічною релаксацією зсувних напружень. Цікаво, що в 2017 році Траченко зі співавторами [125] отримали з рівняння макроскопічного суцільного середовища такий самий вираз для пропагаторної щілини зсувних хвиль і стверджували що погано визначені "стрибки Френкеля" та їхній характерний *одночастинковий* "час Френкеля" відповідають за щілину поширення, що одразу ж було розкритиковано [121].

Для багатокомпонентних рідин перелік негідродинамічних колективних мод значно ширший, оскільки типовими високочастотними надзагасаючими збудженнями для бінарних і багатокомпонентних рідин є оптичні колективні моди [48, 56, 76]. У [54] розвинуто узагальнену гідродинаміку на випадок поперечної динаміки в бінарних рідинах, а в [48] отримано вирази для дисперсії та затухання поперечних оптичних мод у довгохвильовій межі в рамках формалізму узагальнених колективних мод (УКМ) [6]. Виявлено, що взаємна дифузність і схильність до деміксування (великі значення концентрація-концентрація структурного фактора $S_{xx}(k \to 0)$) визначають загасання і можуть спричинити подібну пропагаторну щілину в k-просторі в разі більшого значення, ніж критичне загасання для оптичних мод. І стало цілком зрозуміло, чому для іонних рідин оптичні моди добре визначені — через $S_{xx} \overset{k\to 0}{\to} 0$ внаслідок умови електронейтральності для розплавів солей спостерігається практично зникаюче загасання оптичних мод у довгохвильовій межі [73]. Дисперсійні криві поздовжніх і поперечних збуджень для бінарних рідин інтенсивно вивчалися в рамках методології УКМ [48, 56, 73, 126], однак питання про ширину пропагаторної щілини зсувних хвиль у бінарних і багатокомпонентних рідинах аналітично не досліджувалося.

У теоретичному описі існує лише стандартна ширина пропагаторної щілини [48, 124]:

$$k_s = \frac{\sqrt{\rho G_\infty}}{2\eta}, \tag{4.2}$$

де G_∞ є макроскопічним високочастотним модулем зсуву. Однак у багатокомпонентних рідинах зсувні хвилі як негідродинамічні збудження взаємодіють з оптичними модами, і ця взаємодія повинна впливати на розташування k_s. Для того, щоб отримати аналітичний вираз для ширини щілини в цьому випадку, треба розв'язати аналітично в довгохвильовій межі чотиризмінну динамічну модель, яка включає дві двовимірні динамічні моделі, отримані в [48] окремо. Чисельні розрахунки ширини щілини для зсувних хвиль у бінарних рідинах за допомогою методу УКМ вказують на збільшення ширини щілини зі збільшенням співвідношення масових компонент, тоді як збільшення концентрації важчих частинок демонструє протилежну тенденцію [126]. Тому буде дуже цікаво отримати аналітичні вирази для пояснення результатів моделювання та чисельних досліджень методом УКМ.

4.1. Поперечні і колективні збудження у рідині Коб-Андерсена з різним співвідношенням мас

Ідея цієї роботи полягає в обґрунтуванні впливу збільшення співвідношення мас на поперечну динаміку в бінарних рідинах, зокрема, на пропагаторну щілину зсувних хвиль. Для повздовжньої динаміки в бінарних рідинах такий ефект досліджено в [33], тоді як для випадку поперечної динаміки Мриглод зі співавторами [126] повідомили про наявність ефекту збільшення ширини щілини для зсувних хвиль зі збільшенням відношення мас, хоча теорії, яка б пояснювала цей факт, не було розроблено. Тут ми дослідимо бінарні рідини з однаковою статичною структурою, але різним співвідношенням мас компонентів $R = m_A/m_B$, отримаємо залежність ширини пропагаторної щілини від R і розвинемо теорію, здатну пояснити спостережуваний ефект.

Спочатку ми змоделювали стандартну бінарну рідину Коб-Андерсена 80-20,

яка є сумішшю класичних частинок, які взаємодіють з потенціалом Леннарда-Джонса:

$$V_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{6}\right], \tag{4.3}$$

де α, $\beta \in \{A, B\}$, з масовим співвідношенням $R = 1$ [127, 128] за температури $T^* = 2.0$ і густини $n^* = 1.2$. Потенціал Леннарда-Джонса характеризується двома параметрами, а саме ε, який має розмірність енергії і визначає мінімальне значення потенціалу, та σ, який має розмірність довжини і пов'язаний з положенням мінімуму. Перший доданок у квадратних дужках рівняння 4.3 спричиняє сильне відштовхування потенціалу на малих відстанях, тоді як притягувальний другий доданок має типовий вигляд, очікуваний для взаємодій дисперсійного типу, які загасають як r^6.

Така модельна бінарна рідина була запропонована для запобігання кристалізації системи за низьких температур [127]. Однак, як було з'ясовано, вибір бінарної суміші аж ніяк не є достатнім для запобігання кристалізації, якщо система охолоджується повільно. Зокрема, було виявлено, що модель, яка раніше використовувалася для дослідження процесу склування [129], а саме, суміш 80% частинок A і 20% частинок B з $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB}$, $\sigma_{BB} = 0.8\sigma_{AA}$ і $\sigma_{AB} = 0.9\sigma_{AA}$, кристалізується за низьких температур, про що свідчить раптове падіння тиску [127]. Для того, щоб отримати модель системи, менш схильну до кристалізації, підібрано параметри в потенціалі Леннарда-Джонса так, щоб отриманий потенціал був подібний до того, що був запропонований Вебером і Стіллінгером для опису аморфного $Ni_{80}P_{20}$ [130].

Використано стандартний набір параметрів для потенціалу Леннарда-Джонса моделі KA (у відносних одиницях до A–A взаємодії):

- $\varepsilon^*_{AA} = 1.0$, $\sigma^*_{AA} = 1.0$;
- $\varepsilon^*_{AB} = 1.5$, $\sigma^*_{AB} = 0.8$;
- $\varepsilon^*_{BB} = 0.5$, $\sigma^*_{BB} = 0.88$.

Усі вихідні величини подано в одиницях CI. Було обрано такі параметри для моделювання:

- $\varepsilon_{AA} = 119.8$ K;
- $\sigma_{AA} = 3.405$ Å;
- $m = 7.960 \cdot 10^{-26}$ кг;
- кількість частинок $N = 4000$ (80% — частинок сорту A, 20% — частинок сорту B).

Оскільки ми маємо фіксовану повну густину системи, ми легко згенерували стартові конфіґурації з 4 різними співвідношеннями маси

- $R = m_A/m_B = 1$,
- $R = m_A/m_B = 2$,
- $R = m_A/m_B = 8$,
- $R = m_A/m_B = 20$,

а потім встановили повний імпульс кожної стартової конфіґурації на нуль і зрівноважили кожну систему в мікроканонічному ансамблі, доки середня температура не почала коливатися довкола T^*.

Для характеристики структури бінарної рідини Коба-Андерсена розрахували парні функції розподілу $g(r)$ для усіх 4 конфіґурацій з різними співвідношеннями маси. Зауважимо, що підготовлені таким чином 4 змодельовані системи мають однакову статичну структуру і різну динаміку. На рисунку 4.1 показано функції $g(r)$ для співвідношень мас $R = 1$ і $R = 20$. З рисунку видно, що немає різниці між трьома функціями розподілу пар для сумішей з різним співвідношенням мас (для інших $R = 2$ та $R = 8$ результат однаковий).

Для кожної системи з відповідним співвідношенням мас виконали серію з 600 000 часових кроків і записували часову еволюцію таких динамічних змінних:

- просторові Фур'є-компоненти парціальних поперечних масових потоків

$$\mathbf{J}_{\alpha}^{T}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N_\alpha} m_\alpha \mathbf{v}_{j,\alpha}^{T}(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)}, \alpha = A, B, \tag{4.4}$$

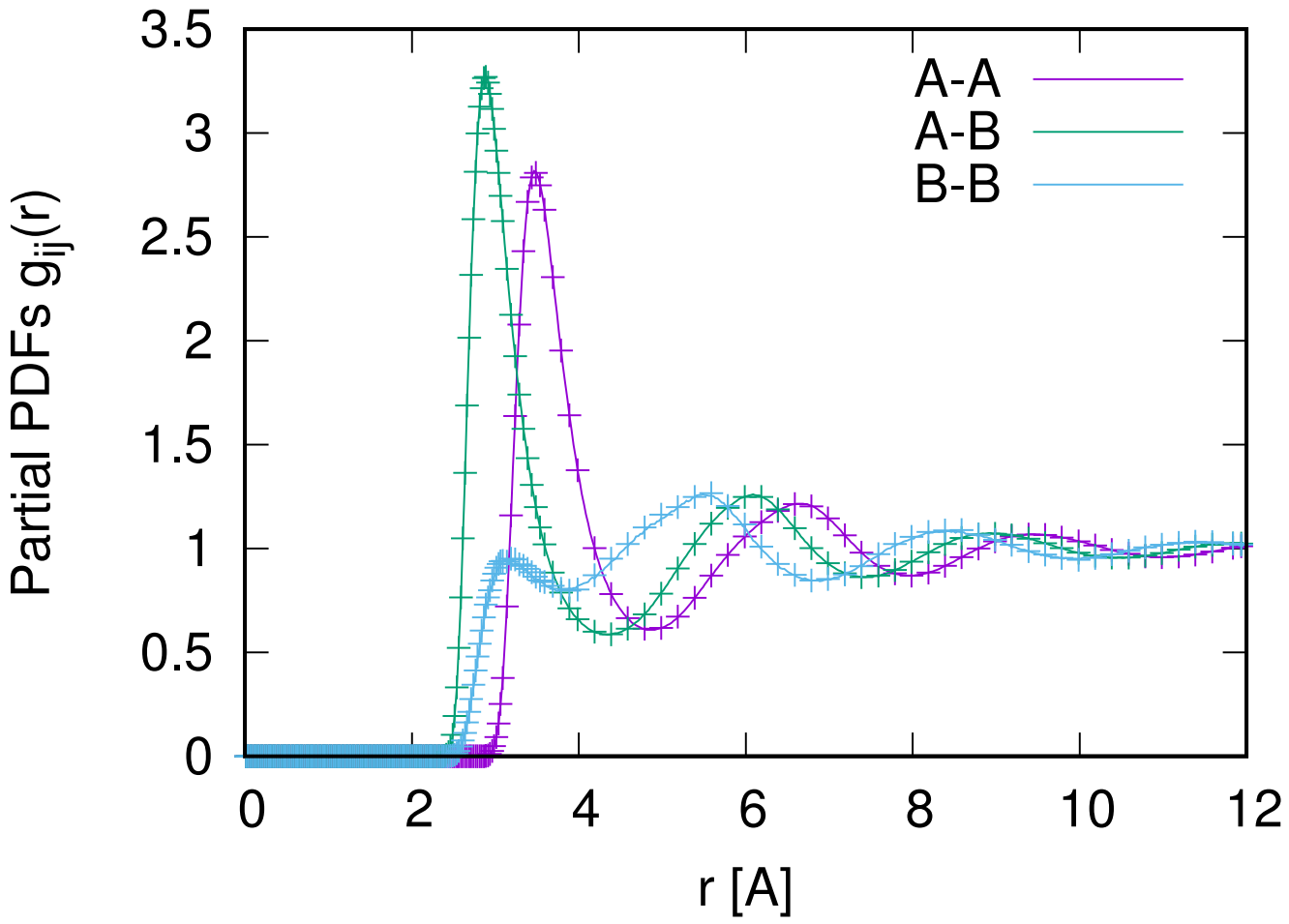

Рис. 4.1. Ідентична статична структура з парних функцій розподілу для рідини Коб-Андерсена за густини $n^* = 1.20$ і температури $T^* = 2.0$ з різними співвідношеннями мас: $R = 1$ (лінії) та $R = 20$ (символи "плюс").

де $\mathbf{v}^T_{j,\alpha}(t) = [\mathbf{k} \times \mathbf{v}_{j,\alpha}]/k$ — поперечна проекція (поперечна складова) швидкості $\mathbf{v}_{j,\alpha}$ j-ї частинки сорту α, та

- їхніх перших похідних по часу

$$\frac{d\mathbf{J}^T_\alpha(k,t)}{dt} \equiv \dot{\mathbf{J}}^T_\alpha(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N_\alpha} [\mathbf{F}^T_{j,\alpha}(t) - im_\alpha(\mathbf{k}\mathbf{v}_{j,\alpha})\mathbf{v}^T_{j,\alpha}(t)] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)}, \quad (4.5)$$

де $\mathbf{F}^T_{j,\alpha}(t)$ — поперечна складова сили, що діє на j-ту частинку сорту α.

Чотири парціальні динамічні змінні утворюють базисний набір

$$A^{(4Tp)}(k,t) = \{\mathbf{J}^T_A(k,t), \mathbf{J}^T_B(k,t), \dot{\mathbf{J}}^T_A(k,t), \dot{\mathbf{J}}^T_B(k,t)\}\ , \quad (4.6)$$

який використовується для побудови узагальненої гідродинамічної матриці 4×4

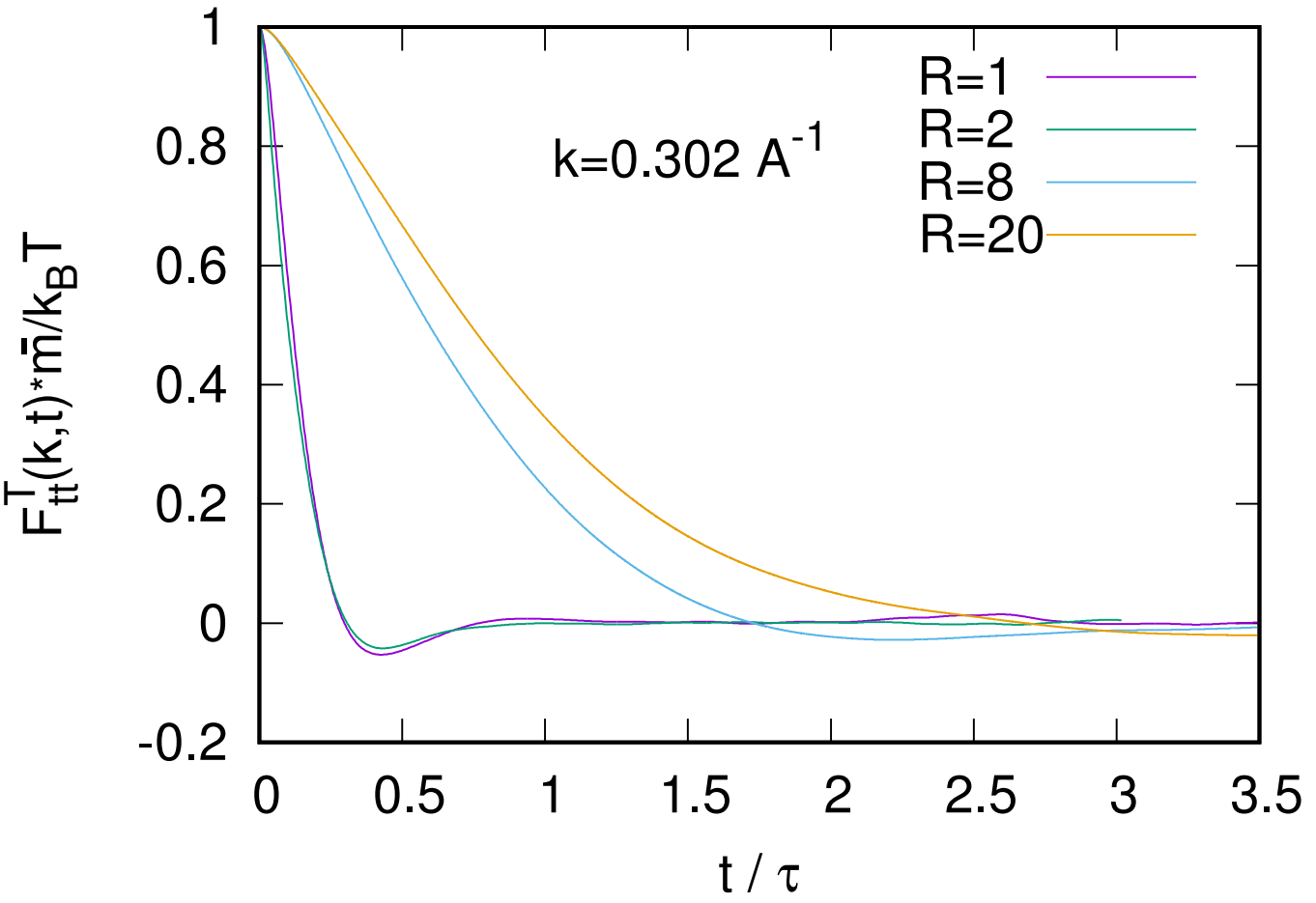

Рис. 4.2. Поперечна автокореляційна функція повного потоку з $k = 0.302\text{Å}^{-1}$ для рідинної суміші Коба-Андерсена з різним співвідношенням мас R= m_A/m_B за $T^* = 2.0$. Часовий масштаб τ становить 3.97299 пс.

для поперечної динаміки бінарної рідини [54]. Усі елементи матриці (статичні середні або часи кореляції) обчислювалися безпосередньо з даних МД. Всі k-залежні величини усереднювалися за всіма можливими напрямками векторів $\mathbf{k}$ з однаковою абсолютною величиною.

Поперечні автокореляційні функції повного потоку $F^T_{J_tJ_t}(k,t)$ для бінарних рідин за фіксованих густини та температури, але з різним співвідношенням мас мають різну релаксацію, як це показано на рисунку 4.2 для $k = 0.302\text{Å}^{-1}$. Для $R = 1$ і $R = 2$ форма релаксації $F^T_{J_tJ_t}(k,t)$ є типовою, як у k-області з пропагаторними зсувними хвилями, тоді як для співвідношення мас $R = 8$ і $R = 20$ форма близька до гідродинамічної (4.1).

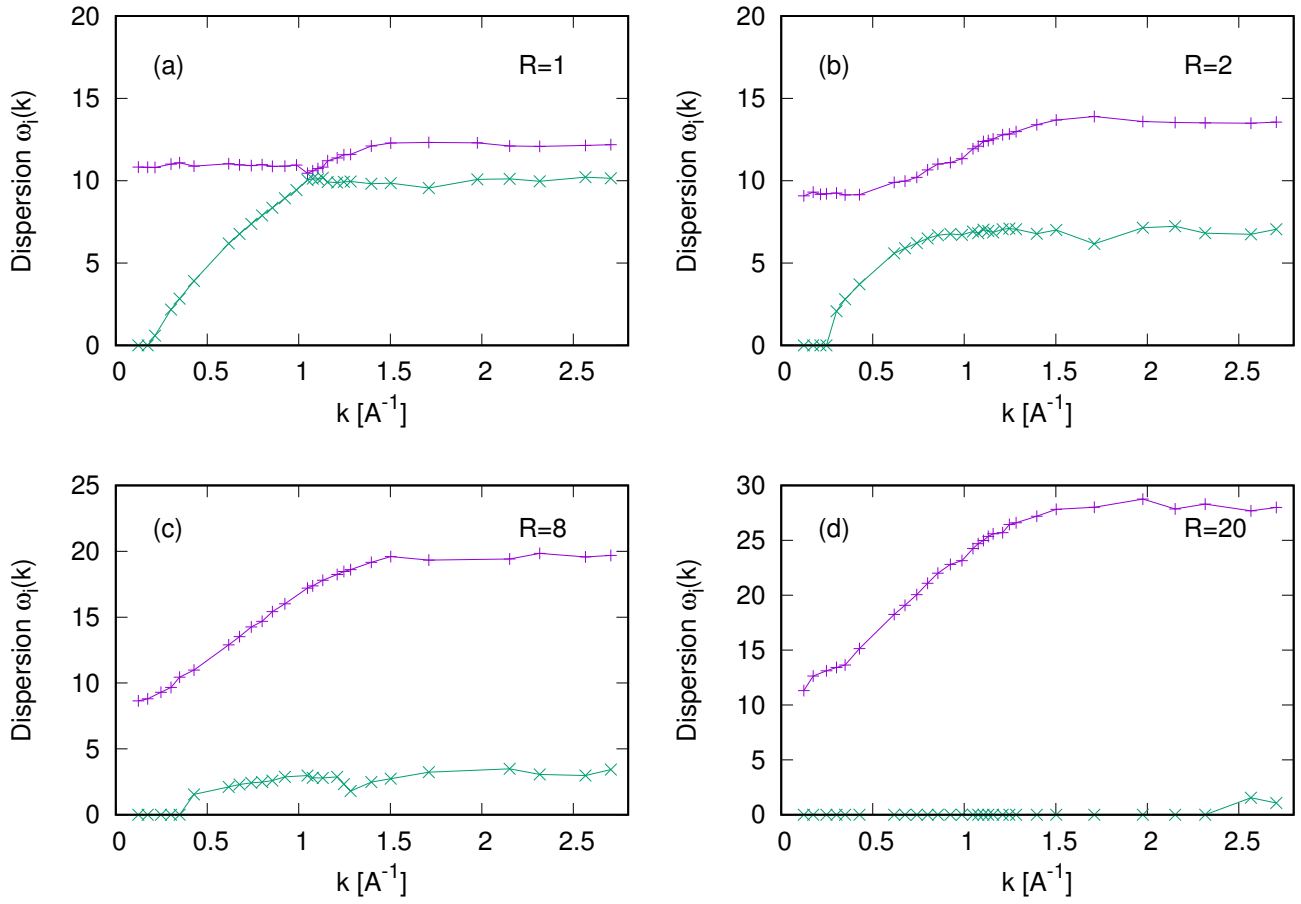

Рис. 4.3. Дисперсія власних мод поперечної оптичної та зсувної хвиль, отримана методом УКМ, для рідини Коб-Андерсена з різним співвідношенням мас R за $T^* = 2.0$.

Цей висновок спонукав нас розрахувати дисперсійні криві власних мод УКМ для бінарних рідин за фіксованої густини, але з різним співвідношенням мас R, використовуючи узагальнені гідродинамічні матриці, згенеровані з набору 4-х змінних (4.6), які були створені на основі узагальнених гідродинамічних матриць (4.6). На рисунку 4.3 показано дисперсію двох гілок поперечних мод: низькочастотних зсувних хвиль і високочастотних оптичних мод (для яких найближчі сусіди рухаються в протилежних напрямках у поперечних площинах відносно вектора поширення $\mathbf{k}$). Найяскравішою особливістю на рисунку 4.3 є сильний вплив співвідношення мас на низькочастотну гілку зсувних хвиль: ширина їхньої пропагаторної щілини зростає з R і за великих співвідношень мас компонентів можна очікувати, що низькочастотна гілка зсувних хвиль повністю зникне з частотного спектра.

Щоб перевірити, як ці результати узгоджуються з виразом для ширини щілини для зсувних хвиль (4.2), ми розрахували автокореляційні функції зсувних напружень за формулою

$$F_{\sigma\sigma} = \langle \sigma_{xy}(t)\sigma_{xy}(0)\rangle, \tag{4.7}$$

де

$$\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ m_i v_i^x v_i^y + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} x_{ij} f_y(r_{ij}) \right\}, \tag{4.8}$$

де f_y — y-компонента сили, з якою взаємодіють частинки i, j,

$$\begin{aligned} f_y &= \frac{-\partial U(r_{ij})}{\partial y}, \\ \vec{r}_{ij} &= \vec{r}_i - \vec{r}_j. \end{aligned}$$

Далі оцінили зсувну в'язкість зі стандартного інтеґрування Кубо автокореляційних функцій зсувного напруження за формулою

$$\eta_s = \int_0^\infty F_{\sigma\sigma} dt \tag{4.9}$$

для 4 змодельованих систем з фіксованою густиною, але різним співвідношенням мас.

Як і очікувалося, ідентична статична структура призвела до ідентичних (у межах похибки) значень модуля високочастотного зсуву $G_\infty = 3.36 \pm 0.02$ ГПа. Зсувна в'язкість, однак, показала невелике зменшення зі збільшенням співвідношення мас R (рисунок 4.4). У роботі [33] досліджено поздовжню колективну динаміку для еквімолярних бінарних рідин з фіксованою густиною та різним співвідношенням мас і виявлено зростання взаємної дифузії зі збільшенням співвідношення мас R. Отже, це узгоджується з фактичними спостереженнями, що зсувна в'язкість зменшується зі збільшенням R, як показано на рисунку 4.4.

Тепер, маючи значення η і G_∞, ми можемо оцінити, як змінюється ширина пропагаторної щілини зсувних хвиль відповідно до рівняння (4.2) і з МД моделювання. На рисунку 4.5 наведено обидві залежності, і видно, що вираз для ширини

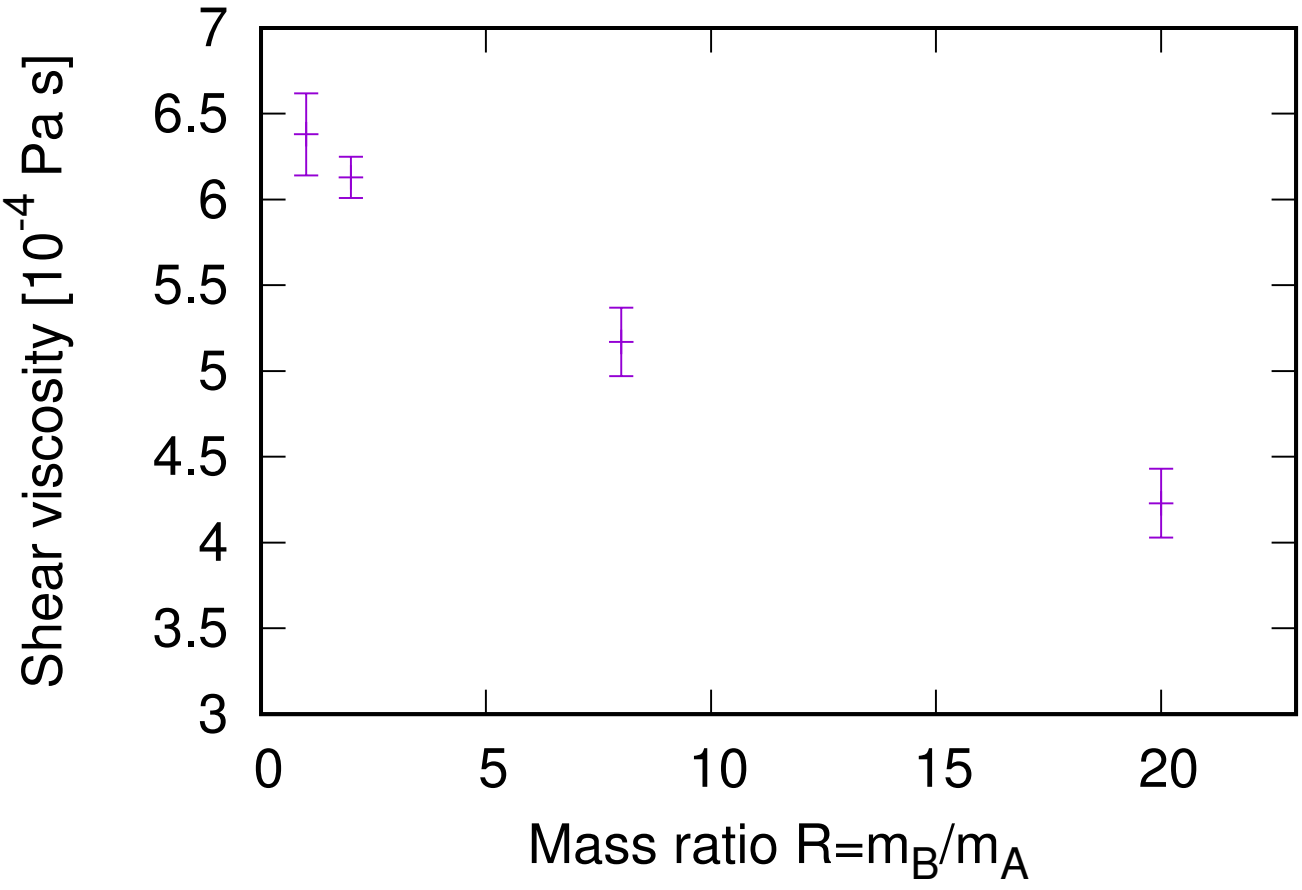

Рис. 4.4. Зсувна в'язкість як функція співвідношення мас R, отримана за допомогою інтеґралів Кубо автокореляційних функцій зсувного напруження для рідинної суміші Коба-Андерсена за $n^* = 1.2$ і температури $T^* = 2.0$.

щілини не працює для бінарних рідин, особливо для співвідношення мас, більшого за 2. Отже, існує потреба розвинути теорію зсувних хвиль у бінарних рідинах, яка б враховувала зв'язок між двома високочастотними та низькочастотними гілками колективних збуджень (тобто перехресні кореляції між флуктуаціями повної та масової концентрацій).

Статична перехресна кореляція між поперечними повними та масконцентраційними потоками рівна нулю, як це було показано в [48]. Однак перехресна кореляція існує між їхніми першими похідними за часом, і ми можемо безпосередньо обчислити їх з моделювання МД. На рисунку 4.6 показано, що безпосередньо обчислені з МД перехресні кореляції $\langle \dot{J}_t^T(-k)\dot{J}_x^T(k)\rangle$ пропорційні в довгохвильовій межі до k^2 і зростають зі збільшенням співвідношення мас R.

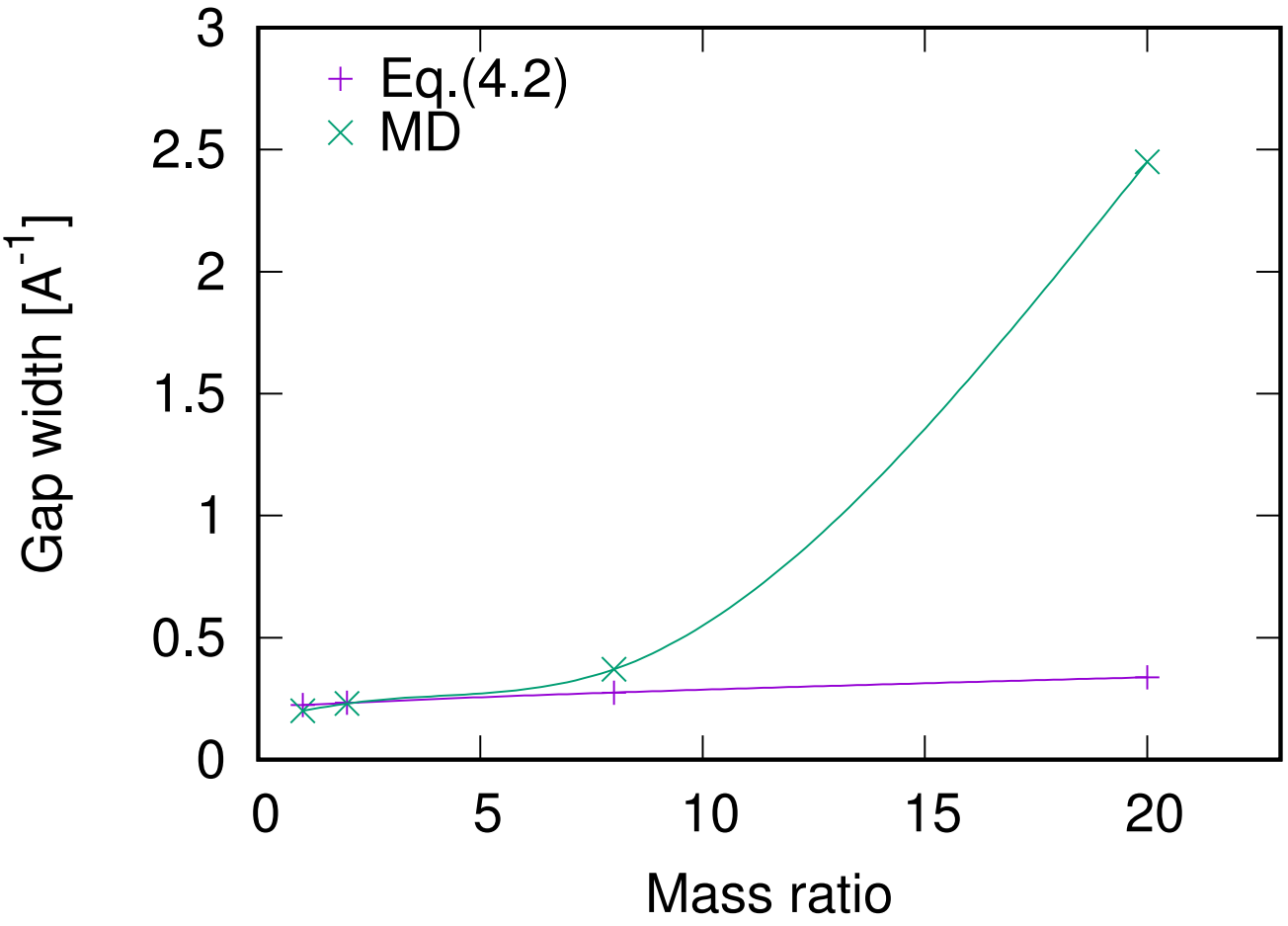

Рис. 4.5. Ширина щілини для зсувних хвиль в залежності від співвідношення мас R для бінарної рідини Коба-Андерсена з фіксованою густиною, отримана з рівняння 4.2 і отримана з МД-симуляцій.

Маючи цю інформацію, спробуємо аналітично розв'язати 4-змінну динамічну модель для опису поперечної динаміки в бінарних рідинах, щоб вивести рівняння для пропагаторної щілини k_s зсувних хвиль.

4.2. Чотири-змінна теорія узагальнених колективних мод для поперечної динаміки

Почнемо з вибору набору динамічних змінних для визначення узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}(k)$ для поперечної динаміки бінарних рідин. Власні моди $\mathbf{T}(k)$ дозволяють представити часові кореляційні функції через зважену су-

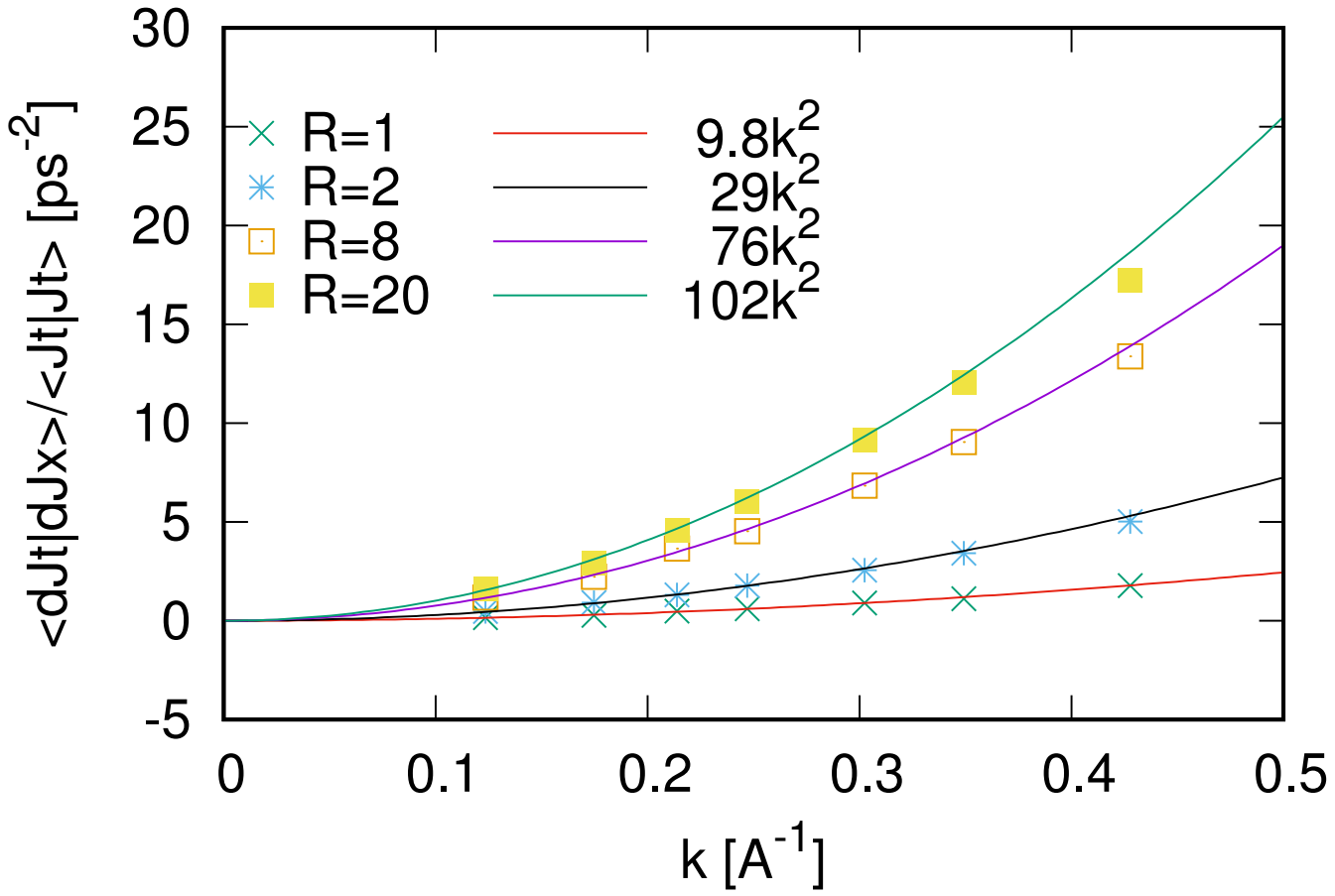

Рис. 4.6. Перехресні кореляції $\langle \dot{J}_t^T(-k)\dot{J}_x^T(k)\rangle\langle / J_t^T(-k)J_t^T(k)\rangle$ як функція хвильового числа за різних співвідношень мас R. Символи — значення МД, суцільні лінії — дані про k^2-залежність у довгохвильовій ділянці зі збільшенням константи спряження a відносно R.

му внесків мод у широкому діапазоні хвильових чисел k [6]:

$$F_{JJ}^T(k,t) = \sum_{i=1}^{N_v} G_{JJ}^i(k) e^{-z_i(k)t}, \tag{4.10}$$

де $z_i(k)$ — це (комплексні в загальному випадку) власні значення матриці $N_v \times N_v$ $\mathbf{T}(k)$ для поперечної динаміки, а вагові коефіцієнти (комплексні в загальному випадку) $G_{JJ}^i(k)$ оцінюються через відповідні власні вектори [6].

Найпростіший вибір динамічних змінних для поперечної динаміки полягає в тому, щоб почати з парціальних потоків компонент A і B, оскільки це досить легко зробити з даних МД. Зауважимо, що власні значення УКМ будуть однаковими для матриць, згенерованих як на наборі парціальних динамічних змінних,

так і на наборі будь-якої їхньої лінійної комбінації. Для аналітичного дослідження краще починати з гідродинамічних змінних, які відповідають флуктуаціям збережуваних величин. Тому гідродинамічна змінна поперечної компоненти повного масового потоку

$$J_t^T(k,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} m_\alpha v_{j,\alpha}^T(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}(t)} \equiv \sum_{\alpha} J_\alpha^T(k,t) \ , \alpha = A, B, \tag{4.11}$$

є просто сумою парціальних потоків $J_\alpha^T(k,t)$, а з парціального потоку можна сформувати динамічну змінну мас-концентраційного потоку

$$J_x^T(k,t) = x_B J_A^T(k,t) - x_A J_B^T(k,t), \tag{4.12}$$

яка є ортогональна до гідродинамічної змінної, тобто

$$\langle J_x^T(-k) J_t^T(k) \rangle \equiv 0.$$

Маючи дві ортогональні динамічні змінні (4.11) і (4.12), ми можемо розширити початковий набір цих двох змінних іншими ортогональними динамічними змінними, побудованими, як це прийнято в УКМ підході, через перші похідні від (4.11) і (4.12). Таким чином, ми отримали набір з чотирьох змінних

$$A^{(4T)}(k,t) = \{J_t^T(k,t), J_x^T(k,t), \dot{J}_t^T(k,t), \dot{J}_x^T(k,t)\}, \tag{4.13}$$

який буде використано для побудови узагальненої гідродинамічної матриці для випадку поперечної динаміки у бінарних рідинах.

Зауважимо, що в [48] аналітичні розв'язки отримано для двох відокремлених (незв'язаних) двовимірних динамічних моделей: для опису динаміки флуктуацій повного (t) масового потоку

$$A^{(2Tt)}(k,t) = \{J_t^T(k,t), \dot{J}_t^T(k,t)\} \tag{4.14}$$

і для флуктуацій мас-концентраційного (x) потоку

$$A^{(2Tx)}(k,t) = \{J_x^T(k,t), \dot{J}_x^T(k,t)\}. \tag{4.15}$$

Динамічна модель з двома змінними (4.14) еквівалентна опису поперечної динаміки однокомпонентної рідини і приводить до довгохвильової межі у двох релаксуючих (чисто дійсних власних значеннях) модах: стандартний гідродинамічний режим (4.1)

$$z_1(k) \equiv Re\{z_1(k)\} = D_v k^2 \tag{4.16}$$

і негідродинамічну релаксацію зсувних напружень [76] з суто реальним власним значенням

$$z_2(k) \equiv Re\{z_2(k)\} = d_0 - D_v k^2, \tag{4.17}$$

де

$$d_0 = \frac{G_\infty}{\eta} = \tau_M^{-1}, \tag{4.18}$$

де τ_M — стандартний час релаксації Максвелла. Дисперсія зсувних хвиль [122], які виникають поза гідродинамічним режимом чистої рідини, має вигляд:

$$z_{sw}^{\pm}(k) = \sigma_{sw}(k) \pm \sqrt{\langle\omega_{tt}^2\rangle(k) - \sigma_{sw}^2(k)}, \tag{4.19}$$

з нормованим імпульсом другої частоти спектральної функції повного поперечного масового потоку

$$\langle\omega_{tt}^2\rangle(k) = \frac{k^2 G_\infty(k)}{\rho}$$

та загасанням $\sigma_{sw}(k)$, де

$$c_T^2 = \frac{G_\infty}{\rho}$$

є квадратом швидкості поширення макроскопічних "чистих" (незгасаючих) поперечних збуджень. Варто зазначити, що c_T залежить від повної масової густини та високочастотного модуля зсуву і не залежить в явному вигляді від співвідношення мас компонентів у суміші.

Застосуємо набір з чотирьох динамічних змінних (4.13) до побудови 4×4 узагальненої гідродинамічної матриці $\mathbf{T}^{(4T)}(k)$ за методикою, запропонованою в [6]. У результаті отримано

$$\mathbf{T}^{(4T)}(k) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ c_T^2 k^2 & ak^2 & \frac{c_T^2}{D_v} & \frac{ak^2 D_{12} S_{xx}}{x_1 x_2 k_B T} \\ x_1 x_2 a k^2 & \langle\omega_{xx}^2\rangle & \frac{x_1 x_2 a}{D_v} & \frac{\langle\omega_{xx}^2\rangle D_{12} S_{xx}}{x_1 x_2 k_B T} \end{pmatrix}, \tag{4.20}$$

де перехресні кореляції між першими похідними за часом повного і мас-концентраційного потоків представлені як

$$\langle \dot{J}_x^T(-k)\dot{J}_t^T(k)\rangle = x_1x_2\bar{m}k_BTak^2$$

з константою зчеплення a.

Зауважимо, що за $a = 0$ наша узагальнена гідродинамічна матриця розпадається на два незалежні блоки по 2×2, які представляють окремо динаміку повного поперечного масового потоку

$$\mathbf{T}^{(2Tt)}(k) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ c_T^2k^2 & \frac{c_T^2}{D_v} \end{pmatrix}, \tag{4.21}$$

і мас-концентраційного поперечного потоку

$$\mathbf{T}^{(2Tx)}(k) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ \langle\omega_{xx}^2\rangle & \frac{\langle\omega_{xx}^2\rangle D_{12}S_{xx}}{x_1x_2k_BT} \end{pmatrix}, \tag{4.22}$$

з точністю до другого частотного моменту відповідної спектральної функції поперечного потоку. Аналітичні розв'язки для власних мод матриць (4.21) і (4.22) подано в [48].

Для задачі про власні значення (4×4) з узагальненою гідродинамічною матрицею (4.20) ми спробували отримати довгохвильові власні значення у вигляді розкладу за k з обмеженням найвищого порядку $O(k^2)$. Таким чином, ми отримали два суто дійсні власні значення

$$\begin{aligned} z_1^{(4T)}(k) &\equiv Rez_1^{(4T)}(k) = D_vk^2, \\ z_2^{(4T)}(k) &\equiv Rez_2^{(4T)}(k) = d_0 - D_vk^2 - \Delta a^2k^2. \end{aligned} \tag{4.23}$$

Важливо зазначити, що на гідродинамічну релаксаційну моду $z_1^{(4T)}(k)$ не впливають негідродинамічні процеси, як це мало б бути. Інші два власні значення відповідають парі власних пропагаторних мод

$$z_{3,4}^{(4T)}(k) \equiv z_{opt}^{\pm}(k),$$

де

$$\begin{aligned} z^{\pm}_{opt}(k) &= \sigma_{opt}(k) \pm i\omega_{opt}(k), \\ \sigma_{opt}(k) &= \sigma_0 + \frac{\Delta}{2}a^2k^2, \\ \omega_{opt}(k) &= \sqrt{\langle\omega^2_{xx}\rangle_k - \sigma^2_{opt}(k)}, \end{aligned} \tag{4.24}$$

котрі є оптичними модами.

У (4.23) і (4.24) ми зробили скорочення Δ для

$$\Delta = \frac{x_1x_2}{D_v}\frac{1 - \frac{2\sigma_0 d_0}{\langle\omega^2_{xx}\rangle_{k=0}}}{(z^+_{opt}(k=0) - d_0)(z^-_{opt}(k=0) - d_0)}, \tag{4.25}$$

а $\sigma_{opt}(k)$ та $\omega_{opt}(k)$ в (4.24) — це загасання і частота оптичних мод, які мають такі ненульові значення в довгохвильовій межі:

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{\langle\omega^2_{xx}\rangle_{k=0} D_{12} S_{xx}}{2x_1x_2k_BT} \\ \omega_0 &= \sqrt{\langle\omega^2_{xx}\rangle_{k=0} - \sigma^2_0}. \end{aligned} \tag{4.26}$$

Легко перевірити за правилом суми, що сума всіх чотирьох власних значень (4.23) і (4.24) дорівнює сумі діагональних елементів матриці $\mathbf{T}^{(4T)}(k)$. Маючи розв'язки для оптичної гілки (4.24), ми можемо забрати їх з характеристичного полінома задачі на власні значення для матриці (4×4) $\mathbf{T}^{(4T)}(k)$ (4.20) і отримати ефективне квадратичне рівняння

$$z^2 - \left(c_T^2/D_v - \Delta a^2k^2\right)z - \frac{x_1x_2a^2k^2 - c_T^2\langle\omega^2_{xx}\rangle}{\langle\omega^2_{xx}\rangle}k^2 = 0, \tag{4.27}$$

що одразу призводить до двох власних мод

$$z_{1,2}(k) = \delta(k) \pm \sqrt{\delta^2(k) + k^2\left(\frac{x_1x_2a^2k^2}{\langle\omega^2_{xx}\rangle} - c_T^2\right)}, \tag{4.28}$$

де

$$\delta(k) = \left(\frac{c_T^2}{D_v} - \Delta a^2k^2\right)/2.$$

Тут доданок з Δ з'являється через зв'язок негідродинамічної релаксації зсувних напружень з оптичними модами. Легко перевірити, що коли $k \to 0$, отримуємо

саме дві релаксаційні моди (4.16) і (4.17). Поперечні хвилі виникають у бінарній рідині, коли вираз під квадратним коренем стає від'ємним і $z_{1,2}(k)$ у (4.28) стають парою комплексно-спряжених чисел. Можна бачити, що другий доданок під квадратним коренем у (4.28) є різницею додатної функції від k^4 і $c_T^2 k^2$. Остання є квадратом "чистої" дисперсії незгасаючих поперечних звукових мод зі швидкістю поширення c_T, тоді як перша перенормовує "чисту" дисперсію вниз, запобігаючи появі згасаючих зсувних хвиль, особливо для великих значень перехресного кореляційного зв'язку $t - x$, a.

Рівняння для щілини для зсувних хвиль у бінарних рідинах випливає з виразу під квадратним коренем у (4.28) і має вигляд:

$$\left(\frac{x_1 x_2 a^2}{\langle \omega_{xx}^2 \rangle} + \frac{\Delta^2 a^4}{4}\right) k_s^4 - (c_T^2 + d_0 \Delta a^2) k_s^2 + \frac{d_0}{4} = 0, \tag{4.29}$$

яке є біквадратичним рівнянням для пропагаторної щілини k_s.

Легко переконатися, що за відсутності перехресних кореляцій $t - x$, тобто $a = 0$, для k_s маємо саме такий вираз (4.2). Отже, вплив мас-концентраційних флуктуацій на щілину для зсувних хвиль визначається константою зв'язку $t - x$ a і параметром Δ (4.25), який відповідає за різницю між негідродинамічними власними модами (релаксацією зсувних напружень та оптичними модами) в довгохвильовій межі.

4.3. Дифузія в бінарній рідині Коба-Андерсена

Дифузія для моделі Коб-Андерсона досліджувалась за допомогою комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки при 4 різних температурах

- $T_1^* = 2$,
- $T_2^* = 3$,
- $T_3^* = 4$,
- $T_4^* = 5$.

та для двох різних співвідношень мас

- $R = m_A/m_B = 0.5$;
- $R = m_A/m_B = 2$.

Параметри для потенціалу Леннарда-Джонса обрано такими ж, як і в попередньому дослідженні, а саме:

- $\varepsilon_{AA} = 1.0$, $\sigma_{AA} = 1.0$;
- $\varepsilon_{AB} = 1.5$, $\sigma_{AB} = 0.8$;
- $\varepsilon_{BB} = 0.5$, $\sigma_{BB} = 0.88$.

які подані у відносних одиницях до A–A взаємодії:

- $\varepsilon_{AA} = 119.8$ K;
- $\sigma_{AA} = 3.405$ Å;
- $m = 7.960 \cdot 10^{-26}$ кг.

Кількість частинок у досліджуваній системі становила $N = 1000$, з них 800 частинок сорту A та 200 частинок сорту B. Довжина кубічної комірки становила $9.4\sigma_{AA}$ і застосовувалися періодичні граничні умови. Радіус обрізання потенціалів взаємодії був вибраний 12 Å.

Систему врівноважували за високих температур і, приєднавши її до термостата, повільно охолоджували до низьких температур. При кожній температурі систему врівноважували протягом часу, який дорівнював або перевищував час, необхідний для того, щоб усі досліджувані кореляційні функції спадали до нуля з точністю до шуму. Після встановлення рівноваги проводився тривалий розрахунок молекулярної динаміки для обчислення константи дифузії та кореляційних функцій. Тривалість цього рівноважного моделювання також дорівнювала або перевищувала час, протягом якого кореляційні функції спадали до нуля.

Як правило, дослідження таких рідин проводиться для визначення узагальнених коефіцієнтів переносу, таких як зсувна в'язкість. Зсувна в'язкість відображає опір рідини поверхневим зсувним силам. Використовуючи концепцію кінети-

чної теорії, в'язкість можна описати з точки зору передачі імпульсу між різними шарами рідини, що рухаються з різними швидкостями на мікроскопічному рівні. Хоча коефіцієнти переносу, як і в'язкість, пов'язані з незворотними процесами,

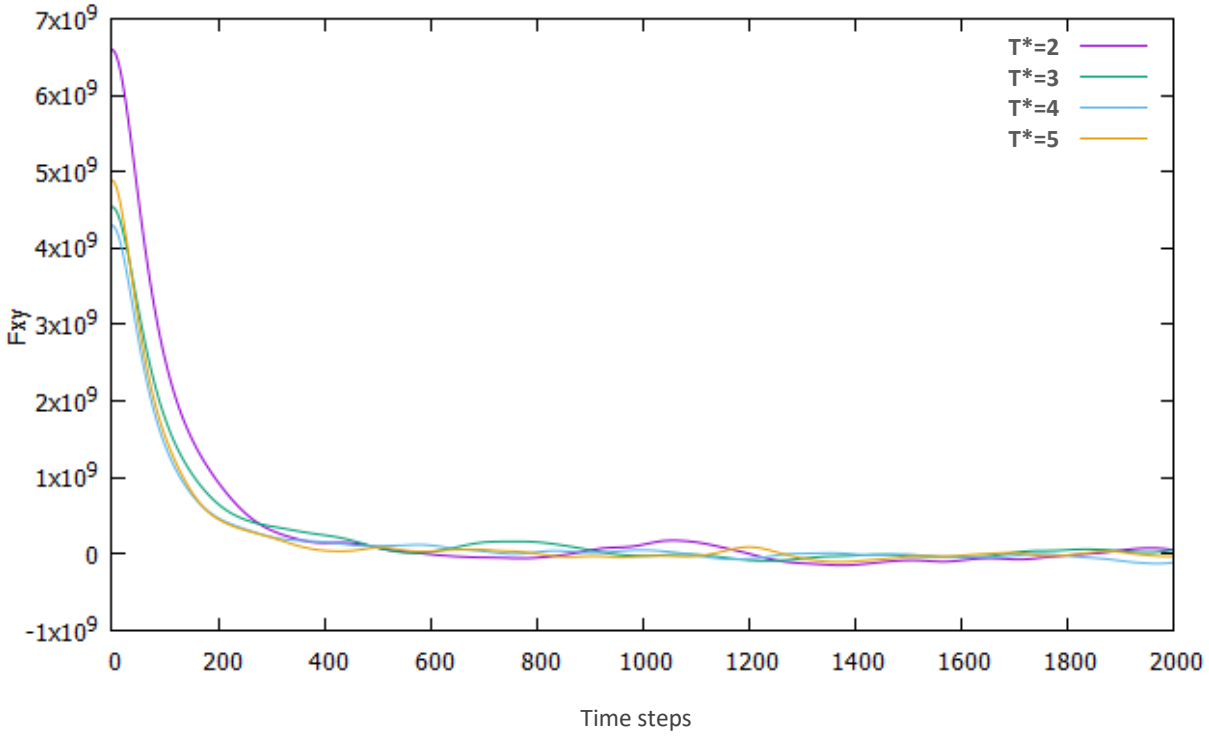

Рис. 4.7. Автокореляційні функції зсувного напруження для співвідношення мас компонент $R = 0.5$.

теорія дисипації флуктуацій стверджує, що ці незворотні процеси можна описати за допомогою оборотних мікроскопічних флуктуацій. Розглядаючи цю теорію, можна зробити висновок, що будь-який коефіцієнт переносу можна обчислити як інтеграл від часових кореляційних функцій унікальних відповідних величин. Як описано в літературі [131], найкращим методом для визначення зв'язку коефіцієнтів переносу з відповідними часовими кореляційними функціями є широко відомі співвідношення Гріна-Кубо. Вираз Гріна-Кубо для зсувної в'язкості записується інтегруванням часової автокореляційної функції недіагональних елементів тензора напружень σ_x [132]:

$$\eta = \frac{1}{Vk_BT}\int_0^\infty \langle \sigma(t)\sigma(t+\tau)\rangle dt,$$

де η — зсувна в'язкість, V — об'єм, k_B — стала Больцмана і T — температура. Кутові дужки позначають усереднення за певну кількість моментів часу початкових значень $\sigma(t)$.

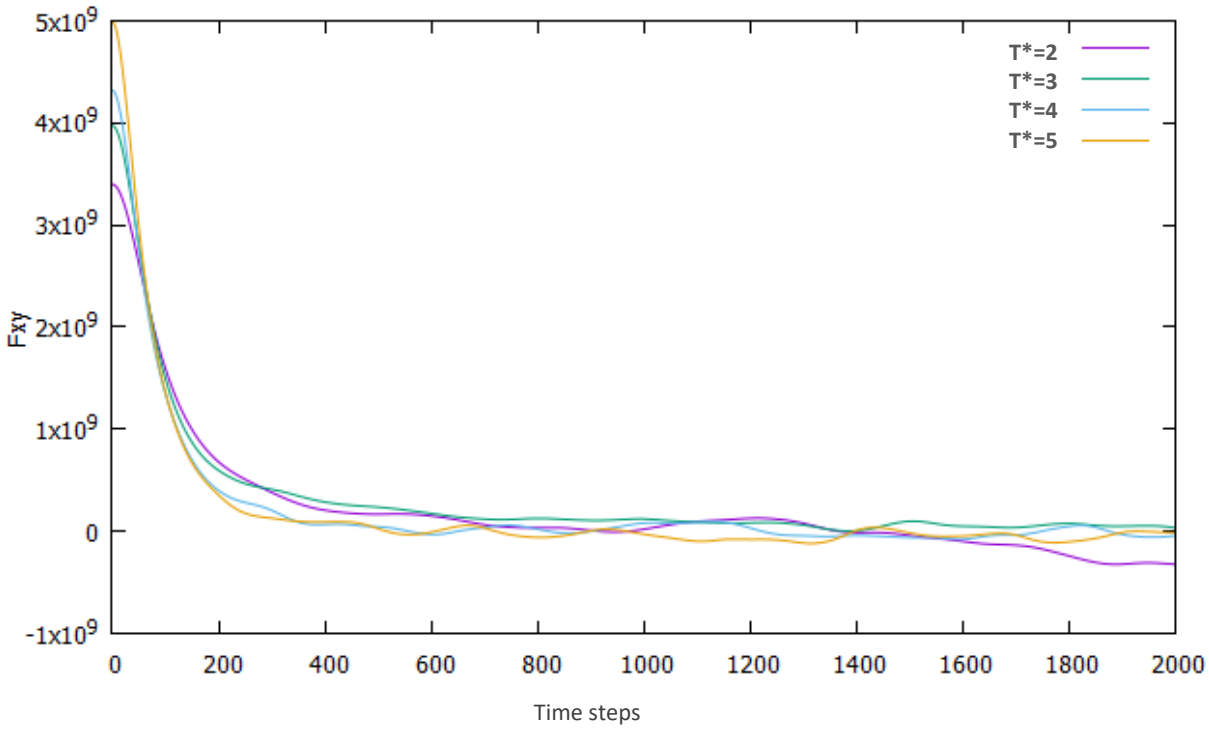

Рис. 4.8. Автокореляційні функції зсувного напруження для співвідношення мас компонент $R = 2$.

На рисунку 4.7 та 4.8 зображені автокореляційні функції зсувного напруження для співвідношення мас $R = 0.5$ та $R = 2$ як функція температури, розраховані за формулою (4.7). Як бачимо з рисунків, автокореляційна функція зсувного напруження за найменшого значення температури $T^* = 2$ починається з найвищого значення для співвідношення мас $R = 0.5$ і з найменшого, у випадку $R = 2$, тобто зі збільшенням співвідношення мас. Проте автокореляційна функція зсувного напруження за найбільшого значення температури $T^* = 5$ найшвидше спадає до нуля в обох випадках.

На рисунку 4.9 зображена зсувна в'язкість як функція температури визначена з автокореляційних функцій зсувного напруження для двох співвідношень мас. Значення зсувної в'язкості подані в таблиці 4.1. З рисунка бачимо, що зсувна в'язкість зменшується зі збільшенням температури, як і має бути. Також, для мен-

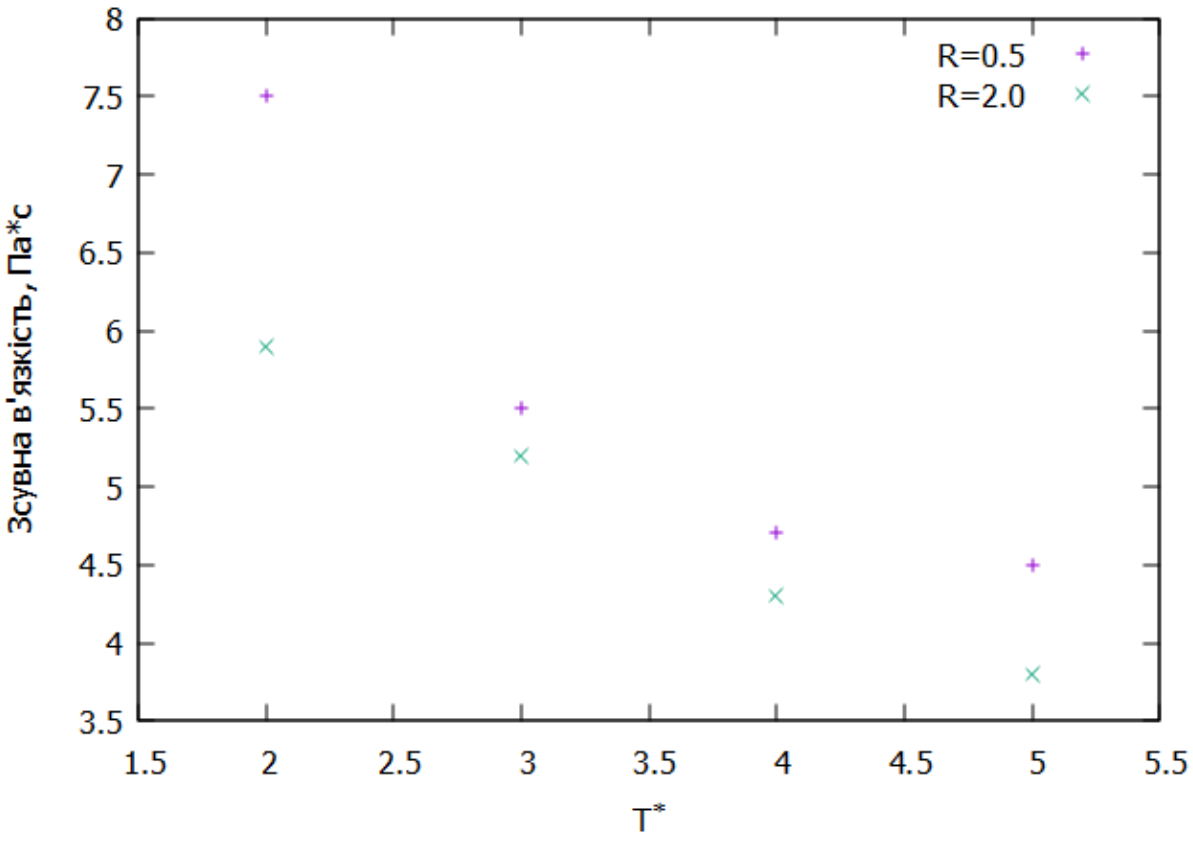

Рис. 4.9. В'язкість рідини Коб-Андерсена за різних значень температури.

шого співвідношення мас $R = 0.5$ є вищими значення зсувної в'язкості порівнянно з більшим співвідношенням мас $R = 2$.

Однією з найпростіших залежних від часу величин, яку можна виміряти в моделюванні молекулярної динаміки, є середнє квадратичне зміщення (MSD) $\langle r^2(t) \rangle$ обраної частинки, тобто

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle.$$

Якщо система знаходиться в рідкій фазі, атоми можуть рухатися і дифундувати через систему. У цьому випадку MSD зростає з часом, маючи чітко визначений нахил, який на великих часах пов'язаний з коефіцієнтом дифузії:

$$6Dt + b = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle,$$

де b — стала, а D — коефіцієнт дифузії системи. Якщо в системі є більше одного

Табл. 4.1. Значення зсувної в'язкості за різних значень температури.

	Зсувна в'язкість, Па·с	
T^*	$R = 0.5$	$R = 2$
2	7.5×10^{-4}	5.9×10^{-4}
3	5.5×10^{-4}	5.2×10^{-4}
4	4.7×10^{-4}	4.3×10^{-4}
5	4.5×10^{-4}	3.8×10^{-4}

сорту атомів, можна визначити коефіцієнт дифузії для кожного сорту, узагальнивши наведений вище вираз.

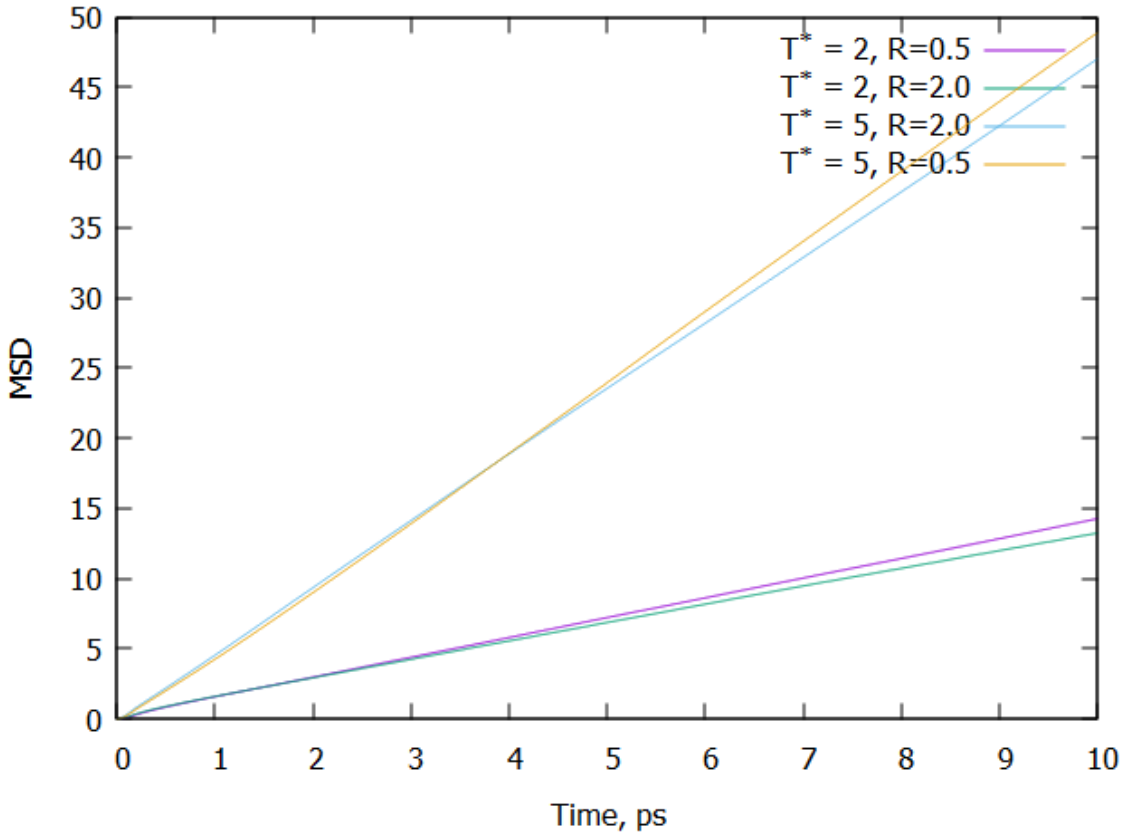

Рис. 4.10. Середньо-квадратичне зміщення частинок сорту A.

На рисунку 4.10 показані MSD для частинок типу A як функція від часу для двох співвідношень мас $R = 0.5$ і $R = 2$ та для двох температур — $T^* = 2$ і $T^* = 5$. Відповідні графіки для частинок сорту B є дуже схожими, і зображені на рисунку 4.11.

Далі ми розрахували автокореляційні функції швидкостей досліджуваної

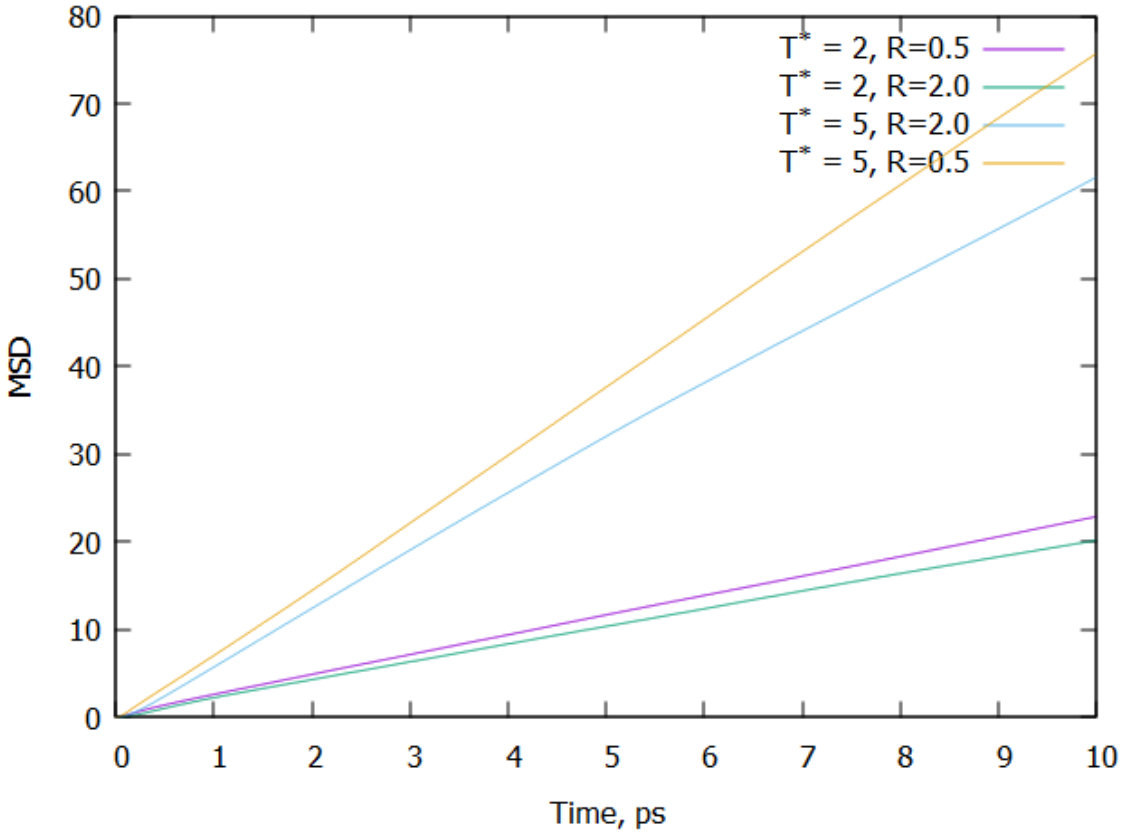

Рис. 4.11. Середньо-квадратичне зміщення частинок сорту B.

Табл. 4.2. Значення коефіцієнтів дифузії частинок сорту A бінарної рідини Коба-Андерсена за різних значень температури та для двох співвідношень мас.

Температура, T^*	Дифузія, D_A (A^2/пс)	
	$R = 0.5$	$R = 2$
2	0.241	0.222
3	0.422	0.436
4	0.636	0.628
5	0.838	0.793

системи. На рисунках 4.12 і 4.13 показано VACF для частинок сорту A та частинок сорту B з різним співвідношенням мас за найнижчої ($T^* = 2$) та найвищої ($T^* = 5$) досліджуваних температур, відповідно. Як бачимо з рисунків, автокореляційні функції швидкостей для частинок сорту B не мають чітко виражених коливань для $R = 2$ оскільки у цьому випадку частинки сорту B вдвічі важчі за частинки

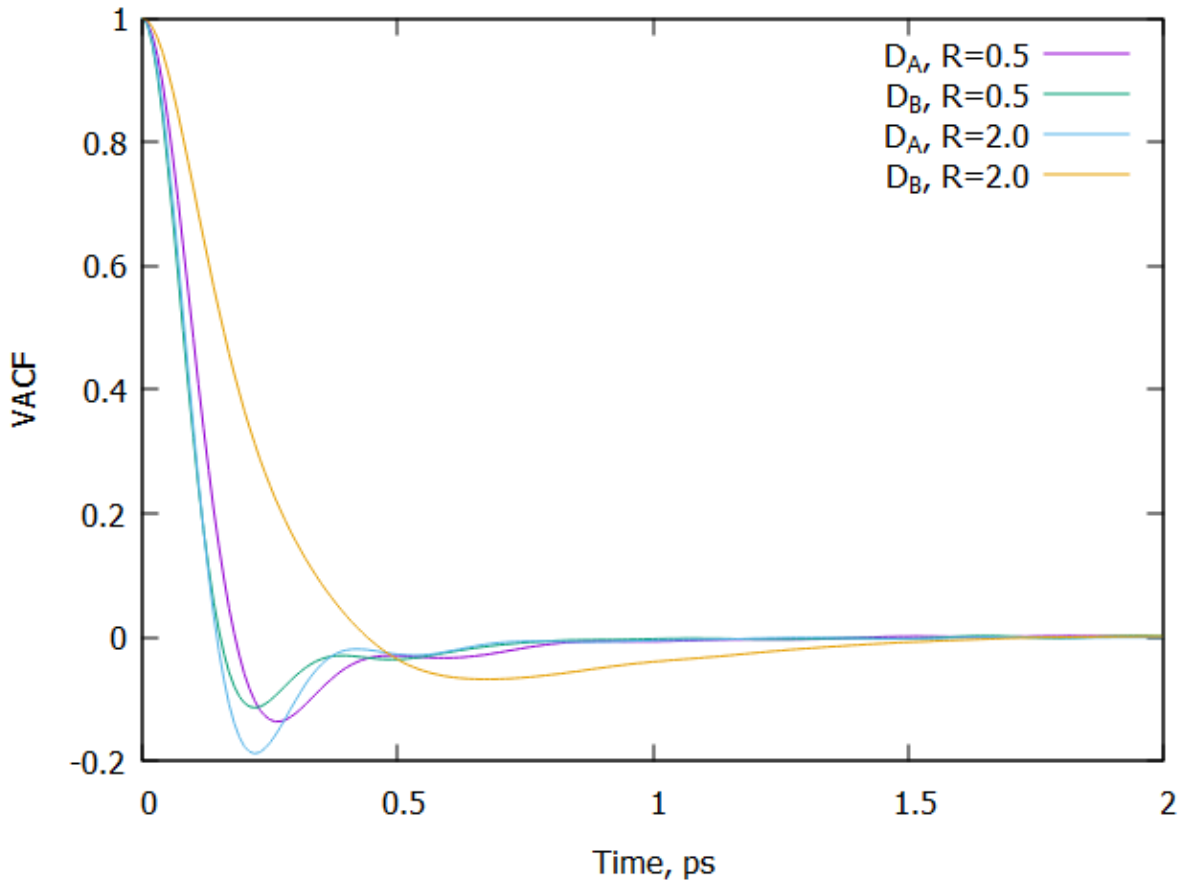

Рис. 4.12. Автокореляційні функції швидкостей частинок сорту A та частинок сорту B з різним співвідношенням мас за температури $T^* = 2$.

сорту A. Також варто зазначити, що за температури $T^* = 5$ автокореляційні функції швидкостей швидше спадають до нуля ніж за $T^* = 2$.

Табл. 4.3. Значення коефіцієнтів дифузії частинок сорту B бінарної рідини Коба-Андерсена за різних значень температури та для двох співвідношень мас.

Температура, T^*	Дифузія, D_B (A^2/пс)	
	$R = 0.5$	$R = 2$
2	0.387	0.334
3	0.660	0.610
4	0.963	0.878
5	1.296	1.099

З інтеґрування VACF за формулою Кубо-Гріна (3.7) ми розрахували коефіцієнти дифузії частинок сорту A та частинок сорту B для бінарної рідини

Коба-Андерсена за 4-х значень температури для двох різних співвідношень мас, які показані на рисунку 4.14 та в таблицях 4.2 і 4.3. Обидва коефіцієнти дифузії зростають зі збільшенням співвідношення мас R.

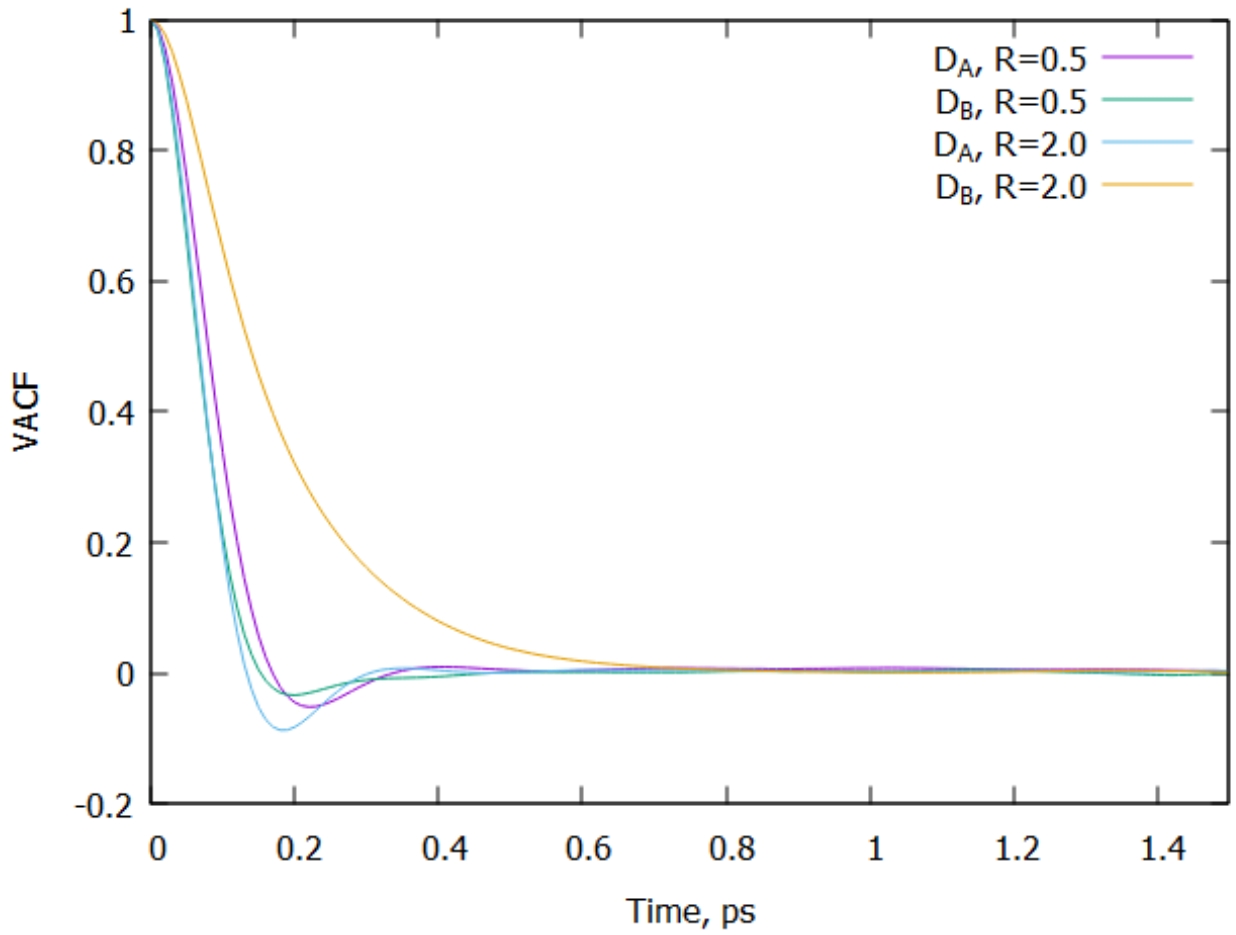

Рис. 4.13. Автокореляційні функції швидкостей частинок сорту A та частинок сорту B з різним співвідношенням мас за температури $T^* = 5$.

Як можна побачити з рисунків 4.9 та 4.14 дифузія частинок зменшується, якщо в'язкість системи зростає. Це призводить до того, що рідина буде ставати більш пружною, що в свою чергу сприяє виникненню в системі збуджень оптичного типу.

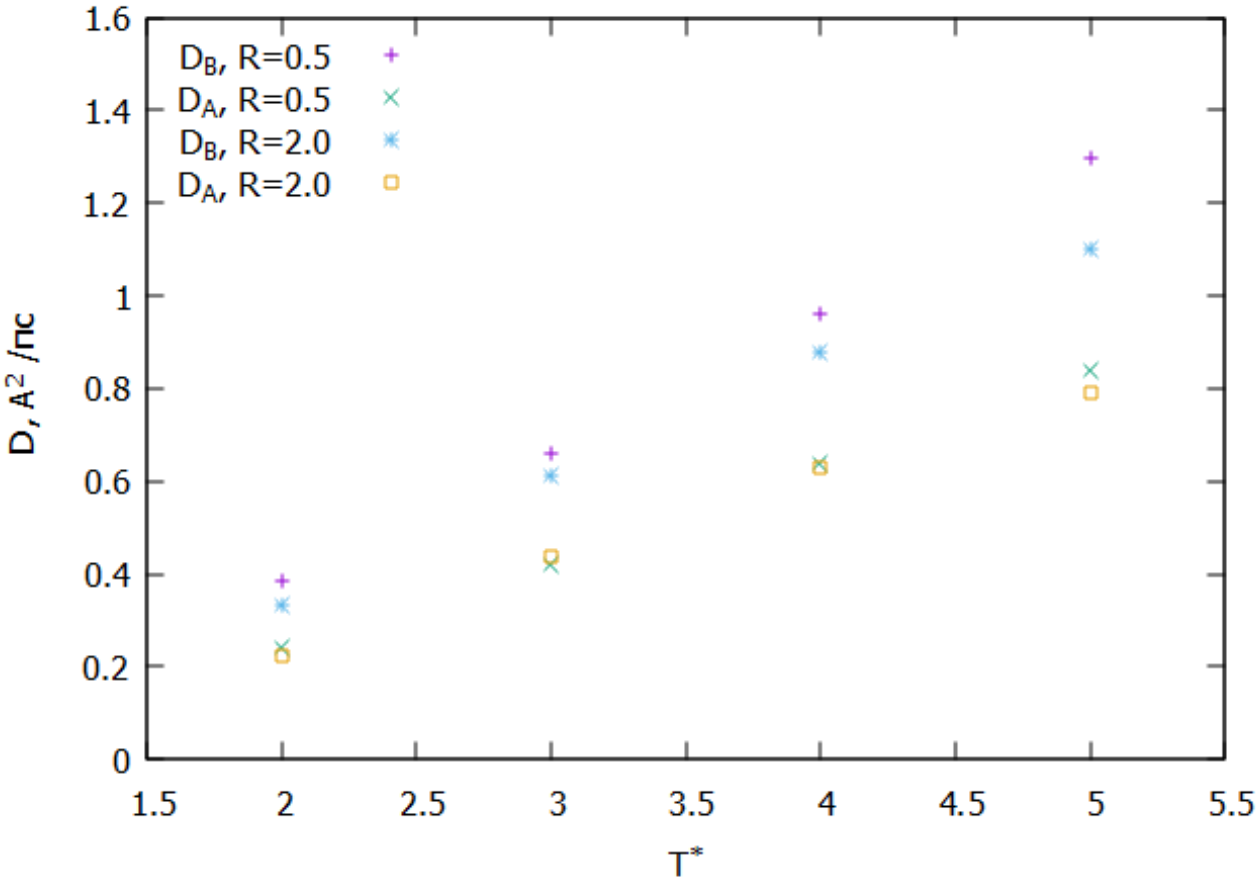

Рис. 4.14. Дифузія рідини Коб-Андерсена розрахована з VACF, для співвідношення мас компонент $R = 0.5$ та $R = 2$.

4.4. Висновки

Проведено дослідження поперечних колективних збуджень у чотирьох бінарних рідинах Коб-Андерсена з однаковою густиною $n^* = 1.2$ і температурою $T^* = 2.0$, але з різним співвідношенням мас R. Спектри поперечних колективних збуджень у бінарних рідинах містять дві гілки: високочастотну — поперечних оптичних мод і низькочастотну - зсувних хвиль. У поведінці низькочастотної гілки спостерігається цікава особливість: ширина щілини поширення зсувних хвиль зростає зі збільшенням співвідношення мас R. При дуже великих співвідношеннях мас R спостерігається тенденція до зникнення низькочастотної гілки, що узгоджується з попередніми результатами моделювання та результатами УКМ [126].

Стандартний вираз для ширини щілини для зсувних хвиль, отриманий для чистих рідин, не може пояснити виникнення негідродинамічних поперечних збуджень у бінарних рідинах, особливо за великого співвідношення мас компонентів. Розв'язано аналітично 4-змінну динамічну модель з урахуванням "t-x" перехресних кореляцій між повною масою та кореляціями мас-концентраційного потоку. Отримано нове рівняння для ширини щілини зсувних хвиль у бінарних рідинах, яке зводиться до відомого виразу для ширини щілини у випадку відсутності "t-x" перехресних кореляцій.

Наші висновки мають ще один наслідок. Вони показують, що дисперсія колективних збуджень поза гідродинамічним режимом сильно залежить від співвідношення мас R, навіть якщо статична структура ідентична. Це ставить питання про справедливість "фононної теорії термодинаміки рідини" [133], яка пояснює провідний внесок у теплоємність C_v найбільш короткохвильовими поздовжніми і поперечними незгасаючими збудженнями. Згідно з "фононною теорією термодинаміки рідини" у випадку відсутності зсувних хвиль теплоємність C_v не повинна перевищувати $2k_B$. Однак у нашому моделюванні всі чотири бінарні системи з однаковою статичною структурою мали теплоємність $C_v = 2.70 \pm 0.02\ k_B$, що свідчить про незалежність теплоємності від ширини пропагаторної щілини зсувних хвиль. Наше моделювання чистих і бінарних рідин на основі "фононної теорії термодинаміки рідини" буде опубліковано в інших виданнях.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розглянуто особливості поведінки колективної динаміки бінарних рідин. Дослідження, виконані в дисертаційній роботі, можна підсумувати наступними висновками:

1. Розроблено метод аналізу парціальних часових кореляційних функцій густина-густина та потік-потік для бінарних рідин, отриманих в комп'ютерному моделюванні методом *ab initio* молекулярної динаміки. Запропонований підхід базується на методі узагальнених колективних мод [6] (УКМ), який полягає в розв'язуванні узагальненого рівняння Ланжевена через власні динамічні моди. Для бінарних рідин використовується базисний набір 8 динамічних змінних, на яких конструюється узагальнена гідродинамічна матриця розміром 8×8. Через принципові проблеми в обчисленні флуктуацій енергії в рамках функціоналу електронної густини при *ab initio* моделюванні запропоновано замість кореляторів, що містять флуктуації енергії чи її часової похідної, використовувати відповідні параметри, які визначаються з припасування шести теоретичних УКМ-парціальних часових кореляційних функцій до відповідних часових кореляційних функцій, отриманих в *ab initio* комп'ютерному моделюванні. Встановлено, що запропонована схема аналізу дозволяє відтворювати з високою точністю часові кореляційні функції з *ab initio* моделювання бінарних рідин в широкій області хвильових чисел та встановлювати дисперсію колективних збуджень;

2. Особливістю колективних збуджень в бінарних іонних розплавах є добре означені повздовжні та поперечні оптичні збудження, які однак, будучи не-

гідродинамічними збудженнями, мають сильне загасання в довгохвильовій області, що робить проблематичним їх пряме спостереження в експериментах по не-пружному розсіюванню рентгенівських променів. Для розплавів NaCl та Al_2O_3 встановлено існування довгохвильової щілини між частотами повздовжніх та поперечних оптичних збуджень, що є аналогією з LO-TO щілиною в іонних кристалах;

3. В рамках запропонованої схеми *ab initio* аналізу колективної динаміки вперше для іонних розплавів NaCl та Al_2O_3 встановлено існування внесків від поперечних оптичних колективних збуджень до повздовжньої колективної динаміки. Це свідчить про ефекти зачеплення повздовжньої та поперечної динаміки в довгохвильовій області для іонних розплавів, механізм якого на даний час вимагає побудови нових теоретичних моделей з не-локальною (з різними хвильовими числами) взаємодією мод;

4. Для бінарної рідини Коба-Андерсена з різним співвідношенням мас компонент при фіксованій густині встановлено зростання частоти оптичних мод та зростання щілини для низькочастотних зсувних хвиль при збільшенні співвідношення мас. Показано, що відомий теоретичний вираз для щілини зсувних хвиль, отриманий лише при врахуванні флуктуацій повного поперечного потоку, не відтворює залежності, яка спостерігається в комп'ютерному моделюванні;

5. Запропоновано 4-змінну динамічну модель для поперечної динаміки бінарних рідин, в якій явно враховуються крос-кореляції для флуктуацій повного та мас-концентраційного поперечних потоків. Модель розв'язано аналітично в довгохвильовій області, то показано ефект крос-кореляцій на рівняння для щілини зсувних хвиль. Зокрема, показано, що при високих співвідношеннях мас компонент вітка зсувних хвиль може взагалі не появитись в спектрі, що пояснює спостереження з молекулярної динаміки для бінарної рідини Коба-Андерсена з високим співвідношенням мас. При відсутності крос-кореляцій між флуктуаціями повного та мас-концентраційного попе-

речних потоків отримане рівняння зводиться до відомого виразу для щілини зсувних хвиль простих рідин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Boon J. P., Yip S.* Molecular hydrodynamics. Courier Corporation, 1991.
2. *Hansen J.-P., McDonald I. R.* Theory of simple liquids: with applications to soft matter. Oxford : Academic Press, 2013. 636 p.
3. *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.
4. Dynamical properties of liquid binary alloys: A memory function study / Ya. Chushak, T. Bryk, A. Baumketner et al. // *Physics and Chemistry of Liquids*. 1996. Vol. 32, no. 2. P. 87–102.
5. Viscoelastic model for the dynamic structure factors of binary systems / N. Anento, L. E. González, D. J. González et al. // *Physical Review E*. 2004. Vol. 70. P. 041201.
6. *Mryglod I., Omelyan I., Tokarchuk M.* Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Physics*. 1995. Vol. 84, no. 2. P. 235–259.
7. *Bryk T., Mryglod I., Kahl G.* Generalized collective modes in a binary $He_{0.65}$-$Ne_{0.35}$ mixture // *Physical Review E*. 1997. Vol. 56. P. 2903–2915.
8. *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.
9. Collective dynamics in liquid aluminium oxide: Ab initio analysis of collective eigenmodes / M. Kopcha, T. Bryk, J.-F. Wax, N. Jakse // *Physical Review B*. 2023. Vol. 108. P. 224204.
10. *Bryk T., Kopcha M.* Propagation gap for shear waves in binary liquids: Analytical and simulation study // *arXiv preprint arXiv:2312.10721*. 2023.

2312.10721.

11. *Брик Т., Копча М.* Дослідження колективної динаміки в іонному розплаві NaCl методом молекулярної динаміки // XX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 15–16 жовтня 2020 р. Тези доповідей. Львів, 2020. С. 41.
12. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і експеримент // Всеукраїнська конференція наукових дослідників Львів, 19-25 вересня 2021 року. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 188.
13. *Брик Т., Копча М.* Колективна динаміка в іонних рідинах: теорія і комп'ютерне моделювання // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 11–12 жовтня 2021 р. Тези доповідей. Львів, 2021. С. 34.
14. *Maxwell J. C.* On the dynamical theory of gases // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1867. Vol. 157. P. 49–88.
15. *Landau L., Placzek G.* The structure of unshifted line of scattering // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. 1934. Vol. 5. P. 172.
16. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Studies in Molecular Dynamics. I. General Method // *The Journal of Chemical Physics*. 1959. Vol. 31, no. 2. P. 459–466.
17. *Rahman A.* Correlations in the motion of atoms in liquid argon // *Physical Review*. 1964. Vol. 136. P. A405–A411.
18. *Hove L. V.* Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles // *Physical Review*. 1954. Vol. 95, no. 1. P. 249–262.
19. *Mori H.* Transport, collective motion, and brownian motion // *Progress of Theoretical Physics*. 1965. Vol. 33, no. 3. P. 423–455.
20. *Zwanzig R.* Memory effects in irreversible thermodynamics // *Physical Review*. 1961. Vol. 124, no. 4. P. 983–992.
21. *Gayles J. N., Peticolas W. L.* Light Scattering Spectra of Solids. New York : Springer-Verlag, 1969.

22. *Kivelson D., Madden P. A.* Light scattering studies of molecular liquids // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1980. Vol. 31, no. 1. P. 523–558.
23. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan et al. // *Reviews of Modern Physics*. 1992. Vol. 64. P. 1045–1097.
24. Fast sound in two-component liquids / J. Bosse, G. Jacucci, M. Ronchetti, W. Schirmacher // *Physical Review Letters*. 1986. Vol. 57. P. 3277–3279.
25. *March N. H., Tosi M. P.* Coulomb Liquids. London : Academic Press, 1984. 351 p.
26. *March N. H., Tosi M. P.* Introduction to liquid state physics. World Scientific, 2002.
27. *Dove M. T.* Introduction to Lattice Dynamics. Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry. Cambridge : Cambridge University Press, 1993. P. 258.
28. *Ziman J. M.* Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids. International series of monographs on physics. Oxford : Oxford Academic, 2001.
29. Propagating particle density fluctuations in molten NaCl / F. Demmel, S. Hosokawa, M. Lorenzen, W.-C. Pilgrim // *Physical Review B*. 2004. Vol. 69. P. 012203.
30. Evidences for optic modes in molten NaI / F. Demmel, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, S. Tsutsui // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005. Vol. 238, no. 1. P. 98–101.
31. Viscoelastic narrowing of a collective mode in molten CsCl observed by inelastic X-ray scattering / M. Inui, S. Hosokawa, Y. Kajihara et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. Vol. 19, no. 46. P. 466110.
32. *Zubarev D. N., Tokarchuk M. V.* Nonequilibrium statistical hydrodynamics of ionic systems // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1987. Vol. 70, no. 2.

P. 164–178.

33. *Bryk T., Mryglod I.* Collective excitations in molten NaCl and NaI: A theoretical generalized collective modes study // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71. P. 132202.
34. *Dixon M.* Molecular dynamics studies of molten NaI I. Quasi-elastic neutron scattering // *Philosophical Magazine B*. 1983. Vol. 47, no. 5. P. 509–530.
35. *Alcaraz O., Trullás J.* Molecular dynamics study of the incoherent and coherent contributions to the total dynamic structure factor of molten NaI // *Journal of Molecular Liquids*. 2007. Vol. 136. P. 227–235.
36. *Alcaraz O., Bitrián V., Trullás J.* Molecular dynamics study of polarizable point dipole models for molten sodium iodide // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127, no. 15. P. 154508.
37. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 55, no. 22. P. 2471–2474.
38. *Parlinski K.* First-principle lattice dynamics and thermodynamics of crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. Vol. 92, no. 1. P. 012009.
39. *Shimojo F., Aniya M.* Diffusion mechanism of Ag ions in superionic conductor Ag_2Se from ab initio molecular-dynamics simulations // *Journal of the Physical Society of Japan*. 2005. Vol. 74, no. 4. P. 1224–1230.
40. Density-functional-based molecular-dynamics simulations of molten salts / S. Hazebroucq, G. S. Picard, C. Adamo et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, no. 13. P. 134510.
41. *Galamba N., Costa Cabral B. J.* First principles molecular dynamics of molten NaCl // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126, no. 12. P. 124502.
42. *Galamba N., Costa Cabral B. J.* First principles molecular dynamics of molten NaI: Structure, self-diffusion, polarization effects, and charge transfer // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127, no. 9. P. 094506.
43. Microscopic dynamics in the liquid Li-Na alloy: An ab initio molecular dy-

namics study / D. J. González, L. E. González, J. M. López, M. J. Stott // *Physical Review E*. 2004. Vol. 69. P. 031205.

44. Collective modes in liquid binary alloys. An ab initio molecular dynamics study of the LiMg and LiBa alloys / D. J. González, L. E. González, J. M. López, M. J. Stott // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17, no. 10. P. 1429.
45. *Bryk T., Mryglod I.* Ab initio study of dispersion of optic-like modes in a molten salt: Effect of ion polarization // *Chemical Physics Letters*. 2008. Vol. 466, no. 1. P. 56–60.
46. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
47. *Bryk T., Mryglod I.* Ab initio study of generalized collective excitations in molten NaI // *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. P. 184206.
48. *Bryk T., Mryglod I.* Optic-like excitations in binary liquids: transverse dynamics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 28. P. 6063.
49. *Bryk T., Mryglod I.* Longitudinal optical-like excitations in binary liquid mixtures // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 25. P. L445.
50. Collective excitations in supercritical fluids: Analytical and molecular dynamics study of "positive" and "negative" dispersion / T. Bryk, I. Mryglod, T. Scopigno et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133, no. 2. P. 024502.
51. *Bryk T., Mryglod I.* The shear viscosity of a lennard-jones fluid calculated by equilibrium molecular dynamics // *Molecular Physics*. 1985. Vol. 56, no. 3. P. 653–672.
52. *Bryk T., Mryglod I.* Collective dynamics in binary liquids: spectra dependence on mass ratio // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17, no. 3. P. 413.
53. *Bryk T.* Non-hydrodynamic collective modes in liquid metals and alloys // *The European Physical Journal Special Topics*. 2011. Vol. 196, no. 1. P. 65–83.

54. *Bryk T., Mryglod I.* Generalized hydrodynamics of binary liquids: Transverse collective modes // *Physical Review E*. 2000. Vol. 62. P. 2188–2199.
55. *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.
56. *Bryk T., Mryglod I.* Longitudinal optical-like excitations in binary liquid mixtures // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 25. P. L445–L451.
57. *Allen M. P., Tildesley D. J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford University Press, 2017. 640 p.
58. *Binder K., Ciccotti G.* Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems. Bologna : Italian Physical Society, 1996. 957 p.
59. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation. Elsevier, 2002.
60. *Landau D. P., Binder K.* A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Cambridge : Cambridge University Press, 2000. 519 p.
61. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Phase Transition for a Hard Sphere System // *The Journal of Chemical Physics*. 1957. Vol. 27, no. 5. P. 1208–1209.
62. *Rahman A.* Liquid Structure and Self-Diffusion // *The Journal of Chemical Physics*. 1966. Vol. 45, no. 7. P. 2585–2592.
63. *Rapaport D. C.* The Art of Molecular Dynamics. Cambridge : Cambridge University Press, 1995. 565 p.
64. *Parrinello M.* From silicon to RNA: The coming of age of ab initio molecular dynamics // *Solid State Communications*. 1997. Vol. 102, no. 2. P. 107–120. Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science.
65. *Parr R. G., Yang W.* Density-functional theory of the electronic structure of molecules // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1995. Vol. 46, no. 1. P. 701–728.
66. Hydrodynamic time correlation functions for a Lennard-Jones fluid / I. M. de Schepper, E. G. D. Cohen, C. Bruin et al. // *Phys. Rev. A*. 1988.

Vol. 38. P. 271–287.

67. *Bryk T., Mryglod I.* Collective dynamics in liquid lead: Generalized propagating excitations // *Physical Review E*. 2001. Vol. 63. P. 051202.
68. *Omelyan I. P., Tokarchuk M. V.* The modified collective-mode approach: dielectric relaxation in water // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 30. P. L505.
69. *Bryk T. Mryglod I.* Structural relaxation in pure liquids: Analysis of wavenumber dependence within the approach of generalized collective modes // *Condensed Matter Physics*. 2008. Vol. 11, no. 1. P. 139–154.
70. Comment on "Universal effect of excitation dispersion on the heat capacity and gapped states in fluids" / T. Bryk, N. Jakse, I. Mryglod et al. // *Physical Review Letters*. 2021. Vol. 126. P. 229601.
71. *Bhatia A. B., Thornton D. E.* Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys // *Physical Review B*. 1970. Vol. 2. P. 3004–3012.
72. *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.
73. *Bryk T., Mryglod I.* Charge density autocorrelation functions of molten salts: analytical treatment in the long-wavelength limit // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16, no. 41. P. L463–L469.
74. *Powell M. J. D.* An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives // *The Computer Journal*. 1964. Vol. 7, no. 2. P. 155–162.
75. *Bryk T., Wax J.-F.* A search for manifestation of two types of collective excitations in dynamic structure of a liquid metal: Ab initio study of collective excitations in liquid Na // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 144, no. 19. P. 194501.
76. *Bryk T., Wax J.-F.* Origin of large Landau-Placzek ratio in a liquid metallic alloy // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 135, no. 15. P. 154510.

77. Detection of collective optic excitations in molten NaI / S. Hosokawa, M. Inui, T. Bryk et al. // *Condensed Matter Physics*. 2019. Vol. 22. P. 43602.
78. *Demmel F., Hosokawa S., Pilgrim W.-C.* Collective particle dynamics of molten NaCl by inelastic X-ray scattering // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2021. Vol. 33, no. 37. P. 375103.
79. *Blöchl P. E.* Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
80. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
81. *Bryk T., Klevets I.* Ab initio study of collective excitations in a disparate mass molten salt // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 137, no. 22. P. 224508.
82. *Klevets I., Bryk T.* Ab initio study of electron-ion structure factors in binary liquids with different types of chemical bonding // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141, no. 21. P. 214504.
83. Characterization of molecular-atomic transformation in fluid hydrogen under pressure via long-wavelength asymptote of charge density fluctuations / T. Bryk, C. Pierleoni, G. Ruocco, A. P. Seitsonen // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 312. P. 113274.
84. *Beck H., Meier P. F., Thellung A.* Phonon hydrodynamics in solids // *Physica Status Solidi (A)*. 1974. Vol. 24, no. 1. P. 11–63.
85. *Ghosh K., Kusiak A., Battaglia J.-L.* Phonon hydrodynamics in crystalline materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2022. Vol. 34, no. 32. P. 323001.
86. Observation of second sound in a rapidly varying temperature field in Ge / A. Beardo, Miquel L.-S., Luis P. et al. // *Science Advances*. 2021. Vol. 7, no. 27. P. eabg4677.
87. Observation of second sound in graphite over 200 K / Z. Ding, K. Chen, B. Song et al. // *Nature Communications*. 2022. Vol. 13, no. 1. P. 285.

88. Thin Al_2O_3 coatings produced by electrochemical method, subjected to thermochemical treatment / M. Niedźwiedź, W. Skoneczny, M. Bara, G. Dercz // *Coatings*. 2021. Vol. 11, no. 11.

89. Innovative electrochemical electrode modified with Al_2O_3 nanoparticle decorated MWCNTs for ultra-trace determination of tamsulosin and solifenacin in human plasma and urine samples and their pharmaceutical dosage form / K. A. M. Attia, A. M. Abdel-Raoof, A. Serag et al. // *RSC Advances*. 2022. Vol. 12. P. 17536–17549.

90. *Mahmoud S., Elsisi M., Mansour A.* Synthesis and electrochemical performance of α-Al_2O_3 and M-Al_2O_4 spinel nanocomposites in hybrid quantum dot-sensitized solar cells // *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. P. 17009.

91. *Crapper D. R., Krishnan S. S., Dalton A. J.* Brain aluminum distribution in Alzheimer's disease and experimental neurofibrillary degeneration // *Science*. 1973. Vol. 180, no. 4085. P. 511–513.

92. *Kawahara M., Kato-Negishi M.* Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: The integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses // *International journal of Alzheimer's disease*. 2011. Vol. 2011. P. 276393.

93. Interplay between non-bridging oxygen, triclusters, and fivefold Al coordination in low silica content calcium aluminosilicate melts / N. Jakse, M. Bouhadja, J. Kozaily et al. // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, no. 20. P. 201903.

94. Microscopic dynamics of liquid aluminum oxide / H. Sinn, B. Glorieux, L. Hennet et al. // *Science*. 2003. Vol. 299, no. 5615. P. 2047–2049.

95. *Schneider S. J.* Cooperative determination of the melting point of alumina // *Pure and Applied Chemistry*. 1970. Vol. 21, no. 1. P. 115–122.

96. Joint diffraction and modeling approach to the structure of liquid alumina / L. B. Skinner, A. C. Barnes, P. S. Salmon et al. // *Physical Review B*. 2013. Vol. 87. P. 024201.

97. *Hemmati M., Wilson M., Madden P. A.* Structure of liquid Al_2O_3 from a

computer simulation model // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. Vol. 103, no. 20. P. 4023–4028.

98. Structural properties of liquid Al_2O_3: A molecular dynamics study / Gonzalo Gutiérrez, A. B. Belonoshko, Rajeev Ahuja, Börje Johansson // *Physical Review E*. 2000. Vol. 61. P. 2723–2729.
99. *Jahn S., Madden P. A., Wilson M.* Transferable interaction model for Al_2O_3 // *Physical Review B*. 2006. Vol. 74. P. 024112.
100. *Jahn S., Madden P. A.* Structure and dynamics in liquid alumina: simulations with an ab initio interaction potential // *Journal of non-crystalline solids*. 2007. Vol. 353, no. 32-40. P. 3500–3504.
101. *Jahn S., Madden P. A.* Atomic dynamics of alumina melt: A molecular dynamics simulation study // *Condensed Matter Physics*. 2008. Vol. 11, no. 1. P. 169–178.
102. *Bouhadja M., Jakse N.* Structural and dynamic properties of aluminosilicate melts: a molecular dynamics study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2019. Vol. 32, no. 10. P. 104002.
103. *Jakse N., Alvares C. M. S., Pisch A.* Ab initio based interionic interactions in calcium aluminotitanate oxide melts: structure and diffusion // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2021. Vol. 33, no. 28. P. 285401.
104. *Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. P.* Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 115. P. 036402.
105. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. 1964. Vol. 136, no. 3B. P. B864–B871.
106. *Kohn W., Sham L. J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. 1965. Vol. 140, no. 4A. P. A1133–A1138.
107. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. P. 13115–13118.
108. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-

metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Physical Review B*. 1994. Vol. 49. P. 14251–14269.

109. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 15–50.
110. Thermodynamics and structural properties of CaO: A molecular dynamics simulation study / C. Alvares, G. Deffrennes, A. Pisch, N. Jakse // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152. P. 084503.
111. Thermodynamic modelling of the Ca–O system including 3rd generation description of CaO and CaO_2 / G. Deffrennes, N. Jakse, C. M. S. Alvares et al. // *Calphad*. 2020. Vol. 69. P. 101764.
112. *Basconi J., Shirts M.* Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013. Vol. 9. P. 2887–2899.
113. Precise measurement of the lattice parameters of α-Al_2O_3 in the temperature range 4.5–250 K using the Mössbauer wavelength standard / M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille et al. // *Journal of Applied Crystallography*. 2003. Vol. 36. P. 1075–1081.
114. *Sampoli M., Ruocco G., Sette F.* Mixing of longitudinal and transverse dynamics in liquid water // *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 79. P. 1678–1681.
115. Transverse acoustic excitations in liquid Ga / S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara et al. // *Physical Review Letters*. 2009. Vol. 102, no. 10.
116. *Giordano V. M., Monaco G.* Fingerprints of order and disorder on the high-frequency dynamics of liquids // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010. Vol. 107, no. 51. P. 21985–21989.
117. *Giordano V. M., Monaco G.* Inelastic X-ray scattering study of liquid Ga: Implications for the short-range order // *Physical Review B*. 2011. Vol. 84, no. 5. P. 052201.
118. Transverse excitations in liquid Sn / S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui et al. //

Journal of Physics: Condensed Matter. 2013. Vol. 25, no. 11. P. 112101.

119. Transverse excitations in liquid Fe, Cu and Zn / S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol. 27, no. 19. P. 194104.
120. 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 / T. Bryk, G. Ruocco, T. Scopigno, A. P. Seitsonen // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143, no. 10. P. 104502.
121. A search for two types of transverse excitations in liquid polyvalent metals at ambient pressure: An ab initio molecular dynamics study of collective excitations in liquid Al, Tl, and Ni / T. Bryk, T. Demchuk, N. Jakse, J.-F. Wax // *Frontiers in Physics*. 2018. Vol. 6. P. 6.
122. *Chung C.-H., Yip S.* Generalized hydrodynamics and time correlation functions // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 182. P. 323–339.
123. *Alder B. J., Alley W. E.* Generalized hydrodynamics // *Physics Today*. 1984. Vol. 37, no. 1. P. 56–63.
124. *MacPhail R. A., Kivelson D.* Generalized hydrodynamic theory of viscoelasticity // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 80, no. 5. P. 2102–2114.
125. Emergence and evolution of the k gap in spectra of liquid and supercritical states / C. Yang, M. T. Dove, V. V. Brazhkin, K. Trachenko // *Physical Review Letters*. 2017. Vol. 118. P. 215502.
126. *Mryglod I. M., Prytula O. O., Druchok M. Y.* Transverse dynamics of a quasi-ideal binary fluid: mass asymmetry effects // *AIP Conference Proceedings*. 2009. Vol. 1198, no. 1. P. 108–114.
127. *Kob W., Andersen H. C.* Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function // *Physical Review E*. 1995. Vol. 51. P. 4626–4641.
128. *Pedersen U. R., Schrøder T. B., Dyre J. C.* Phase diagram of Kob-Andersen-

type binary Lennard-Jones mixtures // *Physical Review Letters*. 2018. Vol. 120. P. 165501.

129. *Ernst R. M., Nagel S. R., Grest G. S.* Search for a correlation length in a simulation of the glass transition // *Physical Review B*. 1991. Vol. 43. P. 8070–8080.
130. *Weber T. A., Stillinger F. H.* Local order and structural transitions in amorphous metal-metalloid alloys // *Physical Review B*. 1985. Vol. 31. P. 1954–1963.
131. *Fernández G. A., Vrabec J., Hasse H.* A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids // *Fluid Phase Equilibria*. 2004. Vol. 221, no. 1. P. 157–163.
132. *Schoen M., Hoheisel C.* The shear viscosity of a Lennard-Jones fluid calculated by equilibrium molecular dynamics // *Molecular Physics*. 1985. Vol. 56, no. 3. P. 653–672.
133. *Bolmatov D., Brazhkin V., Trachenko K.* The phonon theory of liquid thermodynamics // *Scientific reports*. 2012. Vol. 2. P. 421.

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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

ДОДАТОК Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Ключові результати досліджень були представлені на таких конференціях: XX та XXI Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2020 та 2021 рр.), Всеукраїнська конференція наукових дослідників (Львів, 2021 рік) а також на семінарах у Інституті фізики конденсованих систем НАН України (Львів, 2021–2023 рр.).