

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу **Копчі Марії Іванівни**

на тему: «**Особливості колективних збуджень у бінарних рідинах**»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Дослідження рівноважних та нерівноважних властивостей іонних розплавів, рідких оксидів залишаються актуальними як з точки експериментальних, так і теоретичних досліджень, включаючи комп'ютерне моделювання. Вони важливі у зв'язку з широким застосуванням у хімічних, металургійних та ядерних технологіях. Сучасний перехід на рівень нанотехнологій вимагає більш детального вивчення на мікроскопічному рівні структури, термодинаміки та динаміки таких систем. Зокрема, наночастинки оксиду алюмінію,  $Al_2O_3$  є одними з найбільш широко використовуваних нанометалевих оксидів і нанопоповнювачів завдяки своїм цікавим властивостям у повсякденному застосуванні. Оксид алюмінію є іонною сполукою і використовується у виробництві алюмінію. Тому теоретичні моделі повинні відтворювати деталі колективної динаміки в розплавах солей і оксидів, особливо на нанорівні з явним урахуванням атомістичної структури. Гідродинамічний рівень опису нерівноважних властивостей бінарних іонних рідин є задовільний в області малих значень хвильового вектора та частоти. Вихід за межі стандартної гідродинаміки для нерівноважних процесів для проміжних і високочастотних значень і відповідних просторових масштабів, які вимірюються в експериментах з непружного розсіяння рентгенівських променів, або спостерігаються у поведінці часових кореляційних функціях, отриманих методом молекулярної динаміки є актуальним напрямком досліджень.

Власне, один із шляхів виходу за межі стандартної гідродинаміки подано у дисертаційній роботі Копчі М.І. У ній запропоновано і розвинуто оригінальний підхід досліджень колективних збуджень у бінарних рідинах на основі поєднання комп'ютерного моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки та теоретичного аналізу на основі узагальненої гідродинаміки в рамках ланжевенівського підходу. Головна ідея такого підходу полягає у знаходженні власних динамічних мод

узагальнених рівнянь Ланжевена, які відтворюють часові кореляційні функції, отримані в моделюванні *ab initio* молекулярною динамікою з врахуванням мікроструктури відповідних систем. При цьому було запропоновано оригінальне вирішення проблеми у розрахунках просторових Фур'є-компонент густини енергії в рамках функціоналу електронної густини. Реалізовано 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 *ab initio* молекулярною динамікою.

Об'єктами дослідження у такому підході були іонний розплав NaCl, оксидний розплав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та модельна бінарна рідина Коба-Андерсена, яка є стандартною моделлю для вивчення склоформуючих бінарних рідин.

Дисертація складається з вступу, розділу з оглядом літератури та трьох розділів основної частини, а також загальних висновків, списку використаної літератури. Робота викладена на 135 сторінках, бібліографічний список містить 134 найменувань публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

У вступі обгрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і задачі роботи, наведено методи досліджень, визначена наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, подано короткий огляд змісту дисертації.

У першому розділі проведено стислий огляд робіт з досліджень колективних збуджень у простих та бінарних рідинах. Проаналізовано теоретичні моделі з вибором основних параметрів опису акустичних, зсувних мод у простих рідинах та оптичних мод у бінарних рідинах. Особлива увага зосереджена на дослідженні колективної динаміки бінарних рідин поза гідродинамічною областю. Описано колективні процеси у двокомпонентних розплавах та моделі для опису зсувних хвиль та оптичних збуджень з виділенням невирішених питань у цьому напрямі досліджень. Проаналізовано числові методи розрахунку дисперсії зі спектральних функцій, отриманих в експериментах з розсіювання рентгенівських променів та у комп'ютерному моделюванні методом *ab initio* молекулярної динаміки. Відзначено особливості комп'ютерного моделювання колективної динаміки, зокрема метод *ab initio* молекулярної динаміки, який поєднує метод функціоналу електронної густини з класичною молекулярною динамікою. У цій гібридній схемі моделюється фіктивна динаміка електронної

підсистеми, у якій потенціальна енергія є функцією як електронних, так і іонних ступенів вільності, що забезпечує мікроскопічний рівень опису. Стисло викладено метод узагальнених колективних мод, який застосовано у наступних розділах.

У другому оригінальному розділі М.І. Копчою запропоновано ефективну схему аналізу у рамках термо-в'язкопружної моделі, що ґрунтується на 8-ми змінних параметрах опису на основі методу узагальнених колективних мод для встановлення динамічних власних мод іонного розплаву за даними *ab initio* молекулярної динаміки (АІМД). У запропонованій схемі шість часових кореляційних функцій, отриманих за допомогою АІМД, три парціальні густина-густина і три парціальні потік-потік, відтворюються за допомогою запропонованого теоретичного підходу, який задовольняє правилам сум з точністю до четвертого частотного моменту парціальних динамічних структурних факторів. Даний оригінальний підхід, що є одним із основних нових результатів даної роботи застосовано у дослідженнях колективних збуджень для іонного розплаву NaCl та оксидного розплаву Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у третьому розділі.

Для вивчення колективних власних мод у динаміці іонного розплаву NaCl та оксидного розплаву Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> насамперед детально проведено *ab initio* моделювання досліджуваних систем у поєднанні з теоретичним аналізом узагальнених мод, що відповідає термо-в'язкопружній динамічній моделі. Результати АІМД дали цінну інформацію також про структуру іонного розплаву NaCl із поведінки парціальних парних структурних функцій розподілу (чи статичних структурних факторів) іонів натрію та хлору. Проведено розрахунки автокореляційних функцій швидкостей для іонів, що дає можливість оцінити коефіцієнти самодифузії іонів натрію та хлору в іонному розплаві. При аналізі колективних процесів в іонному розплаві NaCl у роботі Копчі М.І. показано, що застосування термо-в'язкопружної моделі з 8-ма змінними дозволяє відтворити отримані з АІМД часові кореляційні функції потік-потік з високою точністю, тобто вісім власних мод здатні пояснити часову залежність повздовжних парціальних кореляцій потоків. Аналіз показав, що серед восьми власних мод для більшості значень хвильового вектора отримано три пари комплексно-спряжених власних значень і дві суто дійсних. Зокрема, ідентифіковано низькочастотну гілку як повздовжню акустичну гілку з практично лінійною дисперсією в довгохвильовій області, нахил якої відповідає швидкості поширення звуку, що добре узгоджується з даними IXS-експериментів. З метою вивчення поведінки пропагаторних власних мод був проведений

чисельний аналіз положень піків спектральних функцій повздожнього (L) і поперечного (T) повних потоків та концентраційних потоків, які описують окремо акустичне й окремо оптичне колективні збудження. Оптичні гілки показали частоту LO–TO щілини у довгохвильовій ділянці, що характерно для іонних систем. Однак у випадку розплаву NaCl було отримано третю пару пропаторних мод для двох найнижчих значень хвильового вектора, причому їхні частоти виявилися навіть вищими за частоти акустичної моди. У той же час ці частоти добре узгоджуються з частотами поперечної оптичної гілки, як показують розрахунки. Це дуже важливий результат роботи, який може трактуватися як деякий нелокальний зв'язок повздожньої та поперечної динаміки в рідинах з далекодіючими взаємодіями. Подібні розрахунки у запропонованій схемі поєднання комп'ютерного моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки та теоретичного аналізу на основі узагальненої гідродинаміки в рамках ланжевенівського підходу були проведені для розплаву оксиду  $Al_2O_3$ . У цьому випадку виявилася складніша ситуація. Якщо для малих значень хвильового вектора колективні моди можна добре ідентифікувати, то в області значень хвильового вектора більше одиниці надзвичайно важко віднести пропаторні моди до якихось конкретних колективних процесів через зв'язок між ними та через внесок у динаміку надзвичайно різноманітних локальних короткоживучих структурних одиниць, таких як  $AlO_3$ ,  $AlO_4$ ,  $AlO_5$  і  $AlO_6$ . Важливо зазначити, для  $Al_2O_3$  теж встановлено існування внесків від поперечних оптичних колективних збуджень до повздожньої колективної динаміки. Це важливий результат дисертаційної роботи. Очевидно, що таке зачеплення повздожньої та поперечної динаміки у довгохвильовій області для іонних розплавів, лежить у площині нелокальності взаємодіючих мод і потребує нових теоретичних моделей.

У четвертому розділі, дотримуючись концепції поєднання моделювання методом молекулярної динаміки та теоретичного аналізу в рамках узагальнених колективних мод 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. Методом молекулярної динаміки для вибраних параметрів моделі Коба-Андерсена були розраховані парціальні парні функції розподілу, поперечна автокореляційна функція повного потоку для різних співвідношень R від 1 до 20. З комп'ютерного моделювання було встановлено, що збільшення співвідношення мас призводить до зростання ширини щілини для зсувних хвиль. Для з'ясування такої

поведінки та аналізу спектру поперечних колективних збуджень у дисертації запропоновано чотирьох-змінну динамічну модель поперечної динаміки в бінарних рідинах та розв'язано її аналітично з урахуванням перехресних кореляцій між флуктуаціями повної маси і мас-концентраційних поперечних потоків. Тут вперше отримано та проаналізовано рівняння для щільності поширення зсувних хвиль у бінарних рідинах. Аналіз показав, що 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 щільності 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 методу узагальнених колективних мод.

В загальному у дисертаційній роботі Копчі М.І. запропоновано і розвинуто оригінальний підхід досліджень колективних збуджень у бінарних рідинах на основі поєднання комп'ютерного моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки та теоретичного аналізу в рамках методу узагальнених колективних мод з врахуванням розширення параметрів скороченого опису нерівноважного стану відповідних систем.

За проведеними розрахунками є декілька зауважень:

- *ab initio* моделювання проведені для іонного розплаву NaCl для температури  $T=1262$  К та для оксиду алюмінію  $T=2400$  К. Як би зміна температури вплинула б на результати досліджень, зокрема на поведінку колективних мод?;
- вихідні рівняння Ланжевена у 8-ми змінній моделі містять відповідні функції пам'яті у часі, тобто є немарковськими. Де може проявитися немарковість у відповідних ваших моделюваннях?;
- частотний спектр нормованої автокореляційної функції швидкостей для іонного розплаву NaCl в області малих частот має максимум. Яка природа такої поведінки?

Зроблені зауваження не зменшують наукову цінність роботи та достовірність отриманих результатів, які опубліковані у рейтингових наукових журналах.

**Підсумовуючи**, необхідно констатувати, що дисертаційна робота М.І. Копчі є актуальною, за науковою новизною, сукупністю отриманих результатів та повнотою викладу у публікаціях вона

відповідає усім вимогам нормативних документів Міністерства освіти і науки України та Кабінету Міністрів України щодо дисертацій, поданих на здобуття ступеня доктора філософії, а автор дисертації Копча Марія Іванівна **заслуговує** присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Рецензент:

головний науковий співробітник

Інституту фізики конденсованих систем НАН України

д.ф.-м.н., професор

\_\_\_\_\_ М. В. Токарчук