

АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список публікацій здобувача

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

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