

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

БАУМКЕТНЕР Андрій Богданович

УДК 538.9:532

**ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНИХ
СУМІШЕЙ ШЛЯХОМ ПОЄДНАННЯ МЕТОДІВ АНАЛІТИЧНОЇ ТЕОРІЇ
ТА КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 1999

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

- Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор Гурський Зіновій Олександрович, завідувач відділу теорії металів і сплавів Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м.Львів
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Токарчук Михайло Васильович, завідувач відділу теорії нерівноважних процесів Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м.Львів
- доктор фізико-математичних наук, професор Швець Валерій Тимофійович, завідувач кафедри вищої математики Одеської державної Академії холоду, м.Одеса
- Провідна організація – Львівський державний університет ім.Ів.Франка, кафедра теоретичної фізики

Захист відбудеться “ 22 ” грудня 1999 року о “15.³⁰” на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 290011 м. Львів, вул.Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 290026 м.Львів, вул.Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “ 18 ” листопада 1999 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення динамічних властивостей – динамічних структурних факторів, спектрів повздовжніх коливань, процесів само- та взаємної дифузії – у бінарних рідких сумішах є актуальною задачею сучасної статистичної фізики складних рідин. На відміну від статичної структури рідин, де завдяки останнім досягненням в теорії модифікованого (базисного) гіперланцюжкового наближення (МННС)¹ вдалося досягти точності розрахунку парних функцій розподілу порівняльної з точністю машинних експериментів, в дослідженнях динамічних властивостей рідин такого значного прогресу не спостерігалось. Найбільш успішні підходи до цієї проблеми можна розділити на два напрямки. Перший з них включає різноманітні аналітичні наближення отримані в рамках формалізму проекційного оператора [Mori H. // Progr. Theor. Phys.- 1965.- V. 33, № 3.- P. 423-455]. Серед аналітичних теорій для однокомпонентних рідин найбільш відомим і вдалим є в'язкопружне наближення. Запропонована Ловсі проста форма оберненого часу релаксації [Lovesey S.W. // J. Phys. C: Solid State Phys.- 1973.- V. 6, № 11.- P. 1856-1862] дозволила досить добре описати проміжні функції розсіяння при великих значеннях хвильового вектора для рідких металів, в яких зв'язок флуктуацій температури і густини є слабким; для інших систем це наближення не є таким успішним. Поширення цього методу на двокомпонентні системи, для яких на даний час не існує подібного аналітичного наближення, і застосування його до рідких бінарних сплавів є актуальною проблемою.

Інший напрямок в дослідженні динамічних властивостей рідин охоплює підходи, які використовують метод молекулярної динаміки (МД) як базовий. Метод молекулярної динаміки дозволяє спостерігати за рухами окремих атомів і вимірювати такі величини, які недоступні на експерименті, тому він є найбільш придатним для дослідження мікроскопічної динаміки системи. Починаючи із ранніх робіт, цей метод служить основним інструментом для вивчення динамічних властивостей простих і складних рідин. Зовсім недавно, підхід що ґрунтується на поєднанні методу МД та методу проекційного оператора – метод узагальнених колективних мод - було запропоновано і використано для отримання мод колективних збуджень в однокомпонентній Леннард-Джонсівській (ЛД) рідині. Після суттєвого вдосконалення [Mryglod I.M., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. // Mol. Phys.- 1995.- V. 84, № 2.- P. 235-259], метод узагальнених колективних мод набув широкого застосовування для дослідження цілого ряду систем: від ЛД рідин до рідких металів. Так, зокрема, з його допомогою було знайдено, що, додатково до гідродинамічного звуку, в сумішах інертних газів He-Ne існує ще одна мода пропагаторного типу, яка зникає при певному

¹ варіаційне наближення ННС для простих рідин [Chen H.C., Lai S.K. // Phys.Rev. A.- 1992.- V. 45, № 6.- P. 3831-3840.] та гіпотеза про функціонал елементарних діаграм для двокомпонентних рідин [Kahl G., Bildstein B., Rosenfeld Y. // Phys. Rev. E.- 1996.- V. 54, № 5.- P. 391-5406]

значенні хвильового вектора k . Цей результат співпадає з висновками зробленими раніше на основі кінетичних рівнянь для систем твердих сфер (ТС) [Campa A., Cohen E.G.D. // Phys. Rev. A.- 1990.- V. 41, № 10.- P. 5451-5463]. З іншого боку, добре відомо, що в густих іонних системах, як, наприклад рідких солях, додаткова пропаторна мода є модою оптичного типу. Зважаючи на цей факт та на те, що подібних комп'ютерних досліджень для рідких бінарних сплавів ще не проводилося, можна стверджувати що дослідження динаміки рідких металевих сумішей представляє собою незаперечний інтерес і є актуальною проблемою.

В процесі того як сучасні комп'ютерні технології стають все дешевшими, а персональні комп'ютери - потужнішими, все більше і більше науковців отримують можливість проводити самостійно такі МД дослідження, які раніше були під силу лише цілим лабораторіям. Основною величиною, яку переважно намагаються отримати з комп'ютерного моделювання, є парна функція розподілу (ПФР) та статичний структурний фактор. Для того щоб досягти хорошої статистики в цих функціях доводиться збільшувати число часових кроків в розрахунках що, в свою чергу, накладає обмеження на число частинок в комірни моделювання. Проблемою є також те, що отримані з МД статичні структурні фактори можуть бути визначені лише починаючи з певного мінімального значення хвильового вектора k_{\min} . Крім того, через так звані поправки пов'язані зі скінченістю розмірів комірки моделювання, ці структурні фактори відрізняються від експериментальних структурних факторів, які отримуються з нейтронного чи рентгенівського розсіянь. Оскільки статичні структурні фактори є величинами, які часто використовуються в інших теоріях, наприклад для розрахунку електропровідності, то розробка методу який б подолав зазначені труднощі і дозволив розраховувати адекватні структурні фактори для будь-якого значення k , включаючи малі значення, за допомогою відносно малих МД систем є дуже на часі.

Актуальним також є питання про дослідження процесів дифузії, характеру термодинамічної, статичної та динамічної неідеальностей в рідких бінарних сплавах, що може мати велике практичне значення при застосуванні цих систем. Для різних модифікацій ЛД рідин було встановлено строгі критерії на основі аналізу мінімуму парного потенціалу взаємодії, які дозволяють передбачати чи система буде мати тенденцію до фазового розшарування (сегрегації) чи асоціативну тенденцію (агрегація), чи вона буде в рівноважному стані як суміш чи ні. Поширення цих критеріїв на випадок рідких бінарних сплавів та аналіз їхньої неідеальності залишається відкритим питанням.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України згідно плану робіт по темі номер 0196U002363 "Квантово-статистичні дослідження динамічних та термодинамічних властивостей неупорядкованих багатокомпонентних металічних систем".

Мета роботи. Узагальнення в'язкопружного наближення для проміжних функцій розсіяння на випадок двокомпонентних рідин. Розрахунок в межах методу узагальнених колективних мод спектру повздовжніх збуджень в системах сплавів Na-K та K-Cs і порівняння результатів з аналітичною теорією. Розробка підходу на основі поєднання теорії інтегральних рівнянь та методу молекулярної динаміки, який дозволив би одержувати структурні функції рідин з відносно малих МД систем. Розрахунок статичних та динамічних перехресних кореляцій, термодинамічного співвідношення $S_{ii}(0)/c_i$, де c_i - концентрація частинок сорту i , $S_{ii}(0)$ - статичний структурний фактор концентрацій Бхатія-Торнтон [Bhatia A.B., Thornton D.E. // Phys. Rev. B.- 1970.- V. 5, № 8.- P. 3004-3012], коефіцієнтів само- та взаємної дифузії в рідких бінарних сплавах Na-K і K-Cs та аналіз характеру їхньої неідеальності.

Наукова новизна.

- отримано вирази для обернених часів релаксації для двокомпонентних рідин які дають правильну поведінку проміжних функцій розсіяння при скінчених значеннях хвильового вектора;
- в рамках в'язкопружного наближення та 7-змінного наближення методу узагальнених колективних мод знайдено, що в рідких бінарних сплавах існує високочастотна мода оптичного типу. Ця мода є спостережуваною на динамічному структурному факторі концентрацій $S_{ii}(k, \omega)$ отриманому з МД експериментів як бічне плече;
- на основі поєднання теорії явних поправок в МД експериментах та теорії інтегральних рівнянь запропоновано новий самоузгоджений метод розрахунку структурних функцій рідких бінарних сплавів;
- вперше встановлено що критерії неідеальності, які спираються на аналіз першого мінімуму потенціалу парної взаємодії запропоновані для ЛД систем, застосовні також до рідких бінарних сплавів

Практична і наукова цінність проведених досліджень полягає в тому, що отримані аналітичні наближення і методи можуть використовуватися для експериментального та теоретичного дослідження бінарних рідин. Так зокрема, в'язкопружне наближення може бути використане при аналізі динамічних структурних факторів, отриманих в експериментах по розсіянню нейтронів. Явні аналітичні вирази для проміжних функцій розсіяння можуть застосовуватися в теорії взаємодіючих мод для аналізу, наприклад, автокореляційної функції швидкості [Chushak Ya., Kahl G., Hafner J. // J. Non-Cryst. Sol.- 1999.- (в друці)]. Розроблений метод отримання структурних факторів теж може служити основою для інших досліджень. Він дозволив нам розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії в досліджуваних сплавах, що довгий час було неможливим через відсутність якісної оцінки $S_{ii}(0)$. Крім того, цей метод є необхідним при проведенні молекулярно динамічних розрахунків з перших принципів, які переважно проводяться для систем з малою

кількістю частинок в комірці моделювання. Вміння передбачити характер неідеальності в сплавах з форми потенціалу взаємодії може виявитися дуже корисним при їх практичному застосуванні.

Особистий внесок здобувача. У спільних публікаціях авторів належить виведення виразу для обернених часів релаксації у в'язкопружному наближенні для двокомпонентних систем, виведення всіх робочих формул для наближень методу узагальнених колективних мод та методу продовження парних функцій розподілу поза межі комірки моделювання, проведення МД експериментів та інших чисельних розрахунків, побудова та аналіз графічних залежностей

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на таких симпозиумах та нарадах:

- Міжнародна робоча нарада "Статистична фізика та теорія конденсованого стану" (Львів 1995р.);
- Міжнародна нарада "Статистична теорія конденсованого стану" (Львів, 1997р.);
- Міжнародна робоча нарада "Фізика конденсованого стану" (Львів, INTAS-Україна, 1998р.);
- Міжнародна конференція "Десята міжнародна конференція по рідких та аморфних металах LAM-10" (Дортмунд, Німеччина 1998р.)
- Міжнародна літня школа "Дев'ята літня школа університету м.Ювяскуля JSS-9" (Ювяскуля, Фінляндія 1999р.)

а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем Національної Академії наук України, семінарах відділу металів та сплавів цього інституту та семінарах в Institut fur Theoretische Physik, TU Wien.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 робіт, що перераховані в кінці автореферату та містяться в списку використаних джерел. Серед них: 7 статей у наукових журналах та 5 тез конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, чотирьох додатків, списку використаних джерел; кожний розділ починається з вступу і закінчується висновками. Робота викладена на 140 стрінках, включає 31 рисунок, дві таблиці, та бібліографічний список, що містить 124 найменування у вітчизняних та зарубіжних виданнях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність досліджень викладених в дисертації, сформульовано мету роботи, відзначено її наукову новизну.

Перший розділ. Подано огляд робіт, в яких проводились дослідження динамічних властивостей бінарних сумішей, динамічних та статичних перехресних кореляцій в цих системах, та робіт присвячених вивченню статичних структурних факторів в простих і складних рідинах. Обґрунтовано необхідність проведення подальших досліджень як статичних так і динамічних вла-

стивостей рідких бінарних сплавів.

Другий розділ називається "Мікроскопічна динаміка в рідких бінарних сплавах". У цьому розділі розглядається узагальнення в'язкопружного наближення відомого з теорії простих рідин на випадок двокомпонентних сумішей та проводиться порівняння цього наближення з результатами методу узагальнених колективних мод на прикладі низки сплавів Na-K та K-Cs. Розглянуто бінарну суміш що складається з N_1 частинок першого сорту та N_2 частинок другого в об'ємі V з потенціалом взаємодії φ_{nm}^{ij} між n -ою частинкою сорту i та m -ою частинкою сорту j . Повне число частинок $N = N_1 + N_2$. За базову систему змінних в методі узагальнених колективних мод було вибрано набір $\{A_i^j(\mathbf{k})\}$, що складається з наступних семи змінних, включаючи всі чотири гідродинамічні (оскільки розглядалися ізотропні системи то залежність від напрямку хвильового вектора не вказується):

$$\begin{aligned} \rho_k^j(t) &= \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_{i=1}^{N_j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i^j(t)}, \quad j = 1, 2, \\ J_k^j(t) &= \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{v_i^j(t) \mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i^j(t)}, \quad j = 1, 2, \\ T_k(t) &= c_k(t) - \left[\frac{S_{22}}{dS} f_{c\varphi^1} - \frac{S_{12}}{dS} f_{c\varphi^2} \right] \rho_k^1(t) - \left[\frac{S_{11}}{dS} f_{c\varphi^2} - \frac{S_{12}}{dS} f_{c\varphi^1} \right] \rho_k^2(t), \\ T_k^1(t) &= J_k^1(t) - \frac{i\mathbf{k}}{\beta T m_1} \left[\frac{S_{22}}{dS} \rho_k^1(t) - \frac{S_{12}}{dS} \rho_k^2(t) \right], \\ T_k^2(t) &= J_k^2(t) - \frac{i\mathbf{k}}{\beta T m_2} \left[\frac{S_{11}}{dS} \rho_k^2(t) - \frac{S_{12}}{dS} \rho_k^1(t) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

де $\rho_k^j(t)$ - парціальні густини, $J_k^j(t)$ - парціальні повздовжні потоки частинок, $T_k(t)$ - узагальнена температура, $\mathbf{r}_i^j(t)$ - положення l -ої частинки сорту j в момент часу t , $v_i^j(t)$ - її швидкість, β - обернена температура $1/k_b T$, m_j - маси частинок, $S_{ij} = \langle \rho_k^i(0) \rho_k^j(0) \rangle$ - статичні структурні фактори

Ашкрофта-Лангрета, $dS = S_{11}S_{22} - S_{12}S_{12}$, $f_{A\varphi}$ - позначають статичні середні $\langle A_k(0) \rho_k^j(0) \rangle$, та повна енергія дається виразом:

$$c_k(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_{i=1}^{N_1} \left\{ \frac{m_1 (v_i^1(t))^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\sum_{q \neq i} \varphi_{iq}^{11} + \sum_p \varphi_{ip}^{12} \right) \right\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i^1(t)} + \sum_{i=1}^{N_2} \left\{ \frac{m_2 (v_i^2(t))^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\sum_{q \neq i} \varphi_{iq}^{22} + \sum_p \varphi_{ip}^{12} \right) \right\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i^2(t)} \right].$$

Для 49 перетворень Лапласа часових кореляційних функцій з цього базового набору, $\mathbf{F}(\mathbf{k}, t) = [F_{ij}(\mathbf{k}, t)] = [A_i(\mathbf{k}, t) A_j^*(\mathbf{k}, 0)]$, можна записати узагальнене рівняння Ланжевена:

$$[z\mathbf{I} - i\Omega(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k}, z)] \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{k}, z) = \mathbf{F}(\mathbf{k}, 0), \quad (2)$$

де $\tilde{\mathbf{F}}(k, z) = \int_0^{\infty} \mathbf{F}(k, t) e^{-zt} dt$, частотна матриця $i\Omega(k) = [(\Lambda_i(k)\Lambda_p^-(k))] \mathbf{F}^{-1}(k, 0)$, матриця функцій пам'яті $\check{\mathbf{M}}(k, z) = \left[(Q\Lambda_i(k) \frac{1}{z - iQ\mathcal{L}Q} Q\Lambda_p^-(k)) \right] \mathbf{F}^{-1}(k, 0)$. Тут Q позначає проєкційний оператор $Q=1 - P$, визначений $P = \sum_{\mathbf{q}} |\Lambda_i^-(k)\rangle P_{\mathbf{q}}^{-1}(k, 0) \langle \Lambda_p(k)|$, \mathcal{L} - оператор Ліувілля а \mathbf{I} - одиничну матрицю. Використовуючи марківське наближення для функцій пам'яті $\mathbf{M}(k) = \check{\mathbf{M}}(k, z=0)$, рівняння (2) можна обернути

$$\tilde{\mathbf{F}}(k, z) = [z\mathbf{I} + \mathbf{N}(k)]^{-1} \mathbf{F}(k, 0), \quad (3)$$

що в часовому просторі дає

$$\mathbf{F}(k, t) = \mathbf{P} e^{-\mathbf{N}t} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{F}(k, 0), \quad (4)$$

де $\mathbf{N}(k) = -i\Omega(k) + \mathbf{M}(k)$, $\mathbf{N}_P(k) = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{N}(k) \mathbf{P}$ - діагоналізована матриця $\mathbf{N}(k)$ і \mathbf{P} - матриця, стовпці якої утворюють власні вектори матриці $\mathbf{N}(k)$. Таким чином вираз (4) дає змогу представити будь-яку часову кореляційну функцію $F_{ij}(k, t)$ як суму експонент - узагальнених мод, що становить основну ідею методу узагальнених колективних мод; самі моди отримуються як власні значення матриці $\mathbf{N}(k)$. Розрахувати узагальнені моди у вибраному базисі з порохваних МД методом функцій $F_{ij}(k, t)$ можна або шляхом підгонки за формулою (4) - підгоночний метод, або за наступною формулою

$$\mathbf{N}(k) = \mathbf{F}(k, 0) \check{\mathbf{F}}^{-1}(k, z=0). \quad (5)$$

де $\check{\mathbf{F}}(k, z=0) = \int_0^{+\infty} \mathbf{F}(k, t) dt$ - інтеграл від базисних функцій. Другий спосіб це прямий метод. Було встановлено, що результати обидвох методів в 7-змінному підході практично не відрізняються для сплаву $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ при температурі $T=373$ К та густині $\rho=0.016827$ E^{-3} тоді як 5-змінне наближення (всі змінні з $\{\Lambda_i^-(k)\}$ крім P_k^i) дає суттєві відмінності. Відмінності між проміжними функціями розсіяння отриманими в 7-модовому наближенні та методом МД є практично непомітні в порівнянні з такими ж відмінностями для 5-змінного підходу. Це приводить нас до висновку про те, що наближення 5 змінних неадекватно описує динаміку рідких бінарних сплавів при скінчених хвильових векторах.

На семи змінних матриця $\mathbf{N}(k)$ має наступний вигляд:

$$\mathbf{N}(k) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -ik & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -ik & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{ikS_{22}}{\beta m_1 dS} & \frac{ikS_{12}}{\beta m_1 dS} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \frac{ikS_{22}}{\beta m_2 dS} & -\frac{ikS_{11}}{\beta m_2 dS} & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & f_{p^1 p^1} \beta \tau \nu_1 & f_{p^1 p^2} \beta \tau \nu_2 & A_{11} & A_{12} & iA_{13} \\ 0 & 0 & f_{p^2 p^1} \beta \tau \nu_1 & f_{p^2 p^2} \beta \tau \nu_2 & A_{21} & A_{22} & iA_{23} \\ 0 & 0 & -i f_{j^1 T} \beta \tau \nu_1 & -i f_{j^2 T} \beta \tau \nu_2 & -iA_{31} & -iA_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\text{де } f_{p^1 p^1} = \frac{(\omega^4)_{11}}{k^2} - \left(\frac{k}{\beta \tau \nu_1}\right)^2 \frac{S_{22}}{dS}; \quad f_{p^2 p^2} = \frac{(\omega^4)_{22}}{k^2} - \left(\frac{k}{\beta \tau \nu_2}\right)^2 \frac{S_{11}}{dS}; \quad f_{p^1 p^2} = \frac{(\omega^4)_{12}}{k^2} + \frac{k}{\beta \tau \nu_1} \frac{k}{\beta \tau \nu_2} \frac{S_{12}}{dS},$$

$(\omega^4)_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^4 S_{ij}(k, \omega) d\omega$ - четвертий момент динамічного структурного фактора; величини A_{ij}

називаються оберненими часами релаксації. Серед них 6 є незалежними а решта 3 можуть бути виражені як їхні лінійні комбінації. Використовуючи явні вирази для обернених часів релаксації можна встановити наступну поведінку в границі $k \rightarrow 0$: $A_{11}, A_{12}, A_{21}, A_{22} \sim \text{const}$, $A_{13}, A_{23}, A_{31}, A_{32} \sim k$, $A_{33} \sim k^2$, що дає наступне рівняння для власних значень матриці (6) при $k=0$:

$$z^3 + z^2(A_{11} + A_{22}) + z(f_{p^1 p^1} \beta \tau \nu_1 + f_{p^2 p^2} \beta \tau \nu_2 + A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}) + f_{p^1 p^1} \beta \tau \nu_1 A_{11} + f_{p^2 p^2} \beta \tau \nu_2 A_{22} - f_{p^1 p^2} \beta \tau \nu_2 A_{21} + \tau \nu_1 A_{12} = 0. \quad (7)$$

Рівняння (7) дає додаткові до чотирьох гідродинамічних моди, які називаються кінетичними модами і можуть бути, або трьома модами дифузійного типу, або одною пропаторною і одною дифузійною модами в залежності від співвідношення між коефіцієнтами A_{ij} , $f_{p^i p^j}$ та масами частинок. Якщо прийняти, що величини $f_{j^1 T}, f_{j^2 T}, A_{13}, A_{21}, A_{23}, A_{32} = 0$, тобто взаємодія між флуктуаціями температури та густини є малою, то змінна температури T_k в матриці (6) відокремлюється і рівняння (3) може бути розв'язане відносно 2x2 матриці Лаплас перетворень часових кореляційних функцій парціальних густин $F_{ij}(k, z)$, $i, j = 1, 2$:

$$\tilde{\mathbf{F}}(k, z) = (z + (z + (z + \mathbf{A})^{-1} \mathbf{K}(k, t=0))^{-1} \mathbf{L}(k, t=0))^{-1} \mathbf{F}(k, t=0) \quad (8)$$

де $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$, а величини $\mathbf{L}(k, t)$ та $\mathbf{K}(k, t)$ називаються матрицями пам'яті першого та

другого порядків відповідно; їхні початкові значення є наступні $\mathbf{L}(k, t=0) = (\omega^2) \mathbf{S}(k)^{-1}$;

$\mathbf{K}(k, t=0) = (\omega^4) (\omega^2)^{-1} - \mathbf{L}(k, t=0)$, де $\langle \omega^2 \rangle_{ij} = \delta_{ij} \frac{k^2}{\beta m_i}$ - матриця других моментів дина-

мічного структурного фактора. З чотирьох обернених часів релаксації A_{ij} в (8) незалежними є лише 3, четвертий може бути знайдений за формулою:

$$A_{21} = A_{12} \frac{f_{p^2 p^2}}{f_{p^1 p^1}} + (A_{11} - A_{22}) \frac{f_{p^1 p^2}}{f_{p^1 p^1}}. \quad (9)$$

Формула (8) називається в'язкопружним наближенням для проміжних функцій розсіяння. Використовуючи розклад функцій $\mathbf{L}(k, t)$ за часом в околі $t=0$, та накладаючи умову щоб (8) давала

правильні результати в границі $k \rightarrow \infty$ можна отримати наступні вирази для обернених часів релаксації:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{11}(k) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_{12}(k)K_{21}(k)\sqrt{\lambda^+(k)} + \delta^2(k)\sqrt{\lambda^-(k)}}{K_{12}(k)K_{21}(k) + \delta^2(k)}, \\
 \Lambda_{12}(k) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_{12}(k)\delta(k)(\sqrt{\lambda^+(k)} - \sqrt{\lambda^-(k)})}{K_{12}(k)K_{21}(k) + \delta^2(k)}, \\
 \Lambda_{21}(k) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_{21}(k)\delta(k)(\sqrt{\lambda^+(k)} - \sqrt{\lambda^-(k)})}{K_{12}(k)K_{21}(k) + \delta^2(k)}, \\
 \Lambda_{22}(k) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_{12}(k)K_{21}(k)\sqrt{\lambda^-(k)} + \delta^2(k)\sqrt{\lambda^+(k)}}{K_{12}(k)K_{21}(k) + \delta^2(k)}, \\
 \lambda^\pm(k) &= \frac{1}{2}[K_{11}(k) + K_{22}(k)] \pm \sqrt{\left(\frac{K_{11}(k) - K_{22}(k)}{2}\right)^2 + K_{12}(k)K_{21}(k)}, \\
 \delta(k) &= \lambda^+(k) - K_{11}(k),
 \end{aligned} \tag{10}$$

які вимагають знання лише потенціалів парної взаємодії та парних функцій розподілу. Останні можуть бути розраховані в рамках різних підходів теорії рідкого стану. У 7-змінному підході

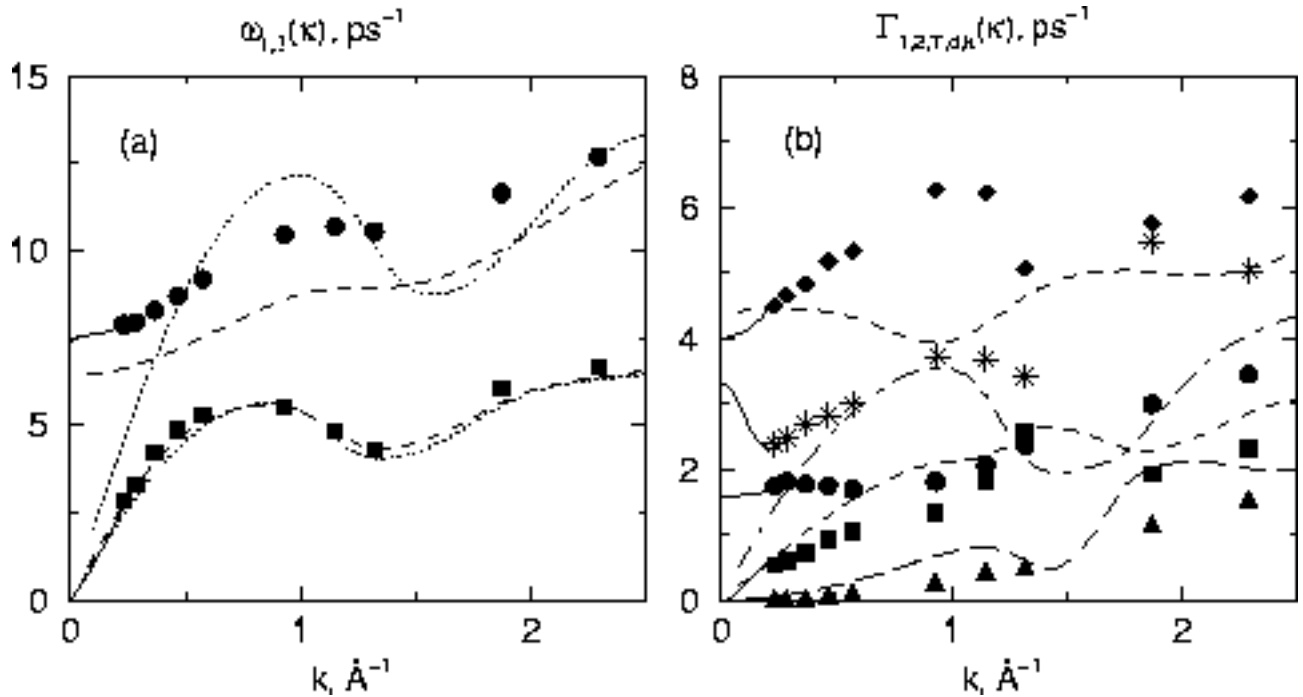


Рис. 1: Узагальнені моди у сплаві $K_{0.3}Cs_{0.7}$. Символи - дані молекулярної динаміки, лінії - аналітичне в'язкопружне наближення. Довгий пунктир - інтердифузійна мода, штрихпунктир - кінетична, пунктир - пропаторні моди. На (a) - частоти двох пропаторних мод, (b) - їхні коефіцієнти загасання, та три дифузійні моди: трикутники - інтердифузійна, темні ромбики - теплова, зірочки - кінетична моди. Суцільними лініями позначено екстраполяцію в гідродинамічну область. Крапочки - узагальнена звукова мода чистих металів у наближенні Ловсі. Теплова мода зсунута на 4 одиниці та кінетична на 1 по осі OY для зручності.

двокомпонентна система має такі моди: дві пропаторні $\Gamma_{1,2}(k) \pm i\omega_{1,2}(k)$, узагальнена інтердифузійна $\Gamma_2(k)$ та теплова $\Gamma_T(k)$ моди, дифузійна кінетична мода $\Gamma_k(k)$. Серед них три моди переходять у гідродинамічні при $k \rightarrow 0$: $\omega_1(k) \sim k$, $\Gamma_1(k) \sim k^2$, $\Gamma_T(k) \sim k^2$, $\Gamma_2(k) \sim k^2$. Решта мод є кінетичними і мають поведінку $\sim \text{const}$ у довгохвильовій границі. У в'язкопружному наближенні

отримуються всі моди за винятком теплової, тому в границі $k \rightarrow 0$ таке наближення дає неправильний результат. Було досліджено низку сплавів систем Na-K та K-Cs. Узагальнені моди для одного з них, сплаву $K_{0.3}Cs_{0.7}$, зображено на рисунку 1. З рисунка видно що запропоноване в'язкопружне наближення дає якісно вірну динамічну картину в рідких бінарних сплавах; особливо хорошим узгодження є для частотних частин мод. Екстраполяція мод в гідродинамічну область показала, що додаткова пропаторна мода є модою оптичного типу. Також було знайдено, що в залежності від того якої компоненти більше в сплаві - важчої чи легшої, а також від відношення мас частинок різних сортів верхня пропаторна мода є або бездисперсійною - сплав з легкою домішкою, або має істотну дисперсію і є близькою до власної моди легшої компоненти - сплав з важкою домішкою. Така поведінка є аналогічною до домішкових мод в твердих тілах [Kamitakahara W.A. Copley J.R.D. // Phys. Rev. B.- 1978.- V. 18, № 8.- P. 3772-3781]. Вона проявляється на спектрі повздовжніх колективних мод для повного числа частинок в тому, що для сплаву з важкою домішкою цей спектр має додаткову лінійну ділянку, яка йде відразу за гідродинамічною і має нахил близький до швидкості звуку в чистій (легшій) компоненті - "швидкий" звук [Bosse J., Schirmacher W. // Phys. Rev. Letters.- 1986.- V. 57, № 26.- P. 3277-3279].

Третій розділ називається "Поєднання методів молекулярної динаміки та інтегральних рівнянь для вивчення структурних функцій бінарних сумішей". В цьому розділі розглянуто метод продовження парних функцій розподілу, отриманих методом МД, поза межі комірки моделювання враховуючи поправки в молекулярно-динамічних розрахунках пов'язаних зі скінченністю розмірів базової комірки для двокомпонентних рідин. Поправки в МД експериментах виникають за рахунок відмінностей між середніми в МД ансамблі та інших ансамблях; вони можуть бути двох типів: неявні та явні [Lebowitz J.L., Percus J.K., Verlet L. // Phys. Rev.- 1967.- V. 153, № 1.- P. 250-254]. Неявні поправки породжуються накладанням на МД систему періодичних граничних умов і проявляються в анізотропності парних функцій розподілу. Для систем з короткосяжною взаємодією було показано що неявні поправки є порядку $\frac{1}{N^{2.2}}$ [Denton A.R., Egelstaff P.A. // Z. Phys. B.- 1997.- V. 103.- P. 343-349]. Явні поправки пов'язані з відмінностями між середніми в ансамблях з фіксованим числом частинок N , наприклад молекулярно-динамічний ансамбль, та ансамблях, в яких число частинок є змінним і які, однак, є найчастіше експериментально спостережувані, наприклад великий канонічний ансамбль. Використовуючи розклади по відхиленню від середнього числа частинок в ансамблі де це число не є фіксованим, зв'язок між середніми двох типів може бути поданий і формі ряду за степенями $\frac{1}{N}$; в термодинамічній границі ці середні звичайно співпадають. Для парних функцій розподілу в МД ансамблі, $\langle \delta \rho_i^N(\mathbf{r}) \rangle$, та

в великому канонічному ансамблі, $g_{ij}(\mathbf{r})$, цей ряд з точністю $\frac{1}{N}$ (нехтуючи неявними поправками) має наступний вигляд:

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = g_{ij}^N(\mathbf{r}) + \frac{S_{11}(0)}{N} \left[\frac{\rho_1}{2\rho_1\rho_j} \frac{\partial^2(\rho_1\rho_j g_{ij}^m)}{\partial \rho_1^2} - \frac{\rho_1 \partial^2(\rho_1)}{\partial \rho_1^2} \frac{\partial g_{ij}^m}{\partial \rho_1} \right] + \\ + \frac{S_{12}(0)}{N} \left[\frac{\rho_1 \sqrt{\rho_1 \rho_2}}{\rho_1 \rho_j} \frac{\partial^2(\rho_1 \rho_j g_{ij}^m)}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} - \sqrt{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial^2(\rho_1)}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} \frac{\partial g_{ij}^m}{\partial \rho_1} \right] + \\ + \frac{S_{22}(0)}{N} \left[\frac{\rho_2}{2\rho_1\rho_j} \frac{\partial^2(\rho_1 \rho_j g_{ij}^m)}{\partial \rho_2^2} - \frac{\rho_2 \partial^2(\rho_2)}{\partial \rho_2^2} \frac{\partial g_{ij}^m}{\partial \rho_2} \right] + \frac{1}{N} \frac{h_3^2}{2} C_v \frac{\partial^2 g_{ij}^m}{\partial \rho_1^2}, \quad (11)$$

де $e = E/N$, C_v - питома теплоємність при фіксованому об'ємі на одну частинку. Формула (11) на великих відстанях r набирає вигляду:

$$g_{ij}(\mathbf{r}) \sim g_{ij}^N(\mathbf{r}) + \frac{S_{ij}(0)}{\sqrt{N_i N_j}}, \quad (12)$$

з якого видно що пораховані в комп'ютерному експерименті функції $g_{ij}^N(\mathbf{r})$ будуть йти вище за асимптотичне значення в великому канонічному ансамблі - 1, а $g_{12}^N(\mathbf{r})$ - нижче. При спробі зробити перетворення Фур'є цих функцій для отримання статичних структурних факторів, відхилення від асимптотики будуть давати значну похибку, особливо для систем з малим числом частинок N . Щоб подолати цю трудність необхідно отримані МД методом парні функції розподілу зкорегувати за формулою (11). Оскільки чисельна оцінка похідних в правій стороні (11) за методом МД не є ефективною, було запропоновано замінити їх похідними від певних модельних функцій $g_{ij}^m(\mathbf{r})$. В якості модельних були застосовані парні функції розподілу, отримані в рамках теорії МНС з елементарними діаграмами у формі Морі-Хошіно-Ватабе [Mori H., Hoshino K., Watabe W. // J. Phys.: Condens. Matter.- 1991.- V. 3.- P. 9791-9795], які добре описують ПФР рідких бінарних сплавів. Зкореговані таким чином функції $g_{ij}^m(\mathbf{r})$ можна було б обернути якби не дві такі перешкоди: (i) отримані МД методом ПФР є визначені лише на відстанях $0 \leq r \leq L/2$, де L - довжина комірки моделювання, (ii) для того щоб проводити корекцію треба спочатку мати значення структурних факторів $S_{ij}(0)$. Ці дві проблеми можна зняти якщо продовжити $g_{ij}^m(\mathbf{r})$ в область $r > L/2$ шляхом розв'язку рівняння Орнштейна-Церніке:

$$\begin{cases} h_{ij}(\mathbf{r}) = C_{ij}(\mathbf{r}) + \gamma_{ij}(\mathbf{r}), \\ \gamma_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^2 \rho_l \int h_{il}(|\vec{r} - \vec{r}'|) C_{lj}(\vec{r}') d\mathbf{r}', \end{cases} \quad (13)$$

доповного таким замиканням:

$$C_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} g_{ij}^{MD}(\mathbf{r}) - 1 - \gamma_{ij}(\mathbf{r}), & r \leq R_c, \\ -\beta \varphi_{ij}^c(\mathbf{r}), & r > R_c \end{cases} \quad (14)$$

де $h_{ij}(\mathbf{r}) = g_{ij}(\mathbf{r}) - 1$ - парна кореляційна функція, $C_{ij}(\mathbf{r})$ - пряма кореляційна функція, символ $g_{ij}^{MD}(\mathbf{r})$ означає зкореговану функцію $g_{ij}^N(\mathbf{r})$, $\varphi_{ij}^c(\mathbf{r})$ - обрізаний парний потенціал, що

використовувався у комп'ютерному експерименті, R_c - радіус обрізання ПФР. З (11),(13), (14) було утворено такий ітераційний цикл: (i) корекція $\mathcal{S}_{ij}^N(\mathbf{r})$ за формулою (11) з певним початковим значенням $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$, (ii) розв'язок системи (13)-(14), (iii) з отриманих на кроці (ii) ПФР отримуються нові $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$ і відбувається повернення до кроку (i). Ітерації продовжувались до збіжності відносно статичних структурних факторів в нулі. Отримані таким способом $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$ є залежними від радіусу обрізання R_c і точними лише в границі $R_c \rightarrow \infty$. Було встановлено що залежність $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$ від R_c має форму закону "насичення" - спочатку різкий ріст або спад а пізніше майже плоска ділянка; тому щоб отримати якісні $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$ достатньо розглядати величини R_c починаючи з певного скінченного значення. Описаний метод було застосовано для дослідження структури бінарного сплаву $\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$ при температурі 373 К та густині $\rho=0.014874 \text{ E}^{-3}$, який має істотну тенденцію до фазового розшарування і тому вплив явних поправок для нього є особливо значним. Пораховані структурні фактори $\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{0})$ з МД систем що містили 500 - зразок I, і 2048 - зразок II, частинок не відрізнялись більше ніж 10%, тоді як нехтування поправками в МД експериментах призводить до помилки порядку 50%. Це видно з рисунку 2 на якому показані статичні структурні фактори згаданої системи. Величина R_c починаючи з якої необхідно продовжувати парні функції розподілу

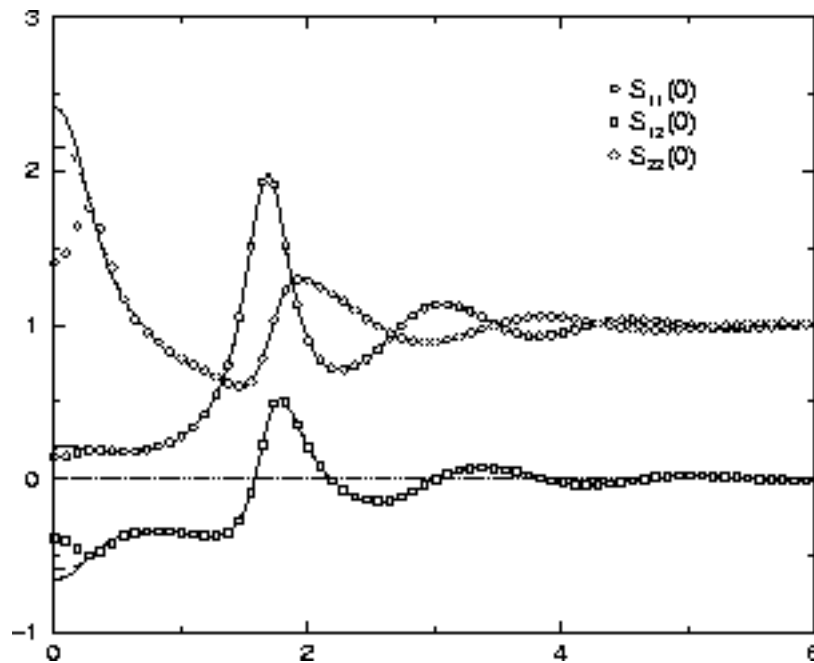


Рис. 2: Статичні структурні фактори для сплаву $\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$. Символи - $S_{ij}(k)$, отримані зі зразка II, суцільні лінії - те саме зі зразка I. Штрихові лінії - $S_{ij}(k)$, отримані без застосування процедури корекції ПФР

була порядку положення їхнього третього максимуму (третья координаційна сфера). Було також знайдено що основний вклад в залежність елементарних діаграм $B(r)$ молекулярно-динамічних систем від числа частинок в базовій коміріці, розраховані за формулою:

$$H_{ij}(\mathbf{r}) = \gamma_{ij}(\mathbf{r}) - \log(\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{r})) - \beta\varphi_{ij}^c(\mathbf{r}), \quad (15)$$

дають явні поправки порядку $\frac{1}{N}$; всіма членами вищих порядків, в тому числі неявними поправками, можна нехтувати.

Предметом **четвертого розділу** дисертації, який називається "Дослідження статичних і динамічних перехресних кореляцій в сплавах Na-K та K-Cs" є дослідження властивостей ідеальності чи неідеальності - статичні і динамічні перехресні кореляції [Schoen M., Hoheisel C. // Mol. Phys.- 1984.- V. 53, № 6.- P. 1367-1380, Mol. Phys.- 1986.- V. 57, № 1.- P. 65-79] та процесів само- та взаємної дифузії в рідких бінарних сплавах в рамках методу МД і методу розвинутого в розділі 3.

Про ідеальність чи неідеальність двокомпонентної суміші можна судити за наступними величинами: (i) $\delta_T = S_{\alpha\alpha}(0)/c_1c_2$ - термодинамічне співвідношення, (ii) два коефіцієнти статичних перехресних кореляцій $\delta_{\rho} = \frac{g_{11} + g_{22}}{2g_{12}}$ де g_j перші максимуми парних функцій розподілу, та

локальна концентрація $x_i = X_{11}(R_0) + X_{22}(R_0)$, $X_{ii}(R) = \frac{n_{ii}(R)}{n_{ii}(R) + n_{ij}(R)}$, $n_{ij}(R) = c_1c_2 \rho \int_0^{R_0} g_{ij}(r) dr^2$,

R_0 - перший мінімум ПФР, (iii) $\delta_d = \frac{D_{12}}{D_{12}^0}$ - коефіцієнт динамічних перехресних кореляцій, де D_{12} -

коефіцієнт взаємної дифузії, D_{12}^0 - коефіцієнт взаємної дифузії для "динамічно" ідеальної системи. Значення будь-якого з перелічених коефіцієнтів більше за 1 вказує на наявність в системі тенденції до фазового розшарування і менше за 1, навпаки, асоціативні тенденції. Коефіцієнти статичних перехресних кореляцій були розраховані методом розробленим в розділі 3, а для динамічних перехресних кореляцій використовувався метод МД, оскільки якісної теорії для цих величин на даний час не існує. Для розрахунку коефіцієнтів само- та взаємної дифузії було використано три можливих шляхи: формули Гріна-Кубо для кореляційних функцій швидкостей, співвідношення Ейнштейна для середніх квадратичних змішень, підгонка отриманих методом МД проміжних функцій розсіяння до їх гідродинамічної форми. Результати трьох методів добре узгоджуються і

Табл. 1: Коефіцієнти само- та взаємної дифузії (в $\text{\AA}^2/\text{ps}$)

	$\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}$			$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$			$\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$			$\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}$		
	D_1	D_2	D_{12}	D_1	D_2	D_{12}	D_1	D_2	D_{12}	D_1	D_2	D_{12}
Грін-Кубо	0.58	0.62	0.37	0.56	0.62	0.49	0.49	0.58	0.53	0.32	0.38	0.43
Ейнштейн	0.57	0.62	0.36	0.55	0.62	0.49	0.47	0.57	0.54	0.32	0.38	0.43
Підзонна*	0.59	0.65	0.39	0.56	0.63	0.44	0.48	0.58	0.47	0.32	0.40	0.39

* Параметрний хвильовий вектор $k = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ для $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}$; $k = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ для $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$; $k = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ для $\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$ та $k = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ для сплаву $\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}$.

подані в таблиці 1 для систем $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}$ при густині $\rho = 0.024217 \text{ E}^{-3}$, $\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}$ при $\rho = 0.009107 \text{ E}^{-3}$ і температурі $T = 373 \text{ K}$ та систем Na-K згаданих вище. Для опису міжатомної взаємодії в сплавах Na-K було використано потенціал, отриманий в рамках методу нейтрального псевдоатома [Gonzalez L.E., Gonzalez D.J., Meyer A., Silbert M. // J. Phys.: Condens. Matter.- 1996.- V. 8.- P. 4465-4483] і для сплавів K-Cs використовувався локальний псевдопотенціал Ашкрофта. Було знайдено, що статичні узагальнені коефіцієнти самодифузії, $D_i(k)$, мають форму характерну для рідин поблизу точки плавлення яка свідчить про вплив структури середовища на одночастинкові рухи в системі [Larsson K.E., Gudowski W., Dzugutov M. // Phys. Rev. A.- 1992.- V. 46, № 2.- P. 1132-1135]. Використовуючи співвідношення між кореляційними функціями швидкостей в барицентричній системі відліку, було розраховано перехресні кореляційні функції швидкостей:

$$A_{ij}^d(t) = \frac{1}{3} N \langle \vec{v}_i^d(t) \vec{v}_j^d(0) \rangle \quad (i \neq j \text{ при } i = j) \quad (16)$$

і встановлено що вони мають форму подібну до таких же функцій в ЛД системах. Залежності коефіцієнтів неідеальності δ_T , δ_V , δ_d , χ_2 від параметрів першого мінімуму парного потенціалу

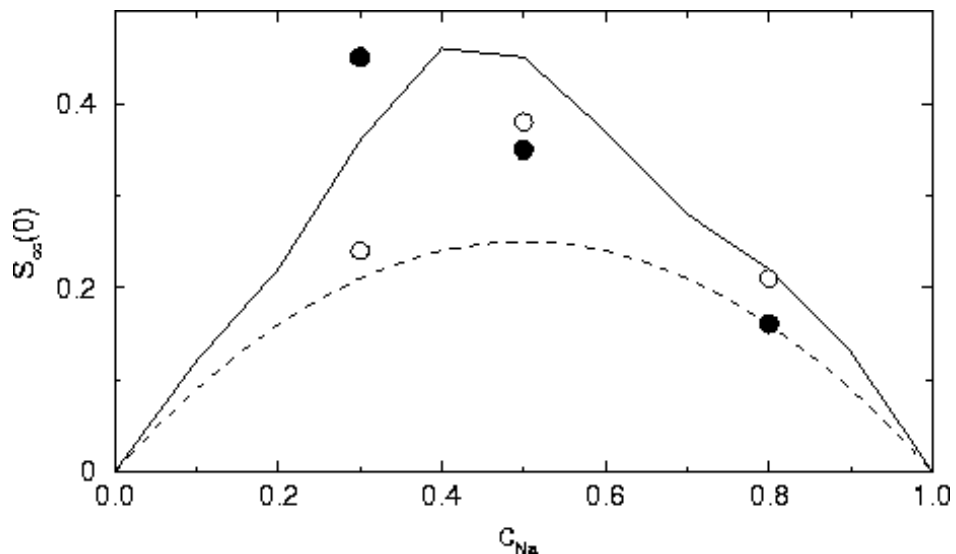


Рис. 3: Статичний структурний фактор концентрацій $S_{cc}(0)$ для сплавів Na-K. Темні символи - отримані результати, світлі - експериментальні дані [Alblas B.P., van der Lugt W. // J. Phys. F: Metal Phys.- 1980.- V. 10.- P. 531-539], суцільна

лінія - експериментальні дані [Hultgren R.R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelly K.K. // N.-Y.: Wiley, 1963] штрихова лінія - $S_{cc}(0)$ для ідеальних сумішей c_1c_2 .

взаємодії $\sum \sigma_{ij}' / (\sigma_{11} + \sigma_{22})$, $\sum \sigma_{ij}' / (\sigma_{11} + \sigma_{22})$, де σ_{ij} - положення першого мінімуму потенціалу між частинками сортів i та j , σ_{ij} - значення потенціалу в цій точці, мають якісно такий самий характер як в ЛД рідинах, що привело нас до висновку про те, що осцилюючі "хвости" далекосяжної частини міжчастинкових потенціалів взаємодії в рідких металах не відіграють істотної ролі у формуванні локального впорядкування. Було встановлено, що всі досліджувані коефіцієнти неідеальності корелюють між собою, при чому найбільш чутливим до зміни форми потенціалу є термодинамічне співвідношення δ_T . Отримані значення для статичного структурного фактора $S_{cc}(0)$ добре узгоджуються з експериментальними даними і для системи Na-K подані на рисунку 3. Чисельні значення для всіх коефіцієнтів неідеальності свідчать про те, що всі досліджувані сплави перебувають в рівноважному стані при даній температурі.

В додатках коротко описано виведення формул для четвертих моментів динамічного структурного фактора, приведені явні вирази для обернених часів релаксації, показано що фіксація повного імпульсу не впливає на усереднення операторів, які не містять змінних швидкостей в узагальненому канонічному ансамблі, та виведено формули для флуктуацій чисел частинок і енергії в великому канонічному ансамблі.

ВИСНОВКИ

1. Аналітичне в'язкопружне наближення поширене на випадок рідких бінарних сплавів. Показано що, як і у випадку чистих металів, воно дає якісне узгодження з даними МД розрахунків для проміжних функцій розсіяння в області значень хвильових векторів $k < k_{\max}$ та кількісне узгодження для $k > k_{\max}$, де k_{\max} - положення максимуму повного статичного структурного фактора.
2. З'ясовано, що, на відміну від систем твердих сфер та подібних до них систем, у рідких металевих сумішах додаткова (по відношенню до гідродинамічної) пропагаторна кінетична мода має скінченне значення при $k=0$. Ця мода є спостережуваною у спектральній функції інтердифузійного потоку $S_{cc}^l(k, \omega)$ так само як це є в іонних розплавах солей.
3. Знайдено, що відношення мас частинок різних сортів і їх концентрація мають істотний вплив на динаміку рідкого бінарного сплаву. Додавання до чистого металу невеликої кількості важчого елемента понижує швидкість звуку в системі майже до швидкості звуку важчої компоненти. Закон дисперсії повздовжніх коливань повного числа частинок тоді має дві послідовні лінійні ділянки: гідродинамічний звук $\omega(k)/k = c$ за яким, починаючи з певного значення k , "швидкий" звук з нахилом $\omega(k)/k > c$ і близьким до швидкості звуку легкої компоненти. Додавання до чистої систе-

ми легкої домішки призводить до появи в спектрі суміші ізольованої високочастотної моди, не змінюючи при цьому дисперсійну криву отриману з спектральної функції потоку повного числа частинок

4. На основі теорії явних поправок до парних функцій розподілу в МД експериментах і базисного гіперланцюжкового наближення, запропоновано новий самоузгоджений метод отримання статичних структурних факторів з відносно малих молекулярно-динамічних систем. Встановлено що для того щоб отримати реалістичні структурні фактори - з точністю 10% для системи $\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$, наприклад - необхідно продовжувати парні функції розподілу поза межі комірки моделювання, $L/2$, починаючи з їхнього третього максимуму

5. З'ясовано що критерії статичної та динамічної неідеальностей, впроваджені на основі аналізу мінімуму потенціалу взаємодії для Леннард-Джонсівських систем, застосовні також і до рідких бінарних сплавів. Встановлено що згідно цих критеріїв сплави $\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7}$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ є неідеальними з тенденцією до фазового розшарування, сплав $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}$ є майже ідеальним, а сплав $\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}$ має слабку асоціативну тенденцію. Отримане термодинамічне співвідношення $S_{cc}(0)/c_1c_2$ для перелічених сплавів добре узгоджується з експериментальними даними.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

- [1] Baumketner A., Chushak Ya. A molecular dynamics study of the diffusion processes in liquid alloys // J. Phys.: Condens. Matter.- 1999.- V. 11.- P. 1397-1408.
- [2] Chushak Ya., Baumketner A. Theoretical and computer simulation study of density fluctuations in liquid binary alloys // Eur. Phys. J. B.- 1999.- V. 7.- P. 129-136.
- [3] Baumketner A., Chushak Ya. Bridge function for liquid Na // Cond. Matter Phys.- 1999.- V. 2, № 1.- P. 81-88.
- [4] Baumketner A., Chushak Ya. Correction for finite-size effects in molecular dynamics simulations of liquid alloys // J. Non-Cryst. Sol.- 1999.- V. 250, P. 354-359.
- [5] Chushak Ya., Bryk T., Baumketner A., Kahl G., Hafner J. Dynamical properties of liquid binary alloys: a memory function study // Phys. Chem. Liquids.- 1996.- V. 32.- P. 87-102.
- [6] Chushak Ya., Bryk T., Baumketner A. Dynamical properties of liquid alloys // Metallofizika.- 1996.- V. 18.- P. 3-7.
- [7] Баумкетнер А., Брик Т., Чушак Я. Теоретичне дослідження динамічних властивостей бінарних сумішей // УФЖ.- 1997.- Т. 42, № 2.- С. 241-245.
- [8] Baumketner A., Chushak Ya. Local ordering in liquid Na-K alloys // International conference "Special Problems in Physics of Liquids", Odessa, May 31 – June 4, 1999, p. 55.
- [9] Baumketner A., Chushak Ya. Finite-size correction in molecular dynamics simulation of liquid alloys // Tenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals, LAM-10, Dortmund, Germany,

August 30 – September 4, 1998, p. 91.

- [10] Чушак Я., Баумкетнер А. В'язкопружне наближення для динамічного структурного фактора в рідких сплавах // Міжнародний науковий семінар з статистичної теорії конденсованих систем, Львів, Березень 14-15, 1997, с. 133.
- [11] Chushak Ya., Bryk T., Baumketner A. Collective excitations in liquid alloys // International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory, Lviv, September 11-14, 1995, p.60
- [12] Baumketner A., Chushak Ya. Correction of finite-size effects in molecular dynamics simulation of liquid alloys // International Workshop on Condensed Matter Physics (INTAS-Ukraine), Lviv, May 21-24, 1998, p. 79

Баумкетнер А.Б. Дослідження динамічних властивостей бінарних сумішей шляхом поєднання методів аналітичної теорії та комп'ютерного моделювання.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 -- теоретична фізика.- Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 1999

Дисертацію присвячено дослідженню динамічних властивостей - динамічних структурних факторів, повздовжніх колективних збуджень, процесів само- та взаємної дифузії - в рідких бінарних металічних сплавах. Узагальнено в'язкопружне наближення для проміжних функцій розсіяння на випадок двокомпонентних рідин та запропоновано вирази для обернених часів релаксації. Проведено порівняння отриманих спектрів з даними методу узагальнених колективних мод. Запропоновано новий самоузгоджений метод розрахунку статичних структурних факторів на основі поєднання методів молекулярної динаміки та інтегральних рівнянь. Проведено розрахунок коефіцієнтів статичних та динамічних перехресних кореляцій, статичних узагальнених коефіцієнтів самодифузії та коефіцієнта взаємної дифузії для сплавів систем Na-K та K-Cs. Ключові слова: *динамічний структурний фактор, рідкий метал, молекулярна динаміка, інтегральні рівняння, коефіцієнт дифузії*

Баумкетнер А.Б. Исследование динамических свойств бинарных смесей методами аналитической теории и компьютерного моделирования.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика.- Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 1999

Диссертация посвящена исследованию динамических свойств - динамических структурных факторов, продольных коллективных возбуждений, процессов само- и взаимной диффузии – в жидких бинарных металлических расплавах. Обобщено вязкоэластическое приближение для

промежуточных функций рассеяния на случай двокомпонентных жидкостей и предложено выражения для обратных времен релаксации. Проведено сравнение полученных спектров с данными метода обобщенных коллективных мод. Предложено новый самосогласованный метод расчета статических структурных факторов на основе объединения методов молекулярной динамики и интегральных уравнений. Проведено расчет коэффициентов статических и динамических перекрестных корреляций, статических обобщенных коэффициентов самодиффузии и коэффициента взаимной диффузии для расплавов систем Na-K та K-Cs.

Ключевые слова: *динамический структурный фактор, жидкий металл, молекулярная динамика, интегральные уравнения, коэффициент диффузии*

Baumketner A.B. Investigation of the dynamical properties of binary mixtures by means of analytic theory and computer modelling .- Manuscript

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by specialty 01.04.02 -- theoretical physics.- Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 1999

The dissertation concerns a study on the dynamical properties – dynamic structure factors, longitudinal collective excitations, diffusion processes - of liquid metallic alloys.

The viscoelastic approximation for the intermediate scattering functions, known from the theory of simple liquids, has been extended for binary mixtures. Expressions for the inverse relaxation times, which guarantee the proper behaviour of the dynamic structure factors at large wavevectors, have been proposed. The extended viscoelastic approximation is used to obtain spectra of collective excitations, the intermediate scattering functions as well as dynamic structure factors of liquid binary alloys potassium sodium and sodium-caesium at a temperature near the melting point and various concentrations. The interparticle potentials obtained from the neutral pseudoatom method and potentials obtained within the empty-core pseudopotential concept have been used for the investigation of potassium-sodium and sodium-caesium alloys respectively. Comparison of the analytical data with the molecular dynamics simulation results and the results of the generalized mode approach clearly indicates that the analytic viscoelastic approximation proposed provides a qualitatively correct description of the microscopic dynamics in liquid binary metals at finite wavevectors. It has been found that liquid binary alloys possess a new high-frequency propagating mode of the optic type in addition to the hydrodynamic acoustic one. This mode gives the most relevant contribution to the spectral function of the concentration current time correlation function and reveals on it as a well-developed side peak; it is also observable on the concentration dynamic structure factor as a shallow side shoulder. In this respect liquid binary alloys behave similarly to both disordered twocomponent solids and dense ionic systems. The coupling between

density and temperature fluctuations is shown to be weak in liquid binary alloys, similarly to simple liquid metals.

A new self-consistent method for calculating the accurate static structure factors from relatively small molecular dynamics systems is developed. It is based on a combination of the theory of finite-size effects in MD simulations and the modified hypernetted-chain approximation. Two general types of finite-size effects have been identified: explicit and implicit. The explicit finite-size corrections are considered only. The efficiency of the proposed method is demonstrated by calculating the static structure factors for the most non-ideal sodium-potassium alloy for which the finite-size effects are most substantial. The static structure factors obtained from 500- and 2048-particle MD systems by the proposed method differ from each other no more than 2 %. This difference enlarges up to 30 % if the finite-size effects are neglected. It has also been found that the order of corrections employed is sufficient for a qualitative account of the dependence of MD generated bridge functions on the number of particles used in the modelling cell.

Self- and mutual diffusion coefficients for the systems mentioned above have been calculated in three possible ways by using the molecular dynamics simulation method: (i) the Green-Kubo relations for velocity correlation functions, (ii) the Einstein formulas for mean square displacements, (iii) the fit of the concentration and incoherent intermediate scattering functions to their hydrodynamic limiting forms. The results of the three methods coincide within an accuracy of their determination. Additionally, the static generalized self-diffusion coefficients have been computed. Their shape indicates the existence of a strong structure - self-motion coupling in the systems investigated. Static and dynamic non-ideality criteria based on an analysis of the shape of the interatomic potential first minimum and introduced originally for Lennard-Jones fluids have been found to be applicable to liquid binary alloys as well. A conclusion has been drawn that the long-range oscillating part of interatomic potentials do not play an important role in forming the local order in liquid binary alloys. All criteria are found to correlate with each other and it has been shown that the potassium-sodium alloys have a tendency towards phase separation while the sodium-caesium alloys are nearly ideal mixtures with a weak associating tendency. This conclusion agrees well with experimental findings. The Bhatia-Thornton concentration structure factors calculated for both systems of alloys are in a good agreement with experimental data.

Key words: *dynamic structure factor, liquid metal, molecular dynamics, integral equations, diffusion coefficient*
