

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Василенко Андрій Ігорович  
Михайло Васильович Токарчук

НЕРІВНОВАЖНА СТАТИСТИЧНА ГІДРОДИНАМІКА ІОННИХ СИСТЕМ З  
ВРАХУВАННЯМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ

Роботу отримано 30 грудня 2010 р.

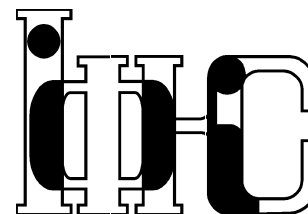
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-10-22U

А.І.Василенко, М.В.Токарчук

НЕРІВНОВАЖНА СТАТИСТИЧНА  
ГІДРОДИНАМІКА ІОННИХ СИСТЕМ  
З ВРАХУВАННЯМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ

ЛЬВІВ

УДК: 536; 537

PACS: 05.60.Gg, 05.70.Np, 63.10.+a, 68.43, 82.20.Xr

## Нерівноважна статистична гідродинаміка іонних систем з врахуванням поляризаційних ефектів

А.І.Василенко, М.В.Токарчук

**Анотація.** Запропоновано статистичний опис гідродинамічних процесів в іонних розплавах з врахуванням поляризаційних ефектів, зумовлених деформацією зовнішніх електронних оболонок іонів. Він реалізується методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева, що дозволяє досліджувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси. Для іон-поляризаційної моделі іонних розплавів солей отримано нерівноважний статистичний оператор та узагальнені рівняння гідродинаміки з врахуванням поляризаційних ефектів, коли в якості параметрів скороченого опису вибрані нерівноважні середні значення числа іонів, їх імпульсу, моменту імпульсу, повної енергії та густини дипольного моменту іонів, які є спостережуваними змінними і задовольняють відповідним законам збереження.

## Nonequilibrium statistical hydrodynamics of ionic systems with taking into account polarization processes

A.I.Vasylenko, M.V.Tokarchuk

**Abstract.** Statistical description of hydrodynamical processes for ionic molten is proposed with taking into account processes of polarization, caused by deformations of extrinsic ionic shells. This description is obtained with D.Zubarev's method of nonequilibrium statistical operator, appropriate for investigations of both strongly and weakly nonequilibrium processes. The nonequilibrium statistical operator and generalized hydrodynamical equations that take into account polarization processes are received for ionic-polarization model of ionic molten salts, when the observed values (nonequilibrium mean values of ions number, their momentum, dipoles momentum and full energy) are chosen for the shorted description parameters.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2010  
Institute for Condensed Matter Physics 2010

## 1. Вступ

Вивчення рівноважних та нерівноважних властивостей іонних розплавів залишаються актуальними як з точки експериментальних [1–10], так і теоретичних [11–26] досліджень, включаючи комп'ютерне моделювання [21, 23–37]. Вони важливі у зв'язку з широким застосуванням у хімічних, металургійних та ядерних технологіях [38–43]. Важливо згадати роботи [1, 2], у яких методом розсіяння нейтронів на ізотопозаміщених системах, розвинутого Ендербі і його колегами були вперше отримані експериментальні бінарні функції розподілу ряду лужно-хлоридних розплавів і деяких несиметричних за валентністю розплавів. Динамічні структурні фактори для деяких іонних розплавів були отримані за непружного розсіяння нейтронів [3–5]. Крім того, експериментально досліджувались коефіцієнти дифузії, електропровідності, в'язкості [9]. Недавні експерименти з непружного розсіювання рентгенівських променів у розплавах *NaCl* [6], *NaI* [7] і *CsCl* [8] спонукали інтерес до вивчення колективних збуджень і законів дисперсії в іонних розплавах. Теоретичні дослідження, покликані пояснити експериментально спостережувані явища у таких системах проводились на основі кінетичних рівнянь для однокомпонентної плазми [44, 45], теорії в наближенні взаємодіючих мод [13, 46, 47], узагальненої гідродинаміки [12], розширеної гідродинаміки [18, 19] на базі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева [48, 49], підходу узагальнених колективних збуджень [21, 23–26, 50] та інших. Необхідно відзначити, що у роботах [45, 47] на основі перенормованої кінетичної теорії проаналізовано колективні моди для двокомпонентної плазми і показано існування 5-ти гідродинамічних мод (теплової, двох звукових мод і дифузійних мод маси та заряду) і 5-ти релаксаційних мод. Шість із них описують властивості системи як нейтральної, а чотири як зарядженої. У роботі [12] кореляційні функції і відповідні функції відгуку флуктуацій густин маси і заряду, температури і дивергенції імпульсу досліджувались на основі лінійних рівнянь гідродинаміки, що враховують термоелектричні і електрострикційні ефекти. У [18] на основі методу нерівноважного статистичного оператора [48, 49] була побудована статистична гідродинаміка іонних систем на основі розширеного набору параметрів скороченого опису, які включають мікроскопічні густини числа частинок, їх імпульсу, повної енергії, а також густин узагальнених тензора в'язких напружень та потоку енергії. Отримані рівняння розширеної гідродинаміки є справедливими як для сильно, так і слабо нерівноважних процесів. Причи-

му, у роботі [19] такий підхід був переформульований на основі узагальненого рівняння Фоккера-Планка для функціоналу колективних змінних при дослідженні нелінійних гідродинамічних флуктуацій в іонних системах. Для слабо нерівноважних процесів підхід [18] дав можливість для іонного розплаву  $NaCl$  розкрити взаємний вплив в'язко-теплових процесів у часових кореляційних функціях "маса-маса" "маса-заряд" "заряд-заряд" а також їх потоків. Проведені теоретичні дослідження динамічних структурних факторів, часових кореляційних функцій повздовжніх і поперечних потоків густин маси, заряду, а також коефіцієнтів переносу [11–18] отримали якісне узгодження з даними методу молекулярної динаміки [27–32], які почали інтенсивно проводитись у середині 70 років, починаючи з роботи [27]. На той час були отримані важливі результати у дослідженнях структурних і динамічних властивостей іонних систем в методі молекулярної динаміки. Зокрема, бінарні рівноважні функції розподілу іонних розплавів, розраховані методом молекулярної динаміки [32] добре узгоджуються з експериментальними даними [1, 2]. Методом молекулярної динаміки були також досліджені динамічні структурні фактори для систем, що моделюють іонні розплави  $NaCl$  [27, 28],  $RbBr$  [29], часові кореляційні функції швидкостей іонів, коефіцієнти дифузії, електропровідності для розплавів  $NaCl$ ,  $LiI$ ,  $RbCl$  [29, 31] та інших. Цікаво, що у довгохвильовій границі спектр флуктуацій густини заряду в іонних розплавах має характерний пік як і спектр повздовжніх оптичних фонів в іонних кристалах. Це було показано у роботі [27] методом молекулярної динаміки і пізніше в теоретичних дослідженнях [11–14]. Більше того, це було підтверджено *Ab initio* MD розрахунками у поєднанні з підходом узагальнених колективних мод [24] та в реальному експерименті [10]. Експериментальні дослідження [6–8] та комп'ютерне моделювання методом MD [35, 36] і *Ab initio* MD [21, 23–26] вказують на важливість врахування поляризаційних процесів зумовлених електронною структурою іонів. З іншої сторони, у теоретичних дослідженнях дисперсії колективних мод для  $NaCl$  у підході узагальнених колективних мод [21] було показано, що використання іонної моделі твердих сфер дає високі значення частоти оптичних мод. Важливо зазначити, що у теоретичних дослідженнях та комп'ютерних моделюваннях методом MD рівноважних та нерівноважних властивостей іонних розплавів використовувались іонні ефективні потенціали Хаггінса-Майєра [18, 34], Тосі-Фумі [20, 21], які не враховують поляризаційні ефекти. У реальних розплавах внесок в ефективну взаємодію повинні давати і зовнішні електронні оболонки, оскільки вони можуть поляризуватися. Поля-

ризаційні ефекти на даний час описуються на основі трьох моделей: поляризаційні точково-дипольні моделі ( $PPDM_s$ ), оболонкові моделі ( $SM_s$ ) та моделі з флуктуючим зарядом ( $FCM_s$ ) [22]. У  $PPDM_s$  точковий індукований диполь додається на атомні чи іонні позиції, у той час як у двох інших моделях довжина диполя вважається скінченною. Диполі в  $SM_s$  представляються парою точкових зарядів, а саме позитивним ядром та негативною оболонкою, що з'єднані гармонічним зв'язком; у той час у  $FCM_s$  точкові заряди фіксуються на деяких позиціях і їхні значення можуть флуктувати. Зокрема, вплив поляризаційних ефектів на рівноважні властивості в іонних розплавах  $AgI$  досліджувався у [51]. У роботі [35] поляризаційні ефекти описуються моделлю точкових диполів у дослідженнях динамічних властивостей методом молекулярної динаміки. У роботах [23, 24] для врахування деформації електронних оболонок запропонована оболонкова модель, у якій електронна оболонка являє собою зовнішню електронну хмару, що взаємодіє з ядром гармонічним потенціалом, а на малих відстанях між ними діє відштовхування [44]. На основі такої моделі проводились *Ab initio* моделювання Кар-Парінелло, при якому динаміка іонної підсистеми зводилась до псеводинаміки електронних хвильових функцій в межах формалізму функціоналу густини. Це дає можливість досліджувати поляризаційні ефекти викликані деформацією зовнішніх електронних оболонок на рівні *Ab initio*.

У даній роботі запропоновано статистичний опис гідродинамічних процесів в іонних розплавах з врахуванням поляризаційних ефектів, зумовлених деформацією зовнішніх електронних оболонок іонів. Він реалізується методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева [48, 49], що дозволяє досліджувати як сильно, так слабо нерівноважні процеси. У другому розділі для іон-поляризаційної моделі іонних розплавів солей отримано нерівноважний статистичний оператор та узагальнені рівняння гідродинаміки з врахуванням поляризаційних ефектів, коли в якості параметрів скороченого опису вибрані нерівноважні середні значення числа іонів  $\hat{n}^a(\mathbf{r})$ , їх імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r})$ , моменту імпульсу  $\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r})$ , повної енергії  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  та густини дипольного моменту іонів  $\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r})$ , які є спостережуваними змінними і задовольняють відповідним законам збереження. У третьому розділі отримано рівняння узагальненої молекулярної гідродинаміки для іонних розплавів з врахуванням поляризаційних ефектів у випадку слабо нерівноважних процесів.

## 2. Гамільтоніан системи. Нерівноважний статистичний оператор

Розглянемо іон-поляризаційну модель іонних розплавів солей, таку що класично описує іонну підсистему з врахуванням поляризаційних ефектів. Повний гамільтоніан системи представимо у формі:

$$H = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \left( \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_a} + \frac{1}{2} \overleftrightarrow{J}_j : \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right) + U_{ion}, \quad (2.1)$$

що включає кінетичну (трансляційну, обертову) та потенціальну частини повної енергії,  $\mathbf{p}_j$  – вектор імпульсу, маса  $m_a$ ,  $\mathbf{w}_j$  – вектор кутової швидкості та  $\overleftrightarrow{J}_j$  – тензор інерції  $j$ -го поляризованого іона (іонного диполя), означений відносно центра їх маси.  $U_{ion}$  представимо у вигляді [35]:

$$U_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i \neq j}^{N_a N_b} \Phi_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|) - \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{d}_j \mathbf{E}_j^q - \frac{1}{2} \sum_b \sum_{j=1}^{N_b} \mathbf{d}_j \mathbf{E}_j^d \quad (2.2)$$

$$+ \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{d}_j^2}{2\alpha_j} + \sum_{a,b} \sum_{i \neq j}^{N_a N_b} f_{ab}(\mathbf{r}_{ij}) \frac{Z_a Z_b}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{d}_j,$$

де  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|)$  – потенціал іон-іонної взаємодії:

$$\Phi_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|) = \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad (2.3)$$

$Z_a, Z_b$  – валентності іонів відповідного сорту,  $e$  – заряд електрона,  $\sigma_a, \sigma_b$  – радіуси іонів відповідного сорту.  $\mathbf{d}_j$  – дипольний момент іонів розплаву з деформованою зовнішньою електронною оболонкою:

$$\mathbf{d}_j = \alpha_j E_j = \alpha_j \sum_b \sum_{i=1}^{N_b} f_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|) \frac{Z_b e}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} \mathbf{r}_{ij}, \quad (2.4)$$

$\alpha_j$  – поляризованість  $j$ -го іона в електричному полі:

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_j^d + \mathbf{E}_j^q, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{E}_j^q = \sum_b \sum_{i \neq j} \frac{Z_b e}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} \mathbf{r}_{ij},$$

$$\mathbf{E}_j^d = \sum_b \sum_{i \neq j} \left( 3 \frac{(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} \mathbf{r}_{ij} - \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} \mathbf{d}_i \right),$$

$|\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  – відстань між іонами. Дисперсійні затухаючі функції  $f_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|)$  можуть бути означені за роботою [53]. Важливо зазначити, що взаємодія поляризованих іонів носить центрально-несиметричний характер.

Нерівноважні стани іон-поляризаційної моделі іонного розплаву описуються нерівноважним статистичним оператором  $\rho(x^N; t)$ , який задовольняє рівнянню Ліувілля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + iL_N \rho(x^N; t) = 0, \quad (2.6)$$

де  $iL_N$  – оператор Ліувілля, який відповідає структурі гамільтоніана (2.1):

$$iL_N \hat{A} = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \left( \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} + (\mathbf{w}_j \hat{\mathbf{d}}_j) : \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{d}}_j} \right) \quad (2.7)$$

$$- \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} U_{ion} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} + \hat{\mathbf{d}}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{d}}_j} U_{ion} \frac{\partial}{\partial \overleftrightarrow{J}_j \cdot \mathbf{w}_j} \right),$$

– дія оператора Ліувілля,  $\hat{\mathbf{d}}_j = \frac{\mathbf{d}_j}{|\mathbf{d}_j|}$  – одиничний вектор, що описує просторові орієнтації іонного диполя.

Для розв'язку рівняння Ліувілля (2.6) будемо використовувати метод нерівноважного статистичного оператор Д.Зубарева, у якому розв'язки шукаються на основі ідей М.Боголюбова про скорочений опис нерівноважних процесів у системі на базі набору спостережуваних величин  $\langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t$ . У цьому методі розв'язок рівняння (2.6) може бути представлений у загальному вигляді з врахуванням проектування:

$$\rho(x^N; t) = \rho_{rel}(x^N; t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{rel}(t', t) (1 - P_{rel}(t')) \quad (2.8)$$

$$iL_N \rho_{rel}(x^N; t') dt',$$

де

$$T_{rel}(t', t) = \exp_+ \left\{ - \int_{t'}^t (1 - P_{rel}(t'')) iL_N dt'' \right\}$$

– оператор еволюції з врахуванням проектування Кавасаки-Гантона  $P_{rel}(t)$ . Оператор проектування залежить від структури релевантного статистичного оператора  $\rho_{rel}(x^N; t)$ :

$$P_{rel}(t)\rho' = (\rho_{rel}(x^N; t) - \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{\partial \rho_{rel}(x^N; t)}{\partial \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t} \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t \text{Sp}(\rho')) + \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{\partial \rho_{rel}(x^N; t)}{\partial \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t} \text{Sp}(\hat{P}_n(\mathbf{r})\rho') \quad (2.9)$$

та володіє наступними властивостями

$$P_{rel}(t)P_{rel}(t) = P_{rel}(t), (1 - P_{rel}(t))P_{rel}(t') = 0,$$

$$P_{rel}(t)\rho(t) = \rho_{rel}(t), P_{rel}(t)\rho_{rel}(t') = \rho_{rel}(t).$$

Релевантний статистичний оператор  $\rho_{rel}(t)$  в методі НСО будується з умови екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих значеннях параметрів скороченого опису  $\langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t$  і збереженні умови нормування  $\text{Sp}\rho_{rel}(x^N; t) = 1$ . За Гіббсом отримуємо:

$$\rho_{rel}(x^N; t) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_n \int d\mathbf{r} F_n(\mathbf{r}; t) \hat{P}_n(\mathbf{r})\}, \quad (2.10)$$

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp\{-\sum_n \int d\mathbf{r} F_n(\mathbf{r}; t) \hat{P}_n(\mathbf{r})\}$$

– функціонал Мас'є-Планка,  $F_n(\mathbf{r}; t)$  – множники Лагранжа, які визначаються із умов самоузгоджень

$$\langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t \quad (2.11)$$

та термодинамічних співвідношень:

$$\frac{\delta \Phi(t)}{\delta F_n(\mathbf{r}; t)} = \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (2.12)$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t} = -F_n(\mathbf{r}; t),$$

де  $S(t)$  – ентропія нерівноважного стану системи, означена за Гіббсом

$$S(t) = \Phi(t) + \sum_n F_n(\mathbf{r}; t) \langle \hat{P}_n(\mathbf{r}) \rangle^t. \quad (2.13)$$

Будемо розглядати гідродинамічний стан іонного розплаву, для опису якого у сформульованій моделі можуть бути обрані середні значення густини числа іонів  $\hat{n}^a(\mathbf{r})$ , їх імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r})$ , моменту імпульсу  $\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r})$ , повної енергії  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  та густини дипольного моменту  $\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r})$ , які є спостережуваними змінними і задовольняють відповідним законам збереження. Для такого набору змінних  $\rho_{rel}(x^N; t)$  має вигляд:

$$\rho_{rel}(x^N; t) = \exp\{-\Phi(t) - \int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}; t) \{\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) - \sum_a \mathbf{v}^a(\mathbf{r}; t) \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) - \sum_a \nu^a(\mathbf{r}; t) \hat{n}^a(\mathbf{r}) - \sum_a \mathbf{e}(\mathbf{r}; t) \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) - \sum_a \mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t) \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r})\}\}, \quad (2.14)$$

у якому множники Лагранжа  $\beta(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mathbf{v}^a(\mathbf{r}; t)$ ,  $\nu^a(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mathbf{e}(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t)$  визначаються із умов самоузгодження

$$\begin{aligned} \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t, & (2.15) \\ \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t, \\ \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t, \\ \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t, \\ \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t \end{aligned}$$

та нерівноважних термодинамічних співвідношень (2.12), (2.13) і мають наступний зміст:  $\beta(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{k_B T(\mathbf{r}; t)}$  – обернене значення локальної температури;  $\mathbf{v}^a(\mathbf{r}; t)$  – середнє значення гідродинамічної швидкості іонів;  $\mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t)$  – середня обертова швидкість поляризованого іона,  $\nu^a(\mathbf{r}; t) = \mu_{el}^a(\mathbf{r}; t) + \frac{m_a \mathbf{v}^a(\mathbf{r}; t)^2}{2} + \frac{1}{2} \overleftrightarrow{J}_a$ ;  $\mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t) \mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t)$ ;  $\mu_{el}^a(\mathbf{r}; t) = \mu^a(\mathbf{r}; t) + Z_a e \varphi(\mathbf{r}; t)$  – електрохімічний потенціал;  $\mu^a(\mathbf{r}; t)$  – хімічний потенціал іонів;  $\varphi(\mathbf{r}; t)$  – скалярний потенціал електричного поля  $\mathbf{e}(\mathbf{r}; t)$ , створюваного іонами та диполями в системі. Дія операторів  $(1 - P_{rel}(t))$  та  $iL_N$  на  $\rho_{rel}(t)$  у (2.8) дає наступний результат:

$$\begin{aligned}
& (1 - P_{rel}(t))iL_N\rho_{rel}(t) = \quad (2.16) \\
& \{- \int d\mathbf{r}\beta(\mathbf{r};t)I_\varepsilon(\mathbf{r};t) + \sum_a \int d\mathbf{r}\beta(\mathbf{r};t)\mathbf{v}^a(\mathbf{r};t)\mathbf{I}_p^a(\mathbf{r};t) \\
& + \sum_a \int d\mathbf{r}\nu^a(\mathbf{r};t)I_n^a(\mathbf{r};t) + \sum_a \int d\mathbf{r}\beta(\mathbf{r};t)\mathbf{e}(\mathbf{r};t)\mathbf{I}_d^a(\mathbf{r};t) \\
& - \sum_a \int d\mathbf{r}\beta(\mathbf{r};t)\mathbf{w}^a(\mathbf{r};t')I_s^a(\mathbf{r};t)\}\rho_{rel}(t),
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
I_\varepsilon(\mathbf{r};t) &= (1 - P(t))iL_N\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}), \quad (2.17) \\
\mathbf{I}_p^a(\mathbf{r};t) &= (1 - P(t))iL_N\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}), \\
I_n^a(\mathbf{r};t) &= (1 - P(t))iL_N\hat{n}^a(\mathbf{r}), \\
\mathbf{I}_d^a(\mathbf{r};t) &= (1 - P(t))iL_N\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}), \\
I_s^a(\mathbf{r};t) &= (1 - P(t))iL_N\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

—загальнені потоки, де  $I_n^a(\mathbf{r};t) = 0$ .  $P(t)$  — загальнений проєкційний оператор Морі, який у даному випадку має наступну структуру:

$$\begin{aligned}
P(t)\hat{A} &= \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t + \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t}{\delta \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) - \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t) \right. \quad (2.18) \\
& + \sum_a \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) - \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t) + \sum_a \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t}{\delta \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{n}^a(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle^t) \\
& \left. + \sum_a \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) - \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t) + \sum_a \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{rel}^t}{\delta \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t} (\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) - \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t) \right\}
\end{aligned}$$

з властивостями  $P(t)(1 - P(t)) = 0$ ,  $P(t)\hat{p}_n(\mathbf{r}) = \hat{p}_n(\mathbf{r})$ . З врахуванням (2.16), нерівноважний статистичний оператор іон-поляризаційної моделі іонного розплаву буде мати вигляд:

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \rho_{rel}(t) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} T_{rel}(t, t') \int d\mathbf{r} \{ \beta(\mathbf{r}; t') \times \quad (2.19) \\
& \int_0^1 d\tau \rho_{rel}^\tau(t') I_\varepsilon(\mathbf{r}; t') \rho_{rel}^{-\tau}(t') - \sum_a \beta(\mathbf{r}; t') \mathbf{v}^a(\mathbf{r}; t') \mathbf{I}_p^a(\mathbf{r}; t') \\
& - \sum_a \beta(\mathbf{r}; t') \mathbf{e}(\mathbf{r}; t') \mathbf{I}_d^a(\mathbf{r}; t') - \sum_a \beta(\mathbf{r}; t') \mathbf{w}^a(\mathbf{r}; t') \mathbf{I}_s^a(\mathbf{r}; t') \} \rho_{rel}(t') dt',
\end{aligned}$$

у якому дисипативні процеси описуються узагальненими потоками густини енергії  $I_\varepsilon(\mathbf{r};t)$ , густини імпульсу  $\mathbf{I}_p^a(\mathbf{r};t)$ , густини обертального моменту імпульсу  $\mathbf{I}_d^a(\mathbf{r};t)$  та дипольного моменту іонів  $\mathbf{I}_s^a(\mathbf{r};t)$ . За допомогою нерівноважного статистичного оператора для параметрів скороченого опису  $\langle \tilde{P}(\mathbf{r}) \rangle^t = \{ \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t \}$  можна отримати узагальнені рівняння гідродинаміки для іон-поляризаційної моделі іонного розплаву, які представимо у матричному вигляді:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \tilde{P}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \dot{\tilde{P}}(\mathbf{r}) \rangle_{rel}^t \quad (2.20) \\
& + \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \tilde{\varphi}_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \tilde{F}(\mathbf{r}'; t') dt',
\end{aligned}$$

де  $\tilde{P}(\mathbf{r})$  — вектор-стовпчик,  $\dot{\tilde{P}}(\mathbf{r}) = iL_N\tilde{P}(\mathbf{r})$ ,  $\tilde{F}(\mathbf{r}'; t') = \{ -\beta(\mathbf{r}'; t')\nu^a(\mathbf{r}'; t'), -\beta(\mathbf{r}'; t')\mathbf{v}^a(\mathbf{r}'; t'), -\beta(\mathbf{r}'; t')\mathbf{w}^a(\mathbf{r}'; t'), -\beta(\mathbf{r}'; t')\mathbf{e}(\mathbf{r}'; t'), \beta(\mathbf{r}'; t') \}$  — вектор-стовпчик нерівноважних термодинамічних параметрів,  $\tilde{\varphi}_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  — матриця узагальнених ядер переносу (функцій пам'яті):

$$\begin{aligned}
\tilde{\varphi}_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \langle \tilde{I}(\mathbf{r}; t) T_{rel}(t, t') \tilde{I}^{(+)}(\mathbf{r}'; t') \rangle_{rel}^t \quad (2.21) \\
& = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varphi}_{pp} & \tilde{\varphi}_{ps} & \tilde{\varphi}_{pd} & \tilde{\varphi}_{p\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{sp} & \tilde{\varphi}_{ss} & \tilde{\varphi}_{sd} & \tilde{\varphi}_{s\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{dp} & \tilde{\varphi}_{ds} & \tilde{\varphi}_{dd} & \tilde{\varphi}_{d\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{\varepsilon p} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon s} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon d} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon\varepsilon} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')},
\end{aligned}$$

де

$$\tilde{\varphi}_{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \begin{bmatrix} \varphi_{pp}^{++} & \varphi_{pp}^{+-} \\ \varphi_{pp}^{-+} & \varphi_{pp}^{--} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')}, \quad (2.22)$$

$$\varphi_{pp}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle I_p^a(\mathbf{r}; t) T_{rel}(t, t') I_p^b(\mathbf{r}'; t') \rangle_{rel}^t \quad (2.23)$$

—загальнені ядра переносу, які описують в'язкі іонні процеси, причому  $\varphi_{pp}^{++}$ ,  $\varphi_{pp}^{--}$  визначають узагальнені коефіцієнти в'язкості, зумовленої трансляційними рухами позитивно та негативно заряджених поляризованих іонів,  $a, b = \{+, -\}$ .

$$\tilde{\varphi}_{ss}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \begin{bmatrix} \varphi_{ss}^{++} & \varphi_{ss}^{+-} \\ \varphi_{ss}^{-+} & \varphi_{ss}^{--} \end{bmatrix}_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')}, \quad (2.24)$$

$$\varphi_{ss}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle I_s^a(\mathbf{r}; t) T_{rel}(t, t') I_s^b(\mathbf{r}'; t') \rangle_{rel}^{t'} \quad (2.25)$$

– узагальнені ядра переносу, які описують в'язкі іонні процеси, зумовлені обертовими рухами поляризованих іонів,  $\varphi_{ss}^{++}$ ,  $\varphi_{ss}^{--}$  визначають узагальнені коефіцієнти обертової в'язкості позитивно і негативно заряджених поляризованих іонів.

$$\tilde{\varphi}_{dd}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \left[ \begin{array}{cc} \varphi_{dd}^{++} & \varphi_{dd}^{+-} \\ \varphi_{dd}^{-+} & \varphi_{dd}^{--} \end{array} \right]_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')} , \quad (2.26)$$

$$\varphi_{dd}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle I_d^a(\mathbf{r}; t) T_{rel}(t, t') I_d^b(\mathbf{r}'; t') \rangle_{rel}^{t'} \quad (2.27)$$

– узагальнені ядра переносу, які описують процеси переносу дипольних моментів поляризованих іонів відповідних сортів, причому

$$I_d^a(\mathbf{r}; t) = (1 - P(t)) i L_N \mathbf{d}^a(\mathbf{r}) = (1 - P(t)) \left( -\frac{1}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \Pi_d^a(\mathbf{r}) \right), \quad (2.28)$$

де

$$\Pi_d^a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{d}_j \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (2.29)$$

$$\tilde{\varphi}_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \left[ \begin{array}{cc} \varphi_{\varepsilon\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right]_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')} , \quad (2.30)$$

де

$$\varphi_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle I_\varepsilon(\mathbf{r}; t) T_{rel}(t, t') I_\varepsilon(\mathbf{r}'; t') \rangle_{rel}^{t'} \quad (2.31)$$

– узагальнене ядро переносу повної енергії, що визначає узагальнений коефіцієнт теплопровідності іонного розплаву в іон-поляризаційній моделі. Елементи матриць  $\tilde{\varphi}_{pp}$ ,  $\tilde{\varphi}_{pd}$ ,  $\tilde{\varphi}_{p\varepsilon}$ ,  $\tilde{\varphi}_{pd}$ ,  $\tilde{\varphi}_{p\varepsilon}$ ,  $\tilde{\varphi}_{d\varepsilon}$  в субматриці (2.21) описують перехресні дисипативні кореляції між потоками імпульсу, потоками дипольних моментів і потоку повної енергії системи. Отримані нерівноважний статистичний оператор (2.19) та узагальнені рівняння гідродинаміки (2.20) можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в іонних розплавах з врахуванням поляризаційних процесів. За своєю структурою узагальнені рівняння гідродинаміки (2.20) є незамкнутими. У них

враховуються в'язкі, теплові та поляризаційні процеси. Для слабо нерівноважних процесів, коли термодинамічні параметри  $\tilde{F}(\mathbf{r}; t)$  та параметри скороченого опису  $\langle \tilde{P}(\mathbf{r}) \rangle^t$  повільно змінюються в просторі та часі, а їх значення мало відрізняються від рівноважних значень  $\tilde{F}_0(\mathbf{r})$  та  $\langle \tilde{P}(\mathbf{r}) \rangle$  відповідно, система рівнянь гідродинаміки суттєво спрощується і стає замкнутою. У наступному розділі в рамках іон-поляризаційної моделі розглянемо слабо нерівноважні процеси в іонних розплавах.

### 3. Рівняння узагальненої молекулярної гідродинаміки для іонних розплавів з врахуванням поляризаційних ефектів

У випадку коли термодинамічні параметри  $\tilde{F}(\mathbf{r}; t)$  мало відрізняються від їх рівноважних значень  $\tilde{F}(\mathbf{r}; 0)$ , релевантний статистичний оператор (2.14) можна розкласти за відхиленнями  $\delta\tilde{F}(\mathbf{r}; t) = \tilde{F}(\mathbf{r}; t) - \tilde{F}(\mathbf{r}; 0)$ , обмежившись лінійним наближенням. Тоді, виключивши  $\tilde{F}(\mathbf{r}; t)$  із релевантного статистичного оператора за допомогою умов самоузгодження (2.15) для  $\rho_{rel}(t)$  у лінійному наближенні отримаємо:

$$\rho_{rel}^0(t) = \rho_0 \left( 1 + \sum_{\mathbf{k}} \delta\tilde{P}(\mathbf{k}; t) \tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}) \tilde{P}(\mathbf{k}) \right), \quad (3.1)$$

де  $\rho_0$  – рівноважний статистичний оператор іонного розплаву у рівноважному стані,  $\delta\tilde{P}(\mathbf{k}; t) = \langle \tilde{P}(\mathbf{k}; t) \rangle^t - \langle \tilde{P}(\mathbf{k}; 0) \rangle_0$ ,  $\tilde{P}(\mathbf{k})$  – вектор-стовпчик, елементами якого є фур'є-компоненти основного набору параметрів скороченого опису  $\{\tilde{P}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{P}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\} = \{\hat{n}^a(\mathbf{k}), \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{k}), \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{k}), \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{k}), \hat{\varepsilon}(\mathbf{k})\}$ .  $\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k})$  – субматриця обернена до субматриці  $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$  рівноважних кореляційних функцій:

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \left[ \begin{array}{ccccc} \tilde{\Phi}_{nn} & 0 & 0 & \tilde{\Phi}_{nd} & \tilde{\Phi}_{n\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\Phi}_{pp} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\Phi}_{ss} & 0 & 0 \\ \tilde{\Phi}_{dn} & 0 & 0 & \tilde{\Phi}_{dd} & \tilde{\Phi}_{d\varepsilon} \\ \tilde{\Phi}_{\varepsilon n} & 0 & 0 & \tilde{\Phi}_{\varepsilon d} & \tilde{\Phi}_{\varepsilon\varepsilon} \end{array} \right]_{(\mathbf{k})} , \quad (3.2)$$

де

$$\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{k}) = \left[ \begin{array}{cc} \Phi_{nn}^{++}(\mathbf{k}) & \Phi_{nn}^{+-}(\mathbf{k}) \\ \Phi_{nn}^{-+}(\mathbf{k}) & \Phi_{nn}^{--}(\mathbf{k}) \end{array} \right], \quad (3.3)$$

– матриця статичних структурних факторів іонної підсистеми:  
 $\Phi_{nn}^{ab}(\mathbf{k}) = \langle \hat{n}^a(\mathbf{k}) \hat{n}^b(-\mathbf{k}) \rangle_0 = S_{ab}(\mathbf{k}), \langle \dots \rangle_0 = \int d\Gamma_N \dots \rho_0,$

$$\tilde{\Phi}_{pp}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \Phi_{pp}^{++}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \Phi_{pp}^{--}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

$$\Phi_{pp}^{aa}(\mathbf{k}) = \langle \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{p}}^a(-\mathbf{k}) \rangle_0$$

$$\tilde{\Phi}_{ss}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \Phi_{ss}^{++}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \Phi_{ss}^{--}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\Phi_{ss}^{aa}(\mathbf{k}) = \langle \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{s}}^a(-\mathbf{k}) \rangle_0$$

$$\tilde{\Phi}_{dd}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \Phi_{dd}^{++}(\mathbf{k}) & \Phi_{dd}^{+-}(\mathbf{k}) \\ \Phi_{dd}^{-+}(\mathbf{k}) & \Phi_{dd}^{--}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

$\Phi_{dd}^{ab}(\mathbf{k}) = \langle \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{d}}^b(-\mathbf{k}) \rangle_0$  – рівноважні кореляційні функції фур'є-компоненти густини дипольних моментів поляризованих іонів сортів  $a$  та  $b$ .

$$\tilde{\Phi}_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \Phi_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

$$\Phi_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{k}) = \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \hat{\varepsilon}(-\mathbf{k}) \rangle_0 \quad (3.8)$$

– рівноважна кореляційна функція типу Кубо для фур'є-компоненти густини повної енергії іонного розплаву. Інші елементи матриць у (3.2) описують статичні кореляції між змінними  $\hat{n}^a(\mathbf{k})$ ,  $\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{k})$ ,  $\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{k})$ ,  $\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{k})$ ,  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{k})$ .

У наближенні (3.1) нерівноважний статистичний оператор має наступну структуру:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_{rel}^0(t) - \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} T_{rel}^0(t, t') \\ &\times \{ I_{\varepsilon}^0(\mathbf{k}) (\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}))_{\varepsilon\varepsilon} \delta\varepsilon(\mathbf{k}; t') + \sum_{ab} (I_p^a(\mathbf{k}) (\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}))_{pp}^{ab} \delta\mathbf{p}^b(\mathbf{k}; t') \\ &+ I_d^a(\mathbf{k}) (\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}))_{dd}^{ab} \delta\mathbf{d}^b(\mathbf{k}; t') + \sum_{ab} I_s^a(\mathbf{k}) (\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}))_{ss}^{ab} \delta\mathbf{s}^b(\mathbf{k}; t') \} \rho_0 dt', \end{aligned} \quad (3.9)$$

де

$$\begin{aligned} I_d^a(\mathbf{k}) &= (1 - P_0) i L_N \hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{k}), \\ I_p^a(\mathbf{k}) &= (1 - P_0) i L_N \hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{k}), \\ I_s^a(\mathbf{k}) &= (1 - P_0) i L_N \hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{k}), \\ I_{\varepsilon}(\mathbf{k}) &= (1 - P_0) i L_N \hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

– узагальнені потоки у випадку слабо нерівноважних процесів,  $P_0$  – проекційний оператор Морі зі структурою

$$P_0 \hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_0 + \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{A} \cdot \tilde{P}^{(+)}(-\mathbf{k}) \rangle_0 \tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}) \tilde{P}(\mathbf{k}) \quad (3.11)$$

та властивостями  $P_0(1 - P_0) = 0$ ,  $P_0 \tilde{P}(\mathbf{k}) = \tilde{P}(\mathbf{k})$ . Рівняння узагальненої гідродинаміки для іонного розплаву на основі іон-поляризаційної моделі у наближенні (3.9) матимуть замкнуту форму і можуть бути представлені у матричному записі:

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{P}(\mathbf{k}) \rangle^t - i \tilde{\Omega}(\mathbf{k}) \langle \tilde{P}(\mathbf{k}) \rangle^t + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}; t, t') \langle \tilde{P}(\mathbf{k}) \rangle^{t'} dt' = 0, \quad (3.12)$$

де

$$i \tilde{\Omega}(\mathbf{k}) = \langle i L_N \tilde{P}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{P}^{(+)}(-\mathbf{k}) \rangle_0 \tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}) \quad (3.13)$$

– частотна матриця з елементами

$$i \tilde{\Omega}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} 0 & i \tilde{\Omega}_{np} & i \tilde{\Omega}_{ns} & 0 & 0 \\ i \tilde{\Omega}_{pn} & 0 & 0 & i \tilde{\Omega}_{pd} & i \tilde{\Omega}_{p\varepsilon} \\ i \tilde{\Omega}_{sn} & 0 & 0 & i \tilde{\Omega}_{sd} & i \tilde{\Omega}_{s\varepsilon} \\ 0 & i \tilde{\Omega}_{dp} & i \tilde{\Omega}_{ds} & 0 & 0 \\ 0 & i \tilde{\Omega}_{\varepsilon p} & i \tilde{\Omega}_{\varepsilon s} & 0 & 0 \end{bmatrix}_{(\mathbf{k})}, \quad (3.14)$$

якими є нормовані статичні кореляційні функції.

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}; t, t') = \langle \tilde{I}(\mathbf{k}) T_0(t, t') \tilde{I}^{(+)}(-\mathbf{k}) \rangle_0 \tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{k}) \quad (3.15)$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varphi}_{pp} & \tilde{\varphi}_{ps} & \tilde{\varphi}_{pd} & \tilde{\varphi}_{p\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{sp} & \tilde{\varphi}_{ss} & \tilde{\varphi}_{sd} & \tilde{\varphi}_{s\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{dp} & \tilde{\varphi}_{ds} & \tilde{\varphi}_{dd} & \tilde{\varphi}_{d\varepsilon} \\ 0 & \tilde{\varphi}_{\varepsilon p} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon s} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon d} & \tilde{\varphi}_{\varepsilon\varepsilon} \end{bmatrix}_{(\mathbf{k}; t, t')}$$

– субматриця ядер переносу (функцій пам'яті), які описують слабо нерівноважні процеси переносу в іонному розплаві на основі іон-поляризаційної моделі, включаючи поляризаційні, в'язкі та теплові процеси. В методі нерівноважного статистичного оператора [18] можна показати, що часові кореляційні функції основного набору параметрів скороченого опису:

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}; t) = \langle \tilde{P}(\mathbf{k}; t) \cdot \tilde{P}^{(+)}(-\mathbf{k}; 0) \rangle_0 \quad (3.16)$$



також задовольняють рівнянню (3.12):

$$\frac{d}{dt}\tilde{\Phi}(\mathbf{k};t) - i\tilde{\Omega}(\mathbf{k})\tilde{\Phi}(\mathbf{k};t) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \tilde{\varphi}(\mathbf{k};t,t')\tilde{\Phi}(\mathbf{k};t')dt' = 0, \quad (3.17)$$

яке враховує ефекти пам'яті. У марковському наближенні, у якому не враховуються ці ефекти система рівнянь (3.17) спрощується і в границі  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ,  $\omega \rightarrow 0$  без врахування перехресних дисипативних кореляцій та обертових ступенів вільності для іонних диполів може бути представлена наступним чином:

$$\frac{d}{dt}\tilde{\Phi}(\mathbf{k};t) + \tilde{T}(\mathbf{k})\tilde{\Phi}(\mathbf{k};t) = 0, \quad (3.18)$$

де

$$\tilde{T}(\mathbf{k}) = -i\tilde{\Omega}(\mathbf{k}) + \tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \quad (3.19)$$

$$i\tilde{\Omega}(\mathbf{k}) = i\mathbf{k} \begin{bmatrix} 0 & \tilde{\Lambda}_{np} & 0 & 0 \\ \tilde{\Lambda}_{pn} & 0 & \tilde{\Lambda}_{pd} & \tilde{\Lambda}_{pe} \\ 0 & \tilde{\Lambda}_{dp} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\Lambda}_{ep} & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.20)$$

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = k^2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\eta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{D}_{dd} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{\lambda} \end{bmatrix}, \quad (3.21)$$

у яких в  $\tilde{\Lambda}_{pn}$ ,  $\tilde{\Lambda}_{pd}$ ,  $\tilde{\Lambda}_{pe}$ ,  $\tilde{\eta}$ ,  $\tilde{D}_{dd}$ ,  $\tilde{\lambda}$  враховуються тільки діагональні елементи, зокрема  $\tilde{\eta}$ ,  $\tilde{\lambda}$  містять коефіцієнти в'язкості та теплопровідності кожної компоненти  $\eta^{++}$ ,  $\eta^{--}$ ,  $\lambda^{++}$ ,  $\lambda^{--}$ . Із структури матриць (3.20), (3.21) можна зробити деякі висновки щодо спектру колективних збуджень. Очевидно, що крім в'язких та теплової мод буде проявлятися ще поляризаційна мода. Питання досліджень колективних збуджень в іон-поляризаційній моделі іонних розплавів з врахуванням поляризаційних та обертових ступенів вільності потребує окремого розгляду на прикладі конкретної системи.

**Заключення** Нами запропоновано статистичний опис гідродинамічних процесів в іонних розплавах з врахуванням поляризаційних ефектів, зумовлених деформацією зовнішніх електронних оболонок іонів. Це реалізовано методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева [48,49], що дозволяє досліджувати як сильно, так слабо нерівноважні процеси. В результаті для іон-поляризаційної моделі

іонних розплавів солей отримано нерівноважний статистичний оператор та узагальнені рівняння гідродинаміки з врахуванням поляризаційних ефектів, коли в якості параметрів скороченого опису вибрані нерівноважні середні значення числа іонів  $\hat{n}^a(\mathbf{r})$ , їх імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}^a(\mathbf{r})$ , моменту імпульсу  $\hat{\mathbf{s}}^a(\mathbf{r})$ , повної енергії  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  та густини дипольного моменту іонів  $\hat{\mathbf{d}}^a(\mathbf{r})$ , які є спостережуваними змінними і задовольняють відповідним законам збереження. У випадку слабо нерівноважних процесів отримано рівняння узагальненої молекулярної гідродинаміки для іонних розплавів з врахуванням поляризаційних ефектів. У такому підході представляють значний інтерес дослідження процесів переносу у багатокомпонентних розплавах  $LiF$ ,  $BeF_2$ ,  $ThF_4$ ,  $UF_4$  у випадку ядерних реакторів на уран-торієвому циклі [40] та розплавів  $NaF$ ,  $BeF_2$ ,  $LiF$ ,  $ZrF_4$ ,  $Li_2BeF_4$  для уранового та плутонієвого ядерних палив [43].

## Література

1. Enderby I.E., Nielson G.W. Structure properties of ionic liquids. // Adv.Phys., 1980, vol. 29, №2, pp.323-365.
2. Enderby I.E. Liquid state physics is chemistry. // J.Phys.C, Solid Stat. Phys., 1982, vol. 15, pp. 4502-4625.
3. Margaca F.M.A., McGreevy R.L., Mitchell E.W.J. Collective modes in molten alkaline-earth chlorides. II. Inelastic neutron scattering from molten SrCl. // J.Phys.C, Solid Stat. Phys., 1984, vol.17, №26, pp.4725-4739.
4. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. М.: Металлургия, 1980, 296с.
5. Price D.L., and Copley J.R.D. Density fluctuations in molten salts. IV. Inelastic neutron scattering from liquid RbBr. // Phys.Rev.A, 1975, vol. 11, №6, pp.2124-2133.
6. Demmel F., Hosokawa S., Lorenzen M., Pilgrim W.-C. Propagating particle density fluctuations in molten NaCl. // Phys.Rev. B., 2004, vol. 69, p.012203.
7. Demmel F., Hosokawa S., Pilgrim W.-C., Tsutsui S. Beam Interactions with Materials and Atoms. // Nucl.Instr.Meth. B, 2005, vol. 238, p.98.
8. Inui M., Hosokawa S., Kajihara Y., Tsutsui S., Baron A.Q.R. Viscoelastic Narrowing of a Collective Mode in Molten CsCl Observed by Inelastic X-ray Scattering. //J.Phys.: Cond.Matt., 2007, vol. 19, p.466110.
9. The Physics of superionic conductor and electrode materials: Proc.

- of a NATO advanced study inst. on the Physics of superionic conductors and electrode matter. // NATO advan. science inst. ser. B., Physics, 1980, vol. 92, 281p.
10. Hosokawa S., Inui M., Bryk T., Mryglod I., Demmel F., Pilgrim W.-C., Kajihara Y., Matsuda K., Ohmasa Y., Tsutsui S., and Baron A.Q.R. Detection of collective optic excitations in molten NaI. // (in press)
  11. Parrinello M. and Tosi N.P. Structure and dynamics of simple ionic liquids. // Rivista del Nuovo Cimento, 1979, vol. 2, №6, pp.1-96.
  12. Giaquinta P.V., Parrinello M., Tosi N.P. Hydrodynamic correlation functions for molten salts. // Phys.Chem. liq., 1976, vol. 5, №4, pp.395-324.
  13. Bosse J. and Munakata T. Mode-coupling theory of a simple molten salt. // Phys.Rev. A, 1982, vol. 25, №5, pp.2763-2777.
  14. Kanol P.K., Chaturvedi D.K., and Pathak K.N. Dynamical structure factors in binary liquids. // Molten NaCl. // J.Phys. C: Solid Stat.Phys., 1978, vol. 11, №7, pp.1269-1274.
  15. Giaguinta P.V., Parrinello M., Tosi N.P. Collective dynamics of charge fluctuations in ionic conductors. // Physica A, 1978, vol. 92, №3, pp.185-197.
  16. Yoshida F. Dynamical coupling in simple molten salts. // J.Phys. C: Solid Stat.Phys., 1981, vol. 14, №5, pp.573-580.
  17. Gaskall T. and Woolfson M.S. Ionic dynamics in molten salts. // J.Phys. C: Solid Stat.Phys., 1983, vol. 16, №10, pp.1793-1799.
  18. Зубарев Д.Н., Токарчук М.В. Неравновесная статистическая гидродинамика ионных систем. // Теор. и мат.физ., 1987, т.70, №2, с.234-254.
  19. Игнатюк В.В., Токарчук М.В. Статистическая теория нелинейных гидродинамических флуктуаций ионных систем. // Теор. и мат.физ., 1996, т.108, №3, с.448-464.
  20. March N.H., Tosi N.P. Coulomb liquids. Acad.Press, 1984, 356p.
  21. Bryk T., Mryglod I. Collective excitations in molten NaCl and NaI: A theoretical generalized collective modes study. // Phys.Rev. B, 2005, vol. 71, p.132202.
  22. Rick S.W., Stuart S.J. Potentials and Algorithms for Incorporating Polarizability in Computer Simulations. // Rev.Comput.Chem., 2002, vol. 18, p.89.
  23. Bryk T., Mryglod I. Ab initio study of generalized collective excitations in molten NaI. // Phys.Rev. B, 2009, vol. 79, №18, p. 184206(10)
  24. Bryk T., Mryglod I. Ab initio study of dispersion of optic-like modes in a molten salt: Effect of ion polarization. // Chem.Phys.Lett., 2008,

- vol. 466, pp.56-60.
25. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in a disparate mass molten alloy  $Li_4Tl$ : Analysis withim the approach of generalized collective modes. // Phys.Rev. B, 2009, vol. 80, №18, p. 184206(10)
  26. Bryk T., Mryglod I. Nonhydrodynamic Collective Processes im Molten Salts: Theory and Ab Initio Simulations. // Intern. Tour. of Quant. Chem., 2010, vol. 110, pp.38-45.
  27. Hansen J.P. and McDonald I.R. Statistical mechanics of dence ionized matter. IV. Density and charge fluctuatiions in a simple molten and charge fluctuations in a simple molten salts. // Phys.Rev. A, 1975, vol. 11, №6, pp.2111-2124.
  28. Woodcock L.V. Molecular dynamics calculations on molten ionic salts. // Adv. Molten Salt Chem., 1975, vol. 3, 458p.
  29. Copley J.R.D., and Rahman A. Density fluctuations in molten salts. II. Molecular dynamics study of liquid RbBr. // Phys.Rev. A, 1976, vol. 13, №6, pp.2276-2287.
  30. Janussi G., McDonald I.R., and Rahman A. Effects of polarization on equilibrium and dynamic properties of ionic systems. // Phys.Rev.A, 1976, vol. 13, p.1581.
  31. Ciccotti G., Janussi G., and McDonald J.R. Transport properties of molten alkali nalids. // Phys. Rev. A, 1976, vol. 13, №1, pp.426-436.
  32. Dixon M., Gillan W.J. Structure of molten alkali chlorides. I. A molecular dynamic study. // Phyl.Mag. B, 1981, vol. 43, №6, pp.1099-1112.
  33. Alcaraz O., Bitrian V., and Trullas J. Molecular dynamics study of polarizable point dipole models for molten sodium iodide. // J.Chem.Phys., 2007, vol. 127, №15, p.154508(10).
  34. Galamba N., Cabral B.J.C. First principles molecular dynamics of molten NaI: Structure self-diffusion, polarization effects, and charge transfer. // J.Chem.Phys., 2007, vol. 127, №9, p.094506(8).
  35. Hansen J.P., and McDonald I.R. Theory of Simple liquids. 3rd ed. Academ. Press, London, 2006.
  36. Dixon M. // Phyl.Mag. B, 1983, vol.47, p.531.
  37. Alcaraz O., and Trullas J. The longitudinal optic-like mode in molten alkali halides: A molecular dynamics approximation to inelastic x-ray scattering experiments. // J.Chem.Phys., 2010, vol. 132, p.054503.
  38. Делимарский Ю.К. Ионные расплавы в современной технике.М.:Металлургия, 1981, 112с.
  39. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах ирастворов электролитов. Екатеринбург, Изд-во УрГУ, 1991, 309с.

40. Krepel J., Rohde U. Grundmann U., Weiss F-P. DYN3D - MSR spatial dynamics code for molten salt reactors. // Ann.Nucl. Energy, 2007, vol. 34, p.449-462.
  41. Krepel J., Rohde U. Grundmann U., Weiss F-P. DYN1D - MSR spatial dynamics code for molten salt reactors. // Ann.Nucl. Energy, 2005, vol. 32, p.1799-1824.
  42. Nicolino C., Lapenta G., Dulla S., Ravetto P. Coupled dynamics in the physics of molten salt reactors. // Ann.Nucl. Energy, 2008, vol. 35, p.314-322.
  43. Žáková J., Talamo A. Analysis of the reactivity coefficients of the advanced high-temperature reactor for plutonium and uranium fuels. // Ann. Nucl. Energy, 2008, vol. 35, p. 904-916.
  44. Gould H., Mazenko G.F. Microscopic theory of the self-diffusion in a classical one-component plasma. // Phys.Rev. A, 1977, vol. 15, №3, pp.1274-1287.
  45. Bans M. Microscopic theory of the long-wavelength modes of two component plasmas and ionic liquids. // Physica A, 1977, vol. 88, №2, I. The transverse modes, pp.319-335, II. The longitudinal modes, pp.335-346.
  46. Bosse M. and Kubo K. Mode-coupling theory of the dense one-component plasma. // Phys.Rev., 1978, vol. 18, №5, pp.2337-2344.
  47. Bans M. Statistical mechanics of simple coulomb systems. // Phys.Reports, 1980, vol. 59, №1, pp.1-94.
  48. Zubarev D.N. Nonequilibrium Statistical Thermodynamics. Consultant Bureau, New-York, 1974.
  49. Zubarev D.N., Morozov V.G., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes:1. Basic Concepts, Kinetic Theory. Akademie Verlag, Berlin, 1996.
  50. Mryglod I.M., Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid. //Mol.Phys., 1995, vol. 84, pp.235-259.
  51. Bitrian V., Trullas J. Polarization effects on the dielectric properties of molten AgI. // J. Phys.: Conf. Series, 2008, vol. 98, p.042006:1-5.
  52. Sangster M.J.L. and Dixon M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts. // Adv. Phys., 1976, vol.25, p.247.
  53. Tang K.T. and Toennies J.P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. // J.Chem.Phys., 1984, vol. 80, p.3726.
-

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

## ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>