

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$: РАВНОВЕСНЫЙ РАСПЛАВ, ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫЙ РАСПЛАВ, АМОРФНЫЙ СПЛАВ

Р. М. Хуснутдинов^{a,b*}, *А. В. Мокшин*^{a,b**}, *Б. А. КлуMOV*^{b,c,d},
Р. Е. Рыльцев^{b,e,f}, *Н. М. Щелкачев*^{b,g,h}

^a Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия

^b Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^c Aix-Marseille-Université, CNRS, Laboratoire PIM, UMR 7345
13397, Marseille Cedex 20, France

^d Институт высоких температур Российской академии наук, 125412, Москва, Россия

^e Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия

^f Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

^g Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^h Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 января 2016 г.

Структурные и динамические свойства трехкомпонентной системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температурах $T = 250\text{--}3000$ К и давлении $p = 1.0$ бар рассматриваются в рамках молекулярно-динамических расчетов. Из температурных зависимостей параметра Вендта–Абрахама и параметра трансляционного порядка определена критическая температура стеклования системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$, которая составила $T_c \approx 750$ К. Установлено, что в объемном аморфном сплаве $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ содержатся локализованные области, в которых атомы располагаются упорядоченным образом. Кластерный анализ конфигурационных данных моделирования выявляет наличие в аморфных металлических сплавах $Zr\text{--}Cu\text{--}Al$ квази-икосаэдральных кластеров. С целью исследования механизмов формирования атомарных коллективных возбуждений в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ были рассчитаны спектральные плотности временных радиальных функций распределения продольного $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и поперечного $\tilde{C}_T(k, \omega)$ потоков для широкой области значений волновых чисел. Установлено, что спектры $\tilde{C}_L(k, \omega)$ могут воспроизводиться линейной комбинацией трех гауссовых функций, в то время как точное описание спектров $\tilde{C}_T(k, \omega)$ в случаях переохлажденного расплава и аморфного металлического сплава возможно лишь при учете не менее четырех соответствующих вкладов. Показано, что коллективные атомарные возбуждения как в равновесном расплаве при температуре $T = 3000$ К, так и в аморфном металлическом сплаве при $T = 250$ К характеризуются двумя дисперсионными акустико-подобными ветвями продольной и поперечной поляризации.

DOI: 10.7868/S0044451016080113

1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы представляют собой новейший класс структурных и функци-

* E-mail: khrm@mail.ru

** E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

ональных материалов с экстраординарными свойствами, отличными от свойств их кристаллических аналогов [1–3]. Так, аморфные металлические сплавы обладают высокими прочностью и упругостью, а также хорошей пластичностью при сильных деформационных воздействиях [4, 5]. В целом, данный класс материалов характеризуется обширным набором уникальных физико-химических и механических свойств, что привлекает значительный интерес с точки зрения как фундаментальных исследований, так и технологических приложений [4–6]. Как правило, аморфные металлические сплавы представляют собой многокомпонентные системы, обладающие высокой стеклоформирующей способностью, неупорядоченная фаза которых может быть получена охлаждением равновесного расплава со скоростью охлаждения $\gamma = 10^4\text{--}10^7$ К/с [7, 8]. Эмпирические правила, позволяющие определять расплавы, способные формировать объемные металлические стекла, впервые были сформулированы в работе [1]. В работе [9] было показано, что бинарные расплавы семейства Cu–Zr характеризуются наиболее высокой стеклоформирующей способностью по сравнению с другими бинарными металлическими системами. Кроме этого, было установлено, что стеклообразующая способность бинарных расплавов Cu–Zr заметно улучшается за счет добавления незначительного количества атомов алюминия (обычно менее 10 ат. %) [10, 11], при том что концентрации Al в 5–7 ат. % существенно увеличивают пластичность аморфного металлического сплава Cu–Zr [12]. Следует отметить, что в настоящее время системы Cu–Zr–Al составляют основу многих объемных металлических стекол, демонстрирующих интересные физические и механические свойства [13].

Предполагается, что в отличие от равновесных расплавов, структура металлических стекол характеризуется ближним и средним порядком, обусловленным наличием так называемых квази-икосаэдрических кластеров [14, 15], что было недавно подтверждено экспериментально [16]. Согласно гипотезе Франка [17], икосаэдры в многочастичной системе стабилизируют аморфную фазу и препятствуют ее кристаллизации. С целью выявления наличия икосаэдрических кластеров в аморфных металлических сплавах были проведены многочисленные экспериментальные и молекулярно-динамические исследования структурных особенностей на примере таких систем, как $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$, $Zr_{45}Cu_{50}Al_5$, $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ и др. [18–24]. Формирование микроструктур и их влияние на механические свойства

аморфного металлического сплава $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ рассматривались в работе [25]. Недавно были представлены [26] результаты исследования эффекта влияния допирования атомами алюминия на структурные особенности и стеклообразующую способность расплавов Zr–Cu. Результаты детального анализа электронных свойств аморфных металлических сплавов Zr–Cu–Al приведены в работе [27]. Однако, несмотря на значительное количество как экспериментальных, так и теоретических исследований, до сих пор отсутствует ясное понимание механизмов формирования структурных неоднородностей и их влияния на динамические свойства металлических стекол.

В настоящей работе выполнено моделирование атомарной динамики системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ в широкой температурной области с целью изучения изменений в структуре и динамике атомов при аморфизации трехкомпонентного металлического расплава.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование атомарной динамики системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ было выполнено для температур из диапазона $T = 250\text{--}3000$ К при внешнем давлении $p = 1.0$ бар. Такой температурный диапазон для данной системы позволил охватить как равновесную жидкую фазу, так и фазы, соответствующие переохлажденному расплаву и аморфному сплаву. Исследуемая система состояла из $N = 32000$ атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами осуществлялось посредством потенциала «погруженного атома» (EAM-потенциала)¹⁾ [18], где потенциальная энергия i -го атома может быть выражена соотношением [28]

$$U_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ — короткодействующий парный потенциал межатомного взаимодействия, $F(\rho)$ — потенциал «погружения», учитывающий многочастичные взаимодействия через эффективную электронную плотность ρ_i i -го атома. Индексами α и β обозначены типы элементов, входящие в состав металлического расплава $\alpha, \beta \in \{Zr, Cu, Al\}$. Интегриро-

¹⁾ Как было показано в работе [18], данная модель потенциала корректно воспроизводит структурные особенности и ряд термодинамических характеристик равновесных и переохлажденных расплавов Zr–Cu–Al.

вание уравнений движения атомов выполнялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом $\Delta t = 1.0$ фс [29].

Переохлажденный расплав и аморфный сплав $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ приготавливались быстрым охлаждением равновесного расплава (при температуре $T = 3000$ К) со скоростью охлаждения $\gamma = 10^{12}$ К/с [30]. Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия было выполнено $5 \cdot 10^5$ временных шагов в NpT -ансамбле, после чего выполнялось 10^6 шагов в NVT -ансамбле для вычисления временных и спектральных характеристик.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Структурные особенности системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$

3.1.1. Радиальные функции распределения

Для анализа структурных особенностей данной системы для каждой температуры были рассчитаны парциальные компоненты радиальной функции распределения (radial distribution function, RDF) атомов [31, 32]:

$$g_{\alpha,\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{n_{j\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (2)$$

$\alpha, \beta \in \{Zr, Cu, Al\}$.

Здесь величина $n_{j\beta}(r)$ определяет число атомов сорта β в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -го атома, L — длина ребра моделируемой ячейки, N_α и N_β — число атомов сортов α и β .

Связь между полной радиальной функцией распределения атомов $g(r)$ и парциальными компонентами $g_{\alpha,\beta}(r)$ может быть представлена следующим соотношением [33]:

$$g(r) = \sum_{\alpha=\beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r) + 2 \sum_{\alpha \neq \beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r). \quad (3)$$

Здесь величина $W_{\alpha,\beta} = c_\alpha c_\beta f_\alpha f_\beta / (\sum c_i f_i)^2$ — весовой множитель, c_i и f_i — концентрация и атомный формфактор атомов i -го сорта [34].

На рис. 1 представлены парциальные компоненты радиальной функции распределения $g_{\alpha,\beta}(r)$ при разных температурах T в диапазоне 250–3000 К (для $T \leq 1500$ К шаг по T равен 250 К, при $T \geq 1500$ шаг равен 500 К). Из рисунка видно, что с уменьшением температуры пики в функциях распределения становятся более выраженными, наблюдается расщепление второго пика на зависимостях

$g_{\alpha,\beta}(r)$, которое обычно связывают с переходом в стекольную фазу. Как известно, такие особенности в поведении $g(r)$ свидетельствуют о формировании локальных структур, которые характерны для аморфных материалов (см., например, [35]). Недавно в работе [34] на основе данных моделирования атомарной динамики было показано, что расплавы $(Zr_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Al_x$, характеризуются наилучшей стеклообразующей способностью при концентрациях алюминия в 7–8 ат. %.

Отметим, что у полной функции $g(r)$ при понижении T вблизи первого максимума появляются «плечи» (shoulder-like structures), которые, по-видимому, связаны с образованием химического ближнего порядка в рассматриваемой системе (подобный эффект наблюдается и в жидком галлии [36]). На рис. 1г дополнительно приведено поведение кумулятивной функции $N(r) \equiv \int_0^r 4\pi x^2 g(x) dx$, которая указывает среднее число частиц в сфере радиуса r . Хорошо видно, что в указанном температурном диапазоне реализуется плотная упаковка атомов (в первой координационной сфере находится 12 атомов). Это важное обстоятельство будет использовано в дальнейшем при определении свойств ближнего ориентационного порядка в рассматриваемой системе.

3.1.2. Паде-анализ полной радиальной функции распределения

Как следует из определения (2), парциальные радиальные функции распределения $g_{\alpha,\beta}(r)$ содержат информацию о распределении атомов в многочастичной системе: например, максимумы первого пика на зависимостях $g_{\alpha,\beta}(r)$ соответствуют наиболее вероятным расстояниям между частицами типа α и β в пределах первой координационной сферы (см. рис. 1). К сожалению, в настоящее время не существует надежного способа непосредственного экспериментального измерения $g_{\alpha,\beta}(r)$, и величина, доступной эксперименту, является лишь полная радиальная функция распределения $g(r)$, см. соотношение (3). Ее обычно находят из статического структурного фактора $S(k)$, который, в свою очередь, измеряется в опытах по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [31].

Функция $g(r)$ представляет собой взвешенную суперпозицию функций $g_{\alpha,\beta}(r)$, см. соотношение (3), поэтому информация о вероятном расстоянии между произвольными двумя частицами типов α и β здесь содержится в «усредненном» виде. В работе [36] нами был предложен метод обработки $g(r)$ на

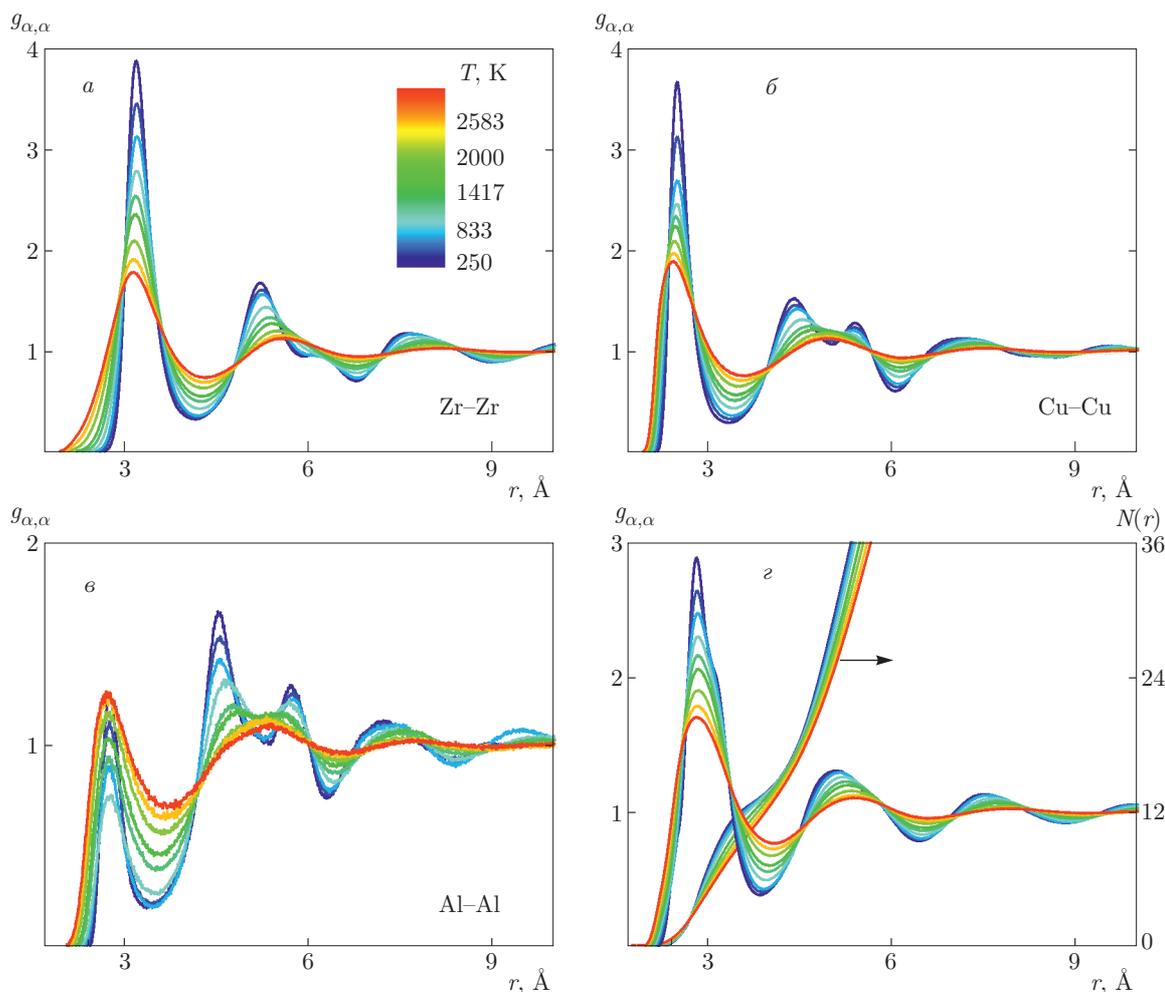


Рис. 1. (В цвете онлайн) Система $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при разных температурах T : парциальные компоненты $g_{\alpha,\alpha}(r)$ радиальной функции распределения для Zr (а), Cu (б), Al (в) и полная радиальная функция распределения $g(r)$ (г). Цвет кривых зависит от температуры, которая увеличивается от синего цвета к красному. Расщепление второго пика на зависимостях $g_{\alpha,\alpha}(r)$, которое обычно связывают с переходом в стекловую фазу, наблюдается для всех парциальных функций распределения при низких T ; у полной функции $g(r)$ при понижении T вблизи первого максимума появляются «плечи», характеризующие образование химического ближнего порядка. Также приведена (г) кумулятивная функция $N(r) \equiv \int_0^r 4\pi x^2 g(x) dx$, определяющая число частиц в сфере радиуса r . При рассмотренных температурах реализуется плотная упаковка атомов, $N(r_m) \approx 12$ (r_m — положение первого ненулевого минимума на кривой $g(r)$)

основе численного аналитического продолжения радиальной функции методом распределения аппроксимаций Паде, который с большой точностью позволяет восстанавливать данные о распределении частиц в многочастичных системах.

Паде-аппроксиманты позволяют интерполировать и экстраполировать функцию, заданную таблицей из N точек и, что очень важно, осуществлять аналитическое продолжение в комплексную плоскость аргумента аппроксимируемой функции. Паде-аппроксимант задается через рациональную

функцию, определяемую в виде отношения двух полиномов. С другой стороны, как известно, рациональная функция может быть представлена цепной дробью, которая аппроксимирует функцию значительно точнее по сравнению с представлением функции в виде ряда. Для построения аппроксиманта мы используем «многоточечный алгоритм» [37]. Предположим, что нам известны значения функции $f(x_i) = u_i$ в точках x_i , где $i = 1, 2, 3, \dots, N$. Тогда паде-аппроксимант $C_N(x)$ строится следующим образом:

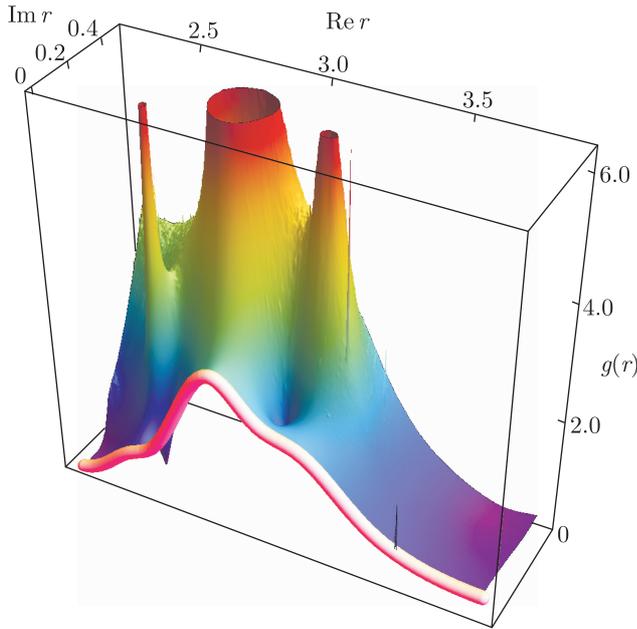


Рис. 2. (В цвете онлайн) Аналитическое продолжение радиальной функции распределения $g(r)$ в комплексную плоскость r при температуре $T = 250$ К (трехмерная поверхность). Розовая жирная кривая — полная функция $g(r)$ при действительных r ; пики — полюсы функции $g(r)$ в комплексной плоскости r

$$C_N(x) = \frac{a_1}{\frac{a_2(x-x_1)}{\frac{a_3(x-x_2)}{\frac{a_4(x-x_3)}{\dots a_N(x-x_{N-1})+1}+1}+1}+1}, \quad (4)$$

где величины a_i определяются из условия $C_N(x_i) = u_i$, которое выполняется, если a_i удовлетворяют соотношениям

$$a_i = g_i(x_i), \quad g_1(x_i) = u_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (5)$$

$$g_p(x) = \frac{g_{p-1}(x_{p-1}) - g_{p-1}(x)}{(x - x_{p-1})g_{p-1}(x)}, \quad p \geq 2. \quad (6)$$

Выражение (5) выполняет роль граничного условия для рекурсивного соотношения (6). Например, если взять $x = x_{i_0}$, то находим $g_1(x_{i_0})$ из (5) и $g_j(x_{i_0})$, $j = 2, 3, \dots, i$ из (6).

Итак, для радиальной функции распределения $g(r)$, рассчитанной на основе данных моделирования, было выполнено аналитическое продолжение в комплексную плоскость r с помощью паде-аппроксиманта. На рис. 2 в качестве примера представлено аналитическое продолжение $g(r)$ для системы при температуре $T = 250$ К. Как будет показано далее, действительная и мнимая части координат полюсов содержат информацию о характерных корреляционных длинах в многочастичной системе.

Статический структурный фактор связан с $g(r)$ соотношением [2]

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi}{\rho} \operatorname{Im} \int_0^\infty r(g(r) - 1)e^{ikr} dr, \quad (7)$$

где k — волновое число. Таким образом, если функция $g(r)$ имеет полюс в точке r_p , то этот полюс дает осциллирующий вклад в структурный фактор вида $\cos(k \operatorname{Re} r_p)$ или $\sin(k \operatorname{Re} r_p)$. Амплитуда осцилляций убывает с волновым числом k как $\exp(-k \operatorname{Im} r_p)$. Следовательно, полюсы функции $g(r)$ определяют характерные пространственные масштабы системы взаимодействующих частиц. Оказалось, что $g(r)$ хорошо аппроксимируется рациональной функцией с несколькими полюсами. В то же самое время можно показать с помощью паде-аппроксиманта, что структурный фактор $S(k)$ имеет неаналитическое поведение (содержит разрывы) в комплексной плоскости k . Это связано с вкладами вида $\exp(-k \operatorname{Im} r_p)$ в $S(k)$.

Данные моделирования имеют определенную точность. Однако можно убедиться в том, что, несмотря на ограниченную точность данных, численное аналитическое продолжение является устойчивым.

В настоящей работе устойчивость аналитического продолжения проверялась методом случайной выборки. Из таблицы значений $g(r)$ случайным образом отбрасывалось 5% данных и проводилась случайная перестановка оставшихся данных. После этого строился паде-аппроксимант с помощью цепной дроби [36,38]. Аналитическое продолжение функции $g(r)$ было построено в результате 100 тысяч итераций. На рис. 3 показана радиальная функция распределения $g(r)$ в комплексной плоскости. Недостаток точности численных расчетов функции $g(r)$ проявляется в том, что случайная выборка может смещать положение полюсов. Если полюс устойчивый, то это смещение будет незначительным, а после процедуры усреднения на картинке будет наблюдаться острый пик, а не сингулярность. Положение максимума пика в комплексной плоскости мы отождествляем с координатой полюса. Оказалось, что действительные части положений полюсов с высокой точностью соответствуют наиболее вероятным расстояниям между частицами типов α и β , см. рис. 3. При температуре около 750 К происходит некий структурный кроссовер: исчезает полюс, соответствующий корреляциям типа Cu–Cu и Cu–Al. Как будет показано ниже, этот кроссовер проявля-

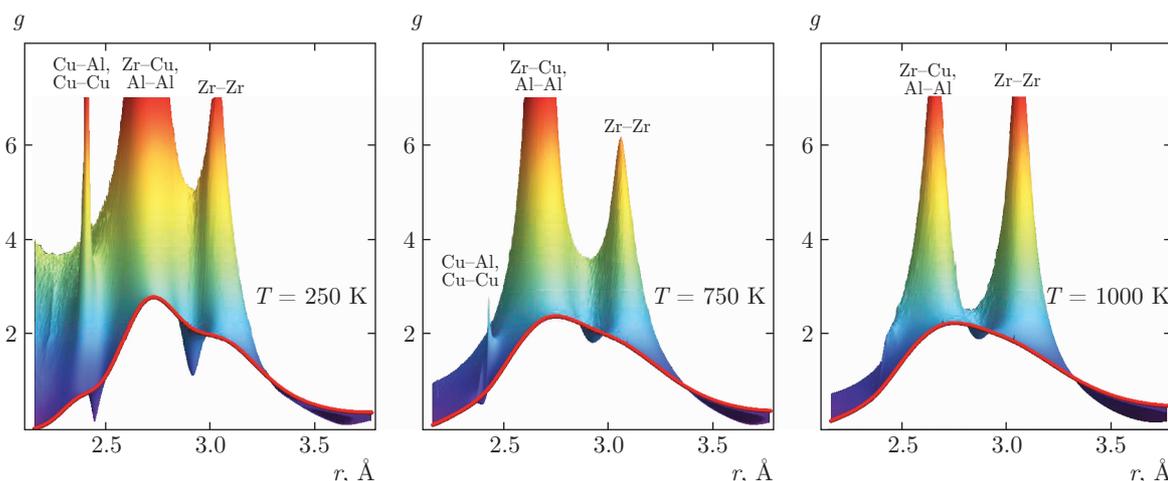


Рис. 3. (В цвете онлайн) Паде-анализ радиальной функции распределения. Красные кривые соответствуют полной функции $g(r)$ при действительных r . Каждый график представляет собой развернутый трехмерный рисунок (аналогичный представленному на рис. 2) для конкретной температуры (здесь ось $\text{Im } r$ перпендикулярна плоскости рисунка). Пики соответствуют полюсам функции $g(r)$ в комплексной плоскости r . Построенные таким образом графики $g(r)$ позволяют однозначно выявить корреляции между действительной частью положения полюсов и поведением $g(r)$ при действительных r

ется также в температурных зависимостях других величин.

3.1.3. Параметры Вендта – Абрахама: температурный кроссовер

Определение температуры перехода расплав–стекло осуществлялось с помощью параметра Вендта – Абрахама [39–41]

$$r_{\alpha,\beta}^{WA} = g_{\alpha,\beta}^{(min)} / g_{\alpha,\beta}^{(max)} \quad (8)$$

и параметра трансляционного порядка [42, 43]

$$t_{\alpha,\beta} = \frac{1}{r_{max}} \int_0^{r_{max}} |g_{\alpha,\beta}(r) - 1| dr, \quad (9)$$

$\alpha, \beta \in \{\text{Zr}, \text{Cu}, \text{Al}\}.$

Здесь $g_{\alpha,\beta}^{(max)}$ и $g_{\alpha,\beta}^{(min)}$ представляют значения первого максимума и первого ненулевого минимума радиальной функции распределения частиц $g(r)$. Отметим, что в работе [39] указанный параметр использовался как индикатор перехода кристалл–жидкость в системе Леннарда–Джонса; в настоящее время этот индикатор широко используется для определения фазового состояния и структурных переходов в самых различных системах (см., например, [44–47]).

Температурные зависимости параметра Вендта–Абрахама для атомных пар Zr–Zr, Cu–Cu и

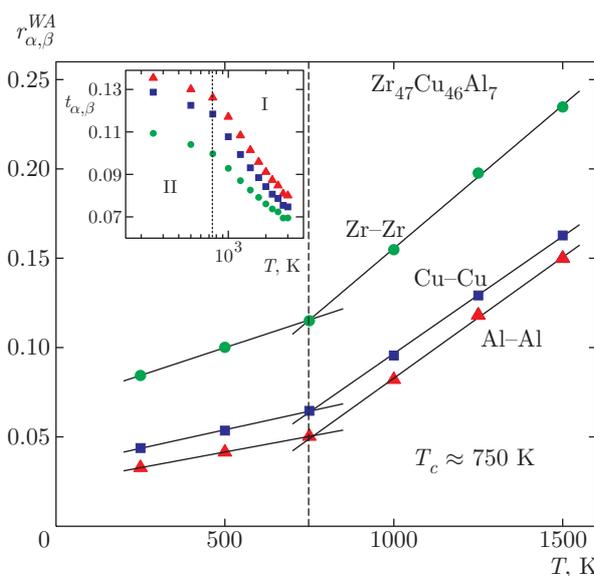


Рис. 4. Температурные зависимости параметра Вендта–Абрахама, рассчитанные для системы $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{46}\text{Al}_7$. Вставка — температурная зависимость параметра трансляционного порядка (I — жидкость, II — переохлажденная жидкость)

Al–Al представлены на рис. 4. По пересечению интерполяционных линий в параметре Вендта–Абрахама была определена критическая температура стеклования системы $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{46}\text{Al}_7$, которая составила $T_c \approx 750$ К. Отметим, что полученное зна-

чение температуры стеклования находится в хорошем согласии с данными моделирования для системы $Zr_{45}Cu_{50}Al_5$ ($T_c = 757.1$ К) [21]. На вставке к рис. 4 представлена зависимость парциальных компонент параметра трансляционного порядка $t_{\alpha,\beta}$ от температуры T . Из рисунка видно, что температурная зависимость параметра $t_{\alpha,\beta}(T)$ в полулогарифмической шкале характеризуется, так же как и параметр Вендта – Абрахама $r_{\alpha,\beta}^{WA}(T)$, двумя линейными участками с точкой пересечения при $T \approx 750$ К. Кроме того, следует отметить, что с понижением температуры значения параметра $t_{\alpha,\beta}$ увеличиваются, что может быть обусловлено наличием в системе локальных упорядоченных областей [48].

3.2. Ближний ориентационный порядок в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$

3.2.1. Парное угловое распределение ближайших соседей

Для анализа ближнего ориентационного порядка в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ рассмотрим сначала поведение парной функции углового распределения ближайших соседей (bond order distribution function, BADF) [49, 50]:

$$P(\theta) = \frac{1}{Nn_\theta} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j \neq i}^{n_c-1} \delta(\theta - \theta_{ikj}) \right\rangle. \quad (10)$$

Здесь n_θ — количество углов в системе, образуемых произвольным k -м атомом и его (любыми) двумя соседними атомами, n_c — количество всех соседних атомов для k -го атома. Под соседними атомами подразумеваются те, которые формируют первую координационную оболочку. Величина n_c определялась из условия минимума в парциальных компонентах функции радиального распределения $g_{\alpha,\alpha}(r)$ (где $\alpha \in \{Zr, Cu\}$). На рис. 5 представлены функции углового распределения $P(\theta)$ для атомов циркония и меди, а также для полной системы в указанном диапазоне температур²⁾. Отметим, что представленные парные угловые распределения содержат указания на возможность присутствия в системе при низких температурах ГПУ-подобных (hcp-like) и икосаэдрических (ico-like) кристаллитов; гораздо более точно наличие упорядоченных кластеров в системе можно определить с помощью вращательных инвариантов, которые обсуждаются ниже.

²⁾ Из-за большого соотношения сигнал-шум для атомов алюминия функция углового распределения $P(\theta)$ для соответствующей компоненты на рисунке не представлена.

Как видно из рис. 5, с понижением температуры форма функции углового распределения атомов $P(\theta)$ изменяется существенным образом. А именно, с аморфизацией системы пики в функции $P(\theta)$ становятся более выраженными, а при $\theta \approx 150^\circ$ в распределении появляется дополнительный пик. В работе [51] при исследовании бинарного аморфного сплава $Cu_{64}Zr_{36}$ были обнаружены аналогичные особенности в угловом распределении $P(\theta)$, наличие которых авторы объяснили существованием областей с квази-икосаэдрической симметрией. Отметим, что функция $P(\theta)$ для расплава системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ практически совпадает с функцией $P(\theta)$ для системы Леннарда-Джонса, что, возможно, означает квазиуниверсальность данного распределения и для других расплавов.

3.2.2. Поведение вращательных инвариантов

Для определения параметров, характеризующих ближний ориентационный порядок и содержащих угловые корреляции более высокого порядка, чем парная функция углового распределения $P(\theta)$, удобно использовать метод вращательных инвариантов, предложенный в работах [52, 53] и широко используемый в физике конденсированного состояния [54–64].

В рамках этого подхода для каждой i -й частицы сначала определяется число $N_b(i)$ ближайших соседей. Векторы \mathbf{r}_{ij} , соединяющие частицу i с ближайшими соседями ($j = 1, N_b$), позволяют определить локальный ориентационный параметр (bond order parameter) $q_{lm}(i)$ для каждого атома/частицы:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_j, \phi_j), \quad (11)$$

где $Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферические гармоники, θ и ϕ — угловые координаты j -й частицы, определяемые вектором \mathbf{r}_{ij} . Отметим, что определяемый таким образом локальный ориентационный порядок зависит только от двух параметров — углового распределения ближайших соседей, θ_i и ϕ_i ; при этом соседями являются все частицы, которые находятся в первой координационной сфере. Для каждой частицы, используя параметр $q_{lm}(i)$, вычисляем вращательные инварианты второго $q_l(i)$ и третьего $w_l(i)$ родов:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (12)$$

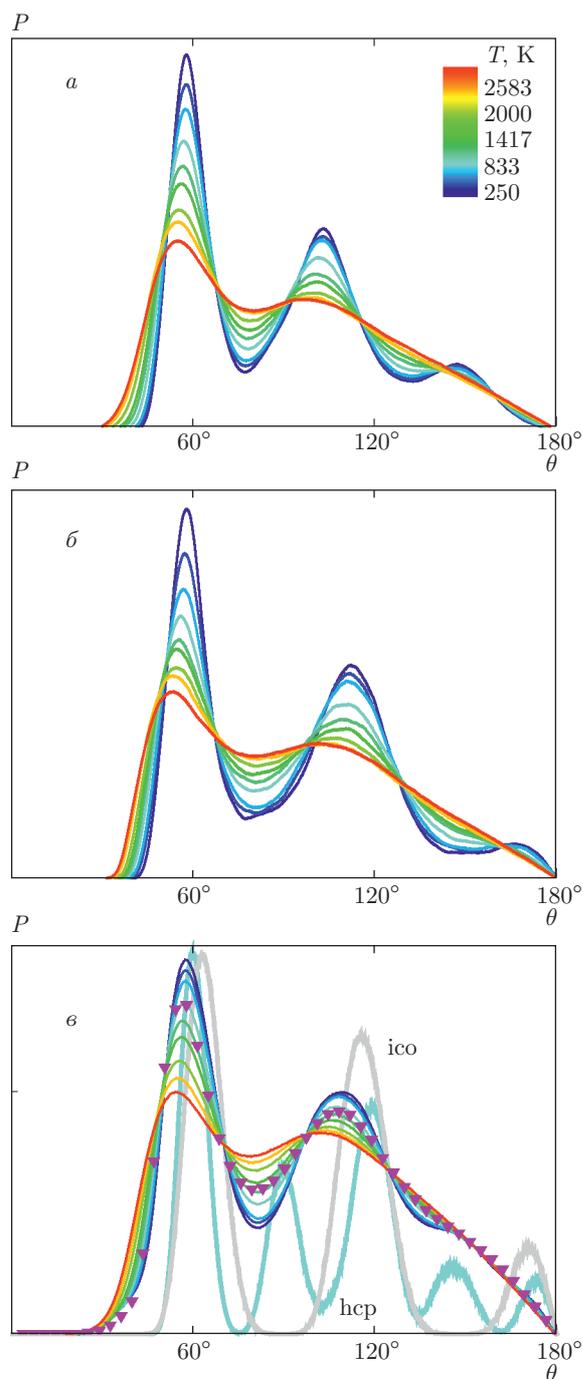


Рис. 5. (В цвете онлайн) Система $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при разных температурах T в диапазоне $250\text{ K} \leq T \leq 3000\text{ K}$ (для $T \leq 1500\text{ K}$ шаг по T равен 250 K , при $T \geq 1500\text{ K}$ шаг составляет 500 K). Представлены температурные зависимости парциальных парных угловых распределений ближайших соседей $P(\theta)$ для атомов циркония (а), меди (б) и для полной системы (в). В последнем случае для сравнения приведены распределения $P(\theta)$ для леннард-джонсовского расплава (треугольники), практически не меняющиеся вдоль линии плавления системы Леннарда-Джонса и являющиеся квазиуниверсальным индикатором расплава, а также для кристаллической решетки ГПУ (hcp, голубая линия) и икосаэдрической фазы (ico, серая линия), в которых учтены тепловые движения атомов

Важно отметить, что каждый тип кристаллической решетки имеет свой уникальный набор вращательных инвариантов q_l и w_l . Это дает возможность определить наблюдаемую в эксперименте или при моделировании упорядоченную структуру, сравнивая значения q_l и w_l , вычисленные для каждой частицы, с величинами q_l^{id} и w_l^{id} для идеальных решеток. Для идентификации кристаллической структуры обычно используют вращательные инварианты q_4 , q_6 второго рода и w_4 и w_6 третьего рода, которые для идеальных кристаллов могут быть легко вычислены. Указанные инварианты для разных решеток приведены в таблице.

На рис. 6 показаны распределения атомов $P(q_6)$ и $P(w_6)$ по значениям их вращательных инвариантов $q_6(i)$ и $w_6(i)$ при различных температурах. Хорошо видно, что понижение температуры приводит к появлению в системе частиц с $q_6 > 0.6$ и $w_6 < -0.15$, что характерно для икосаэдрического типа симметрии (см. также таблицу). Для идеального икосаэдра $q_6^{ico} \approx 0.66$ и $w_6^{ico} \approx -0.17$, так что наблюдаемые икосаэдры являются сильно искаженными (тем не менее сохраняющими 5-лучевую структуру). Отметим, что в недавних экспериментах [16] с металлическим стеклом ($Zr_{80}Pt_{20}$) наблюдались искаженные икосаэдрические кластеры с подобными значениями указанных вращательных инвариантов. Более наглядно появление таких кластеров в рассматриваемой системе видно при построении двумерных распределений атомов на плоскости q_4 - q_6 , представленных на рис. 7 для ряда температур системы. Видно, что в жидкой фазе (при высоких температурах $T \geq 2000\text{ K}$) атомы разупорядочены; при понижении температуры сначала наблюдается образование ГПУ-кластеров (hcp-like) на основе атомов циркония и алюминия, при дальнейшем понижении тем-

$$w_l(i) = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \times q_{lm_1}(i)q_{lm_2}(i)q_{lm_3}(i), \quad (13)$$

где $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ — вignerовские $3j$ -символы; в последнем уравнении суммирование проводится по всем индексам $m_i = -l, \dots, l$, которые удовлетворяют условию $m_1 + m_2 + m_3 = 0$.

Таблица. Вращательные инварианты q_l и w_l ($l = 4, 6$) ряда кристаллических структур, вычисленные для фиксированного числа N_{nn} ближайших соседей

Тип решетки	q_4	q_6	w_4	w_6
ГПУ ($N_{nn} = 12$)	0.097	0.485	0.134	-0.012
ГЦК ($N_{nn} = 12$)	0.19	0.575	-0.159	-0.013
Икосаэдрическая ($N_{nn} = 12$)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.663	-0.159	-0.169
ОЦК ($N_{nn} = 8$)	0.5	0.628	-0.159	0.013
ОЦК ($N_{nn} = 14$)	0.036	0.51	0.159	0.013

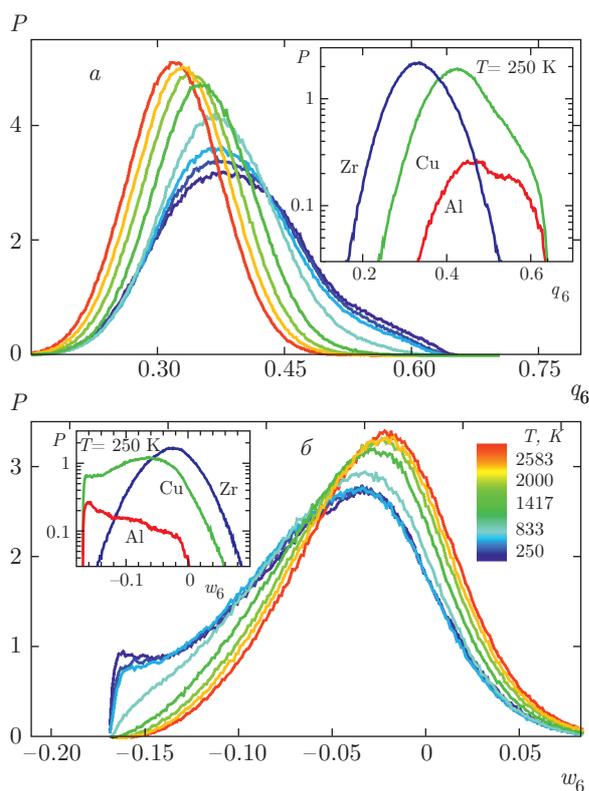


Рис. 6. (В цвете онлайн) Ближний ориентационный порядок в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$. Для ряда температур представлены распределения всех атомов $P(q_6)$ (а) и $P(w_6)$ (б) по значению их вращательных инвариантов q_6 и w_6 . На вставке показаны парциальные распределения $P(q_6)$ для каждого атома: Al (красная линия), Zr (синяя), Cu (зеленая) для стекольной фазы при $T = 250$ К. Видно, что икосаэдрические кластеры формируются только на основе циркония и алюминия, а медь остается в неупорядоченной фазе

пературы образуется искаженная икосаэдрическая фаза (ico-like) с атомами циркония и алюминия в основании икосаэдрических кластеров. Примечатель-

но, что атомы меди разупорядочены при всех рассматриваемых температурах. Отметим, что подобное структурное поведение при охлаждении расплава наблюдается и при отсутствии алюминия — для двойной системы Cu-Zr.

Следует обратить внимание на то, что в случаях переохлажденного расплава и аморфного сплава присутствуют атомарные группы с икосаэдрической симметрией, в то время как в случае равновесного расплава таких локальных упорядоченных групп не обнаружено. При этом возникающие упорядоченные атомарные группы, как правило, представляют собой незавершенные икосаэдры и малые фрагменты икосаэдров, равномерно распределенные по всей системе. На рис. 8 представлены атомы, формирующие аморфный сплав $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температуре $T = 250$ К и входящие в структурные образования с выраженной икосаэдрической симметрией. Показанная на рисунке в качестве примера структура образована 1894 атомами, где доля атомов Zr, Cu и Al составила соответственно 49, 43, 8 ат. %.

3.3. Микроскопическая динамика системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$

Информация о коллективной атомарной динамике содержится в спектральных плотностях [65–67]

$$\tilde{C}_\alpha(k, \omega) = \frac{k_B T}{\pi m} \int_0^\infty C_\alpha(k, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (14)$$

$$\alpha \in \{L, T\},$$

нормированных временных корреляционных функций продольного

$$C_L(k, t) = \frac{\langle (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{j}^*(k, 0)) (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{j}(k, t)) \rangle}{(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{j}(k, 0))^2} \quad (15)$$

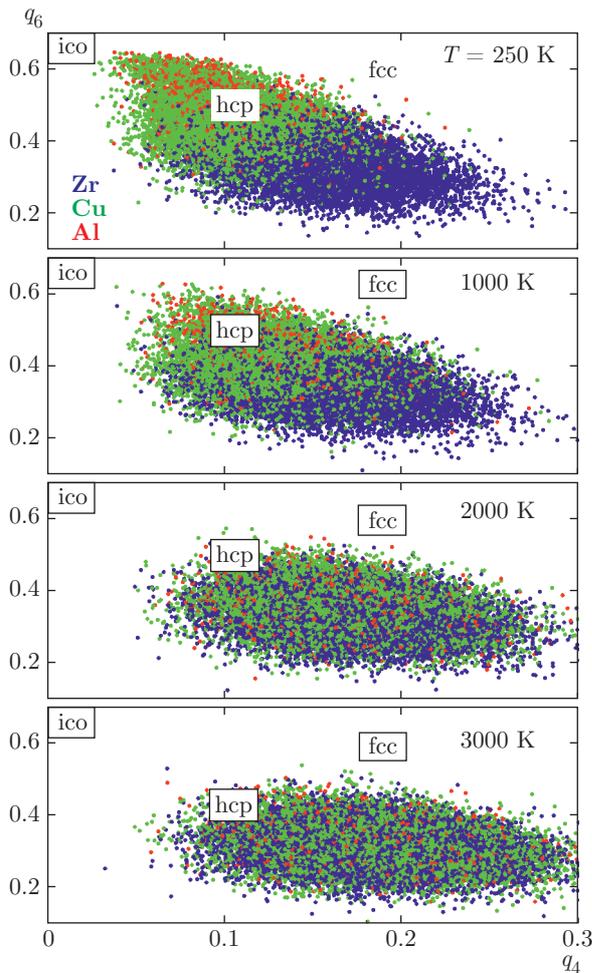


Рис. 7. (В цвете онлайн) Ближний ориентационный порядок в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при разных температурах. Представлено распределение атомов циркония (синие символы), меди (зеленые) и алюминия (красные) на плоскости вращательных инвариантов q_4 – q_6 , вычисленных для фиксированного числа ближайших соседей $N_{nn} = 12$ для каждой частицы. Положения прямоугольников ico, hcp и fcc соответствуют идеальным кристаллам с икосаэдрической, ГПУ- и ГЦК-симметриями

и поперечного

$$C_T(k, t) = \frac{\langle [\mathbf{e}_k \times \mathbf{j}^*(k, 0)] \cdot [\mathbf{e}_k \times \mathbf{j}(k, t)] \rangle}{\langle |\mathbf{e}_k \times \mathbf{j}(k, 0)|^2 \rangle} \quad (16)$$

потоков [68, 69]. Здесь угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю частиц, $\mathbf{j}(k, t)$ — микроскопический поток, определяемый выражением

$$\mathbf{j}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N \mathbf{v}_l(t) \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l(t))], \quad (17)$$

где $\mathbf{v}_l(t)$ — скорость l -й частицы в момент времени t , $\mathbf{e}_k = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ — единичный вектор вдоль вектора \mathbf{k} .

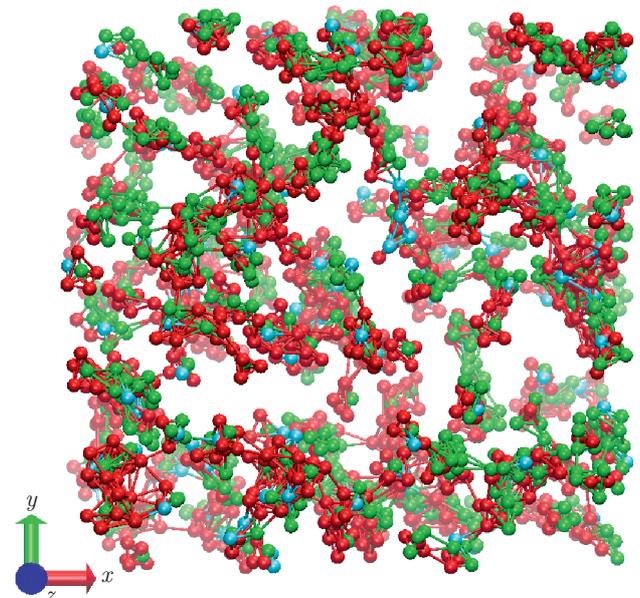


Рис. 8. (В цвете онлайн) Результат кластерного анализа применительно к данным моделирования атомарной динамики аморфного сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температуре $T = 250$ К. Представлены атомы, входящие в квазиикосаэдрическую структуру. Красные шары обозначают атомы Zr (49 ат. %), зеленые — атомы Cu (43 ат. %), синие — атомы Al (8 ат. %)

На рис. 9 представлены полученные частотные спектры продольного и поперечного потоков для равновесного расплава при температуре $T = 3000$ К, переохлажденного расплава ($T = 1000$ К) и аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ ($T = 250$ К) при значении волнового числа $k = k_m/2 \approx 1.30 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующем границе первой псевдозоны Бриллюэна (k_m — положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$), в сравнении с результатами подгоночной процедуры с линейной комбинацией гауссовых функций,

$$\tilde{C}_\alpha(k, \omega) = \frac{k_B T}{m} \sum_i \mathcal{A}_i(k) \times \exp(-\mathcal{B}_i(k)[\omega - \omega_i(k)]^2), \quad \alpha \in \{L, T\}. \quad (18)$$

Здесь величины $\mathcal{A}_i(k)$ — весовые коэффициенты, $\mathcal{B}_i(k)$ — квадратичные временные масштабы, частоты $\omega_i(k)$ определяют положения пиков в спектре $\tilde{C}_\alpha(k, \omega)$. Как видно из рис. 9, с понижением температуры формы спектров усложняются, появляются особенности на высоких частотах $\omega \geq 50 \text{ ps}^{-1}$. Так, для учета всех наблюдаемых особенностей спектров $\tilde{C}_L(k, \omega)$ продольного потока как для равновесного

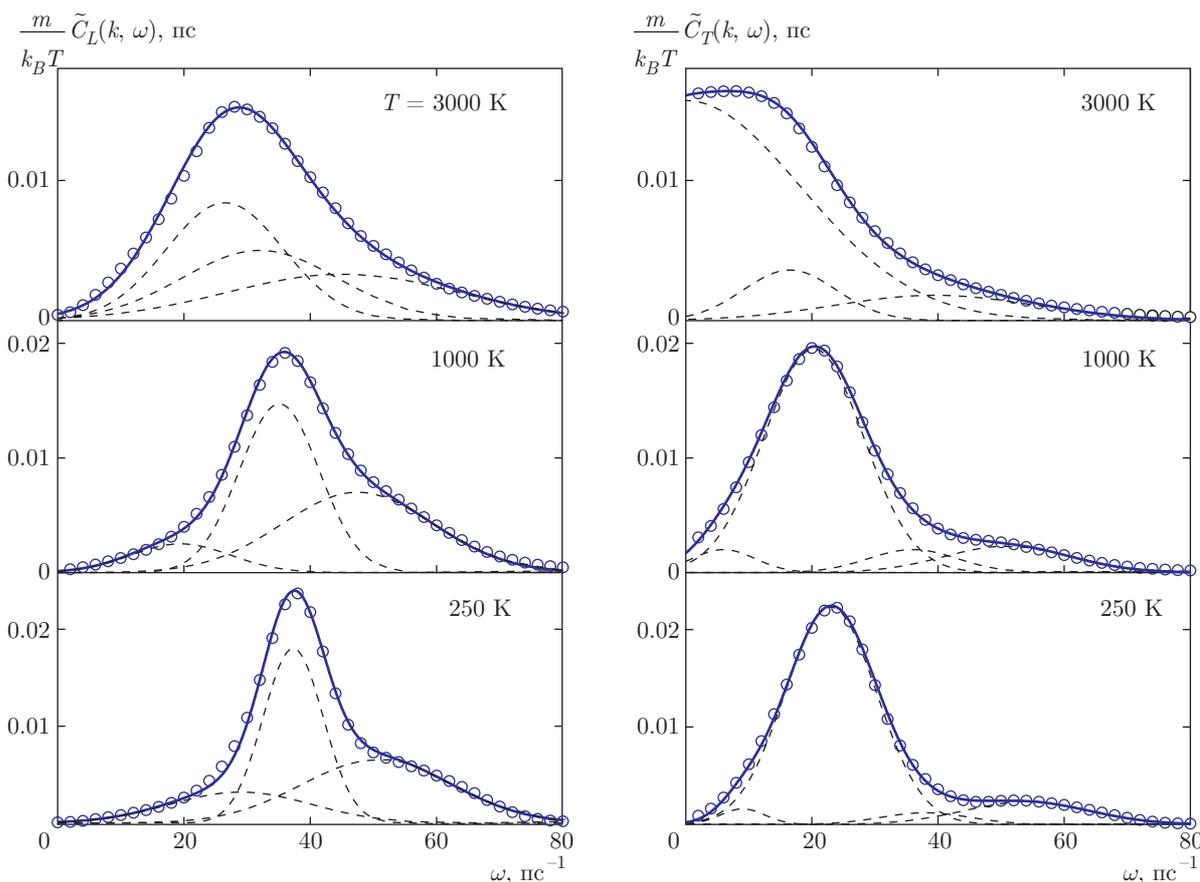


Рис. 9. Спектральные плотности временных корреляционных функций продольного $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и поперечного $\tilde{C}_T(k, \omega)$ потоков для равновесного расплава ($T = 3000$ К), переохлажденного расплава ($T = 1000$ К) и аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ ($T = 250$ К) при $k \approx 1.30 \text{ \AA}^{-1}$: точки — результаты моделирования атомарной динамики; сплошные линии — результаты подгонки с линейной комбинацией гауссовых функций; штриховые — индивидуальные вклады (см. (18))

и переохлажденного расплава, так и для аморфного сплава достаточным является линейная комбинация трех гауссовых вкладов, в то время как для описания спектров $\tilde{C}_T(k, \omega)$ поперечного потока в случае переохлажденного расплава и аморфного сплава необходимо, как минимум, четыре гауссовых функции. Соответствующие пики в спектральных плотностях временных корреляционных функций продольного и поперечного потоков указывают на наличие распространяющихся коллективных возбуждений продольной и поперечной поляризации в системе $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$. Из положений максимумов в спектральных плотностях временных корреляционных функций продольного $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и поперечного $\tilde{C}_T(k, \omega)$ потоков были построены дисперсионные кривые продольной $\omega_c^{(L)}(k)$ и поперечной $\omega_c^{(T)}(k)$ поляризации для рассматриваемой температурной области.

На рис. 10 представлены полученные законы дисперсии $\omega_c^{(L)}(k)$ и $\omega_c^{(T)}(k)$ для системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температурах $T = 3000$ К и $T = 250$ К. Установлено, что дисперсионная кривая, связанная с колебательными процессами поперечной поляризации для расплава при температуре $T = 3000$ К, характеризуется «окном» ширины k_0^T , где рост $\omega_c^{(T)}(k)$ не начинается с нулевого значения волнового числа k , а наблюдается смещение вдоль оси k на величину k_0^T . Наличие окна в дисперсионной зависимости $\omega_c^{(T)}(k)$ связывается с отсутствием макроупругих свойств расплава [65]. Температурная зависимость ширины окна, $k_0^T(T)$, в дисперсионной кривой поперечной поляризации $\omega_c^{(T)}(k)$ представлена во вставке к рис. 10б. Видно, что с уменьшением температуры системы ширина окна, k_0^T , в дисперсионной кривой $\omega_c^{(T)}(k)$ убывает, а при температуре ниже критической температуры

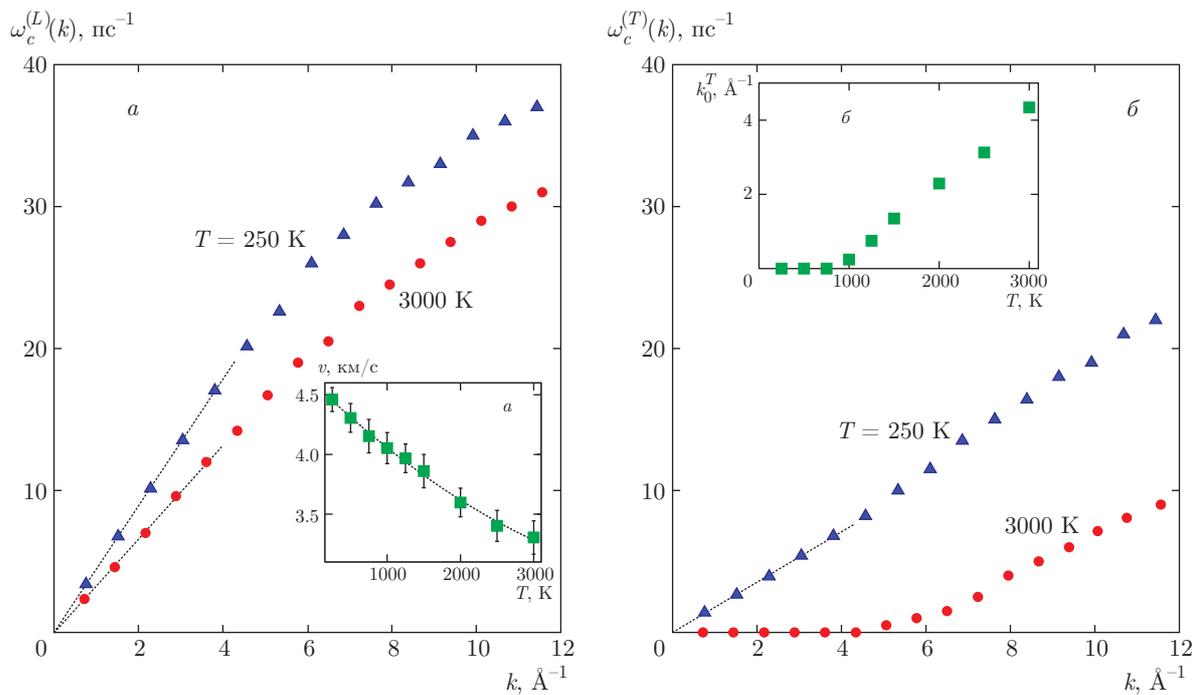


Рис. 10. Дисперсионные кривые коллективных возбуждений системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ при температурах 250 и 3000 К для продольных $\omega_c^{(L)}$ (а) и поперечных $\omega_c^{(T)}$ (б) поляризации, а также температурные зависимости скорости распространения звука в расплаве (вставка а) и ширины щели k_0^T в дисперсионной кривой $\omega_c^{(T)}(k)$ поперечной поляризации (вставка б)

стеклования $T_c \approx 750$ К окно в дисперсионной кривой поперечной поляризации полностью исчезает, что обусловлено упругими свойствами аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$. На вставке к рис. 10а представлены значения скорости звука v при различных температурах, полученные из анализа дисперсионных кривых в области предельно низких значений волновых чисел. Видно, что температурная зависимость скорости распространения звука, $v(T)$, в среде монотонно возрастает при переходе равновесного расплава в переохлажденную жидкость.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено крупномасштабное моделирование атомарной динамики системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ для широкой области температур $T = 250\text{--}3000$ К при давлении $p = 1.0$ бар. На основе анализа рассчитанных структурных характеристик и параметров порядка определена критическая температура стеклования, которая составила $T_c \approx 750$ К. Установлено, что в переохлажденном расплаве $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ наблюдаются локальные упорядоченные области.

Выполненный кластерный анализ подтверждает гипотезу о наличии в аморфных металлических сплавах $Zr\text{--}Cu\text{--}Al$ квази-икосаэдрических кластеров. Рассчитанные спектральные плотности временных корреляционных функций продольного $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и поперечного $\tilde{C}_T(k, \omega)$ потоков обнаруживают распространяющиеся коллективные возбуждения продольной и поперечной поляризации для широкой области значений волновых чисел как в случае равновесной жидкости, так и в случае переохлажденного расплава и аморфного металлического сплава. Показано, что спектры продольного потока воспроизводятся линейной комбинацией из трех гауссовых функций, в то время как точное воспроизведение спектров поперечного потока возможно лишь при учете не менее четырех соответствующих вкладов.

Авторы выражают признательность Б. Н. Галимзянову за содействие в выполнении расчетов, связанных с кластерным анализом, и в подготовке рис. 8. Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты были выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере Межведомствен-

ного суперкомпьютерного центра Российской академии наук. Работа частично поддержана Российским научным фондом (моделирование – грант № 14-12-01185, структурный анализ – грант № 14-50-00124).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Inoue, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
2. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York (1980).
3. N. H. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
4. W. H. Wang, *Adv. Mater.* **21**, 4524 (2009).
5. C. Suryanarayana and A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press (2010).
6. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, И. И. Хадеев, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **1**, 90 (2014).
7. N. Nishiyama and A. Inoue, *Acta Mater.* **47**, 1487 (1999).
8. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, *Изв. АН, сер. физ.* **74**, 677 (2010).
9. W. F. Wu and Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 011906 (2009).
10. A. Inoue and W. Zhang, *Mater. Trans.* **43**, 2921 (2002).
11. Q. Wang, C. Dong, J. B. Qiang, and Y. M. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **449**, 18 (2007).
12. G. Kumar, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, *Scr. Mater.* **57**, 173 (2007).
13. D. H. Xu, G. Duan, and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 245504 (2004).
14. D. B. Miracle, *Nature Mater.* **3**, 697 (2004).
15. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir et al., *Nature (London)* **439**, 419 (2006).
16. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita et al., *Science* **341**, 376 (2013).
17. F. Frank, *Proc. Roy. Soc. London, Math. Phys. Sci.* **215**, 43 (1952).
18. Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 245501 (2009).
19. L. Yang, G. Q. Guo, L. Y. Chen et al., *Scr. Mater.* **63**, 879 (2010).
20. Ch. E. Lekka, *J. Alloys Comp.* **504**, S190 (2010).
21. Y. Zhang, N. Mattern, and J. Eckert, *J. Appl. Phys.* **110**, 093506 (2011).
22. J. Antonowicz, A. Pietnoczka, W. Zalewski et al., *J. Alloys Comp.* **509**, S34 (2011).
23. C. C. Wang and C. H. Wong, *J. Alloys Comp.* **510**, 107 (2012).
24. C. Tang and C. H. Wong, *J. Non-Cryst. Sol.* **422**, 39 (2015).
25. S. K. Deb Nath, *J. Non-Cryst. Sol.* **409**, 95 (2015).
26. C. Y. Yu, X. J. Liu, G. P. Zheng et al., *J. Alloys Comp.* **627**, 48 (2015).
27. C. C. Yuan, X. Shen, J. Cui et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 021902 (2012).
28. Д. К. Белашенко, *УФН* **183**, 1281 (2013).
29. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
30. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, И. Д. Тахавиев, *ФТТ* **57**, 393 (2015).
31. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Acad. Press, New York (2006).
32. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, *J. Non-Cryst. Sol.* **357**, 1677 (2011).
33. А. В. Мокшин, А. В. Чванова, Р. М. Хуснутдинов, *ТМФ* **171**, 135 (2012).
34. Y. Zhang, N. Mattern, and J. Eckert, *J. Alloys Comp.* **514**, 141 (2012).
35. Г. Н. Саркисов, *УФН* **172**, 647 (2002).
36. N. M. Chtchelkatchev, B. A. Klumov, R. E. Ryltsev et al., arXiv:1512.00989.
37. H. Vidberg and J. Serene, *J. Low Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
38. N. M. Chtchelkatchev and R. E. Ryltsev, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 732 (2015).
39. H. J. Raveche, R. D. Mountain, and W. B. Streett, *J. Chem. Phys.* **61**, 1970 (1974).
40. H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).
41. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, *ЖЭТФ* **135**, 477 (2009).

42. H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **80**, 5750 (1998).
43. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, Р. М. Хуснутдинов, П. Ханги, ЖЭТФ **130**, 974 (2006).
44. S. A. Khrapak, B. A. Klumov, P. Huber et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 205001 (2011).
45. S. A. Khrapak, B. A. Klumov, P. Huber et al., Phys. Rev. E, **85**, 066407 (2012).
46. Б. А. Клумов, Письма в ЖЭТФ **98**, 296 (2013).
47. Yu. Fomin, V. N. Ryzhov, B. A. Klumov, and E. N. Tsiok, J. Chem. Phys. **141**, 034508 (2014).
48. R. E. Ryltsev and N. M. Chtchelkatchev, Phys. Rev. E **88**, 052101 (2013).
49. Р. М. Хуснутдинов, Коллоидн. ж. **75**, 792 (2013).
50. U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994).
51. J. Zemp, M. Celino, B. Schönfeld, and J. F. Löffler, Phys. Rev. B **90**, 144108 (2014).
52. P. J. Steinhardt, D. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. Lett. **47**, 1297 (1981); P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
53. A. C. Mitus and A. Z. Patashinskii, Phys. Lett. A **87**, 179 (1982); A. C. Mitus and A. Z. Patashinskii, Phys. Lett. A **88**, 31 (1983).
54. P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **104**, 9932 (1996).
55. S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, Phys. Rev. Lett. **84**, 2064 (2000).
56. U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield et al., Science **292**, 5515 (2001).
57. V. Luchnikov, A. Gervois, P. Richard et al., J. Mol. Liq. **96**, 185 (2002).
58. J. R. Errington, P. G. Debenedetti, and T. Torquato, J. Chem. Phys. **118**, 2256 (2003).
59. A. V. Mokshin and J.-L. Barrat, Phys. Rev. E **77**, 021505 (2008).
60. A. V. Mokshin and J.-L. Barrat, J. Chem. Phys. **130**, 034502 (2009).
61. A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov, and J.-L. Barrat, Phys. Rev. E **87**, 062307 (2013).
62. Б. А. Клумов, УФН **180**, 1095 (2010).
63. T. Kawasaki and H. Tanaka, J. Phys. Cond. Mat. **22**, 232102 (2010).
64. B. A. Klumov, S. A. Khrapak, and G. E. Morfill, Phys. Rev. B **83**, 184105 (2011).
65. А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов, А. Г. Новиков и др., ЖЭТФ **148**, 947 (2015).
66. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, Physica A **391**, 2842 (2012).
67. W. Montfrooij and I. de Schepper, *Excitations in Simple Liquids, Liquid Metals and Superfluids*, Oxford Univ. Press, New York (2010).
68. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Письма в ЖЭТФ **100**, 42 (2014).
69. D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, W. A. Benjamin Inc., New York–Amsterdam (1963).