

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

*На правах рукописи*

**Бельтюков Ярослав Михайлович**

**ТЕОРИЯ СЛУЧАЙНЫХ МАТРИЦ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ  
СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Козуб Вениамин Иванович

Санкт-Петербург

2016

# Оглавление

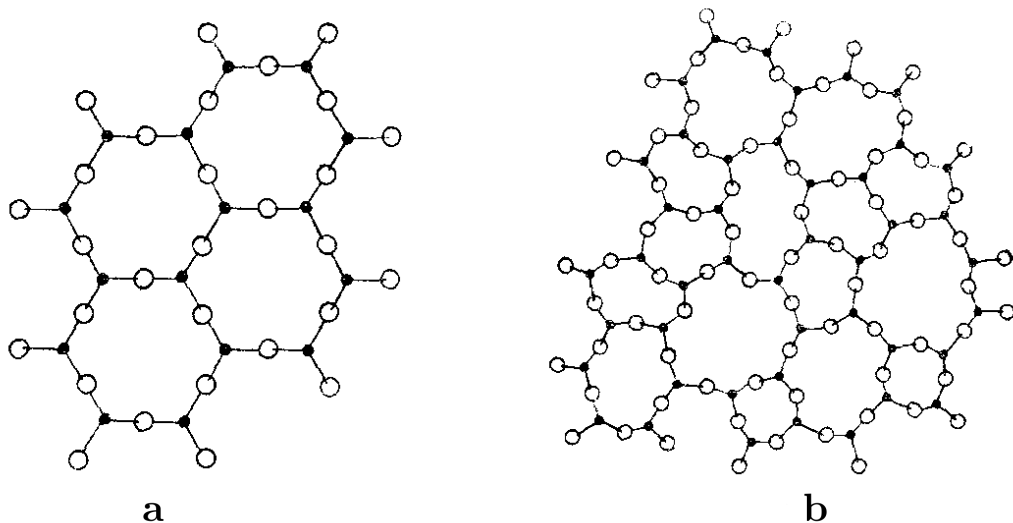
<b>Введение</b>	<b>4</b>
Актуальность темы исследования . . . . .	7
Цели и задачи работы . . . . .	9
Научная новизна и практическая значимость . . . . .	10
Методология и методы исследования . . . . .	11
Положения, выносимые на защиту . . . . .	11
Апробация результатов . . . . .	12
Структура и объем диссертации . . . . .	12
<b>Глава 1. Модель случайных матриц</b>	<b>16</b>
1.1 Колебания атомов. Динамическая матрица . . . . .	17
1.2 Закон Марченко-Пастура . . . . .	19
1.3 Разреженные матрицы . . . . .	23
1.4 Кубическая решетка со случайными связями . . . . .	26
1.5 Степень делокализации . . . . .	30
1.6 Статистика уровней . . . . .	34
1.7 Модуль Юнга и отсутствие акустических фононов . . . . .	36
1.8 Распределение элементов динамической матрицы . . . . .	40
1.9 Макроскопическая жесткость . . . . .	44
1.10 Некристаллическое происхождение акустических фононов . . . . .	50
1.10.1 Решетки с вырезанными связями . . . . .	50
1.10.2 Суперпозиция двух случайных матриц . . . . .	52
1.11 Заключение к главе 1 . . . . .	52
<b>Глава 2. Диффузия колебаний</b>	<b>54</b>

2.1	Динамический структурный фактор . . . . .	54
2.2	Акустические фононы . . . . .	55
2.3	Диффузоры . . . . .	62
2.3.1	Диффузия импульса . . . . .	62
2.3.2	Диффузия энергии . . . . .	69
2.4	Теплопроводность . . . . .	76
2.5	Масштабные соотношения . . . . .	77
2.6	Заключение к главе 2 . . . . .	78
<b>Глава 3. Применение теории случайных матриц к описанию колебаний в дисперсных средах</b>		<b>80</b>
3.1	Модель дисперсной среды . . . . .	80
3.2	Масштабные соотношения . . . . .	82
3.3	Динамическая матрица . . . . .	85
3.4	Заключение к главе 3 . . . . .	93
<b>Глава 4. Колебательные свойства аморфного кремния</b>		<b>95</b>
4.1	Численная модель . . . . .	95
4.2	Плотность состояний . . . . .	97
4.3	Степень делокализации и пространственные корреляции . . . . .	102
4.4	Динамический структурный фактор . . . . .	108
4.5	Коэффициент диффузии . . . . .	113
4.6	Заключение к главе 4 . . . . .	119
<b>Заключение</b>		<b>121</b>
<b>Литература</b>		<b>125</b>

# Введение

Установление общих свойств колебаний в аморфных твердых телах (стеклах) является одной из ключевых проблем в области физики неупорядоченных систем. Ближний порядок аморфных твердых тел напоминает ближний порядок в соответствующих кристаллах, но дальний порядок отсутствует (рис. 1). Беспорядок в расположении атомов существенно влияет на такие макроскопические свойства, как, например, теплопроводность [1; 2]. На рис. 2 показана теплопроводность аморфного и кристаллического  $\text{SiO}_2$ .

Теплопроводность диэлектриков полностью определяется транспортными свойствами колебаний. Теплопроводность фононного газа впервые была

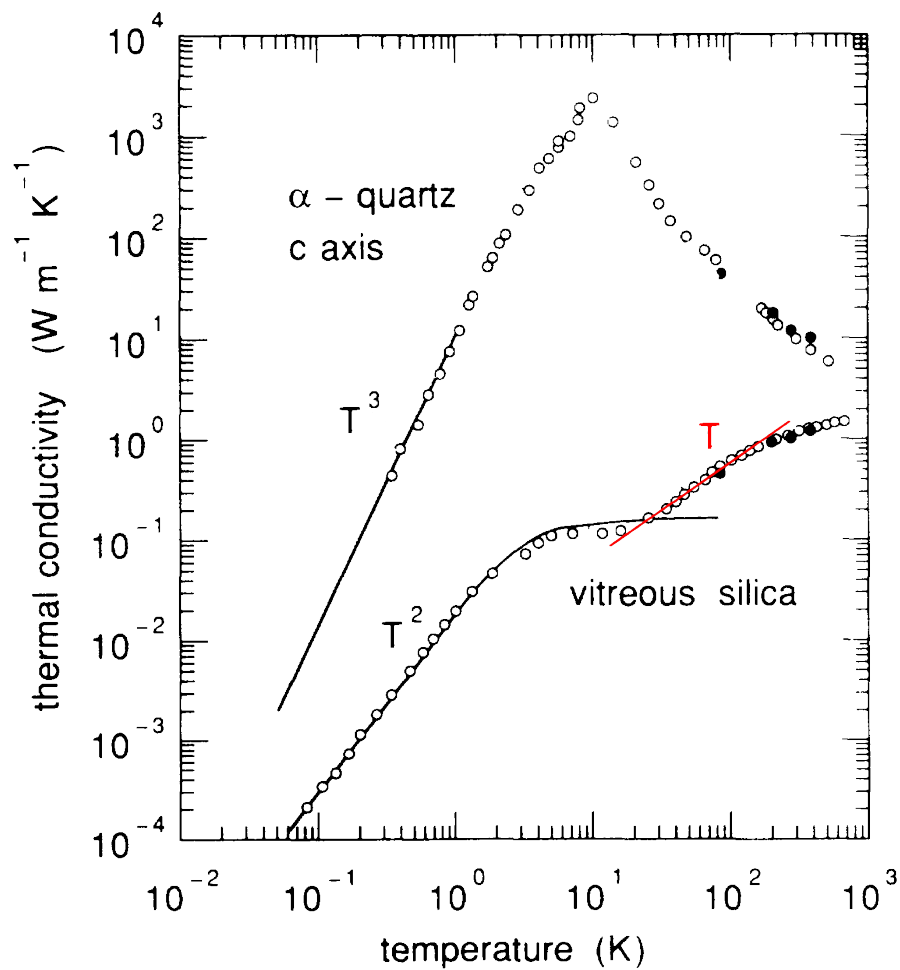


**Рис. 1.** Двумерная иллюстрация атомного порядка в кристаллическом (a) и аморфном (b)  $\text{SiO}_2$ . Линии показывают направление химических связей, точки и круги представляют собой атомы Si и O соответственно [3].

вычислена Дебаем [4; 5]

$$\kappa = \frac{1}{3}Cvl, \quad (1)$$

где  $C$  — удельная теплоемкость,  $v$  — скорость звука и  $l$  — средняя длина свободного пробега фононов. Теплопроводность практически совершенных кристаллов при высоких температурах  $\kappa \propto 1/T$  (рис. 2), что связано с процессами переброса (в результате небольшой ангармоничности). При малых температурах (гораздо меньших, чем температура Дебая) вероятность процессов переброса экспоненциально мала. В этом случае длина свободного пробега  $l$  ограничена

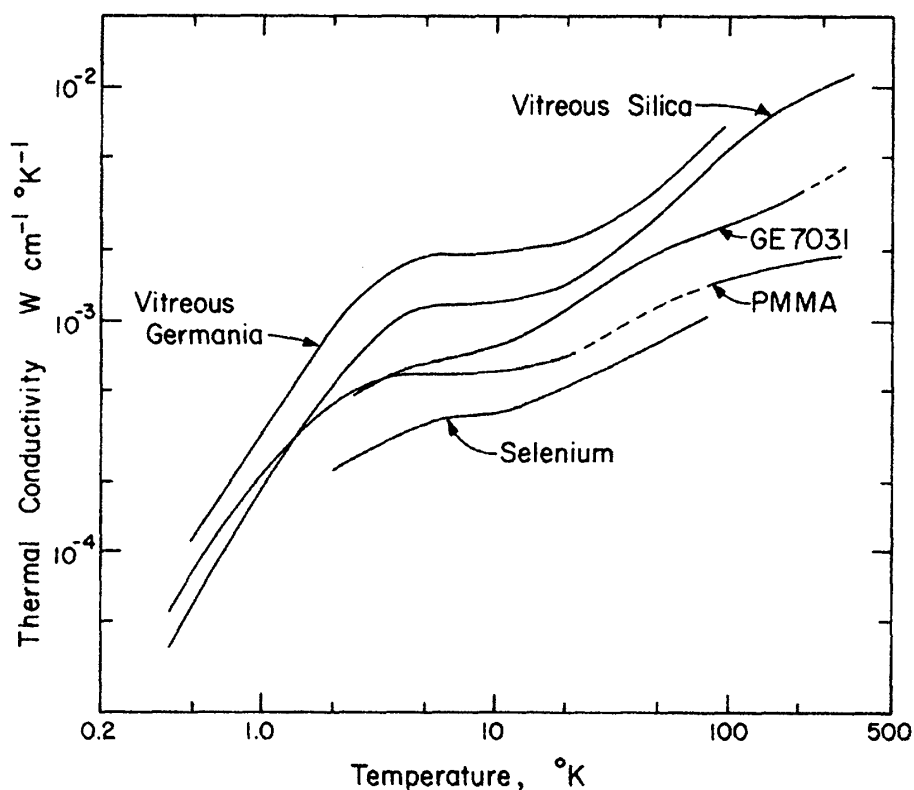


**Рис. 2.** Теплопроводность кристаллического и аморфного  $\text{SiO}_2$ . Заполненные символы являются первыми результаты Эйкена [1]. Открытые символы — более поздние результаты Пола [6–10]. Нижняя линия — существующая теория теплопроводности аморфных твердых тел [11]. Прямая линия  $\kappa \propto T$  показывает линейную зависимость теплопроводности от температуры (она будет получена в разделе 2.4).

размером образца  $L$ . Согласно закону Дебая, низкотемпературная теплоемкость  $C \propto T^3$ . Таким образом, при низких температурах теплопроводность кристаллов  $\kappa \propto T^3$  (рис. 2).

Длины химических связей и валентных углов в аморфных твердых телах флуктуируют и отличаются на  $\sim 10\%$  от кристаллических значений. Однако, температурная зависимость теплопроводности совершенно иная, и разница может быть больше, чем на четыре порядка (рис. 2). Другие аморфные диэлектрики имеют качественно одинаковую температурную зависимость теплопроводности (рис. 3).

При низких температурах, ниже 4 К, низкочастотные длинноволновые акустические фононы являются хорошо определенными возбуждениями, которые переносят тепло в стеклах. При таких температурах теплопроводность  $\kappa(T) \propto T^2$  определяется резонансным рассеянием фононов на двухуровневых системах [12; 13]. Между 4 К и 20 К теплопроводность  $\kappa(T)$  насыщается и показывает хорошо



**Рис. 3.** Сравнение теплопроводности различных аморфных диэлектриков:  $GeO_2$ , Se,  $SiO_2$ , твердый лак GE 7031, полимер ПММА [6].

известное плато [6]. Как было показано в работе [11], плато можно объяснить с помощью резонансного рассеяния фононов на квазилокальных колебаниях. Квазилокальные колебания вместе с двухуровневыми системами и фононами ответственны за многие универсальные свойства стекол [14]. Выше примерно 20 К теплопроводность снова возрастает (приблизительно линейно,  $\kappa \propto T$ ) и, наконец, насыщается на более высоком значении, при температуре порядка нескольких сотен градусов Кельвина [9].

Микроскопический механизм переноса тепла в стеклах в диапазоне температур выше плато (от 20 К вплоть до температуры стеклования  $T_g \sim 1400$  К [15]) до сих пор плохо изучен. Как правило, считается, что происхождение этого второго подъема теплопроводности (над плато) не связано с акустическими фононами. Тем не менее, существующие модели (модель Эйнштейна и модель минимальной теплопроводности) не следуют из микроскопического описания колебаний атомов, и они не имеют зависимости  $\kappa \propto T$  [10].

Было показано, что в рассматриваемом диапазоне температур (и частот) длина свободного пробега акустических фононов  $l$  становится порядка их длины волны  $\lambda$  (или даже меньше, порядка межатомного расстояния) [3; 16; 17]. Соответственно, критерий Иоффе-Регеля для фононов [18] нарушается. Расчеты в рамках молекулярной динамики подтвердили существование кроссовера Иоффе-Регеля для некоторых реальных и модельных стекол [19; 20], а также неупорядоченных решеток [21; 22].

## **Актуальность темы исследования**

В режиме сильного рассеяния, описанного выше, стандартное понятие плоских волн (фононов) с определенным волновым вектором  $\mathbf{q}$  становится неприменимым. Вопрос о физическом механизме, отвечающем за перенос тепла в стеклах в диапазоне температур от 20 до 1000 К является открытым. Существенный рост теплопроводности (примерно на один порядок) при

этих температурах указывает на то, что большинство колебательных мод в соответствующем диапазоне частот не локализованы. Также это подтверждают численные расчеты [23—25].

Отличные от фононов делокализованные колебания в аморфных твердых телах, были введены в работах [26—30] и названы диффузонами (англ. *diffusons*). Такие колебания на расстояниях порядка длины свободного пробега распространяются через систему не баллистически, как фононы, а за счет диффузии. Это важный класс возбуждений, который занимает в стеклах доминирующую часть колебательного спектра [30]. В этих работах была выдвинута гипотеза о том, что граница между фононами и диффузонами определяется с помощью критерию Иоффе-Регеля. Диффузоны являются делокализованными возбуждениям, поэтому они могут быть ответственны за теплопроводности стекол выше плато.

Аналогичный вывод был сделан авторами [31; 32]. Они рассмотрели случай сильного рассеяния фононов в неупорядоченных решетках со значительной долей случайно вырезанных связей, но все еще далеких от порога перколяции. Было показано, что критерий Иоффе-Регеля неточен для определения локализации фононов, в отличие от электронных возбуждений. Выше порога Иоффе-Регеля распространение энергии колебаний вместо локализованного становится диффузионным с примерно постоянным коэффициентом диффузии  $D(\omega)$ . Коэффициент диффузии энергии колебаний определялся путем расчета расширения квазимонохроматического волнового пакета. Аналогичные расчеты, но для реальных стекол были сделаны в работах [33; 34] с использованием методов молекулярной динамики. Однако свойства диффузонов остаются до сих пор малоизученными.

Недавние эксперименты по неупругому рентгеновскому рассеянию в стеклах [35; 36] показывают, что колебания в том же диапазоне частот имеют ширину линии  $\Gamma \propto q^2$ . Это необычное поведение до сих пор не имеет теоретического объяснения. Та же зависимость была найдена методом молекулярной динамики для аморфного кремния [37].



Другим универсальным свойством аморфных материалов является так называемый бозонный пик. В соответствии с дебаевским предсказанием, низкочастотная плотность колебательных состояний (ПКС)  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Тем не менее, аморфные материалы показывают избыточную ПКС в области низких частот. Приведенная ПКС  $g(\omega)/\omega^2$ , как функция  $\omega$  показывает бозонный пик, который может быть обнаружен экспериментально с помощью таких методов, как неупругое рассеяние нейтронов. Как правило, положение бозонного пика  $\omega_b$  коррелирует с частотой кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  [38–42].

Еще одной неупорядоченной системой с богатыми механическими и колебательными свойствами являются дисперсные системы, где колеблются не отдельные атомы, а макроскопические частицы [43]. Такие системы обладают свойствами, похожими на свойства стекол. В том числе, в них были обнаружены диффузоны на частотах выше критерия Иоффе-Регля [44; 45]. При этом, в зависимости от плотности упаковки частиц, можно в широких пределах варьировать частоту Иоффе-Регля, упругие модули и другие характеристики. Однако, свойства таких тел получены в основном путем численных расчетов и не всегда имеют теоретическое объяснение.

Сказанное выше определяет *актуальность* темы диссертации

## Цели и задачи работы

*Целью* настоящей работы является систематическое изучение колебательных свойств аморфных твердых тел и определение наиболее важных свойств диффузонов.

Для этого решались следующие *задачи*:

1. Разработать устойчивый подход с помощью метода случайных матриц для описания колебаний в сильно неупорядоченных системах, которые обладают свойствами, подобными тем, что наблюдается в реальных стеклах.

2. Найти плотность колебательных состояний, динамический структурный фактор и коэффициент диффузии колебаний в модели случайных матриц.
3. Сравнить динамический структурный фактор колебаний с динамическим структурным фактором случайных блужданий.
4. Определить плотность колебательных состояний дисперсных систем с помощью теории случайных матриц.
5. Изучить колебательные свойства аморфного кремния.

## Научная новизна и практическая значимость

В диссертации представлен *новый* способ описания аморфной среды с помощью случайных матриц. С одной стороны, такой способ позволяет варьировать степень беспорядка в широких пределах, с другой стороны, он гарантирует устойчивость полученной среды. Это позволило подробно изучить колебательные свойства диффузонов, которые ответственны за теплопроводность стекол в широком диапазоне температур от 20 до 1000 К.

Разработанные методы теоретического и численного анализа позволили также изучить колебания в дисперсных средах и в аморфном кремнии.

Полученные результаты являются принципиально новыми и имеют большое практическое значение для физики неупорядоченных систем. Они позволяют объяснить значительный объем имеющихся экспериментальных данных и способствуют постановке новых экспериментов. Кроме этого, поскольку аморфные материалы широко используются в том числе для изготовления подложек, полученные результаты важны для теоретических оценок эффективности теплоотвода.

## Методология и методы исследования

В работе широко используются такие теоретические методы, как теория вероятностей, линейная алгебра и теория случайных матриц.

Кроме этого в работе активно используются различные численные методы, в том числе стандартные методы диагонализации матриц (входящие в библиотеку LAPACK), метод быстрого преобразования Фурье и методы интегрирования дифференциальных уравнений (метод Рунге-Кутты и метод Верле). Также используются современные методы анализа больших разреженных матриц с помощью разложения по полиномам Чебышева (Kernel Polynomial Method (KPM), см. обзор [46]) и метод разбиения пространства на ячейки Вороного.

## Положения, выносимые на защиту

1. С помощью аппарата случайных матриц строго обоснована концепция, предполагающая существование в аморфных телах трех типов колебательных возбуждений: фононов, диффузонов и локализованных колебаний. Определены критерии, разделяющие области существования этих типов колебаний.
2. Статистика уровней диффузонов полностью описывается статистикой Вигнера-Дайсона, полученной в рамках теории случайных матриц.
3. Структурный фактор диффузонов соответствует экспериментам по неупругому рентгеновскому рассеянию и может быть описан с помощью случайных блужданий смещений атомов.
4. Коэффициент диффузии энергии колебаний диффузонов слабо зависит от частоты, что в совокупности с примерно постоянной плотностью колебательных состояний дает линейную зависимость теплопроводности от температуры.

5. Теория случайных матриц может быть использована для определения плотности колебательных состояний дисперсных систем в модели Лиу и Нагеля.
6. Основные особенности плотности колебательных состояний и коэффициента диффузии энергии колебаний аморфного кремния можно объяснить за счет большой разницы между продольной и поперечной скоростью звука.

## Апробация результатов

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались автором на различных конференциях и научных школах: Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга (2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.), Неделя науки СПбГПУ (2009, 2010, 2011, 2012, 2013 гг.), Международная зимняя школа по физике полупроводников (2011 и 2012 гг.), Зимняя Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (2010, 2011, 2012, 2013 гг.), The 57th Meeting of the Israel Physical Society (Технион, Израиль, декабрь 2011 г.), 8th Advanced Research Workshop NanoPeter (Санкт-Петербург, июнь 2012 г.), а также на теоретических семинарах ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, Петербургского института ядерной физики, Института физических проблем и Университета Клода Бернарда (Лион, Франция).

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, изложенных на 137 страницах. Диссертация содержит 58 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 123 наименований.

В **главе 1** разработана модель случайных матриц, которая описывает устойчивое аморфное тело. Опираясь на общие свойства динамической матрицы, получена неупорядоченная среда, где атомы расположены в узлах

простой кубической решетки, но связи между атомами случайны. Такая модель позволяет варьировать силу беспорядка с помощью параметра  $\mu$ . Предельный случай  $\mu = 0$  соответствует крайне неупорядоченной мягкой среде без макроскопической жесткости. В таком случае плоские волны (фононы) не могут распространяться в системе, однако доминирующая часть колебаний является делокализованной, о чем свидетельствуют степень делокализации и статистика уровней. Другой предельный случай  $\mu = \infty$  соответствует совершенному кристаллу. Также в данной главе производится сравнение полученных результатов с классическими результатами теории случайных матриц.

В **главе 2** исследуются транспортные свойства колебаний в предложенной модели аморфного тела. С помощью численных методов рассчитаны такие важные характеристики, как динамический структурный фактор, частота Иоффе-Регеля и коэффициент диффузии энергии колебаний. Полученная в результате теплопроводность, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В **главе 3** рассмотрена простая общепринятая модель дисперсной среды. Показано, что свойства такой модели во многом совпадают со свойствами случайных решеток, рассмотренных в первых двух главах. Показано, что динамическая матрица в рассматриваемой модели дисперсной среды может быть представлена в виде  $M = AA^T$ , где  $A$  — это некоторая случайная матрица. Такое представление динамической матрицы позволяет оценить плотность колебательных состояний с помощью теории случайных матриц.

В **главе 4** рассмотрена численная модель аморфного кремния с помощью потенциала Стиллинжера-Вебера. Показано, что поперечные и продольные колебания в аморфном кремнии обладают существенно отличающимися свойствами. В том числе, они имеют различную плотность состояний, динамический структурный фактор, коэффициент диффузии энергии колебаний и частоту Иоффе-Регеля. Таким образом может быть объяснен пик в коэффициенте диффузии энергии колебаний.

**Заключение** содержит краткое обобщение основных результатов работы.

Формулы, рисунки и таблицы диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

# Список сокращений и обозначений

ПКС	Плотность колебательных состояний
КРМ	Kernel Polynomial Method
L, T	Продольные и поперечные моды (глава 4)
$M$	Динамическая матрица
$N$	Число атомов или частиц
$N_f$	Число степеней свободы
$K$	Число упругих контактов (глава 3)
$u_i, \mathbf{u}_i$	Смещение атома или частицы с индексом $i$ относительно положения равновесия
$\omega$	Частота
$\mathbf{q}$	Волновой вектор
$\Omega$	Стандартное отклонение элементов матрицы $A$ (главы 1 и 2)
$\omega_j$	Собственная частота
$\omega_{\text{IR}}$	Частота Иоффе-Регеля
$\omega_b$	Частота, соответствующая бозонному пику
$g(\omega)$	Плотность колебательных состояний
$a_0$	Постоянная решетки (главы 1 и 2)
$S(\mathbf{q}, \omega)$	Динамический структурный фактор
$C(\mathbf{r}, \omega)$	Корреляционная функция
$D(\omega)$	Коэффициент диффузии энергии колебаний
$\Gamma$	Обратное время жизни фононов
$v_g$	Групповая скорость
$l$	Длина свободного пробега
$\lambda$	Длина волны
$\Lambda$	Параметр взаимодействия трех тел (глава 4)

# Глава 1

## Модель случайных матриц

В данной главе рассматриваются неупорядоченные решетки с сильным беспорядком и динамической матрицей вида  $M = AA^T$ , имеющей только положительные собственные значения [A1]. Квадратная матрица  $A$  описывает случайное взаимодействие соседей в кубической решетке. Показано, что плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  в такой системе не равна нулю при  $\omega = 0$  и в такой системе не могут распространяться фононы, что связано с чрезвычайной мягкостью системы и отсутствием макроскопической жесткости. Степень делокализации  $P(\omega)$  и статистика уровней  $Z(s)$  указывают на то, что все колебания являются делокализованными, кроме небольшого числа высокочастотных локализованных мод. В разделе 1.9 и далее исследуется модифицированная динамическая матрица  $AA^T + \mu M_0$ , где  $M_0$  является положительно определенной регулярной матрицей, а  $\mu$  является параметром модели, который может изменяться в интервале  $0 \leq \mu < \infty$  [A2]. Параметр  $\mu$  задает конечную макроскопическую жесткость системы и влияет на число низкочастотных акустических фононов. Кроме того, как показано в разделе 1.10, в качестве  $M_0$  могут выступать разного рода случайные положительно определенные матрицы.



## 1.1 Колебания атомов. Динамическая матрица

Массы ядер в атомах существенно больше массы электронов, поэтому мы можем разделить движение электронов и движение ядер. При этом движение атомов (т. е. их ядер) может быть описано классическими уравнениями Ньютона

$$m_i \ddot{r}_{i\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial r_{i\alpha}}, \quad (1.1)$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -го атома, индекс  $\alpha$  обозначает декартову координату, а  $U$  — полная потенциальная энергия системы, которая зависит от координат атомов  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ . В твердом теле каждый атом колеблется вблизи некоторого положения равновесия  $\mathbf{R}_i$ . В этом случае мы можем линеаризовать уравнение движения (1.1)

$$\ddot{u}_{i\alpha} = -\sum_{j\beta} M_{i\alpha,j\beta} u_{j\beta}, \quad (1.2)$$

где смещения атомов обозначены как  $\mathbf{u}_i = \sqrt{m_i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)$ , и введена так называемая динамическая матрица

$$M_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}}. \quad (1.3)$$

Система линейных уравнений (1.2) соответствует задаче на собственные значения

$$\omega^2 u_{i\alpha} = \sum_{j\beta} M_{i\alpha,j\beta} u_{j\beta}, \quad (1.4)$$

где  $\omega^2 = \varepsilon$  — собственные числа динамической матрицы  $M$ .

Во многих случаях в стеклах (например, в аморфном  $\text{SiO}_2$  и аморфном кремнии) беспорядок в массах не играет роли, и мы имеем дело с беспорядком в силовых константах. Он связан с флуктуациями углов и длин химических связей из-за отсутствия кристаллического порядка. Так, сила ковалентных связей экспоненциально зависит от расстояния, поэтому она может испытывать сильные флуктуации. Кроме этого, в полярных веществах

возникают флуктуации из-за дальнедействующего кулоновского потенциала. Таким образом, беспорядок в силовых константах играет ключевую роль в динамике стекол.

В результате можно сказать, что в аморфных телах динамическая матрица является случайной, хотя и обладает некоторыми нетривиальными корреляциями между матричными элементами. Одним из наиболее важных условий является механическая устойчивость всей системы. В такой системе все собственные частоты  $\omega$  вещественны, поэтому матрица  $M$  является *положительно определенной* (кроме этого она вещественна и симметрична по определению (1.4)). Однако не каждая случайная симметричная матрица является положительно определенной.

Эту проблему можно решить с помощью следующего математического приема. Каждая симметричная и положительно определенная матрица  $M$  может быть представлена в виде [47]

$$M = AA^T, \quad (1.5)$$

где  $A$  — некоторая вещественная (не обязательно симметричная или квадратная) матрица. И наоборот, для любой вещественной матрицы  $A$  произведение  $AA^T$  является положительно определенной матрицей [47]. Можно предположить, что в аморфном теле динамическая матрица имеет вид  $M = AA^T$ , а корреляции между элементами матрицы  $A$  менее важны, чем корреляции между элементами матрицы  $M$ .

Векторный характер колебаний в реальных стеклах делает задачу более сложной, поэтому в этой и следующей главах мы будем пользоваться так называемой *скалярной моделью*, где для простоты опускаются индексы  $\alpha$  и  $\beta$ . В этом случае можно представить, что атомы колеблются только вдоль одного направления (скажем, вдоль оси  $x$ ), и поляризация колебательных мод не играет роли. Такие скалярные модели с успехом использовались в физике стекол [21; 48–50]. В скалярной модели динамическая матрица  $M$  — это

матрица с размером  $N \times N$ , а матрица  $A$  — прямоугольная матрица с размером  $N \times K$ .

Рассмотрим в начале простой случай, когда все элементы матрицы  $A$  (они имеют размерность  $\text{сек}^{-1}$ ) являются независимыми одинаково распределенными случайными числами, для которых

$$\langle A_{ij} \rangle = 0, \quad \langle A_{ij}^2 \rangle = \Omega^2. \quad (1.6)$$

Это так называемый ансамбль Вишарта [51]. В пределе

$$N, K \rightarrow \infty, \quad \frac{K}{N} = \text{const} \quad (1.7)$$

собственные значения  $\varepsilon_i$  матрицы  $M = AA^T$  распределены согласно закону Марченко-Пастура [52] (см. раздел 1.2). Ансамбль Вишарта с успехом применялся в теории финансовых рынков [53], компьютерных сетях [54] и беспроводных коммуникация [55]. Насколько нам известно, данный подход не применялся для анализа колебаний в неупорядоченных системах (за исключением работы [56]).

## 1.2 Закон Марченко-Пастура

Для полноты изложения покажем, что распределение собственных значений в ансамбле Вишарта подчиняется закону Марченко-Пастура. В общем случае ансамбль Вишарта имеет вид

$$M = AA^\dagger \quad (1.8)$$

где  $A$  — это случайная матрица  $N \times K$  с независимыми одинаково распределенными случайными числами с гауссовым распределением

$$\langle A_{ij} \rangle = 0, \quad \langle |A_{ij}|^2 \rangle = \Omega^2. \quad (1.9)$$

В общем виде матрица  $A$  может быть вещественной матрицей, комплексной матрицей или матрицей кватернионов. В литературе по теории случайных матриц такие ансамбли также называются лаггеровскими ортогональными, унитарными или симплектическими ансамблями соответственно [57].

Такие три ансамбля соответствуют системам с различной симметрией по отношению к обращению времени [58–60]. Комплексные матрицы соответствуют системам без симметрии по отношению к обращению времени. Вещественные матрицы и матрицы кватернионов соответствуют системам с симметрией по отношению к обращению времени, при этом матрицам кватернионов соответствуют системы с сильным спин-орбитальным взаимодействием. В следующих параграфах мы будем рассматривать только вещественные матрицы, потому что задача о колебаниях инвариантна по отношению к обращению времени.

Для определения плотности состояний рассмотрим возмущение  $\delta A$  с независимыми одинаково распределенными случайными числами с гауссовым распределением

$$\langle \delta A_{ij} \rangle = 0, \quad \langle |\delta A_{ij}|^2 \rangle = w^2, \quad w^2 \ll \Omega^2. \quad (1.10)$$

Преобразование

$$A' = \frac{A + \delta A}{\sqrt{1 + w^2/\Omega^2}} \quad (1.11)$$

не изменяет дисперсию матричных элементов. Поэтому матрица  $M' = A'A'^\dagger$  принадлежит тому же ансамблю, что и матрица  $M$ . Преобразование матрицы  $M$  может быть записано в виде

$$M' = \frac{M + \delta M}{1 + w^2/\Omega^2} \quad (1.12)$$

где

$$\delta M = (A + \delta A)(A + \delta A)^\dagger - M = \delta A A^\dagger + A \delta A^\dagger + \delta A \delta A^\dagger. \quad (1.13)$$

Матрица  $M = AA^\dagger$  является эрмитовой (и положительно определенной) матрицей. Поэтому существует такая ортогональная (унитарная или симплек-

тическая) матрица  $U$ , что

$$U^\dagger M U = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N), \quad (1.14)$$

является диагональной матрицей. Согласно теории возмущений, изменение собственного значения  $\varepsilon_i$  матрицы  $M$  (за счет добавки  $\delta M$ ) может быть записано в виде

$$\delta\varepsilon_i = -\frac{w^2}{\Omega^2}\varepsilon_i + \delta\tilde{M}_{ii} + \sum_{j \neq i} \frac{|\delta\tilde{M}_{ij}|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (1.15)$$

где

$$\delta\tilde{M} = U^\dagger \delta M U. \quad (1.16)$$

Усредним уравнение (1.15) по добавке  $\delta A$ , считая матрицу  $A$  фиксированной (собственные значения  $\varepsilon_i$  и матрицы  $U$  и  $M$  также фиксированы)

$$\langle \delta\varepsilon_i \rangle = -\frac{w^2}{\Omega^2}\varepsilon_i + \langle \delta\tilde{M}_{ii} \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle |\delta\tilde{M}_{ij}|^2 \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (1.17)$$

Матрица  $A$  может быть представлена в виде сингулярного разложения

$$A = U D V^\dagger, \quad (1.18)$$

где  $U$  и  $V$  — ортогональные (унитарные, симплектические) матрицы, а  $D$  — это диагональная матрица  $N \times K$  со значениями  $\omega_i = \sqrt{\varepsilon_i}$  на ее диагонали. Поэтому

$$\delta\tilde{M} = U^\dagger (\delta A A^\dagger + A \delta A^\dagger + \delta A \delta A^\dagger) U = \delta\tilde{A} D^\dagger + D \delta\tilde{A}^\dagger + \delta\tilde{A} \delta\tilde{A}^\dagger \quad (1.19)$$

где

$$\delta\tilde{A} = U^\dagger \delta A V. \quad (1.20)$$

Матрица  $\delta\tilde{A}$  имеет те же средние значения и дисперсию матричных элементов, что и матрица  $\delta A$

$$\langle \delta\tilde{A}_{ij} \rangle = 0, \quad \langle |\delta\tilde{A}_{ij}|^2 \rangle = w^2. \quad (1.21)$$

Из уравнений (1.19) и (1.21) можно найти свойства матрицы  $\delta\tilde{M}$

$$\langle \delta\tilde{M}_{ii} \rangle = w^2 K, \quad \langle \delta\tilde{M}_{ii}^2 \rangle = \frac{4w^2}{\beta_D} \varepsilon_i, \quad \langle |\delta\tilde{M}_{ij}|^2 \rangle_{i \neq j} = w^2 (\varepsilon_i + \varepsilon_j) \quad (1.22)$$

где  $\beta_D$  — это индекс Дайсона ( $\beta_D = 1, 2, 4$  для ортогонального, унитарного и симплектического ансамблей соответственно). Поэтому среднее изменение собственных значений матрицы  $M$  (1.17) имеет вид

$$\langle \delta\varepsilon_i \rangle = -\frac{w^2}{\Omega^2} \varepsilon_i + w^2 (K - N + 1) + 2w^2 \varepsilon_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (1.23)$$

Матрица  $M'$  принадлежит тому же ансамблю, что и матрица  $M$ , поэтому  $\langle \delta\varepsilon_i \rangle = 0$ . Размер матриц  $N, K \gg 1$ , поэтому мы можем перейти от суммирования к интегрированию непрерывного распределения собственных значений  $\rho(\varepsilon)$

$$0 = -\frac{w^2}{\Omega^2} \varepsilon + w^2 (K - N) + 2Nw^2 \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (1.24)$$

В результате мы получаем интегральное уравнение

$$\frac{\varepsilon}{N\Omega^2} = \frac{K}{N} - 1 + 2\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (1.25)$$

Оно имеет решение

$$\rho(\varepsilon) = (1 - K/N)^+ \delta(\varepsilon) + \frac{1}{2\pi N\Omega^2 \varepsilon} \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_-)^+ (\varepsilon_+ - \varepsilon)^+}, \quad (1.26)$$

где мы ввели обозначения  $(z)^+ = \max(z, 0)$  и

$$\varepsilon_{\pm} = \Omega^2 \left( \sqrt{K} \pm \sqrt{N} \right)^2. \quad (1.27)$$

Соответствующая плотность колебательных состояний ( $g(\omega) = 2\omega\rho(\omega^2)$ ) имеет вид

$$g(\omega) = (1 - K/N)^+ \delta(\omega) + \frac{1}{\pi N \Omega^2 \omega} \sqrt{(\omega^2 - \omega_-^2)^+ (\omega_+^2 - \omega^2)^+} \quad (1.28)$$

где

$$\omega_{\pm} = \Omega |\sqrt{K} \pm \sqrt{N}|. \quad (1.29)$$

Если  $K = N$ , то плотность колебательных состояний имеет вид *четверти окружности*

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi \omega_0^2} \sqrt{4\omega_0^2 - \omega^2}, \quad 0 < \omega < 2\omega_0, \quad (1.30)$$

которая похожа на известный закон полуокружности Вигнера [61]. Такая плотность колебательных состояний в широком диапазоне частот примерно постоянна. Реальные и модельные аморфные системы также имеют примерно постоянную плотность колебательных состояний в некотором диапазоне частот [23; 62–67]. Соответствующее распределение собственных значений  $\varepsilon = \omega^2$  имеет вид  $p(\varepsilon) \propto 1/\sqrt{\varepsilon}$ . Такое сингулярное поведение было обнаружено в работах [68] и [69]. Поэтому мы будем рассматривать случай  $K = N$ . Общий случай  $K \neq N$  будет рассмотрен в главе 3.

### 1.3 Разреженные матрицы

В модели случайной среды, описанной с помощью ансамбля Вишарта, каждый элемент  $M_{ij}$  динамической матрицы  $M$  в общем виде не равен нулю

$$M_{ij} = \sum_k A_{ik} A_{jk}. \quad (1.31)$$

Очевидно, это соответствует случаю *дальнодействия*, когда каждый атом связан с каждым другим атомом случайной силовой константой. Однако такая модель не правдоподобна с физической точки зрения. В аморфных материалах только близко расположенные атомы взаимодействуют между собой. Поэтому в реальном случае число ненулевых элементов  $m$  в каждой строке матрицы  $M$  мало по сравнению с  $N$  и не зависит от  $N$ . Это означает, что матрица  $M$  является разреженной. Именно такие разреженные матрицы возникают в численных расчетах атомных колебаний в аморфных твердых телах (а также жидкостях). Например, в случае ближнего порядка для простой кубической решетки с взаимодействием только между ближайшими соседями и векторным характером колебаний (в трехмерном пространстве), мы имеем  $m = 24 + 18 + 3 = 45$ . Для ОЦК решетки  $m = 36 + 18 + 3 = 57$ , а для ГЦК-решетки  $m = 36 + 18 + 3 = 57$ . В двух последних случаях, мы учли все взаимодействия в первой и второй координационных сферах.

Таким образом, в более реалистичном случае матрица  $A$  является разреженной, где каждая строка содержит только  $n$  отличных от нуля матричных элементов (при  $n \ll N$ ). Тогда каждая строка матрицы  $M = AA^T$  будет иметь приблизительно  $m = n^2$  ненулевых элементов. При  $n^2 \ll N$  это соответствует случаю разреженной матрицы  $M$ .

Если ненулевые элементы матрицы  $A$  выбираются случайным образом и  $n \gg 1$  то плотность колебательных состояний (ПКС) также описывается уравнениями (1.28) – (1.30) с

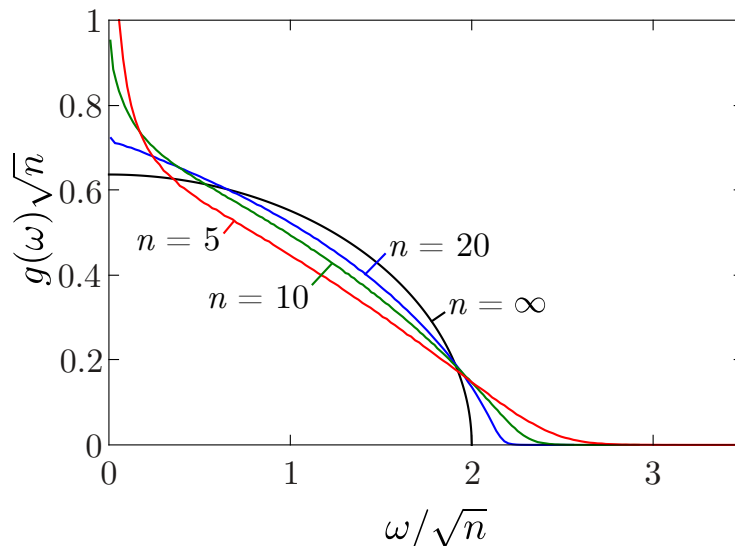
$$\omega_0 = \sqrt{n}\Omega. \quad (1.32)$$

Если  $n \gg 1$  мы можем использовать полученный результат ПКС в виде четверти окружности (1.30) путем замены дисперсии  $\Omega^2$  на  $n\Omega^2/N$

$$g(\omega) = \frac{N}{\pi n \Omega^2} \sqrt{4n\Omega^2 - \omega^2}, \quad 0 < \omega < 2\Omega\sqrt{n}. \quad (1.33)$$

В то же время мы можем взять  $n \ll N$ . Это означает, что при  $N \gg n \gg 1$  ПКС  $g(\omega)$  имеет вид четверти окружности даже в том случае, когда ненулевые





**Рис. 1.1.** ПКС разреженных динамических матриц  $1000 \times 1000$  для различных значений  $n$ . Линия  $n = \infty$  является теоретическим предсказанием (1.33). Частота указана в единицах  $\Omega$ .

элементы занимают лишь малую часть матрицы  $A$ . Такая форма ПКС в нашей модели является универсальным законом и не зависит от плотности распределения элементов матрицы  $A$ , размера системы  $N$  и числа ненулевых элементов  $n$  при достаточно больших значениях  $n$ .

Численный анализ подтверждает, что с увеличением  $n$  ПКС  $g(\omega)$  фактически приближается к распределению в виде четверть окружности (для  $n \gg 1$ ), и в этом случае возможно соотношение  $n \ll N$  (рис. 1.1). При значениях  $n \gtrsim 10$  ПКС лишь незначительно отличается от распределения в виде четверти окружности. В этом случае ПКС (нормированная на единицу) не зависит от размера системы  $N$ .

Рассмотренная в этом параграфе симметричная разреженная случайная матрица  $M = AA^T$  топологически эквивалентна дереву (замкнутому на себе на размере системы), так что число  $m = n^2$  определяет порядок ветвления или координационное число этого дерева (рис. 1.2). Однако структура связей в аморфных системах (стекол), соответствует скорее ближнему порядку в соответствующих кристаллах, чем структуре случайного дерева (рис. 1). В структуре дерева нет маленьких замкнутых петель, которые присутствуют в реальных аморфных системах.

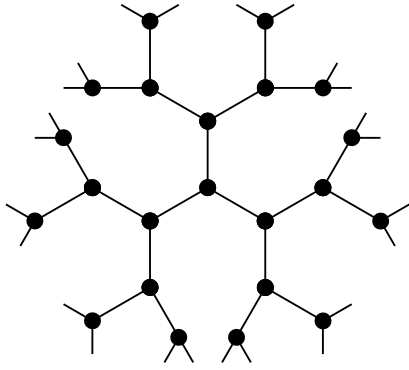


Рис. 1.2. Топология дерева.

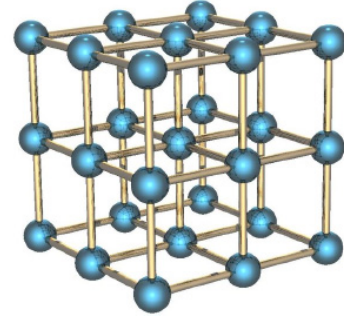
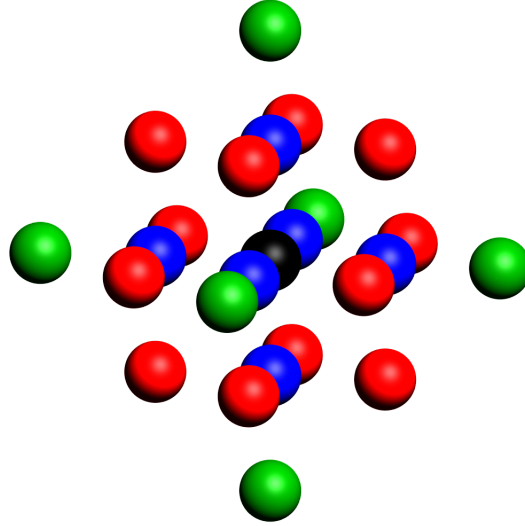


Рис. 1.3. Простая кубическая решетка.

В заключение этого раздела, следует отметить, что особенность ПКС  $g(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  проявляется при малых значениях  $n$  (см. рис. 1.1 при  $n = 5$ ). Аналогичная особенность также существует в плотности состояний разреженного случайного гамильтониана  $H$  [70–73]. Принимая во внимание, что эта особенность была впервые обнаружена в плотности колебательных состояний неупорядоченной одномерной цепочки Дайсоном [70], такая особенность иногда называется особенностью Дайсона. Считается, что эта особенность является признаком сильных флуктуаций в случайной среде и связана с квази-локализацией мод [73].

## 1.4 Кубическая решетка со случайными связями

Нашей целью в этом разделе является построение простой случайной матричной модели аморфной системы с определенными физическими свойствами: эта структура должна иметь заданную топологию связей, а полная потенциальная энергия  $U$  не должна зависеть от трансляции всей системы. Последнее свойство необходимо (но не достаточно, как мы увидим ниже) для распространения низкочастотных акустических фононов. Это соответствует *правилу сумм* в динамической матрице (здесь и далее мы предполагаем, что все массы  $m_i = m$



**Рис. 1.4.** Принципиальная схема, иллюстрирующая взаимодействие атомов в кубической решетке. Показаны атомы, взаимодействующие с центральным (черным) атомом со случайной жесткостью. Различные цвета отмечают случайные связи с различными распределениями жесткости. В общей сложности, центральный атом взаимодействует с 24 окружающими атомами (ближайшими и следующими за ближайшими).

равны) [22; 74]

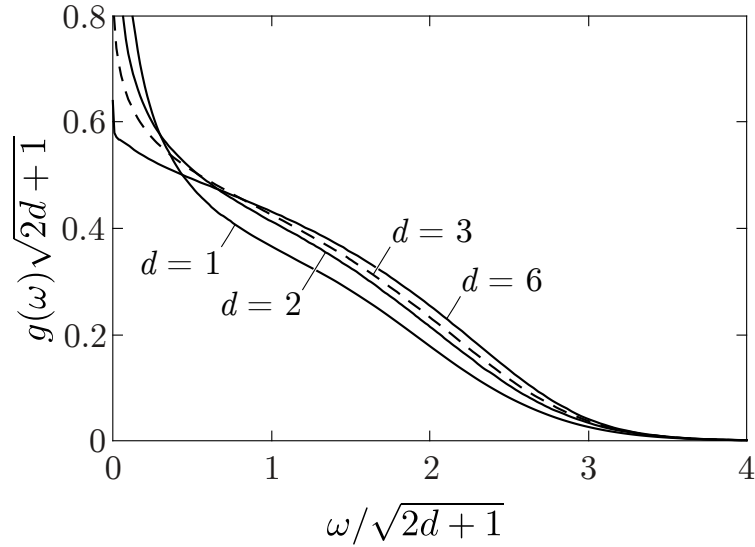
$$\sum_i M_{ij} = \sum_j M_{ij} = 0. \quad (1.34)$$

Действительно, в этом случае потенциальная энергия

$$U = \frac{m}{2} \sum_{ij} M_{ij} u_i u_j = -\frac{m}{2} \sum_{i,j < i} M_{ij} (u_i - u_j)^2. \quad (1.35)$$

Как только динамическая матрица  $M$  зафиксирована, точные атомные положения равновесия атомов больше не важны для динамики на расстояниях, много больших межатомного расстояния, т. к. они не входят в динамическую матрицу  $M$ . Поэтому целесообразно рассматривать гармонические решеточные модели со случайными силовыми константами.

В качестве примера рассмотрим простую кубическую решетку (рис. 1.3) с  $N = L^3$  атомами, постоянной решетки  $a_0$  и случайной силой связи между соседними атомами. Во всех остальных аспектах наша система остается случайной без какой-либо периодичности (за исключением топологии



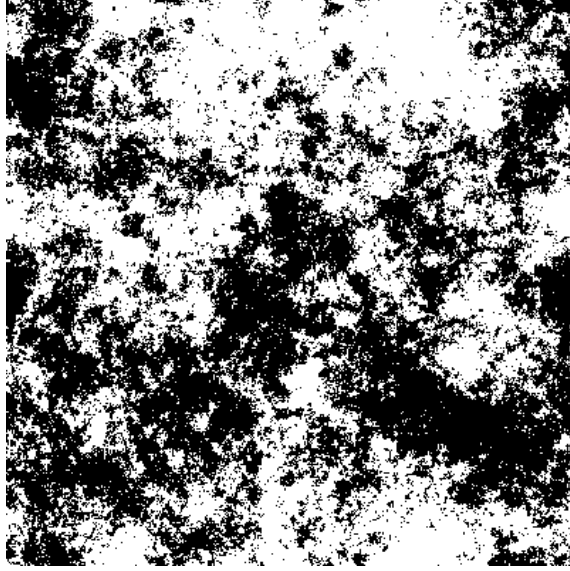
**Рис. 1.5.** ПКС для  $1d$ ,  $2d$ ,  $3d$  и  $6d$  простых кубических решеток. Размер системы равен  $N = 1000^1, 32^2, 10^3, 3^6$  соответственно. Частота указана в единицах  $\Omega$ .

связей). Атомы имеют координаты  $(a_0 i_x, a_0 i_y, a_0 i_z)$ , и каждый индекс  $i_\alpha$  может принимать значения от 1 до  $L$ . Введем целочисленный индекс  $i = i_x + L(i_y - 1) + L^2(i_z - 1)$ . Каждый атом в решетке характеризуется своим уникальным индексом  $i$  от 1 до  $N$ .

Давайте теперь построим соответствующую случайную матрицу  $A$ . Элемент  $A_{ij}$  является случайным числом, если атомы с индексами  $i$  и  $j$  являются ближайшими соседями. Недиagonальные элементы  $A_{ij}$  и  $A_{ji}$  статистически независимы друг от друга (матрица  $A$  несимметрична). Все остальные недиагональные элементы  $A_{ij}$  равны нулю. Диагональные элементы определяются как

$$A_{ii} = - \sum_{j \neq i} A_{ji}. \quad (1.36)$$

Тогда в соответствии с формулой (1.31), уравнение (1.34) также будет выполнено. В результате, для простой кубической решетки, получаем  $n = 7$  ненулевых элементов в каждой строке и в каждом столбце матрицы  $A$ . В динамической матрице  $M = AA^T$  элемент  $M_{ij}$  будет отличен от нуля, если атом  $i$  будет ближайшим или следующей ближайшим к атому  $j$  (или это тот же атом,  $i = j$ ). На рисунке 1.4 показаны атомы, взаимодействующие с центральным (черным) атомом.



**Рис. 1.6.** Пространственная структура собственной моды случайной матрицы  $M = AA^T$  с самой низкой частотой  $\omega_{\min}$  в двумерной квадратной решетке  $400 \times 400$ .

Мы рассчитали плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  для этой кубической решетки. Среднее значение ненулевых элементов матрицы  $A$  было принято равным нулю  $\langle A_{ij} \rangle = 0$ , и дисперсия была принята равной  $\langle A_{ij}^2 \rangle = \Omega^2$  (распределение Гаусса). Результаты численного анализа показаны сплошной линией на рисунке 1.5.

Согласно закону Дебая ПКС акустических фононов в  $d$ -мерном пространстве в пределе  $\omega \rightarrow 0$  имеет вид

$$g_{\text{ph}}(\omega) \propto \frac{\omega^{d-1}}{v^d}, \quad (1.37)$$

где  $v$  — скорость звука. Тем не менее, на рис. 1.5 демонстрирует слабую (логарифмическую) особенность в ПКС при  $\omega \rightarrow 0$ . Таким образом, мы можем предположить, что рассматриваемая система *не имеет акустических фононов*, несмотря на выполнение правила сумм (1.34). Для выяснения пространственной структуры собственных мод для матрицы  $M = AA^T$ , мы рассмотрим в качестве примера двумерную квадратную решетку с  $N = 400 \times 400$  атомами и вычислим собственный вектор  $e_i(\omega_{\min})$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) для самой низкой ненулевой частоты  $\omega_{\min}$  в системе. Результат показан на рис. 1.6. Атомы с положительными и отрицательными смещениями

показаны белыми и черными точками соответственно. Как видно из рисунка, мода делокализована. Ее пространственная структура является случайной (фрактальной) и не имеет ничего общего с плоской волной. Аналогичная картина имеет место в трехмерном случае. В разделе 2.3.1 мы покажем, что в пределе  $\omega \rightarrow 0$  структурный фактор имеет степенное поведение, что подтверждает фрактальную структуру такой низкочастотной моды.

## 1.5 Степень делокализации

Одной из наиболее важных проблем в физике неупорядоченных системах, является проблема локализации мод. Как хорошо известно из работы Андерсона [75], достаточно сильный беспорядок в системе приводит к локализации элементарных возбуждений. Как правило, степень делокализации (англ. participation ratio) определяется выражением

$$P(\omega) = \frac{1}{N \sum_{i=1}^N e_i^4(\omega)}, \quad (1.38)$$

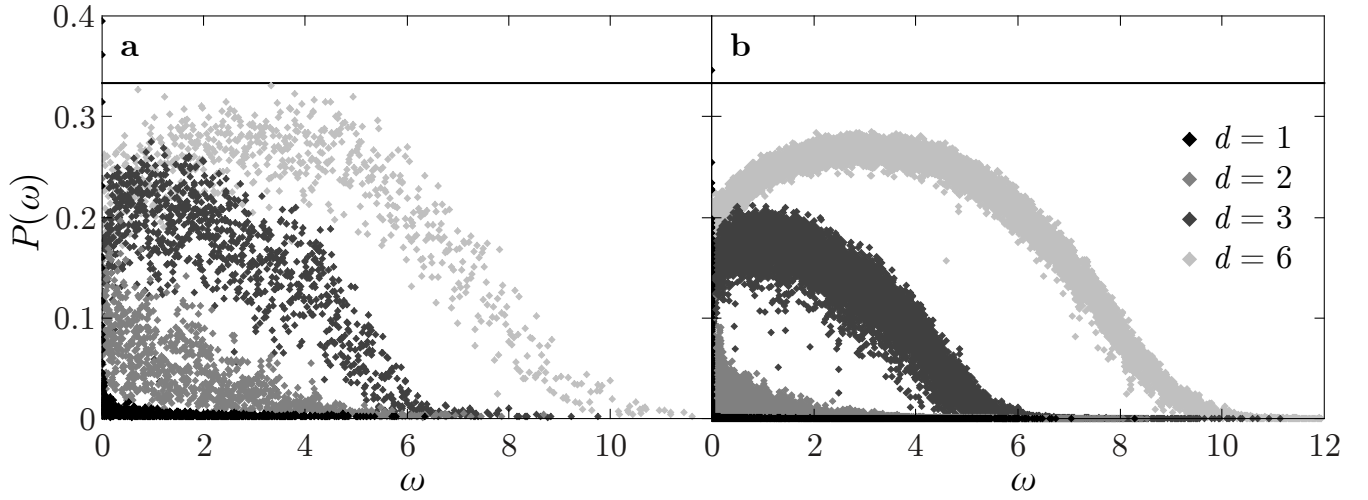
где  $e_i(\omega)$  — координаты  $i$ -го собственного вектора, соответствующего собственному значению  $\omega^2$  динамической матрицы  $M$ . В случае полностью локализованной моды

$$|e_1| = 1, \quad e_2 = e_3 = \dots = e_N = 0, \quad P \sim \frac{1}{N} \quad (1.39)$$

степень делокализации  $P(\omega)$  уменьшается с увеличением размера системы. В случае полностью делокализованного режима

$$|e_1| = |e_2| = \dots = |e_N| = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad P \sim 1, \quad (1.40)$$

степень делокализации не зависит от размера системы  $N$  и имеет величину порядка единицы.



**Рис. 1.7.** Численный расчет степени делокализации для  $d$ -мерных кубических решеток. а)  $N \approx 1000$  атомов ( $1000^1$ ,  $32^2$ ,  $10^3$ ,  $3^6$ ) б)  $N \approx 16000$  атомов ( $16000^1$ ,  $126^2$ ,  $25^3$ ,  $5^6$ ). Черная горизонтальная линия соответствует теоретическому значению  $P(\omega) = 1/3$ . Частота указана в единицах  $\Omega$ .

Мы провели численные расчеты степени делокализации для колебательных возбуждений в кубической решетке со случайными связями, которая была введена в предыдущем разделе. На рис. 1.7 показан результат для  $d$ -мерных кубических решеток. Для трехмерной кубической решетки степень делокализации  $P(\omega) \approx 0.2$  и не зависит от  $N$  (за исключением небольшого числа высокочастотных колебаний). Таким образом, почти все колебания делокализованы, но ни одно из них не является плоской волной. Согласно терминологии, предложенной в работе [30], они обозначаются как “диффузоны”. В разделе 2.3 мы покажем, что эти колебания распространяются посредством диффузии.

Качественно вид  $P(\omega)$  хорошо согласуется с результатами численных расчетов степени делокализации для аморфного  $\text{SiO}_2$  [23] в диапазоне частот  $0 < \omega < 120$  мэВ (рис. 1.8). Интересно, что в двумерной (квадратной) и одномерной решетках со случайными связями (построенных аналогичным образом) степень делокализации на порядок меньше, чем в кубической решетке (рис. 1.7). По аналогии с неупорядоченными электронными системами [76], это может свидетельствовать о локализации колебательных мод в низкоразмерных структурах.

Согласно результатам, полученными методами молекулярной динамики, численные значения степени делокализации колебательных мод  $P(\omega)$  в различных стеклах, как правило, находятся в диапазоне  $0.2 \lesssim P(\omega) \lesssim 0.6$  [23; 62–67; 77; 78]. Это хорошо согласуется с результатами теории случайных матриц, согласно которой, можно предположить, что собственные векторы  $e_i(\omega)$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) случайной матрицы  $M = AA^T$  являются случайно ориентированными единичными векторами в  $N$ -мерном пространстве [79, §4.8.1]

$$\sum_{i=1}^N e_i^2(\omega) = 1. \quad (1.41)$$

Поэтому величина  $r = e_i^2(\omega)$  будет распределена в соответствии с законом Портера-Томаса [80]

$$p(r) = \sqrt{\frac{N}{2\pi r}} \exp\left(-\frac{Nr}{2}\right). \quad (1.42)$$

В результате, мы имеем

$$\langle e_i^2(\omega) \rangle = \langle r \rangle = \frac{1}{N}, \quad \langle e_i^4(\omega) \rangle = \langle r^2 \rangle = \frac{3}{N^2} \quad (1.43)$$

и в соответствии с уравнением (1.38) степень делокализации равна

$$P(\omega) = 1/3. \quad (1.44)$$

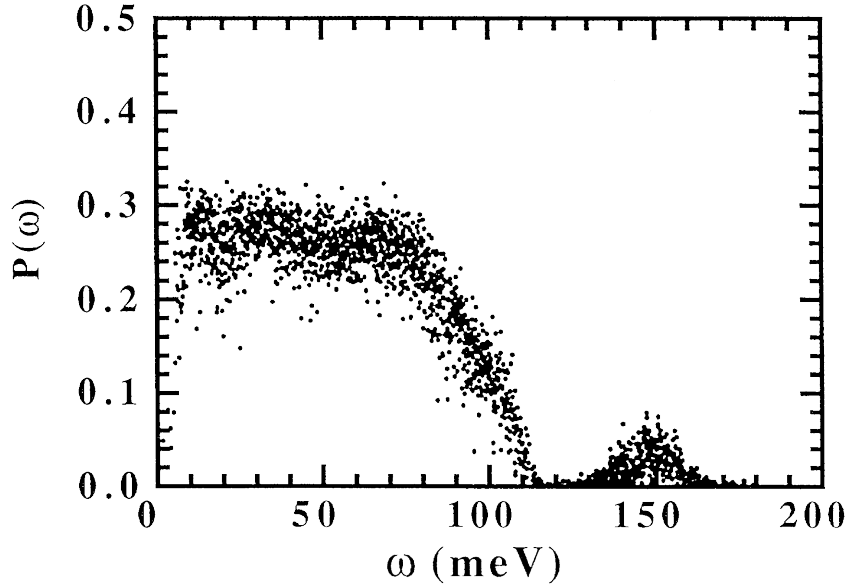
Рисунок 1.7 показывает, что степень делокализации приближается к теоретическому значению  $1/3$  с увеличением размерности пространства.

В литературе есть еще одно определение степени делокализации для векторной модели колебаний (в отличие от рассмотренной выше скалярной модели) [62]

$$P_3(\omega) = \frac{1}{N \sum_{i=1}^N \left( \sum_{\alpha=1}^3 e_{i\alpha}^2(\omega) \right)^2}, \quad (1.45)$$

где индекс  $i$  указывает порядковый номер атома ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), а индекс  $\alpha$  обозначает декартово проекции смещения атома  $i$  на ось  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ).





**Рис. 1.8.** Численные расчеты степени делокализации аморфного  $\text{SiO}_2$  с использованием методов молекулярной динамики [23].

В этом случае, если предположить, что единичные векторы  $e_{i\alpha}(\omega)$  изотропно распределены в  $3N$ -мерном пространстве, то, по аналогии с формулами (1.43), мы имеем

$$\langle e_{i\alpha}^2(\omega) \rangle = \langle r \rangle = \frac{1}{3N}, \quad \langle e_{i\alpha}^4(\omega) \rangle = \langle r^2 \rangle = \frac{3}{(3N)^2} = \frac{1}{3N^2}. \quad (1.46)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \langle (e_{ix}^2 + e_{iy}^2 + e_{iz}^2)^2 \rangle &= \langle e_{ix}^4 \rangle + \langle e_{iy}^4 \rangle + \langle e_{iz}^4 \rangle + \\ &+ 2(\langle e_{ix}^2 \rangle \langle e_{iy}^2 \rangle + \langle e_{ix}^2 \rangle \langle e_{iz}^2 \rangle + \langle e_{iy}^2 \rangle \langle e_{iz}^2 \rangle), \end{aligned} \quad (1.47)$$

то с помощью уравнения (1.46) мы находим, что степень делокализации  $P_3(\omega)$  (1.45) равна

$$P_3(\omega) = 3/5 = 0.6. \quad (1.48)$$

В этом смысле, значения  $P(\omega) = 1/3$  для скалярной модели и  $P_3(\omega) = 0.6$  для векторной модели эквивалентны друг другу с точки зрения теории случайных матриц. Значение  $P_3(\omega) \approx 0.6$  было получено в численных расчетах степени делокализации колебательных мод для модели мягких

сфер [81]. И, наконец, используя уравнения (1.46), можно показать, что степень делокализации  $P_O \approx P_{Si} \approx 0.3$ , рассчитанная численно [23] для аморфного  $SiO_2$ , также хорошо согласуется с теоретическими значениями  $P_O = P_{Si} = 1/3$ , которое соответствует определению (18) этой работы. Подводя итог, мы можем заключить, что степень делокализации, рассчитанная в разных работах для различных стекол хорошо согласуется с предсказаниями теории случайных матриц.

## 1.6 Статистика уровней

Статистика уровней является еще одним важным критерием, который позволяет судить о локализации или делокализации колебательных мод. Если моды локализованы, их частоты случайным образом распределены по оси частот в соответствии с распределением Пуассона без какой-либо корреляции между собой. Для количественного описания введем нормированную разность собственных частот

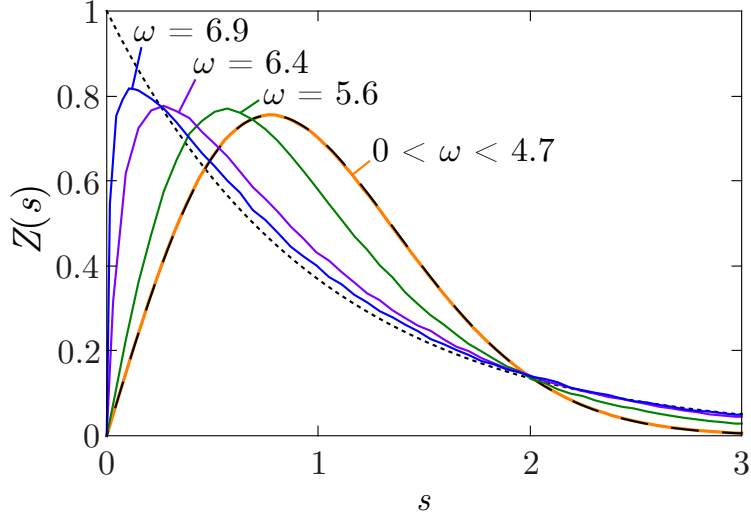
$$s = \frac{\Delta\omega}{\langle\Delta\omega\rangle}, \quad (1.49)$$

где  $\Delta\omega$  — разница между двумя соседними частотами, а  $\langle\Delta\omega\rangle$  — средняя разница между этими частотами. Тогда для локализованных мод функция распределения имеет вид

$$Z(s) = \exp(-s). \quad (1.50)$$

Для делокализованных колебаний имеет место эффект отталкивания уровней:  $Z(s) \propto s$  при малых значениях  $s \ll 1$ . Статистика уровней ансамбля Вишарта (так же как и для ансамбля Вигнера) имеет приблизительный вид

$$Z_W(s) \approx \frac{\pi}{2} s \exp\left(-\frac{\pi}{4} s^2\right), \quad (1.51)$$



**Рис. 1.9.** Статистика уровней для простой кубической решетки со случайными связями с  $N = 16^3$  атомами для разных частот. Статистика уровней  $0 < \omega < 4.7\Omega$  (оранжевая линия) полностью совпадает с теоретическим предсказанием (1.52) (штриховая линия). Пунктирная линия — статистика Пуассона (1.50).

Это так называемая “догадка Вигнера” (англ. Wigner surmise) (§4.4 в работе [79]). Точная форма  $Z(s)$  может быть записана в виде (§8.3, §8.4 в работе [82])

$$Z(s) = \frac{d^2}{ds^2} \exp\left(-\int_0^{(\pi s/2)^2} \frac{\sigma(t)}{t} dt\right) \quad (1.52)$$

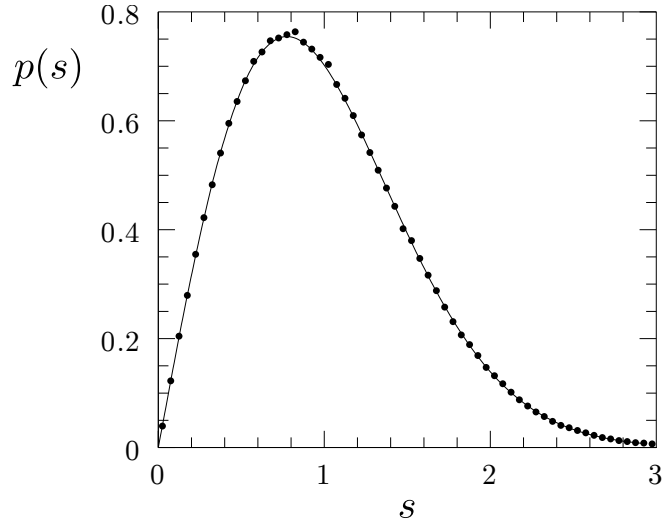
где  $\sigma(t)$  является решением нелинейного дифференциального уравнения

$$(t\sigma'')^2 + \sigma'(\sigma - t\sigma')(4\sigma' - 1) - \frac{1}{4}(\sigma')^2 = 0 \quad (1.53)$$

с начальным условием, соответствующим асимптотическому поведению

$$\sigma(t \rightarrow 0) = \frac{1}{\pi}t^{1/2} + \frac{2}{\pi^2}t + \left(\frac{4}{\pi^3} - \frac{1}{3\pi}\right)t^{3/2}. \quad (1.54)$$

Мы рассчитали численно статистику уровней для динамической матрицы простой кубической решетки со случайными связями. Статистика уровней для различных частот представлена на рис. 1.9. В широком диапазоне частот мы имеем  $Z(s) \propto s$  для малых  $s$ . В диапазоне частот  $0 < \omega < 4.7\Omega$ , результат полностью совпадает с уравнением (1.52). Как было сказано выше, эта статистика соответствует случаю делокализованных мод. Таким образом,



**Рис. 1.10.** Расчет статистики уровней с помощью молекулярной динамики для аморфных кластеров [83]. Линия является теоретическим предсказанием (1.52).

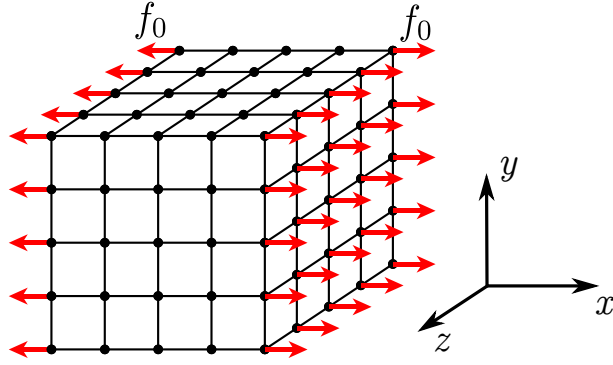
мы приходим к выводу, что большинство колебательных мод в нашей системе делокализованы. Это хорошо согласуется с данными, представленными на рисунке 1.7 для степени делокализации  $P(\omega)$ . В заключение отметим, что наши результаты хорошо согласуются с расчетами статистики уровней с помощью молекулярной динамики для аморфных кластеров (рис. 1.10).

## 1.7 Модуль Юнга и отсутствие акустических фононов

Рассмотрим разницу между ПКС (рис. 1.5) и предсказанием Дебая (1.37). В трехмерном случае и скалярной модели последний имеет вид

$$g_{\text{ph}}(\omega) = \frac{a_0^3 \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (1.55)$$

где  $a_0$  — постоянная решетки,  $v$  — скорость звука. ПКС нормирована к единице, а коэффициент  $a_0^3$  указывает на объем, относящийся к каждой степени свободы. Модуль Юнга определяется соотношением  $E = \sigma_{xx}/u_{xx}$  [84], где  $\sigma_{xx}$  — упругое напряжение, а  $u_{xx}$  — деформация. Компонента  $u_{xx}$  дает относительное



**Рис. 1.11.** Схематическое представление Юнга измерения модуля для системы с  $N = 5^3$  атомами.

удлинение образца. Скорость звука зависит от модуля Юнга как

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}} \quad (1.56)$$

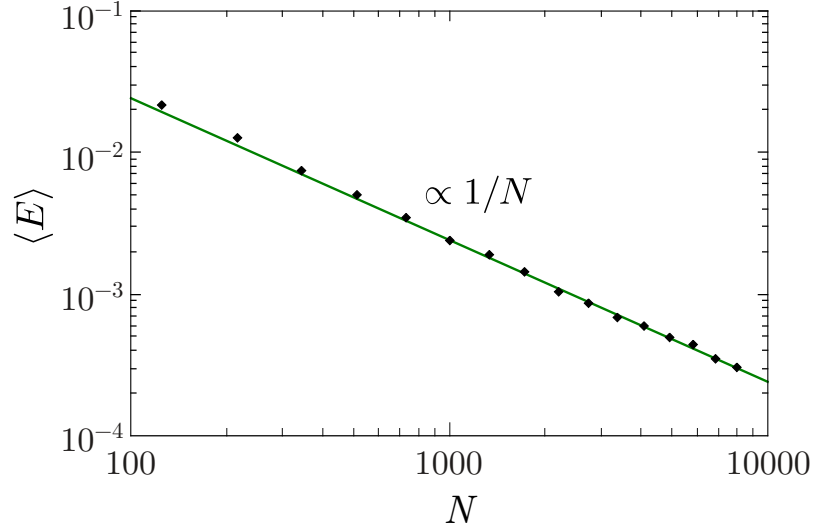
где  $\rho_0 = m/a_0^3$  — плотность.

При моделировании аморфных твердых тел, стандартным методом для расчета модуля Юнга является использование формулы тензора напряжений Ирвинга-Кирквуда [85]. Тем не менее, эту процедуру трудно осуществить в нашем случае сильных локальных флуктуаций силовых констант, когда микроскопическое поле смещений  $u(\mathbf{r})$  не является дифференцируемой функцией положения равновесия атомов. Поэтому, чтобы избежать этих трудностей мы использовали прямой численный метод. Приложим силу  $f_0$  к каждому атому на правой стороне, и силу  $-f_0$  к каждому атому на левой стороне (рис. 1.11). Уравнения Ньютона являются линейными, поэтому конечный результат не зависит от значения силы  $f_0$ . В двух других направлениях мы используем периодические граничные условия. В этом случае напряжение имеет вид

$$\sigma_{xx} = \frac{f_0}{a_0^2}, \quad (1.57)$$

а деформация

$$\xi = \frac{1}{a_0 L^2 (L-1)} \left( \sum_r u_r + \sum_l u_l \right) = \frac{\bar{u}_r - \bar{u}_l}{a_0 (L-1)}, \quad (1.58)$$



**Рис. 1.12.** Модуль Юнга (в единицах  $m\Omega^2/a_0$ ) в среднем более 1000 реализаций для различных размеров системы.

где  $u_l$  и  $u_r$  являются смещениями атомов на левой и правой грани. Их средние значения обозначаются как  $\bar{u}_r$  и  $\bar{u}_l$  соответственно. Полученный модуль Юнга имеет вид

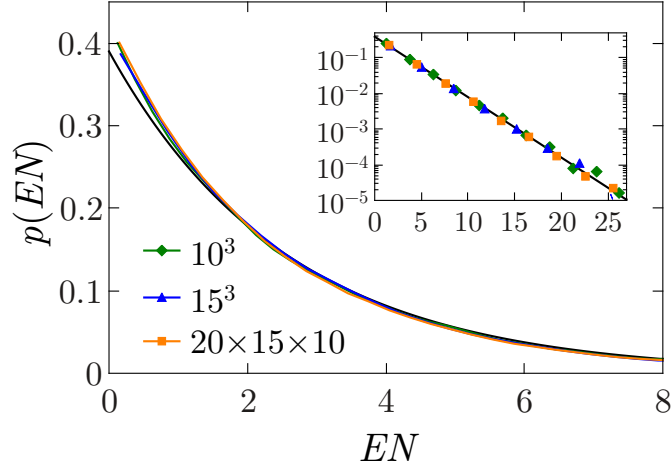
$$E = \frac{\sigma_{xx}}{u_{xx}} = \frac{f_0(L-1)}{a_0(\bar{u}_r - \bar{u}_l)}. \quad (1.59)$$

Чтобы избежать путаницы, мы напоминаем, что мы используем здесь скалярный вариант теории упругости. Поэтому все силы в решетке параллельны (или антипараллельно) перемещению атомов.

Численные расчеты показывают, что модуль Юнга сильно флуктуирует: его значение существенно отличается для различных реализаций системы. Среднее значение модуля Юнга уменьшается с ростом размера системы, как (рис. 1.12)

$$\langle E \rangle \propto \frac{1}{N} \frac{m\Omega^2}{a_0}. \quad (1.60)$$

В термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ) модуль Юнга равен 0, т.е. макроскопическая жесткость равна 0. Таким образом, согласно уравнению (1.56), скорость звука  $v$  также равна 0, акустические фононы не могут распространяться, и дебаевское предсказание (1.55) неприменимо.



**Рис. 1.13.** Распределение модуля Юнга (в единицах  $m\Omega^2/a_0$ ) для  $10^5$  различных реализаций системы. Результаты для различных размеров системы почти не отличаются друг от друга. Черная линия является экспоненциальным распределением (1.61).

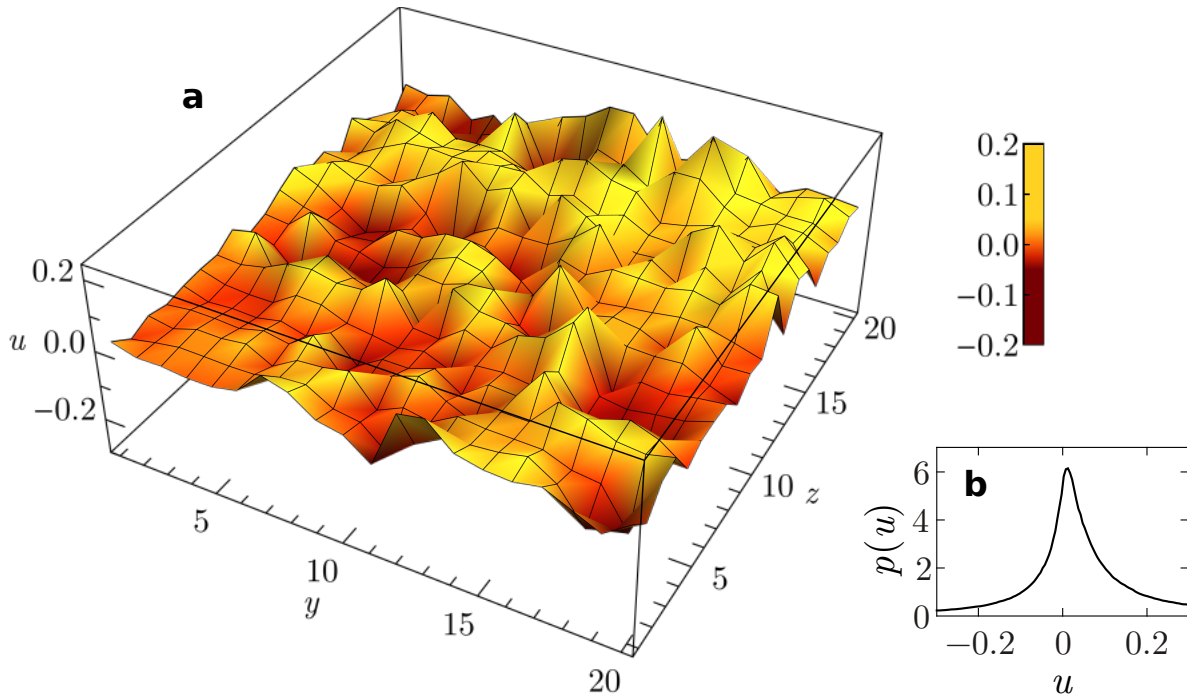
Распределение измеренных значений модуля Юнга для различных реализаций показан на рис. 1.13. Он имеет экспоненциальную форму

$$\rho(E) = \frac{\alpha Na_0}{m\Omega^2} \exp\left(-\frac{\alpha Na_0}{m\Omega^2} E\right), \quad \alpha = 0.39. \quad (1.61)$$

Такое же распределение имеет место не только для кубического образца, но и для произвольного прямоугольного параллелепипеда. Результат для образца  $20 \times 15 \times 10$  представлен на рис. 1.13. Относительные флуктуации модуля Юнга не уменьшаются при увеличении размера системы  $N$

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle^2} = 1. \quad (1.62)$$

Флуктуации смещений краевых атомов значительно больше среднего смещения, и около 35% атомов имеют смещения, которые противоположны направлению приложенной силы (рис. 1.14). Таким образом, мы не можем применить теорию упругости для рассматриваемой системы, потому что мы не можем ввести деформацию как гладкую функцию координаты.



**Рис. 1.14.** а) Неаффинные смещения поверхностных атомов (в условных единицах) для образца  $N = 20^3$ . б) Распределение смещений атомов.

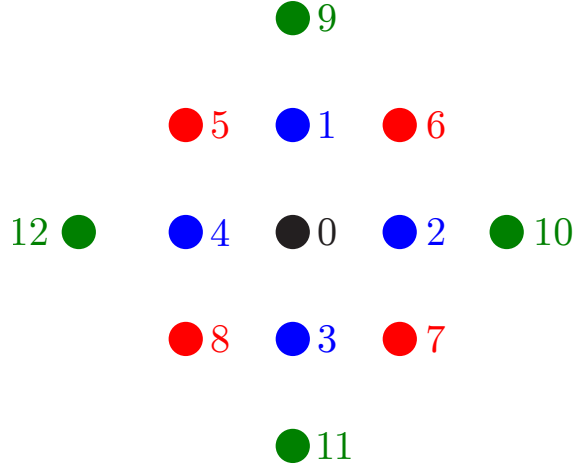
## 1.8 Распределение элементов динамической матрицы

Рассмотрим, почему модуль Юнга равен нулю в термодинамическом пределе. Макроскопическая жесткость зависит от микроскопических атомных взаимодействий. Мы показали, что каждый атом взаимодействует с 24 окружающими атомами в трехмерном случае (рис. 1.4). Для ясности, мы теперь рассмотрим двумерный аналог, где каждый атом взаимодействует с 12 окружающими атомами (рис. 1.15).

В разделе 1.4 мы определили матричные элементы динамической матрицы  $M = AA^T$ . Матричные элементы между центральным атомом на рис. 1.15 и его ближайшими соседями имеют вид

$$M_{01} = \sum_k A_{0k} A_{1k} = A_{00} A_{10} + A_{01} A_{11}. \quad (1.63)$$





**Рис. 1.15.** Схематическая диаграмма, иллюстрирующая взаимодействие атомов в квадратной решетке (двумерный аналог рис. 1.4).

Диагональные элементы  $A$  определяются правилом сумм (1.34)

$$A_{00} = -(A_{10} + A_{20} + A_{30} + A_{40}), \quad (1.64)$$

$$A_{11} = -(A_{91} + A_{51} + A_{61} + A_{01}). \quad (1.65)$$

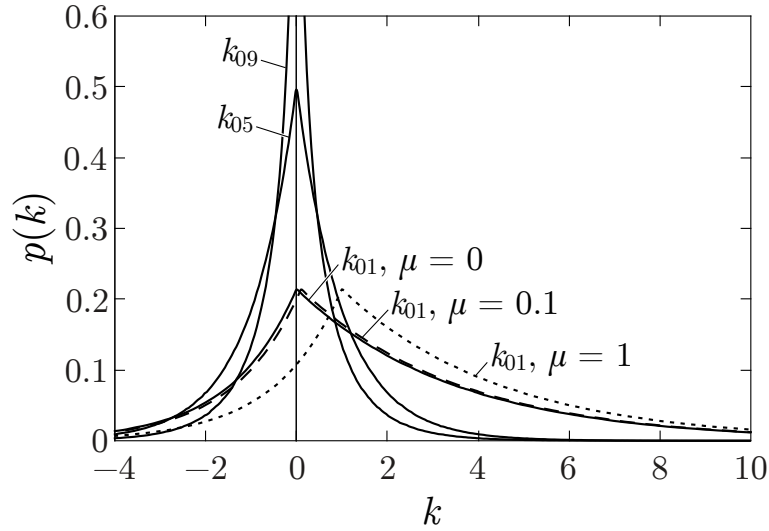
Из уравнения (1.63) мы получаем

$$M_{01} = -A_{10}^2 - A_{01}^2 - A_{10}(A_{20} + A_{30} + A_{40}) - A_{01}(A_{91} + A_{51} + A_{61}). \quad (1.66)$$

Средние значения  $\langle A_{ij} \rangle = 0$ , а недиагональные матричные элементы  $A_{ij}$  являются статистически независимыми величинами для разных  $i$  и  $j$ , поэтому среднее значение  $\langle M_{01} \rangle$  определяется только первыми двумя квадратичными слагаемыми в уравнении (1.66). В результате, мы имеем  $\langle M_{01} \rangle < 0$ . Недиagonalному элементу  $M_{ij}$  соответствует упругая пружина с жесткостью  $k_{01} = -M_{01}$  между атомами 0 и 1. Средняя жесткость такой пружины имеет вид

$$\langle k_{01} \rangle = -\frac{m}{a_0} \langle M_{01} \rangle = \frac{m}{a_0} \langle A_{10}^2 \rangle + \frac{m}{a_0} \langle A_{01}^2 \rangle = \frac{2m\Omega^2}{a_0}. \quad (1.67)$$

В соответствии с гауссовым распределением  $A_{i \neq k}$ , существует вероятность (1/4 в двух измерениях и  $(1 - 1/\sqrt{6})/2 \approx 30\%$  в трех измерениях), что жесткость пружины будет отрицательна  $k_{01} < 0$ . Все вышесказанное справедливо и для



**Рис. 1.16.** Распределения случайных жесткостей пружин (в единицах  $m\Omega^2/a_0$ ) в простой кубической решетке. Параметр  $\mu$  будет определен в разделе 1.9. Жесткости  $k_{05}$  и  $k_{09}$  не зависят от  $\mu$ .

других ближайших соседей, которые соответствуют матричным элементам  $M_{02}$ ,  $M_{03}$  и  $M_{04}$ .

Отрицательная жесткость пружины (“отрицательная пружина”) означает, что пружина между двумя атомами является неустойчивой: она стремится растянуться после первоначального растяжения и стремится сдаться после первоначального сжатия. Тем не менее, вся система является устойчивой, так как динамическая матрица  $M = AA^T$  положительно определена и всегда есть положительные пружины, которые стабилизируют систему. Влияние отрицательных жесткостей на атомных колебаний обсуждалась в различных работах [21; 48; 86–90].

Матричные элементы между атомами, следующими за ближайшими соседями, имеют вид

$$M_{05} = \sum_k A_{0k} A_{5k} = A_{01} A_{51} + A_{04} A_{54}, \quad (1.68)$$

$$M_{09} = \sum_k A_{0k} A_{9k} = A_{01} A_{91}. \quad (1.69)$$

Распределения этих элементов являются четными и в среднем мы имеем  $\langle M_{05} \rangle = 0$  и  $\langle M_{09} \rangle = 0$ . Таким образом, средняя жесткость пружины для таких

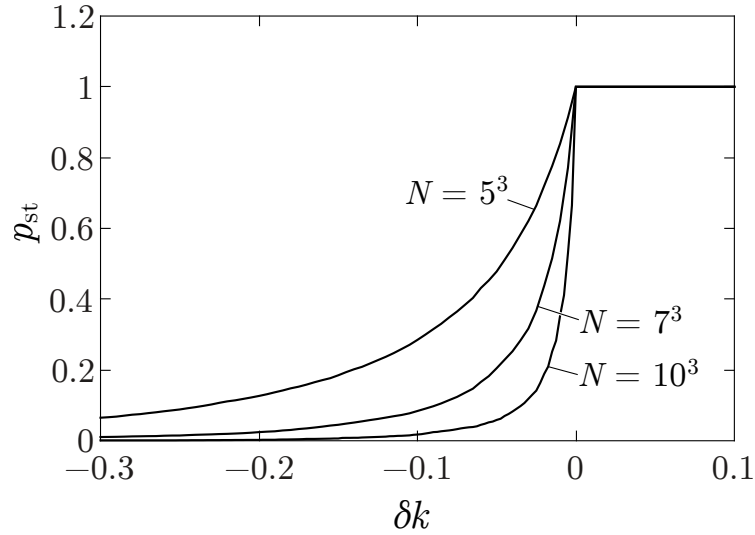
связей равна нулю, и существует вероятность 50%, что жесткость пружины будет отрицательна. То же самое справедливо для 6 других атомов, следующих за ближайшими соседями (матричные элементы  $M_{06}$ ,  $M_{07}$ ,  $M_{08}$  и  $M_{0,10}$ ,  $M_{0,11}$ ,  $M_{0,12}$ ).

В трехмерном случае для простой кубической решетки, имеется 6 пружин типа  $M_{01}$ , 12 пружин типа  $M_{05}$  и 6 пружин типа  $M_{09}$ . В результате, всего имеется 24 атома, взаимодействующих с центральным черным атомом. Соответствующие 24 жесткости пружин могут быть положительными или отрицательными, и для обеспечения механической стабильности всей системы они сложным образом коррелируют друг с другом.

Распределения различных жесткостей пружин приведены на рис. 1.16. Распределение  $k_{01}$  является асимметричным с положительным средним значением. Распределения  $k_{05}$  и  $k_{09}$  являются четными (с нулевым средним значением) и  $k_{09}$  определяется функцией Макдональда нулевого порядка, которая логарифмически расходится при  $k = 0$ . Можно найти сходство между полученными распределениями жесткостей пружин и распределениями элементов динамической матрицы, полученными для стекол с доминирующим локальным икосаэдрическим порядком [22, рис. 1], для простой жидкости с короткодействующим взаимодействием [69, рис. 1], а также для реалистической модели аморфного кремния [91, рис. 2.12, 2.13]. Однако стоит отметить, что в приведенных выше работах использовалась векторная модель.

В трехмерном случае, мы имеем почти половину ( $(4 - 1/\sqrt{6})/8 \approx 45\%$ ) отрицательных пружин. Динамическая матрица  $M = AA^T$  обеспечивает устойчивость всей решетки в целом, однако высокая концентрация отрицательных пружин делает ее чрезвычайно мягкой и находящейся в тонком равновесии: если мы уменьшим жесткость случайно выбранной пружины, решетка с большой долей вероятности становится неустойчивой (рис. 1.17). Поэтому в термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ , мы имеем *критическую систему*.

В заключение этого раздела, отметим, что можно включить в рассмотрение следующую координационную сферу для матрицы  $A$ . Тогда, в дополнение

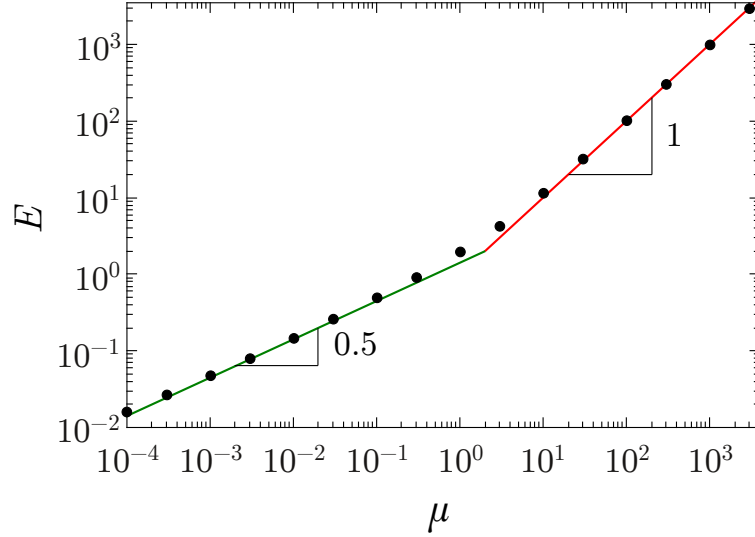


**Рис. 1.17.** Вероятность получить стабильную систему, если мы изменим произвольно выбранную жесткость пружины  $\delta k$  (в единицах  $m\Omega^2/a_0$ ).

к рассмотренному случаю, матричные элементы типа  $A_{05}$  должны быть приняты во внимание. В результате, координационное число для матрицы  $M$  в простой кубической решетке увеличивается до 90. С другой стороны, применяя некоторые дополнительные ограничения, мы можем уменьшить координационное число для матрицы  $M$  от 24 до меньшего числа или сделать его случайным. Мы проверили, что все эти изменения могут привести к количественным изменениям, но не могут качественно изменить основные результаты. Поэтому мы ограничимся рассмотрением простейшего случая, описанного ранее.

## 1.9 Макроскопическая жесткость

Реальные стекла имеют ненулевую макроскопическую жесткость, и низкочастотные моды являются акустическими фононами. Например, численные расчеты показывают, что только 0.2% колебательных мод аморфного  $\text{SiO}_2$  являются акустическими модами [19]. Чтобы учесть наличие фононов, мы должны иметь конечную жесткость решетки. Жесткость может быть введена различными способами. Так как сумма положительно определенных матриц является положительно определенной матрицей, то наиболее простой возможностью явля-



**Рис. 1.18.** Модуль Юнга  $E$  (в единицах  $m\Omega^2/a_0$ ) как функция  $\mu$  для динамической матрицы  $M = AA^T + \mu M_0$ , построенной на простой кубической решетке с  $N = 100 \times 100 \times 100$  атомами (одна реализация). Черные точки — вычисленные значения, а линия является подгонкой по методу наименьших квадратов.

ется добавление к случайной матрицы  $AA^T$  “кристаллической добавки” (другие возможности обсуждаются в разделе 1.10)

$$M = AA^T + \mu M_0. \quad (1.70)$$

Здесь  $A$  — это та же случайная матрица, построенная на простой кубической решетке, как и в разделе 1.4. Матрица  $M_0$  является положительно определенной кристаллической динамической матрицей для той же решетки с ненулевыми матричными элементами между ближайшими соседями  $M_{0ij} = \Omega^2$  (в тех же единицах, как слагаемое  $AA^T$ ). Ниже мы увидим, что безразмерный параметр  $\mu \geq 0$  управляет жесткостью решетки.

Добавление регулярной части  $\mu M_0$ , изменяет распределение жесткости  $k_{01}$  между ближайшими соседями, как показано на рис. 1.16. Среднее значение равно  $\langle k_{01} \rangle = m\Omega^2(2 + \mu)/a_0$ . При малых значениях  $\mu \ll 1$  такое изменение является незначительным. Распределение в основном состоит из сильно флуктуирующей части  $AA^T$  (ср. распределения  $k_{01}$  для  $\mu = 0$  и  $\mu = 0.1$ ). Таким образом, не очевидно, что такое малое возмущение может ввести конечную жесткость и фононы в систему.

Макроскопическая жесткость может быть также введена с помощью нерегулярной добавки (см. раздел 1.10). Тем не менее, в данной работе мы ограничимся наиболее простым случаем, описываемым уравнением (1.70). Преимущество такой формы в том, что она позволяет рассматривать как случай слабого беспорядка ( $\mu \ll 1$ ), так и случай сильного беспорядка ( $\mu \gg 1$ ).

Чтобы найти жесткость (как функцию  $\mu$ ), мы численно определили модуль Юнга  $E$  решетки с динамической матрицей, заданной уравнением (1.70) для  $\mu \neq 0$ . Мы взяли достаточно большой кубический образец с  $N = L \times L \times L = 10^6$  атомами, чтобы уменьшить флуктуации модуля Юнга.

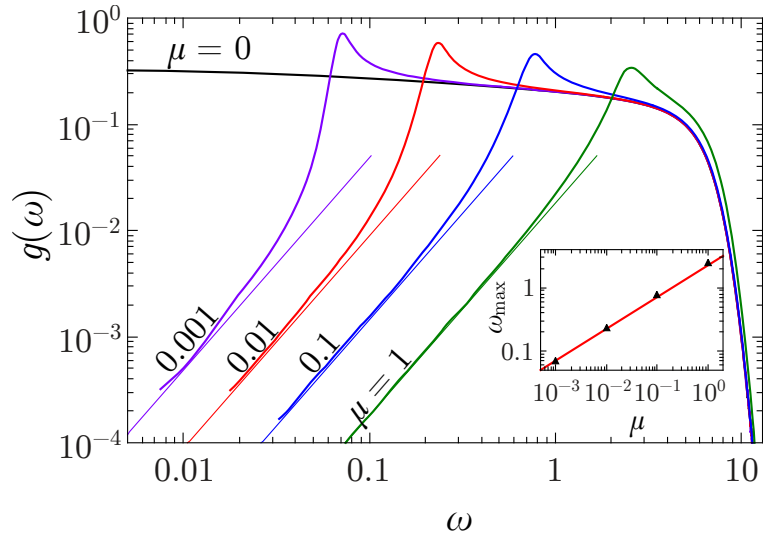
Результаты расчетов приведены на рис. 1.18 для кубического образца с  $N = 10^6$  атомами (мы проверили, что для  $\mu > 10^{-4}$  для такой большой системы флуктуации модуля Юнга от образца к образцу небольшие, поэтому мы можем использовать только одну реализацию. Он отличается от случая  $\mu = 0$ , где относительные флуктуации модуля Юнга порядка единицы). Как видно из подгонки, модуль Юнга имеет следующую зависимость от  $\mu$ :

$$E = \frac{m\Omega^2}{a_0}\mu, \quad \mu \gg 1, \quad (1.71)$$

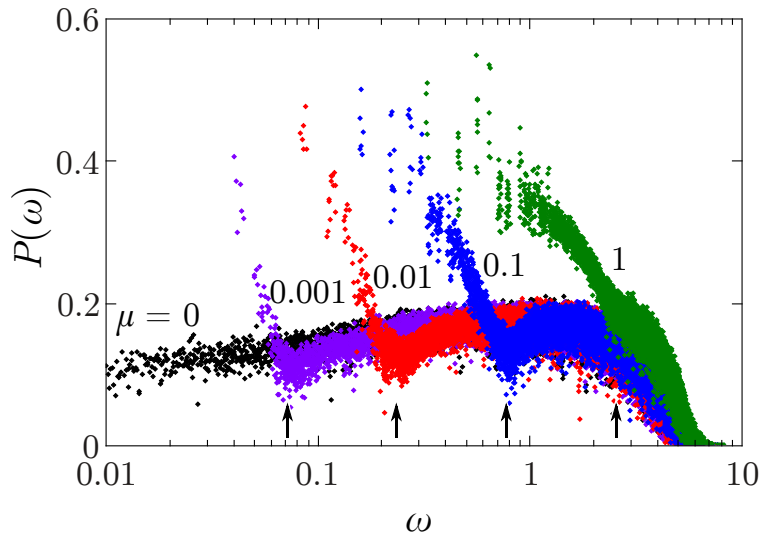
$$E = 1.5\frac{m\Omega^2}{a_0}\sqrt{\mu}, \quad \mu \ll 1. \quad (1.72)$$

В результате, для  $\mu \gg 1$ , мы имеем обычный кристалл, где беспорядок является относительно небольшим, и соотношение (1.71) очевидно. Для  $\mu \ll 1$  беспорядок силовых констант является сильным. Флуктуации недиагональных матричных элементов  $M_{i \neq j}$  намного больше, чем их средние значения. В этом случае модуль Юнга  $E \propto \sqrt{\mu}$ , что значительно больше, чем модуль Юнга слагаемых  $AA^T$  и  $\mu M_0$ , взятых по-отдельности. Такое поведение связано с тем, что атомы стремятся занять разные положения равновесия за счет слагаемых  $AA^T$  и  $\mu M_0$ . Ниже мы рассмотрим случай сильного и умеренного беспорядка силовых констант, когда  $0 \leq \mu \leq 1$ .

Плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  динамической матрицы  $M = AA^T + \mu M_0$ , рассчитанная численно методом разложения по полиномам



**Рис. 1.19.** Нормализованная ПКС  $g(\omega)$  для динамической матрицы  $M = AA^T + \mu M_0$  и пяти различных значений  $\mu$  (0, 0.001, 0.01, 0.1, 1), рассчитанная с помощью КРМ для простой кубической решетке с  $N = 200^3$  (сплошные линии). Прямые линии соответствуют предсказанию Дебая ( $N = 200^3$ ). Вставка: зависимость  $\omega_{\max}(\mu) \propto \sqrt{\mu}$ . Частота указана в единицах  $\Omega$ .



**Рис. 1.20.** Степень делокализации для различных  $\mu$  в зависимости от  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для  $N = 27^3$  (одна реализация). Стрелки указывают положения  $\omega_{\max}$  в  $g(\omega)$  для соответствующих значений  $\mu$  (см. рис. 1.19).

Чебышева (англ. Kernel Polynomial Method (КРМ), см. обзор [46] и работу [A8]) для различных значений  $\mu$ , показана на рис. 1.19. Из рисунка видно, что ПКС при  $\mu \neq 0$  при достаточно низких частотах пропорциональна  $\omega^2$ , что соответствует акустическим фононам. Таким образом, вводя конечные значения  $\mu$ , мы открываем мягкую фононную щель в бесщелевом спектре диффузонов,

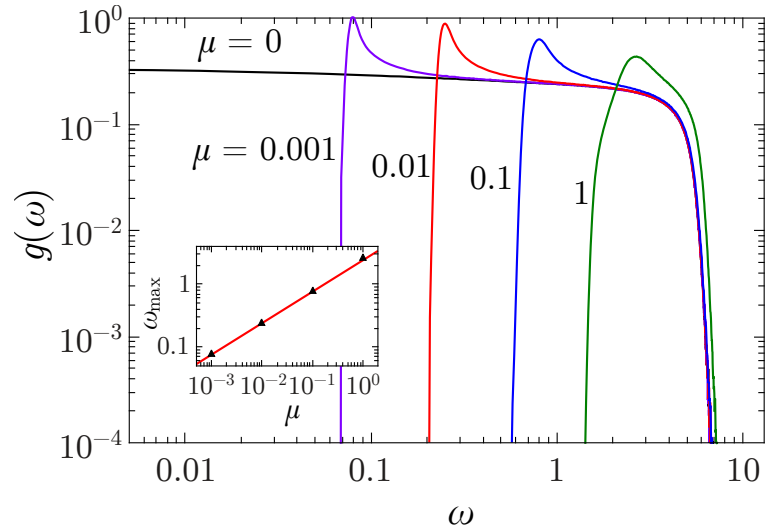
существующем при  $\mu = 0$ . Плотность колебательных состояний в щели, как будет показано в следующей главе, состоит из акустических фононов и  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Термин фононная щель используется потому, что при нарушении условия (1.34) добавление  $\mu M_0$  случайной матрицы  $AA^T$  открывает жесткую щель в бесщелевом колебательном спектре (см. рис. 1.21 ниже). Чуть выше этой щели ПКС имеет резкий максимум на частоте  $\omega_{\max}$ , которую мы будем идентифицировать как ширину щели. Как следует из рис. 1.19, максимальная частота для  $\mu \ll 1$  возрастает как  $\omega_{\max} \propto \sqrt{\mu}$ . Выше максимума колебательные возбуждения остаются диффузонами (см. раздел 2.3).

Сравнивая ПКС для  $\mu \neq 0$  с ПКС для  $\mu = 0$  на рис. 1.19, мы приходим к выводу, что колебания, соответствующие максимуму для  $\mu \neq 0$  были вытеснены из области малых частот  $\omega < \omega_{\max}$  для  $\mu = 0$ . Мы видим также из рисунка, что после первоначальной  $\omega^2$  зависимости, ПКС для  $\mu \neq 0$  увеличивается гораздо быстрее, чем  $\omega^2$ . Это явный признак наличия бозонного пика в нашей неупорядоченной решетке. Как будет показано далее (см. таблицу 2.1), частота  $\omega_{\max}$  коррелирует с положением бозонного пика  $\omega_b$  (максимум в приведенной ПКС  $g(\omega)/\omega^2$ ). Поэтому появление бозонного пика в неупорядоченных системах не обязательно связана с сингулярностью ван Хофа в кристаллах, как это было предложено недавно[21; 90; 92].

Прямые линии на рис. 1.19 соответствуют фононной ПКС  $g_{\text{ph}}(\omega)$ , определенной по формуле (1.55), где скорость звука  $v = \sqrt{E/\rho_0}$ , а  $E$  определена по рис. 1.18. Можно видеть хорошее совпадение полной  $g(\omega)$  на низких частотах с фононным вкладом  $g_{\text{ph}}(\omega)$ . Из этого можно сделать вывод, что, по крайней мере, низкочастотные возбуждения в фононной щели — это обычные длинноволновые акустические фононы. Однако, как мы покажем дальше, почти все возбуждения в промежутке вплоть до частот, близких к  $\omega_{\max}$  соответствуют фононам, но с нелинейным законом дисперсии.

Этот вывод подтверждается расчетами степени делокализации  $P(\omega)$  (рис. 1.20). Для  $\mu \neq 0$  можно четко различить в  $P(\omega)$  два различных диапазона частот. Как следует из рис. 1.19, низкочастотная часть (ниже





**Рис. 1.21.** Нормализованная ПКС  $g(\omega)$  для динамической матрицы  $M = AA^T + \mu M_0$  и различных значений  $\mu$  (0, 0.001, 0.01, 0.1, 1), рассчитываемый с помощью КРМ для простой кубической решетки с  $N = 200^3$  атомами (сплошными линиями). Правило сумм (1.34) нарушено. Вставка: зависимость  $\omega_{\max}(\mu) \propto \sqrt{\mu}$ . Частота указана в единицах  $\Omega$ .

$\omega_{\max}$ ) соответствует фононами. В этом диапазоне, степень делокализации увеличивается с уменьшением частоты. Это связано с увеличением длины свободного пробега фононов  $l(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  (см. рис. 2.4). Аналогичный рост степени делокализации с понижением частоты был обнаружен недавно в двумерных стеклах Леннарда-Джонса [93] (смотри рис. 1b этой работы). В высокочастотной области (выше  $\omega_{\max}$ ) степень делокализации  $P(\omega)$  почти не зависит от частоты и совпадает со степенью делокализации для  $\mu = 0$ . Как будет показано в разделе 2.3, этот диапазон соответствует диффузорам.

Важно подчеркнуть, что правило сумм (1.34) имеет решающее значение для существования акустических фононов. Если правило сумм не выполняются, то вместо мягкой фононной щели в спектре колебаний, показанной на рис. 1.19, мы имеем жесткую щель, показанную на рис. 1.21. Внутри жесткой щели существует экспоненциально мало колебательных возбуждений. В этом случае динамическая матрица  $M = AA^T + \mu M_0$  строится по описанным выше правилам, но диагональные элементы  $A_{ii}$  матрицы  $A$  — это независимые гауссовы случайные величины со средним  $\langle A_{ii} \rangle = 0$  и дисперсией  $\langle A_{ii}^2 \rangle = \Omega^2$ . В результате, условие (1.36) (и, следовательно, (1.34)) нарушено, и мы получили решетку где низкочастотные моды в виде акустических фононов не могут

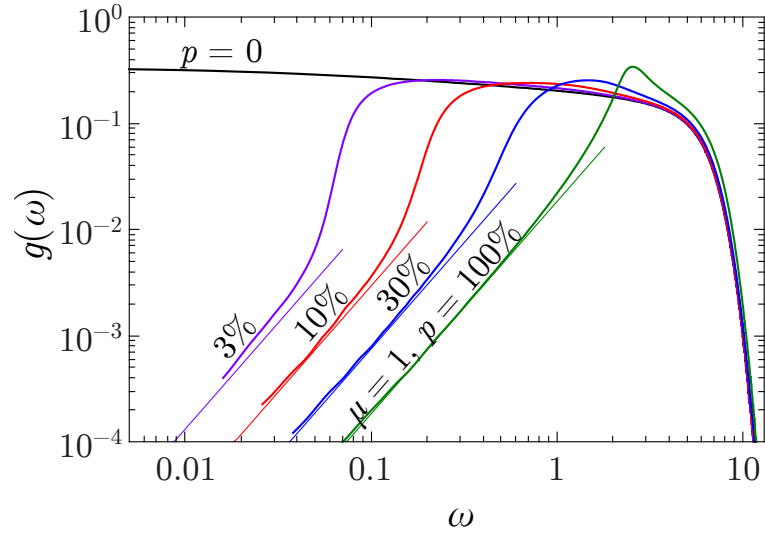
существовать. Тем не менее, ширина жесткой щели, в данном случае, имеет ту же зависимость от  $\mu$ , что и ширина фононной щели,  $\omega_{\max} \propto \sqrt{\mu}$ .

## 1.10 Некристаллическое происхождение акустических фононов

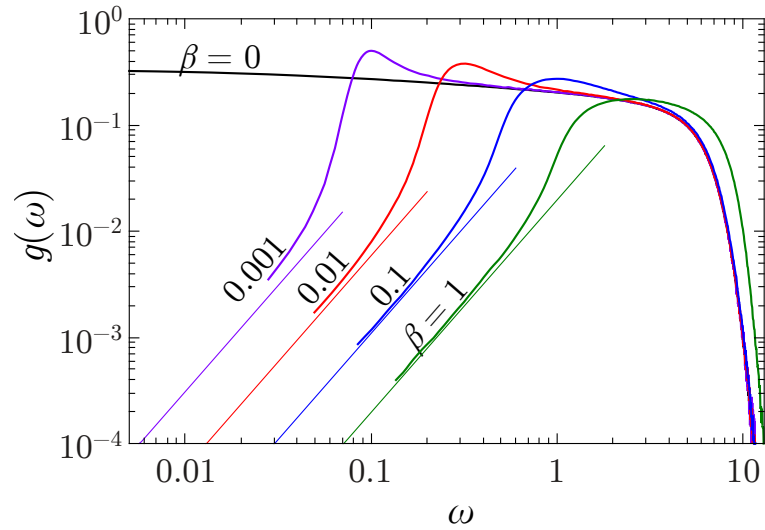
В этом разделе мы покажем, что появление акустических фононов (и макроскопической жесткости) в системе не связано с кристаллическим порядком в члене  $\mu M_0$ .

### 1.10.1 Решетки с вырезанными связями

Рассмотрим случай, когда определенная часть пружин вырезано из матрицы  $\mu M_0$ . Для определенности мы зафиксируем значение параметра  $\mu = 1$ . Пусть параметр  $p$  задает процент оставшихся пружин. Порог перколяции в простой кубической решетке для задачи связей имеет вид  $p_c \approx 25\%$  [94]. Если  $p < p_c$ , то не существует бесконечного кластера, соединенного пружинами и, следовательно, все моды матрицы  $\mu M_0$  локализованы на конечных кластерах и акустические фононы отсутствуют. Тем не менее, полная динамическая матрица  $M = AA^T + M_0$  по-прежнему имеет четко определенные фононные моды с ПКС  $g(\omega) \propto \omega^2$  для всех положительных значений  $p$  даже ниже порога перколяции  $p_c$ . Нормированная плотность состояний  $g(\omega)$  для различных значений  $p$  показано на рис. 1.22. Прямые линии показывают фононный вклад в ПКС, вычисленный по формуле (1.56) со скоростью звука, определенной по формуле (1.56). Модуль Юнга  $E$  был рассчитан численно по формуле (1.59) для решетки с  $N = 10^6$  атомами (одна реализация) таким же образом, как это было сделано в разделе 1.9.



**Рис. 1.22.** Плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  для динамической матрицы  $M = AA^T + M_0$  и различным процентом вырезанных пружин  $100\% - p$ , рассчитанная с помощью КРМ для простой кубической решетки с  $N = 200^3$  (сплошные линии). Прямые линии рассчитываются по формуле (1.55) со скоростью звука  $v = \sqrt{E/\rho_0}$ . Модуль Юнга  $E$  вычисляется таким же образом, как описано в разделе 1.9.



**Рис. 1.23.** Плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  для динамической матрицы  $M = AA^T + \beta BB^T$  с различными значениями  $\beta$ , рассчитанная с помощью КРМ для простой кубической решетки с  $N = 100^3$  (сплошные линии). Прямые линии рассчитываются по формуле (1.55) со скоростью звука  $v = \sqrt{E/\rho_0}$ . Модуль Юнга  $E$  вычисляется таким же образом, как описано в разделе 1.9.

## 1.10.2 Суперпозиция двух случайных матриц

Другой (менее очевидной) возможностью получить фононы является добавление к случайной динамической матрицы  $AA^T$  другой случайной матрицы  $\beta BB^T$ . Здесь  $\beta$  является параметром, а случайная матрица  $B$  строится таким же образом, как случайная матрица  $A$ , но они статистически независимы друг друга. Хотя оба слагаемых  $AA^T$  и  $\beta BB^T$  в отдельности имеют нулевую жесткость (и не имеют фононов), их суперпозиция вводит конечную жесткость  $E$  в систему. Жесткость меняется, когда мы изменяем параметр  $\beta$ , как  $E \propto \sqrt{\beta}$  и стремится к нулю, когда  $\beta \rightarrow 0$ . В разделе 2.5 мы покажем различные масштабные соотношения для модели  $M = AA^T + \mu M_0$ . Модель  $M = AA^T + \beta BB^T$  имеет те же масштабные соотношения с заменой  $\mu$  на  $\beta$ , если  $\beta \ll 1$ . Результаты, полученные в рамках этого подхода, показаны на рис. 1.23.

## 1.11 Заключение к главе 1

В этой главе мы показали, что разреженные динамические случайные матрицы общего вида  $M = AA^T + \mu M_0$  с неотрицательными собственными значениями  $\varepsilon = \omega^2$  могут быть с успехом использованы для описания достаточно общих свойств колебательных спектров аморфных тел. Мы показали, что система с  $\mu = 0$  является критической системой с нулевой макроскопической жесткостью, в которой акустические фононы не могут распространяться.

Рассмотренный метод случайных матриц имеет преимущество по сравнению с используемыми в настоящее время методами молекулярной динамики, поскольку построение устойчивой случайной динамической матрицы требует значительно меньше усилий, чем поиск устойчивого положения равновесия для реальных стекол со специфическими межатомными потенциалами взаимодействия. Во многих случаях результаты, как представляется, являются очень похожими.

Изучение вопроса о локализации этих колебательных мод в трехмерной системе привело нас к выводу, что, несмотря на высокую степень беспорядка, большинство из этих мод — это делокализованные возбуждения. Об этом свидетельствуют значения степени делокализации и статистики колебательных уровней, где четко проявляется эффект расталкивания уровней. Наши результаты хорошо согласуются с соответствующими результатами, полученными для реальных стекол методами молекулярной динамики.

## Глава 2

# Диффузия колебаний

В данной главе рассмотрены транспортные свойства фононов в модели аморфного тела с динамической матрицей  $M = AA^T + \mu M_0$  [A3–A5]. Рассчитаны динамический структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , закон дисперсии фононов  $\omega_{\mathbf{q}}$  и длина свободного пробега фононов  $l(\omega)$  (разделы 2.1 и 2.2). Сравнение последней с длиной волны фонона  $\lambda$  определяет частоту кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$ , которая стремится к нулю, когда  $\mu \rightarrow 0$ . Показано, что выше  $\omega_{\text{IR}}$  фононы перестают существовать, и они превращаются в диффузоны. В разделе 2.3 рассмотрены свойства диффузонов и показано, что они распространяются путем диффузии. В разделе 2.4 найдено асимптотическое поведение теплопроводности. В разделе 2.5 определены масштабные соотношения в рассматриваемой модели.

## 2.1 Динамический структурный фактор

Динамический структурный фактор является одной из важных характеристик колебаний в твердом теле. Он определяет структуру собственных мод в обратном пространстве [42]. В скалярной модели (моды не имеют поляризации, см. раздел 1.1), он может быть определен как

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{N} \sum_{j=1}^N \left| \sum_{i=1}^N u_i(\omega_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} \right|^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (2.1)$$

где  $u_i(\omega_j)$  — смещение  $i$ -го атома для  $j$ -й собственной моды. Множитель  $\pi/N$  был выбран для удобства.

Для нахождения дисперсионную кривую фононов (зависимость частоты фононов  $\omega$  от волнового вектора  $\mathbf{q}$ ) и длину свободного пробега фононов  $l(\omega)$  вычисляется динамический структурный фактор (2.1) как преобразования Фурье в пространстве и во времени от атомных смещений  $u(\mathbf{R}_i, t) \equiv u_i(t)$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2}{NT_{\max}} \left| \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} \int_0^{T_{\max}} u(\mathbf{R}_i, t) e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (2.2)$$

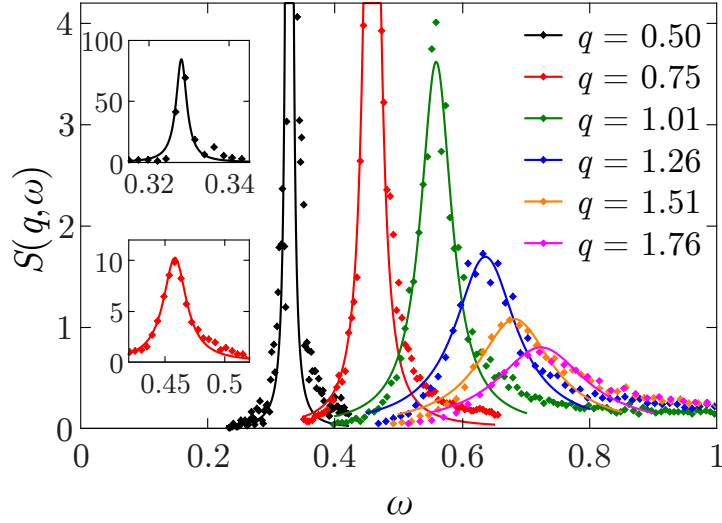
Для этого мы задаем всем атомам в начальный момент времени  $t = 0$  случайные смещения  $u(\mathbf{R}_i, 0)$  (гауссово распределение с нулевым средним и единичной дисперсией) и нулевые скорости. Тогда численное решение уравнения Ньютона (с массами  $m_i = m$ ) позволяет проанализировать атомную динамику при  $t \neq 0$ . Пусть  $u(\mathbf{R}_i, t)$  — смещение  $i$ -го атома, как функция от координаты атома  $\mathbf{R}_i$  и времени  $t$ . Можно показать, что определения (2.1) и (2.2) эквивалентны.

В рассматриваемой системе атомные положения равновесия  $\mathbf{R}_i$  образуют простую кубическую решетку, поэтому волновые векторы  $\mathbf{q}$  имеют дискретные значения, которые определяются соответствующей обратной решеткой. Например, для кубического образца  $L \times L \times L$  и направления  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$  волновой вектор имеет вид  $q_n = 2\pi n/a_0L$ , где целые числа  $n$  лежат в диапазоне  $-L/2 \leq n \leq L/2$ . В этом случае плотность колебательных состояний связана с динамическим структурным фактором через сумму по первой зоне Бриллюэна

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.3)$$

## 2.2 Акустические фононы

В аморфной системе фононы имеют конечное время жизни, поэтому каждому волновому вектору  $\mathbf{q}$  соответствует некоторый спектр частот  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .



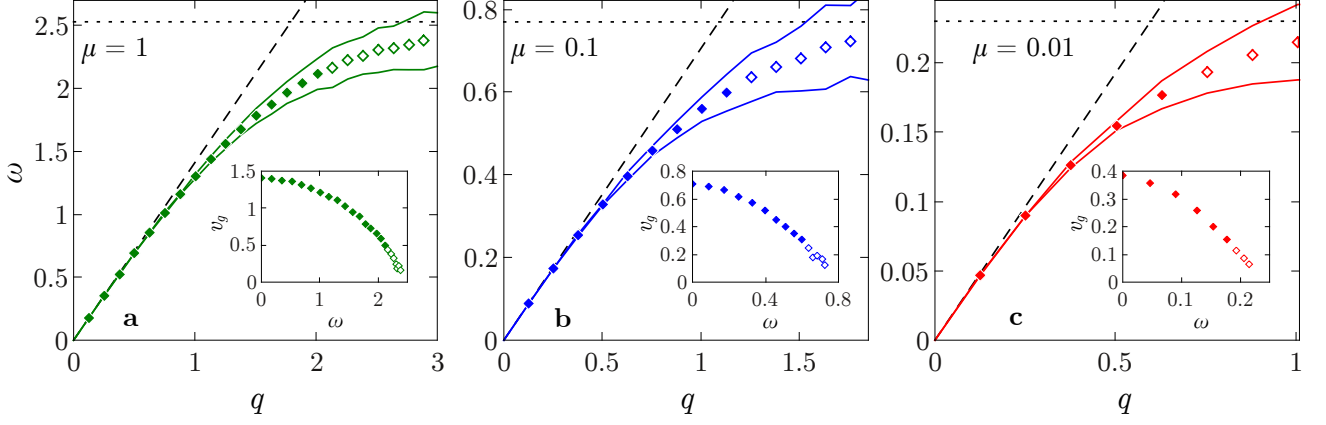
**Рис. 2.1.** Динамический структурный фактор для различных волновых векторов в направлении  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$  и  $\mu = 0.1$ . Заполненные ромбы соответствуют расчетным значениям  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , а линии показывают наилучшую подгонку лоренцовского профиля (2.4). Число атомов равно  $N = 50^3$  (одна реализация). На вставках показан динамический структурный фактор для  $q = 0.5/a_0$  и  $q = 0.75/a_0$ . Частота  $\omega$  указана в единицах  $\Omega$ , а волновой вектор  $q$  — в единицах  $1/a_0$ .

Если время жизни существенно больше периода колебаний, тогда мы имеем узкую фоновую линию

$$S(\mathbf{q}, \omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_{\mathbf{q}})^2 + (\Delta\omega)^2}. \quad (2.4)$$

Для каждого значения волнового вектора  $\mathbf{q}$  из подгонки мы можем найти частоту фононов  $\omega_{\mathbf{q}}$  и ширине фоновой линии  $\Delta\omega$ , которая соответствует обратному времени жизни фононов  $\Gamma = 2\Delta\omega$ . Фактор 2 учитывает, что  $\Delta\omega$  соответствует затуханию амплитуды колебаний. Результаты для  $\omega_{\mathbf{q}}$  показаны на рис. 2.2 для трех значений  $\mu$  и  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$ . При достаточно малых значениях волнового вектора  $q$  мы видим хорошую линейную дисперсионную кривую  $\omega_{\mathbf{q}} = vq$ , со скоростью звука  $v$ , определяемой по формуле (1.56). Она не зависит от направления  $\mathbf{q}$  (т. е. скорость звука является изотропной). С увеличением  $q$ , частота  $\omega_{\mathbf{q}}$  показывает выраженную сублинейную зависимость и приближается к максимальной частоте  $\omega_{\max}$ . В этой области  $\mathbf{q}$ , мы наблюдали слабую анизотропию дисперсионных кривых для  $\mu = 1$ . При меньших значениях  $\mu$  зависимость  $\omega_{\mathbf{q}}$  изотропна. Так как  $\omega_{\max} \propto \sqrt{\mu}$ , вертикальная ось на рис. 2.2



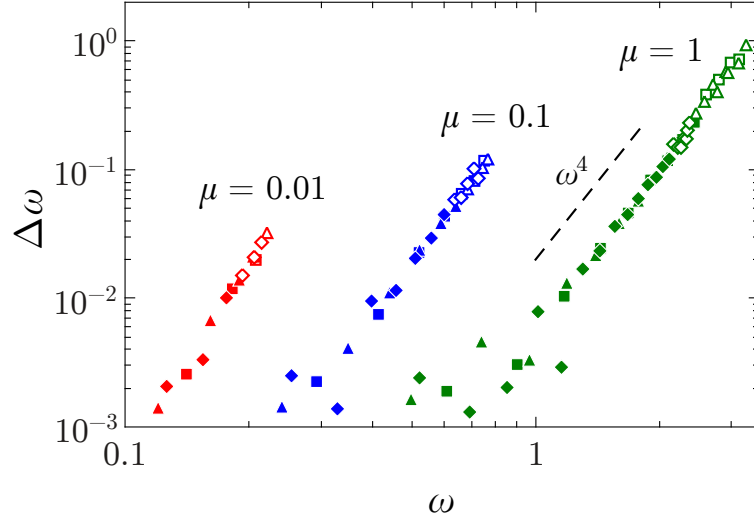


**Рис. 2.2.** Дисперсионные кривые  $\omega_q(q)$  для направлений  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$  для различных  $\mu$  (1, 0,1, 0,01) в кубическом образце с  $N = 50^3$  атомами (одна реализация). Точки указывают частоту, соответствующую максимуму  $S(\mathbf{q}, \omega)$  для каждого дискретного значения  $q_n$ . Закрашенные и открытые точки соответствуют частотам ниже и выше кроссовера Иоффе-Регеля соответственно (см. текст ниже). Сплошные линии отмечают частоты, когда значение  $S(\mathbf{q}, \omega)$  (при заданном  $\mathbf{q}$ ) равно половине от максимального. Пунктирные линии показывают линейную зависимость  $\omega = vq$  со скоростью звука  $v = \sqrt{E/\rho_0}$ . Горизонтальные пунктирные линии соответствуют максимальной частоте  $\omega_{\max}$  в  $g(\omega)$  (определяется по рис. 1.19). Вставки показывают групповую скорость  $v_g = d\omega/dq$ , как функцию  $\omega$ . Частота  $\omega$  указана в единицах  $\Omega$ , волновой вектор  $q$  указан в единицах  $1/a_0$ .

масштабируется примерно как  $\sqrt{\mu}$  и горизонтальная ось, как  $\mu^{1/4}$  (скорость звука  $v \propto \sqrt{E} \propto \mu^{1/4}$  и  $q_{\max} \approx \omega_{\max}/v \propto \mu^{1/4}$ ).

Сильную отрицательную дисперсия групповой скорости  $v_g = d\omega_q/dq$  для больших значений  $q$  можно объяснить эффектом расталкивания уровней за счет связи фононов с квазилокальными колебаниями вблизи частоты  $\omega_{\max}$ , что соответствует резкому максимуму в ПКС  $g(\omega)$  (см. рис. 1.19). Степень делокализации  $P(\omega)$  для  $\mu = 0.001$ ,  $\mu = 0.01$  и  $\mu = 0.1$  имеет провал при  $\omega \approx \omega_{\max}$  (см. рис. 1.20), поэтому соответствующие колебания могут быть отнесены к квазилокальным. В дальнейшем мы увидим, что коэффициент диффузии  $D(\omega)$  также имеет глубокий минимум при  $\omega \approx \omega_{\max}$  (см. рис. 2.14).

Отрицательная дисперсия групповой скорости  $v_g$  отвечает также за явный рост фононной ПКС над дебаевской зависимостью  $\omega^2$ , заданной уравнением (1.55). Это отчетливо видно на рис. 1.19. Действительно, принимая во внимание



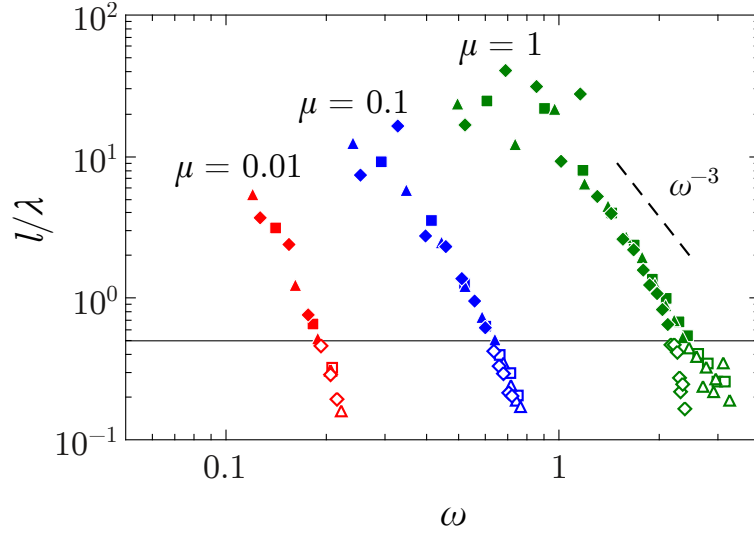
**Рис. 2.3.** Фононная ширина линии  $\Delta\omega$ , как функция  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для различных  $\mu$  в кубическом образце с  $N = 50^3$  (одна реализация). Различные символы соответствуют различным направлениям  $\mathbf{q}$ :  $\diamond$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$ ,  $\triangle$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$ ,  $\square$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 111 \rangle$ . Заполненные и открытые символы относятся к возбуждениям ниже и выше частоты кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  соответственно.

дисперсию и пренебрегая слабой анизотропии (которая имеет место только для  $\mu = 1$ ), мы можем записать вместо уравнения (1.55)

$$g_{\text{ph}}(\omega) = \frac{a_0^3 q^2(\omega)}{2\pi^2 v_g(\omega)}. \quad (2.5)$$

Групповая скорость  $v_g(\omega) = d\omega/dq$  показана на вставках на рис. 2.2. Принимая для  $q(\omega)$  и  $v_g(\omega)$  данные рис. 2.2, получаем точки (заполненные и открытые ромбы), показанные на рис. 1.19. Так как они прекрасно совпадают с числовыми данными для  $g(\omega)$  ниже  $\omega_{\text{max}}$ , мы приходим к выводу, что все возбуждения в фононной щели принадлежат фононам (с нелинейной дисперсией при более высоких значениях  $q$ ).

Фононную ширину линии  $\Delta\omega$  можно также найти с помощью подгонки (2.4). Соответствующие результаты показаны на рис. 2.3. Как следует из этого рисунка,  $\Delta\omega \propto \omega^4$  и не зависит от направления  $\mathbf{q}$ . Это похоже на рэлеевское рассеяние фононов на статическом беспорядке. Тем не менее, в этом случае  $\Delta\omega$  была бы пропорциональна  $q^4$ . Из-за нелинейной дисперсии в  $\omega_{\mathbf{q}}$ , эти зависимости не соответствуют друг другу. Скорее, фононная ширина линии



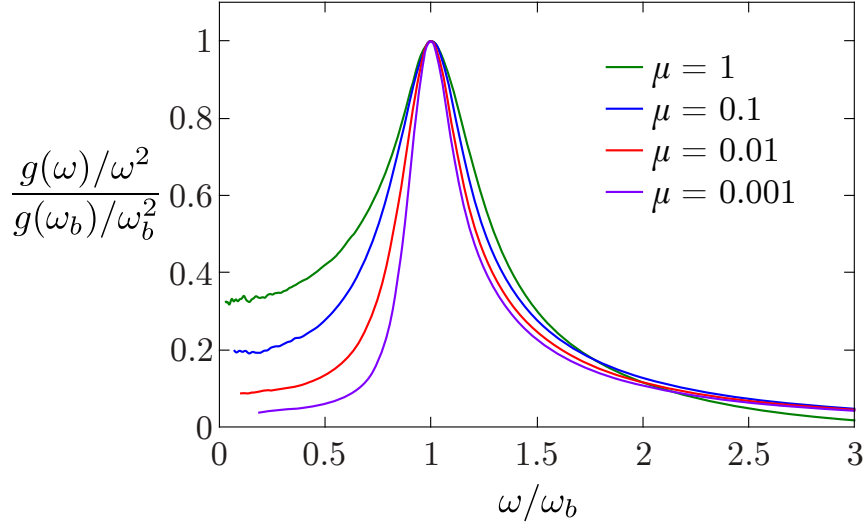
**Рис. 2.4.** Отношение  $l(\omega)/\lambda$ , как функция  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для различных  $\mu$ . Разные символы соответствуют разным направлениям  $\mathbf{q}$ , как описано на рис. 2.3. Сплошная горизонтальная линия (отделяющая заполненные и открытые символы) соответствует кроссоверу Иоффе-Регеля  $l(\omega) = \lambda/2$ .

определяется сильным резонансным рассеянием фононов на квазилокальных колебаниях, ответственных за резкой пик в ПКС, аналогичные тем, которые введены в [11]. Глубокий минимум в коэффициенте диффузии  $D(\omega)$  вокруг частот  $\omega_{\max}$  также подтверждает эту идею (см. рис. 2.14).

Зная величину  $\Delta\omega$  (и  $\Gamma$ ), фононная длина свободного пробега  $l(\omega)$  может быть рассчитана как

$$l(\omega) = \frac{v_g}{\Gamma} = \frac{v_g}{2\Delta\omega}. \quad (2.6)$$

Фононы — это хорошо определенные возбуждения, если их длина свободного пробега  $l(\omega)$  превышает длину волны фонона  $\lambda = 2\pi/q$  (критерий Иоффе-Регеля для фононов). Как мы увидим в следующем разделе, фононы преобразуются в “диффузоны”, когда  $l(\omega) \approx \lambda/2$  (см. границу между закрашенными и открытыми символами на рис. 2.14). Мы будем называть соответствующую частоту кроссовера, как  $\omega_{\text{IR}}$ . На рис. 2.4 показано отношение  $l(\omega)/\lambda$  как функция  $\omega$  при нескольких значениях  $\mu$  и различных направлениях волнового вектора  $\mathbf{q}$ . Граница между заполненными и открытыми символами (полная горизонтальная линия) соответствует частоте  $\omega_{\text{IR}}$ . Таким образом,

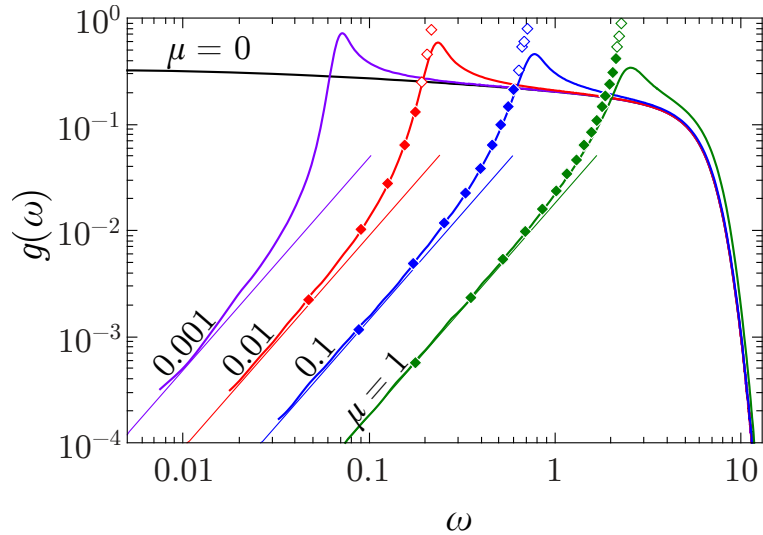


**Рис. 2.5.** Приведенная ПКС  $g(\omega)/\omega^2$  как функция  $\omega/\omega_b$ , где  $\omega_b$  является положением бозонного пика.

заполненные и открытые символы на рис. 2.2, 2.3, 2.4, 2.6 принадлежат фононам с частотами ниже и выше частоты кроссовера Иоффе-Регеля соответственно.

Как правило, частота кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  в стеклах коррелирует с положением бозонного пика  $\omega_b$ , см. [38–42] и ссылки в этих работах. Это частота, где приведенная ПКС  $g(\omega)/\omega^2$  имеет максимум. В исследуемой неупорядоченной решетке также наблюдается довольно резкий бозонный пик (рис. 2.5). Как следует из рис. 2.6 левая часть бозонного пика строится из фононов с отрицательной дисперсией групповой скорости  $d\omega_{\mathbf{q}}/d\mathbf{q}$ . Аналогичный вывод был сделан в последнее время для двумерных и трехмерных стекол Леннарда-Джонса [93; 95; 96]. Правая сторона бозонного пика состоит из диффузонов смещенных из области малых частот  $0 < \omega < \omega_{\text{max}}$  дополнительным слагаемым  $\mu M_0$ .

Частоты  $\omega_{\text{max}}$ ,  $\omega_{\text{IR}}$  и  $\omega_b$  собраны в таблице 2.1 для различных значений  $\mu$ . Как видно из таблицы,  $\omega_{\text{IR}}$  близка к частоте  $\omega_{\text{max}}$  и к положению бозонного пика  $\omega_b$ . Выше  $\omega_{\text{IR}}$  фононы прекращают свое существование как хорошо определенные возбуждения. Они плавно трансформируются в диффузоны, которые мы рассмотрим в следующем разделе. Относительное число фононов



**Рис. 2.6.** Плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  для динамической матрицы  $M = AA^T + \mu M_0$  и пяти различных  $\mu$  (0, 0,001, 0,01, 0,1, 1), рассчитанная с помощью КРМ для простой кубической решетки с  $N = 200^3$  (сплошными линиями). Прямые линии соответствуют предсказанию Дебая (1.55). Заполненные и незаполненные ромбы соответствуют фоновому вкладу в ПКС ниже и выше частоты кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  соответственно. Частота указана в единицах  $\Omega$ .

в решетке можно оценить следующим образом

$$N_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_{\text{IR}}} g(\omega) d\omega. \quad (2.7)$$

Эти значения также приведены в таблице 2.1. Мы видим, что относительное число фононов в решетке мало для всех исследованных значений  $\mu$ . Это согласуется с аналогичными оценками для аморфного кремния (4%) [30] и аморфного  $\text{SiO}_2$  (0.2%) [19].

$\mu$	$\omega_{\text{max}}/\Omega$	$\omega_b/\Omega$	$\omega_{\text{IR}}/\Omega$	$N_{\text{ph}}$
1	2.5	2.4	2.2*	0.12
0.1	0.78	0.74	0.62	0.027
0.01	0.23	0.23	0.19	0.0066
0.001	0.072	0.07		

**Таблица 2.1.** Частота максимума в ПКС  $\omega_{\text{max}}$ , частота кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  и частота бозонного пика  $\omega_b$  для различных  $\mu$ . Символ \* означает, что  $\omega_{\text{IR}}$  был найден для направления  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$ .  $N_{\text{ph}}$  указывает относительное число фононов в решетке.

## 2.3 Диффузоны

В этом разделе мы рассмотрим свойства диффузонов (мы ввели эти обозначения в разделе 1.5). Как известно, явление диффузии обычно имеет место для сохраняющихся во времени физических величин. В свободной замкнутой механической системе, мы имеем два интеграла движения: импульса и энергии. Таким образом, следует различать диффузию импульса и энергии.

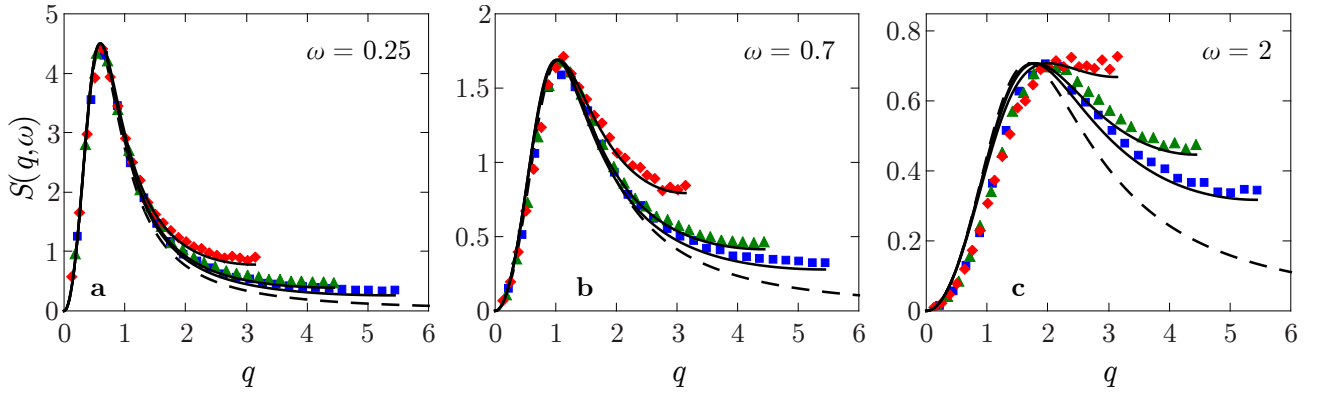
### 2.3.1 Диффузия импульса

Сначала рассмотрим распространение импульса. Как правило, диффузия импульса связана с вязкостью в системе. Если все атомные массы равны ( $m_i = m$ ), диффузия импульса эквивалентно диффузии атомных смещений. Это происходит потому, что в нашей системе положение центра инерции сохраняется, и мы можем поставить его в начале системы координат. Тогда сумма всех смещений атомов равна нулю

$$\sum_i u_i(t) = 0, \quad (2.8)$$

т.е. она является интегралом движения. Диффузия смещений, в данном случае выглядит как диффузия “частиц” в решетке, где сохраняется общее число частиц. Можно дополнить аналогию, если вычесть среднее смещение (число “частиц”, деленное на число атомов) и устремить число “частиц” к бесконечности. В этом случае смещения не ограничены, и такой процесс непрерывен во времени.

Для простоты рассмотрим случай  $\mu = 0$ , когда фононы отсутствуют, и только диффузоны присутствуют в решетке (не считая небольшого числа высокочастотных локализованных мод). На рис. 2.7 показан структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  в зависимости от волнового вектора  $\mathbf{q}$  для трех различных направлений в пространстве  $\mathbf{q}$  (символы) и для трех различных частот  $\omega$ .



**Рис. 2.7.** Динамический структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  (точки) для  $\mu = 0$  и для трех различных частот. Различные символы соответствуют различным направлениям волнового вектора  $\mathbf{q}$ :  $\diamond$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$ ,  $\triangle$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$ ,  $\square$  для  $\mathbf{q} \parallel \langle 111 \rangle$ . Сплошные линии соответствуют структурному фактору случайных блужданий на решетке  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  с коэффициентом диффузии  $D_{\text{rw}} = 0.7$ . Штриховая линия соответствует пределу  $q \ll 1$  (уравнение (2.12)). Частота указана в единицах  $\Omega$ , волновой вектор — в единицах  $1/a_0$ .

Давайте сравним полученных динамический структурный фактор фактор со динамический структурным фактором случайного блуждания  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  на решетке.

Как было показано в [97] для случайного блуждания по решетке,  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  задается выражением

$$S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\Gamma(\mathbf{q})}{\omega^2 + \Gamma^2(\mathbf{q})}. \quad (2.9)$$

Это функция Лоренца, с шириной  $\Gamma(\mathbf{q})$ , заданной уравнением

$$\Gamma(\mathbf{q}) = D_{\text{rw}}Q^2(\mathbf{q}) \quad (2.10)$$

где  $D_{\text{rw}}$  является коэффициентом диффузии случайного блуждания. В простой кубической решетке (с постоянной решетки  $a_0$ ) функция  $Q(\mathbf{q})$  имеет вид

$$Q(\mathbf{q}) = \frac{2}{a_0} \sqrt{\sin^2 \frac{q_x a_0}{2} + \sin^2 \frac{q_y a_0}{2} + \sin^2 \frac{q_z a_0}{2}}. \quad (2.11)$$

При малых значениях  $q \ll 1/a_0$ ,  $Q(\mathbf{q}) = q$  и в непрерывном пределе мы имеем хорошо известный результат для структурного фактора диффузии [98, §89]

$$S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2D_{\text{rw}}q^2}{D_{\text{rw}}^2q^4 + \omega^2}. \quad (2.12)$$

Отметим, что структурный фактор (2.9) имеет максимум при значениях  $\mathbf{q}$ , определяющихся условием

$$\omega = \Gamma(\mathbf{q}) = D_{\text{rw}}Q^2(\mathbf{q}). \quad (2.13)$$

Мы можем интерпретировать его как “закон дисперсии для диффузонов” с шириной максимума  $\Gamma(\mathbf{q})$ . Для  $q \ll 1/a_0$ ,  $\Gamma(\mathbf{q}) = D_{\text{rw}}q^2$ . Соответствующая ширина линии колебаний  $\Gamma(q) \propto q^2$  была обнаружена во многих стеклах в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию, смотри, например, [35; 36] и ссылки в них.

Сравнение динамического структурного фактора  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , (2.2) со структурный фактором случайного блуждания  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  (2.9) показано на рис. 2.7. Для всех кривых в качестве подгоночного параметра использовался коэффициент диффузии  $D_{\text{rw}} \approx 0.7\Omega a_0^2$ . Это означает, что коэффициент диффузии атомных смещений  $D_u \approx 0.7\Omega a_0^2$  (см. раздел 2.6). Другим подгоночным параметром была высота максимума  $h(\omega)$  структурного фактора случайных блужданий. Согласно формуле (2.9), в максимуме  $\Gamma(\mathbf{q}) = \omega$  и  $h(\omega) = 1/\omega$ , но с учетом точек на рис. 2.7 мы использовали несколько более высокие значения  $h(\omega)$ .

Небольшая разница между  $h(\omega)$  и  $1/\omega$  может быть объяснена различными частотными зависимостями плотности состояний  $g(\omega)$  для колебаний и для случайных блужданий (которая следует из правила сумм, аналогичного формуле (2.3)). Как видно из рисунка 2.7, для исследованных частот подходят идеально. С увеличением частоты выше  $\omega \approx 2\Omega$ , подгонка становится все хуже и хуже, так как мы подходим к порогу локализации в точке  $\omega_{\text{loc}} \approx 5.5\Omega$  (см. ниже), который не описывается простой моделью марковских случайных блужданий.



Рассмотрим теперь корреляционную функцию атомных смещений, которая выражается через собственные векторы  $u(\mathbf{R}, \omega)$  динамической матрицы  $M$ :

$$C(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}} u(\mathbf{R} + \mathbf{r}, \omega) u(\mathbf{R}, \omega). \quad (2.14)$$

Можно заметить, что  $C(\mathbf{r}, \omega)$  является преобразованием Фурье от динамического структурного фактора (2.1)

$$C(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{8\pi^4} \int S(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (2.15)$$

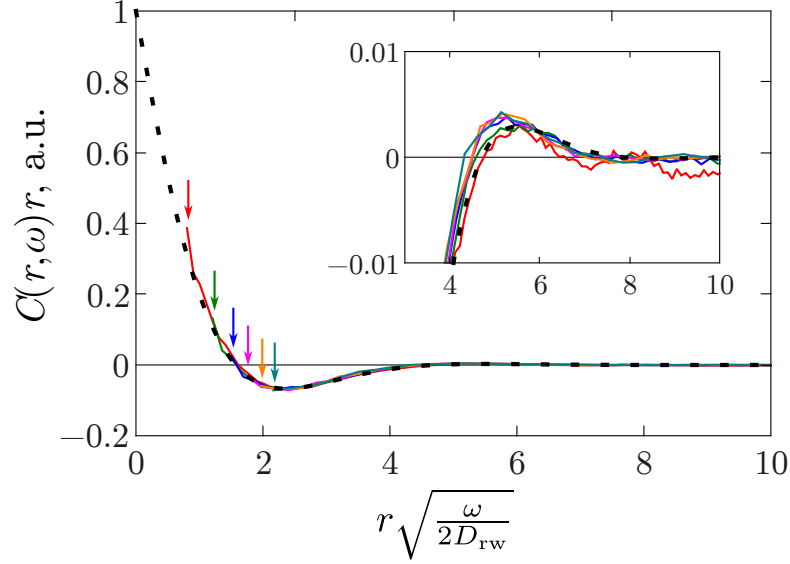
Давайте сравним полученную корреляционную функцию атомных смещений с корреляционной функцией случайных блужданий. Для расстояний больших, чем период решетки  $a_0$  мы можем использовать предел малых  $q \ll 1/a_0$  и интегрировать уравнение (2.12) для структурного фактора случайного блуждания, взятое в приближении непрерывной среды. В результате, мы получаем

$$C_{\text{rw}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2 r D_{\text{rw}}} \exp\left(-r \sqrt{\frac{\omega}{2D_{\text{rw}}}}\right) \cos\left(r \sqrt{\frac{\omega}{2D_{\text{rw}}}}\right). \quad (2.16)$$

Рисунок 2.8 показывает хорошее согласие нашей корреляционной функции (2.15) с корреляционной функцией случайного блуждания (2.16). Для всех исследованных частот численные данные совпадают между собой и становятся неотличимыми от теоретического предсказания (2.16). Мы можем видеть также на этом рисунке явление антикорреляции (область отрицательных значений корреляционной функции). Как следует из формулы (2.16), корреляционная функция случайного блуждания меняет свой знак в первый раз в

$$r \sqrt{\frac{\omega}{2D_{\text{rw}}}} = \frac{\pi}{2}. \quad (2.17)$$

Это также хорошо согласуется с нашими результатами численных расчетов. Таким образом, мы можем назвать соответствующее значение  $r$ , определенное с помощью уравнения (2.17) в качестве радиуса диффузора. Это типичный



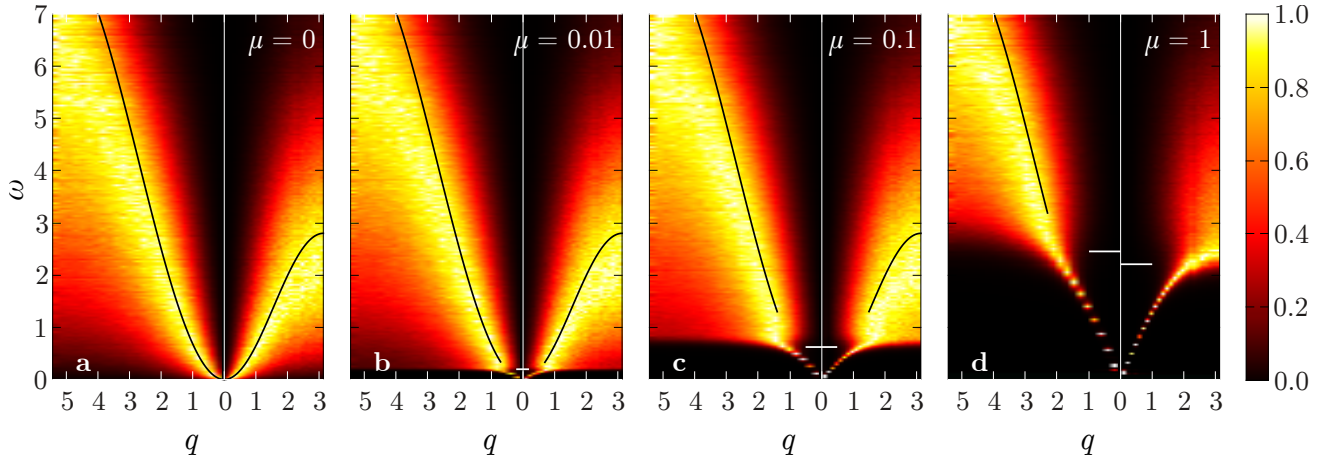
**Рис. 2.8.** Корреляционная функция  $C(\mathbf{r}, \omega)$  для  $\mu = 0$  и шести различных частот ( $\omega/\Omega = 0.14, 0.31, 0.49, 0.66, 0.84, 1.01$ ) для образца с  $N = 50^3$  атомами. Сплошные линии показывают результат численных расчетов согласно уравнению (2.2). Каждая линия начинается с радиуса  $r = r_{\min}$ , который примерно равен 2.5 межатомным расстояниям (показано стрелками). Штриховая линия соответствует уравнению (2.16) с  $D_{\text{rw}} = 0.7\Omega a_0^2$ . Радиус  $r$  указан в единицах  $a_0$ .

размер области, которая колеблется с частотой  $\omega$  и имеет один знак всех атомных смещений. В соответствии с (2.17), радиус диффузона задается формулой

$$r_d(\omega) = \pi \sqrt{\frac{D_{\text{rw}}}{2\omega}} \propto \omega^{-1/2}. \quad (2.18)$$

При  $\omega = 0$  корреляционная функция (2.16) медленно убывает как  $1/r$ . В неупорядоченных системах при критической точке корреляционная функция убывает как  $C(r) \propto 1/r^{d-D_2}$ , где  $d$  — размерность пространства и  $D_2$  — корреляционная размерность. Исходя из этого, мы приходим к выводу, что в нашем случае  $D_2 = 2$ , что соответствует диффузии.

Теперь рассмотрим динамический структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  для  $\mu > 0$ . Для лучшего визуального эффекта мы покажем карту функции  $S(\mathbf{q}, \omega)$  на плоскости  $(\omega, q)$  для различных направлений в пространстве  $\mathbf{q}$ . Чтобы сделать это, для каждой частоты  $\omega$  мы нашли максимальное значение  $S(\mathbf{q}, \omega)$  как функции  $\mathbf{q}$ . После этого, для каждого значения  $\omega$ , мы нормировали функцию

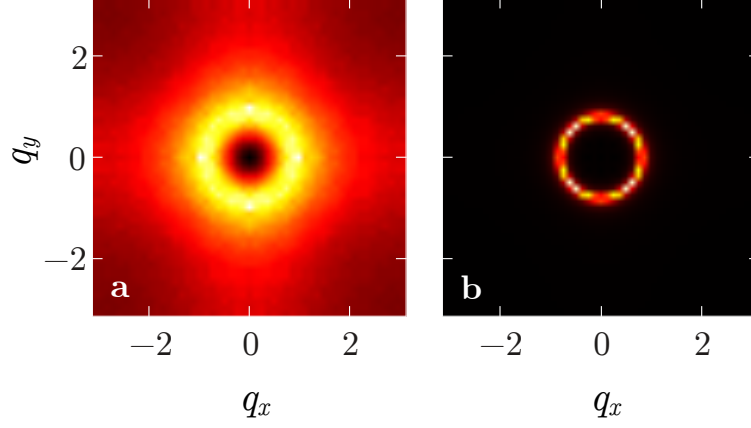


**Рис. 2.9.** Нормированный структурный фактор  $S_n(\mathbf{q}, \omega)$  как функция волнового вектора  $q$  (в единицах  $1/a_0$ ) для некоторых направлений в обратном пространстве и частоты  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для различных значений  $\mu$  (0, 0.01, 0.1, 1). Образец состоит из  $N = 50^3$  атомов. Усреднение проведено по 100 реализациям. Левая часть каждой панели соответствует направлению  $\mathbf{q} \parallel \langle 111 \rangle$ , правая часть — направлению  $\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$ . белые горизонтальные штрихи соответствуют частоте кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$ . Для  $\mu = 1$  частота  $\omega_{\text{IR}}$  немного отличается для различных направлений в обратном пространстве. Черная сплошная линия соответствует уравнению (2.13) для случайных блужданий на решетке с коэффициентом диффузии  $D_{\text{rw}} = 0.7\Omega a_0^2$ .

$S(\mathbf{q}, \omega)$  к величине этого максимума

$$S_n(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, \omega) / \max_{\mathbf{q}'} S(\mathbf{q}', \omega). \quad (2.19)$$

Результаты показаны на рис. 2.9 для четырех различных значений  $\mu$  и двух направлений в пространстве  $\mathbf{q}$ . Белый цвет соответствует максимуму, когда нормированный структурный фактор  $S_n(\mathbf{q}, \omega) = 1$ , в то время как черный цвет соответствует случаю  $S_n(\mathbf{q}, \omega) = 0$ . Для  $\mu \neq 0$  мы можем ясно видеть два типа возбуждений в решетке. При достаточно низких частотах, ниже  $\omega_{\text{IR}}$ , мы видим, фононы с четко определенным законом дисперсии  $\omega_{\text{IR}}$ , такой же, как и в предыдущем разделе. При частоте кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$ , структурный фактор сильно расширяется, и дисперсионная линия фононов исчезает. Выше  $\omega_{\text{IR}}$  динамический структурный фактор хорошо совпадает с структурным фактором для случая  $\mu = 0$ , показанным на рис 2.9а что соответствует диффузорам. Максимум нормированного структурного



**Рис. 2.10.** Нормированный структурный фактор  $S_n(\mathbf{q}, \omega)$ , как на рис. 2.9 но показанный в пространстве  $\mathbf{q}$  в плоскости  $q_x q_y$  ( $q_z = 0$ ) для  $\omega = 0.5\Omega$ . Левая панель (a) соответствует  $\mu = 0$ , правая (b) —  $\mu = 0.1$ .

фактора  $S_n(\mathbf{q}, \omega)$  (белые области) хорошо согласуется с уравнением (2.13) (с тем же коэффициентом диффузии  $D_{\text{rw}}$ ), дающие максимум структурного фактора случайных блужданий  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  (черная линия). Это означает, что коэффициент диффузии атомных смещений не зависит от  $\mu$ . Отклонения от  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  имеют место при высоких частотах вблизи порога локализации.

Для  $\mu \neq 0$  радиус диффузона (2.18) принимает максимальное значение в точке  $\omega \approx \omega_{\text{IR}}$ . При меньших частотах мы имеем четко определенные фононы. Так как  $\omega_{\text{IR}} \simeq \Omega\sqrt{\mu}$  и  $D_{\text{rw}} \approx a_0^2\Omega$  мы можем написать для  $0 < \mu \lesssim 1$

$$r_d(\omega_{\text{IR}}) \equiv r_c \simeq \sqrt{D_{\text{rw}}/\omega_{\text{IR}}} \simeq a_0\mu^{-1/4}. \quad (2.20)$$

Величина  $r_c$  играет роль корреляционной длины в нашей решетке. Она расходится при  $\mu \rightarrow 0$ . По порядку величины эта длина совпадает с длиной волны  $\lambda_{\text{IR}} = 2\pi/q_{\text{IR}}$ , соответствующей частоте Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$  (см. раздел 2.5). В образцах с размером, меньшим, чем  $r_c$  фононные моды отсутствуют полностью.

Сравнение динамического структурного фактора фононов и диффузонов приведено на рис. 2.10 как сечение  $S_n(\mathbf{q}, \omega)$  в пространстве  $\mathbf{q}$  для  $q_z = 0$  и частоты  $\omega = 0.5\Omega$  для  $\mu = 0$  и  $\mu = 0.1$ . Видно, что диффузоны обладают гораздо более уширенным динамическим структурным фактором, чем фононы.

## 2.3.2 Диффузия энергии

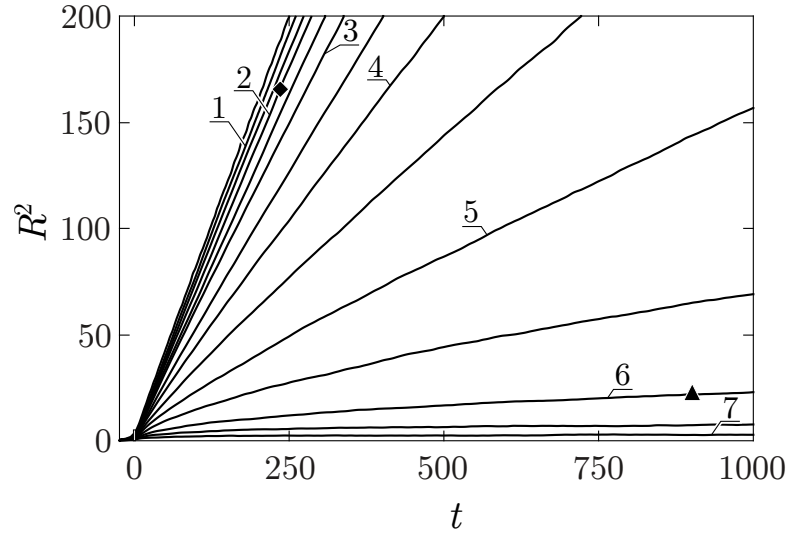
Выше мы говорили, что существуют два типа диффузии, в соответствии с двумя законами сохранения. В этом разделе мы рассмотрим диффузию энергии. В гармоническом приближении все собственные моды независимы, поэтому энергия сохраняется в каждом небольшом интервале частот. Таким образом, коэффициент диффузии энергии  $D(\omega)$  является функцией частоты  $\omega$ .

Есть два распространенных метода для определения коэффициента диффузии  $D(\omega)$ . Первый подход для расчета коэффициента диффузии  $D(\omega)$  для колебаний с частотой  $\omega$  заключается в исследовании расширения волнового пакета с помощью прямого численного решения уравнений Ньютона для кубического образца с  $N = L \times L \times L$  атомами и со свободными граничными условиями вдоль направления  $x$ . Вдоль двух других направлениях мы берем периодические граничные условия.

Будем считать, что в начальный момент времени ( $t = -\text{inf}$ ) смещения и скорости всех атомов равны нулю. Возбудим волновой пакет с частотой  $\omega$  в центре образца. Для этого приложим внешнюю силу с частотой  $\omega$  и случайными фазами  $\varphi_i$  для всех атомов в центральном слое  $x = 0$  нашего образца

$$f_i^{\text{ext}}(t) = \sin(\omega t + \varphi_i) \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau_{\text{exc}}^2}\right) \quad (2.21)$$

где  $\omega\tau_{\text{exc}} \gg 1$ . Для большого образца с  $N = 100 \times 100 \times 100 = 10^6$  атомами, достаточно возбудить только один атомный слой  $x = 0$  с  $100 \times 100 = 10^4$  атомами (правая и левая стороны образца имеют координаты  $x_{r,1} = \pm a_0 L/2$ ). Добавление двух или более соседних слоев не меняет результатов. Таким образом, мы возбуждают колебания с частотами, близкими к частоте  $\omega$  и распределенными в небольшом интервале частот  $\omega - 1/\tau_{\text{exc}} \lesssim \omega \lesssim \omega + 1/\tau_{\text{exc}}$ . В расчетах мы использовали  $\tau_{\text{exc}} = 5/\Omega$  для всех частот  $\omega$ . Численный расчет проводился с момента времени  $t_0 = -5\tau_{\text{exc}}$ , когда внешняя сила незначительна.



**Рис. 2.11.** Зависимость  $R^2(t)$  для случая  $\mu = 0$  в образце с  $N = 100 \times 100 \times 100$  атомами для 14 различных частот ( $\omega/\Omega = 0.5, 1, 1.5, \dots, 7$ , сверху вниз). Числа на графике указывают целые значения частот. Наклон каждой линии соответствует черной точке на рис. 2.12. Две точки для  $\omega = 2\Omega$  и  $\omega = 6\Omega$  соответствуют распределению энергии  $E(x, t)$  вдоль образца для делокализованного и локализованного волнового пакета соответственно (см. рис. 2.13). Время указано в единицах  $1/\Omega$ , ширина волнового пакета  $R$  — в единицах  $a_0$ .

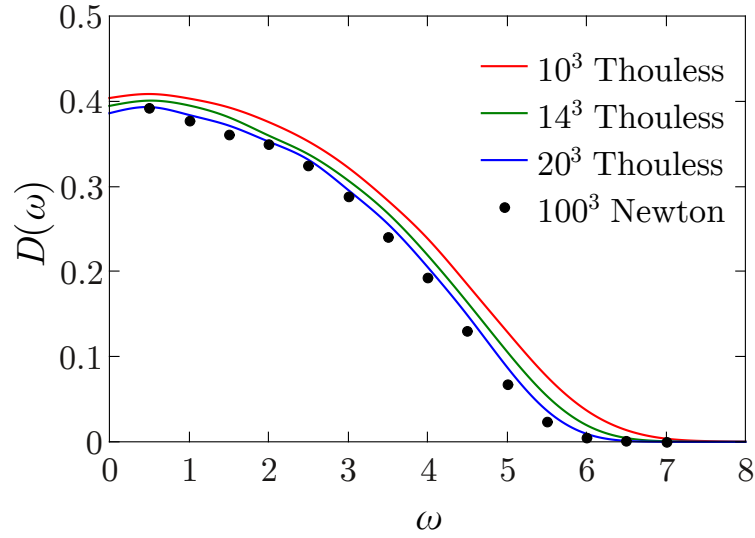
После применения силы к центральному слою  $x = 0$ , колебания будут распространяться налево и направо в направлении краев образца. Средний квадрат ширины волнового пакета мы определим как обычно

$$R^2(t) = \frac{1}{E_{\text{tot}}} \sum_{i=1}^N x_i^2 E_i(t). \quad (2.22)$$

Здесь  $x_i$  является  $x$ -координатой  $i$ -го атома,  $E_i(t)$  — колебательная энергия  $i$ -го атома, а сумма берется по всем атомам в образце.  $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i(t)$  — это полная энергия системы. Она не зависит от времени, после того, как внешняя сила  $f_i^{\text{ext}}(t)$  становится пренебрежимо малой (при  $t \gg \tau_{\text{exc}}$ ).

Энергию  $i$ -го атома  $E_i(t)$  определим как сумму кинетической энергии и половины потенциальной энергии смежных связей

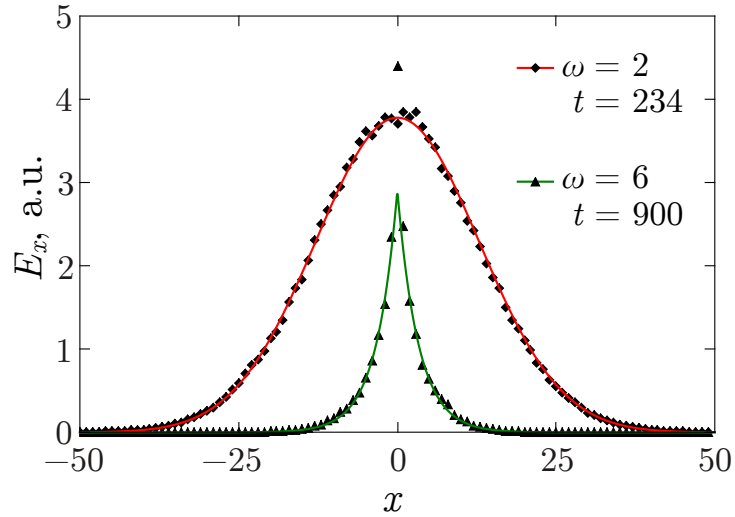
$$E_i(t) = \frac{v_i^2(t)}{2} - \frac{1}{4} \sum_j M_{ij} (u_i(t) - u_j(t))^2. \quad (2.23)$$



**Рис. 2.12.** Зависимость коэффициента диффузии  $D(\omega)$  (в единицах  $\Omega a_0^2$ ) от  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для  $\mu = 0$ . Черные точки сосчитаны методом расширения волнового пакета (см. рис. 2.11) для  $N = 100^3$  атомов (одна реализация). Сплошные линии  $N = 10^3, 14^3, 20^3$  сосчитаны с помощью формулы Эдвардса-Таулеса (2.29) с коэффициентом  $c = 1$  (см. текст). Для линий проведено усреднение по небольшому интервалу частот  $(\omega - \delta\omega, \omega + \delta\omega)$  с  $\delta\omega = 0.25\Omega$  и по нескольким тысячам реализаций.

Здесь  $v_i(t) = \dot{i}_i(t)$  является скоростью  $i$ -го атома (здесь мы использовали те же обозначения, что и в уравнении (1.2)). Суммирование по всем атомам в уравнении (2.22) можно разделить на два этапа. Сначала мы суммируем по всем атомам в слое  $x$ , а затем суммируем по всем слоям. Пусть  $E(x, t)$  — полная энергия колебаний в слое  $x$  в момент времени  $t$ . Имея в виду, что у нас есть образец размера  $L \gg 1$  в нашем случае, мы можем изменить суммирование различных слоев к интегрированию по координате  $x$  течение времени, когда  $R(t) \gg a_0$ .

Рассмотренный метод мы будем применять к случаю  $\mu = 0$  (т.е. для решетки без фононов). Результаты показаны на рис. 2.11. Как видно из рисунка для малых и средних частот  $R^2(t) \propto t$ . Поэтому для этих частот колебания действительно распространяются вдоль оси  $x$  за счет диффузии. Наклон линии уменьшается с частотой  $\omega$ . Чтобы вычислить крутизну, мы возьмем достаточно большой интервал времени  $\Delta t$ , где, с одной стороны  $t > 5\tau_{\text{exc}}$ , а с другой стороны  $R \ll a_0 L/2$ .



**Рис. 2.13.** Черные точки (ромбы и треугольники) показывают распределение энергии  $E(x, t)$  вдоль координаты  $x$  для двух частот  $\omega = 2\Omega$  и  $\omega = 6\Omega$  во времена  $t = 234/\Omega$  и  $t = 900/\Omega$  соответственно, посчитанные путем численного решения уравнению Ньютона. Сплошные линии являются теоретическим предсказанием для делокализованного и локализованного волнового пакета в соответствии с уравнениями (2.25, 2.26) с  $R^2 \approx 166a_0^2$  и  $R^2 \approx 22a_0^2$  соответственно. Координата  $x$  указана в единицах  $a_0$ .

Из наклона  $R^2(t)$ , мы можем вычислить коэффициент диффузии  $D(\omega)$ , используя формулу для одномерной диффузии

$$R^2(t) = 2D(\omega)t. \quad (2.24)$$

Найденный коэффициент диффузии показано черными точками на рис. 2.12. При малых частотах коэффициент диффузии примерно постоянный, а затем он убывает с частотой, приближаясь к нулю на пороге локализации  $\omega_{\text{loc}} \approx 5.5\Omega$ . При более высоких частотах, выше  $\omega_{\text{loc}}$  зависимость  $R^2(t)$  насыщается с увеличением  $t$ . Это означает локализацию колебательных мод.

Разница между делокализованными и локализованными модами отчетливо видна, если мы рассмотрим зависимость  $E(x, t)$ , как функцию от координаты  $x$  в некоторый момент времени  $t$  для двух различных частот ниже и выше порога локализации. Эти две точки показаны на рис. 2.11. Черный ромб соответствует делокализованному волновому пакету с частотой  $\omega = 2\Omega$  (на графике  $t = 234/\Omega$  и  $R^2 = 166a_0^2$ ). Распределение энергии вдоль образца  $E(x, t)$ , рассчитанное численно показано черными ромбами на рис. 2.13. Данные хорошо совпадают со



сплошной линией, проведенной в соответствии с решением уравнения диффузии в одномерном случае

$$E(x, t) = \frac{E_{\text{tot}}}{\sqrt{2\pi R^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2R^2}\right), \quad (2.25)$$

со значением  $R^2 = 166a_0^2$ .

Черный треугольник на рис. 2.11 соответствует локализованному волновому пакету с частотой  $\omega = 6\Omega$  (на графике  $t = 900/\Omega$  и  $R^2 = 22a_0^2$ ). Распределение энергии  $E(x, t)$  по образцу, полученное численно, показано черными треугольниками на рис. 2.13. Это распределение сильно отличается от предыдущего случая и имеет вид убывающей экспоненты

$$E(x, t) = \frac{E_{\text{tot}}}{\sqrt{2}R} \exp\left(-\frac{\sqrt{2}|x|}{R}\right). \quad (2.26)$$

Подгонка численных данных с помощью этой функции и  $R^2 = 22a_0^2$  показано на рис. 2.13. Подгонка идеально подходит, за исключением центральной точки  $x = 0$ , которая находится заметно выше уравнения (2.26). Коэффициенты в формулах (2.25, 2.26) были выбраны таким образом, чтобы удовлетворить очевидным правилам

$$\int_{-\infty}^{\infty} E(x, t) dx = E_{\text{tot}}, \quad \frac{1}{E_{\text{tot}}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 E(x, t) dx = R^2. \quad (2.27)$$

Чтобы найти коэффициент диффузии  $D(\omega)$  для  $\mu \neq 0$ , метод расширения волнового пакета является не точным, потому что в этом случае имеются фононы с большой длиной свободного пробега (больше размера образца). Таким образом, для  $\mu \neq 0$  мы использовали второй подход. В этом подходе, коэффициент диффузии  $D(\omega_i)$  на собственной частоте  $\omega_i$  вычислялся с помощью формулы Эдвардса-Таулеса [99]

$$D(\omega_i) \simeq (a_0 L)^2 |\Delta\omega_i| \quad (2.28)$$

где  $a_0L$  представляет собой длину образца и  $\Delta\omega_i$  является чувствительностью собственной частоты  $\omega_i$  к изменению граничных условий с периодических на антипериодические. Физически сдвиг частоты  $\Delta\omega_i$  означает обратное время распространения сигнала от одной границы к другой.

Аллен и др. предложили более точную формулу с граничными условиями, закручиванием на небольшой угол  $\varphi$  [30]:

$$D(\omega) = c \lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{(a_0L)^2}{\varphi^2} \langle |\Delta\omega(\omega)| \rangle \quad (2.29)$$

где  $c$  — некоторая константа порядка единицы. Скручивание граничных условий на угол  $\varphi$  для матрицы  $M$  дает новую эрмитову матрицу  $M'$ , полученную следующим образом. Для связи между левой ( $l$ ) и правой ( $r$ ) границами нашего кубического образца

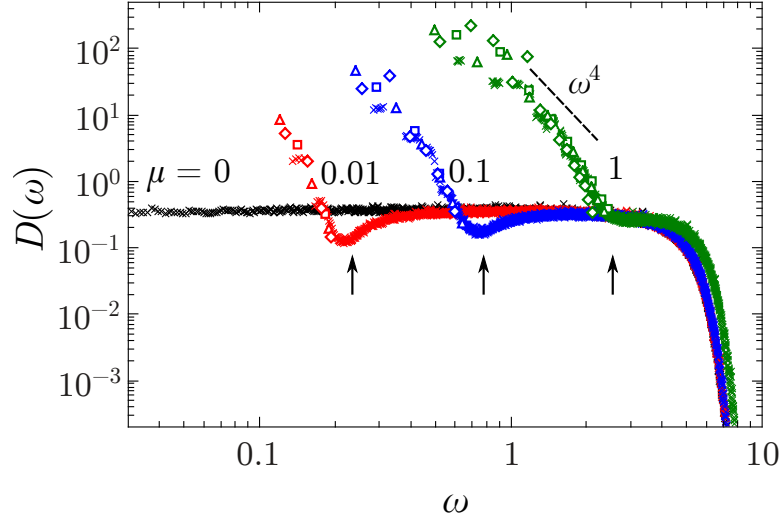
$$M'_{lr} = M_{lr} \exp(i\varphi), \quad M'_{rl} = M_{rl} \exp(-i\varphi). \quad (2.30)$$

Для всех остальных связей  $M'_{jk} = M_{jk}$ . Разница между  $i$ -й собственной частотой матриц  $M$  и  $M'$  определяется как

$$\Delta\omega_i = \omega_i - \omega'_i. \quad (2.31)$$

Закручивание граничных условий было выполнено только для направления  $x$ . Для двух других направлений, были использованы периодические граничные условия.

Усреднение в формуле (2.29) выполняется по частоте  $\omega$  в малом интервале  $\omega - \delta\omega < \omega < \omega + \delta\omega$  с  $\delta\omega = 0.25\Omega$  и для нескольких тысяч реализаций. Для  $\mu = 0$  результаты для  $D(\omega)$  показаны на рис. 2.12 для трех различных кубических образцов (сплошные линии). Мы сравнили эти результаты с методом расширения волнового пакета для  $\mu = 0$  (черные точки) и получили значение константы  $c \approx 1$ . Тогда мы использовали это значение  $c$  для  $\mu \neq 0$ .



**Рис. 2.14.** Коэффициент диффузии  $D(\omega)$  (в единицах  $\Omega a_0^2$ ) как функция частоты  $\omega$  (в единицах  $\Omega$ ) для различных значений  $\mu$  (0, 0.01, 0.1, 1) для  $N = 14^3$  атомов (крестики). Коэффициент диффузии определен по формуле Эдвардса-Таулеса (2.29) с коэффициентом  $c = 1$  и усреднением по нескольким тысячам реализаций. стрелки указывают частоту максимума  $\omega_{\max}$  в ПКС  $g(\omega)$  для соответствующих значений  $\mu$ . Открытые символы соответствуют коэффициенту диффузии (2.32) ниже частоты кроссовера Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$ .

Результаты приведены на рис. 2.14. Для  $\mu \neq 0$  мы видим две различные частотные области в функции  $D(\omega)$ .

На низких частотах, коэффициент диффузии увеличивается с уменьшением  $\omega$ . Этот диапазон соответствует фононам. Действительно, коэффициент диффузии фононов  $D(\omega)$  может быть рассчитан следующим образом

$$D(\omega) = \frac{1}{3} l(\omega) v_g(\omega). \quad (2.32)$$

Открытые символы на рис. 2.14 показывают вклад, рассчитанный из уравнения (2.32) ниже порога Иоффе-Регеля. Мы видим хорошее согласие с формулой Эдвардса-Таулеса. После глубокого минимума на частоте  $\omega \approx \omega_{\max}$ , коэффициент диффузии  $D(\omega)$  насыщается на постоянном уровне (независимом от  $\mu$ ), совпадающем с  $D(\omega)$  для  $\mu = 0$ . Коэффициент диффузии в этом диапазоне соответствует диффузорам. Аналогичное поведение  $D(\omega)$  было обнаружено недавно в дисперсных средах [44; 45], которые мы рассмотрим в

главе 3. Глубокий минимум в диффузивности в точке  $\omega \approx \omega_{\max}$  соответствует сильному рассеянию фононов на квазилокальных колебаниях вблизи острых пиков в ПКС  $g(\omega)$  (см. рис. 2.6).

Экспериментальные данные и численные расчеты показывают, что коэффициент диффузии смещений частиц  $D_u$  и коэффициент диффузии энергии  $D(\omega)$  имеют один и тот же порядок  $D_u \sim D(\omega) \sim 1 \text{ мм}^2/\text{с}$  в аморфном  $\text{SiO}_2$  [33; 34; 100], аморфном кремнии [30; 37] (см. также главу 4) и глицерине [101].

Как было показано в предыдущих разделах, ширина фононной линии  $\Gamma \propto \omega^4$ , а на частотах выше критерия Иоффе-Регеля диффузоны имеют ширину линии  $\Gamma(q) \sim D_u q^2$ . Соответствующий кроссовер действительно был недавно найден в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию в аморфном диборате лития  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$  [40], уплотненном аморфном  $\text{SiO}_2$  [102], аморфном  $\text{SiO}_2$  [100; 103; 104], стекловидном сорбите [105] и глицерине [106].

## 2.4 Теплопроводность

Зная ПКС  $g(\omega)$  и коэффициент диффузии  $D(\omega)$ , можно найти теплопроводность [28; 31]

$$\kappa(T) = \frac{1}{a_0^3} \int_0^\infty g(\omega) D(\omega) C(\omega, T) d\omega \quad (2.33)$$

где  $C(\omega, T)$  — удельная теплоемкость гармонического осциллятора

$$C(\omega, T) = \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (2.34)$$

Диффузоны имеют приблизительно постоянную ПКС  $g(\omega) \sim 1/\Omega$  и коэффициент диффузии  $D(\omega) \sim a_0^2 \Omega$ . В этом случае из уравнения (2.33), мы получим линейную температурную зависимость теплопроводности

$$\kappa(T) \sim \frac{k_B^2 T}{\hbar a_0}, \quad k_B T \lesssim \hbar \Omega. \quad (2.35)$$

На высоких частотах все колебательные моды возбуждены, и теплопроводность насыщается

$$\kappa(T) \sim \frac{k_B \Omega}{a_0}, \quad k_B T \gtrsim \hbar \Omega. \quad (2.36)$$

Уравнения (2.35) и (2.36) с  $a_0 = 3 \text{ \AA}$  и  $\hbar \Omega = 30 \text{ мэВ}$  имеют количественное согласие с экспериментальными данными теплопроводности аморфного  $\text{SiO}_2$  в диапазоне температур выше 20 К (линия  $\kappa \propto T$  на рис. 2). В пределе высоких температур, мы получаем экспериментальное значение  $\kappa \approx 2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

## 2.5 Масштабные соотношения

Наконец, понятие диффузонов позволяет установить важные масштабные соотношения между различными наблюдаемыми значениями и параметрами нашей модели. Наиболее важными параметрами являются безразмерный параметр  $\mu$  и дисперсия недиагональных элементов  $A_{ij}$  случайной матрицы  $A$

$$\langle A_{ij}^2 \rangle = \Omega^2. \quad (2.37)$$

Параметр  $\Omega$  имеет единицы частоты и определяет масштаб типичных частот в системе. В частности, плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  для  $\mu = 0$ , показанная на рис. 1.5 слабо зависит от частоты и имеет величину

$$g(\omega) \simeq 1/\Omega. \quad (2.38)$$

Другими размерными параметрами являются постоянная решетки  $a_0$  и атомная масса  $m$ . Коэффициент диффузии диффузонов  $D(\omega)$  не зависит от  $\mu$  и слабо зависит от  $\omega$ , поэтому из размерного анализа получаем

$$D \simeq a_0^2 \Omega. \quad (2.39)$$

Из уравнения (1.72) модуль Юнга имеет вид

$$E \simeq \frac{m\Omega^2}{a_0} \sqrt{\mu}. \quad (2.40)$$

Частота Иоффе-Регеля также пропорциональна  $\sqrt{\mu}$

$$\omega_{\text{IR}} \simeq \Omega \sqrt{\mu}. \quad (2.41)$$

Соответствующий пространственный масштаб (2.20), который можно назвать длиной Иоффе-Регеля, имеет вид

$$\lambda_{\text{IR}} \simeq l(\omega_{\text{IR}}) \simeq q_{\text{IR}}^{-1} \simeq \sqrt{D/\omega_{\text{IR}}} \simeq D/v \simeq a_0 \mu^{-1/4}. \quad (2.42)$$

## 2.6 Заключение к главе 2

В этой главе мы обнаружили, что делокализованные колебательные возбуждения в исследованной неупорядоченной решетке бывают двух типов. На низких частотах, ниже кроссовера Иоффе-Регеля,  $\omega < \omega_{\text{IR}}$ , колебания являются обычными фононами (плоскими волнами), которые могут быть охарактеризованы частотой  $\omega$ , волновым вектором  $\mathbf{q}$  и длиной свободного пробега  $l$ .

На более высоких частотах оригинальное понятие фононов становится неприемлемым, и делокализованные колебательные моды имеют существенно диффузионный характер. Они похожи на диффузоны, введенные в работе [30]. Диффузоны снова можно охарактеризовать частотой  $\omega$ , но они не имеют определенного волнового вектора  $\mathbf{q}$ . Выше  $\omega \approx \omega_{\text{IR}}$  динамический структурный фактор атомных смещений  $S(\mathbf{q}, \omega)$  хорошо описывается динамическим структурным фактором случайных блужданий на решетке  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$ . Соответствующая ширина линии колебаний  $\Gamma(q) \propto q^2$  была обнаружена во многих стеклах в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию, смотри, например, [35; 36] и ссылки в них.

Мы обнаружили, что коэффициент диффузии колебательной энергии диффузона примерно постоянен (также как и ПКС). Соответствующая температурная зависимость теплопроводности имеет экспериментально наблюдаемое поведение: она пропорциональна температуре  $T$  выше плато, а затем насыщается.

## Глава 3

# Применение теории случайных матриц к описанию колебаний в дисперсных средах

В данной главе рассмотрены колебательные свойства дисперсных сред. В разделе 3.1 сформулирована широко используемая модель дисперсной среды. В разделе 3.2 приведены различные масштабные соотношения в такой модели и показано, что они во многом повторяют свойства рассмотренных ранее неупорядоченных решеток. В разделе 3.3 показано, что динамическая матрица может быть естественным образом разложена в виде  $M = AA^T$ . Матрица  $A$  является прямоугольной матрицей, где каждой строке соответствует некоторая степень свободы, а столбцу — упругое взаимодействие некоторой пары соседних частиц. Такое представление динамической матрицы позволяет определить плотность колебательных состояний с помощью теории случайных матриц [A6].

### 3.1 Модель дисперсной среды

Такие дисперсные среды, как эмульсии (микроскопические капли одной жидкости в другой несмешивающейся жидкости), коллоидные суспензии



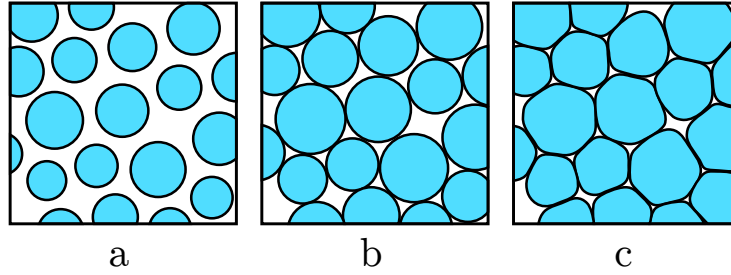
(твердые частицы в жидкости), пены и сыпучие среды (такие, как песок) демонстрируют богатый спектр явлений, который до сих пор остается малоизученным.

Если концентрация частиц в таких средах мала, то они могут быть податливыми и течь наподобие жидкости. Если концентрация частиц велика, то частицы дисперсной среды касаются друг с друга, и система становится подобна аморфному твердому телу, которое проявляет упругие свойства. В англоязычной литературе такой переход получил название *jamming transition* (от англ. traffic jam — пробка на дороге) [107]. Такой фазовый переход тесно связан с переходом в стеклообразное состояние [108; 109]. Однако переход в стеклообразное состояние существенным образом зависит от термических флуктуаций, тогда как jamming-переход определен в пределе нулевых температур.

Для описания jamming-перехода используется следующая общепризнанная идеализированная модель [43; 107]. В некотором объеме имеется  $N$  упругих сферических частиц (рис. 3.1). Трение между частицами отсутствует, а отталкивающий потенциал взаимодействия каждой пары касающихся друг друга частиц имеет вид

$$\begin{aligned} U(r_{ij}) &\propto (1 - r_{ij}/\sigma_{ij})^\gamma, & r_{ij} < \sigma_{ij}, \\ U(r_{ij}) &= 0, & r_{ij} > \sigma_{ij}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между центрами частиц  $i$  и  $j$ , а  $\sigma_{ij}$  — сумма радиусов этих частиц. Если частицы не касаются друг друга ( $r_{ij} > \sigma_{ij}$ ), то они не взаимодействуют между собой. Показатель степени  $\gamma$  зависит от характера взаимодействия между частицами. Часто рассматривают гармонический потенциал ( $\gamma = 2$ ) или потенциал Герца ( $\gamma = 5/2$ ), который соответствует взаимодействию трехмерных однородных упругих шаров. Поскольку мы рассматриваем сферические частицы без трения, вращательные степени свободы отдельных частиц не задействованы.



**Рис. 3.1.** Двумерная иллюстрация рассматриваемой модели дисперсной среды: а) свободные частицы  $\phi < \phi_c$ , б) критическое состояние  $\phi = \phi_c$ , в) твердая фаза  $\phi > \phi_c$  [110].

Несмотря на кажущуюся простоту, такая модель позволяет описать переход между фазой свободных частиц и твердой фазой. Параметром данной системы является  $\phi$  — безразмерное отношение суммарного объема частиц ко всему доступному объему. Если  $\phi$  велико и больше некоторого критического значения  $\phi_c$ , то все частицы касаются друг друга и они вместе образуют твердое тело, которое может выдерживать конечные внешние нагрузки (рис. 3.1в). Для того, чтобы система не кристаллизовалась, берется смесь частиц немного разного размера. Если же  $\phi < \phi_c$ , то частицы перестают касаться друг друга и система ведет себя подобно газу (рис. 3.1а). При  $\phi = \phi_c$  все частицы касаются друг друга, но взаимодействие между ними практически отсутствует (рис. 3.1б).

## 3.2 Масштабные соотношения

Если параметр упаковки  $\phi$  близок к критическому значению  $\phi_c$ , но немного превосходит его, то многие характеристики системы степенным образом зависят от  $\Delta\phi = \phi - \phi_c$ .

Вторым, не менее важным параметром является среднее координационное число  $z$ , т. е. среднее число контактов каждой частицы с соседними частицами. Чем больше концентрация частиц  $\phi$ , тем с большим числом своих соседей взаимодействует каждая частица. В точке перехода  $\phi = \phi_c$  среднее число контактов определяется универсальной формулой  $z_c = 2d$ , где  $d$  — размерность пространства, что связано с правилом подсчета связей Максвелла [110; 111].

Для положительных значений  $\Delta\phi$  выполняется соотношение [110]

$$z - z_c \sim \sqrt{\Delta\phi}. \quad (3.2)$$

Как мы увидим далее, параметр  $z$  имеет ключевое значение для описания колебаний в рассматриваемых системах.

В широком диапазоне частот  $\omega_- < \omega < \omega_+$  ПКС  $g(\omega)$  слабо зависит от частоты (рис. 3.2) [110; 112]

$$g(\omega) \sim g_0 \sim \Delta\phi^{(2-\gamma)/2} \sim (z - z_c)^{2-\gamma}, \quad (3.3)$$

а характерные частоты  $\omega_-$  и  $\omega_+$  масштабируются как

$$\omega_- \sim \Delta\phi^{(\gamma-1)/2} \sim (z - z_c)^{\gamma-1}, \quad (3.4)$$

$$\omega_+ \sim 1/g_0 \sim \Delta\phi^{(\gamma-2)/2} \sim (z - z_c)^{\gamma-2}. \quad (3.5)$$

При этом частота  $\omega_+$  приблизительно равна максимальной частоте в системе. Такое поведение ПКС наблюдалось в главе 1 для неупорядоченной решетки в модели случайных матриц, если мы положим

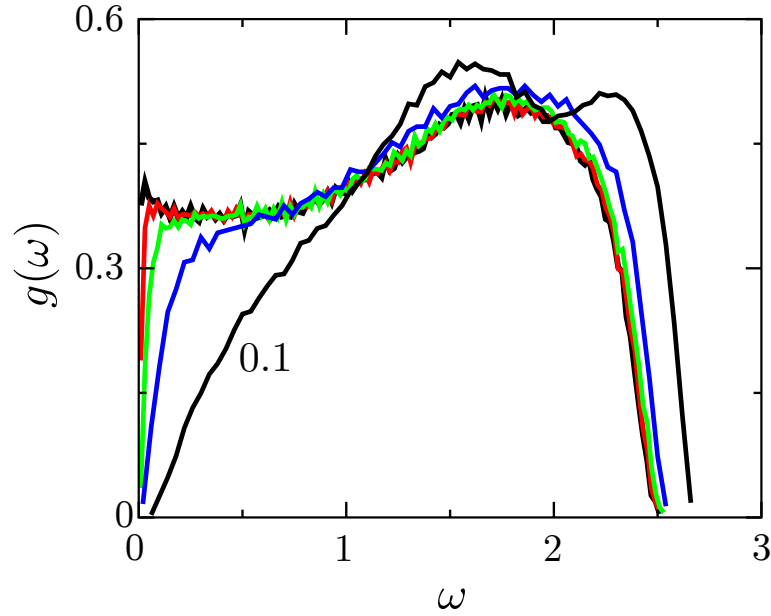
$$\mu \sim \Delta\phi \sim (z - z_c)^2, \quad (3.6)$$

$$\Omega \sim \Delta\phi^{(\gamma-2)/2} \sim (z - z_c)^{\gamma-2}. \quad (3.7)$$

В том же диапазоне частот  $\omega_- < \omega < \omega_+$  коэффициент диффузии энергии колебаний  $D(\omega)$  слабо зависит от частоты (рис. 3.3) [45]

$$D(\omega) \sim D_0 \sim \Delta\phi^{(\gamma-2)/2} \sim (z - z_c)^{\gamma-2}. \quad (3.8)$$

Такое поведение коэффициента диффузии энергии колебаний также соответствует неупорядоченным решеткам (см. главу 2 и рис. 2.14). Однако этим не ограничивается сходство рассматриваемых систем.



**Рис. 3.2.** Плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  в системе из 1024 сфер с гармоническим отталкивающим потенциалом ( $\gamma = 2$ ) для разных значений параметра упаковки  $\delta\phi$  [110; 113]. Кривая, помеченная “0.1” соответствует значению  $\delta\phi$ . Другие кривые, прижимающиеся влево соответствуют значениям  $\delta\phi = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$  соответственно.

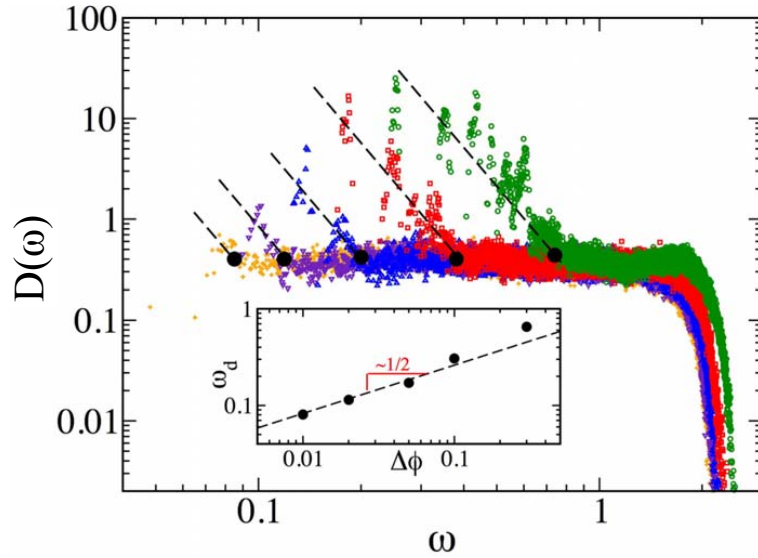
Сдвиговой модуль  $G$  и объемный модуль  $B$  в модели дисперсной среды ведут себя как [110]:

$$G \sim \Delta\phi^{(2\gamma-3)/2} \sim (z - z_c)^{2\gamma-3}, \quad (3.9)$$

$$B \sim \Delta\phi^{\gamma-2} \sim (z - z_c)^{2\gamma-4}. \quad (3.10)$$

Неупорядоченные решетки рассматривались нами только в скалярной модели, в которой существует только один упругий модуль — модуль Юнга  $E$ . Зависимость  $E \sim \Omega^2 \sqrt{\mu}$  (1.72) соответствует сдвиговому модулю  $G$ . Кроме того, в критической точке  $\Delta\phi = 0$  сдвиговой модуль  $G$  флуктуирует порядка самой величины и его среднее значение зависит от размера системы как  $\langle G \rangle = 1/N$  [114]. Именно такое поведение наблюдалось для модуля юнга  $E$  в модели неупорядоченных решеток при  $\mu = 0$  (раздел 1.7).

Скорость звука  $v_T$  поперечных фононов определяется модулем сдвига  $G$ , поэтому  $v_T$  масштабируется так же, как скорость звука  $v$  в неупорядоченных решетках. При этом частота кроссовера  $\omega_-$  имеет смысл частоты Иоффе-Регеля



**Рис. 3.3.** Коэффициент диффузии энергии колебаний  $D(\omega)$  в системе из 2000 сфер с гармоническим отталкивающим потенциалом ( $\gamma = 2$ ) для разных значений параметра упаковки  $\delta\phi$  [45]. С право налево:  $\Delta\phi = 0.3, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01$ .

для поперечных фононов [44]. На частоте Иоффе-Регеля длина свободного пробега становится порядка длины волны [45]

$$l(\omega_-) \sim \lambda(\omega_-) \sim \Delta\phi^{-1/4} \sim (z - z_c)^{-1/2}, \quad (3.11)$$

что соответствует уравнению (2.42).

### 3.3 Динамическая матрица

Рассмотрим более подробно поведение плотности колебательных состояний  $g(\omega)$  вблизи jamming-перехода. Численное моделирование показывает, что можно выделить два характерных участка частот: примерно постоянная плотность колебательных состояний в интервале  $\omega_- < \omega < \omega_+$  и относительно небольшое число колебаний (мягкая щель в спектре) при  $0 < \omega < \omega_-$ . Чем ближе  $z$  к критическому значению  $z_c = 2d$  тем ближе  $\omega_-$  к 0, а при критическом значении  $z = z_c$  плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  примерно постоянна начиная с нулевых частот. Простое теоретическое объяснение такого поведения плотности состояний вблизи порога устойчивости до сих пор отсутствует.

Мы покажем, что теория случайных матриц может дать адекватную оценку плотности колебательных состояний вблизи jamming-перехода.

Рассмотрим случай системы, когда  $z$  слегка превышает  $z_c$  ( $\phi > \phi_c$ ). В этом случае частицы касаются соседних частиц, но частицы вдавлены друг в друга незначительно. Тогда вблизи устойчивого положения равновесия суммарная потенциальная энергия раскладывается в виде [113]

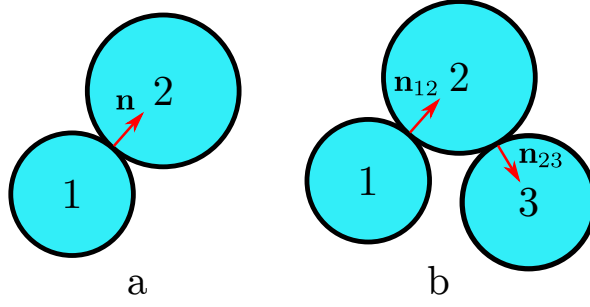
$$U(\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N) = \sum_{(ij)} \frac{k_{ij}}{2} ((\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \mathbf{n}_{ij})^2. \quad (3.12)$$

Здесь  $\mathbf{u}_i$  — смещение частицы  $i$  от положения равновесия  $\mathbf{r}_i^{(0)}$ , значок  $(ij)$  под знаком суммы обозначает суммирование только по касающимся парам частиц  $i$  и  $j$ ,  $\mathbf{n}_{ij}$  — единичный вектор вдоль направления, соединяющего центры частиц  $\mathbf{r}_i^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}$ . За счет рассматриваемого отталкивающего потенциала все  $k_{ij} > 0$ . Для определенности мы будем считать, что общее число пар касающихся частиц равно  $K = zN/2$ . Приведенные выше формулы верны для любой размерности пространства  $d$ .

Динамическая матрица  $M$  определяется через вторые производные от потенциальной энергии системы в положении равновесия (см. раздел 1.1)

$$M_{i\alpha, j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}}. \quad (3.13)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  означают проекции смещений частиц на декартовы координаты. Динамическая матрица имеет размер  $N_f \times N_f$ , где  $N_f = Nd$  — число степеней свободы. При этом собственные числа динамической матрицы — это квадраты собственных частот рассматриваемой механической системы. Обычно рассматривается модель, в которой гранулы заключены в  $d$ -мерную периодическую коробку, поэтому среди собственных частот есть  $d$  тривиальных нулевых частоты, которые соответствуют поступательному движению системы как целого (периодические граничные условия запрещают вращение всей системы как целого).



**Рис. 3.4.** Иллюстрация взаимодействия двух и трех частиц между собой.

Прежде чем рассмотреть общий случай взаимодействия многих частиц, рассмотрим наглядные случаи взаимодействия двух и трех частиц между собой без участия остальных частиц (рис. 3.4). Для двух частиц (рис. 3.4а) потенциальная энергия выглядит как единственное слагаемое в формуле (3.12)

$$U(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \frac{k}{2} ((\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \cdot \mathbf{n})^2. \quad (3.14)$$

Именно такой энергией взаимодействия обладают две частицы, соединенные пружинкой с продольной жесткостью  $k$ . Соответствующую динамическую матрицу  $M$  ( $2d \times 2d$ ) можно записать в блочном виде

$$M = \begin{pmatrix} k\hat{n}/m_1 & -k\hat{n}/\sqrt{m_1 m_2} \\ -k\hat{n}/\sqrt{m_1 m_2} & k\hat{n}/m_2 \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

где за  $\hat{n}$  обозначена матрица  $d \times d$  с элементами  $\hat{n}_{\alpha\beta} = n_\alpha n_\beta$ . Можно заметить, что такую динамическую матрицу можно представить в виде  $M = AA^T$ , если в качестве матрицы  $A$  взять матрицу  $2d \times 1$

$$A = \begin{pmatrix} \sqrt{k/m_1} \mathbf{n} \\ -\sqrt{k/m_2} \mathbf{n} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Элементы матрицы  $A$  имеют размерность частоты и по своему значению соответствуют колебанию масс  $m_1$  и  $m_2$  на пружинке с жесткостью  $k$ .

Для трех частиц, когда первая частица касается вторую, а вторая — третью (рис. 3.4b) динамическая матрица  $3d \times 3d$  имеет вид

$$M = \begin{pmatrix} \frac{k_{12}\hat{n}_{12}}{m_1} & \frac{-k_{12}\hat{n}_{12}}{\sqrt{m_1m_2}} & 0 \\ \frac{-k_{12}\hat{n}_{12}}{\sqrt{m_1m_2}} & \frac{k_{12}\hat{n}_{12} + k_{23}\hat{n}_{23}}{m_2} & \frac{-k_{23}\hat{n}_{23}}{\sqrt{m_2m_3}} \\ 0 & \frac{-k_{23}\hat{n}_{23}}{\sqrt{m_2m_3}} & \frac{k_{23}\hat{n}_{23}}{m_3} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Приведенная выше динамическая матрица также может быть представляется в виде  $M = AA^T$ , только теперь матрица  $A$  имеет 2 столбца в соответствии с двумя контактами и  $3d$  строк в соответствии с  $3d$  степенями свободы, присутствующими в системе

$$A = \begin{pmatrix} \sqrt{k_{12}/m_1}\mathbf{n}_{12} & 0 \\ -\sqrt{k_{12}/m_2}\mathbf{n}_{12} & \sqrt{k_{23}/m_2}\mathbf{n}_{23} \\ 0 & -\sqrt{k_{23}/m_3}\mathbf{n}_{23} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Расстановка знаков минус имеет произвольный характер: каждый столбец матрицы  $A$  можно домножить на  $-1$  без изменения динамической матрицы  $M$ .

В общем случае большого числа взаимодействующих частиц элементы динамической матрицы  $M$  имеют вид

$$M_{i\alpha,j\beta} = -\frac{k_{ij}n_{ij\alpha}n_{ij\beta}}{\sqrt{m_i m_j}}, \quad i \neq j, \quad (3.19)$$

$$M_{i\alpha,i\beta} = -\sum_{j \neq i} \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} M_{i\alpha,j\beta}. \quad (3.20)$$

Действуя по аналогии с приведенными выше примерами, ее можно представить в виде  $M = AA^T$ , где  $A$  — прямоугольная матрица  $N_f \times K$ . Как и раньше,  $N_f = Nd$  — число степеней свободы, а  $K = zN/2$  — суммарное число пар



взаимодействующих частиц. Элементы матрицы  $A$  имеют вид

$$A_{i\alpha,p} = \sqrt{\frac{k_p}{m_i}} n_{p\alpha} (\delta_{p_1 i} - \delta_{p_2 i}), \quad (3.21)$$

где индекс  $p$  нумерует пары касающихся частиц, а за  $p_1$  и  $p_2$  обозначены номера частиц, входящих в пару под номером  $p$ . В результате каждой строчке матрицы  $A$  соответствует некоторая степень свободы, а каждому столбцу — некоторая пара взаимодействующих частиц. Кроме этого запись  $AA^T$  гарантирует устойчивость механической системы, т.к. матрица  $M = AA^T$  всегда является положительно определенной для любой прямоугольной вещественной матрицы  $A$  [47].

Заметим, что собственные числа динамической матрицы  $M$  не изменяются при домножении матрицы  $A$  слева и справа на произвольные ортогональные матрицы  $U$  и  $V$ . Т.е. матрица  $\tilde{M} = \tilde{A}\tilde{A}^T$  имеет те же самые собственные числа, что и матрица  $M = AA^T$ , если  $\tilde{A} = UAV$ . Ортогональные матрицы  $U$  и  $V$  имеют размеры  $N_f \times N_f$  и  $K \times K$  соответственно.

Рассмотрим случайные ортогональные матрицы  $U$  и  $V$ . Такие матрицы обладают свойствами

$$\langle U_{ij} \rangle = \langle V_{ij} \rangle = 0, \quad (3.22)$$

$$\langle U_{ij_1} U_{ij_2} \rangle = \langle U_{j_1 i} U_{j_2 i} \rangle = \delta_{j_1 j_2} \frac{1}{N_f}, \quad (3.23)$$

$$\langle V_{ij_1} V_{ij_2} \rangle = \langle V_{j_1 i} V_{j_2 i} \rangle = \delta_{j_1 j_2} \frac{1}{K}, \quad (3.24)$$

которые следуют из того, что отдельно взятые столбец или строчка случайной ортогональной матрицы — это случайно ориентированный единичный вектор. Следовательно, элементы матрицы  $\tilde{A}$  обладают свойствами

$$\langle \tilde{A}_{ij} \rangle = 0, \quad \langle \tilde{A}_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{N_f K} \sum_{kl} A_{kl}^2, \quad (3.25)$$

Таким образом, все элементы матрицы  $\tilde{A}$ , вообще говоря, ненулевые и имеют одинаковую дисперсию, в отличие от сильно разреженной матрицы  $A$ , которая определяется взаимодействием только ближайших частиц. При этом матрицы  $M = AA^T$  и  $\tilde{M} = \tilde{A}\tilde{A}^T$  имеют одинаковый набор собственных значений. Отметим, что помимо свойств (3.25) различные элементы матрицы  $\tilde{A}$  обладают некоторыми корреляциями между собой. Как мы увидим в дальнейшем, даже пренебрегая этими корреляциями можно получить достаточно точную оценку распределения собственных чисел.

Таким образом, ниже мы будем считать, что матрица  $\tilde{A}$  — прямоугольная случайная матрица  $N_f \times K$  с независимыми друг от друга элементами, обладающими свойствами

$$\langle \tilde{A}_{ij} \rangle = 0, \quad \langle \tilde{A}_{ij}^2 \rangle = \frac{\omega_0^2}{N_f}. \quad (3.26)$$

Здесь частота  $\omega_0$  является характерной частотой колебаний касающихся частиц и определяется из уравнений (3.21) и (3.25)

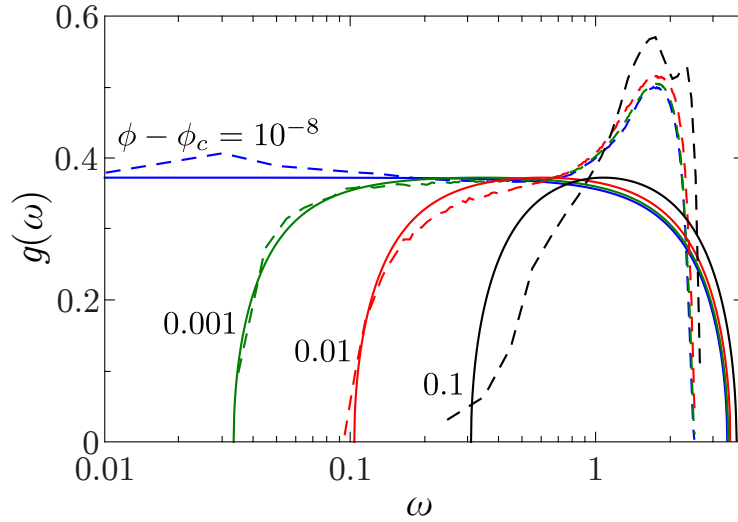
$$\omega_0^2 = \frac{1}{K} \sum_{(ij)} k_{ij} \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right). \quad (3.27)$$

Тогда  $\tilde{M} = \tilde{A}\tilde{A}^T$  с такой случайной матрицей  $\tilde{A}$  представляет собой так называемый ансамбль Вишарта в теории случайных матриц. Соответствующая плотность колебательных состояний описывается распределением Марченко-Пастура [52] (см. раздел 1.2)

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi\omega_0^2\omega} \sqrt{(\omega_+^2 - \omega^2)(\omega^2 - \omega_-^2)}, \quad \omega_- \leq \omega \leq \omega_+, \quad (3.28)$$

где

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \left| \sqrt{\frac{K}{N_f}} \pm 1 \right|, \quad \frac{K}{N_f} = \frac{z}{2d}. \quad (3.29)$$



**Рис. 3.5.** Плотность колебательных состояний для 1024 сфер с отталкивающим потенциалом с  $\gamma = 2$  для разных плотностей заполнения  $\phi$ . Сплошными линиями показано предсказание теории случайных матриц, а штриховыми — численные данные из работы [113].

Видно, что значение  $z = 2d$  является особенным: в этом случае число степеней свободы  $N_f$  сравнивается с числом касающихся пар  $K$ , матрица  $A$  становится квадратной, а плотность колебательных состояний принимает вид четверти окружности. Для значений  $z > 2d$ , появляется щель в плотности колебательных состояний в диапазоне частот  $0 < \omega < \omega_-$ . При этом вблизи критического значения  $2d$

$$\omega_- \approx \omega_0 \frac{|z - 2d|}{4d}, \quad \omega_+ \approx 2\omega_0. \quad (3.30)$$

Здесь стоит заметить, что случай  $z < 2d$  не реализуется в рассматриваемой модели с упругими шарами, т. к. при  $z < 2d$  система полностью распадается на невзаимодействующие частицы и среднее координационное число  $z = 0$ .

На рис. 3.5 приведено сравнение формулы (3.28) с плотностью колебательных состояний, полученной численно в работе [113] для упругих сфер с отталкивающим потенциалом с  $\gamma = 2$ . Для пересчета параметра упаковки  $\phi$  в среднее координационное число  $z$  использовалось соотношение  $z - z_c = 7.5\sqrt{\phi - \phi_c}$ , которое выполняется с хорошей точностью в исследуемом диапазоне значений  $\phi - \phi_c$  для трехмерного пространства [110]. Заметим здесь, что характерная ча-

стота  $\omega_0$  тоже может зависеть от разности  $z - z_c$ . Действительно, характерное значение взаимного проникновения частиц  $\delta$  пропорционально  $\phi - \phi_c$ , поэтому характерная жесткость связей, определяемая через вторую производную потенциала (3.1),  $k \propto \delta^{\gamma-2} \propto (\phi - \phi_c)^{\gamma-2} \propto (z - z_c)^{2\gamma-4}$ . Таким образом, характерная частота  $\omega_0^2 = k/m \propto (z - z_c)^{2\gamma-4}$ . Но для случая  $\gamma = 2$  частота  $\omega_0$  остается постоянной и для сравнения с численным экспериментом использовалось значение  $\omega_0 = 1.71$  (в тех же единицах, что и в численном расчете).

Рассмотренный нами подход, основанный на теории случайных матриц, правильно предсказывает примерно постоянную плотность колебательных состояний от  $\omega_- \sim z - z_c$  вплоть до максимальных частот в системе и практически полное отсутствие колебательных мод при  $\omega < \omega_-$ . В реальной системе при  $\omega < \omega_-$  вместо строгой щели имеется некоторое количество колебательных состояний. Связано это в первую очередь с тем, что в рассмотренном выше подходе мы не учли наличие акустических фононов. Однако, как видно из численного эксперимента, количество акустических фононов быстро падает при приближении  $z$  к критическому значению  $2d$ . Акустические фононы в щели были исследованы в главе 2. Заметим, что значение  $\omega_0 = 1.71$  являлось единственным подгоночным параметром (единым, для всех кривых), которое одновременно дает правильное положение частот  $\omega_-$  и примерно постоянную плотность состояний  $g(\omega) \approx 2/\pi\omega_0 = 0.37$  в диапазоне  $\omega_- < \omega < \omega_+$ .

В заключении отметим, что, строго говоря, формула (3.12) не является точной. Более точная формула имеет вид

$$U(\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N) = \sum_{(ij)} \left( \frac{k_{ij}}{2} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \mathbf{n}_{ij}]^2 + \frac{e_{ij}}{2} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^\perp]^2 \right), \quad (3.31)$$

где  $(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^\perp$  обозначает проекцию разницы смещений  $\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$  на плоскость, перпендикулярную вектору  $\mathbf{n}_{ij}$ . Для рассматриваемого отталкивающего потенциала  $k_{ij} > 0$  и  $e_{ij} < 0$ . Таким образом,  $k_{ij}$  и  $e_{ij}$  дают стабилизирующий и дестабилизирующий вклад в потенциальную энергию соответственно.

Дестабилизирующая составляющая играет заметную роль при определении положения равновесия, но в самом положении равновесия отношение  $|e_{ij}/k_{ij}|$  пропорционально взаимному проникновению частиц  $\delta$ . При  $z = z_c$  оно равно 0, а при  $z > z_c$  вносит несущественное изменение в плотность колебательных состояний, приводящее к небольшому размытию ступеньки в плотности состояний при  $\omega \approx \omega_-$  [113].

Пик в ПКС на частоте  $\omega \approx 1.8$  не может быть простым образом учтен в рассмотренном подходе, т. к. такие высокочастотные колебания существенным образом зависят от ближнего порядка в расположении частиц.

Описанные выше результаты согласуются с результатами теоретических расчетов, выполненных с помощью метода эффективной среды [115].

## 3.4 Заключение к главе 3

В этой главе мы показали, что колебательные свойства рассмотренной модели дисперсной среды во многом совпадают с соответствующими свойствами неупорядоченных решеток, которые были рассмотрены в главах 1 и 2. Затем мы показали, что взаимодействие упругих частиц в дисперсной системе естественным образом описывается динамической матрицей  $M = AA^T$ . Каждой строке матрицы  $A$  соответствует некоторая степень свободы, а столбцу — упругое взаимодействие некоторой пары соседних частиц. Представление динамической матрицы в виде  $M = AA^T$  позволяет использовать ансамбль Вишарта для качественного описания плотности колебательных состояний. При этом единственным существенным параметром является отношение полного числа контактов  $K$  к полному числу степеней свободы  $N_f$ . Характерная частота  $\omega_0$  задает лишь масштаб всех частот и тривиальным образом входит во все формулы. Если полное число контактов  $K$  отличается от полного числа степеней свободы  $N_f$ , то в плотности колебательных состояний имеется щель, ширина которой пропорциональна  $K - N_f$ . В действительности, эта щель в колебательном спектре не является строгой и в ней имеется небольшое количество фононов, что

было исследовано в главе 2, где такая мягкая щель была названа фононной. Если  $K = N_f$ , тогда щель закрывается и плотность колебательных состояний примерно постоянна, начиная с нулевых частот.

## Глава 4

# Колебательные свойства аморфного кремния

В данной главе показано, что в таких материалах, как аморфный кремний свойства поперечных и продольных колебаний существенно отличаются, что приводит таким особенностям, как, например, пик в коэффициенте диффузии колебаний [A7; A8]. В разделе 4.1 описана численная модель аморфного кремния. В разделе 4.2 вычислена плотность колебательных состояний, а также ее поперечная и продольная компоненты. В разделе 4.3 изучена пространственная структура колебательных мод. В разделе 4.4 показаны результаты вычисления динамического структурного фактора, закона дисперсии и длины свободного пробега фононов. В разделе 4.5 исследовано распространение квазимонохроматических волновых пакетов, позволяющее измерить коэффициент диффузии энергии колебаний. В заключении подведены итоги и показаны характерные диапазоны частот в аморфном кремнии.

### 4.1 Численная модель

Настоящая глава посвящена изучению колебательных свойств модели аморфного кремния (a-Si), состоящей из  $N = 32768$  атомов, содержащихся

в периодической коробке с ребрами  $L_x = L_y = L_z \approx 87 \text{ \AA}$  (небольшие системы с  $N = 8000$  атомами также были изучены для сравнения результатов). Технические детали подготовки численной модели аморфного кремния описаны в работе [116]. В изучаемой модели взаимодействие между атомами кремния описывается потенциалом Стиллинжера-Вебера [117] с варьируемым коэффициентом  $\Lambda$ , отвечающим за взаимодействия трех тел. Изменение коэффициента  $\Lambda$  позволяет количественно оценить эффект локального порядка на колебательные свойства аморфного кремния [116; 118]. Потенциал Стиллинжера-Вебера представляет собой эмпирический потенциал взаимодействия двух и трех тел, где полная потенциальная энергия системы имеет вид

$$U = \sum_{i < j} f(r_{ij}) + \Lambda \sum_{i < j < k} \left( g(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + g(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + g(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \right), \quad (4.1)$$

где

$$f(r_{ij}) = A \left( B/r_{ij}^4 - 1 \right) \exp \left( \sigma (r_{ij} - a)^{-1} \right), \quad (4.2)$$

$$g(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = (\cos \theta_{jik} + 1/3)^2 \exp \left( \alpha (r_{ij} - a)^{-1} + \alpha (r_{ik} - a)^{-1} \right). \quad (4.3)$$

В приведенных выше формулах использовались значения параметров, предложенные в работе [117]:  $A = 7.05$ ,  $B = 11.60$ ,  $\alpha = 2.51 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 2.06 \text{ \AA}$  и  $a = 3.77 \text{ \AA}$ . Параметр  $\Lambda$  задает меру направленности связей: высокие значения  $\Lambda$  задают преимущественно тетрагональный локальный порядок ( $\Lambda = 21$  — исходное значение, предложенное в качестве эмпирического значения для аморфного кремния [117]). Атомные конфигурации, соответствующие структуре аморфного кремния при различных значениях  $\Lambda$ , были получены из жидкого состояния, используя программный пакет LAMMPS для классического моделирования молекулярной динамики, следуя процедуре, описанной в работе [116]. Путем охлаждения при фиксированной плотности  $\rho = 2.303 \text{ г/см}^3$  были получены различные конфигурации с различным конечным давлением  $P$  (таблица 4.1). Кроме этого в таблице указаны конфигурации с дополнительной релаксацией давления до  $P \approx 0 \text{ ГПа}$ .



$\Lambda$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , ГПа	$c_T$ , м/с	$c_L$ , м/с
17	2.303	-1.82	3334	7833
19	”	-0.096	3570	7750
21	”	0.638	3854	7965
23.5	”	1.38	4133	8226
26.25	”	2.1	4386	8484
40	”	5.07	5305	9490
17	2.339	-0.011	3312	8436
21	2.295	0.013	3714	8367
40	2.248	-0.114	5118	9350

**Таблица 4.1.** Плотность  $\rho$ , давление  $P$ , а также поперечная ( $c_T$ ) и продольная ( $c_L$ ) скорости звука, полученные при различных значениях параметра  $\Lambda$  и  $N = 32768$  атомов.

Для изучения роли локального порядка на колебательные свойства аморфного кремния, мы рассчитали динамические матрицы для различных значений  $\Lambda$ . Динамическая матрица (1.3) была построена путем вычисления пространственной производной второго порядка от потенциальной энергии  $U$  вокруг равновесных положений атомов  $\mathbf{R}_i$ . Каждая реализация аморфного кремния и его динамической матрицы  $M$  отличается друг от друга. В этом смысле динамическая матрица  $M$  является случайной, однако матричные элементы обладают сложными корреляциями между собой.

Упругие постоянные (сдвиговый и объемный модули упругости) получаются путем измерения квазистатического отклика системы на малую деформацию периодической коробки [116]. Соответствующие значения поперечной  $c_T$  и продольной  $c_L$  скоростей звука приведены в таблице 4.1 для различных значений  $\Lambda$ .

## 4.2 Плотность состояний

Система из  $N$  атомов в трехмерном пространстве обладает  $N_f = 3N$  степенями свободы, поэтому динамическая матрица  $M$  обладает размером  $N_f \times N_f$  и имеет  $N_f$  собственных значений, которые являются квадратами соответствующих собственных частот  $\omega_j$ . Плотность колебательных состояний

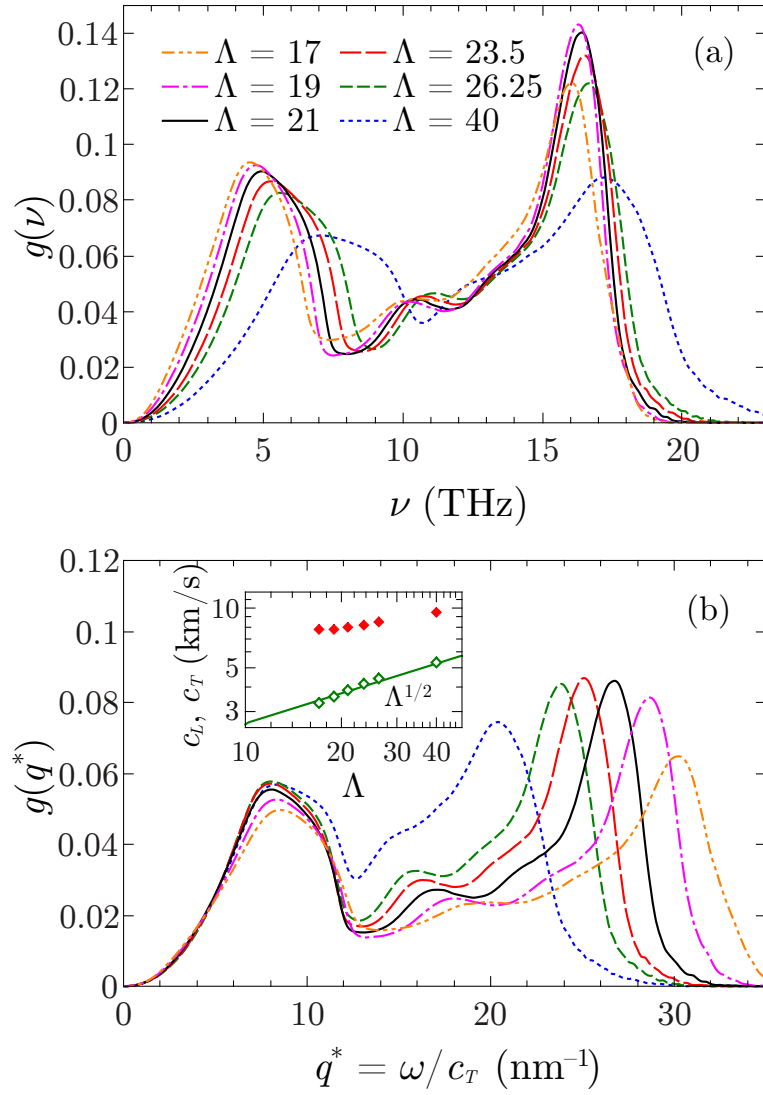
как функция  $\omega = 2\pi\nu$  имеет вид

$$g(\omega) = \frac{1}{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \delta(\omega - \omega_j). \quad (4.4)$$

Полный набор собственных значений для небольшой системы (с  $N < 10^4$ ) может быть получен с помощью стандартных численных методов (например, с помощью библиотеки LAPACK). Тем не менее, такой прямой метод требует слишком больших вычислительных ресурсов для достаточно больших систем ( $N > 10^4$ ). Поэтому для больших систем мы использовали метод разложения по полиномам Чебышева (англ. Kernel Polynomial Method (КРМ), см. обзор [46] и работу [A8]).

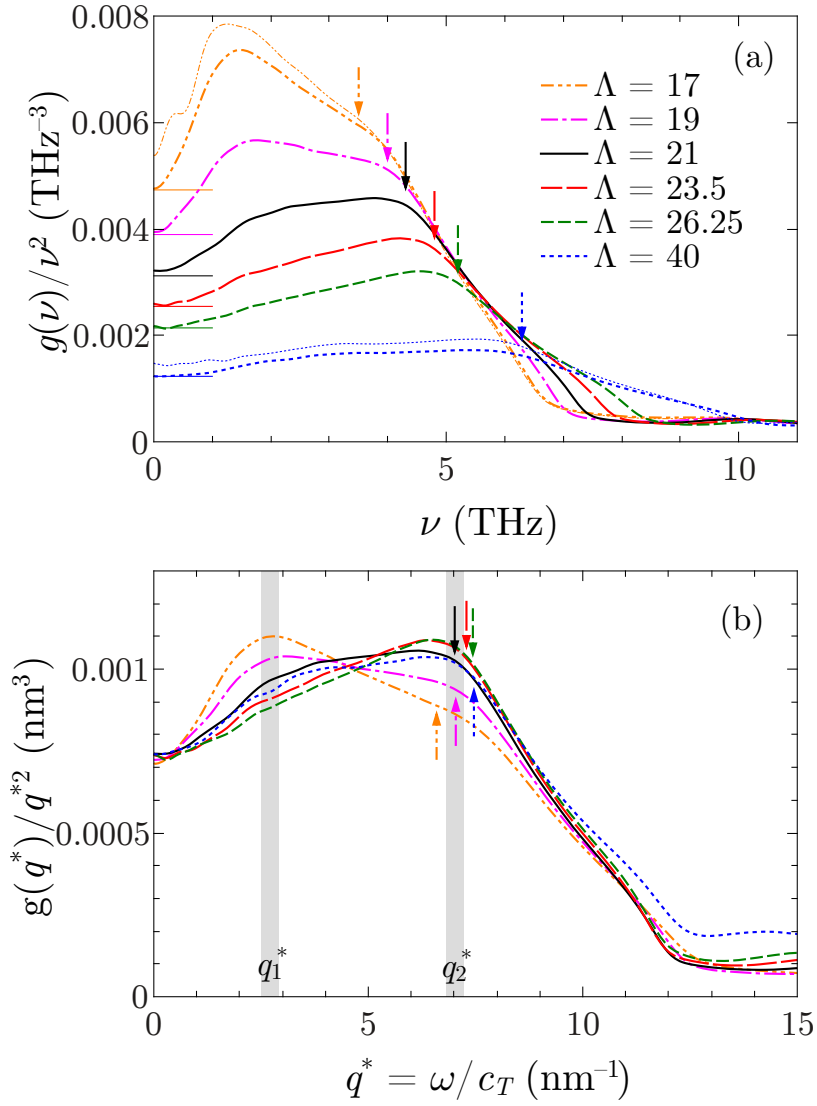
На рис. 4.1a представлен результат численного расчета ПКС с помощью КРМ. Он демонстрирует типичную форму ПКС аморфного кремния [119]. На рис. 4.1b показана перемасштабированная ПКС, как функция приведенного волнового вектора  $q^* \equiv \omega/c_T$ , определенного с помощью поперечной скорости звука  $c_T$ . В этом случае длинноволновая часть спектров накладываться друг на друга для различных значений  $\Lambda$ , подтверждая доминирование поперечных колебаний в этой области. Кроме этого видно наличие характерной длины волнового вектора  $q^* \approx 10 \text{ нм}^{-1}$ , выше которой перемасштабированная ПКС расщепляется для различных значений  $\Lambda$ . На вставке рис. 4.1 показана зависимость поперечной и продольной скоростей звука от  $\Lambda$ . Зависимость  $c_T \sim \Lambda^{1/2}$  демонстрирует, что модуль сдвига пропорционален вкладу трех тел (4.3) в потенциальной энергии. Однако продольная скорость звука  $c_L$  слабо зависит от  $\Lambda$ , так как жесткость, связанная с изменением угла между связями, не является доминирующей при распространения волн сжатия, в отличие от поперечных волн. Таким образом, параметр  $\Lambda$ , позволяет варьировать поперечную скорость звука независимо от продольной.

На приведенной плотности колебательных состояний  $g(\nu)/\nu^2$  виден бозонный пик (рис. 4.2a), который демонстрирует избыток колебательных мод по сравнению с предсказанием Дебая. Форма бозонного пика (рис. 4.2a)



**Рис. 4.1.** (a) Плотность колебательных состояний для различных значений параметра  $\Lambda$ . (b) Плотность колебательных состояний в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$ . Вставка: зависимость скоростей звука  $c_T$  (зеленые точки) и  $c_L$  (красные точки) от  $\Lambda$ . Зеленая линия показывает подгонку с помощью зависимости  $c_T \propto \sqrt{\Lambda}$ .

зависит от параметра  $\Lambda$ , но относительно слабо зависит от давления (см. тонкие линии на рис. 4.2a). Можно заметить, что кривые бозонного пика практически накладываются друг на друга, если воспользоваться приведенным волновым вектором  $q^* \equiv \omega/c_T$  (рис. 4.2b). Однако следует отметить, что тонкая структура пика зависит от параметра  $\Lambda$ : при малых значениях  $\Lambda$  виден низкочастотный пик, расположенных при  $q_1^* \approx 2.7 \text{ nm}^{-1}$  (что соответствует длине волны  $\xi_1^* \approx 23 \text{ \AA}$ ). С ростом  $\Lambda$  низкочастотный пик постепенно исчезает, и появляется второй пик при  $q_2^* \approx 7.0 \text{ nm}^{-1}$  ( $\xi_2^* \approx 9 \text{ \AA}$ ), когда  $\Lambda > 21$ .



**Рис. 4.2.** (а) Плотность колебательных состояний, деленная на  $\nu^2$ , которая демонстрирует бозонный пик для различных значений параметра  $\Lambda$ . Толстые пунктирные линии соответствуют конфигурациям с фиксированной плотностью, как описано в таблице 4.1. Тонкие пунктирные линии соответствуют ненапряженным конфигурациям с  $P \approx 0$  ГПа. Тонкие сплошные горизонтальные слева показывают дебаевские предсказания, рассчитанные с помощью продольной и поперечной скорости звука. (б) Бозонный пик в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$ . Вертикальные серые полосы отмечают положение  $q_1^*$  и  $q_2^*$ . Стрелками показано положение поперечных критериев Иoffe-Регеля (см. раздел 4.4).

Выше мы показали, что низкочастотная часть ПКС имеет, по-видимому, доминирующий поперечный характер. Большой интерес представляет разложение ПКС на продольную и поперечную составляющие. В частности, это дает нам возможность показать, что бозонный пик имеет поперечный характер [20].

Как уже обсуждалось выше, собственные моды в аморфных телах плохо описываются волновым вектором, поэтому стандартное определение продольных и поперечных волн не применимо. Для обобщения этого определения заметим, что поперечные волны не изменяют локальный объем. Естественным аналогом локального объема является объем ячеек Вороного, построенного вокруг атомов. Поэтому для любой собственной моды  $\mathbf{u}_i(\omega_j)$  можно найти компоненту  $\mathbf{u}_i^T(\omega_j)$ , которая не изменяет объемов ячеек Вороного и ортогональную ей компоненту  $\mathbf{u}_i^L(\omega_j)$  [A7; A8]. Тогда плотность колебательных состояний можно представить в виде  $g(\omega) = g_L(\omega) + g_T(\omega)$ , где

$$g_L(\omega) = \frac{1}{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\sum_i (u_i^L(\omega_j))^2}{\sum_i u_i^2(\omega_j)} \delta(\omega - \omega_j), \quad (4.5)$$

$$g_T(\omega) = \frac{1}{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\sum_i (u_i^T(\omega_j))^2}{\sum_i u_i^2(\omega_j)} \delta(\omega - \omega_j). \quad (4.6)$$

При этом в трехмерном пространстве выполняются соотношения  $\int g_L(\omega) d\omega = 1/3$  и  $\int g_T(\omega) d\omega = 2/3$ .

Отдельный вклад в ПКС от продольных и поперечных колебаний показан на рис. 4.3. В области низких частот (ниже 7 ТГц для  $\Lambda = 21$ ), поперечные моды доминируют в ПКС, тем самым подтверждая поперечный характер колебаний в области бозонного пика для аморфного кремния (рис. 4.3b). Тем не менее, при 7 ТГц происходит резкий переход от преимущественно поперечных мод к преимущественно продольным. Это соответствует максимальной частоте ТА фононов в кристаллическом кремнии (7.5 ТГц) [120]. Максимальная частота LA фононов существенно больше (11 ТГц) из-за большой разницы между объемным и сдвиговым модулями. Элементарная ячейка кристаллического кремния содержит 2 неэквивалентных атома, что приводит к появлению трех высокочастотных оптических ветвей (одна LO и две TO ветки) с очень низкой групповой скоростью [5]. В аморфном кремнии движение в противофазе соседних атомов подобно оптическим колебаниям в кристалле. такие колебания формируют второй пик ПКС, что хорошо видно в измерениях по рассеянию

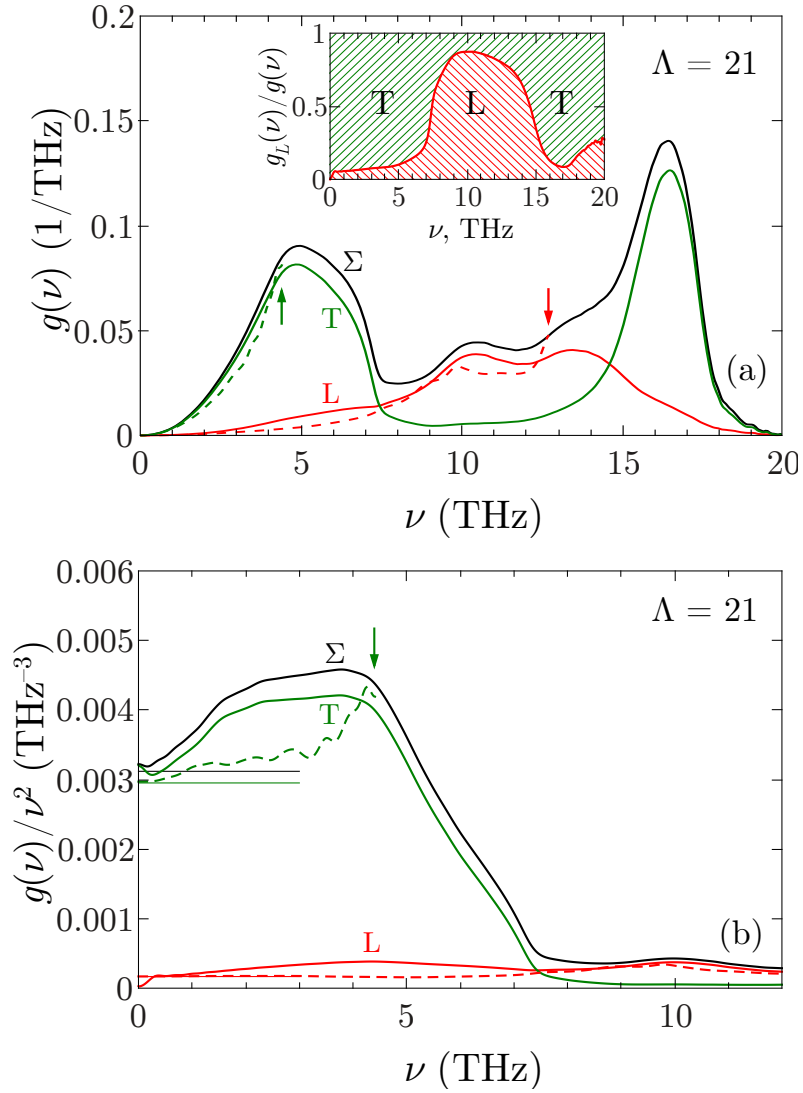
нейтронов [119]. Таким образом, преобладание продольных мод между 7 ТГц и 15 ТГц в аморфном кремнии (рис. 4.3а) действительно соответствует щели между верхней частотой ТА фононов (7.5 ТГц) и нижней частотой ТО фононов (13.9 ТГц) в кристаллическом кремнии. Эта область частот в кристаллическом кремнии полностью занята LA и LO фононами (без зазора). В аморфном кремнии в той же области частот, колебания имеют небольшую поперечную составляющую (15–20%), в согласии с результатами, полученными в работе [121].

### 4.3 Степень делокализации и пространственные корреляции

В этом разделе будут проанализированы геометрическая структура, степень делокализации и корреляционная функция собственных мод. Для определения геометрической структуры собственных мод и степени делокализации требуется полная диагонализация динамической матрицы, для чего была использована сравнительно небольшая система, состоящая из  $N = 8000$  атомов. Собственные моды аморфного материала, не являются простыми плоскими волнами с хорошо определенным волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Примеры таких мод, показаны на рис. 4.4. Низкочастотные собственные колебания представляют собой суперпозицию плоских волн с локальными участками с большой деформацией (рис. 4.4а). Такие участки возникают из-за низкой локальной жесткости в этих участках. Такие моды называются мягкими или квазилокальными [20; 62]. На более высоких частотах структура собственных мод становится более сложной.

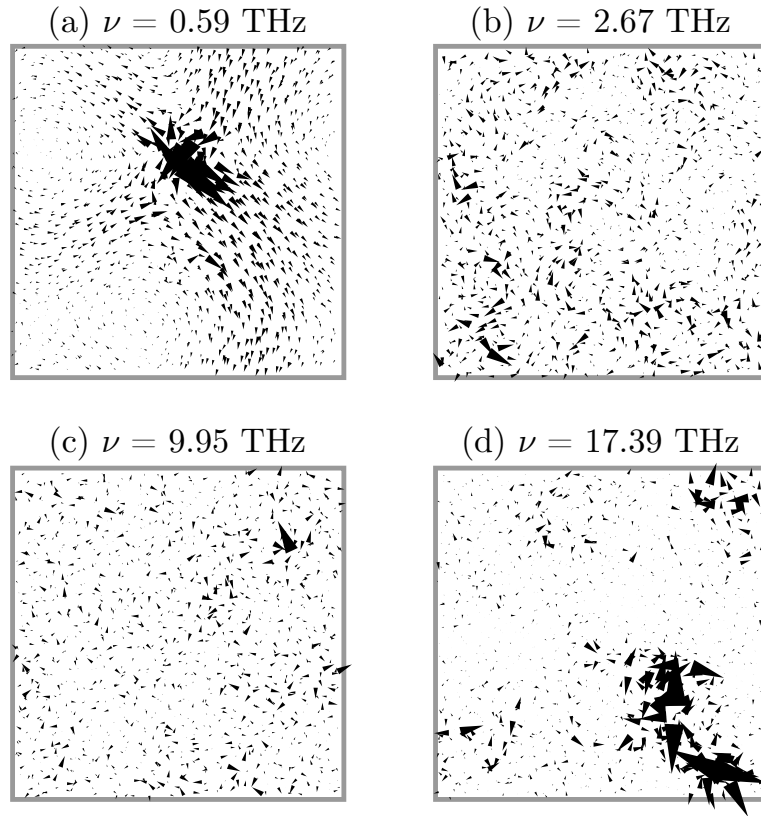
Характерное количество частиц, участвующий колебательной моде  $\omega_j$ , как правило, определяется с помощью степени делокализации (см. раздел 1.5)

$$P(\omega_j) \equiv \frac{1}{N} \frac{(\sum_i u_i^2(\omega_j))^2}{\sum_i u_i^4(\omega_j)}. \quad (4.7)$$

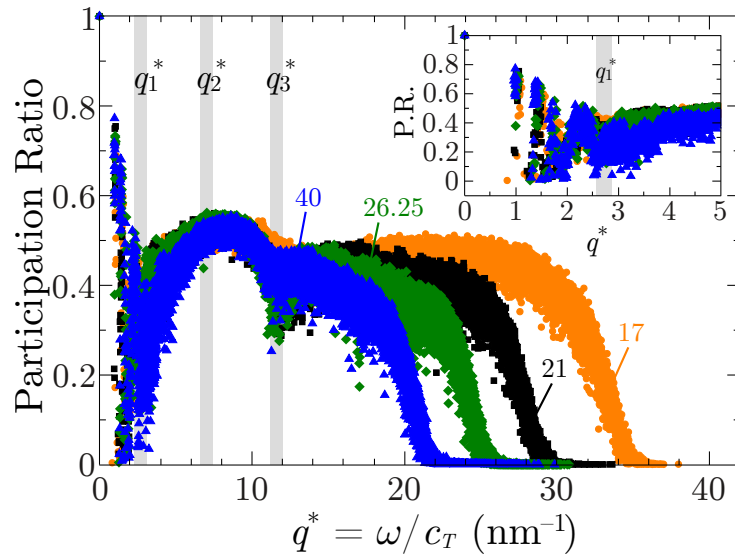


**Рис. 4.3.** (а) Разложение полной колебательной плотности состояний ( $\Sigma$ ) на продольную (L) и поперечную (T) компоненты для  $\Lambda = 21$ . Вертикальные стрелки показывают частоты Иоффе-Регеля для поперечных и продольных колебаний. Вставка: относительное число продольных мод  $g_L(\omega)/g(\omega)$  (линия между штрихованными областями). Относительное число поперечных мод  $g_T(\omega)/g(\omega) = 1 - g_L(\omega)/g(\omega)$  показано верхней штриховкой. (б) Бозонный пик ( $\Sigma$ ) и его продольная (L) и поперечная (T) компоненты для  $\Lambda = 21$ . Тонкие горизонтальные линии показывают низкочастотное дебаевское предсказание, вычисленное с помощью статического модуля сдвига и объемного модуля. Пунктирные линии являются оценкой фононного вклада (см. раздел 4.4) ниже частоты Иоффе-Регеля. Вертикальная стрелка показывает частоту Иоффе-Регеля для поперечных колебаний.

Степень делокализации показана на рис. 4.5 в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^*$ . Аналогично ПКС, низкочастотная часть  $P(q^*)$  совпадает для всех  $\Lambda$ , что указывает на общую геометрическую структуру с участием пре-



**Рис. 4.4.** Колебательные моды, соответствующие различным диапазонам частот для  $\Lambda = 21$ . Длина стрелок пропорциональна смещениям частиц соответствующей моды. На рисунке показано двумерное сечение вдоль  $x$ - $y$  плоскости ( $\delta z = 5 \text{ \AA}$ ), которая содержит частицу с наибольшим смещением.



**Рис. 4.5.** Степень делокализации в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$  при различных значениях параметра  $\Lambda$ . Вертикальные серые полосы показывают три характерных приведенных волновых вектора  $q_1^*$ ,  $q_2^*$  и  $q_3^*$ . Вставка: увеличение низкочастотного диапазона.



имущественно поперечных колебаний. В низкочастотной области встречаются как большие значения  $P$ , характерные для плоских волн, так и малые значения, характерные для мягких мод. На рис. 4.5 видно, что при  $q^* \approx q_1^*$  отсутствуют высокие значения степени делокализации, а при  $q^* \approx q_2^*$  наблюдается широкий максимум  $P(q_2^*) \approx 0.5$  (пример такой моды показан на рис. 4.4b). Величина  $P(q_2^*)$  близка к 0.6 для некоррелированного гауссова случайного шума (см. раздел 1.5). Значения приведенного волнового вектора  $q_1^* \lesssim q^* \lesssim q_2^*$  соответствуют бозонному пику, при этом степень делокализации указывает на то, что в этой области частот фононы не являются доминирующим типом колебаний.

Существует также третья характерная величина приведенного волнового вектора  $q_3^* = 11.7 \text{ нм}^{-1}$ , которая соответствует вторичным локальному минимуму  $P(q^*)$  для всех значений  $\Lambda$  (соответствующая мода показана на рис. 4.4c). Кроме этого, положение  $q_3^*$  соответствует переходу от преимущественно поперечных мод к преимущественно продольным (7 ТГц на рис. 4.3).

Для более подробного изучения структуры собственных мод, мы вычислили их пространственную корреляционную функцию  $C(\mathbf{r}, \omega)$ . Она определяется как в работе [122] в виде

$$C(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \langle \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{r}', \omega_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}', \omega_j) \rangle_{\mathbf{r}'} \delta(\omega - \omega_j), \quad (4.8)$$

где для удобства численного анализа введено сглаженное поле смещений атомов в собственной моде с частотой  $\omega_j$

$$u(\mathbf{r}, \omega_j) = \sum_{i=1}^N \mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) u_i(\omega_j). \quad (4.9)$$

Здесь  $\mathcal{W}$  — функция сглаживания, обладающая нормировкой  $\int \mathcal{W}^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ . Мы использовали Гауссову функцию сглаживания шириной  $w = 0.5 \text{ \AA}$ . Эта длина меньше, чем типичное расстояние между атомами, поэтому сглаженное

поле смещений обладает следующей нормировкой

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega_j) \rangle_{\mathbf{r}} = 1, \quad (4.10)$$

согласно которой  $C(0, \omega) = g(\omega)$ . Для численного расчета  $C(\mathbf{r}, \omega)$  мы использовали КРМ.

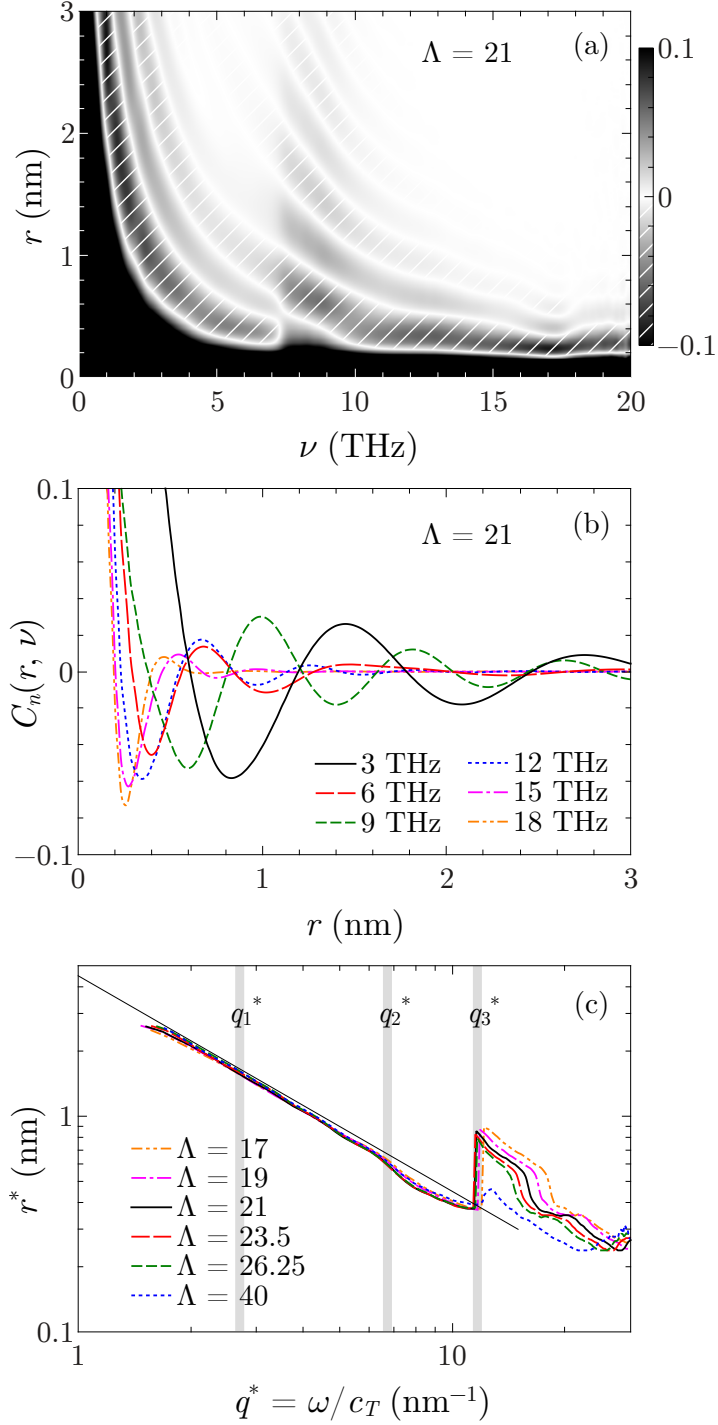
В дальнейшем мы будем использовать нормированную корреляционную функцию, которая не зависит от плотности колебательных состояний

$$C_n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{C(\mathbf{r}, \omega)}{g(\omega)} \quad (4.11)$$

и обладает свойством  $C_n(0, \omega) = 1$ . Амплитуда  $C_n(r, \omega)$ , усредненная по различным направлениям  $r$ , показана на рис. 4.6a и 4.6b для  $\Lambda = 21$ . Она показывает колебания между положительными и отрицательными значениями, характеризующими пространственные корреляции поля смещений. Для трехмерной плоской волны с заданной поляризацией (L или T) и волнового вектора  $q$ , нормированная корреляционная функция имеет вид

$$C_n(r, \omega) = \frac{\sin(qr)}{qr}. \quad (4.12)$$

Для каждой частоты  $\omega$  можно определить характерный радиус колебания  $r^*$ , как положение первого минимума корреляционной функции. На рис. 4.6c показана зависимость  $r^*$  от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$ . На низких частотах, характерный радиус убывает как  $r^* = 0.449/q^*$  в точном соответствии с длиной волны поперечных плоской волны. Это означает, что на низких частотах в корреляционной функции доминирует коллективная динамика плоских волн, даже при наличии мягких мод. В связи с этим не наблюдается заметных особенностей корреляционной функции при  $q^* = q_1^*$ . При  $q^* = q_2^*$  наблюдается небольшое отклонение, которое, по-видимому, связано с кроссовером Иоффе-Регеля, о котором мы будем говорить в дальнейшем.



**Рис. 4.6.** (а) Пространственная корреляционная функция смещений атомов  $C_n(r, \omega)$  в зависимости от расстояния  $r$  и частоты  $\nu = \omega/2\pi$  для  $\Lambda = 21$ . Амплитуда корреляционной функции обозначена цветом. Области отрицательной корреляции обозначены штриховкой. Все амплитуды выше 0.1 показаны как 0.1. (б) Та же корреляционная функция, как функция  $r$  для различных частот  $\nu$ . (в) Положение первого минимума корреляционной функции в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^*$  для различных значений  $\Lambda$ . Пунктирная линия  $r^* = 0.449/q^*$  соответствует первому минимуму уравнения (4.12) для поперечных мод. Вертикальные серые полосы обозначают положение  $q_1^*$ ,  $q_2^*$  и  $q_3^*$ .

И, наконец, при  $q^* = q_3^* = 11.7 \text{ нм}^{-1}$  наблюдается значительное изменение  $r^*$  для всех исследованных значений  $\Lambda$ , связанное с переходом от поперечных мод к продольным с большим радиусом корреляции.

## 4.4 Динамический структурный фактор

В этом разделе будет рассмотрен динамический структурный фактор, а также будут определены законы дисперсии и длины свободного пробега для продольных и поперечных фононов. Такой метод является достаточно точным для частот ниже критерия Иоффе-Регеля, и дисперсия фононов является хорошо определенным понятием.

Динамический структурный фактор можно определить как корреляцию массовых токов в системе при тепловом равновесии с некоторой температурой  $T$  [42]. В классическом пределе  $k_B T \gg \hbar \omega$  энергия колебаний равномерно распределена по собственным модам, и динамический структурный фактор имеет вид

$$S_\eta(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_B T}{m} \frac{q^2}{\omega^2} F_\eta(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.13)$$

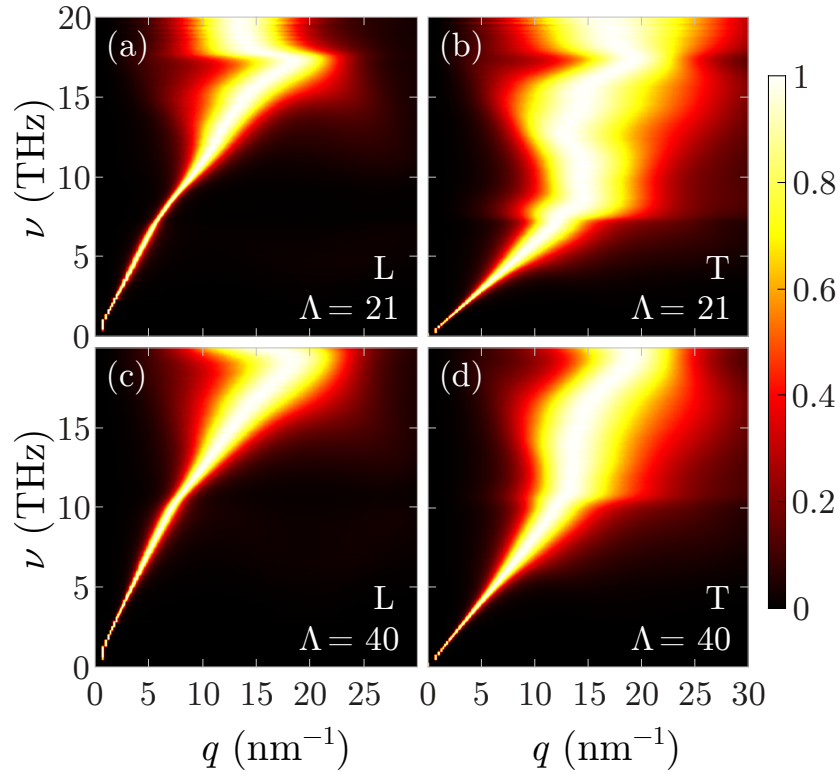
где  $\eta$  обозначает продольную (L) или поперечную (T) компоненту. В приведенном выше уравнении,  $F_\eta(\mathbf{q}, \omega)$  является продольной или поперечной составляющей преобразования Фурье собственных мод

$$F_L(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_f} \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{u}_i(\omega_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} \right|^2 \delta(\omega - \omega_j), \quad (4.14)$$

$$F_T(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{j=1}^{N_f} \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{q}} \times \mathbf{u}_i(\omega_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} \right|^2 \delta(\omega - \omega_j). \quad (4.15)$$

Здесь  $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$  представляет собой единичный вектор вдоль  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{u}_i(\omega_j)$  является смещением  $i$ -го атома для собственной моды с частотой  $\omega_j$ .

Для численного расчета  $F_\eta(\mathbf{q}, \omega)$  мы также использовали КРМ. На рис. 4.7 показана структура собственных мод  $F_\eta(\mathbf{q}, \omega)$  в обратном пространстве, усред-



**Рис. 4.7.** Продольная (L) и поперечная (Т) компоненты собственных мод в обратном пространстве в зависимости от волнового числа  $q$  и частоты  $\nu = \omega/2\pi$  для параметра  $\Lambda = 21$  и  $\Lambda = 40$ .

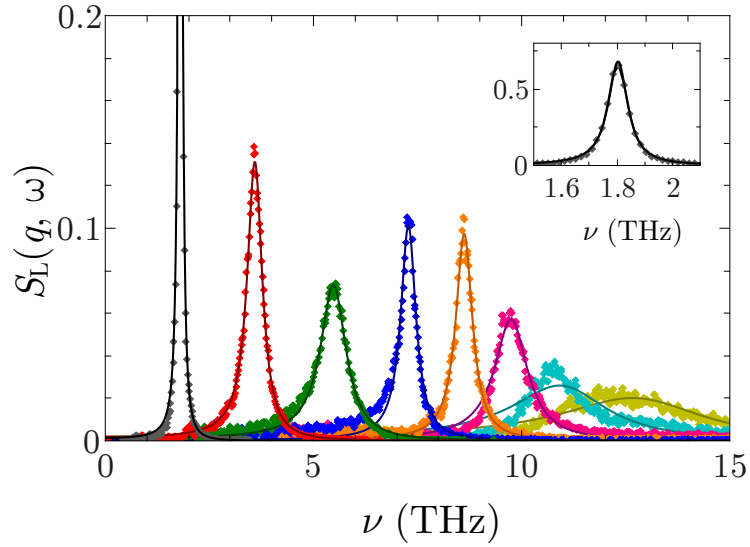
ненная по всем возможным направлениям  $\mathbf{q}$ . Для лучшего визуального эффекта мы делим  $F_\eta(q, \omega)$  на величину максимума для каждого фиксированного значения  $\omega$ . Все цветные карты на рис. 4.7 имеют две различные области: низкочастотная область с тонкой фононной ветвью, и высокочастотная область без определенного соотношения между волновым числом  $q$  и частотой  $\omega$ .

Для извлечения информации о фононах в области низких частот мы соотносим структурный фактор  $S_\eta(q, \omega)$  с моделью затухающего гармонического осциллятора (рис. 4.8)

$$S_\eta(q, \omega) = \frac{A}{(\omega^2 - \omega_\eta^2(q))^2 + \omega^2 \Gamma^2}, \quad \eta = L, T. \quad (4.16)$$

Соответствующая подгонка позволяет выделить дисперсию фононов  $\omega_\eta(q)$ , обратное время жизни фононов  $\Gamma(q)$  и коэффициент  $A$ .

На рис. 4.9 показана полученная дисперсия фононов  $\omega_\eta(q)$  и соответствующая групповая скорость  $v_g^\eta = \partial\omega_\eta/\partial q$ . Зная  $\Gamma$  и  $v_g$ , можно определить длину

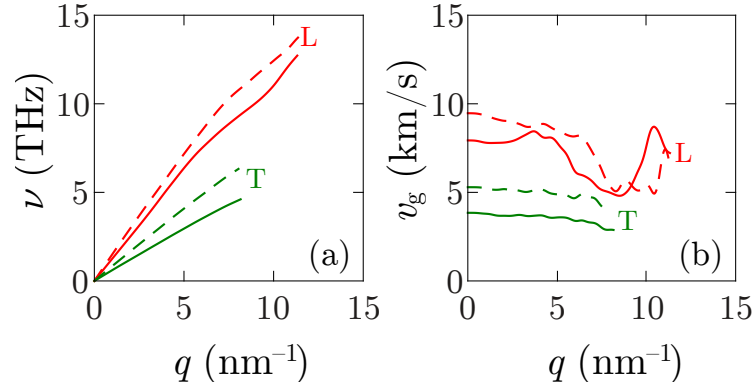


**Рис. 4.8.** Подгонка динамического структурного фактора  $S_L(q, \omega)$  по формуле (4.16) для  $\Lambda = 21$  и различных значений волнового числа  $q$  (слева направо: 1.44, 2.89, 4.33, 5.77, 7.21, 8.66, 10.10 и 11.54  $\text{nm}^{-1}$ ). На вставке показана полная кривая для  $q = 1.44 \text{ nm}^{-1}$ .

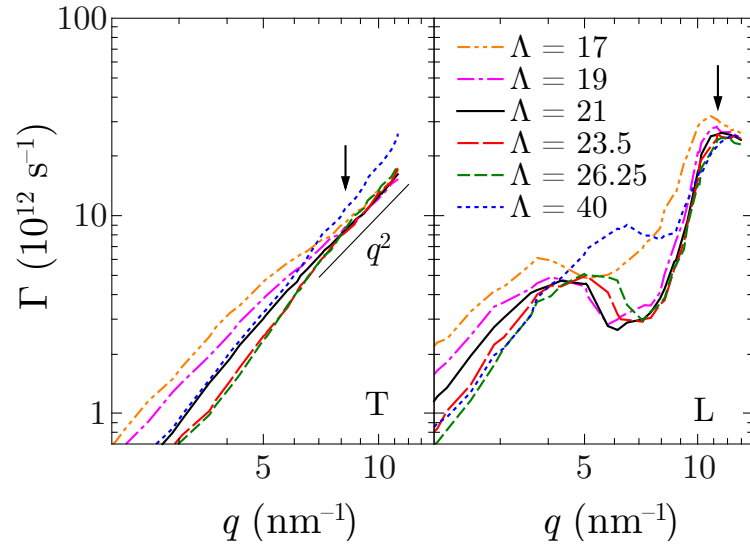
$\Lambda$	$\nu_{\text{IR}}^T, \text{ТГц}$	$\nu_{\text{IR}}^L, \text{ТГц}$	$q_{\text{IR}}^T, \text{нм}^{-1}$	$q_{\text{IR}}^L, \text{нм}^{-1}$
17	3.3	12.1	6.2	9.7
19	4.1	12.4	7.2	10.1
21	4.5	12.7	7.3	10.0
23.5	5.1	12.8	7.8	9.8
26.25	5.7	13.0	8.2	9.6
40	7.0	13.8	8.3	9.1

**Таблица 4.2.** Поперечные и продольные частоты Иоффе-Регеля для различных значений параметра  $\Lambda$ .

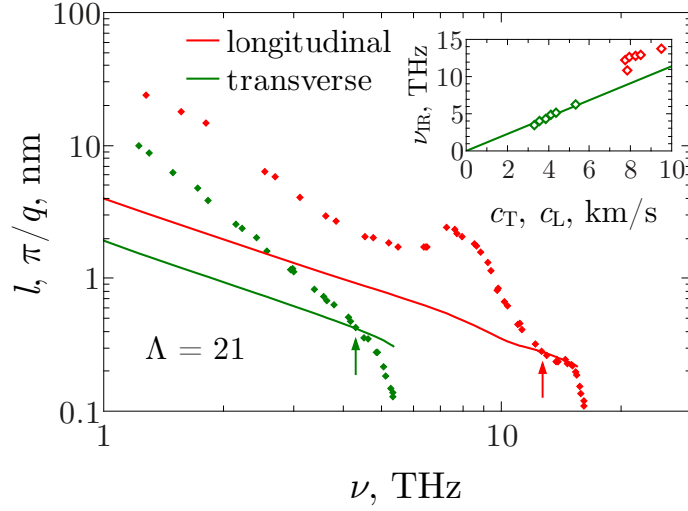
свободного пробега фононов  $l(\omega) = v_g/\Gamma$ . Фононы являются хорошо определенными возбуждениями, если их длина свободного пробега  $l(\omega)$  превосходит половину длины волны фононов  $\pi/q$  (критерий Иоффе-Регеля для фононов). На рис. 4.10 показано обратное время жизни  $\Gamma$  для различных значений параметра  $\Lambda$ . На рис. 4.11 показано положение частоты Иоффе-Регеля для продольных и поперечных фононов для параметра  $\Lambda = 21$ . Из аналогичных показателей для других значений параметра  $\Lambda$  мы найти оставшиеся частоты Иоффе-Регеля (табл. 4.2).



**Рис. 4.9.** (а) Фононная дисперсионная кривая получена из подгонки (4.16) для параметра  $\Lambda = 21$  (сплошная линия) и  $\Lambda = 40$  (пунктирная линия). (б) Групповая скорость для параметра  $\Lambda = 21$  (сплошная линия) и  $\Lambda = 40$  (пунктирная линия). Все кривые показаны до соответствующей частоты Иоффе-Регеля. Продольные и поперечные фононы обозначены как L и T соответственно.



**Рис. 4.10.** Ширина  $\Gamma$  получается из подгонки структурного фактора, как функция волнового числа  $q$ , полученной из закона дисперсии рис. 4.9 для различных значений  $\Lambda$ . Слева: поперечные моды; справа: продольные моды. Стрелками показано примерное положение частоты Иоффе-Регеля для всех значений параметра  $\Lambda$ . Поперечные моды показывают закон  $\Gamma \propto q^2$  вблизи критерия Иоффе-Регеля.



**Рис. 4.11.** Средняя длина свободного пробега  $l$  в зависимости от частоты (точки), по сравнению с половиной длины волны  $\pi/q$  (сплошные линии). Точки пересечения определяют критерий Иоффе-Регеля (показано стрелками). Вставка: частоты Иоффе-Регеля для продольных (красные точки) и поперечных (зеленые точки) фононов для различных значений параметра  $\Lambda$ . Сплошная линия показывает зависимость  $\nu_{\text{IR}}^T = c_T q_2^*/2\pi$ .

Плотность состояний продольных и поперечных фононов может быть получена из законов дисперсии  $q_L(\omega)$  и  $q_T(\omega)$  соответственно

$$g_L^{ph}(\omega) = \frac{L^3}{6N\pi^2} \frac{q_L(\omega)^2}{v_g^L(\omega)}, \quad (4.17)$$

$$g_T^{ph}(\omega) = \frac{L^3}{3N\pi^2} \frac{q_T(\omega)^2}{v_g^T(\omega)}. \quad (4.18)$$

В пределе низких частот, соотношение между ними имеет вид

$$g_L^{ph}(0)/g_T^{ph}(0) = c_T^3/2c_L^3 \ll 1. \quad (4.19)$$

В аморфном кремнии поперечная скорость звука существенно меньше продольной (табл. 4.1), поэтому приведенное выше отношение много меньше 1. Для  $\Lambda = 21$  отношение  $g_L^{ph}(0)/g_T^{ph}(0)$  равно 0.057, что хорошо совпадает с результатами, показанными на вставке на рис. 4.3а. Таким образом, низкочастотные колебания имеют преимущественно поперечный характер.



Плотность состояний продольных и поперечных фононов,  $g_L^{ph}(\omega)$  и  $g_T^{ph}(\omega)$ , показана пунктиром на рис. 4.3. Видно, что она близка к плотностям  $g_L(\omega)$  и  $g_T(\omega)$  соответственно. Однако в области бозонного пика, плотность состояний продольных и поперечных колебаний больше, чем соответствующие вклады фононов (рис. 4.3b), что связано с наличием мягких мод.

Обратное время жизни  $\Gamma$  (рис. 4.10) отличается для поперечных и продольных волн. Обратное время жизни поперечных волн вблизи критерия Иоффе-Регеля изменяется примерно как  $\Gamma \propto q^2$ . Соответствующая ширина линии колебаний  $\Gamma \propto q^2$  была обнаружена в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию во многих стеклах, смотри, например, [35; 36] и ссылки в них. Так же зависимость  $\Gamma \propto q^2$  была обнаружена для неупорядоченных решеток в главе 2.

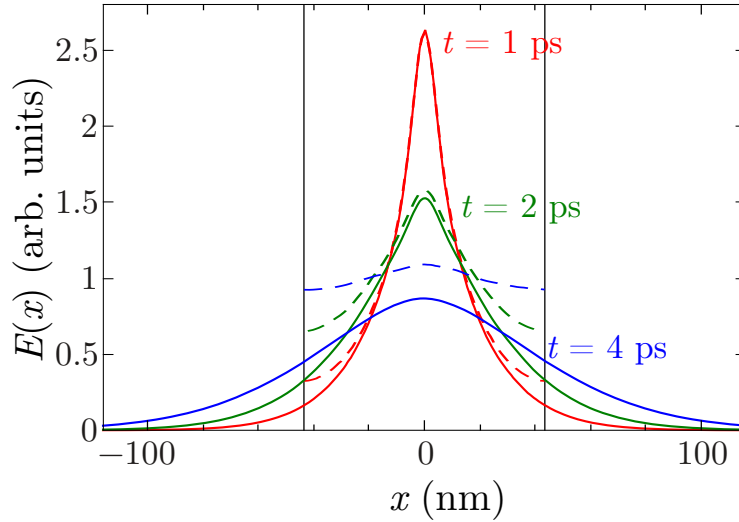
Обратное время жизни для продольных колебаний имеет локальный минимум, связанный с ослаблением рассеяния продольных волн на поперечных колебаниях в области малой плотности состояний поперечных колебаний.

## 4.5 Коэффициент диффузии

В данном разделе мы рассмотрим диффузию колебательной энергии. Для этой цели мы возбуждаем квазимонохроматической волновой пакет в тонком слое вблизи  $x \approx 0$  в течение небольшого интервала времени при  $t = 0$ . В этом разделе мы используем векторный аналог метода, описанного в разделе 2.3.2. Для возбуждения колебаний в образец мы используем возбуждающую силу

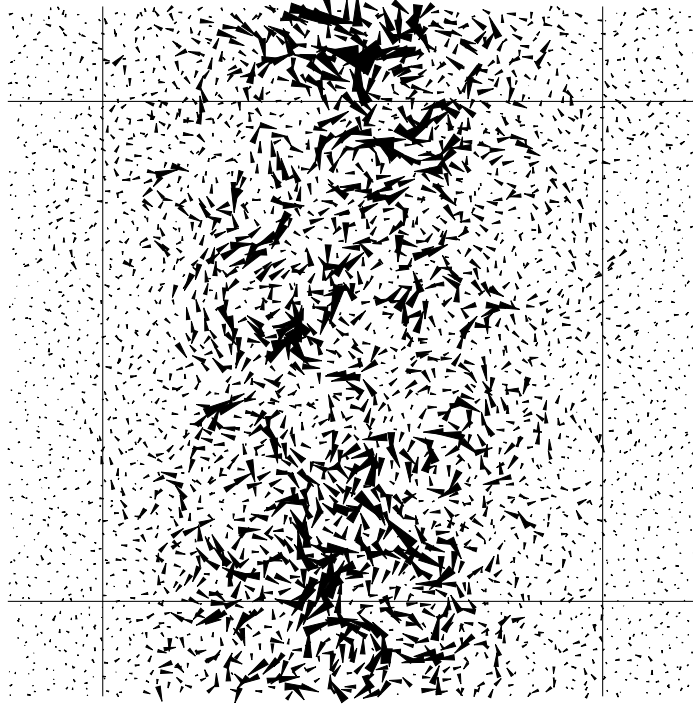
$$f_{i\alpha}^{\text{ext}}(t) = \sin(\omega t + \varphi_{i\alpha}) \exp\left(-\frac{x_i^2}{2w^2} - \frac{t^2}{2\tau_{\text{exc}}^2}\right) \quad (4.20)$$

где фаза  $\varphi_{i\alpha}$  является случайной для каждого атома  $i$  и каждой декартовой проекции  $\alpha$ . Ширина возбужденного слоя определяется величиной  $w = 3$  нм, длительность возбуждения задается  $\tau_{\text{exc}} = 1$  пс. Последняя определяет разрешающую способность по частоте  $\Delta\nu \sim 1/\tau = 1$  ТГц. Мы начинаем наши



**Рис. 4.12.** Пространственное распределение колебательной энергии для разного времени  $t$ , прошедшего после максимума возбуждающего импульса для  $\nu = 8$  ТГц. Сплошные линии были рассчитаны для увеличенного образца, состоящего из  $4 \times 2 \times 2$  периодических блоков. Пунктирные линии показывают распространение энергии только в одном периодическом блоке. Вертикальные тонкие черные линии показывают границы одного периодического блока. Ширина увеличенного образца больше горизонтального диапазона графика.

расчеты в момент времени  $t_0 = -5\tau_{\text{exc}}$ , когда внешняя сила незначительна. Для того, чтобы иметь достаточно большой размер системы, имеющийся образец с периодическими граничными условиями с размером  $L = 87 \text{ \AA}$  дублируется 4 раза вдоль направления  $x$  и по 2 раза вдоль направлений  $y$  и  $z$ . В результате, мы получаем увеличенный в 16 раз образец. Это позволяет исследовать коэффициент диффузии колебаний с достаточно большими длинами свободного пробега. Действительно, фронт диффузии энергии достигает границы исходного образца при  $t \approx 1$  пс, когда возбуждающая сила еще не прекратила своего действия (см. пунктирные линии на рис. 4.12). Коэффициент диффузии колебательной энергии в таком увеличенном образце незначительно отличается от того коэффициента диффузии, который можно было бы измерить в исходно большом образце. Исключение составляет лишь узкая полоска частот вблизи порога подвижности, когда радиус локализации превышает размер исходной системы.



**Рис. 4.13.** Распространение волнового пакета для  $\Lambda = 21$ ,  $\nu = 4$  ТГц и  $t = 2$  пс.

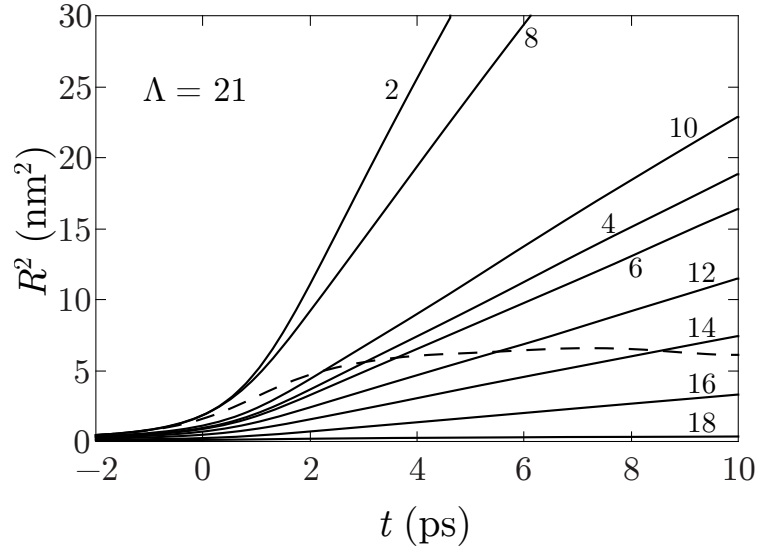
После окончания действия внешней силы, колебательная энергия распространяется в обе стороны от центрального слоя  $x = 0$  (рис. 4.13). Средний радиус в квадрате диффузионного фронта энергии определяется как в главе 2:

$$R^2(t) = \frac{1}{E_{\text{tot}}} \sum_i x_i^2 E_i(t). \quad (4.21)$$

Здесь  $x_i$  является  $x$  координатой  $i$ -го атома,  $E_i(t)$  — энергия  $i$ -го атома, а сумма берется по всем атомам в образце.  $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i(t)$  является полной колебательной энергией системы. Он не зависит от времени, после того, как внешняя сила,  $f_{i\alpha}^{\text{ext}}(t)$  стала пренебрежимо малой (т.е. для  $t > 5\tau_{\text{exc}}$ ).

Энергия  $i$ -го атома  $E_i(t)$  представляет собой сумму кинетической энергии и половины потенциальной энергии связей, связанных с  $i$ -м атомом:

$$E_i(t) = \frac{v_i(t)^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j\alpha\beta} M_{i\alpha,j\beta} u_{i\alpha}(t) u_{j\beta}(t). \quad (4.22)$$



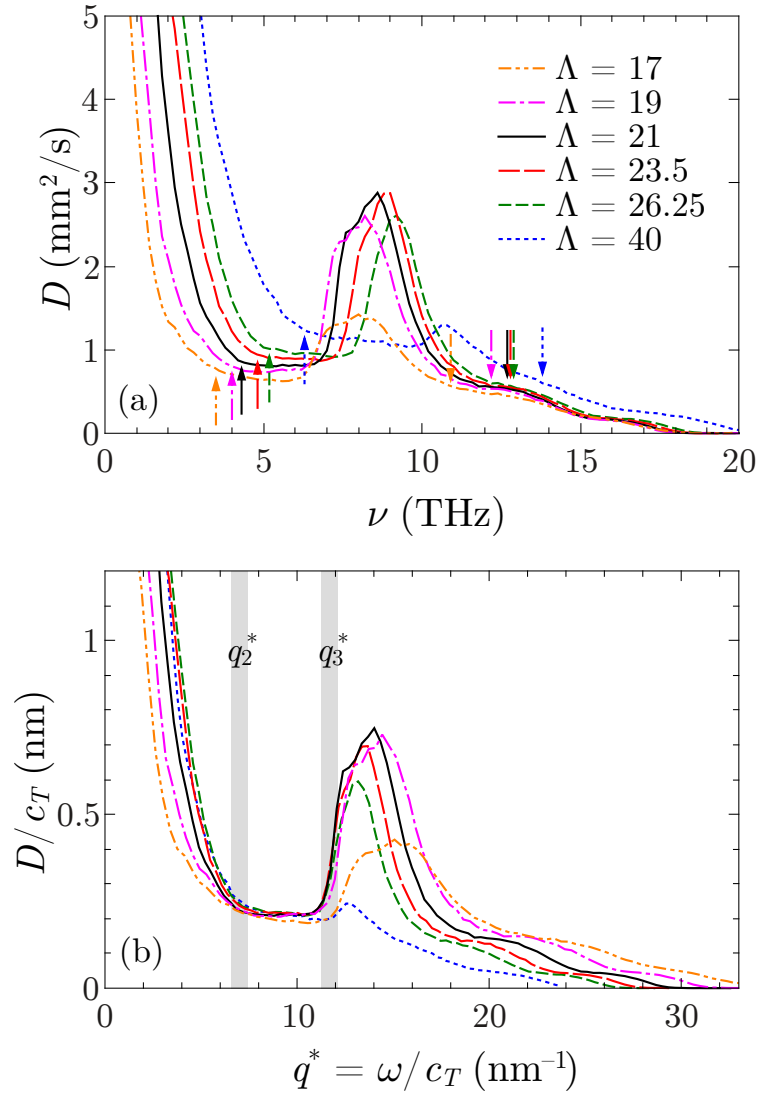
**Рис. 4.14.** Распространение колебательной энергии в пространстве  $R^2(t)$  для различных частот для  $\Lambda = 21$ . Числа вблизи кривых представляют частоты в ТГц. Сплошные линии были рассчитаны для увеличенного образца с  $4 \times 2 \times 2$  периодическими блоками. Пунктирная линия показывает распространение энергии в одном периодическом блоке только (для  $\nu = 8$  ТГц).

Здесь  $\mathbf{v}_i(t) = \dot{\mathbf{u}}_i(t)$  является скоростью  $i$ -го атома с теми же обозначениями, что и уравнение (1.2). Формула (4.22) представляет собой векторный аналог формулы (2.23).

Пространственное распределение колебательной энергии по направлению  $x$ , показано на рис. 4.12 в разное время  $t$ . Для того, чтобы интегрировать систему с заданной внешней силой и нулевыми начальными условиями мы использовали метод Верле с достаточно малым шагом по времени  $\delta t = 0.6$  фс и получили зависимость  $R^2(t)$  для различных частот от  $\nu = 2$  ТГц до  $\nu = 20$  ТГц. Результаты показаны на рис. 4.14. Каждая кривая обладает линейным участком, наклон которого определяется коэффициентом диффузии

$$R^2(t) = 2D(\omega)t. \quad (4.23)$$

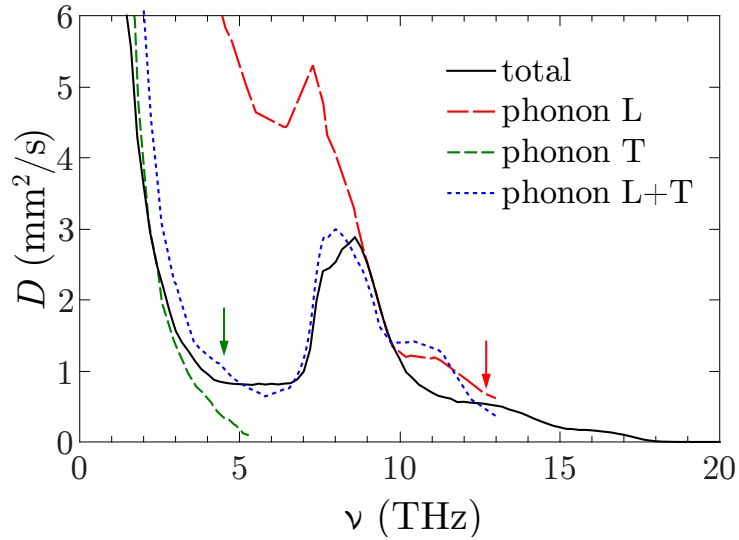
Полученный коэффициент диффузии показан на рис. 4.15а для различных значений параметра  $\Lambda$ . Все кривые имеют одинаковую структуру: (1) низкочастотные моды с большим коэффициентом диффузии; (2) плоская



**Рис. 4.15.** (а) Коэффициент диффузии в зависимости от частоты для различных значений параметра  $\Lambda$ . Стрелки вверх и вниз показывают поперечные и продольные критерии Иоффе-Регеля соответственно. (б) Приведенный коэффициент диффузии  $D/c_T$  в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$  для тех же значений  $\Lambda$ . Вертикальные серые полосы обозначают положение  $q_2^*$  и  $q_3^*$ .

область с относительно небольшим коэффициентом диффузии; (3) пик в коэффициенте диффузии; (4) постепенное уменьшение коэффициента диффузии; (5) нулевой коэффициент диффузии для локализованных мод. Первые два участка совпадают для всех значений  $\Lambda$ , если мы построим приведенный коэффициент диффузии  $D/c_T$  в зависимости от приведенного волнового вектора  $q^* = \omega/c_T$  (рис. 4.15b).

После начального спада, коэффициент диффузии насыщается на некотором минимальном значении. Независимо от  $\Lambda$ , плоская область в коэффициенте



**Рис. 4.16.** Коэффициент диффузии продольных фононов (L) и поперечных фононов (T). Пунктирная линия (L + T), показывает оценку фононного вклада в общий коэффициент диффузии по формуле (4.25). Сплошная черная линия показывает полный измеренный коэффициент диффузии. Вертикальные стрелки показывают поперечные и продольные частоты Иоффе-Регеля.

диффузии происходит между  $q_2^*$  и  $q_3^*$ , то есть в области между верхней границей бозонного пика (близкий к критерию Иоффе-Регеля для поперечных волн) и переходом от преимущественно поперечных мод к преимущественно продольным. Нижняя граница плоской области находится в полном согласии с результатами, полученными в главе 2 для совершенно другой случайной системы. Близость бозонного пика и критерия Иоффе-Регеля наблюдалась как экспериментально [40], так и с помощью моделирования методами молекулярной динамики в стеклах Леннард-Джонса[123].

Почти для всех значений параметра  $\Lambda$  наблюдается значительный пик в коэффициенте диффузии (рис. 4.15). Для объяснения этого явления, найдем коэффициент диффузии продольных и поперечных фононов ниже соответствующих критериев Иоффе-Регеля, используя соотношение [5]

$$D_\eta(\omega) = \frac{1}{3} l_\eta(\omega) v_\eta(\omega), \quad \eta = L, T \quad (4.24)$$

На рис. 4.16 видно, что коэффициент диффузии продольных и поперечных фононов монотонно убывает с частотой, за исключением незначительного пика

для продольных фононов. Выше критерия Иоффе-Регеля уравнение (4.24) неприменимо, но можно ожидать, что коэффициент диффузии постепенно убывает до 0, приближаясь к порогу подвижности. Таким образом, пик в коэффициенте диффузии не может быть объяснен отдельно взятыми коэффициентами диффузии продольных и поперечных фононов. Тем не менее, общий коэффициент диффузии зависит от соотношения плотности состояний продольных и поперечных колебаний

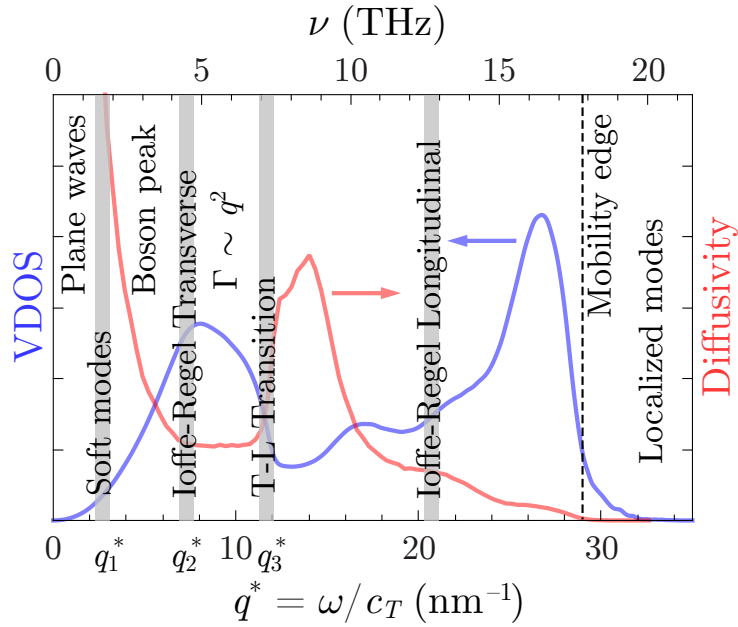
$$D(\omega) = \frac{g_L(\omega)}{g(\omega)} D_L(\omega) + \frac{g_T(\omega)}{g(\omega)} D_T(\omega). \quad (4.25)$$

Результирующий вклад фононов в коэффициент диффузии показан на рис. 4.16. Это показывает, что резкий подъем коэффициента диффузии при 7 ТГц в аморфном кремнии, соответствует резкому изменению характера колебаний от преимущественно поперечных к преимущественно продольным, которые обладают существенно большим коэффициентом диффузии.

## 4.6 Заключение к главе 4

В данной главе мы провели анализ колебательных возбуждений в аморфном кремнии, в результате которого мы выделили различные характерные области частот, показанные на рис. 4.17.

Низкочастотные колебательные моды имеют преимущественно поперечный характер. В этой области частот наблюдается бозонный пик между двумя характерными значениями  $q^* = \omega/c_T$ . Значение  $q^* = q_1^* \approx 2.7 \text{ нм}^{-1}$  связано с наличием мягких мод, а значение  $q^* = q_2^* \approx 7.0 \text{ нм}^{-1}$  соответствует критерию Иоффе-Регеля для поперечных волн. Примечательно, что эти два волновых вектора не зависят от  $\Lambda$  — параметра модели, определяющего за взаимодействия трех тел и сдвиговый модуль деформации. Непосредственно выше частоты Иоффе-Регеля для поперечных мод наблюдается область, где



**Рис. 4.17.** Схема различных частотных диапазонов в аморфном кремнии. На заднем плане показаны плотность колебательных состояний и коэффициент диффузии колебаний в модели аморфного кремния с  $\Lambda = 21$ .

обратное время жизни поперечных колебаний  $\Gamma \sim q^2$ , что соответствует диффузорам, описанным в главе 2.

В кремнии имеется большая разница между поперечной и продольной скоростями звука, в следствие чего частоты критерия Иoffee-Регеля для продольных и поперечных волн существенно отличаются. В промежутке между ними, наблюдается резкое изменение характера колебаний от преимущественно продольных к преимущественно поперечным при  $q^* \approx q_3^*$ . Такой приведенный волновой вектор соответствует максимальной частоте ТА фононов в кристаллическом кремнии. Описанное изменение характера колебаний приводит к значительному пику в коэффициенте диффузии колебательной энергии.

При высоких частотах коэффициент диффузии становится равным нулю, что соответствует порогу подвижности и переходу к локализованным модам на частоте около 18 ТГц.



# Заключение

В диссертации получены следующие *основные результаты*:

- В главах 1 и 2 была разработана модель сильно неупорядоченной системы с помощью метода случайных матриц. Данная модель имеет важное преимущество по сравнению с другими моделями: она описывает механические системы, которые всегда устойчивы независимо от степени беспорядка.
- Было показано, что делокализованные колебательные возбуждения в такой неупорядоченной системе могут быть двух типов. На низких частотах, ниже частоты Иоффе-Регеля  $\omega_{\text{IR}}$ , они являются обычными акустическими фонами (плоскими волнами), которые могут быть описаны частотой  $\omega$ , волновым вектором  $\mathbf{q}$  и некоторой конечной длиной свободного пробега  $l$ . С увеличением частоты длина свободного пробега быстро падает и на частоте  $\omega \approx \omega_{\text{IR}}$  длина свободного пробега  $l$  становится порядка длины волны  $\lambda$ .
- Структура колебаний на более высоких частотах становится отличной от плоских волн, хотя возбуждения остаются делокализованными. Статистика уровней описывается статистикой Вигнера-Дайсона, что подтверждает делокализацию колебательных возбуждений выше частоты Иоффе-Регеля.
- Делокализованные колебательные возбуждения выше частоты Иоффе-Регеля имеют диффузный характер. Они похожи на диффузоры,

введенные в работе [30]. Диффузоры можно охарактеризовать частотой  $\omega$ , но они не имеют определенного волнового вектора  $\mathbf{q}$ . Выше  $\omega \approx \omega_{\text{TR}}$  структурный фактор смещений частиц  $S(\mathbf{q}, \omega)$  практически совпадает с динамическим структурным фактором  $S_{\text{rw}}(\mathbf{q}, \omega)$  случайного блуждания на решетке, который имеет ширину колебательной линии  $\Gamma(q) \sim q^2$ . Такая квадратичная зависимость  $\Gamma(q)$  была найдена в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию в стеклах и долгое время не имела теоретического объяснения.

- Было показано, что в модели случайных матриц плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  и коэффициент диффузии энергии колебаний  $D(\omega)$  приблизительно постоянны в широком диапазоне частот. Этому соответствует экспериментально наблюдаемая линейная зависимость теплопроводности от температуры  $\kappa(T) \propto T$ .
- В главе 3 было показано, что динамическая матрица дисперсной системы может быть представлена в виде  $M = AA^T$ , где  $A$  представляет собой прямоугольную матрицу  $N_f \times K$ , где  $N_f$  — число степеней свободы, а  $K$  — число упругих контактов между частицами. Такое представление динамической матрицы позволяет использовать ансамбль Вишарта для определения плотности колебательных состояний. В этом случае единственным существенным параметром является отношение  $K/N_f$ , а плотность колебательных состояний примерно постоянна в широком диапазоне частот. Если общее число упругих контактов  $K$  отличается от общего числа степеней свободы  $N_f$ , то плотность колебательных состояний имеет щель на низких частотах, ширина которой пропорциональна  $K/N_f - 1$ . В численных экспериментах, эта щель в спектре колебаний не является строгой и содержит небольшое число фононов. Если  $K = N_f$ , то щель закрыта, и плотность колебательных состояний примерно постоянна, начиная с нулевой частоты.

- В главе 4 была рассмотрена численная модель аморфного кремния. Было показано, что свойства поперечных и продольных колебаний в аморфном кремнии существенно отличаются. Это приводит к сложной структуре колебательного спектра (рис. 4.17). Низкочастотные колебания (до 7 ТГц) имеют доминирующий поперечный характер. В этой области частот находятся широкий бозонный пик (2–5 ТГц) и частота Иоффе-Регля для поперечных колебаний (4.5 ТГц). Колебания в диапазоне частот 4.5–7 ТГц имеют постоянный коэффициент диффузии и ширину линии  $\Gamma \sim q^2$ . Таким образом, в этом частотном диапазоне доминируют поперечные диффузоны. На частоте 7 ТГц происходит резкий переход от преимущественно поперечных колебаний к преимущественно продольным. При этом частота Иоффе-Регля для продольных колебаний значительно больше (13 ТГц), что приводит к значительному пику в диффузивности на частоте около 8 ТГц.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- A1. [Бельтюков Я. М., Паршин Д. А. Теория разреженных случайных матриц и колебательные спектры аморфных твердых тел // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53. — С. 142.](#)
- A2. [Beltukov Y. M., Parshin D. A. Density of states in random lattices with translational invariance // Письма в ЖЭТФ. — 2011. — Т. 93. — С. 660.](#)
- A3. [Beltukov Y. M., Kozub V. I., Parshin D. A. Diffusion of vibrations in disordered systems // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 96. — С. 641.](#)
- A4. [Beltukov Y. M., Kozub V. I., Parshin D. A. Ioffe-Regel criterion and diffusion of vibrations in random lattices // Physical Review B. — 2013. — Vol. 87. — P. 134203.](#)
- A5. [Beltukov Y. M., Kozub V. I., Parshin D. A. Vibrations in amorphous solids beyond the Ioffe-Regel criterion // Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — Vol. 461. — P. 012044.](#)

- A6. *Бельтюков Я. М.* [Random matrix theory approach to vibrations near the jamming transition](#) // Письма в ЖЭТФ. — 2015. — Т. 101. — С. 377.
- A7. *Beltukov Y. M., Fusco C., Tanguy A., Parshin D. A.* [Transverse and longitudinal vibrations in amorphous silicon](#) // Journal of Physics: Conference Series. — 2015. — Vol. 661. — P. 012056.
- A8. *Beltukov Y. M., Fusco C., Parshin D. A., Tanguy A.* [Boson peak and Ioffe-Regel criterion in amorphous silicon-like materials: the effect of bond directionality](#) // Physical Review E. — 2016. — Vol. 93. — P. 023006.

# Литература

1. *Eucken A.* [Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle](#) // Annalen der Physik. — 1911. — Vol. 339. — Pp. 185–221.
2. *Berman R.* [Thermal conductivity of glasses at low temperatures](#) // Physical Review. — 1949. — Vol. 76. — Pp. 315–316.
3. *Kittel C.* [Interpretation of the thermal conductivity of glasses](#) // Physical Review. — 1949. — Vol. 75. — P. 972.
4. *Debye P.* Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung // Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Vol. 6 / ed. by M. Planck. — Leipzig : Teubner, 1914. — Pp. 17–60. — (Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen).
5. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М. : Наука, 1978. — 789 с.
6. *Zeller R. C., Pohl R. O.* [Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids](#) // Physical Review B. — 1971. — Vol. 4. — Pp. 2029–2041.
7. *Raychaudhuri A. K., Pohl R. O.* [Thermal conductivity of neutron-irradiated silica](#) // Solid State Communications. — 1982. — Vol. 44. — Pp. 711–714.

8. *Vandersande J. W., Pohl R. O.* Simple apparatus for the measurement of thermal diffusivity between 80–500 K using the modified Ångström method // Review of Scientific Instruments. — 1980. — Vol. 51. — Pp. 1694–1699.
9. *Cahill D. G., Pohl R. O.* Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau // Physical Review B. — 1987. — Vol. 35. — Pp. 4067–4073.
10. *Cahill D. G., Pohl R. O.* Lattice vibrations and heat transport in crystals and glasses // Annual Review of Physical Chemistry. — 1988. — Vol. 39. — Pp. 93–121.
11. *Buchenau U., Galperin Y. M., Gurevich V. L., Parshin D. A., Ramos M. A., Schober H. R.* Interaction of soft modes and sound waves in glasses // Physical Review B. — 1992. — Vol. 46. — Pp. 2798–2808.
12. *Hunklinger S., Raychaudhuri A. K.* Thermal and elastic anomalies in glasses at low temperatures // Progress in Low Temperature Physics. Vol. 9 / ed. by D. F. Brewer. — Elsevier, 1986. — Pp. 265–344.
13. *Phillips W. A.* Two-level states in glasses // Reports on Progress in Physics. — 1987. — Vol. 50. — P. 1657.
14. *Паршин Д.* Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол (Обзор) // Физика твердого тела. — 1994. — Т. 36. — С. 1809–1880.
15. *Brückner R.* Properties and structure of vitreous silica. I // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1970. — Vol. 5. — Pp. 123–175.
16. *Birch A. F., Clark H.* The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition // American Journal of Science. — 1940. — Vol. 238. — Pp. 529–558.
17. *Graebner J. E., Golding B., Allen L. C.* Phonon localization in glasses // Physical Review B. — 1986. — Vol. 34. — P. 5696.
18. *Ioffe A. F., Regel A. R.* Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors // Progress in Semiconductors. Vol. 4 / ed. by A. F. Gibson. — New York : Wiley, 1960. — Pp. 237–291.

19. *Taraskin S. N., Elliott S. R.* [Ioffe-Regel crossover for plane-wave vibrational excitations in vitreous silica](#) // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61. — Pp. 12031–12037.
20. *Schober H. R.* [Vibrations and relaxations in a soft sphere glass: boson peak and structure factors](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 16. — S2659.
21. *Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C.* [Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the “boson peak”](#) // Physical Review Letters. — 1998. — Vol. 81. — P. 136.
22. *Taraskin S. N., Elliott S. R.* [Vector vibrations and the Ioffe-Regel crossover in disordered lattices](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2002. — Vol. 14. — P. 3143.
23. *Jin W., Vashishta P., Kalia R. K., Rino J. P.* [Dynamic structure factor and vibrational properties of SiO<sub>2</sub> glass](#) // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 9359–9368.
24. *Oligschleger C.* [Dynamics of SiO<sub>2</sub> glasses](#) // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60. — Pp. 3182–3193.
25. *Taraskin S. N., Elliott S. R.* [Nature of vibrational excitations in vitreous silica](#) // Physical Review B. — 1997. — Vol. 56. — Pp. 8605–8622.
26. *Allen P. B., Feldman J. L.* [Thermal conductivity of glasses: theory and application to amorphous Si](#) // Physical Review Letters. — 1989. — Vol. 62. — Pp. 645–648.
27. *Allen P. B., Feldman J. L.* [Thermal conductivity of disordered harmonic solids](#) // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 12581–12588.
28. *Feldman J. L., Kluge M. D., Allen P. B., Wooten F.* [Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon](#) // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 12589–12602.

29. *Feldman J. L., Allen P. B., Bickham S. R.* [Numerical study of low-frequency vibrations in amorphous silicon](#) // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59. — Pp. 3551–3559.
30. *Allen P. B., Feldman J. L., Fabian J., Wooten F.* [Diffusons, locons and propagons: character of atomic vibrations in amorphous Si](#) // *Philosophical Magazine B*. — 1999. — Vol. 79. — Pp. 1715–1731.
31. *Sheng P., Zhou M.* [Heat conductivity of amorphous solids: simulation results on model structures](#) // *Science*. — 1991. — Vol. 253. — Pp. 539–542.
32. *Sheng P., Zhou M., Zhang Z.-Q.* [Phonon transport in strong-scattering media](#) // *Physical Review Letters*. — 1994. — Vol. 72. — Pp. 234–237.
33. *Feldman J. L., Kluge M. D.* [Realistic model calculations based on the Kubo theory for the thermal conductivity of amorphous insulators](#) // *Philosophical Magazine B*. — 1995. — Vol. 71. — Pp. 641–647.
34. *Yu X., Leitner D. M.* [Thermal conductivity computed for vitreous silica and methyl-doped silica above the plateau](#) // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 184305.
35. *Sette F., Krisch M. H., Masciovecchio C., Ruocco G., Monaco G.* [Dynamics of glasses and glass-forming liquids studied by inelastic X-ray scattering](#) // *Science*. — 1998. — Vol. 280. — Pp. 1550–1555.
36. *Ruocco G., Sette F.* [High-frequency vibrational dynamics in glasses](#) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2001. — Vol. 13. — P. 9141.
37. *Christie J. K., Taraskin S. N., Elliott S. R.* [Vibrational behavior of a realistic amorphous-silicon model](#) // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2007. — Vol. 353. — Pp. 2272–2279.
38. *Gurevich V. L., Parshin D. A., Pelous J., Schober H. R.* [Theory of low-energy Raman scattering in glasses](#) // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 16318–16331.



39. *Parshin D. A., Laermans C.* [Interaction of quasilocal harmonic modes and boson peak in glasses](#) // Physical Review B. — 2001. — Vol. 63. — P. 132203.
40. *Rufflé B., Guimbretière G., Courtens E., Vacher R., Monaco G.* [Glass-specific behavior in the damping of acoustic-like vibrations](#) // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 96. — P. 045502.
41. *Rufflé B., Parshin D. A., Courtens E., Vacher R.* [Boson peak and its relation to acoustic attenuation in glasses](#) // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 100. — P. 015501.
42. *Shintani H., Tanaka H.* [Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass](#) // Nature Materials. — 2008. — Vol. 7. — Pp. 870–877.
43. *Liu A. J., Nagel S. R.* [Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more](#) // Nature. — 1998. — Vol. 396. — Pp. 21–22.
44. *Xu N., Vitelli V., Wyart M., Liu A. J., Nagel S. R.* [Energy transport in jammed sphere packings](#) // Physical Review Letters. — 2009. — Vol. 102. — P. 038001.
45. *Vitelli V., Xu N., Wyart M., Liu A. J., Nagel S. R.* [Heat transport in model jammed solids](#) // Physical Review E. — 2010. — Vol. 81. — P. 021301.
46. *Weißé A., Wellein G., Alvermann A., Fehske H.* [The kernel polynomial method](#) // Reviews of Modern Physics. — 2006. — Vol. 78. — Pp. 275–306.
47. *Bhatia R.* Positive definite matrices. — Princeton : Princeton University Press, 2007. — 264 pp.
48. *Martín-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P.* [Dynamical structure factor in disordered systems](#) // Physical Review E. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 2373–2379.

49. *Grigera T. S., Martín-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P.* [Vibrations in glasses and Euclidean random matrix theory](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2002. — Vol. 14. — Pp. 2167–2179.
50. *Kantelhardt J. W., Russ S., Bunde A.* [Excess modes in the vibrational spectrum of disordered systems and the boson peak](#) // Physical Review B. — 2001. — Vol. 63. — P. 064302.
51. *Wishart J.* [The generalized product moment distribution in samples from a normal multivariate population](#) // Biometrika. — 1928. — Vol. 20A. — Pp. 32–52.
52. *Marčhenko V. A., Pastur L. A.* [Distribution of eigenvalues for some sets of random matrices](#) // Mathematics of the USSR-Sbornik. — 1967. — Vol. 1. — Pp. 457–483.
53. *Plerou V., Gopikrishnan P., Rosenow B., Amaral L. A. N., Guhr T., Stanley H. E.* [Random matrix approach to cross correlations in financial data](#) // Physical Review E. — 2002. — Vol. 65. — P. 066126.
54. *Barthélemy M., Gondran B., Guichard E.* [Large scale cross-correlations in Internet traffic](#) // Physical Review E. — 2002. — Vol. 66. — P. 056110.
55. *Tulino A. M., Verdú S.* [Random matrix theory and wireless communications](#) // Foundations and Trends in Communications and Information Theory. — 2004. — Vol. 1. — Pp. 1–182.
56. *Gurarie V., Chalker J. T.* [Bosonic excitations in random media](#) // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68. — P. 134207.
57. *Forrester P. J.* Log-Gases and Random Matrices. Vol. 34. — Princeton University Press, 2010. — 808 pp. — (London Mathematical Society Monographs).
58. *Dyson F. J.* [Statistical theory of the energy levels of complex systems. I](#) // Journal of Mathematics and Physics. — 1962. — Vol. 3. — Pp. 140–156.

59. *Dyson F. J.* [The threefold way. Algebraic structure of symmetry groups and ensembles in quantum mechanics](#) // Journal of Mathematics and Physics. — 1962. — Vol. 3. — Pp. 1199–1215.
60. *Beenakker C. W. J.* [Random-matrix theory of quantum transport](#) // Reviews of Modern Physics. — 1997. — Vol. 69. — Pp. 731–808.
61. *Wigner E. P.* [Characteristic vectors of bordered matrices with infinite dimensions](#) // Annals of Mathematics. — 1955. — Vol. 62. — P. 548.
62. *Schober H. R., Oligschleger C.* [Low-frequency vibrations in a model glass](#) // Physical Review B. — 1996. — Vol. 53. — Pp. 11469–11480.
63. *Oligschleger C., Schön J. C.* [Calculation of vibrational properties of selenium](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 1049.
64. *Hafner J., Krajčí M.* [Propagating and localized vibrational modes in Ni-Zr glasses](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 4631.
65. *Meshkov S. V.* [Low-frequency dynamics of Lennard-Jones glasses](#) // Physical Review B. — 1997. — Vol. 55. — Pp. 12113–12120.
66. *Ballone P., Rubini S.* [Embedded-atom model of glass-forming Si-metal alloys](#) // Physical Review B. — 1995. — Vol. 51. — Pp. 14962–14975.
67. *Abraham S. E., Bagchi B.* [Vibrational dynamics and boson peak in a supercooled polydisperse liquid](#) // Physical Review E. — 2010. — Vol. 81. — P. 031506.
68. *Taraskin S. N., Elliott S. R.* [Disorder-induced zero-energy spectral singularity for random matrices with correlations](#) // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65. — P. 052201.
69. *Huang B. J., Wu T.-M.* [Localization-delocalization transition in Hessian matrices of topologically disordered systems](#) // Physical Review E. — 2009. — Vol. 79. — P. 041105.

70. *Dyson F. J.* [The dynamics of a disordered linear chain](#) // Physical Review. — 1953. — Vol. 92. — Pp. 1331–1338.
71. *Rodgers G. J., Dominicis C. de* [Density of states of sparse random matrices](#) // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 1990. — Vol. 23. — P. 1567.
72. *Evangelou S. N.* [1/f noise and spectral singularities in strongly disordered electronic systems](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1990. — Vol. 2. — P. 2953.
73. *Evangelou S. N.* [A numerical study of sparse random matrices](#) // Journal of statistical physics. — 1992. — Vol. 69. — Pp. 361–383.
74. *Kühn R., Urmann J.* [Translational invariance in models for low-temperature properties of glasses](#) // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2000. — Vol. 12. — P. 6395.
75. *Anderson P. W.* [Absence of diffusion in certain random lattices](#) // Physical Review. — 1958. — Vol. 109. — Pp. 1492–1505.
76. *Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello D. C., Ramakrishnan T. V.* [Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions](#) // Physical Review Letters. — 1979. — Vol. 42. — Pp. 673–676.
77. *Schober H. R., Oligschleger C., Laird B. B.* [Low-frequency vibrations and relaxations in glasses](#) // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1993. — Vol. 156. — Pp. 965–968.
78. *Oligschleger C., Schober H. R.* [Dynamics of Se glasses](#) // Physica A. — 1993. — Vol. 201. — Pp. 391–394.
79. *Haake F.* Quantum signatures of chaos. — 2nd. — Springer, 2001. — 479 pp.
80. *Porter C. E., Thomas R. G.* [Fluctuations of Nuclear Reaction Widths](#) // Physical Review. — 1956. — Vol. 104. — Pp. 483–491.

81. *Schober H. R., Laird B. B.* [Localized low-frequency vibrational modes in glasses](#) // Physical Review B. — 1991. — Vol. 44. — Pp. 6746–6754.
82. *Forrester P. J., Witte N. S.* [Exact Wigner surmise type evaluation of the spacing distribution in the bulk of the scaled random matrix ensembles](#) // Letters in Mathematical Physics. — 2000. — Vol. 53. — Pp. 195–200.
83. *Sarkar S. K., Matharoo G. S., Pandey A.* [Universality in the vibrational spectra of single-component amorphous clusters](#) // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 92. — P. 215503.
84. *Ландау Л. Д., Луфшиц Е. М.* Теория упругости. Т. 7. — 5-е изд. — М. : Наука, 2004. — 259 с. — (Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т.)
85. *Irving J. H., Kirkwood J. G.* [The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics](#) // The Journal of Chemical Physics. — 1950. — Vol. 18. — P. 817.
86. *Dederichs P. H., Lehmann C., Scholz A.* [Resonance modes of interstitial atoms in fcc metals](#) // Physical Review Letters. — 1973. — Vol. 31. — Pp. 1130–1132.
87. *Oshima C., Souda R., Aono M., Otani S., Ishizawa Y.* [Surface phonons of the superconducting materials NbC\(100\) and TaC\(100\)](#) // Physical Review Letters. — 1986. — Vol. 56. — Pp. 240–243.
88. *Erwin S. C., Baski A. A., Whitman L. J., Rudd R. E.* [Frenkel-Kontorova model of vacancy-Line interactions on Ga/Si\(112\)](#) // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 83. — Pp. 1818–1821.
89. *Rösch O., Gunnarsson O.* [Electron-phonon interaction in the  \$t\$ - \$J\$  model](#) // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 92. — P. 146403.
90. *Taraskin S. N., Loh Y. L., Natarajan G., Elliott S. R.* [Origin of the boson peak in systems with lattice disorder](#) // Physical Review Letters. — 2001. — Vol. 86. — Pp. 1255–1258.

91. *Christie J. K.* [Modelling the structural and vibrational properties of amorphous materials](#): PhD thesis / Christie Jamieson Keir. — Cambridge University, 2006.
92. *Chumakov A. I., Monaco G., Monaco A., Crichton W. A., Bosak A., Ruffer R., Meyer A., Kargl F., Comez L., Fioretto D., al. et* [Equivalence of the Boson Peak in Glasses to the Transverse Acoustic van Hove Singularity in Crystals](#) // Physical Review Letters. — 2011. — Vol. 106. — P. 225501.
93. *Tanguy A., Mantisi B., Tsamados M.* [Vibrational modes as a predictor for plasticity in a model glass](#) // Europhysics Letters. — 2010. — Vol. 90. — P. 16004.
94. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction To Percolation Theory. — 2nd ed. — Taylor & Francis, 1994. — 192 pp.
95. *Léonforte F., Boissière R., Tanguy A., Wittmer J. P., Barrat J.-L.* [Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systems](#) // Physical Review B. — 2005. — Vol. 72. — P. 224206.
96. *Monaco G., Mossa S.* [Anomalous properties of the acoustic excitations in glasses on the mesoscopic length scale](#) // Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America. — 2009. — Vol. 106. — Pp. 16907–16912.
97. *Kehr K. W., Mussawisade K., Schütz G. M., Wichmann T.* [Diffusion of particles on lattices](#) // Diffusion in condensed matter. Methods, materials, models / ed. by P. Heitjans, J. Kärger. — Heidelberg : Springer, 2005. — Pp. 745–792.
98. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 2. Т. 9. — 4-е. — М. : Наука, 2004. — 493 с. — (Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т.)
99. *Edwards J. T., Thouless D. J.* [Numerical studies of localization in disordered systems](#) // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1972. — Vol. 5. — P. 807.

100. *Baldi G., Giordano V. M., Monaco G.* [Elastic anomalies at terahertz frequencies and excess density of vibrational states in silica glass](#) // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83. — P. 174203.
101. *Ruocco G., Sette F., Di Leonardo R., Fioretto D., Krisch M., Lorenzen M., Masciovecchio C., Monaco G., Pignon F., Scopigno T.* [Nondynamic origin of the high-frequency acoustic attenuation in glasses](#) // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 83. — Pp. 5583–5586.
102. *Rufflé B., Foret M., Courtens E., Vacher R., Monaco G.* [Observation of the onset of strong scattering on high frequency acoustic phonons in densified silica glass](#) // Physical Review Letters. — 2003. — Vol. 90. — P. 095502.
103. *Baldi G., Giordano V. M., Monaco G., Ruta B.* [Sound attenuation at terahertz frequencies and the boson peak of vitreous silica](#) // Physical Review Letters. — 2010. — Vol. 104. — P. 195501.
104. *Baldi G., Giordano V. M., Monaco G., Ruta B.* [High frequency acoustic attenuation of vitreous silica: New insight from inelastic x-ray scattering](#) // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2011. — Vol. 357. — Pp. 538–541.
105. *Ruta B., Baldi G., Giordano V. M., Orsingher L., Rols S., Scarponi F., Monaco G.* [Communication: High-frequency acoustic excitations and boson peak in glasses: A study of their temperature dependence](#) // Journal of Chemical Physics. — 2010. — Vol. 133. — P. 041101.
106. *Monaco G., Giordano V. M.* [Breakdown of the Debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses](#) // Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America. — 2009. — Vol. 106. — Pp. 3659–3663.
107. *Liu A. J., Nagel S. R.* [The Jamming Transition and the Marginally Jammed Solid](#) // Annual Review of Condensed Matter Physics. — 2010. — Vol. 1. — Pp. 347–369.

108. *Ikeda A., Berthier L., Sollich P.* [Unified study of glass and jamming rheology in soft particle systems](#) // Physical Review Letters. — 2012. — Vol. 109. — P. 018301.
109. *Tanaka H.* [Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization](#) // Eur. Phys. J. E. — 2012. — Vol. 35. — Pp. 1–84.
110. *O’Hern C. S., Silbert L. E., Liu A. J., Nagel S. R.* [Jamming at zero temperature and zero applied stress: The epitome of disorder](#) // Phys. Rev. E. — 2003. — Vol. 68. — P. 011306.
111. *Maxwell J. C.* [On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames](#) // Philosophical Magazine. — 1864. — Vol. 27. — Pp. 294–299.
112. *Silbert L. E., Liu A. J., Nagel S. R.* [Vibrations and diverging length scales near the unjamming transition](#) // Physical Review Letters. — 2005. — Vol. 95. — P. 098301.
113. *Wyart M., Silbert L. E., Nagel S. R., Witten T. A.* [Effects of compression on the vibrational modes of marginally jammed solids](#) // Phys. Rev. E. — 2005. — Vol. 72. — P. 051306.
114. *Dagois-Bohy S., Tighe B. P., Simon J., Henkes S., Hecke M. van* [Soft-Sphere Packings at Finite Pressure but Unstable to Shear](#) // Physical Review Letters. — 2012. — Vol. 109. — P. 095703.
115. *Wyart M.* [Scaling of phononic transport with connectivity in amorphous solids](#) // Europhys. Lett. — 2010. — Vol. 89. — P. 64001.
116. *Fusco C., Albaret T., Tanguy A.* [Role of local order in the small-scale plasticity of model amorphous materials](#) // Phys. Rev. E. — 2010. — Vol. 82. — P. 066116.
117. *Stillinger F. H., Weber T. A.* [Computer simulation of local order in condensed phases of silicon](#) // Physical Review B. — 1985. — Vol. 31. — Pp. 5262–5271.



118. *Fusco C., Albaret T., Tanguy A.* [Rheological properties vs. local dynamics in model disordered materials at low temperature](#) // Eur. Phys. J. E. — 2014. — Vol. 37. — P. 43.
119. *Kamitakahara W. A., Soukoulis C. M., Shanks H. R., Buchenau U., Grest G. S.* [Vibrational spectrum of amorphous silicon: Experiment and computer simulation](#) // Physical Review B. — 1987. — Vol. 36. — Pp. 6539–6542.
120. *Tubino R.* [Lattice dynamics and spectroscopic properties by a valence force potential of diamondlike crystals: C, Si, Ge, and Sn](#) // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 56. — P. 1022.
121. *Marinov M., Zotov N.* [Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon](#) // Physical Review B. — 1997. — Vol. 55. — Pp. 2938–2944.
122. *Tanguy A., Wittmer J. P., Leonforte F., Barrat J.-L.* [Continuum limit of amorphous elastic bodies: A finite-size study of low-frequency harmonic vibrations](#) // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66. — P. 174205.
123. *Tanguy A., Leonforte F., Barrat J.-L.* [Plastic response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid: Detailed analysis of the local rearrangements at very slow strain rate](#) // European Physical Journal E: Soft Matter. — 2006. — Vol. 20. — Pp. 355–364.