

УДК 541.3+536.421.4+548.51

**ГОМОГЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ ЖИДКОСТИ.
СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ СИМПЛЕКСОВ ДЕЛОНЕ**

© 2006 А.В. Аникеев, Н.Н. Медведев*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 27 апреля 2005 г.*

Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса кристаллизации простой жидкости при медленном охлаждении. Модель содержит 10 000 леннард-джонсовских атомов в модельном боксе с периодическими граничными условиями. Исследована структура модели на разных этапах кристаллизации. Анализ проводили с помощью симплексов Делоне. Принадлежность симплекса к той или иной кристаллической структуре устанавливали по форме данного симплекса с учетом формы соседних симплексов. Изучены симплексы, свойственные кристаллическим структурам ГЦК, ГПУ, а также политетраэдрическим агрегатам, нехарактерным для кристаллов. Анализ показал, что в жидкой фазе перед началом кристаллизации "предшественники" структуры ГПУ присутствуют в значительно большем количестве, чем "предшественники" структуры ГЦК. При начале кристаллизации наблюдаются локализованные зародыши ГЦК, при этом симплексы, свойственные ГПУ, присутствуют в большем количестве, но распределены по образцу более однородно. При дальнейшей кристаллизации доля ГЦК фазы растет. Однако в нашем случае медленного охлаждения модели единого кристалла не возникает. Получается сложная "поликристаллическая" структура со множественным двойникованием кристаллических областей, наличием пентагональных призм и элементов икосаэдрической структуры.

Ключевые слова: структура простых жидкостей, гомогенная нуклеация, метод Вороного—Делоне, симплексы Делоне.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структурных превращений в жидкой, аморфной и кристаллической фазах — важная задача современного материаловедения. Характерной чертой таких процессов является структурная неоднородность, т.е. в образце одновременно могут существовать области различной структуры, как неупорядоченные, так и кристаллические. Изучение таких систем является непростой задачей. Если создание компьютерных моделей ограничивается только имеющимися вычислительными возможностями, то их анализ, выявление и исследование областей различной структуры требуют развития специальных подходов. В последние годы имеется существенное продвижение в этом направлении, связанное с применением метода Вороного—Делоне [1—3]. Важным аспектом этого метода является использование симплексов Делоне. Симплекс Делоне определяется четверкой атомов и является простейшим трехмерным элементом структуры. Любая атомная система представляется мозаикой симплексов Делоне. Таким образом, области искомой структуры можно выявлять, анализируя расположение симплексов заданного типа [3, 4].

Использование симплексов Делоне для изучения локальной структуры имеет преимущество по сравнению с использованием многогранников Вороного [5, 6] или сферических гармоник

* E-mail: nikmed@kinetics.nsc.ru

[7, 8]. Многогранники Вороного и сферические гармоники отражают свойство ближайшего окружения атома, т.е. структурная единица в этом случае включает примерно 15 атомов. Это не так важно, если исследуются относительно большие области разной структуры или изучаются средние по модели характеристики ближайшего окружения атомов. Однако при анализе малых агрегатов возникают неоднозначности, так как структурные особенности могут проявляться на меньшем числе атомов. Отличия между ГЦК (гранецентрированная кубическая) и ГПУ (гексагональная плотная упаковка) можно усмотреть уже на шести атомах. Другой пример: характерная для всех плотных неупорядоченных упаковок сферических атомов пентагональная бипирамида (кольцо из пяти смежных по граням тетраэдров) состоит из семи атомов. Она не составляет окружения атома, поэтому ее невозможно выделить с помощью сферических гармоник, не просто обнаружить ее и с помощью многогранника Вороного. Тем не менее, она является важной для понимания природы плотной неупорядоченной упаковки [9, 10]. Исследование таких структур, а также более сложных политетраэдрических агрегатов было сделано именно с помощью симплексов Делоне [3, 4, 11].

При использовании симплексов Делоне следует принимать во внимание следующие моменты. Во-первых, отдельный симплекс, как правило, не характеризует структуру однозначно. Например, хороший (близкий по форме к совершенному) тетраэдр входит в состав обеих плотнейших кристаллических структур (ГЦК и ГПУ), а также присутствует в значительном количестве в плотной аморфной фазе. С другой стороны, кристаллическая структура не всегда представляется одним типом симплексов. Так, в состав ГЦК и ГПУ входит три симплекса разной формы: тетраэдр, квартоктаэдр (четвертинка октаэдра) и в небольшой доле симплексы в виде плоских квадратов, а все различие между кристаллами содержится во взаимном расположении этих симплексов.

В наших недавних работах для выделения указанных симплексов мы использовали меры формы T , Q и K , определенные как дисперсии длин ребер симплексов (см. ниже и работы [4, 12, 13]). Для выявления областей специфической структуры мы изучали взаимное расположение симплексов указанных форм. Кластеры из таких симплексов позволяют обнаруживать как кристаллические, так и специфические некристаллические агрегаты атомов. Однако установление структуры выделенного агрегата возможно лишь после анализа взаимного расположения входящих в него симплексов [13, 14]. Такой анализ позволяет демонстрировать наличие различных структур в модели, однако не дает количественного ответа на вопрос о доле той или иной фазы в образце. Для этого требуется более определенное отнесение симплексов к структуре искомого типа.

В данной работе мы предлагаем характеризовать структурную принадлежность (структурный тип) симплекса Делоне, рассматривая форму данного симплекса и формы его соседей. В качестве соседних мы предлагаем рассматривать только смежные по граням симплексы. В этом случае структурной единицей, определяющей тип структуры, является комплекс из восьми атомов: 4 атома данного симплекса и 4 атома при его гранях. Однако при структурном анализе кластеров мы используем только центральный симплекс, считая его "кирпичиком" данной структуры.

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СИМПЛЕКСОВ ДЕЛОНЕ

Использование геометрических идей Вороного и Делоне для анализа структуры атомарных систем подробно описано в литературе (см., например [3, 5, 15]). Первым шагом такой работы является расчет разбиения Вороного—Делоне изучаемой системы. Оно дает нам всю необходимую информацию для дальнейшего структурного анализа. Прежде всего, мы получаем сетку Вороного системы (сетку вершин и ребер всех многогранников Вороного). Каждая вершина сетки Вороного инцидентна четырем атомам системы, которые определяют симплекс Делоне. Таким образом, мы знаем все симплексы Делоне системы и можем рассчитать для них любые геометрические характеристики. В первую очередь мы рассчитываем меры формы симплексов. Далее, используя связность сетки, легко устанавливается взаимное расположение симплексов. Зная соседство и форму симплексов, уже нетрудно установить структурный тип каждого сим-

плекса. После того как структурный тип каждого симплекса установлен, можно приступить к исследованию кластеров из симплексов заданного структурного типа. Формально эта задача сводится к анализу кластеров из окрашенных узлов на сетке Вороного [3, 4].

Меры формы симплексов. Выбор изучаемых симплексов зависит от поставленной задачи. В данном случае мы работаем с плотными упаковками сферических атомов. Основной для них является тетраэдрическая конфигурация четырех атомов, поскольку она энергетически наиболее выгодна и локально самая плотная. В плотнейших кристаллах, кроме того, имеются октаэдрические конфигурации. Идеальный октаэдр дает пример вырожденной конфигурации: все 6 его вершин лежат на одной сфере. Однако при компьютерном моделировании атомы всегда смещены от идеальных положений, поэтому каждая октаэдрическая конфигурация однозначно разбивается на симплексы. Обычно при этом возникает 4 подобных симплекса (четвертинки октаэдра), которые называются квартоктаэдрами [3, 16]. У идеального квартоктаэдра, очевидно, 5 ребер одинаковых, а одно в $\sqrt{2}$ раза длиннее остальных. Однако при некоторых специфических смещениях атомов идеальный октаэдр разбивается не на четыре, а на пять симплексов. Пятый симплекс возникает из плоской конфигурации четырех атомов октаэдра. Такой симплекс был обнаружен при анализе моделей простых жидкостей в работе [12] и назван симплексом Киже. Он характеризуется тем, что у него два противоположащих ребра (диагонали квадрата) в $\sqrt{2}$ раза длиннее остальных. Несмотря на то что такие симплексы возникают нечасто, их также следует принимать во внимание при анализе плотных систем.

Для выделения хороших тетраэдрических конфигураций мы используем меру T — *тетраэдричность* [3, 16]. Это дисперсия длин ребер симплекса

$$T = \sum_{i \neq j} (e_i - e_j)^2 / 15 \langle e \rangle^2. \quad (1)$$

Здесь e_i и e_j — длины i -го и j -го ребер; $\langle e \rangle$ — средняя длина ребра данного симплекса. Число 15, используемое для нормировки, есть количество возможных пар ребер симплекса. Для совершенного тетраэдра величина T равна нулю. Малое значение меры однозначно указывает на то, что данный симплекс близок по форме к совершенному тетраэдру.

Для однозначного выделения квартоктаэдров мы используем специальную меру Q — *квартоктаэдричность* [3, 16].

$$Q = \left(\sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m}} (e_i - e_j)^2 + \sum_{i \neq m} ((e_i - e_m) / \sqrt{2})^2 \right) / 15 \langle e \rangle^2. \quad (2)$$

Эта мера аналогична мере T , только теперь при расчете дисперсии длин ребер учитывается, что одно ребро в $\sqrt{2}$ раза длиннее остальных. Для расчета Q сначала находится самое длинное ребро симплекса m , и затем производится расчет по формуле (2). Для квартоктаэдра, близкого к совершенному, значение меры стремится к нулю, и, наоборот, малое значение Q указывает, что форма симплекса близка к совершенному квартоктаэдру.

Для выделения симплексов Киже была предложена мера K , сконструированная по тому же принципу, что и мера Q , обращая внимание на тот факт, что у симплекса, близкого по форме к плоскому квадрату, два противоположащих ребра имеют длину в $\sqrt{2}$ раза больше, чем остальные четыре [3]

$$K = \left(\sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m, n}} (e_i - e_j)^2 + \sum_{i \neq m, n} ((e_i - e_m) / \sqrt{2})^2 + \sum_{i \neq m, n} ((e_i - e_n) / \sqrt{2})^2 + (e_m - e_n)^2 \right) / 15 \langle e \rangle^2. \quad (3)$$

Смысл этого выражения в том, что для симплекса, вырождающегося в квадрат, значение меры K будет равно нулю, а при небольших искажениях будет оставаться малым. Здесь при расчете меры в качестве ребер m и n выбирается пара наиболее длинных противоположащих ребер симплекса.

Заметим, что выражения (2) и (3) отличаются нормировкой от соответствующих формул, используемых в [12, 13, 16]. Выбор нормировки не принципиален для выделения симплексов искомой формы, однако данный способ представляется более унифицированным.

Калибровка мер. Для отнесения симплекса к заданной форме необходимо провести калибровку предложенных мер (1)—(3), т.е. указать граничные значения T_b , Q_b и K_b , до которых мы можем считать, что симплекс имеет указанную форму. Калибровка на основе модели известной структуры, а именно кристалла ГЦК при температуре ниже температуры плавления, была предложена и реализована в работах [4, 16, 17]. Для хорошего кристалла распределение каждой из мер T , Q и K , естественно, демонстрирует пик при нулевых значениях меры, который однозначно относится к "хорошим" симплексам. Кроме этого пика имеется еще один при больших значениях меры, которому соответствуют симплексы другой формы. Положение минимума между этими пиками слабо зависит от температуры кристалла, поэтому было предложено выбрать его в качестве границы, отделяющей хорошие симплексы данной формы от прочих [4, 16]. В работе [17] для мер формы, определенных согласно формулам (1)—(3), было найдено:

$$T_b = 0,018, Q_b = 0,014, K_b = 0,006. \quad (4)$$

Мы будем говорить, что симплексы, для которых значения меры T , Q или K не превышают граничные значения (4), определяют *полный* набор симплексов, свойственных кристаллу. Другими словами, все они могут присутствовать в агрегате, который, с физической точки зрения, представляет собой область кристаллической фазы с качеством не хуже, чем у кристалла, который хоть и возмущен тепловыми колебаниями, но еще далек от плавления. Уменьшая граничные значения наших мер, мы, разумеется, будем выделять симплексы более высокого качества. Однако если симплекс выходит за какую-либо границу из указанных в (4), то его заведомо не следует считать кристаллическим.

Важно отметить, что вариация граничных значений (4) в пределах 10—20 % практически не влияет на получаемые физические результаты, если мы определяем структурный тип симплекса с учетом его окружения.

Кристаллические типы. Принципиальный момент нашего подхода состоит в том, что для структурного отнесения симплекса Делоне мы учитываем его окружение. В данной работе реализован самый простой шаг в этом направлении. В качестве окружения симплекса рассматриваются только симплексы, смежные с ним по граням. При этом структурным параметром симплексов остается их форма.

Структура ГЦК характеризуется тем, что в ней каждая тетраэдрическая конфигурация окружена (по граням) октаэдрическими, а каждая октаэдрическая — тетраэдрическими. Нетрудно убедиться, что в терминах симплексов Делоне это означает возможность существования только следующих четырех комбинаций:

$$\begin{array}{l} \text{(I)} \quad T: \quad Q \quad Q \quad Q \quad Q \\ \text{(II)} \quad Q: \quad T \quad T \quad Q \quad Q \\ \text{(III)} \quad Q: \quad T \quad T \quad Q \quad K \\ \text{(IV)} \quad K: \quad Q \quad Q \quad Q \quad Q. \end{array} \quad (5)$$

Тетраэдр, смежный с четырьмя квартоктаэдрами (I). Квартоктаэдр, смежный с двумя тетраэдрами и двумя квартоктаэдрами (II). Квартоктаэдр, смежный с двумя тетраэдрами, одним квартоктаэдром и одним симплексом Киже (III). Симплекс Киже, смежный с четырьмя квартоктаэдрами (IV) [17]. Заметим, что ситуации (III) и (IV) возникают в случае, если при расщеплении октаэдра появился симплекс Киже (см. выше). Итак, симплекс Делоне представляет ГЦК структуру, если он, во-первых, сам имеет подходящую кристаллическую форму, и, во-вторых, удовлетворяет одному из условий (5).

В структуре ГПУ имеются пары смежных по граням тетраэдров (тригональные пирамиды), а октаэдры образуют цепи, в которых они также контактируют друг с другом по граням. Это приводит к следующим теоретически возможным вариантам окружения симплексов:

$$\begin{array}{l}
 \text{(I)} \quad T: T \quad Q \quad Q \quad Q \\
 \text{(II)} \quad Q: T \quad Q \quad Q \quad Q \\
 \text{(III)} \quad Q: T \quad Q \quad Q \quad K \\
 \text{(IV)} \quad Q: T \quad T \quad Q \quad Q \\
 \text{(V)} \quad Q: T \quad T \quad Q \quad K \\
 \text{(VI)} \quad K: Q \quad Q \quad Q \quad Q.
 \end{array} \tag{6}$$

Обратим внимание, что новыми здесь являются только комбинации (I)—(III), а (IV)—(VI) полностью совпадают с (II)—(IV) для ГЦК (5). Такая ситуация не является неожиданной ввиду генетической близости плотнейших кристаллических структур. Для структурного отнесения таких спорных симплексов требуются дополнительные соображения.

Итак, симплексам $T: Q \quad Q \quad Q \quad Q$ можно однозначно приписать тип ГЦК, а симплексам $T: T \quad Q \quad Q \quad Q$, $Q: T \quad Q \quad Q \quad Q$ и $Q: T \quad Q \quad Q \quad K$ — тип ГПУ. Остальные комбинации, выделенные в (5) и (6), могут представлять как ту, так и другую кристаллическую структуру. Однако количество таких спорных симплексов, выделяемых при анализе модели, можно существенно уменьшить. Например, если спорный квартоктаэдр ($Q: T \quad T \quad Q \quad Q$) контактирует с тетраэдрами, которые относятся к ГЦК типу, то данный квартоктаэдр также следует отнести к ГЦК типу (он располагается среди окружения ГЦК). Поэтому после установления смежных симплексов мы проводим дополнительное отнесение симплексов. Если спорный симплекс оказывается смежным с симплексом ГЦК типа (и при этом не смежен с ГПУ типом), то ему приписывается ГЦК тип. Аналогично, спорный симплекс, смежный с симплексом ГПУ типа, относится также к ГПУ типу. Если же симплекс оказывается одновременно смежным симплексам как ГЦК, так и ГПУ, то такой симплекс мы оставляем спорным. Это имеет место на границе фаз. Кроме того, спорными остаются симплексы, которые не соседствуют ни с ГЦК, ни с ГПУ типами, что иногда случается для малых агрегатов спорных симплексов среди неупорядоченной фазы.

Некристаллические типы. Предложенную идеологию определения структурного типа симплекса можно распространить и на некристаллические структуры. Известно, что для плотной аморфной фазы сферических атомов характерны агрегаты из хороших тетраэдров, смежных по граням. Такое расположение тетраэдров не свойственно для кристаллов, поскольку оно несовместимо с трансляционной симметрией. Для их обнаружения можно выделить симплексы Делоне с хорошей тетраэдрической формой, имеющие в своем соседстве хотя бы пару хороших тетраэдров:

$$T: T \quad T^{**}. \tag{7}$$

При этом другая пара соседних симплексов может иметь, в общем случае, произвольную форму. Все характерные для аморфной фазы политетраэдрические кластеры, в частности пятичленные кольца тетраэдров (пентагональные бипирамиды), неизбежно выделяются с помощью симплексов такого структурного типа. Будем ниже называть такой тип симплексов *политетраэдрическим*.

Интересным подклассом политетраэдрического типа являются симплексы, у которых в соседстве, кроме двух тетраэдров, находится еще хотя бы один хороший квартоктаэдр:

$$T: T \quad T \quad Q^*. \tag{8}$$

Такая структура возникает в центре пентагональных призм, которые, как показали недавние исследования, присутствуют в заметных количествах в плотных системах сферических атомов при наличии областей кристаллической фазы [6, 9, 14].

МОДЕЛЬ

Мы моделировали постепенное охлаждение жидкости с целью изучения возможных зародышей кристаллической фазы, возникающих при гомогенной нуклеации. Модель состояла из 10000 леннард-джонсовских атомов в кубе с периодическими граничными условиями. Использован метод Монте-Карло в *NPT* ансамбле, т.е. при моделировании равновесного состояния поддерживались заданная температура и постоянное давление (которое в данном случае при-

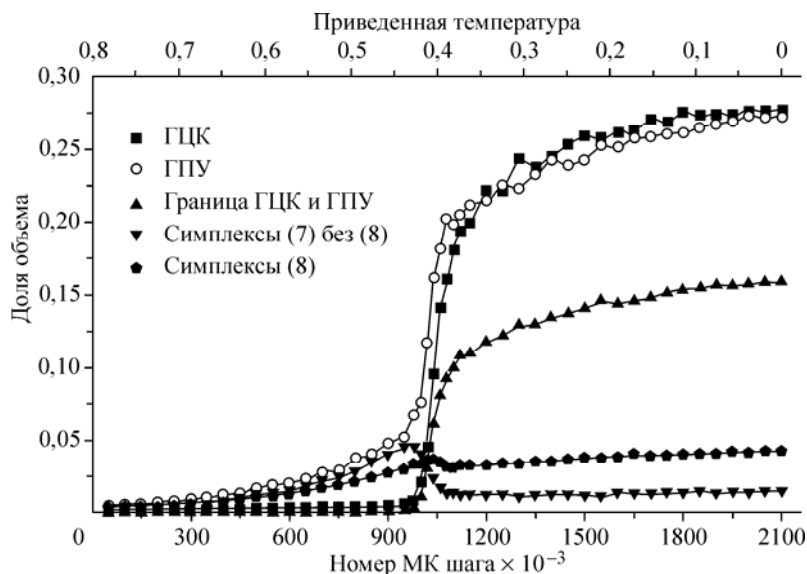


Рис. 1. Доля объема, занимаемая компонентами различного структурного типа в зависимости от глубины кристаллизации.

На нижней оси абсцисс — количество шагов Монте-Карло, на верхней — соответствующая температура модели

нималось равным нулю). В качестве исходной конфигурации была взята случайная упаковка шаров, отрелаксированная при температуре 0,8 (в единицах ε/kT). Приведенная плотность исходной конфигурации равнялась $\rho^* = 0,73$ (в единицах σ^{-3}).

Моделируя охлаждение, мы постепенно, каждые 500 шагов Монте-Карло понижали температуру модели на величину $\delta = 1,875 \cdot 10^{-4}$. При данной температуре модель релаксировала в течение 500 шагов Монте-Карло для того, чтобы энергия и плотность системы пришли к равновесию. После этого температуру образца вновь понижали на величину δ , и система снова релаксировала до последующего понижения температуры. Такой процесс продолжался до достижения нулевой температуры. Таким образом, в процессе охлаждения модель последовательно прошла состояния, соответствующие жидкости, переохлажденной жидкости и твердой фазе. Эффективная плотность при этом повысилась до значения $\rho^* = 1,042$. Полное число шагов Монте-Карло составило 2 134 000, что потребовало примерно полтора месяца расчета на PC Pentium4, 1700 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана доля объема разных структурных компонент в нашей модели в зависимости от шага моделирования. При расчете объема, занимаемого структурой данного типа, мы суммируем объем всех симплексов этого типа. Отметим, что подход к оценке количества искомой фазы в образце с помощью симплексов Делоне является оригинальным. Традиционно считается, что "носителем" структуры данной фазы является атом, имеющий соответствующее ближайшее окружение. Агрегаты из таких атомов представляют область данной фазы. Для больших агрегатов, когда можно пренебречь граничными атомами, такой подход вполне приемлем. Проблема возникает, если мы работаем с малыми агрегатами, которые могут состоять всего из нескольких атомов. В этом случае, как отмечалось во введении, атом со своим ближайшим окружением оказывается грубой структурной единицей. Здесь можно использовать симплексы Делоне. Симплекс представляет собой минимальную структурную единицу трехмерного пространства — четверку атомов. Кроме того, симплексы Делоне заполняют пространство, т.е. представляют собой кирпичики, из которых составлена вся система. Поэтому если для каждого симплекса установить его принадлежность к той или иной структуре (фазе), то анализ пространственного распределения данной фазы становится ясной и хорошо определенной задачей.

Три верхние кривые на рис. 1 относятся к кристаллической фазе. Отметим, что симплексов, соответствующих ГПУ, на начальном этапе больше, чем соответствующих ГЦК. При полном замораживании образца каждая из этих структур занимает примерно по 27 % объема модели. Если учесть еще спорные симплексы, представляющие границы между ГЦК и ГПУ областями (см. выше), то видно, что общее количество кристаллической фазы в образце составляет около 70 %.

Две нижние кривые на рис. 1 относятся к политетраэдрическому структурному типу (7). Самая нижняя кривая показывает долю объема модели, занимаемого такими симплексами без учета симплексов, свойственных пентагональным призмам (8), которым соответствует вторая кривая. Максимальное количество симплексов политетраэдрического типа наблюдается в момент начала кристаллизации образца (при температуре примерно равной 0,4). При этом видно, что симплексы (8) составляют существенную долю от всех симплексов политетраэдрического типа. Указанный факт лежит в русле высказанного в [13] предположения, что имеющиеся в жидкости зародыши пентагональных призм могут способствовать появлению кристаллических ядер. При полном замораживании модели доля объема, занимаемого симплексами (8), составляет примерно 4 %. Они входят в ядра пятикратных двойников структуры ГЦК (структуры Багли [14, 18]), однако могут существовать и в других агрегатах, не образуя структур с осью симметрии пятого порядка (см. ниже).

Примерно 23 % объема нашей модели не принадлежит к выделенным структурным типам. Эти симплексы относятся либо к неупорядоченной фазе, которая сохранилась в данной модели, либо, как показывает дополнительный анализ, многие из них имеют вполне регулярную форму, которая, однако, отличается от форм (1)–(3).

На рис. 2 и 3 показано пространственное распределение симплексов наших структурных типов на разных стадиях процесса кристаллизации. Каждый симплекс помечен точкой — узлом сетки Вороного, которому этот симплекс соответствует. Линии обозначают связи сетки и соединяют два соседних узла, если их симплексы одного и того же типа [3, 4].

На рис. 2 слева "окрашены" узлы и связи сетки, относящиеся к симплексам типа ГЦК, справа — ГПУ. На рис. 2, *a* и *b* показана конфигурация на 980 000-м шаге модели (температура 0,43), что соответствует состоянию перед началом кристаллизации. Видно небольшое количество малых кластеров для ГЦК и довольно много более крупных агрегатов, соответствующих ГПУ структуре. Следующая пара рисунков (2, *в* и *г*) представляет конфигурацию модели на начальной стадии кристаллизации (температура 0,41). Видно, что зачатки ГЦК структуры превратились во вполне четкие ядра. Количество ГПУ фазы также возросло, но соответствующие симплексы не стремятся образовывать локализованные ядра ГПУ, а по-прежнему распределены по всему объему модели (см. рис. 2, *г*). Наконец, на нижних рисунках представлена конфигурация, где процесс кристаллизации практически завершился (температура 0,01). Хорошо видны компактные области ГЦК структуры, однако получившаяся кристаллическая фаза не образует единый кристалл (см. рис. 2, *д*). Имеются как изолированные ядра, так и двойники, т.е. области, в которых кристаллические плоскости меняют направление. Все это напрямую связано с наличием в модели пентагональных призм и структур Маккея, возникающих на основе икосаэдрической укладки атомов. Напомним, что существование агрегатов с осями симметрии пятого порядка внутри кристаллической фазы связано со способностью структуры ГЦК к пятикратному двойникованию [19]. При этом повороты ГЦК структуры вызываются нарушением чередования кристаллических плоскостей, что приводит к появлению областей ГПУ. На рис. 2, *e* можно усмотреть ряды симплексов ГПУ типа, повторяющие границы областей ГЦК на рис. 2, *д*. Однако большое количество симплексов ГПУ типа по-прежнему распределено диффузно внутри образца.

На рис. 3 показаны те же конфигурации модели, что и на рис. 2, однако теперь выделены узлы и связи сетки Вороного, относящиеся к симплексам политетраэдрического типа. Справа показаны симплексы, свойственные пентагональным призмам (8), а слева — все остальные симплексы, выделяемые согласно (7), но без симплексов (8).

Рис. 3, *a*, *b* подтверждают известный факт, что характерной структурной особенностью

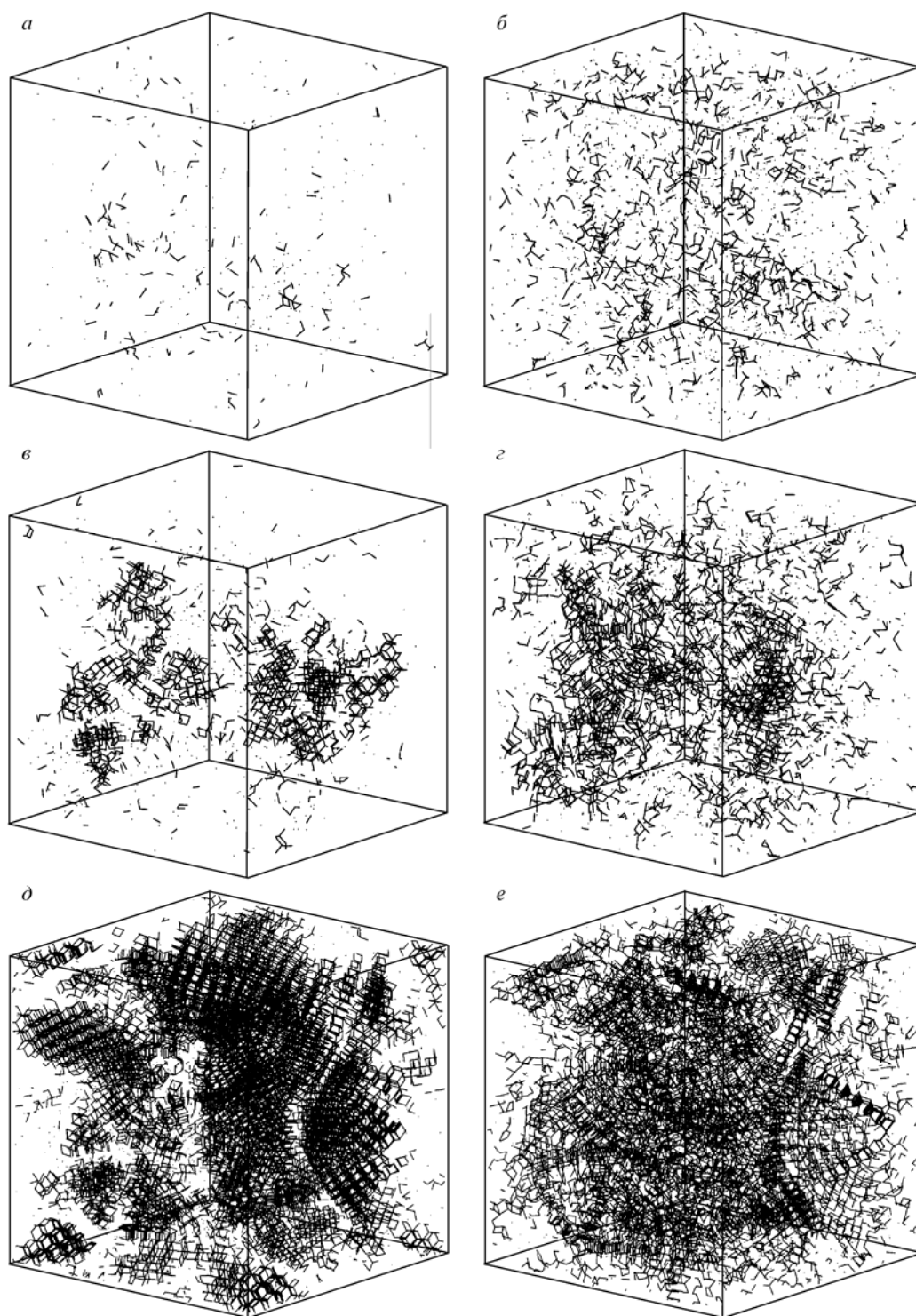


Рис. 2. Распределение симплексов типа ГЦК (слева) и ГПУ (справа) внутри модели на разных этапах кристаллизации.
Сверху вниз: перед началом кристаллизации (*a, б*), на начальной стадии кристаллизации (*в, г*), на конечной стадии кристаллизации (*д, е*), см. текст

плотной некристаллической фазы является наличие агрегатов хороших тетраэдров, смежных по граням. Они представляют собой линейные и ветвистые кластеры, среди которых встречаются пятичленные кольца (пентагональные бипирамиды). Новую информацию дает рис. 3, б, из ко-

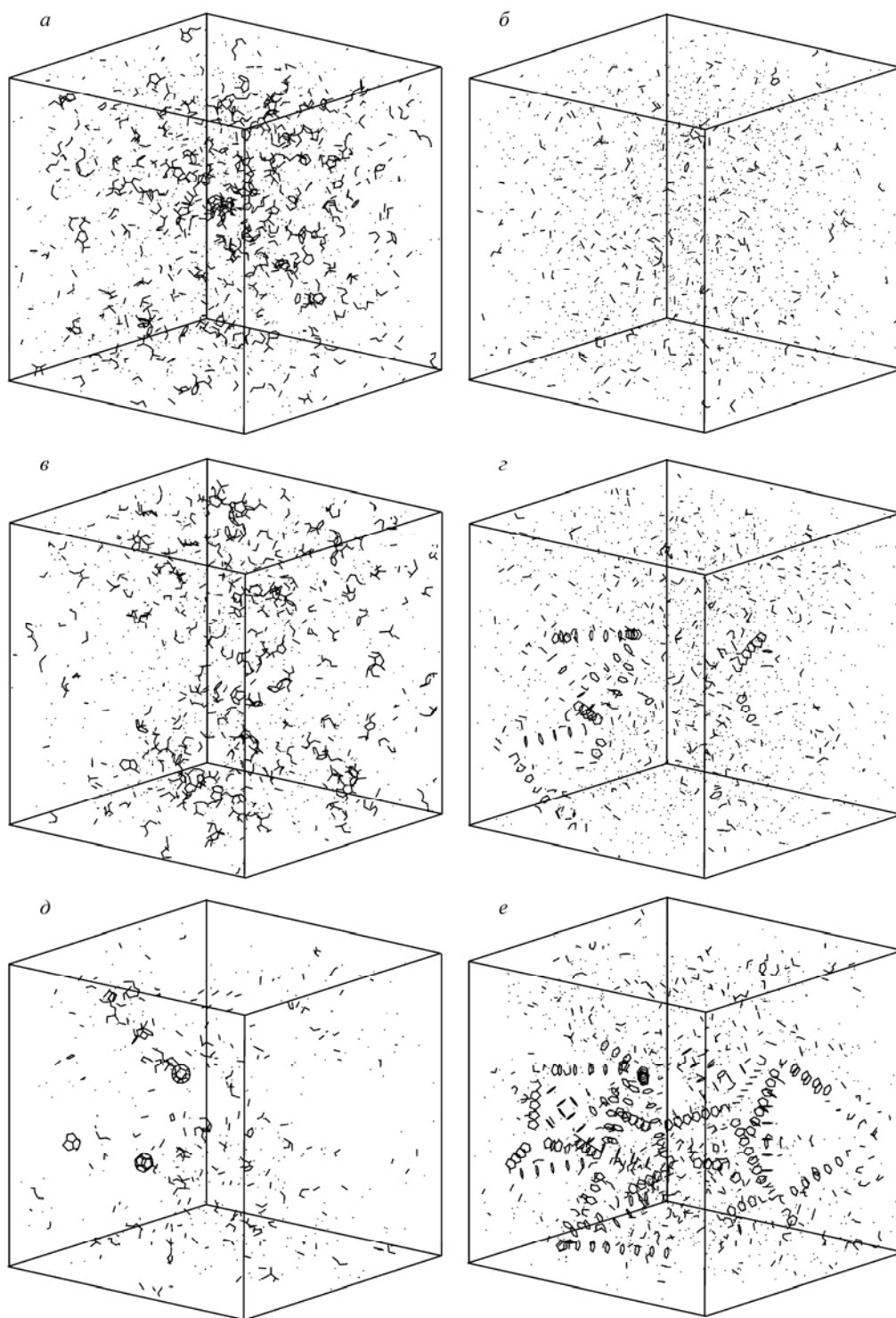


Рис. 3. Распределение симплексов политетраэдрического типа внутри модели на разных этапах кристаллизации для конфигураций, приведенных на рис. 2.

Справа показаны симплексы, имеющие в своем соседстве, кроме двух тетраэдров, хотя бы один квартоктаэдр, тип (8). Слева показаны все остальные симплексы политетраэдрического типа, т.е. имеющие в соседстве хотя бы два тетраэдра, но без квартоктаэдров, см. текст

того видно, что уже в жидкой фазе симплексы политетраэдрического типа могут иметь в числе своих соседей квартоктаэдр.

На начальной стадии кристаллизации (см. рис. 3, *в, з*) по-прежнему сохраняется много

симплексов политетраэдрического типа, образующих нерегулярные кластеры. Однако появляются стопки пятичленных колец, которые говорят о наличии в модели пентагональных призм (см. рис. 3, *з*).

После кристаллизации количество симплексов политетраэдрического типа уменьшается. Тем не менее на рис. 3, *д* видно несколько додекаэдров, которые указывают на икосаэдрическое окружение атома. Эти икосаэдры, по-видимому, являются центрами структур Маккея [19, 20], в секторах которых реализуется структура ГЦК, на границе двух секторов — ГПУ, а из некоторых вершин икосаэдра "растут" стопки декаэдров, которые видны как стопки пятичленных колец на рис. 3, *з* и *е*.

ВЫВОДЫ

Построена модель и изучены области различной структуры, возникающие при медленной кристаллизации леннард-джонсовской жидкости. Для анализа структуры используются симплексы Делоне. Продуктивность такого подхода связана с тем, что симплекс представляет собой минимальную структурную единицу трехмерного пространства — четверку атомов и служит кирпичиком, из которых составлена вся система. Поэтому, выделяя симплексы заданного структурного типа, можно исследовать наличие и расположение областей искомой структуры. Такой подход может быть использован и в общем случае для исследования любых структурно-неоднородных систем.

Для установления структурного типа симплекса Делоне мы используем одновременно как форму данного симплекса, так и соседних. В работе изучены симплексы, относящиеся к структуре ГЦК, ГПУ, а также к политетраэдрическим агрегатам, характерным для плотных некристаллических упаковок сфер. Показано, что в жидкой фазе перед началом кристаллизации в значительно большем количестве присутствуют симплексы, соответствующие структуре ГПУ, чем ГЦК. Предпочтительность ГПУ сохраняется и на первой стадии кристаллизации. При этом симплексы ГПУ распределены по образцу относительно однородно, тогда как структура ГЦК наблюдается в виде локализованных ядер. При дальнейшей кристаллизации образца доля ГЦК фазы растет. В данном случае относительно медленного охлаждения единого кристалла не возникает. Вместо этого получается сложная "поликристаллическая" структура со множественным двойникованием кристаллических областей, наличием пентагональных призм и элементов икосаэдрической структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32647 и гранта CRDF N-008-X1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronoi G.F. // J. Reine Angew. Math. – 1908. – **134**. – P. 198 – 287; Ibid. – 1909. – **136**. – P. 67 – 181.
2. Delaunay B.N. // Proc. Math. Congress in Toronto Aug. 11–16, 1924. – 1928. – P. 695 – 700.
3. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
4. Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. // Mol. Phys. – 1991. – **73**, N4. – P. 917 – 936.
5. Finney J. // Royal Society London. – 1970. – **319**. – P. 479 – 494; 495 – 507.
6. O'Malley B., Snook I. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **90**, N 8. – 085702.
7. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. – 1983. – **28**. – P. 784 – 805.
8. Luchnikov V.A., Gevois A., Richard P. et al. // J. Mol. Liq. – 2002. – **96–97**. – P. 185 – 194.
9. Bernal J. // Proc. R. Soc. London. – 1964. – **A280**. – P. 299 – 322.
10. Spaepen F. // Nature. – 2000. – **408**. – P. 781 – 782.
11. Brostow W., Chybicki M., Laskowski P., Rybicki J. // Phys. Rev. B. – 1998. – **57**, N 21. – P. 13448 – 13452.
12. Voloshin V.P., Naberukhin Y.I., Medvedev N.N. // Mol. Simul. J. – 1989. – **4**. – P. 209 – 227.
13. Anikeenko A.V., Gavrilova M.L., Medvedev N.N. // Japan J. Industr. Appl. Math. – 2005. – **22**. – P. 151 – 165.
14. Медведев Н.Н., Безруков А., Штоян Д. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 24 – 31.
15. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chin S. Spatial Tessellations: Concepts and applications of Voronoi diagrams. – Chichester: John Wiley, 2000.
16. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – **94**. – P. 402 – 406.
17. Anikeenko A.V., Gavrilova M.L., Medvedev N.N. // Lecture Notes Comp. Sci. – 2005. – **3480**. – P. 816 – 826.
18. Bagley B.G. // Nature. – 1965. – **208**. – P. 674 – 675.
19. Hofmeister H. // Cryst. Res. Technol. – 1998. – **33**. – P. 3 – 25.
20. Van der Waal B.W. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **76**, N 7. – P. 1083 – 1086.