

УДК 530.431,541.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПИКА СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА.  
АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНЫХ УПАКОВОК ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ АТОМОВ**

© 2005 В.П. Волошин, Н.Н. Медведев\*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 23 января 2004 г.*

В работе изучается проявление структурных неоднородностей в моделях упаковок сферических атомов на функции радиального распределения (ФРР) и структурном факторе (СФ). Исследуемые модели неоднородных упаковок построены на основе однородной упаковки путем удаления некоторых атомов согласно заданному трафарету. Таким образом, в модель вносятся различные дополнительные пустоты, приводящие к специфическим структурным корреляциям атомов на средних масштабах (несколько атомных размеров). В качестве исходной системы служит плотная некристаллическая упаковка 27000 леннард-джонсовских атомов. Использовано три различных трафарета, для каждого из которых построены модели, содержащие разную долю дополнительных пустот. Показано, что ФРР слабо чувствительна к таким неоднородностям, напротив, на СФ возникают дополнительные пики при малых значениях  $q$ , заметные уже при удалении небольшой доли атомов. Обнаружено, что некоторые модели дают одиночный узкий препик, подобный наблюдаемому в дифракционном эксперименте для некоторых стекол.

**Ключевые слова:** некристаллические упаковки, структурные неоднородности, структурный фактор, препик, компьютерное моделирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

Структурные неоднородности, характерный масштаб которых в несколько раз превышает атомные размеры, являются типичной чертой многих жидкостей, растворов, полимеров и стекол (см. работу [ 1 ] и ссылки в ней). Они проявляются в различных физических экспериментах, в частности, дают "бозонный" пик в спектре плотности колебательных состояний, обуславливают малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, являются причиной так называемого препика на структурном факторе, получаемого в дифракционных экспериментах. Природа таких неоднородностей может быть различна, однако важной причиной их возникновения, по-видимому, является противоречие между стремлением атомов организовать выгодную локальную структуру и невозможностью распространить такую структуру на все пространство (см., например, [ 2 ]). В результате в системе может возникать два (или несколько) характерных размеров (масштабов длины). Первый — это размер атома, а второй — характерный размер неоднородностей. Для простых систем, типа одноатомной жидкости, определяющую роль играет только размер атома, задающий одно наиболее вероятное (ближайшее) расстояние между атомами. Известное поведение ФРР и СФ для всех таких систем, включая упаковки шаров, является отражением этой особенности.

Для молекулярных жидкостей и стекол, где имеются разные атомы, ситуация сложнее. Там уже имеется несколько характерных расстояний, обусловленных контактом разных атомов. Главный пик СФ таких систем уже не имеет простой формы — на нем возникают плечи, или он расщепляется на два или более пиков. Однако вызовом теоретикам явилось обнаружение в 80-е

---

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

годы на структурном факторе некоторых стекол узкого пика при значениях  $q$  на порядок меньших, чем положение главного пика. Качественная оценка масштаба длины, который бы соответствовал этому пику, дает размер, намного превышающий размеры атомов [ 1 ]. Нетривиальным моментом здесь является то, что такие пики наблюдаются в некристаллической фазе. Возможность возникновения узкого дополнительного пика без наличия каких-либо кристаллических регулярностей требует осмысления. Действительно, если пик связан с крупномасштабными неоднородностями в системе, то почему эти "размазанные" неоднородности дают узкий дифракционный пик? Четкого ответа на этот вопрос до сих пор нет, хотя продвижение в этом вопросе имеется [ 1, 3 — 5 ].

В последние годы неоднородные материалы становятся объектом компьютерного моделирования. Однако для таких исследований компьютерная модель должна быть достаточно большой, чтобы в ней были надежно представлены протяженные структурные корреляции. Получение таких моделей до настоящего времени является трудоемкой и непростой научной задачей. В данной работе мы использовали упрощенный подход, с помощью которого создали ряд больших моделей с разными структурными неоднородностями. Оставляя в стороне физическую сторону вопроса о процедуре получения этих моделей, мы уделяем основное внимание структурному аспекту, а именно — исследованию особенностей ФРП и СФ, вызванных наличием в модели неоднородностей заданной природы.

### МОДЕЛИ

Все используемые в данной работе модели неоднородных упаковок построены на основе одной исходной модели, представляющей собой плотную однородную некристаллическую упаковку 27000 леннард-джонсовских атомов. Эта упаковка получена методом Монте-Карло путем релаксации случайной упаковки атомов при нулевой температуре и эффективной плотности  $\rho^* = 1$  в кубе с периодическими граничными условиями, длина ребра модельного куба равна 30 диаметрам атомов. Она представляет собой типичную модель аморфной фазы сферических атомов. Ее ФРП отчетливо демонстрирует признаки, характерные для плотной некристаллической упаковки — острый первый максимум, расщепление второго максимума и четкие затухающие осцилляции. Структурный фактор имеет мономодальный главный пик, характерный для аморфной фазы сферических атомов.

Для получения неоднородных упаковок используют три различных трафарета, с помощью которых определяют атомы для удаления. Каждый трафарет представляет собой систему точек, расположенных в боксе, размер которого совпадает с размером исходной модели. Рис. 1 схематически иллюстрирует структурные черты используемых в данной работе трафаретов. Первый трафарет (мы называем его *кристаллическим*) имеет 1372 точки, расположенные в узлах решетки ГЦК. Расстояние между ближайшими точками в данном случае получается равным 2,7 диаметра атома. Эта величина дает нам масштаб длины, заложенный в данный трафарет. Второй (мы называем его *случайным*) представляет 1000 точек, случайно расположенных внутри бокса. В этом случае трафарет не содержит никакого характерного масштаба длины. Третий трафарет (*аморфный*) соответствует структуре аморфной упаковки. Он состоит из 1000 точек, которые являются центрами атомов, образующих некристаллическую упаковку, но имеющих размер

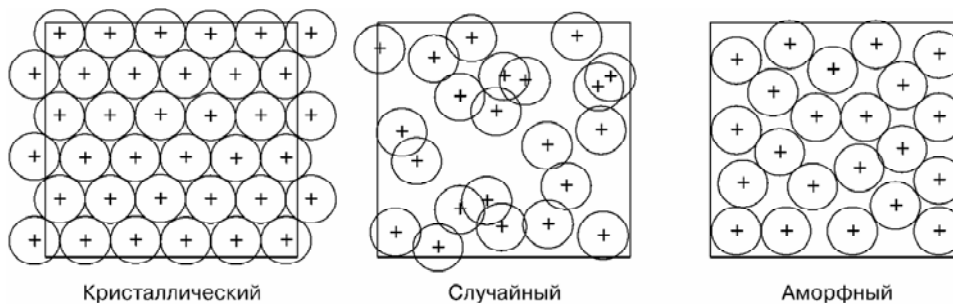


Рис. 1. Схематическое изображение трафаретов с различной структурой

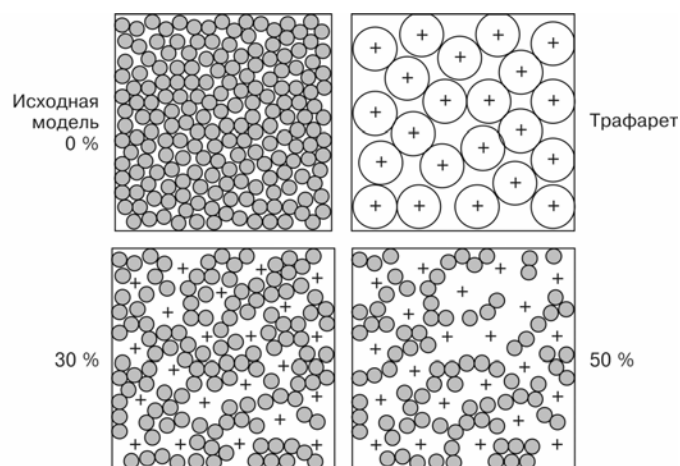


Рис. 2. Двухмерная иллюстрация построения неоднородных упаковок путем удаления атомов с помощью трафарета. На исходную модель (вверху слева) накладывают трафарет (вверху справа) и удаляют те атомы, которые оказались ближе других к точкам трафарета. В нижнем ряду показаны модели, получившиеся после удаления 30 и 50 % атомов. Крестиками обозначены точки трафарета

втрое больший, чем атомы исходной модели. Для создания этого трафарета мы действовали следующим образом. Сначала была сделана вспомогательная модель — плотная некристаллическая упаковка 1000 леннард-джонсовских атомов в модельном боксе, ребро которого в 3 раза меньше, чем ребро исходной модели из 27000 атомов, а затем увеличили размер вспомогательной модели в 3 раза. Характерным масштабом, присущим этому трафарету, является размер атомов вспомогательной модели после ее увеличения, т.е. три диаметра атома исходной модели.

Процедура создания моделей показана на рис. 2. На исходную модель накладывают трафарет и удаляют те атомы, центры которых лежат ближе других к точкам трафарета. Для получения различных моделей мы удаляли разное количество атомов от 5 до 75 % (на рисунках ниже показаны модели от 10 до 50 %), но всегда ближайšie к точкам трафарета. После удаления атомов мы не релаксируем получившиеся конфигурации, так как целью данной работы является не моделирование каких-то равновесных упаковок, а создание неоднородностей, имеющих известный структурный мотив, и исследование их проявлений на ФРП и СФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3—5 показаны функции радиального распределения атомов и структурные факторы наших неоднородных систем, созданных с помощью кристаллического (рис. 3), случайного (рис. 4) и аморфного (рис. 5) трафаретов. Чтобы лучше видеть осцилляции ФРП на широком интервале расстояний, мы используем вместо парной корреляционной функции  $g(r)$  функцию  $(g(r) - 1) \cdot r$ . Структурный фактор представляет Фурье-образ указанной функции. При расчете СФ мы не используем какие-либо процедуры сглаживания ФРП, однако принимаем, что на расстояниях, превышающих половину ребра модельного куба, парная корреляционная функция равна единице (таким способом мы решаем проблему учета конечных размеров модели). Поскольку наши модели достаточно большие, то погрешности расчета СФ, проявляющиеся обычно как паразитные осцилляции при малых  $q$ , в нашем случае оказываются пренебрежимо малыми. В частности, для исходной модели (кривая на рисунках, помеченная как 0 %) мы видим гладкое поведение СФ левее главного пика вплоть до  $q \sim 0,5$ . Наблюдаемые особенности в этой области для моделей с неоднородностями отражают специфику строения этих моделей.

Наиболее заметные проявления на ФРП и СФ наблюдаются на моделях, полученных при использовании кристаллического трафарета (см. рис. 3). Видно, что регулярность в расположении созданных пустот приводит к специфическим корреляциям между атомами. Наиболее ясно это видно для моделей, где удалено много атомов (см. кривую 50 %, где четко видны незатухающие осцилляции на ФРП). При меньшей доле удаленных атомов подобные незатухающие

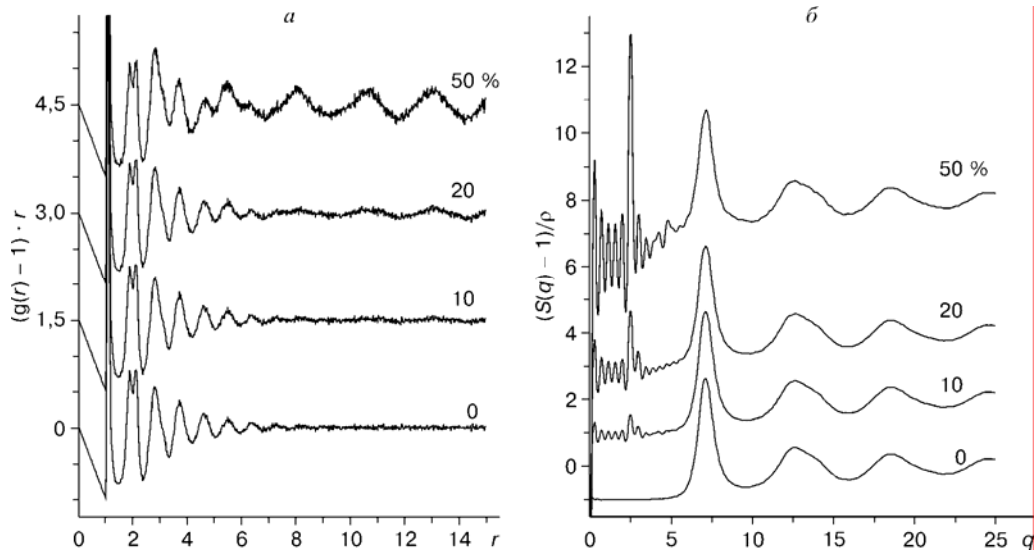


Рис. 3. ФРП моделей неоднородных упаковок полученных по кристаллическому трафарету для разной доли удаленных атомов (слева). СФ для тех же моделей (справа). Цифры у кривых указывают долю атомов, удаленных из исходной упаковки при получении данной модели

осцилляции остаются, однако их амплитуда мала. На СФ такие корреляции проявляются в виде набора узких пиков при малых  $q$ .

Для случайного трафарета (см. рис. 4) ФРП полученных моделей практически не отличаются от ФРП исходной модели. Это несколько неожиданный результат, так как модель, полученная при удалении 50 % атомов, выглядит как пористая структура с большими дырами. Однако оставшиеся атомы, тем не менее, сохраняют все характерные межатомные расстояния исходной упаковки. Вместе с тем имеющиеся в модели случайные неоднородности приводят к появлению на СФ пика при нулевых значениях  $q$ . Такое "малоугловое рассеяние" хорошо известно в теории дифракции и возникает в реальном эксперименте при наличии в образце крупномасштабных некоррелированных неоднородностей.

Особый интерес представляют модели, полученные по аморфному трафарету (см. рис. 5). Здесь внесенные пустоты также не приводят к заметному изменению ФРП, лишь при значительной доле удаленных частиц (50 %) становятся видны осцилляции с большим периодом. Вместе с тем на СФ уже при малой доле удаленных частиц четко виден острый префик. Положение этого префика связано с масштабом длины, заложенным в трафарет, а именно: он располагается при значе-

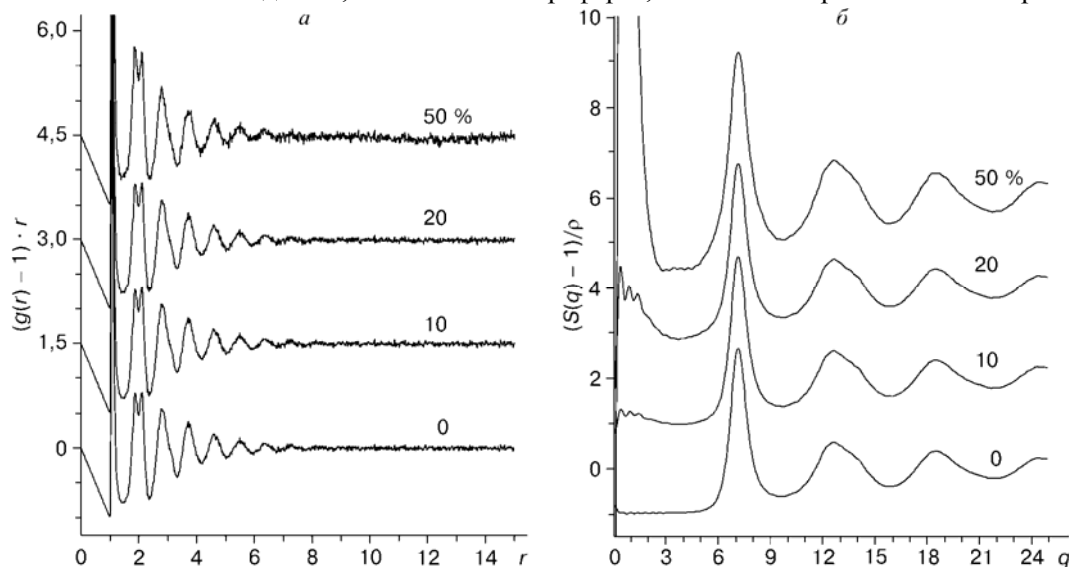


Рис. 4. ФРП в моделях, полученных по случайному трафарету (слева). СФ тех же моделей (справа)

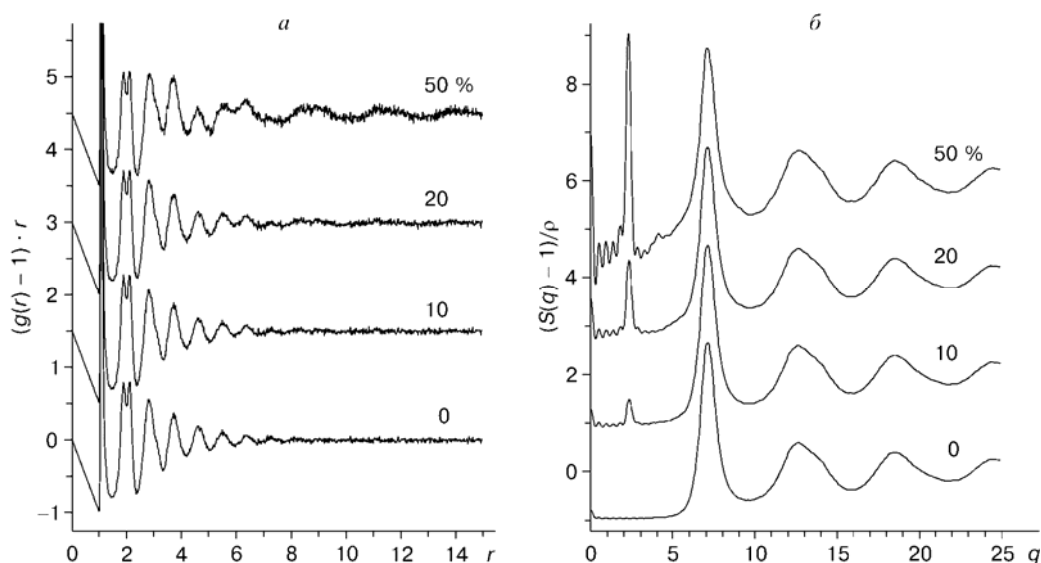


Рис. 5. Радиальная функция распределения в моделях с дополнительными полостями по аморфному трафарету (слева). СФ в тех же моделях (справа)

нии  $q$  в 3 раза меньшем, чем положение главного пика структурного фактора. Отметим, что префикс сохраняет свое положение при разной доле удаленных атомов. Однако интенсивность префика при этом существенно меняется. При 50 % удаленных частиц высота префика сравнивается с высотой главного пика.

Тот факт, что мы получили узкий префикс на СФ неупорядоченной системы (некристаллическая упаковка с дополнительными пустотами, созданными с помощью "некристаллического" трафарета), убедительно свидетельствует, что появление подобных префиксов в эксперименте не связано с наличием в образце остатков кристаллических структур (плоскостей), как это иногда предполагается [ 1 ]. В работе [ 6 ] специально показано, что наблюдаемые особенности в моделях можно интерпретировать корреляциями пустого межатомного пространства.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен простой способ создания моделей неоднородных упаковок атомов. Исследован широкий набор конфигураций, рассчитаны функция радиального распределения и структурный фактор. Показано, что структурные мотивы, задаваемые трафаретом (по которому удаляется часть атомов), сохраняются даже тогда, когда в модели остается половина (и даже менее) исходных атомов. Показано, что структурный фактор более, чем ФРР, чувствителен для обнаружения неоднородностей. Некоторые модели дают одиночный узкий префикс на структурном факторе, подобный наблюдаемому в дифракционном эксперименте для стекол. Этот результат является дополнительным аргументом в пользу того, что экспериментально наблюдаемый префикс также является результатом "крупномасштабных корреляций" между атомами и не требует для своего объяснения наличия каких-либо кристаллических образований. Как отмечается в работе [ 6 ], эти корреляции между атомами могут быть описаны корреляциями межатомных пустот.

Работа сделана при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 01-03-32903.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elliott S.R. // J. Phys: Condens. Matter. – 1992. – **4**. – P. 7661 – 7671.
2. Luchnikov V.A., Medvedev N.N., Appelhagen A., Geiger A. // Mol. Phys. – 1996. – **88**. – P. 1337 – 1348.
3. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**. – P. 532 – 535.
4. Blètry J. // Philos. Mag. – 1990. – **62B**. – P. 469 – 479.
5. Voloshin V.P., Beaufils S., Medvedev N.N. // J. Mol. Liq. – 2002. – **96-97**. – P. 101 – 112.
6. Медведев Н.Н., Волошин В.П. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. 95 – 99.