

УДК: 541.3: 530.413

**ОТ АМОРФНОЙ ФАЗЫ К ДЕФЕКТНОМУ КРИСТАЛЛУ.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ПЛОТНЫХ УПАКОВОК ТВЕРДЫХ СФЕР**© 2004 Н.Н. Медведев^{1*}, А. Безруков², Д. Штоян²¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия²Институт статистики, Технический университет, Фрайберг, Германия

Статья поступила 3 сентября 2003 г.

Исследуется структура моделей плотных упаковок твердых сфер, в которых достигнута плотность, превышающая максимально возможную для однородной неупорядоченной упаковки ($\eta = 0,64$). Это удается за счет возникновения в моделях областей с плотнейшей кристаллической структурой ($\eta = 0,74$). С помощью метода Вороного—Делоне изучено пространственное расположение хороших тетраэдрических конфигураций атомов и простейших элементов кристаллической структуры, выявляемых с помощью симплексов Делоне. Рассмотрены модели, имеющие степень заполнения η в интервале от 0,639 до 0,706. Для меньшего значения плотности мы имеем хорошо известную плотнейшую неупорядоченную "упаковку Бернала". Для плотности $\eta = 0,706$ (максимальная, которую нам удалось достичь) возникает единая кристаллическая структура с множественными дефектами. При промежуточных значениях плотности наблюдаются независимо ориентированные кристаллические ядра. В моделях с заметной долей кристаллической фазы ($\eta = 0,664$) обнаружены специфические агрегации атомов — стопки пятичленных колец из хороших тетраэдрических конфигураций шаров. Существование таких нетривиальных структур возможно только в упаковках, реализующих промежуточное состояние между аморфной и кристаллической фазами.

Ключевые слова: плотные упаковки твердых сфер, гомогенная нуклеация, межзеренные границы, метод Вороного—Делоне, симплексы Делоне.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структурных превращений в аморфной и кристаллической фазах — важная задача современного материаловедения. Особый интерес к этому вопросу связан с проблемой стабильности наноматериалов и изучением механизмов их старения. Несмотря на большое число работ, посвященных этой важной проблеме (см., например, обзор [1] и ссылки в нем), нерешенными остаются общие вопросы структуры таких систем. Важным фактором здесь является структурная неоднородность, которую непросто исследовать экспериментально. Дифракционные и спектроскопические эксперименты дают информацию, усредненную по всему объему исследуемого образца, и не проявляют структурные различия на микроуровне. Вместе с тем в образце одновременно могут существовать как неупорядоченные, так и кристаллические области. Такие состояния не являются равновесными с точки зрения классической термодинамики, но могут сохраняться продолжительное время и быть устойчивыми в определенных условиях. В свое время подобные системы мало интересовали физиков. Однако сейчас исследования материалов, полученных в необычных условиях, например, путем интенсивной механической активации, ставят задачу изучения структуры в общем случае. Важным методом исследования

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

на этом пути является компьютерное моделирование. Имея компьютерную модель вещества, т.е. зная координаты всех атомов модели, мы получаем принципиальную возможность извлечь любую информацию о структуре данной системы.

В данной работе, обращаясь к общей проблеме анализа структурно неоднородных систем, мы изучаем неупорядоченные упаковки шаров, в которых имеются области с кристаллической структурой. Несмотря на то что используемый алгоритм [2], по которому получены наши модели, не имитирует физический процесс (как молекулярная динамика), тем не менее, с его помощью мы получаем конкретное расположение шаров в трехмерном пространстве, а следовательно, демонстрируем принципиальную возможность существования таких структур в реальных материалах.

Для анализа структуры мы обращаемся к методу Вороного—Делоне, который широко применим для исследования структуры компьютерных моделей жидкостей и стекол. Однако для решения поставленной задачи надо использовать приемы, которые еще мало описаны в литературе, а именно: использовать симплексы Делоне и анализировать их пространственное расположение. Такой подход кажется более продуктивным, чем традиционный анализ многогранников Вороного или использование разложения ближайшего окружения атомов на сферические функции (см., например, работы [3, 4], где они использованы для выявления кристаллического порядка, возникающего при кристаллизации жидкой фазы). Ранее с помощью предлагаемого подхода нами были получены интересные данные о структурных неоднородностях в леннард-джонсовской жидкости [5, 6], недавно были изучены дефекты в моделях кристаллических упаковок [7, 8].

МОДЕЛИ

Исследуемые модели представляют собой упаковки по 10 000 шаров в модельном кубе с периодическими граничными условиями. Алгоритм построения моделей представляет собой усовершенствованный вариант алгоритма Жодри—Тори [10]. На первом шаге шары набрасываются в модельный бокс случайным образом. Затем, чтобы устранить неизбежно возникающие перекрытия шаров, последовательно, начиная с наиболее перекрывающихся, производят смещения шаров. После смещения пересчитывают значение радиуса шаров, чтобы приблизить плотность системы (степень заполнения пространства η) к заданной величине. Повторяя эту процедуру многократно, удается устранить все перекрытия. Время работы алгоритма резко возрастает с увеличением плотности, которую мы хотим получить. Нам удалось получить модели с максимальной плотностью $\eta = 0,706$. Эффективность алгоритма зависит от технических деталей его реализации, в частности, от способа смещения перекрывающихся шаров. Этот момент специально рассмотрен в работе [2].

Поскольку исходное расположение центров шаров для работы нашего алгоритма берется случайным, то естественно ожидать, что и конечная конфигурация будет некристаллической.

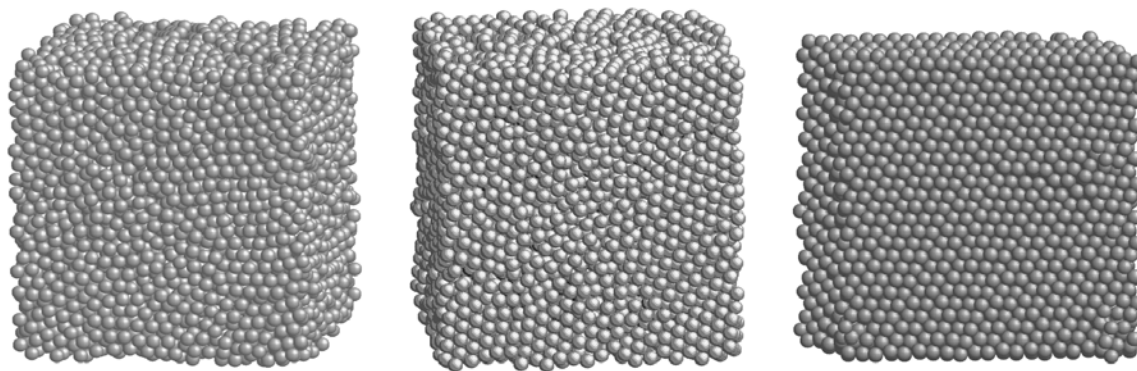


Рис. 1. Модели упаковок твердых шаров с различной степенью заполнения пространства (слева направо: $\eta = 0,639, 0,664, 0,706$). Показаны атомы внутри модельного куба.

Каждая модель содержит по 10 000 шаров

Так оно и получается до плотности $\eta \approx 0,64$. Это значение степени заполнения пространства хорошо известно в физике жидкостей и стекол и соответствует максимальной плотности для однородной некристаллической упаковки твердых шаров. Именно такую плотность получил Бернал в своих упаковках стальных шаров [11]. Такое же значение достигается в компьютерном моделировании [10]. Структуру таких упаковок подробно изучали разные исследователи в течение последних десятилетий [12—14]. Несмотря на то, что исходное расположение центров шаров случайно, в упаковках при плотностях, превышающих указанное предельное значение, начинают возникать ядра кристаллической фазы. С увеличением плотности доля кристаллической фазы возрастает и возникает единый кристалл, в котором, однако, остаются множественные дефекты. В данной работе мы получили и исследуем модели в интервале плотностей, начиная с $\eta = 0,639$ по $\eta = 0,706$, т.е. промежуточные между плотнейшей однородной некристаллической упаковкой и кристаллом.

На рис. 1 показаны полученные модели для трех различных плотностей. Из рисунка уже видно, что структура систем качественно различается, однако многие интересные и важные структурные черты остаются при этом нераспознанными.

МЕТОД АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ

Для анализа структуры используется известный метод Вороного—Делоне, основанный на общих геометрических теоремах о разбиении пространства для произвольной системы точек [15, 16]. В рамках этого метода можно исследовать как локальное окружение атомов, так и протяженные структурные корреляции. Подробно основы метода и его приложения для разных задач анализа структуры жидкостей и стекол изложены в книге [17]. Применение метода в других областях науки рассматривается в книге [18]. Наиболее известным инструментом в рамках метода являются многогранники Вороного. С их помощью, рассчитывая метрические или топологические характеристики, можно анализировать ближайшее окружение вокруг атомов [12, 19], однако для наших задач удобнее использовать симплексы Делоне.

Именно четверка атомов в трехмерном пространстве представляет элемент трехмерной структуры. Она определяет тетраэдр — простейшую объемную фигуру (симплекс трехмерного пространства). С другой стороны, любую конфигурацию атомов в пространстве можно разбить на четверки взаимоближайших атомов. Это однозначно делается с помощью разбиения Делоне. Именно симплекс Делоне определяет нужную четверку — *симплициальную конфигурацию* атомов, которая обладает важными для нас свойствами. Во-первых, это действительно взаимоближайшие атомы, т.е. между ними нет других атомов системы. Математически это выражается в том, что сфера, вписанная внутрь симплекса Делоне, пуста. Кроме того, симплексы Делоне покрывают пространство без наложений и щелей. Это означает, что их можно использовать как "кирпичики", из которых составлена большая система. Это свойство симплексов Делоне позволяет также изучать структурные мотивы в исследуемых моделях. Действительно, выделяя симплексы интересующей нас формы, например, близкие к совершенному тетраэдру, мы можем проанализировать их взаимное расположение, увидеть кластеры (агрегаты) из таких симплексов и, тем самым, понять (описать) пространственное расположение совершенных тетраэдрических конфигураций в модели [20]. Такой подход в общем случае дает возможность исследовать самые разные структурные корреляции внутри модели, в частности, может использоваться и для выделения кристаллических ядер в неупорядоченной фазе, и для анализа дефектов в кристалле [9].

В рамках метода Вороного—Делоне центр каждого симплекса Делоне является узлом *сетки Вороного* — сетки, образованной вершинами и ребрами многогранников Вороного. Эта сетка пронизывает модель и является удобным построением, на котором можно изучать пространственные структурные корреляции. Местоположение каждого симплекса Делоне (каждой симплициальной конфигурации атомов) задается соответствующим узлом сетки Вороного, а смежность симплексов (наличие общей грани, общей тройки атомов) устанавливается связностью сетки.

Важным методическим моментом является то, что теперь для описания структуры, четверку атомов мы можем представлять одной точкой — центром симплицальной конфигурации (узлом сетки Вороного). Эта точка дает расположение симплекса в пространстве, а для учета локальной структуры (формы соответствующей симплицальной конфигурации) следует ввести численную меру, характеризующую форму симплекса Делоне. Идея такого численного представления формы симплекса известна давно [13, 21] и использовалась для анализа компьютерных моделей жидкостей и стекол.

В данной работе нас в первую очередь интересуют симплексы Делоне, форма которых близка к совершенному тетраэдру. Удобной мерой для выявления таких симплексов является дисперсия длин ребер симплекса T (*тетраэдричность*), введенная впервые в [13] (см. также [17]). Важным свойством этой меры является то, что она однозначна для данной формы симплекса, т.е. если T стремится к нулю (все ребра одинаковы), то такой симплекс может быть только хорошим, в пределе — правильным тетраэдром. Другой важный для нас класс симплексов — это симплексы, форма которых типична для кристалла (в данном случае для ГЦК и ГПУ, в которые кристаллизуется плотная упаковка шаров). Однако эта задача усложняется тем, что данным кристаллическим структурам присущ не один, а несколько разных симплексов. Октаэдрическая конфигурация атомов, имеющаяся в этих структурах, распадается на симплексы (*квартоктаэдры*), у которых одно ребро в $\sqrt{2}$ длиннее остальных. Кроме того, четыре атома, лежащие в плоскости квадрата октаэдра, могут образовывать плоские симплексы (*симплексы Киже* [22]). Это происходит в результате подходящих случайных смещений атомов из вершин правильного октаэдра. Для такого симплекса, очевидно, уже два ребра в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных. Значение меры T для квартоктаэдра равно 0,050, а для симплекса Киже — 0,070. К сожалению, мы не можем использовать эти значения меры T для выявления указанных симплексов, поскольку существует множество симплексов другой формы, имеющих те же значения меры T . Для однозначного выделения квартоктаэдра и симплекса Киже были предложены специальные меры: Q (*квартоктаэдричность*, в первых работах авторы называли ее O — *октаэдричность*) и K (*квадратность*, или *кижевость*) соответственно, которые однозначно выделяют указанные формы симплексов. Они определены по аналогии с мерой T как дисперсии длин ребер симплекса, но в них учитывается, что одно ребро (для меры Q) и два ребра (для меры K) должны быть в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных [17]. В данном случае, очевидно, нулевые значения Q и K однозначно соответствуют правильному квартоктаэдру и квадрату соответственно. Имея все эти меры, уже не трудно сконструировать меру S (*совершенство*), с помощью которой можно однозначно определить симплексы, типичные для кристалла: $S = \min(T, Q, K)$. Итак, если данный симплекс близок по форме к одному из указанных симплексов, т.е. значение T , Q или K для него мало, то и значение меры S для него тоже будет малым. И, наоборот, если величина S данного симплекса заметно отличается от нуля, то это будет означать, что форма такого симплекса нетипична для наших кристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны распределения симплексов в наших моделях по тетраэдричности и совершенству. Прежде всего, отметим максимумы на всех кривых при нулевых значениях меры. Большое количество хороших тетраэдрических симплексов во всех плотных упаковках сферических частиц является хорошо известным фактом и объясняется тем, что правильная тетраэдрическая конфигурация является наиболее плотной и энергетически выгодной, а потому и наиболее вероятной укладкой шаров (см. рис. 2, *a*). Именно за счет хороших тетраэдров мы имеем много совершенных симплексов в некристаллической упаковке $\eta = 0,639$ (см. рис. 2, *b*). В моделях с более высокой плотностью, где возникла кристаллическая фаза, хороших тетраэдров становится еще больше, при этом появляется также много хороших квартоктаэдров. При плотности $\eta = 0,706$ уже подавляющее количество симплексов относится к кристаллическим типам: на кривой 3 мы видим мощный пик при нулевых S . Остающееся затянутое крыло на распределении обусловлено симплексами в дефектах, которые имеются в заметном количестве в данном

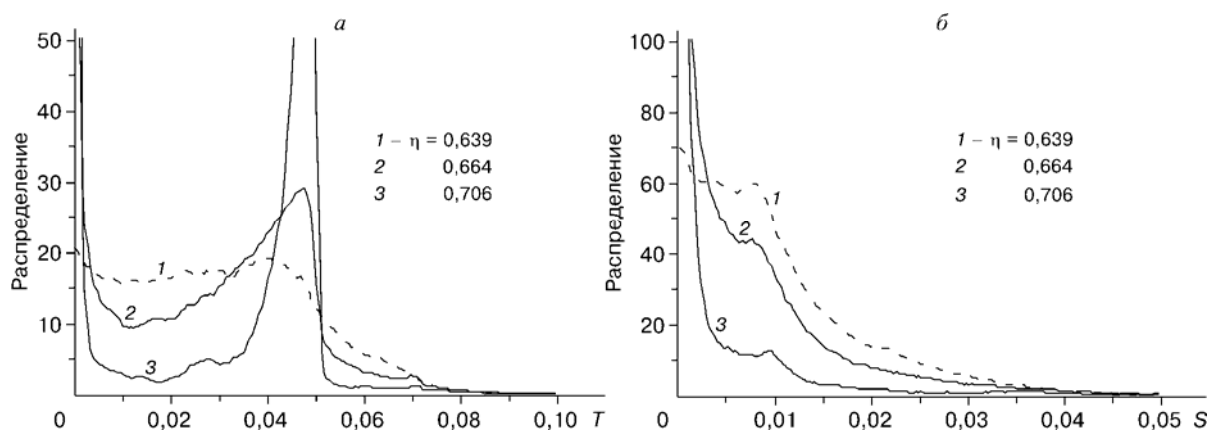


Рис. 2. Распределение симплексов Делоне по тетраэдричности (а) и совершенству (б) для моделей, показанных на рис. 1.

Малым значениям меры T соответствуют симплексы, форма которых близка к правильному тетраэдру. Малым значениям меры S соответствуют симплексы, близкие к симплексам, типичным для кристаллов ГЦК и ГПУ

кристалле. Напомним, что второй пик на кривых 2 и 3 на рис. 2, а примерно при $T = 0,045$ соответствует квартоктаэдрам. Они являются неотъемлемой частью кристаллической структуры, однако в некристаллической упаковке не столь выражены. Симплексы Кижэ проявляются на этих же кривых в виде маленького пика при $T = 0,07$.

Приведенные распределения четко указывают на появление в наших моделях кристаллической структуры с увеличением плотности. Однако более интересную информацию о структуре системы можно получить, изучая взаимное расположение симплексов указанных форм. Это удобно делать с использованием сетки Вороного. Для этого надо "окрасить" те узлы сетки, которые удовлетворяют заданному условию [20]. Так с помощью T -окраски узлов можно выявить агрегаты, состоящие из хороших тетраэдрических конфигураций. Для этого достаточно окрасить (нарисовать) только те узлы сетки, которые имеют меру T меньше, чем некоторое граничное значение. На рис. 3, а и 4, а в качестве такого граничного значения мы использовали $T = 0,012$. Для облегчения восприятия рисунка мы оставили только скелеты кластеров, т.е. мы здесь не рассматриваем изолированные узлы (одиночные тетраэдрические конфигурации) и "мертвые концы" кластеров. Для некристаллической упаковки (см. рис. 3, а) видно, что полу-

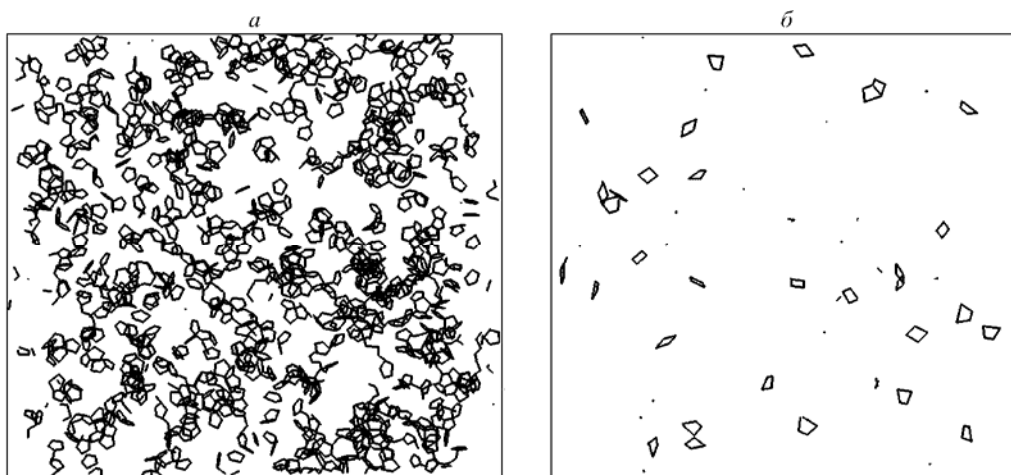


Рис. 3. T - и S -окраски модели неупорядоченной упаковки твердых сфер ($\eta = 0,639$).

Хорошие тетраэдры организованы в пятичленные кольца (а). Симплексы, свойственные кристаллической структуре (тетраэдры и квартоктаэдры) организованы в ромбы, трапеции и маленькие кольца, сливающиеся в точки (октаэдрические конфигурации атомов) (б)

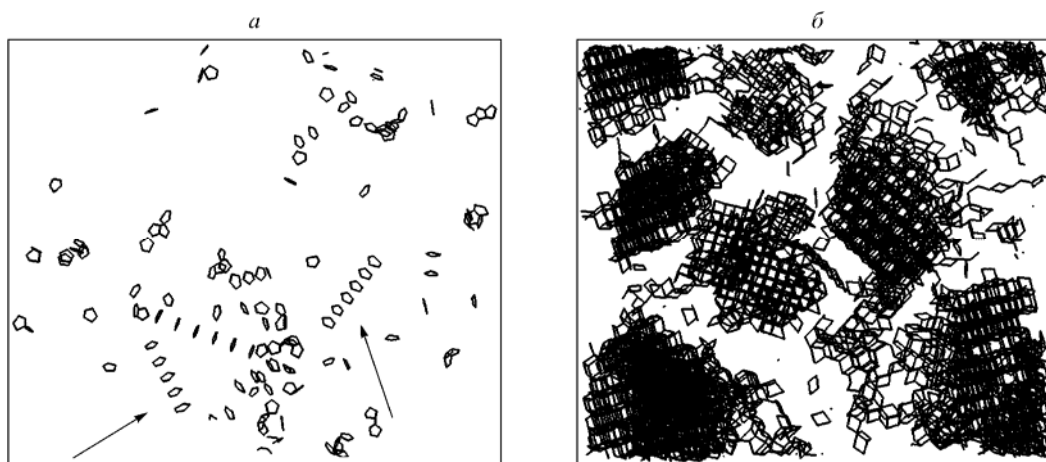


Рис. 4. Т- и S-окраски упаковке твердых сфер с частичной кристаллизацией ($\eta = 0,664$). Хорошие тетраэдры организованы в пятичленные кольца. В отличие от рис. 3, а, здесь наблюдаются стопки пятичленных колец, показаны стрелками (а). Симплексы, свойственные кристаллической структуре, организованы в четкие кристаллические по-разному ориентированные ядра (б)

ченные кластеры представляют собой пятичленные кольца и неупорядоченные агрегаты их пятичленных колец. Эта особенность структуры некристаллических упаковок давно известна, именно большое количество пятичленных колец из хороших тетраэдров является характерной структурной чертой плотных некристаллических упаковок. Эти плотные агрегаты, чуждые трансляционной симметрии, мешают быстрой кристаллизации простых жидкостей и стекол.

На рис. 3, б показана та же модель, однако теперь мы выделили только те узлы сетки Вороного, которые соответствуют симплексам Делоне с малым значением меры S (меньше 0,002), т.е. самые совершенные для кристаллических структур. Здесь тоже рассмотрены только скелеты кластеров. Теперь мы видим четырехчленные циклы. Они соответствуют агрегатам, состоящим из двух тетраэдров и двух квартоктаэдров, при этом ромбы соответствуют укладке, свойственной ГЦК структуре, а трапеции — ГПУ [5]. Точками на этом рисунке выглядят маленькие четырехчленные кольца, представляющие октаэдрические конфигурации (агрегаты из четырех квартоктаэдров). Чем более совершенна октаэдрическая конфигурация, тем меньшее кольцо она дает, в пределе правильного октаэдра оно вырождается в точку.

Все указанные кластеры являются фрагментами кристаллической структуры, однако считать их зародышами кристалла, по-видимому, не следует, для этого они еще малы. Каждый ромб или трапеция — это только одна грань многогранника Вороного ГЦК и ГПУ структуры. Исходя из рис. 3, б, можно говорить, что в нашей упаковке при $\eta = 0,639$ нет кристаллических ядер, а имеющиеся фрагменты кристаллической структуры присутствуют в модели как случайные образования.

На рис. 4 показан результат Т- и S-окрасок для модели с плотностью $\eta = 0,664$. Здесь мы использовали те же, что и на рис. 3, граничные значения меры T и S для выделения хороших тетраэдров и фрагментов кристалла. Меньшее количество кластеров на рис. 4, а, по сравнению с рис. 3, а, связано с тем, что в данной модели уже присутствует кристаллическая фаза, а хорошие тетраэдры в ней уже не образуют колец друг с другом, и поэтому не изображены на рисунке. Зато на рис. 4, б мы видим мощные кластеры, представляющие кристаллические ядра. Обратим внимание на то, что в данной модели кристаллические ядра еще не слились в единый кристалл. Четко видно, что они ориентированы независимо друг от друга, и между ними имеются области с некристаллической структурой. Единый кристалл имеет место в упаковке с плотностью 0,706. Качественно это уже видно из рис. 1. Анализ дефектов в этой модели [23] показал, что ядра дислокаций, представляющие собой одномерные образования, пронизывают весь модельный бокс. (В данной работе мы не приводим этих рисунков.) Обнаруженные дефек-



Рис. 5. Конфигурация атомов, соответствующая стопке пятичленных колец из хороших тетраэдров. Конфигурация, соответствующая одному пятичленному кольцу (декаэдр), в разных проекциях (а). Фрагмент рис. 4, а со стопкой таких колец (б). Соответствующая конфигурация атомов, полидекаэдр (в)

ты в целом напоминают дефекты в молекулярно-динамических моделях леннард-джонсовских кристаллов, изученные недавно аналогичным способом [8, 9].

Обратим внимание на стопки пятичленных колец на рис. 4, а. Они указывают, что в упаковках, где сосуществуют области некристаллической и кристаллической фазы, могут возникать структуры с пространственной регулярностью, которая не свойственна ни аморфной, ни кристаллической структуре данного вещества. Подчеркнем, что такие агрегаты никогда не встречаются в однородных неупорядоченных упаковках, нет их и на рис. 3, а. На рис. 5 изображена конфигурация атомов, соответствующая стопке пятичленных колец. Напомним, что каждое пятичленное кольцо, выявляемое с помощью Т-окраски, представляет собой агрегат из семи шаров, образующих пять хороших тетраэдров, организованных в кольцо (смежных по граням и имеющих одно общее ребро) (см. рис. 5, а). Тот факт, что пятерка правильных тетраэдров, организованных в кольцо, оставляет щель в 7° , в данном случае не имеет большого значения. Здесь мы имеем дело с шарами, и указанная щель может легко распределиться по всему кольцу. Форма всех симплексов при этом остается близкой правильному тетраэдру.

Центры указанной конфигурации образуют вершины пятиугольной бипирамиды (десятигранник), которую в геометрии называют декаэдр. Обнаруженная нами конфигурация является объединением таких конфигураций (см. рис. 5, б, в), поэтому ее можно назвать полидекаэдром. Эта конфигурация является уникальной в том смысле, что, состоя из элементов некристаллической структуры (пятичленных колец из тетраэдров), она никогда не встречается в некристаллических упаковках. Там такие кольца всегда расположены нерегулярно, и никогда в виде стопок. С другой стороны, данная конфигурация возникает в присутствии кристаллических ядер, но является принципиально некристаллической структурой, так как имеет пятикратную симметрию. Заметим, что каждый шар центральной линии полидекаэдра является общей вершиной для десяти тетраэдров, дающих наиплотнейшую укладку шаров, и для пяти менее плотных полуоктаэдров, т.е. обнаруженная конфигурация имеет высокую локальную плотность. Это означает, что полидекаэдры должны быть сравнительно устойчивыми и, как следствие этого, влиять на релаксационные процессы, например, замедлять слияние нанокристаллитов в единый кристалл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы применили метод Вороного—Делоне для анализа структуры моделей плотных упаковок твердых сфер, плотность которых превышает предельно возможную для однородной некристаллической упаковки. При анализе в качестве элемента структуры используется четверка атомов, симплекс Делоне. Используются численные меры, характеризующие форму симплексов, с помощью которых можно выделить конфигурации шаров, типичные для плотнейших кристаллов, и, в частности, хорошие тетраэдры. В результате удается выявлять кристаллические ядра в модели и проследивать изменения структуры моделей с увеличением

плотности. Обнаружена необычная агрегация шаров, представляющая собой стопку пятичленных колец из тетраэдрических конфигураций шаров. Такие структуры возникают только в тех моделях, где уже возникли кристаллические ядра, но еще не произошло их объединение в единую кристаллическую упаковку.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 01-03-32903 и CRDF N O-008-X1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреевский П.А. // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 18. – С. 967 – 981.
2. Bezrukov A., Bargiel M., Stoyan D. // Part. Part. Syst. Charact. – 2002. – N 19. – P. 111 – 118.
3. Hsu C.S., Rahman A.J. // J.Chem.Phys. – 1979. – **70**. – P. 5234 – 5240.
4. Luchnikov V., Gervois A., Richard P. et al. // J. Mol. Liquids. – 2002. – **96—97**. – P. 185 – 194.
5. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Лучников В.А. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 1. – С. 53 – 63.
6. Luchnikov V.A., Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I., Novikov V.N. // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**, N 21. – P. 15569 – 15572.
7. Гайнутдинов И.И., Павлюхин Ю.Т. // Докл. РАН. – 1999. – **364**, № 2. – С. 203 – 207.
8. Алинченко М.Г., Медведев Н.Н. // Труды 10-й российской конференции: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. – Екатеринбург—Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2001. Т 1. – С. 19 – 23.
9. Medvedev N.N. // Physica A. – 2002. – **314**. – P. 678 – 685.
10. Jodrey W.S., Tory E.M. // Phys. Rev. A. – 1985. – **32**, N 4. – P. 2347 – 2351.
11. Bernal J.D. // Proc. Roy. Soc. London. – 1964. – **A280**. – P. 299 – 320. Бернал Дж., Кинг С. Экспериментальное моделирование простых жидкостей. Физика простых жидкостей. – М.: Мир, 1971. – С. 116 – 135.
12. Finney J.L. // Proc. Roy. Soc. London. – 1970. – **319**. – P. 479 – 494; Ibid. – 1970. – 319. – P. 495 – 507.
13. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. // J. Non-Chryst. Solids. – 1987. – **94**. – P. 402 – 406.
14. Wu Y.G., Fan Z.G., Lu Y.Z. // J. Mater. Sci. – 2003. – **19**. – P. 2019 – 2025.
15. Вороной Г.Ф. // Исследования о примитивных параллелоэдрах. Т. 2. – Киев: Изд. АН УССР, 1952. – 521 с.
16. Делоне Б.Н. Петербургская школа теории чисел. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – С. 196 – 316.
17. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 209 с.
18. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S.N. Spatial Tessellations: Concepts and applications of Voronoi diagrams. – Chichester: John Wiley, 2000. – 453 p.
19. Liao Y.C., Lee D.J., He P.J. // Powder Technology. – 2002. – **123**, N 1. – P. 1 – 8.
20. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. // J. Phys. A: Math. Gen. – 1988. – **21**. – P. L247 – L252; Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 2. – С. 98 – 105.
21. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // Докл. АН СССР. – 1986. – **288**, № 5. – С. 1104 – 1107.
22. Voloshin V.P., Naberukhin Yu.I., Medvedev N.N. // Mol. Simulation. – 1989. – **4**. – P. 209 – 227.
23. Medvedev N.N., Voloshin V.P., Bezrukov A., Stoyan D. / From Imperfect Amorphous Structures to a Defective Crystals Proceedings. Book of abstracts X-th APAM Topical Seminar and III Conference "Materials and Technology" 2—6 June, 2003, Novosibirsk, Russia. – P. 62 – 63.