

УДК

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛОТНЫХ УПАКОВОК ТВЕРДЫХ СФЕР.  
КРИТИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ**

© 2007 А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев\*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 февраля 2007 г.*

Для упаковок одинаковых твердых сфер существует несколько характерных значений плотности. Во-первых, это максимально возможная степень заполнения пространства сферами  $\eta = 0,74$ , реализующаяся при кристаллической укладке сфер. Другое известное значение  $\eta = 0,64$ , является предельным (критическим) для существования неупорядоченной упаковки. Мы указываем еще на два характерных значения плотности  $\eta = 0,60$  и  $\eta = 0,66$ , в окрестностях которых происходят качественные структурные изменения. Исследованы компьютерные модели упаковок твердых сфер в интервале плотностей  $0,52 < \eta < 0,72$ . Каждая упаковка состояла из 10000 сфер в кубе с периодическими граничными условиями. Структурные особенности изучены с помощью симплексов Делоне, характеризующих расположение четырех ближайших атомов. Рассмотрены симплексы, которые близки к правильному тетраэдру или квартоктаэдру (четверти октаэдра). Эти формы характерны для плотнейших кристаллических структур. Изучено изменение доли и соотношения таких симплексов в зависимости от плотности упаковки. Согласно полученным результатам, пороговое значение  $\eta = 0,60$  соответствует плотности, после которой начинает существенно возрастать скоррелированность в неупорядоченном расположении сфер. При значении  $\eta = 0,64$  структурная организация меняется более радикально: большие плотности требуют возникновения локальных кристаллических ядер. Плотность  $\eta = 0,66$  является предельной для существования кристаллических ядер как независимо распределенных областей. Более плотные упаковки возможны только при возникновении в них глобальной кристаллической структуры.

**Ключевые слова:** твердые сферы, структура неупорядоченных систем, предельная плотность, структура жидкости, структура аморфной фазы, кристаллизация, плотные упаковки твердых сфер.

**ВВЕДЕНИЕ**

Упаковки твердых сфер являются содержательными моделями для изучения структуры различных веществ в физике, физической химии и материаловедении. Они отражают основные структурные черты плотных атомных систем, коллоидных и сыпучих материалов. Известно, что система твердых сфер воспроизводит фазовый переход жидкость—твердое тело, причем как в кристаллическое, так и в аморфное состояние [1—4]. Это указывает на то, что структура плотной атомной системы определяется, в первую очередь, жестким отталкиванием атомов, т.е. геометрическими свойствами упаковки сфер в трехмерном пространстве. Подробное исследование этих свойств является важным для понимания структурных особенностей конденсированной фазы.

Структура упаковок твердых сфер зависит от плотности упаковки. При этом имеются критические плотности, при которых происходят качественные структурные изменения. Известно,

---

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

что максимальная степень заполнения пространства шарами  $\eta = 0,74$  реализуется при кристаллической укладке сфер в гранцентрированной кубической (ГЦК) структуре и гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ). Недавно математики строго доказали, что это действительно предельное значение плотности для упаковки одинаковых твердых сфер в трехмерном пространстве [ 5, 6 ].

Для некристаллической упаковки также существует предельное значение плотности, примерно равное  $\eta = 0,64$ . Любая более плотная упаковка обязательно содержит кристаллические области. Существование предельной плотности для неупорядоченной упаковки твердых сфер было впервые открыто в середине прошлого века Берналом [ 7 ], однако до сих пор не ясна геометрическая сущность этого явления. Нет ответа также на вопрос, каково точное значение этой плотности. Последние физические эксперименты дают оценку  $\eta = 0,640 \pm 0,005$  [ 8 ]. В работах по компьютерному моделированию упаковок получаются близкие значения, от 0,64 до 0,645 [ 9—11 ]. Были попытки оценить эту величину в рамках теории жидкости. Так, Дж. Берриман в свое время предложил значение  $\eta = 0,64 \pm 0,02$  [ 12 ], однако в недавних работах с использованием метода реплик отмечается, что эта плотность лежит в интервале 0,640—0,670 [ 13 ]. К сожалению, такие оценки существенно зависят от используемых допущений, кроме того, в рамках теоретических подходов остается в стороне вопрос о наличии или отсутствии в системе кристаллических областей, что является принципиальным для данной проблемы. Другой подход основан на геометрическом анализе возможных локальных конфигураций четверок твердых сфер, он дает оценку  $\eta = 0,6394$  [ 14 ]. Анализ большого набора компьютерных моделей упаковок твердых сфер, проведенный недавно [ 15 ], дал основание авторам утверждать, что критическая плотность для неупорядоченной упаковки близка к  $\eta = 0,6455$ . В данной работе мы приводим дополнительные подтверждения этой оценки.

Значение  $\eta = 0,6$  для твердых сфер известно в литературе в разных аспектах. Во-первых, в компьютерном моделировании не удается создать более плотную упаковку, используя алгоритмы, реализующие добавление в систему новых сфер без изменения положения сфер, внесенных ранее. Исходная структура подразумевается неупорядоченной. Указанное значение получается, если каждую последующую сферу помещать в ямку между тремя уже уложенными сферами [ 16 ]. Заметим, что если добавлять новые сферы совершенно случайно, то не удастся создать систему плотнее  $\eta = 0,35$ . Во-вторых, экспериментально установлено, что насыпка шариков при  $\eta = 0,6$  является неустойчивой, а именно, при легком встряхивании она уплотняется, достигая значений 0,61—0,63 [ 8, 17 ]. Таким образом, как компьютерный, так и физический эксперимент указывают на то, что для достижения плотностей выше, чем 0,6, требуется "подстройка" положений всех частиц. В данной работе мы обращаем внимание, что именно при этой плотности происходит изменение поведения структурных характеристик упаковок, что можно трактовать как появление дополнительных корреляций между сферами.

Вопрос о том, как в плотной неупорядоченной системе возникает и заполняет весь образец кристаллическая фаза, является чрезвычайно интересным и важным [ 18 ]. В данной работе мы касаемся лишь одного специфического аспекта этой проблемы. Нас интересует вопрос, до каких плотностей в упаковке твердых сфер возможно существование отдельных, независимых друг от друга кристаллических областей. Как мы увидим, этот диапазон довольно узкий, если до  $\eta = 0,645$  возможна упаковка без кристаллических ядер, то после  $\eta = 0,66$ , ядра уже сливаются в единую кристаллическую структуру. В ней, естественно, много дефектов, но это уже один кристалл, а не отдельные области среди неупорядоченной фазы. Более плотные упаковки реализуются за счет уменьшения дефектов в этой структуре. Заметим, что обсуждаемое критическое значение плотности ( $\eta = 0,66$ ) требует уточнения. Это связано с тем, что используемые периодические граничные условия влияют на формирование кристаллических областей, линейный размер которых достигает половины ребра модельной ячейки. Наши модели могут дать несколько заниженное значение. Переход к ячейкам большего размера позволит уточнить значение критической плотности для возникновения глобальной кристаллической структуры.

Прежде чем изучать структурные изменения в зависимости от плотности, отметим, что и при одной плотности структура упаковки может быть весьма различной. Понятно, что речь идет не о разных реализациях упаковки, а о принципиальных структурных различиях. Например, при  $\eta = 0,494$  жидкая фаза твердых сфер является термодинамически нестабильной, она может быть как однородной, так и с кристаллическими ядрами. Более того, теоретически легко предложить множество вариантов заполнения пространства с данной плотностью. Простейший пример тому — кристаллическая упаковка, из которой удалено нужное число сфер. Однако все такие построения являются "уникальными", т.е. их можно построить, но вероятность их возникновения ничтожна. Для физики представляют интерес только те структуры, которые имеют наибольший статистический вес. Поэтому мы работаем с моделями упаковок, про которые можно сказать, что они "максимально неупорядоченные при данной плотности". Как характеризовать такие конфигурации математически — не вполне ясно. Однако создание таких упаковок представляется достаточно простым и естественным. При получении упаковки мы всегда исходим из случайного расположения точек в пространстве, после чего стремимся быстро "доставить" исходную систему до заданной плотности (см. ниже). В литературе обсуждаются похожие понятия, например "максимально неупорядоченная зажатая" или "идеальная аморфная" упаковки [19, 20]. Однако в нашем случае исходным параметром упаковки является ее плотность, именно для каждой заданной плотности мы стараемся найти свойственную ей неупорядоченную структуру. Для низких плотностей это будет практически случайное распределение сфер в пространстве, высокие плотности, очевидно, невозможны без кристаллических фрагментов. В данной работе мы исследуем то, что происходит между этими крайними случаями.

#### МОДЕЛИ

В данной работе мы исследуем набор моделей, включающий в себя упаковки, полученные в работе [21] и созданные позднее в работе [15] в более широком интервале плотностей (от 0,52 до 0,72). Для расчета упаковок использован усовершенствованный алгоритм Жодре—Тори, реализующий "расталкивание" перекрывающихся сфер с постепенным уменьшением их радиуса. Исходной конфигурацией для него является плотная система случайно расположенных перекрывающихся сфер. Детали алгоритма см. в [22, 23]. Кроме того, в интервале 0,58—0,67 мы получили серию моделей, используя алгоритм Лубачевского—Стиллинджера [24]. Этот алгоритм существенно отличается от алгоритма Жодре—Тори. В нем реализована молекулярная динамика твердых сфер с постепенным увеличением радиуса. Исходной конфигурацией для него является рыхлая система случайно расположенных неперекрывающихся сфер. Итак, в сумме мы имеем около 300 независимых упаковок в интервале плотностей 0,52—0,72. Каждая из них содержит по 10000 твердых сфер в ячейке с периодическими граничными условиями.

Как было отмечено во введении, структура упаковки при заданной плотности, в общем случае, может быть весьма различной. Она зависит от условий приготовления. В компьютерном моделировании это регулируется выбором параметров алгоритма. Долгая эволюция системы и избыток свободного объема способствуют существенным структурным изменениям, в частности, появлению кристаллических ядер при низких плотностях (см. например, [3]). Целенаправленное уплотнение исходной случайной конфигурации обеспечивает максимально возможное сохранение беспорядка в конечной структуре. При получении наших моделей мы следовали второму сценарию. Как показывают результаты расчетов, такие упаковки оказываются вполне репрезентативными, т.е. независимые реализации упаковки при данной плотности имеют одинаковую структуру. На приведенных ниже рисунках это видно по хорошему совпадению точек при одной плотности (каждая точка соответствует отдельной упаковке). Заметим, что многие точки на рисунках (особенно для неупорядоченных упаковок) налагаются друг на друга, поэтому их видимое количество кажется меньше, чем число используемых упаковок. Все это убедительно показывает, что наш класс "наиболее неупорядоченных упаковок" является репрезентативным. Некоторый разброс точек на рисунках замечен для плотных упаковок ( $\eta > 0,645$ ), т.е. в которых имеется кристаллическая фаза. Это легко объяснимо: для получения этих конфигу-

раций необходимо пройти более длинный путь (в конфигурационном пространстве) от исходной случайной конфигурации сфер, поэтому не удивительно, что конечные точки разных траекторий могут оказаться далеко друг от друга. Другими словами, возникающие области кристаллической структуры оказываются весьма разнообразными: в них возможно как ГЦК, так и ГПУ расположение сфер, они обладают различной морфологией и имеют разный набор дефектов.

### МЕТОД

Структурный анализ в данной работе мы проводили с помощью симплексов Делоне [25, 26]. Для количественной оценки формы симплексов использованы меры  $T$  (тетраэдричности) и  $Q$  (квартоктаэдричности), подробно описанные в других работах [25—28]. Обе эти характеристики представляют, по сути, средний квадрат разностей длин ребер симплекса. При расчете меры  $T$  все ребра симплекса учитываются одинаково, а при расчете  $Q$  принимается во внимание, что в идеальном квартоктаэдре (четвертинке октаэдра) одно ребро в  $\sqrt{2}$  раз длиннее остальных. Таким образом, малое значения меры  $T$  однозначно указывает, что данный симплекс близок к совершенному тетраэдру, а малое  $Q$  гарантирует, что такой симплекс близок к совершенному квартоктаэдру.

В работах [28, 29] была проведена калибровка этих мер с помощью известной структуры — леннард-джонсовского ГЦК кристалла при различных температурах. Для ГЦК структуры характерно два класса симплексов — тетраэдры и квартоктаэдры. Поэтому  $T$ - и  $Q$ -распределения симплексов Делоне там имеют характерные максимумы при малых значениях  $T$  и  $Q$  соответственно. В качестве граничного значения для "хороших тетраэдров" было выбрано значение  $T_b = 0,018$ , а для "хороших квартоктаэдров"  $Q_b = 0,014$ . Эти границы оказались разумными и для моделей твердых сфер [30]. Понятно, что выбор границы для выделения какого-либо класса симплексов из непрерывного множества симплексов разной формы является всегда условным. Поэтому для большей убедительности получаемых физических выводов мы используем в качестве границ также значения примерно в 2 и 3 раза меньшие, чем  $T_b$  и  $Q_b$ . Симплексы, удовлетворяющие условиям  $T < T_b$  и  $Q < Q_b$ , мы называем *полным набором* тетраэдров и квартоктаэдров в модели. Эти условия достаточно мягкие. Граничные симплексы в этом случае заметно искажены по сравнению с идеальными. Они представляют нечто среднее между тетраэдрами и квартоктаэдрами. Более жесткие условия обеспечивают отсечение симплексов "сомнительной" формы. Так, условия  $T < 3/5T_b$  и  $Q < 3/5Q_b$  гарантируют, что класс тетраэдров, выбранный таким образом, не пересекается с классом соответствующих квартоктаэдров (в полном наборе присутствует небольшая доля таких "сомнительных" симплексов). Еще более жесткие условия  $T < T_b/3$  и  $Q < Q_b/3$  выбирают "наиболее совершенные" симплексы. В этом случае, кстати, ни одно ребро симплекса, как правило, не превышает 10 % от диаметра сферы. Такие симплексы уже трудно визуально отличить от совершенных тетраэдров.

Заметим, что тетраэдры выделяемые условием  $T < T_b$ , практически целиком относятся к классу так называемых *квази-совершенных тетраэдров*, определенных Хэйлсом в его работах для доказательства гипотезы Кеплера [6]. У таких тетраэдров нет ни одного ребра длиннее диаметра твердой сферы более чем на 25,5 %. Наше граничное значение  $T_b = 0,018$ , например, соответствует симплексу, у которого одно ребро лишь на 24 % превышает диаметр сферы, в случае, когда остальные пять ребер одинаковы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, *a* и *b* показаны доли тетраэдрических  $n_T$  и квартоктаэдрических  $n_Q$  симплексов в наших моделях в зависимости от плотности и приведены по три кривые, которые соответствуют разным критериям выбора данных симплексов (см. выше).

Верхние кривые на рисунках соответствуют полному набору, т.е.  $T < T_b$  (см. рис. 1, *a*) и  $Q < Q_b$  (см. рис. 1, *b*). Видно, что уже при плотности  $\eta = 0,54$  упаковки содержат заметные количества таких симплексов — 10 % тетраэдров и 25 % квартоктаэдров. С ростом плотности их доли постепенно увеличиваются, достигая примерно 30 и 50 % соответственно при плотно-

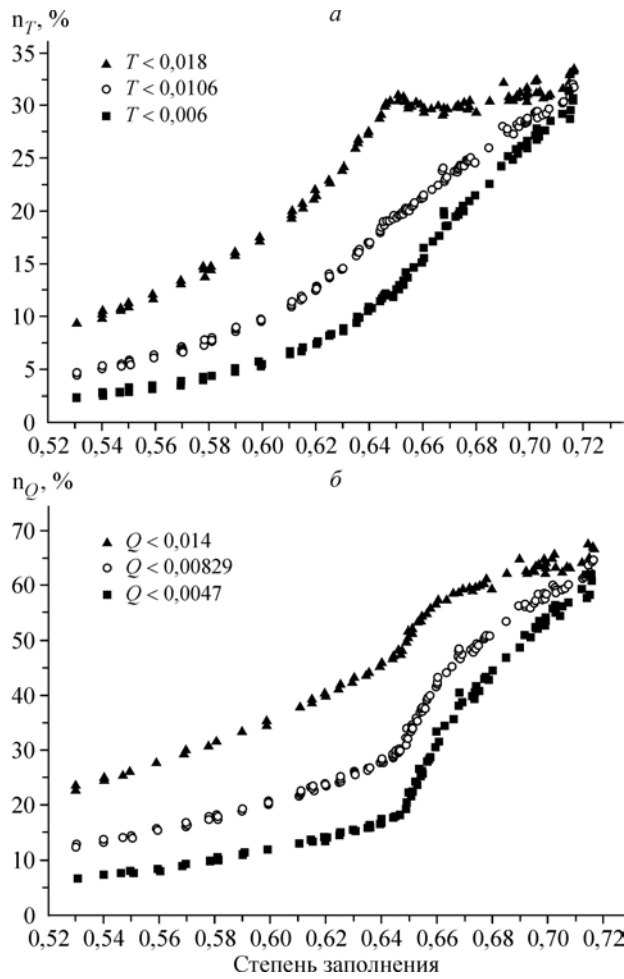


Рис. 1. Доля тетраэдрических (а) и квартооктаэдрических (б) симплексов в упаковках твердых сфер в зависимости от плотности. Разные кривые соответствуют разным критериям выбора тетраэдров для а: 1 —  $T < T_b$ , 2 —  $T < 3/5 \cdot T_b$ , 3 —  $T < T_b/3$ ; значение  $T_b = 0,018$  (см. текст); и квартооктаэдров для б: 1 —  $Q < Q_b$ , 2 —  $Q < 3/5 \cdot Q_b$ , 3 —  $Q < Q_b/3$ ; значение  $Q_b = 0,014$  (см. текст)

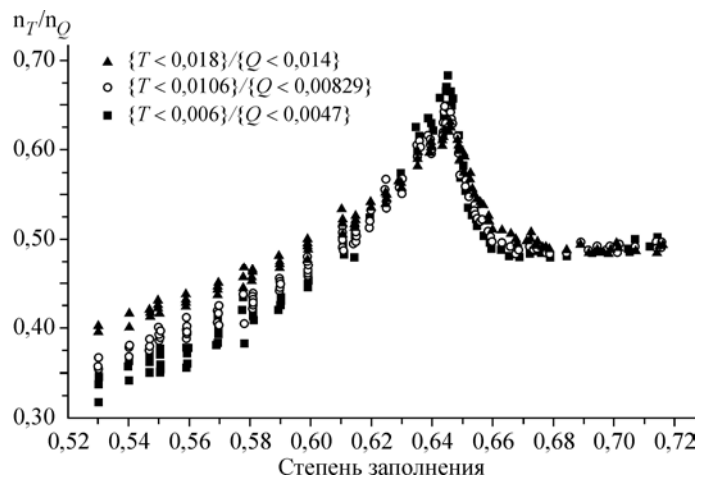
сти 0,645. При больших плотностях характер кривых меняется. Количество тетраэдров больше не растет. В самых плотных моделях (при приближении к 0,72) их доля стремится к 33 %, т.е. составляет 1/3 всех симплексов. Квартооктаэдры ведут себя иначе. После превышения  $\eta = 0,65$  их количество начинает быстро расти, но после 0,66 рост замедляется, и к кристаллическим плотностям их доля стремится к 2/3.

При более строгих критериях доли выбранных симплексов, естественно, меньше, однако общий характер их поведения сохраняется. Доля тетраэдров растет с плотностью, однако при предельной плотности неупорядоченной упаковки она существенно меньше, чем в случае критерия  $T < T_b$  (около 20 % для кривой 2 и 12 % для кривой 3). Затем рост  $n_T$  при увеличении  $\eta$  ускоряется, и на самых плотных моделях эта доля опять

приближается к 1/3. Резкое увеличение доли правильных симплексов при плотностях, соответствующих началу кристаллизации, еще сильнее выражено для квартооктаэдров (кривые 2 и 3 на рис. 1, б). Для самых плотных упаковок  $n_Q$  стремится опять же к 2/3. Напомним, что указанные максимальные доли тетраэдров (1/3) и квартооктаэдров (2/3) соответствуют их теоретическим значениям в плотнейших кристаллических структурах.

Более наглядно структурные изменения, происходящие с уплотнением упаковки, видны на рис. 2, где показаны отношения доли тетраэдров к квартооктаэдрам  $n_T/n_Q$ . Как и выше, использованы три критерия выделения данных симплексов. В первую очередь обратим внимание на резкий пик при  $\eta = 0,645$ . Впервые он был отмечен [ 15 ] при работе с полным набором тетраэдров и квартооктаэдров, там его положение было оценено как 0,645. Сейчас мы видим, что используя симплексы более совершенных форм, мы получаем тот же результат. Это означает, что структурные изменения в области критической плотности обусловлены

Рис. 2. Отношение доли тетраэдрических к доле квартооктаэдрических симплексов в упаковках твердых сфер в зависимости от плотности. Разные кривые соответствуют разным критериям выбора симплексов (см. подписи к рис. 1)



одновременной перестройкой симплексов различной степени совершенства.

Рис. 2 отражает структурные превращения, происходящие при уплотнении в упаковке твердых сфер в широком интервале плотностей, при этом оказывается, что критерий выбора тетраэдрических и квартоктаэдрических симплексов не так важен. Во-первых, начиная с относительно низких плотностей, наблюдается преимущественное увеличение доли тетраэдров по сравнению с долей квартоктаэдров: в критической точке  $\eta = 0,645$  их отношение становится примерно равным  $2/3$ , что существенно больше, чем в плотнейшей кристаллической структуре, где  $n_T/n_Q = 1/2$ . Заметим, что предпочтительность тетраэдров в плотных неупорядоченных системах была отмечена ранее при изучении структуры простых жидкостей и стекол (см., например, [ 7, 27, 29 ] ). После превышения этой критической плотности соотношение между тетраэдрами и квартоктаэдрами радикально меняется — начинается быстрое падение, и уже к плотности  $\eta = 0,66$  оно достигает  $1/2$ . Этот факт дает основание думать, что именно к этой плотности во всем образце возникает глобальная кристаллическая структура. Другими словами, говорить о совместном существовании в образце неупорядоченной и кристаллической фазы можно только в узком интервале плотности — от  $0,645$  до  $0,66$ .

Дополнительную информацию о структуре наших упаковок дает исследование взаимного расположения тетраэдрических симплексов. В литературе отмечается, что в неупорядоченных упаковках они предпочитают объединяться гранями, образуя политетраэдрические кластеры [ 29, 31 ]. Мы рассчитали долю смежных граней (связей) между симплексами, которые являются тетраэдрами,  $n_{T.T}$ . На рис. 3 показано, как эта доля меняется с плотностью. Разные кривые снова относятся к разным критериям выделения тетраэдров. Острый пик при критическом значении плотности означает, что данная характеристика чувствительна к возникновению ядер кристаллизации. Действительно, кластеры из смежных тетраэдров нехарактерны для кристаллической фазы. В ГЦК структуре смежных по граням тетраэдров нет вообще. Пары смежных тетраэдров есть в структуре ГПУ. Разброс точек при кристаллических плотностях на рис. 3 как раз означает, что в некоторых наших моделях кроме ГЦК структуры возникает также ГПУ. (В наших моделях отсутствуют ядра с объемноцентрированной кубической (ОЦК) структурой, что мы можем легко контролировать нашими методами [ 26, 30 ] ).

Заметим, что доля смежных граней между тетраэдрами зависит от разных причин. Первая — статистическая, т.е. чем больше тетраэдров, тем с большей вероятностью они будут соседствовать. Вторая — топологическая, т.е. при данном количестве тетраэдров число смежных граней может быть разным в зависимости от того, как эти тетраэдры объединяются в кластеры.

Чтобы частично устранить тривиальное влияние общего количества тетраэдров, мы рассчитали относительное количество смежных граней между тетраэдрами, нормированное на долю тетраэдров (рис. 4) (образно говоря, кривые на рис. 4 получены делением кривых рис. 3 на кривые рис. 1, а). При таком представлении относительная доля смежных граней изменяется с плотностью существенно медленней, однако теперь можно увидеть новую особенность — перелом на кривых при  $\eta \sim 0,6$ . По обе стороны от этой точки кривые хорошо экстраполируются прямыми с разным углом наклона (см. рис. 4). Этот факт указывает на то, что характер формирования кластеров из тетраэдров претерпевает изменение при данной плотности. При большей плотности они становятся более "ассоциированными", т.е. число смежных тетраэдров становится больше.

Дополнительную информацию к сказанному дает рис. 5, где показано, как у тетраэдров меняется среднее число смежных по грани симплексов, являющихся тетраэдрами. Справа на рисунке показаны примеры простейших кластеров. Для бипирамиды каждый из двух тетраэдров имеет по одному соседу, поэтому для нее  $N = 1$ . Для линейного кластера это число всегда меньше 2, для простого замкнутого кольца  $N = 2$ . Большее значение может получиться в случае ветвления кластера — узловых тетраэдры могут иметь три или даже четыре соседа. Изолированные тетраэдры, для которых, очевидно,  $N = 0$ , мы также учитывали. Видно, что для неупорядоченных упаковок ( $\eta < 0,645$ ) происходит постоянный рост среднего числа соседних тетраэдров. Резкий спад кривых после прохождения этой критической плотности, как и на предыдущих рисунках, опять же говорит о чувствительности данной характеристики к появлению кри-

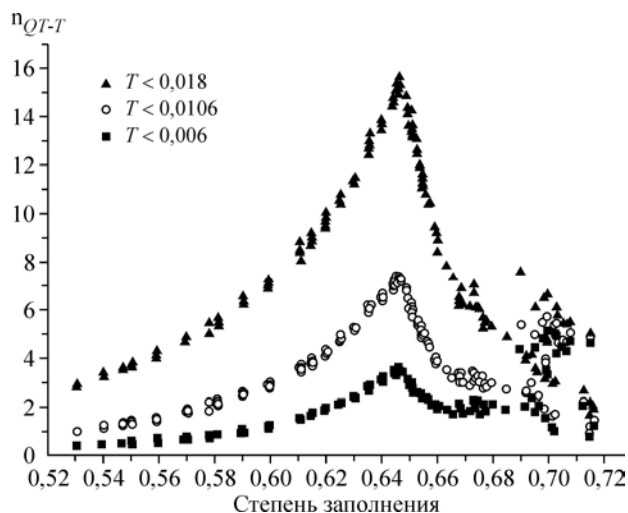


Рис. 3. Доля смежных граней между тетраэдрическими симплексами Делоне в упаковках твердых сфер в зависимости от плотности. Разные кривые соответствуют разным критериям выбора тетраэдров (см. подпись к рис. 1, а)

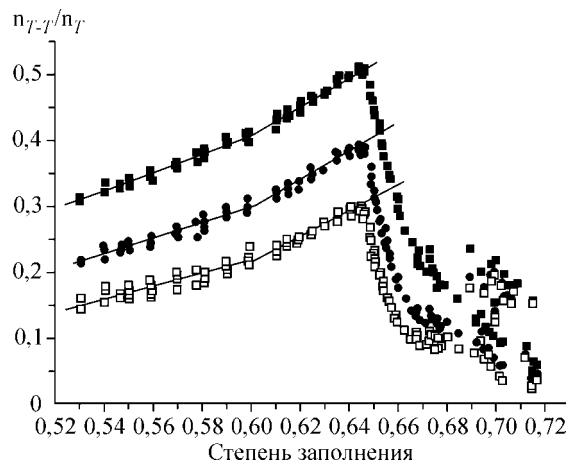


Рис. 4. Относительная доля смежных граней между тетраэдрическими симплексами в упаковках твердых сфер в зависимости от плотности. Разные кривые соответствуют разным критериям выбора тетраэдров (см. подписи к рис. 1, а)

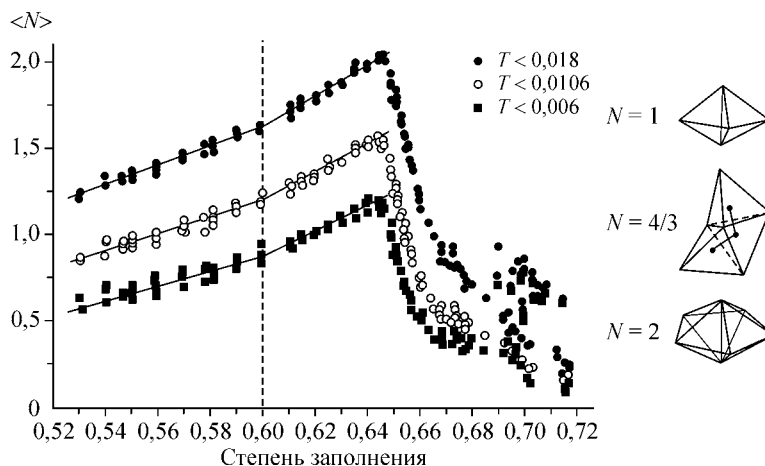


Рис. 5. Среднее число смежных по граням тетраэдров с тетраэдрами в упаковках твердых сфер в зависимости от плотности. Справа показаны примеры простейших кластеров из тетраэдров

сталлического порядка. Кроме того, отмеченный на рис. 4 перелом кривых при  $\eta = 0,6$  можно увидеть и здесь. Это не удивительно, поскольку смысл структурных изменений при этой плотности, как отмечено выше, связан именно с изменением топологии тетраэдрических кластеров. Изменения структуры, происходящие при  $\eta = 0,6$ , не так драматичны, как при  $0,645$ . До этой плотности и после нее структура меняется плавно, о чем говорит линейное изменение характеристик на рис. 4 и 5. Изучение структурного смысла данной критической плотности требует дальнейшего исследования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен большой набор компьютерных моделей упаковок одинаковых твердых сфер с плотностью заполнения  $\eta$  в интервале от  $0,52$  до  $0,72$ . Для анализа структуры использованы симплексы Делоне (четверки взаимоближайших сфер). Рассмотрены симплексы, близкие по форме к правильным тетраэдру и квартоктаэдру — конфигурациям, свойственным плотнейшим

кристаллическим структурам. Изучено поведение доли таких симплексов в зависимости от плотности упаковки. Показано, что доля тетраэдров по отношению к доле квартоктаэдров в неупорядоченных упаковках быстро возрастает с плотностью упаковки и при критической плотности неупорядоченной упаковки ( $\eta \sim 0,645$ ) их отношение становится близким к  $2/3$ , что существенно больше, чем в плотнейших кристаллических структурах, где оно равно  $1/2$ . При плотностях выше критической относительная доля тетраэдров быстро уменьшается, достигая кристаллического значения при  $\eta \sim 0,66$ . Это указывает на то, что при данной плотности возникает глобальная кристаллическая структура, т.е. данная плотность соответствует слиянию независимых кристаллических ядер в единый кристалл. Анализ смежных симплексов, имеющих тетраэдрическую форму, показал, что доля общих граней между ними быстро растет с плотностью в неупорядоченных упаковках и резко падает после критической плотности ( $\eta \sim 0,645$ ), при этом на кривых относительной доли смежных граней обнаружен "перелом" при  $\eta \sim 0,60$ . Это связано с изменением топологии тетраэдрических кластеров и отражает увеличение корреляций во взаимном расположении сфер в упаковке.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-32647 и гранта YS INTAS Ref. Nr 04-83-3865.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoover W.G., Ree F.H. // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**. – P. 3609 – 3612.
2. Reiss H., Hammerich A.D. // J. Phys. Chem. – 1986. – **90**, N 23. – P. 6252 – 6260.
3. Richard P., Oger L., Troadec J.P., Gervois J.P. // Phys. Rev. E. – 1999. – **60**, N 4. – P. 4551 – 4560.
4. Auer S., Frenkel D. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**. – P. 3015 – 3029.
5. Hales T.C. // Discrete Comput. Geom. – 1997. – **17**. – P. 1 – 51.
6. Hales T. // Annals Mathem. – 2005. – **162**. – P. 1065 – 1185.
7. Bernal J.D. // Proc. Roy. Soc. London A. – 1964. – **280**. – P. 299 – 322.
8. Aste T., Saadatfar M., Senden T. J. // Phys. Rev. E. – 2005. – **71**. – P. 061302.
9. Jodrey W.S., Tory E.M. // Phys. Rev. A. – 1985. – **32**. – P. 2347 – 2351.
10. Clarke A.S., Jonsson H. // Phys. Rev. E. – 1993. – **47**, N 6. – P. 3975 – 3984.
11. Rintoul M.D., Torquato S. // Ibid. – 1998. – **58**, N 1. – P. 532 – 537.
12. Berryman J.G. // Phys. Rev. A. – 1983. – **27**, N 2. – P. 1053 – 1061.
13. Parisi G., Zamponi F. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 144501.
14. Jalali P., Li M. // Ibid. – 2004. – **120**, N 2. – P. 1138 – 1139.
15. Anikeenko A.V., Medvedev N.N., Elsner A. et al. // Proceedings of the 3rd Internat. Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering / B. Werner. IEEE Computer Society. – 2006. – P. 153 – 158.
16. Jullien R., Pavlovitch A., Meakin P. // J. Phys. A: Math. Gen. – 1992. – **25**. – P. 4103 – 4113.
17. Aste T. // J. Phys.: Condens. Mat. – 2005. – **17**. – P. S2361 – S2390.
18. Fanfori M., Tomellini M. // Nuovo Cimento. – 1998. – **20D**, N 7–8. – P. 1171 – 1182.
19. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **84**, N 10. – P. 2064 – 2067.
20. Stachurski Z.H. // Ibid. – 2003. – **90**, N 15. – P. 155502-1-4.
21. Lochmann K., Anikeenko A.V., Elsner A. et al. // Eur. Phys. J. B – 2006. – **53**. – P. 67 – 76.
22. Jodrey W.S., Tory E.M. // Phys. Rev. A. – 1985. – **32**, N 4. – P. 2347 – 2351.
23. Bezrukov A., Bargiel M., Stoyan D. // Part. Part. Syst. Character. – 2002. – **19**, N 2. – P. 111 – 118.
24. Skoge M., Donev A., Stillinger F.H., Torquato S. // Phys. Rev. E. – 2006. – **74**. – P. 041127.
25. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S. Spatial tessellations – concepts and applications of Voronoi diagrams. – Chichester: Wiley, 2000.
26. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
27. Medvedev N.N., Naberukhin Y.I. // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – **94**. – P. 402 – 406.
28. Anikeenko A.V., Gavrilova M.L., Medvedev N.N. // Jpn. J. Industr. Appl. Math. – 2005. – **22**. – P. 151 – 165.
29. Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. // Mol. Phys. – 1991. – **73**, N 4. – P. 917 – 936.
30. Аникеенко А.В., Медведев Н.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 273 – 282.
31. Spaepen F. // Nature. – 2000. – **408**. – P. 781 – 782.