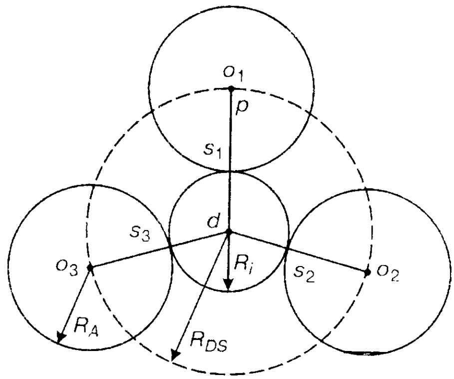

Рис. 18. Центр d сферы, описанной вокруг центров шаров, совпадает с центром интерстициальной сферы этих шаров, при этом $R_i = R_{DS}$ R_A.

рой Делоне или просто пустой сферой, имея в виду, что внутри ее нет не только ни одного центра шара, но и вообще ни одной точки никакого шара системы, т.е. пустая сфера может только касаться шара. Повторяя предыдущие рассуждения, поместим в межшаровое пространство пустую сферу, взяв ее сначала достаточно малой. Будем увеличивать ее радиус и при необходимости перемещать ее центр так, чтобы сохранялся контакт с каждым из шаров, которого коснулась наша пустая сфера. Очевидно, достигнув четвертого шара, пустая сфера зафиксируется. Дальнейшее ее перемещение или увеличение станет невозможным. Такую четверку шаров будем называть *симплициальной конфигурацией*. Центры этих шаров определяют некоторый симплекс, который есть *S-симплекс Делоне* данной системы шаров, ибо он определен по поверхностям шаров. Однако, как это следует из вышеприведенных утверждений, он является одновременно и обычным симплексом Делоне системы центров шаров $\{A\}$. Пустую сферу, одновременно касающуюся всех четырех шаров симплициальной конфигурации, будем называть *интерстициальной сферой* данной симплициальной конфигурации (см. рис. 18).

3.3. Геометрия межшарового пространства

3.3.1. Симплициальная полость

Рассмотрим пустое пространство внутри системы шаров. Разобьем его на элементарные ячейки, в качестве которых удобно выбрать пустые (не занятые шарами) области внутри симплексов Делоне. Эти ячейки пустого пространства будем называть *симплициальными полостями*. Каждая из них ограничена четырьмя гранями симплекса и поверхностями шаров, входящих внутрь данного симплекса. Как правило, это "свои" четыре шара, которые определяют симплекс. В этом случае симплициальная полость представляет собой звезду, четыре грани которой плоские, а другие четыре есть куски шаровых поверхностей (рис. 19). Плоские грани являются "окнами" симплициальной полости, через которые можно проникнуть внутрь. Заметим, что возможны ситуации, когда в

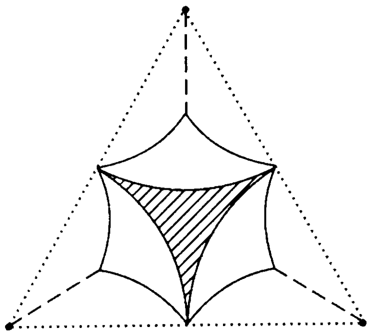

Рис. 19. Симплициальная полость для правильной тетраэдрической конфигурации четырех шаров. Она ограничена непроницаемыми поверхностями шаров и плоскими гранями симплекса, сквозь которые можно проникнуть внутрь полости.

симплекс Делоне входит „чужой" шар (не входящий в данную симплициальную конфигурацию). Такие *нестандартные* симплициальные полости мы рассмотрим позднее. Пока это усложнение не имеет для нас значения.

Симплициальные полости закрытых симплексов представляют из себя физическую полость в том смысле, что это относительно широкое место, куда можно проникнуть через сравнительно узкие проходы. Для правильной тетраэдрической конфигурации шаров интерстициальная сфера имеет радиус

$$R_i = \left(\sqrt{3/2} - 1\right)R_A = 0{,}2247R_A\,,$$

а для каждого из четырех окон — один и тот же радиус "узкого горла"

$$R_b = \left(2/\sqrt{3} - 1\right)R_A = 0{,}1547R_A\,.$$

Эти значения R_i и R_b являются предельными минимальными значениями для твердых одинаковых шаров. Поэтому любая пробная сфера радиуса меньшего, чем данный R_b, может свободно передвигаться между шарами в любой плотной упаковке. В двумерном пространстве, заметим, нет такого минимального радиуса. Там круги, касаясь друг друга, могут полностью перекрыть какой-нибудь проход в симплициальную полость. Это одно из принципиальных различий между двумерным и трехмерным пространством.

В случае открытого симплекса Делоне его симплициальная полость не представляет из себя самостоятельной физической поры, ибо окно, соответствующее открытой грани симплекса, излишне широкое (рис. 20). Интерстициальная сфера такого симплекса, конечно, еще больше, чем радиус окна, однако ее центр расположен вне полости. Такие симплициальные полости мы также будем называть открытыми. Они являются частями более крупных, составных пор. Простой пример составной поры демонстрирует правильная октаэдрическая конфигурация. Она образуется шестью шарами и разбивается на четыре симплекса. Широкие грани этих симплексов находятся внутри октаэдра. Радиусы окон для этих граней

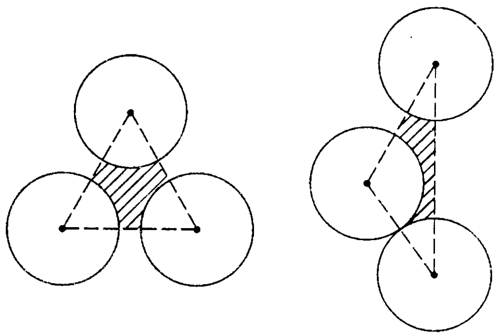

Рис. 20. Для закрытого симплекса (*а*) симплициальная полость — относительно широкое место по сравнению с проходами (окнами), ведущими в нее. Для открытого симплекса (*б*) открытая грань дает широкий проход в симплициальную полость и не представляет в этом смысле узкое горло. Такие полости являются составными частями больших пор.

$$R_b = \left(\sqrt{2} - 1\right) R_A = 0{,}4142 R_A ,$$

что совпадает с радиусом сферы, вписанной внутрь октаэдрической конфигурации шаров. Радиусы окон внешних граней, ведущих внутрь октаэдрической конфигурации, напомним, такие же, как у плотной тетраэдрической, $R_b = 0{,}1547R_A$.

3.3.2. Составные поры. Представление пор на сетке Вороного

Прежде чем приступить к количественному описанию пустого пространства системы шаров, обсудим понятие поры. Заметим, что при определении поры всегда неявно подразумевается некоторый характерный размер. Для маленькой пробной частицы, проходящей сквозь каждое узкое горло в системе, все межшаровое пространство представляется единой порой. Для зонда большего радиуса ситуация сложнее. Некоторые места между шарами окажутся для него слишком тесными, в результате будут существовать как доступные, так и недоступные области. Достаточно большой зонд может не поместиться внутри системы вообще. С его точки зрения в данной системе нет пор. Таким образом, мы видим, что понятие поры весьма относительно. Если нам важны размеры масштаба r, то только такую область, где может поместиться пробная частица такого радиуса, будем считать порой.

Другая проблема состоит в том, как указать границы пор: где кончается ведущий в нее канал (окно) и начинается сама пора? Сложность этого вопроса связана с тем, что понятие поры в обычном понимании является качественным, а для выделения поры требуется количественная процедура.

Введенное выше понятие симплициальной полости, а также формализм разбиения Вороного—Делоне помогают подойти к проблеме описания строения межшарового пространства с количественной точки зрения. Строение межшарового пространства можно рассматривать с позиции возможных перемещений пробной частицы (зонда) некоторого радиуса r. Для каждого конкретного значения r мы хотим указать места, где зонд может поместиться, а также пути его возможных перемещений. Такой подход к изучению пустого пространства позволяет использовать простой математический формализм и, что не менее важно, оказывается удобным для физико-химических приложений.

Будем называть *r-порой* односвязную часть межшарового пространства, составленную из симплициальных полостей, по которым можно перемещать зонд радиуса r. Под величиной r имеется в виду, разумеется, предельное значение радиуса. Меньший зонд заведомо можно передвигать внутри r-поры. Однако зонд радиуса большего, чем r, обязательно где-то застрянет внутри нее. Мы не требуем чтобы зонд проходил по всем точкам внутри каждой симплициальной полости. Такое невозможно в принципе, ибо там имеются острые углы (см., например, рис. 19). Предполагается, что центр зонда может достичь по крайней мере центра интерстициальной сферы каждой из симплициальных полостей, составляющих данную r-пору.

Итак, r-пора есть кластер из симплициальных полостей. Поэтому нахождение r-пор сводится к поиску на мозаике Делоне подходящих симплексов. Мы знаем, что каждая симплициальная полость, как и симплекс Делоне, может быть обозначена узлом на сетке Вороного. Смежность двух симплициальных полостей отмечается связью сетки Вороного, а радиус узкого горла между ними задается радиусом прохода связи сетки Вороного. Таким образом, r-пора на сетке Вороного представляет собой кластер из связей, радиусы прохода которых больше или равны заданной величине r.

Для практического нахождения r-пор системы шаров нужно построить для нее сетку Вороного, определить радиусы проходов связей, а затем выделить (окрасить) связи, имеющие радиусы проходов, равные или превышающие заданную величину r. Получившиеся кластеры из окрашенных связей будут изображать искомые поры. Таким образом, задача r-пор формально сводится к зада-

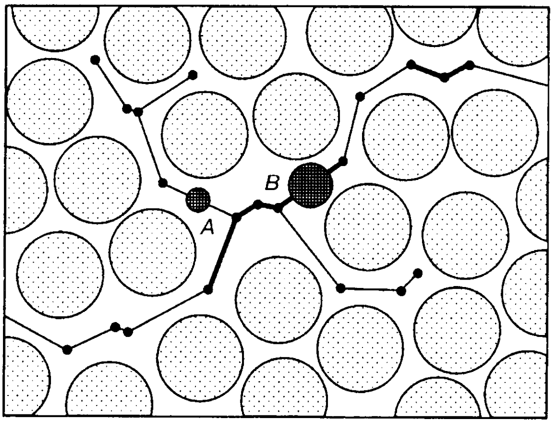

Рис. 21. Представление r-пор на сетке Вороного. Тонкими линиями обозначены связи сетки Вороного, вдоль которых может пройти зонд A (изображен самый большой кластер). Жирными линиями показаны связи, проходимые для большего зонда B.

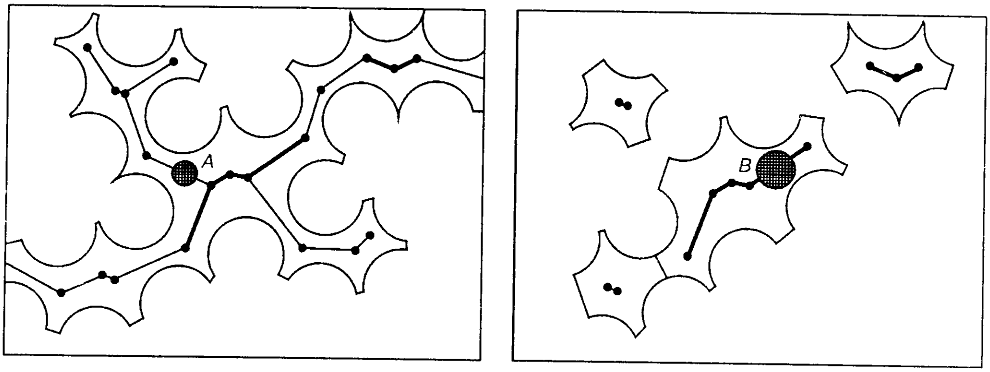

Рис. 22. Области пространства, относящиеся к r-порам, отмеченным на рис. 21, для зонда A меньшего радиуса — слева; для зонда B — справа.

че связей на сетке Вороного. На рис. 21 изображены r-поры для двух разных радиусов зонда. Для второго (большего) первоначального кластера, пронизывающего наш образец, осталось несколько локализованных кусочков. На рис. 22 очерчены области пространства, являющиеся рассматриваемыми r-порами. Указанные зонды могут перемещаться внутри них, проходя соответствующие связи и узлы сетки Вороного.

Обсудим, как определяется радиус прохода связи сетки Вороного. Каждая связь сетки Вороного есть отрезок канала Вороного для тройки шаров, образующих смежную грань симплексов Делоне. Если концы связи (узлы сетки Вороного) лежат по разные стороны от плоскости этой грани, то узким горлом на

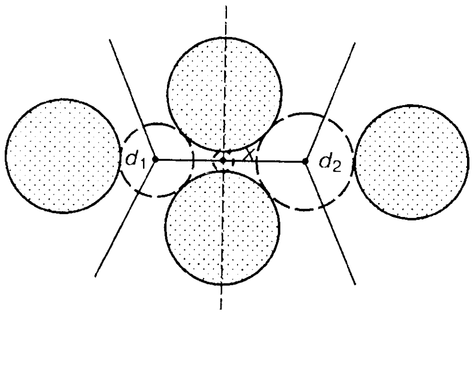

Рис. 23. Самое узкое место на пути вдоль связи сетки Вороного, пересекающей грань симплекса Делоне, реализуется на этой грани (точка x). Радиус пустой сферы с центром в этой точке определяет радиус прохода данной связи сетки (см. текст и рис. 18).

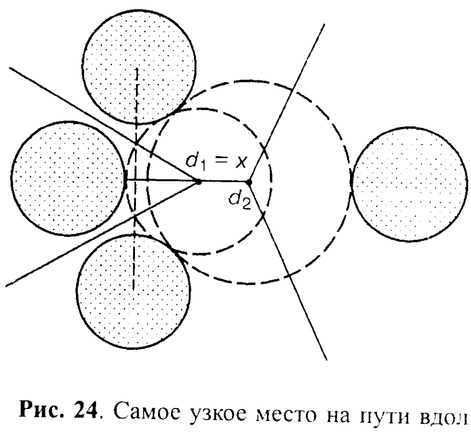

Рис. 24. Самое узкое место на пути вдоль связи сетки Вороного, не пересекающей своей грани симплекса Делоне, реализуется на ближайшем к плоскости грани конце этой связи (точка x совпадает с узлом d_1). Радиус прохода такой связи сетки определяется радиусом интерстициальной сферы с центром на узле d_1.

пути из одного узла в другой будет место пересечения связи сетки Вороного с этой плоскостью (рис. 23). Здесь мы используем первое свойство канала Вороного (см. 2.1.1). Радиус R_b этого горла задается выражением

$$R_b = R_{DF} - R_A ,$$

где R_{DF} есть радиус окружности, описанной вокруг смежной грани. Радиус этого узкого горла является *радиусом прохода* данной связи сетки Вороного. В данном случае он определяет "радиус окна" между смежными симплициальными полостями (см. рис. 18).

Если смежная грань является открытой (рис. 24), то связь не пересекает этой грани. Здесь мы не достигаем самого узкого места на данном канале Вороного. В таком случае наиболее узкое место на связи реализуется на ее конце, а именно на том, который ближе к плоскости смежной грани. Радиус канала на конце связи совпадает с радиусом интерстициальной сферы соответствующего узла. Его значением и определяется радиус прохода такой связи сетки Вороного.

3.4. О возможных перемещениях пробной частицы

Для перемещения пробной частицы данного размера внутри упаковки шаров вдоль связи сетки Вороного с одного узла на соседний необходимо, чтобы радиус прохода этой связи был больше или равен радиусу пробной частицы. Данный вопрос обсуждался выше и не вызывает сомнений. Теперь мы решаем другую задачу. При каких геометрических условиях можно передвинуть заданную пробную частицу из одной произвольной точки q в межшаровом пространстве на другую произвольную точку p в той же системе шаров? Уже понятно, что именно связи сетки Вороного являются теми оптимальными путями для перемещения пробных частиц внутри упаковки шаров. Однако, прежде чем двигаться по сетке, уясним ситуацию, когда точка q расположена не на сетке Вороного. Всегда ли можно передвинуть пробную частицу с такой точки на сетку Вороного? Ответ на этот вопрос дает следующее утверждение, которое можно назвать "теоремой о локальном перемещении".

ТЕОРЕМА 3. *Пробная сфера заданного радиуса, расположенная своим центром на некоторой точке q внутри системы одинаковых шаров, всегда может быть передвинута на узел сетки Вороного, соответствующий симплициальной полости, содержащей точку q.*

Суть теоремы в том, что каждая точка межшарового пространства, на которой может находиться зонд, "привязана" к своему узлу сетки Вороного. Итак, пусть центр пробной сферы находится на точке q внутри некоторой симплициальной полости. Центр интерстициальной сферы этой полости (узел сетки Вороного) обозначим буквой d. В теореме содержится два утверждения. Во-первых, если пробная сфера смогла поместиться на точке q данной симплициальной полости (не перекрываясь с шарами системы), то она сможет поместиться также и на центре d. Это всегда выполняется, так как радиус пробной сферы обязательно должен быть меньше радиуса интерстициальной сферы данной симплициальной поры, иначе пробная сфера не поместилась бы на точке q. Второе утверждение менее тривиально и означает, что всегда существует путь из точки q в точку d, следуя которому пробная сфера не застрянет по дороге. Можно показать, что для этого достаточно двигаться по прямой из точки q в точку d. Для закрытых симплициальных полостей это почти очевидно. В общем случае более наглядно сначала передвинуть центр пробной сферы на грань многогранника Вороного, внутри которого он находится, затем по грани перейти на ребро и, наконец, по ребру добраться до вершины d. На каждом таком шаге центр пробной сферы все более удаляется от поверхности ближайшего к точке q шара, не пересекая рубежа ближе к другим шарам системы.

На рис. 25 приведена двумерная иллюстрация сказанного. В общем случае возможна ситуация, когда точка q оказывается внутри многогранника Вороного, для которого узел d не является его вершиной (см. рис. 25, *б*). В этом случае следует сначала дойти до вершины нашего многогранника d', смежной вершине d, а затем по связи сетки Вороного, соединяющей узлы d и d', перейти к узлу d. На последнем этапе также не будет преград для пробной сферы, ибо здесь мы идем по каналу Вороного по направлению от плоскости образующих его шаров. Возможны случаи, когда узел d является вершиной более далекого многогранника Вороного. Однако аналогичным образом можно беспрепятственно передвинуть пробную сферу и на него.

Из теоремы непосредственно следует, что если пробная сфера может располагаться на точках q и p, внутри одной симплициальной полости, то пробную сферу можно передвинуть с одной из этих точек на другую. Это можно сделать, в частности, двигаясь через центр d данной симплициальной полости. Разумеется, могут быть и другие пути, но важно то, что перемещение между q и p возможно.

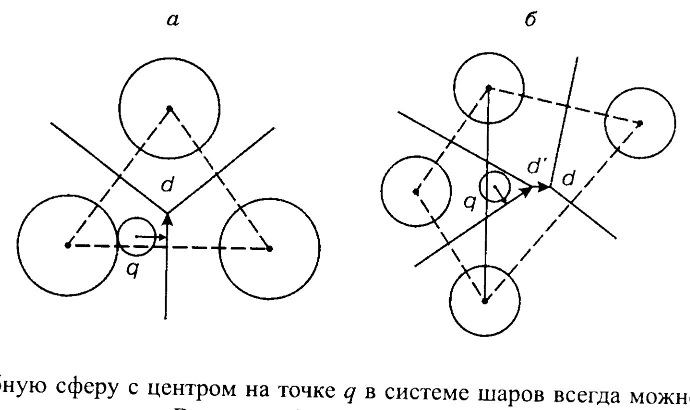

Рис. 25. Пробную сферу с центром на точке q в системе шаров всегда можно беспрепятственно передвинуть на сетку Вороного, более того, — на узел d, который является центром интерстициальной сферы симплициальной полости, содержащей точку q (см. текст); *а* — точка q лежит внутри многогранника Вороного, имеющего узел d в числе своих вершин; *б* — узел d не принадлежит многограннику Вороного с точкой q.

Ответ на общий вопрос, можно ли переместить пробную сферу из точки q в точку p, если это достаточно далекие точки, дает следующая теорема, которую можно назвать "теоремой о глобальном перемещении".

ТЕОРЕМА 4. *Пробную сферу заданного радиуса можно переместить между двумя точками q и p внутри системы одинаковых шаров тогда и только тогда, когда проходимые для этой сферы связи сетки Вороного образуют путь, соединяющий симплициальные полости, в которых расположены данные точки.*

Итак, если указанные точки q и p не являются узлами сетки Вороного, то, в силу теоремы о локальном перемещении, пробную сферу всегда можно передвинуть на узлы, причем соответствующие своим симплициальным полостям. После этого остается передвинуть пробную сферу между этими узлами сетки Вороного. Теперь достаточность теоремы кажется тривиальной. В самом деле, если существует цепь, по каждому звену которой передвижение возможно, то возможно пройти и по всей цепи. При этом, правда, подразумевается, что проходимыми являются также точки их сочленения. В нашем случае это соблюдается. Точками сочленения являются узлы сетки Вороного, а мы знаем, что радиусы интерстициальных сфер всегда больше (или равны) радиусам проходов входящих в них связей.

Менее очевидна необходимость, утверждаемая теоремой, т.е. если не существует пути по связям сетки Вороного, то нет никаких других путей между данными узлами для нашей пробной сферы. Справедливость этого следует из того, что все межшаровое пространство покрывается симплициальными полостями без щелей, т.е. движение пробной сферы состоит из движения внутри симплициальных полостей и переходов в соседнюю полость сквозь смежную грань симплексов Делоне. Но мы знаем, что при переходах из полости в полость для перемещения сферы максимального радиуса нужно двигать ее центр именно по связи сетки Вороного. Таким образом, только движение по связям дает траектории для перемещения пробной сферы предельного размера.

Подводя итог вышеизложенному, можно сказать, что сетка Вороного системы шаров является *навигационной картой* межшарового пространства для перемещений пробных частиц. Узлы сетки Вороного дают локально самые "глубокие" места внутри системы шаров, а связи определяют "фарватеры" для движения пробных частиц сквозь узкие горла системы.

3.5. Особенности системы перекрывающихся шаров

До сих пор мы считали наши шары твердыми. Пусть теперь расстояния между центрами шаров могут быть меньше, чем $2R_A$. При этом, однако, считается, что поверхности шаров непроницаемы для пробных частиц. Такая ситуация возникает, например, в системе атомов, способных образовывать друг с другом химические связи, длина которых обычно меньше ван-дер-ваальсовского радиуса этих атомов, определяющего предел сближения с другими атомами. Другой пример — исследование пространства, доступного для центра пробной частицы. Если радиус пробной сферы равен R_t, то ее центр не может приблизиться к любому шару системы ближе, чем на R_A+R_t. Поэтому задача формально сводится к исследованию межшарового пространства внутри системы перекрывающихся шаров с радиусами, равными R_A+R_t.

Для системы перекрывающихся шаров одинакового радиуса, как и для неперекрывающихся (твердых), S-построение Вороного—Делоне совпадает с обычным для центров шаров. Все утверждения, доказанные ранее в разделе 3.2 для твердых шаров, остаются в силе. Действительно, на рис. 26 показано, что S-поверхность Вороного пары одинаковых перекрывающихся шаров совпадает с плоскостью Вороного их центров. Аналогичная ситуация имеет место для S-канала Вороного и для центра вписанной между четырьмя шарами сферы (рис. 27).

То, что часть сетки Вороного оказывается внутри шаров, нас не должно смущать. Для физических задач интересна только та ее часть, которая находится вне шаров. Новым моментом здесь является то, что радиус узкого горла канала Вороного $R_b = R_{DF} - R_A$ может быть отрицательным, поскольку теперь допустимо, чтобы радиус описанного круга R_{DF} был меньше радиуса шара R_A. Физически это означает, что между данной тройкой шаров нет прохода. Точно так же радиус интерстициальной сферы $R_i = R_{DS} - R_A$ для некоторых симплициальных конфигураций может быть меньше нуля, т.е. между данными шарами нет пустого пространства.

Последний момент важен для приложений. Действительно, имея разбиение Делоне для системы шаров и зная радиусы описанных сфер для всех симплексов, можно сразу сказать, какие симплициальные полости покрыты шарами целиком (не содержат пустого пространства). Это те симплексы Делоне, для которых радиус описанной сферы меньше, чем радиус образующих его шаров. На рис. 28 данный факт проиллюстрирован для закрытого и открытого симплексов.

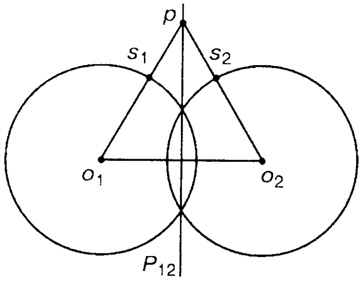

Рис. 26. Геометрическое место точек, равноудаленных от поверхностей двух перекрывающихся одинаковых шаров, совпадает с плоскостью Вороного центров этих шаров: $ps_1 = ps_2$.

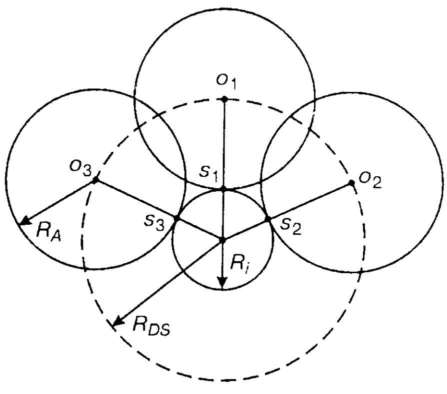

Рис. 27. Для перекрывающихся одинаковых шаров центр интерстициальной сферы совпадает с центром сферы, описанной вокруг центров этих шаров.

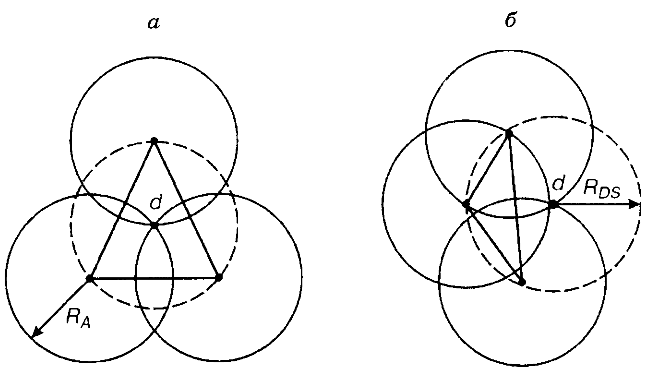

Рис. 28. Симплекс полностью покрыт шарами, если радиус описанной сферы симплекса R_{DS} меньше или равен радиусу шаров R_A. Иллюстрация для закрытого (*а*) и открытого (*б*) симплексов.

Симплициальные полости в системе перекрывающихся шаров демонстрируют большее разнообразие, чем в случае твердых. Кроме упомянутых полностью покрытых симплициальных полостей могут быть полностью блокированные полости. В центре таких полостей имеется пустой объем, но он недоступен извне, если перекрыты все проходы, ведущие в эту полость. Возможны также частично блокированные полости, когда перекрыты не все проходы в данную полость.

Для перекрывающихся шаров существенными становятся *нестандартные симплициальные полости*, упомянутые в разделе 3.3.1, т.е. такие, когда в полость проникает чужой шар (не относящийся к данной симплициальной конфигурации). Такое возможно и в системе твердых шаров. Если в системе имеется достаточно "низкий" симплекс Делоне (вершина близка к основанию), то шар при такой вершине может выходить своей поверхностью за пределы основания в смежный симплекс. Правда, для возникновения такой ситуации необходимо, чтобы радиус описанной сферы R_{DS} смежного симплекса превышал бы радиус шара R_A по крайней мере в два раза (рис. 29, *а*). Поэтому в достаточно однородных упаковках твердых шаров нестандартных симплициальных конфигураций не бывает. Для перекрывающихся шаров это условие ослабевает (рис. 29, *б*), там они могут возникать довольно часто. Более того, если допустимо сильное перекрывание шаров, то возможно влияние и более далеких соседей.

Существование нестандартных полостей является неприятным моментом для приложений. Возможность проникновения чужого шара в симплициальную полость следует принимать во внимание, в частности, при вычислении пустого объема симплициальных полостей.

Заметим, что чужие шары не могут перекрыть ни симплекс, ни проход в него, прежде чем это не сделают свои шары. Действительно, чужие шары ле-