

8.1.3. Упрощенные многогранники Вороного

При исследовании ближайших окружений в некристаллических системах с помощью многогранников Вороного бывает разумным их упростить. Сразу подчеркнем, что какие-либо упрощения многогранников Вороного имеют смысл, если мы исследуем отдельные многогранники. Если же мы хотим работать с разбиением Вороного как с единой мозаикой, то в этом случае не следует “портить” многогранники Вороного.

В работе [93] было предложено для построения многогранника учитывать только его основных соседей. При этом получающийся *упрощенный многогранник Вороного*, как правило, не содержит мелких граней и ребер, усложняющих топологию. Удобство такого способа упрощения в том, что такие многогранники строятся непосредственно, т.е. нам не нужно сначала рассчитывать обычный многогранник Вороного, а затем его переделывать. Основных соседей легко определить до начала расчета многогранника, так как все неосновные соседи отсекаются от центрального атома какой-нибудь плоскостью Вороного данного атома. (Точнее говоря, отсекается не сам атом, а точка, являющаяся серединой отрезка, соединяющего этот атом с центральным, см. 2.1.2, рис. 3). Выбрав таким образом всех основных соседей, остается построить многогранник по обычному алгоритму построения многогранников Вороного, используя только найденных основных соседей. Эффективность расчета упрощенных многогранников оказывается раза в два выше, чем обычных. Конкретное использование упрощенных многогранников Вороного мы покажем ниже в применении к исследованию структуры воды.

8.2. Структура стабильной и метастабильной воды

Продemonстрируем на примере работы [149] применение многогранников Вороного для изучения структуры воды. Особенность воды связана с наличием в ней межмолекулярных водородных связей. Это специфическое взаимодействие между атомами кислорода и водорода разных молекул воды приводит к тому, что каждая молекула воды предпочитает иметь четыре ближайших соседа. Эти соседи стремятся расположиться под тетраэдрическими углами вокруг центральной молекулы. При этом атом кислорода одной молекулы H_2O образует две водородные связи с водородами двух соседних молекул, а атомы водорода центральной молекулы образуют еще две водородные связи с атомами кислорода двух других молекул воды. Эта особенность межмолекулярного потенциала воды объясняет тот факт, что вода кристаллизуется в структуру с четким тетраэдрическим окружением каждой молекулы, благодаря этому, в частности, плотность льда оказывается ниже плотности жидкой воды. Однако из-за того, что водородная связь является сравнительно слабой (слабее химической), она не в состоянии поддерживать хороший тетраэдрический порядок в жидкой воде. Поэтому структура воды получается довольно сложной и является предметом многочисленных исследований (см., например, [167—169] и ссылки в них).

Традиционные подходы к изучению структуры воды основываются на анализе сетки водородных связей. Однако задание такой сетки для моделей, получаемых в компьютерном эксперименте, имеет произвол, который может повлиять на результат исследования. Преимущество многогранников Вороного в данном моменте в том, что они позволяют обойтись без рассмотрения сетки водородных связей. Многогранники Вороного определяются исключительно пространственным расположением молекул и не требуют каких-либо вспомогательных построений для их изучения.

8.2.1. Модели

Анализируются компьютерные модели воды, построенные методом молекулярной динамики, с периодическими граничными условиями для 216 молекул, взаимодействующих с потенциалом ST2. Температура для всех моделей была равной 273 К, а плотность менялась от $\rho = 1,0$ до $0,7$ г/см³. Эти модели наряду с “нормальной” водой описывают “растянутую”, метастабильную воду. Детали получения моделей описаны в [170].

Для сравнения мы также анализируем модель случайной тетраэдрической сетки — модель Полка. Эта модель первоначально была построена механически [147] из шариков и спиц. Шарик соединялся спицами таким образом, чтобы в системе не возникали кристаллические мотивы, но вместе с тем различия в длинах связей и отклонения от тетраэдрических углов между связями были минимальными. Затем модель Полка была отрелаксирована путем минимизации упругой энергии [148]. В результате получилась сетка, где среднеквадратичное отклонение длин связей составило 1 % и углов — 7 %. Таким образом, отрелаксированную модель Полка можно считать моделью идеальной случайной тетраэдрической сетки. Координаты узлов этой модели (состоящей из 519 атомов) нам в свое время предоставил проф. П.Штайнхардт. Для анализа использовалось 377 центральных узлов модели.

8.2.2. Анализ топологических характеристик

В неплотных неупорядоченных системах наблюдается огромное разнообразие типов многогранников Вороного. Поэтому наряду с обычными многогранниками Вороного мы используем и упрощенные, о которых шла речь выше. На рис. 72, а схематично показаны молекулы воды и водородные связи между ними. Цифрой 0 обозначена некая центральная молекула, цифрами 1—4 указаны ее соседи, являющиеся первыми, вторыми и т.д. соседями по водородным связям. Геометрическими соседями центральной молекулы являются в первую очередь первые и вторые соседи по связям. Третьи и четвертые соседи тоже могут быть геометрическими соседями, но это уже зависит от конкретной конфигурации.

Сразу отметим, что второй сосед по связям является неосновным, так как он “отсекается” от центральной молекулы одной из ближайших плоскостей Во-

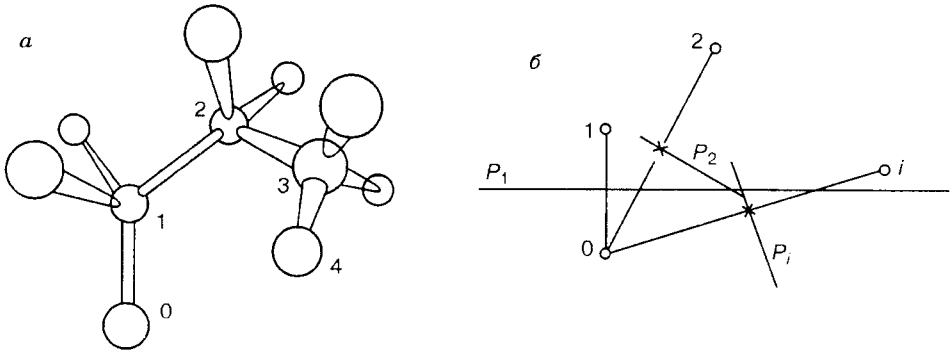


Рис. 72. Конфигурация молекул воды, связанных водородными связями (а). Второй по связям сосед в тетраэдрической сетке является неосновным геометрическим соседом, так как основание перпендикуляра из молекулы 2 на ее плоскость Вороного P_2 лежит вне многогранника (за плоскостью P_1 от первого соседа) (б).

роного. На рис. 72, б это P_1 , построенная для молекулы 1. Такое отсечение, заметим, происходит всегда при выполнении элементарного геометрического условия, когда угол между водородными связями, соединяющими молекулы 0–1 и 1–2, больше 90° . В нашем случае, при тетраэдрической координации, этот угол порядка 109° .

Рис. 73 показывает распределение многогранников Вороного и упрощенных многогранников Вороного по числу граней n для моделей воды при плотностях от 1,0 до 0,7 г/см³, а также для модели Полка. В последней наблюдается большой сдвиг гистограмм при упрощении многогранников, свидетельствующий о большом числе неосновных геометрических соседей. Исключение этих соседей существенно упрощает многогранник. Распределение становится более узким, и наиболее вероятное число граней на многограннике уменьшается от 20 до 7.

На рис. 74 приведены распределения числа ребер у граней наших многогранников. Видно, что на обычных многогранниках Вороного в воде встречаются грани даже с 14-ю сторонами, но наиболее вероятны четырехугольные. В простых жидкостях эти распределения были более узкими и с максимумом при $m = 5$. Интересна бимодальная форма распределения для модели Полка. Грани с большим числом ребер относятся к ближайшим соседям. На них имеются срезы от граней вторых и более далеких соседей по связям. Грани с малым числом ребер как раз относятся к этим “срезкам”. При упрощении многогранников часть мелких граней исчезает, что приводит в первую очередь к уменьшению общего числа ребер на гранях.

Типичный многогранник для модели Полка показан на рис. 75, а. Мы видим четыре большие грани, соответствующие первым соседям. Они испещрены большим количеством мелких граней, обусловленных вторыми и более да-

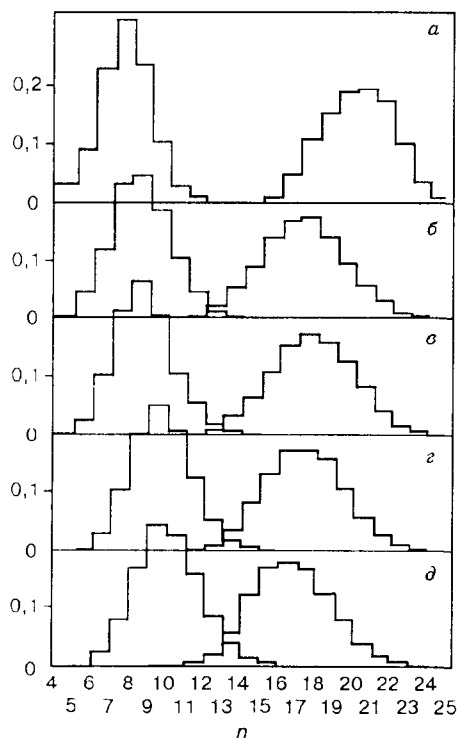


Рис. 73. Распределения числа граней n на многогранниках Вороного (справа) и упрощенных многогранниках Вороного (слева) для модели Полка (а) и моделей воды при плотностях $\rho = 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 \text{ г/см}^3$ (б - д соответственно).

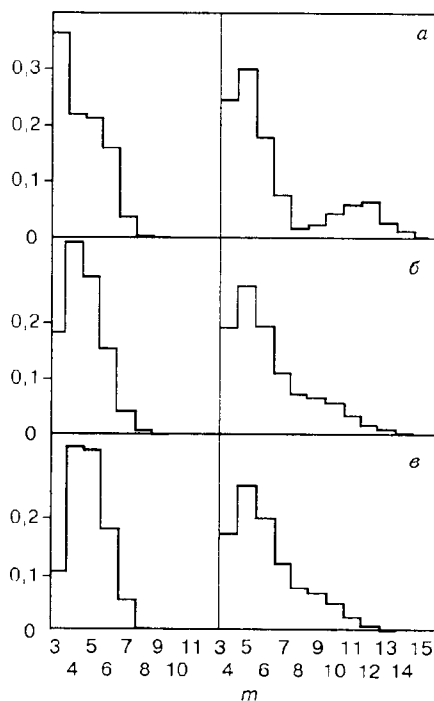


Рис. 74. Распределения числа ребер на гранях многогранников Вороного (справа) и упрощенных многогранников Вороного (слева) для модели Полка (а) и моделей воды при плотностях $\rho = 0,8; 1,0 \text{ г/см}^3$ (б, в соответственно).

лскими соседями. Упрощение многогранника (рис. 75, б) устраняет большинство мелких граней.

Интересно, что при уменьшении плотности от $1,0$ до $0,8 \text{ г/см}^3$ наблюдается приближение распределений для обычных и упрощенных многогранников к соответствующим распределениям для модели Полка. При плотностях воды меньше $0,8 \text{ г/см}^3$ это приближение прекращается. Надо полагать, что структура воды стремится, но не становится похожей на модель Полка. Как показано в работе [170] и как мы увидим из последующего обсуждения, при $0,8 \text{ г/см}^3$ начинают проявляться большие полости.

Подчеркнем, что наблюдаемое изменение структуры воды от плотности противоположно тому, что имеет место для простых жидкостей. Там уменьшение плотности приводит к разупорядочению структуры, так как структура определяется главным образом эффектами упаковки, а в воде важную роль играют водородные связи с их тенденцией к локальному тетраэдрическому порядку.

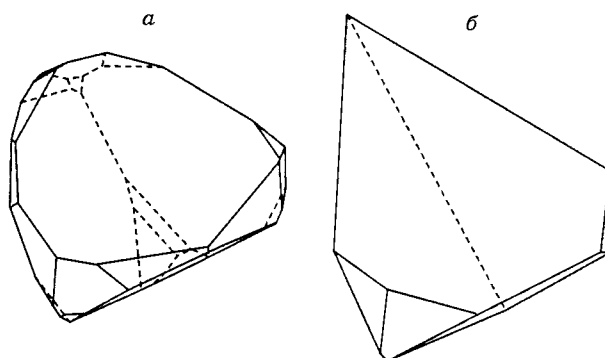


Рис. 75. Типичный многогранник Вороного в модели Полка (число граней $n = 23$) (а); соответствующий ему упрощенный многогранник Вороного ($n = 7$) (б).

При больших плотностях, соответствующих нормальным условиям, сетка водородных связей сильно искажена под действием внутреннего давления. Уменьшая это давление, т. е. переходя к меньшей плотности, мы позволяем ей в большей мере проявить свою тетраэдрическую сущность, однако это продолжается только для плотности $0,8 \text{ г/см}^3$.

8.2.3. Анализ метрических характеристик

Роль неосновных соседей в структуре воды можно хорошо проследить на функциях радиального распределения геометрических соседей (рис. 76, 77). Первый пик на G -распределениях соответствует ближайшим соседям. Для модели Полка их строго четыре и они находятся на практически одинаковых расстояниях (первый пик изолирован и узок). Для моделей воды первый пик размыт, но минимум, отделяющий его от распределений для более далеких соседей, становится глубже при снижении плотности от $1,0$ до $0,8 \text{ г/см}^3$. При этом координационное число (площадь под первым пиком до минимума) изменяется от $4,5$ до $4,0$. Второй пик на распределениях соответствует следующим соседям по связям. Для модели Полка его максимум расположен между $R/R_1 = 1,6$ и $1,7$, т. е. соответствует расстоянию до вторых по связям соседей в идеальной тетраэдрической сетке ($R/R_1 = (8/3)^{1/2} = 1,633$). В воде этот пик смещается от $R/R_1 = 1,52$ для нормальной воды до $R/R_1 = 1,6$ для менее плотной. Это также указывает на улучшение тетраэдричности водных сеток.

Детально состав широкого второго пика раскрывает анализ основных геометрических соседей, определяемых по упрощенным многогранникам Вороного (см. рис. 77). Как отмечалось, вторые по связям соседи не могут быть основными в тетраэдрической сетке. Поэтому процедура упрощения исключила большинство вторых соседей из распределений на рис. 77. Действительно, мы практически не видим соседей на $R/R_1 \sim 1,6$ для сетки Полка, а для воды на

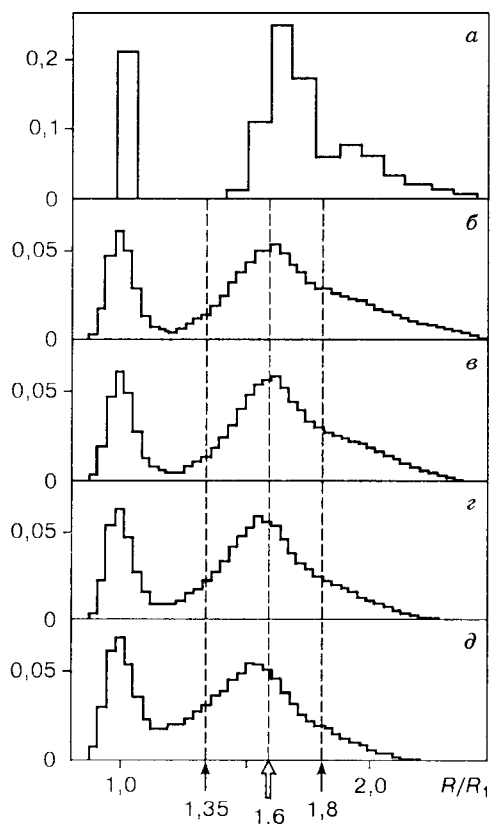


Рис. 76. Радиальное распределение геометрических соседей для многогранников Вороного модели Полка (а) и моделей воды при плотностях $\rho = 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 \text{ г/см}^3$ (б–д соответственно).

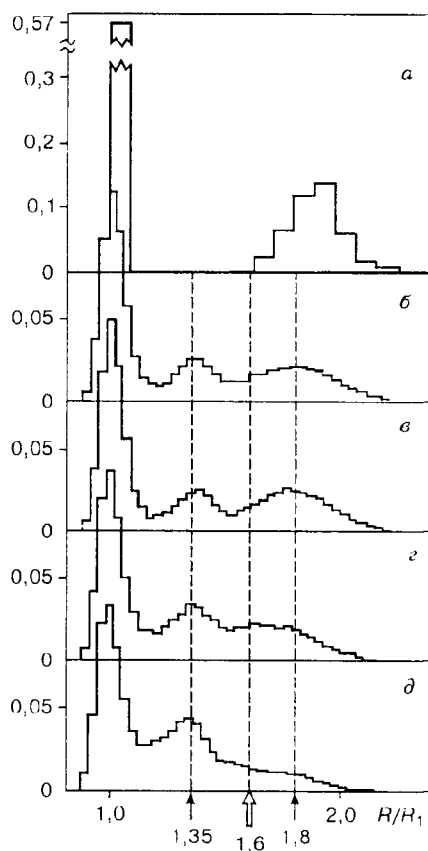
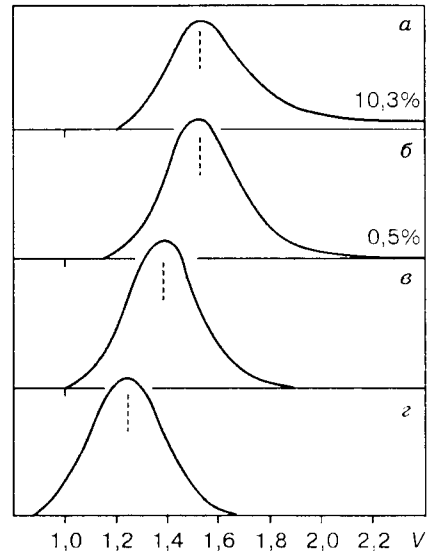


Рис. 77. Радиальные распределения геометрических соседей для упрощенных многогранников Вороного для тех же моделей.

этом расстоянии наблюдается минимум. Таким образом, радиальные распределения для упрощенных многогранников Вороного демонстрируют вклады дальних соседей: третьих, четвертых и т.д.

Отличительной особенностью воды, демонстрируемой рис. 77, является появление максимума на расстоянии $R/R_1 \sim 1,35$, меньшем, чем положение пика вторых соседей. Так как вторые соседи по водородным связям здесь не участвуют, то этот пик следует отнести к далеким соседям (третьим, четвертым) в сетке водородных связей. Такие далекие соседи могут приближаться к центральной молекуле ближе, чем вторые, если сетка достаточно сильно отклоняется от тетраэдрической [169]. Поэтому пик неосновных соседей при $R/R_1 \sim 1,35$ можно интерпретировать как результат сильной деформации сетки водородных связей в жидкой воде.

Рис. 78. Распределения объемов многогранников Вороного для моделей воды (плотность, г/см³: 0,7 (а), 0,8 (б), 0,9 (г), 1,0 (д)). При плотностях 0,8 и 0,7 г/см³ за пределы рисунка ушло 0,5 % и 10,3 % площади под кривыми.



Рассмотрим теперь распределение объемов многогранников Вороного. Рис. 78 показывает, что с понижением плотности от 1,0 до 0,8 г/см³ распределения смещаются в сторону больших V , т.е. в среднем молекулы увеличивают принадлежащий им объем. Эта зависимость является следствием понижения плотности моделей.

Нетривиальным результатом, который мы видим, является то, что максимум распределения объемов при плотностях ниже 0,8 г/см³ не смещается, а увеличение среднего объема многогранников с уменьшением плотности происходит здесь за счет роста правого крыла распределения, что очевидно указывает на появление многогранников с аномально большими объемами. Этот факт как раз свидетельствует о наличии в образце больших пор, в то время как в остальном объеме сохраняются нормальные межмолекулярные расстояния. Иными словами, единая сетка водородных связей в воде при плотностях ниже 0,8 г/см³ начинает разрушаться.

Основные результаты, которые мы получили относительно структуры воды анализом многогранников Вороного и упрощенных многогранников Вороного, заключаются в следующем. Структура воды имеет явную тетраэдрическую координацию, но при всех условиях она далека от совершенной случайной тетраэдрической сетки. При понижении плотности от 1,0 до 0,8 г/см³ происходит улучшение тетраэдрической координации. Это можно интерпретировать как следствие уменьшения внутреннего давления, которое принуждало сетку водородных связей деформироваться при обычных условиях. Однако улучшение тетраэдрического порядка имеет предел. При понижении плотности ниже 0,8 г/см³ вода становится неустойчивой, в ней образуются разрывы и большие (в молекулярных масштабах) полости.

8.3. Анализ симплексов Делоне

Изучая локальный порядок, необязательно привязываться к центральному атому, иногда удобней работать с конфигурациями, состоящими из нескольких равноправных атомов. Такой подход хорошо известен в кристаллографии, когда кристаллическую структуру наглядно характеризуют имеющимися в ней “полостями”. Например, плотнейшие кристаллические решетки представляют состоящими из тетраэдрических и октаэдрических конфигураций (полостей) [171, 172]. Упомянутые выше канонические полости Бернала — попытка перенести подобный взгляд на структуру неупорядоченных систем. Однако прогресс на этом пути связан с симплексами Делоне. Предлагается работать с простейшими (симплициальными) конфигурациями атомов, а все более сложные агрегаты атомов, как будет видно в дальнейшем, можно рассматривать как их кластеры.

8.3.1. Метрика симплексов Делоне

Симплексы Делоне топологически идентичны — все они тетраэдры. Поэтому, в отличие от многогранников Вороного, их можно различать между собой только метрически — размером и формой.

Для системы случайных точек математикам удалось получить аналитические результаты о распределении основных метрических параметров симплексов Делоне [173—176]. Рассчитываются объем симплекса Делоне, площадь поверхности, площадь граней, периметр граней, длина ребер, угол на грани, а также эквивалентные радиусы для объема симплекса и площади грани. В работе [177] указанные характеристики изучались численно. Было отмечено хорошее совпадение расчетных распределений с теоретическими. В частности, гистограммы распределений объема, площади поверхности и площади граней, было показано, хорошо аппроксимируются двухпараметрической гамма-функцией, т.е. имеют крутой склон при малых значениях аргумента и загнутый хвост в сторону больших значений. На рис. 79, взятом из работы [173], приведены распределения объемов и площадей граней симплексов Делоне. Для других параметров, таких как периметр граней, длина ребер и угол на грани, наблюдается практически симметричное (гауссовское) распределение. Отметим, что среднее значение угла получается с хорошей точностью равным 60° , а стандартное отклонение $23,853^\circ$.

Обсудим теперь характеристики симплексов Делоне с физической точки зрения.

Объем симплексов Делоне. В отличие от объема многогранника Вороного, представляющего по сути дела “свободный объем”, принадлежащий к данному атому, объем симплекса Делоне не привязывается к одному атому. Заметим также, что сравнительно большая полость между атомами состоит из нескольких симплексов Делоне. При этом некоторые из них могут иметь большой

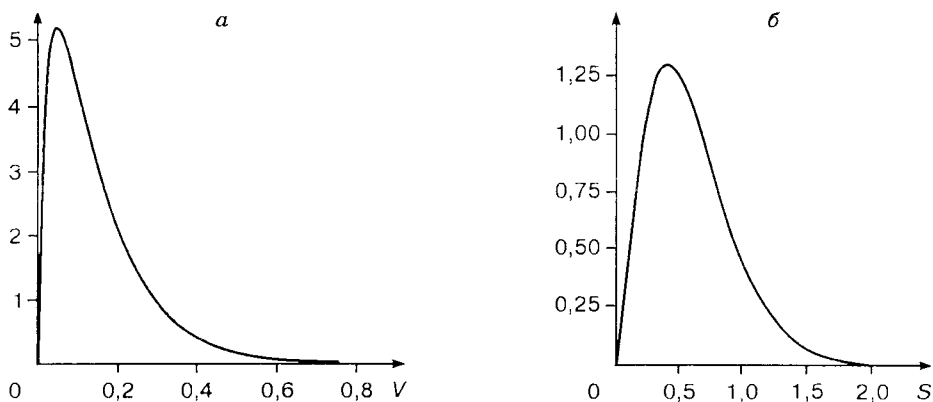


Рис. 79. Распределения объемов (а) и площадей граней (б) симплексов Делоне для трехмерной системы точек, генерируемых в пуассоновском процессе (из работы [173]).

объем, а некоторые — малый, даже практически нулевой. В работе [178], где подробно исследовались симплексы Делоне в плотных леннард-джонсовских системах, было в частности показано, что симплексы малого объема присутствуют во всех исследуемых системах (рис. 80).

“Бестелесные” симплексы малого объема в работе [161] были названы “симплексами Кижэ” по имени героя известного рассказа Тынянова “Подпоручик Кижэ”. Из-за описки чиновника это странное имя появилось в бумагах. Несмотря на то, что никто никогда не видел такого подпоручика, карьера его шла своим чередом, и в конце концов он был представлен в генералы. На рис. 81 показан симплекс Кижэ, возникающий при расщеплении октаэдрической конфигурации атомов. Четыре атома, лежащие в одной плоскости по углам квадрата, могут сдвинуться таким образом, что именно данная четверка атомов создаст симплекс Делоне. Для этого нужно, чтобы два атома на концах одной диагонали квадрата приподнялись над плоскостью. В результате получится плоский симплекс, объем которого может быть сколь угодно малым. При возникновении симплекса Кижэ, заметим, октаэдрическая конфигурация распадается не на четыре, как обычно, а на пять симплексов Делоне: четыре квартоктэдра плюс симплекс Кижэ.

Длины ребер симплексов Делоне. Отметим, что эта характеристика даст не что иное, как расстояния между ближайшими соседями. Распределение длин ребер симплексов Делоне есть G -распределение, используемое выше (см. 8.1.2) для анализа многогранников Вороного.

Радиус описанной сферы. Важное физическое значение имеет радиус описанной сферы симплекса Делоне. Особенность такой сферы в том, что она пуста, т.е. внутри нее нет центров других атомов системы. Не надо путать эту характеристику с используемым математиками эквивалентным радиусом для

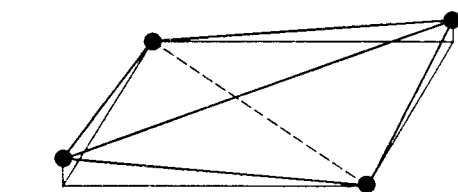
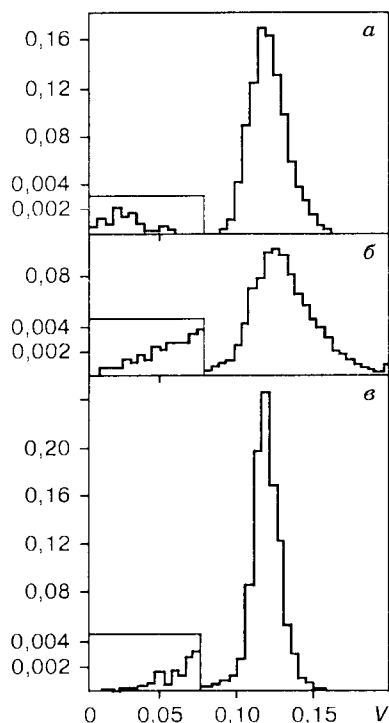


Рис. 81. Пример симплекса Делоне, имеющего малый объем (симплекс Кижэ, см. текст). Атомы расположены вблизи вершин квадрата, причем два из них на концах одной диагонали располагаются чуть выше плоскости квадрата.

Рис. 80. Распределения объемов симплексов Делоне для различных леннард-джонсовских систем. Кристалл ГЦК (а) и жидкость (б) при температуре плавления, твердая аморфная фаза (в). В увеличенном масштабе показаны области малых значений V .

объема, которые, по сути, не более чем корень третьей степени из объема симплекса. Описанная сфера дает нам пустую область пространства, “принадлежащую” данному симплексу. Для симплекса Кижэ на рис. 81 объем может быть ничтожен, однако радиус описанной сферы остается примерно равным радиусу сферы, описанной вокруг октаэдра.

Радиус описанной сферы симплекса Делоне, а также радиусы сфер, описанных вокруг граней симплекса, будут в дальнейшем использоваться при анализе пустого межатомного пространства.

Безразмерные характеристики. Как и в случае с многогранниками Вороного, можно придумать безразмерные характеристики симплексов. В первых работах с симплексами Делоне были опробованы различные способы. Для анализа формы использовались распределение углов на гранях симплекса [179], средний квадрат разностей между значениями двугранных углов между гранями симплекса [96], средняя относительная разность длин ребер симплекса [97]. В первых наших работах [98, 155] по аналогии с коэффициентом сферичности для многогранников Вороного использовался *коэффициент тетраэдричности* для симплексов Делоне:

$$K_t = 9\sqrt{3} \frac{V}{8R^3},$$

где V — объем симплекса, а R — радиус описанной сферы. Нормировочный множитель выбран таким, чтобы для правильного тетраэдра $K_t = 1$. С помощью такой меры исследовались симплексы в упаковках твердых и мягких шаров. Дальнейшие работы показали, что более удобными являются меры унифицированные, специализированные на выделение симплексов той или иной заданной формы.

8.3.2. Меры формы симплексов Делоне

Для того чтобы выявлять симплексы Делоне заданной формы, нужно определить меру, соответствующую этой форме. При этом желательно, чтобы способ задания меры был единообразным. Простейший подход к этой проблеме состоит в расчете дисперсии длин ребер с учетом специфики изучаемой формы симплекса.

Тетраэдричность. Конкретные меры формы симплексов Делоне определяются поставленной задачей. Например, для сферических частиц энергетически наиболее выгодной является укладка четырех частиц в вершинах правильного тетраэдра. Такие укладки должны быть характерны для плотных систем, поэтому здесь мы должны уметь выявлять симплексы, близкие по форме к правильному тетраэдру. Для этого в работе [180] была предложена мера *тетраэдричность*

$$T = \sum_{i \neq j} (l_i - l_j)^2 / 15l_0^2,$$

где l_i и l_j — длины ребер данного симплекса, а l_0 — средняя длина его ребер. Если симплекс близок по форме к правильному тетраэдру, то разность длин его ребер будет мала (для совершенной тетраэдрической конфигурации будет точно равна нулю), т.е. малые значения меры T означают, что данный симплекс по форме близок к правильному тетраэдру. При увеличении искажения симплекса значение меры возрастет. При больших значениях T она оказывается неоднозначной, одному и тому же большому значению T могут соответствовать симплексы совершенно разной формы.

На рис. 82, а приведено распределение симплексов Делоне по величине меры T для кристалла ГЦК, нагретого до температуры плавления [178, 181]. Максимум при малых значениях как раз относится к тетраэдрическим конфигурациям, имеющимся в кристалле. За счет тепловых флуктуаций все они искажены, но еще могут рассматриваться как выделенный класс конфигураций. Значение $T_b = 0,18$ — минимум на распределении — может служить калибровочной величиной. Действительно, симплексы Делоне, имеющие меньшие значения T , представляют из себя тетраэдры, форма которых не хуже, чем у тетра-

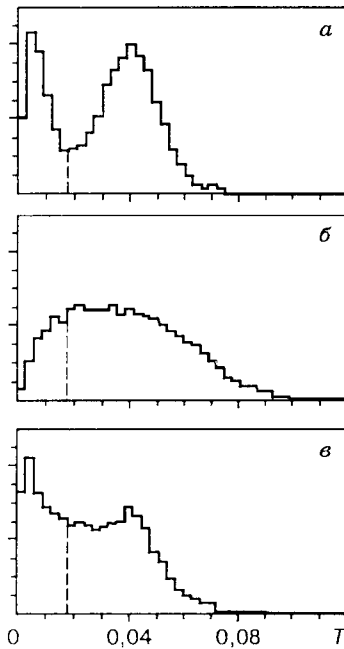


Рис. 82. T -распределение симплексов Делоне для разных систем: нагретый кристалл ГЦК (a) и жидкость (b) при температуре плавления, аморфная фаза (c). Пунктирной линией обозначено граничное (калибровочное) значения $T_b = 0,018$, выделяющее “хорошие” тетраэдры (положение минимума на распределении для кристалла).

эдров в нерасплавившемся кристалле ГЦК. В этом смысле такие симплексы имеют форму, которую еще можно считать тетраэдрической.

Октаэдричность. Второй максимум на распределении рис. 82, a соответствует симплексам от октаэдрических конфигураций кристалла. Октаэдрическая конфигурация определяется шестью атомами и поэтому не является симплицальной. Однако при возмущениях она распадается обычно на четыре симплекса, каждый из которых может рассматриваться как четвертинка октаэдра. Такие симплексы мы называем *квартоктаэдрами* [180]. (Случай, когда октаэдр распадается на пять симплексов, специально обсуждался выше.)

У идеального квартоктаэдра одно ребро в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных. Для однозначного выявления квартоктаэдров была предложена мера *октаэдричность*

$$O = \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m}} (l_i - l_j)^2 / 10l_0^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5l_0^2.$$

Она полностью аналогична мере T , только теперь учитывается, что одно ребро в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных. Здесь l_m есть длина максимального ребра симплекса. Малые значения меры O теперь однозначно соответствуют форме, близкой к правильному квартоктаэдру.

На рис. 83 показаны распределения симплексов Делоне тех же систем по величине O . Максимум на нулевых значениях указывает, что квартоктаэдрические симплексы Делоне также представляют в этой системе выделенный

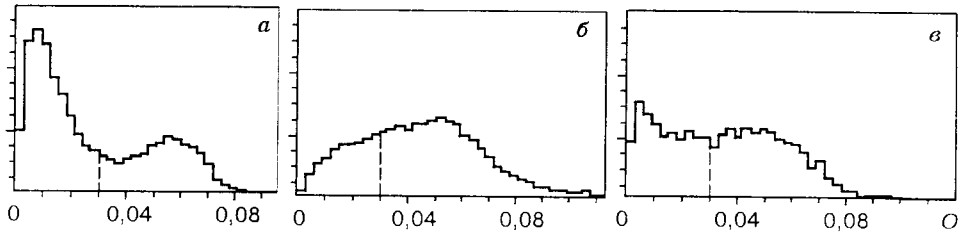
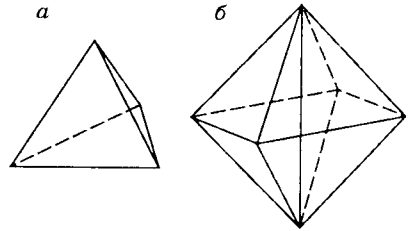


Рис. 83. Распределения симплексов Делоне по значениям меры O для тех же систем, что и на рис. 82. Пунктирной линией обозначено калибровочное значение $O_b = 0,030$.

Рис. 84. Правильные тетраэдр (а) и квартоктаэдр (четверть правильного октаэдра) (б).



класс. Аналогично можно выделить граничное значение O_b , отделяющее квартоктаэдрические симплексы, свойственные нерасплавившемуся кристаллу.

Для жидкости мы не видим максимумов на малых значениях T или O . Однако оба типа симплексов со значениями $T < T_b$ и $O < O_b$ все же присутствуют в заметных долях. Другая картина наблюдается в аморфной фазе. Здесь видим четкие максимумы, указывающие на преимущественное присутствие как хороших тетраэдров, так и хороших квартоктаэдров (см. рис. 82, в, 83, в). Правильные тетраэдр и квартоктаэдр показаны на рис. 84.

Другие формы симплексов. По указанному принципу легко создать меры для симплексов другой формы, которым мы хотим уделить вниманиис. Например, для выделения симплексов Киже (см. рис. 81) можно выписать меру

$$K = (l_m - l_n)^2 / l_2^2 + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m, n}} (l_i - l_j)^2 / 6l_1^2 + \\ + \sum_{i \neq m, n} \left((l_i - l_m) / \sqrt{2} \right)^2 + \left((l_i - l_n) / \sqrt{2} \right)^2 / 8l_1^2.$$

Здесь индексы i и j пробегает по четырем более коротким ребрам симплекса, а индексы m и n относятся к двум наиболее длинным. Значения l_1 и l_2 есть средняя длина коротких и длинных ребер. Значение $K = 0$ может соответствовать только симплексу в виде плоского квадрата. У симплекса с малым зна-

числом этой меры четыре ребра должны быть примерно одинаковыми, а два остальных в $\sqrt{2}$ раз длиннее.

Аналогичную меру можно использовать и для другого интересного симплекса Делоне — симплекса решетки ОЦК. Он также имеет четыре одинаковых ребра и два более длинных, которые в $2/\sqrt{3}$ раза длиннее первых. Таким образом, заменив $\sqrt{2}$ на $2/\sqrt{3}$, мы получим меру, специализированную на поиск симплексов ОЦК.

Совершенство. Если возникает необходимость объединить два или несколько типов симплексов и рассматривать их как один общий класс, то можно соединить соответствующие меры в одну. Например, хорошие тетраэдры и квартоктаэдры представляют симплексы, характерные для плотнейших кристаллических упаковок. Для того чтобы рассматривать их одновременно как один общий класс, в работе [182] была предложена простая мера, позднее названная *совершенностью симплекса* [183]:

$$S = \min(T/T_b, O/O_b).$$

Мере S приписывается значение либо тетраэдричности, либо октаэдричности данного симплекса Делоне, в зависимости от того, что меньше. Таким образом, эта мера имеет малое значение как для хороших тетраэдрических, так и квартоктаэдрических симплексов. Большие значения меры соответствуют симплексам иной формы, далекой от этих совершенных типов.

8.4. Структура плотных упаковок сферических частиц

Работа с симплексами Делоне и развитие приемов их анализа мотивировались стремлением понять структуру плотных упаковок, желанием увидеть и описать общность и различие между жидкой и аморфной фазами. Однако полученные результаты не закрыли проблему, а поставили новые задачи. Стало ясно, что статистика каких-либо характеристик симплексов Делоне (или многогранников Вороного) дает недостаточную информацию о структуре. Наиболее интересные черты строения некристаллических систем видятся не в локальном порядке, а в пространственных структурных корреляциях. Особая ценность симплексов Делоне оказывается в том, что они являются удобными структурными элементами для изучения пространственных структурных мотивов. Этому посвящен следующий раздел, а сейчас резюмируем важный момент структуры плотных систем, количественно исследованный с помощью анализа формы симплексов Делоне.

Главной чертой всех плотных упаковок сферических частиц является повышенная доля хороших тетраэдрических конфигураций. В табл. 1, взятой из работы [157], приведены доли хороших тетраэдров и квартоктаэдров, выделенных с помощью граничных значений T_b и O_b для различных систем. В идеальном кристалле присутствуют только такие типы симплексов, при этом кварток-

Таблица 1. Доли хороших тетраэдров n_T и квартоктаэдров n_O в различных системах

Модель	n_T	n_O	n_T+n_O	n_T/n_O
Кристалл ГЦК (идеальный)	0,33	0,67	1,00	0,5
Кристалл ГЦК (нагретый)	0,29	0,53	0,82	0,55
Аморфная фаза (мяг. сферы)	0,38	0,43	0,81	0,88
Аморфная фаза (тв. сферы)	0,26	0,38	0,64	0,68
LJ-жидкость (F-структура)	0,25	0,37	0,62	0,68
LJ-жидкость (I-структура)	0,15	0,28	0,43	0,54

таэдров в два раза больше, чем тетраэдров. В нагретом кристалле это соотношение примерно сохраняется. В аморфной фазе картина иная. В ней также много хороших тетраэдров, но их относительная доля больше, чем в кристалле. Подобная ситуация имеет место и в жидкости. Здесь следует смотреть на F-структуру жидкости, где устранены лишние температурные флуктуации [185]. Для I-структуры (мгновенный снимок атомов) структурная картина более размыта.

Избыточное количество хороших тетраэдров (и, как будет обсуждаться далее, их специфическое взаимное расположение) является основной геометрической причиной, мешающей кристаллизации простой жидкости при быстром охлаждении. Заметим также, что квартоктаэдры оказываются необходимым элементом структуры плотных некристаллических упаковок (между тетраэдрами, смежными по общему ребру, автоматически возникает квартоктаэдрическая конфигурация).

9. ПОРЯДОК НА СРЕДНИХ МАСШТАБАХ (СРЕДНИЙ ПОРЯДОК)

Хорошо известно, что радиальные функции распределения всех жидкостей и тем более твердой аморфной фазы демонстрируют не только первый пик, соответствующий ближайшему окружению, но и последующие осцилляции. Амплитуда этих осцилляций постепенно затухает с расстоянием, но несколько вполне четких максимумов всегда присутствует. Так, например, на экспериментально измеренной функции радиального распределения жидкого аргона при температуре тройной точки, затабулированной в работе [186] и простирающейся почти до 30 Å, можно усмотреть по крайней мере семь максимумов. Компьютерные модели жидкостей и стекол также позволяют увидеть далекие осцилляции функции радиального распределения, которые ни в коей мере не являются артефактами.

Разумеется, здесь не следует говорить о “дальнем порядке”, под которым понимается наличие трансляционной симметрии. В некристаллических системах ее нет. Однако какие-то “протяженные” мотивы в расположении атомов в

жидкостях и стеклах, очевидно, существуют. Для обозначения структурных корреляций такого рода в литературе употребляются термины “средний порядок” или “структура на средних масштабах”. В английской литературе разными авторами используются названия “extended structure”, “medium range order” или “intermediate order”.

Имея дело только с радиальной функцией распределения, невозможно ответить на многие вопросы об устройстве некристаллической фазы. Используя компьютерные модели и рассчитывая для них сетки Вороного и Делоне, можно приступить к более детальному рассмотрению пространственных корреляций атомов. С их помощью исследование структурных мотивов сводится к анализу кластеров на сетках, отражающих протяженные мотивы в расположении атомов.

Физики и математики уже давно знакомы с подобными задачами. Проблема расположения в пространстве связанных между собой объектов возникает в самых разных областях науки. Например, для протекания жидкости или газа сквозь пористое тело важно понимать, сколько должно быть в нем пор, чтобы возникли пути для перемещения сквозь макроскопическое тело. В физике полупроводников в свое время обсуждалась задача о том, сколько следует добавить проводящего материала в диэлектрик, чтобы возникла проводимость, или сколько проволочек на металлической сетке надо перекусить, чтобы проводимость пропала. Такие вопросы не являются тривиальными. Они породили целую науку — теорию перколяции, оказавшую большое влияние на научное мировоззрение. Стало понятно, что и простые геометрические факторы могут иметь важные физические последствия. Обо всем этом можно прочитать, например, в известной популярной книге Эфроса [187]. Здесь мы будем использовать устойчивую терминологию и некоторые методические приемы этой теории.

9.1. Подходы и терминология теории перколяции

Напомним основные моменты теории перколяции на сетках. Имеемся два типа задач, так называемые *задача узлов* и *задача связей*. В первом случае “окрашивается” некоторая доля узлов сетки. При этом окрашенные узлы, смежные по связям, считаются принадлежащими одному кластеру. Во втором — выделяется некоторая доля связей сетки, а в кластер объединяются те окрашенные связи, которые имеют общий узел. В классическом варианте теории перколяции окраска узлов или связей проводится случайным образом, а предметом изучения является анализ кластеров при увеличении доли окрашенных узлов (связей). При малой доле окрашенных элементов имеются только изолированные (*конечные*) кластеры. С увеличением доли окраски кластеры увеличиваются, причем главным образом за счет объединения отдельных конечных кластеров в более крупные. Кластеры представляют из себя, в общем случае, весьма сложных “зверушек” из узлов и связей. Для упрощения анализа кластеров иногда

рассматривают их *скелеты*, т.е. замкнутый каркас, остающийся после удаления торчащих (*мертвых*) концов кластера.

Принципиальным моментом является то, что при каком-то определенном значении доли окрашенных узлов (связей) возникает *перколяционный* или *бесконечный кластер*, который простирается от одного края сетки до другого. (В случае бесконечной сетки этот кластер тоже бесконечный). Такое значение доли окрашенных узлов (связей) p_c называется *критическим* или *пороговым*. Интересно отметить, что для данного типа сеток эта пороговая доля (*порог перколяции*) является характерной величиной, т.е. оказывается примерно той же самой при различных реализациях случайного окрашивания сеток, а в пределе бесконечно большой сетки имеется строгое предельное значение, зависящее лишь от размерности пространства и топологии сетки.

В случае неслучайного окрашивания сетки поведение кластеров оказывается иным и зависит от характера корреляций в расположении окрашенных узлов. При этом изменяются статистика конечных кластеров и порог перколяции.

Здесь мы будем использовать сетки Вороного и Делоне, “окрашивая” их узлы или связи исходя из решаемой физической проблемы. Другими словами, разбиение Вороного—Делоне используется как канва, на которой выделяются узоры, отражающие протяженные структурные мотивы в системе. Такой подход оказывается продуктивным, поскольку узлы и связи сеток Вороного и Делоне имеют вполне определенный смысл и однозначно связаны со структурой.

Подчеркнем, что задачи узлов и связей не являются эквивалентными, хотя в обоих случаях кластеры состоят как из узлов, так и из связей сетки. Каждая из них соответствует разным физическим проблемам. Ниже мы коснемся их обеих. Анализ структуры на сетках Вороного и Делоне является задачей узлов, а задачей связей будет исследование пустого межатомного пространства, чем мы займемся позднее.

9.2. Структурные мотивы на сетке Вороного

Каждый узел сетки Вороного однозначно связан со своим симплексом Делоне. Это свойство сетки Вороного дает возможность изучать на ней пространственное расположение симплицеальных конфигураций атомов. Используя какую-либо количественную меру симплекса, например, тетраэдричность T или октаэдричность O , можно каждому узлу сетки приписать число, равное значению выбранной меры. Если значение меры удовлетворяет заданному критерию, исходящему из решаемой физической проблемы, то будем считать узел окрашенным. Таким образом, в отличие от традиционной постановки перколяционной задачи, выбор окрашенных узлов у нас осуществляется не случайно, а определяется структурой исследуемой модели.

9.2.1. T-окраска

Для наблюдения мотивов расположения хороших тетраэдров нужно окрасить (нарисовать) только те узлы сетки Вороного, которые соответствуют симплексам с малым значением меры T .

Будем строить кластеры для разных предельных значений меры T , постепенно увеличивая ее. Первые кластеры будут составлены из наиболее совершенных тетраэдрических конфигураций. Затем к ним подключаются более искаженные, однако если предельные значения T все еще достаточно малы, то наши кластеры на сетке Вороного соответствуют агрегатам, составленным из хороших тетраэдрических конфигураций.

Такие исследования были проведены для различных моделей сферических частиц (см., например, [100, 188]). Было показано, что для всех плотных систем (простые жидкости и стекла, упаковки твердых и мягких шаров) наблюдается одна и та же картина. Уже при малых долях окрашенных узлов начинают образовываться кластеры. Это возникает раньше, чем при случайной окраске узлов, что уже говорит о неслучайном расположении хороших тетраэдрических конфигураций в таких системах. Сначала появляются линейные кластеры, затем (при увеличении предельного значения T для окраски узлов) они начинают ветвиться, затем становятся видны пятичленные кольца. При дальнейшем увеличении выделенных узлов кластеры все больше разрастаются, появляются агрегаты из пятичленных колец. При окраске примерно 20 % узлов уже становится трудно разглядеть закономерности их расположения. В этом случае можно не рисовать все получающиеся кластеры, а ограничиться их скелетами (циклами), т.е. оставить от кластера то, что останется после удаления мертвых концов. На рис. 85 показаны кластеры и их скелеты, выделяемые T -окраской узлов сетки Вороного на примере модели плотной жидкости.

На рис. 86 показано соответствие между фрагментами сетки Вороного и конфигурациями шаров. Отдельный узел (см. рис. 86, *а*) всегда означает одну (изолированную) симплициальную конфигурацию атомов. Узел, имеющий малое значение меры T , означает, что эта конфигурация близка к правильной тетраэдрической. Для указания узлов, объединенных в один кластер, рисуются связи сетки Вороного, соединяющие данные узлы. Симплекс может иметь соседа по любой из четырех граней. Поэтому цепи тетраэдров легко меняют направление и способны образовывать разветвления (см. рис. 86, *б*). Пять тетраэдров могут замыкаться в кольцо. Соответствующую конфигурацию атомов называют декаэдром, так как центры атомов в ней образуют вершины десятигранника (см. рис. 86, *в*). В ней пять атомов уложены в кольцо, по центру которого (сверху и снизу) приложены еще два атома. Заметим, что тетраэдры, составляющие декаэдр, не могут быть правильными: общее ребро, соединяющее полюса декаэдра, отличается от ребер в экваториальном кольце. Однако это отличие мало (около 5 %). Заметим, что декаэдр можно считать составной частью икосаэдра. Линейная укладка правильных тетраэдров в прямом направлении известна в геомет-

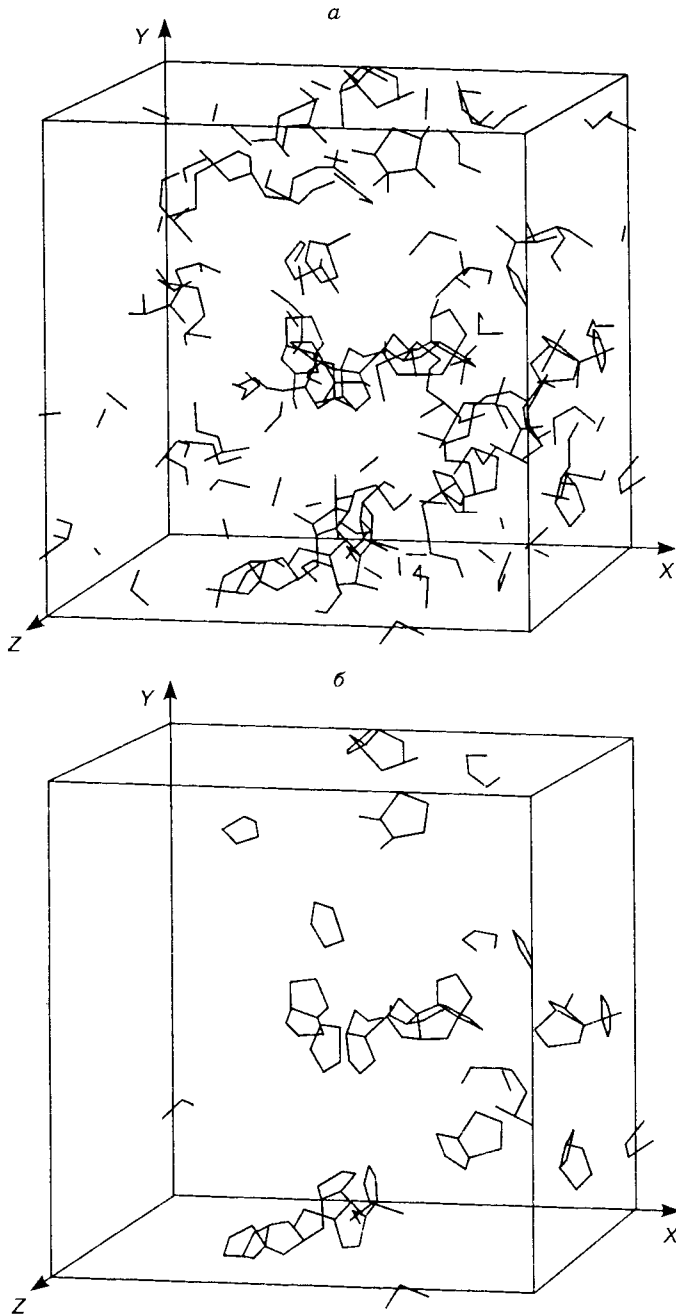


Рис. 85. Мотивы взаимного расположения хороших тетраэдрических конфигураций атомов на сетке Вороного леннард-джонсовской жидкости. Показано 20 % узлов, имеющих значение меры $T < 0,01$ (а). Скелеты данных кластеров. Торчащие наружу связи замыкаются на противоположной стороне модельного куба благодаря периодическим граничным условиям (б).