

## Часть II. ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА

### ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АМОРФОГРАФИИ

Изучение взаимного расположения атомов в некристаллических (аморфных) веществах представляет собой самостоятельную и весьма обширную область исследования. В 1980 г. А. Райт, Г. Коннел и Дж. Аллен предложили называть ее аморфографией [64], определив ее как “область физической науки, которая имеет дело со структурой аморфных тел и их классификацией”. Метод Вороного—Делоне дает относительно простой, но достаточно общий математический базис для такой работы. Здесь мы демонстрируем применение метода на конкретных физико-химических задачах, главным образом для исследования структуры простых жидкостей и стекол.

## 7. СТРУКТУРА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

### 7.1. Развитие представлений о структуре жидкостей и стекол

Развитие представлений о структуре некристаллических систем имеет свою историю. В первой половине двадцатого века было в основном завершено создание науки кристаллографии, описывающей законы расположения атомов в кристаллах. Попытки исследовать структурные закономерности в аморфных телах и жидкостях в то время не вызывали заметного интереса, особенно среди физиков-теоретиков. В известной степени это объяснялось влиянием популярной в те годы теории Ван-дер-Ваальса, качественно описывающей некоторые свойства жидкостей с позиции теории неидеальных газов. Изначально жидкость представлялась как бесструктурная среда. То же самое без особых сомнений переносилось на всю аморфную фазу. Однако развитие теории жидкостей требовало необходимости учета корреляций во взаимном расположении атомов. Для этой цели было предложено использовать корреляционные функции. Простейшая и самая важная из них — парная корреляционная функция  $g(r)$ , задающая вероятность нахождения какого-нибудь атома на расстоянии  $r$  от данного. Структура жидкости понималась теоретиками исключительно в терминах корреляционных функций. При этом главная задача теории состояла в том, чтобы связать их с потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Краткая история развития теории физики жидкости, основные ее направления и результаты приведены в книге [65] (см. также переведенную на русский язык книгу [66]).

Вместе с тем уже в 1916 г. Дебай и Шерер [67], проводя рентгеноструктурное исследование жидкого бензола, получили дифракционную картину, похожую на ту, которую дают поликристаллы. Были четко видны дифракционные кольца, означающие, что в жидкости имеются статистически более вероятные межмолекулярные расстояния. (Бензол в данном плане представляет по сути простую жидкость.) Дальнейшие дифракционные исследования жидкостей и аморфных тел показали, что это типично для всех плотных некристаллических веществ. В результате среди экспериментаторов возникло другое крайнее представление об их структуре — квазикристаллическое. Особенно это касалось расплавов металлов. Считалось, что при температуре, по крайней мере близкой к температуре плавления, жидкость продолжает сохранять структуру кристалла, несколько размытую тепловым движением атомов. Была разработана “квазикристаллическая модель” структуры жидкости, в рамках которой функция радиального распределения рассчитывалась исходя из кристаллической решетки, узлы которой размываются подходящим образом [68—72]. В рамках этой модели получается хорошее описание экспериментальной функции радиального распределения для простых жидкостей. Однако уже тогда высказывались сомнения в “кристаллическом” устройстве жидкости, а используемую решетку предлагалось понимать как некоторое вспомогательное построение, позволяющее однородно заполнить атомами пространство.

Принципиальным моментом в этой истории стали работы Дж. Бернала [73—76]. Он поставил перед собой задачу понять структуру простых жидкостей. Решать эту задачу он взялся не путем теоретических изысканий, а непосредственным анализом расположения частиц. С этой целью он строил механические модели, реализующие неупорядоченное расположение частиц в пространстве, и изучал их структуру. Наиболее известной является его модель из 7938 стальных шариков, представляющая плотнейшую некристаллическую упаковку твердых сфер.

Наличие модели, из которой можно извлечь координаты всех частиц, открывает совершенно новый взгляд на исследование структуры некристаллических систем. Появилась возможность найти характерные для нее пространственные элементы и изучить их расположение в пространстве. До сих пор такое было возможно только при исследовании структуры кристаллов, где определяются основной структурный элемент (элементарная ячейка с базисом) и пространственная группа симметрии, обеспечивающая заполнение пространства. Для некристаллических веществ все это явилось новым принципиальным шагом в изучении структуры по сравнению с анализом корреляционных функций, содержащих только усредненную информацию. Структура вещества не исчерпывается корреляционными функциями, будь то парная или корреляционные функции более высоких порядков, структура — это более содержательная геометрическая категория.

Методологические аспекты нового взгляда на структуру были заложены Берналом. Главный момент его исследований заключается в том, что некрист-

таллическая упаковка шаров представляет собой самостоятельную физическую сущность. Ее нельзя рассматривать как предельную ситуацию случайного (газового) расположения атомов, с другой стороны, она принципиально отличается от кристаллических структур. Отметим, что сам факт существования в природе жидкой фазы подтверждает это заключение Бернала.

Однако высказанные Берналом идеи были восприняты не сразу. Полемика по вопросу, существует ли у жидкостей структура, шла среди физиков фактически до восьмидесятых годов. Неприятие структуры жидкости среди теоретиков было связано отчасти с тем, что текучесть, свойственная жидкостям, и "конкретное расположение" атомов в пространстве казались некоторым исследователям несовместимыми. Хотя Бернал специально отмечал, что текучесть есть следствие некристалличности. Для неупорядоченной фазы свойственно многообразие реализаций. В конфигурационном пространстве такая система занимает целую область, и существование жидкой фазы как раз обусловлено широкой возможностью смены конфигураций атомов. Этот момент принципиально отличает ее от кристалла, представляющего в конфигурационном пространстве фактически выделенную точку. Для перехода из нее в другую область конфигурационного пространства требуются значительные энергетические затраты.

В восьмидесятые годы, когда физики активно занялись исследованием аморфной фазы, образованной простыми молекулами (металлические стекла), вопрос о существовании структуры некристаллических систем (в том числе и жидкости) как предмета научного исследования перестал вызывать сомнения. На первое место вышли вопросы: что такое структура жидкости, и как ее количественно описать? Философская сторона этой проблемы подробно рассматривалась Ю.И. Наберухиным [77, 78]. Он обратил внимание на то, что количественное описание структуры состоит из двух аспектов: а) задания списка координат центров атомов и б) указания закономерностей, управляющих расположением этих атомов. "Список плюс закон" — двуединство структуры, так концентрированно выражается эта мысль, подчеркивая универсальность такого постулата. Он верен как для кристаллов, так и для некристаллических систем.

Список координат содержит, теоретически, всю структурную информацию о системе, но для понимания структуры необходимо указать закон расположения частиц. Для кристаллов основным законом является пространственная группа симметрии. Что касается некристаллических систем, то здесь Наберухин призывает следовать примеру Бернала: искать, анализировать и обобщать найденные закономерности.

К концу XX века многое изменилось. Никто уже не обсуждает философских вопросов структуры некристаллических систем. Получение моделей (списков координат) стало рутинной работой. Проблема структуры перешла в практическую плоскость. Важно даже не то, является наша модель жидкостью, кристаллом или это система случайных точек, а то, какими приемами проводить анализ и в каком виде представить результаты, чтобы достичь поставленной

цели. Компьютерное моделирование все чаще преследует не общие методологические цели, а направлено на конкретные физико-химические задачи, например, моделирование жидкости для определенных физических условий (температуры, плотности), или моделирования шаров при различных технологических параметрах (гравитации, вибрации). После того как модель получена, анализ структуры представляется самостоятельным геометрическим исследованием, а метод Вороного—Делоне, благодаря своей общности, оказывается полезным инструментом для такой работы.

Отметим, что использование координат атомов для расчета функции радиального распределения или структурного фактора в целях сравнения их с экспериментальными несколько не продвигает нас в понимании строения жидкостей или стекол. В лучшем случае, получив хорошее согласие с экспериментом, мы имеем аргумент в пользу того, что наша модель получена без грубых ошибок и адекватна моделируемому веществу.

## 7.2. Первые исследования структуры жидкости

Самые первые работы с многогранниками Вороного для исследования структуры некристаллических систем проводились еще без компьютера. Это делалось либо с помощью краски, заливаемой внутрь упаковки, либо с помощью сдавливания упаковки пластилиновых шариков (см. например, [76]). Главным результатом этих работ явилась демонстрация огромного разнообразия локальных окружений шариков в некристаллических упаковках, что показало серьезность поднятой проблемы и рассеяло иллюзии на ее легкое решение. Конструктивным результатом таких исследований явилось обнаружение повышенной доли пятичленных граней на многогранниках Вороного в плотных системах.

Однако работа с многогранниками Вороного “вручную” содержит произвол. Это стало причиной того, что сам Бернал отказался от работы с многогранниками Вороного и перешел к другим геометрическим конструкциям, более удобным при качественном анализе. Он стал использовать некоторые простые конфигурации атомов, часто встречающиеся в его плотной некристаллической упаковке шаров, назвав их “каноническими многогранниками Бернала” [73]. Вершины этих многогранников определяются шарами, лежащими примерно на одинаковом расстоянии друг от друга. Каждая такая конфигурация определяет (окружает) некоторую полость. Бернал ограничился пятью характерными каноническими многогранниками, представляющими: тетраэдр, октаэдр, треугольную призму, антипризму Архимеда и додекаэдр.

Идея работы с каноническими многогранниками была подхвачена другими исследователями [79—81]. Однако при более тщательном анализе с использованием компьютеров оказалось, что “характерных” конфигураций может быть гораздо больше, поскольку критерии их выделения оставляют произвол. Дальнейшего развития такой способ описания структуры не получил. Тем не менее

были подмечены вполне определенные структурные закономерности для плотных упаковок сферических частиц, которые, как оказалось, имеют общее значение для всех таковых упаковок. В частности, было показано, что в плотной некристаллической упаковке присутствует большая доля конфигураций шаров, которые не могут быть реализованы в периодических структурах: агрегаты из смежных по граням тетраэдров, в частности, пятичленные кольца.

Первые компьютерные расчеты многогранников Вороного были сделаны, по-видимому, Рахманом в 1966 г. для сравнения структуры жидкой и кристаллической фазы леннард-джонсовских атомов при молекулярно-динамическом моделировании. Были построены распределения многогранников по объему и числу граней [82]. Затем, в 1970 г., подробный анализ многогранников Вороного провел Финни [83, 84]. Он исследовал упомянутую неупорядоченную упаковку стальных шариков, координаты центров которых к тому времени были им измерены и введены в компьютер. Кроме того, Финни также исследовал модель леннард-джонсовской жидкости и кристалла при конечной температуре. Помимо простых характеристик многогранников Вороного (объем и число граней) рассчитывались и более сложные, такие как число ребер на гранях и так называемый топологический индекс (предложенный Берналом в [76]). Работы Финни стали классическими и стимулировали волну интереса к многогранникам Вороного в физике жидкостей и стекол.

К концу 70-х годов, благодаря распространению компьютеров, фронт работ по моделированию жидкостей и аморфной фазы значительно расширился, и многогранники Вороного становятся обычным инструментом структурных исследований. Отметим только некоторые, на наш взгляд наиболее интересные, применения многогранников Вороного, сделанные в то время. Детальный анализ топологических индексов многогранников Вороного в сравнении для жидкой и кристаллической фазы был проведен Танемурой с соавторами [85]. Су и Рахман исследовали гомогенную нуклеацию в простых жидкостях [86, 87]. Позднее многогранники Вороного стали использоваться для изучения структурных особенностей аморфной фазы [88—91], а также кристаллических структур, возмущенных тепловыми колебаниями атомов [92—94]. Подробный обзор работ того периода имеется в книге [95].

Симплексы Делоне в первых структурных работах не использовались. В те годы все были увлечены топологией многогранников Вороного, интересуясь в первую очередь количеством граней, ребер и их взаимным расположением. Благо разупорядоченные системы обеспечивают богатое топологическое разнообразие многогранников Вороного, вселяя надежду “решить проблему структуры жидкости” в терминах топологических характеристик. В противоположность многогранникам Вороного, симплексы Делоне, по определению, имеют одинаковую топологию. Применение симплексов началось лишь после того, как были предложены количественные меры, характеризующие форму симплекса [96—98].

Характерной чертой того периода структурных исследований был индивидуальный расчет многогранников Вороного (или симплексов Делоне) и статистический анализ их характеристик. Тот факт, что эти построения образуют единую мозаику, в то время в физике жидкости не обсуждался. Такие работы появились только к концу 80-х годов [99, 100]. Основная причина задержки в общем-то очевидного направления метода заключалась в том, что анализ всего разбиения требует относительно большой оперативной памяти компьютера. Все компьютеры того времени, напомним, значительно уступали современным по этому параметру. Например, известный советский компьютер 60—70-х годов БЭСМ-6, считавшийся среди лучших в мире, обладал всего лишь 32 килобайт оперативной памяти.

### 7.3. Методы получения компьютерных моделей

Поскольку объектами исследования для метода Вороного—Делоне являются компьютерные модели жидкостей, стекол, напомним, как получают такие модели. Самой первой работой по компьютерному моделированию жидкостей была работа Метрополиса с соавторами, выполненная в 1953 г. [101]. Она дала начало развитию метода Монте-Карло. Не вдаваясь в детали, можно сказать, что идея этого метода состоит в том, что все частицы моделируемой системы по очереди подвергаются случайным смещениям. После каждого смещения проводится проверка, удовлетворяет ли вся система некоторому принятому критерию. Если удовлетворяет, то смещение принимается, а если нет, то попытка отменяется и делается новое случайное смещение. В качестве критерия обычно рассчитывается полная энергия системы. Например, можно поставить условие, чтобы при каждом смещении частицы полная энергия всей системы понижалась. В результате такого критерия процедура Монте-Карло осуществляет релаксацию системы, т.е. частицы шаг за шагом “подстраиваются” таким образом, чтобы получающаяся конфигурация обладала минимумом энергии. Для моделирования жидкости при конечной температуре предлагается принимать, с определенной вероятностью, также и те смещения, которые приводят к повышению полной энергии системы. На таком принципе работает известный метод Метрополиса, производящий гиббсовский ансамбль конфигураций [101].

Существуют и другие варианты метода Монте-Карло, например, в качестве критерия используется не энергия системы, а ее экспериментальная функция радиального распределения, или структурный фактор (см. например [102, 103]). После достаточно большого числа шагов метод дает конфигурацию атомов, максимально удовлетворяющую поставленному критерию. Метод Монте-Карло применительно к моделированию жидкостей и стекол подробно описан во многих и старых, зарекомендовавших себя книгах [104—106], и новых [107, 108].

Другой путь моделирования многочастичных систем — метод молекулярной динамики. Здесь непосредственно решаются классические уравнения движения (уравнения Ньютона) для всей системы атомов. В качестве начальных

условий берутся некоторые (в общем случае произвольные) значения координат атомов и их скоростей. Внешними параметрами выступают температура и плотность. Первая задается через среднюю кинетическую энергию частиц, вторая определяется размером модельного бокса, внутри которого располагаются наши атомы. В процессе эволюции система приходит к некоторому равновесному состоянию — жидкость, газ, стекло или кристаллическая фаза, в зависимости от используемого потенциала межатомного взаимодействия, заданной температуры и плотности.

Первые расчеты такого рода были сделаны в 1957 г. для системы твердых шаров в классической работе Олдера и Вайрайта [109]. На широкое распространение метода ушло несколько лет. Потребовалось создание эффективных алгоритмов решения системы уравнений Ньютона для большого числа частиц. Среди пионеров метода отметим опять Рахмана [110], а также Верле [111, 112] автора одного из наиболее известных алгоритмов. Достаточно полное описание техники и метода молекулярной динамики и ее применений имеется в широко известной книге Аллена и Тилдесли [113]. В последние годы появились новые книги, достаточно полно описывающие метод молекулярной динамики [114, 115], а также упомянутая в связи с методом Монте-Карло книга [107]. На русском языке недавно вышел сборник работ о молекулярной динамике и ее применениях в физической химии [116], посвященный памяти А.Г. Гривцова, одного из основателей численного моделирования в нашей стране.

Методы Монте-Карло и молекулярной динамики позволяют моделировать любую многочастичную систему. Важным моментом здесь является выбор потенциала межчастичного взаимодействия. С одной стороны, он должен максимально соответствовать физической сути модели, с другой, быть удобен для расчетов. Метод молекулярной динамики, в отличие от Монте-Карло, дает также динамические свойства системы. Зато Монте-Карло быстрее. В тех случаях, где нам достаточно иметь только координаты атомов, метод Монте-Карло оказывается предпочтительней.

Широким классом моделей являются системы шаров. Они сейчас используются для моделирования упаковок, состоящих из материальных частиц (гранул, шариков). Для получения таких моделей обычно используют специально разработанные приемы, которые для своих целей оказываются более эффективными, чем универсальные подходы Монте-Карло или молекулярной динамики. Один из известных способов создания упаковок шаров — “имитация” процесса насыпки. На существующий слой шаров опускается новый шар и укладывается таким образом, чтобы он находился в контакте с тремя уже уложенными шарами. Такая процедура была реализована Беннетом [117], затем использовалась и совершенствовалась другими исследователями (см., например, [118]). Существуют и другие алгоритмы, позволяющие создавать как более рыхлые, так и предельно плотные упаковки твердых сфер [119—122].

Моделируя твердые сферы, обычно учитывают только непроницаемость частиц. При моделировании более реалистичных систем следует учитывать не

только центральное взаимодействие, но и трение, возникающее при скольжении шаров друг по другу, а также диссипацию энергии при столкновении. Такое моделирование сейчас интенсивно развивается, разрабатываются различные способы описания взаимодействия между материальными частицами [123—125].

## 8. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

Когда говорят о структуре некристаллических систем, чаще всего подразумевают только ближайшее окружение атома. В физике жидкостей и стекол традиционно считалось, что какую-либо упорядоченность можно усмотреть лишь среди ближайших соседей данного атома, в его первой координационной сфере. Взгляд на структуру с точки зрения наблюдателя, находящегося на атоме, является естественным. Из дифракционного эксперимента извлекается функция радиального распределения, дающая вероятность встретить атом на расстоянии  $r$  от данного. Однако радиальное распределение — это слишком усредненная характеристика. Здесь мы приступаем к рассмотрению ближайшего окружения с помощью многогранников Вороного. Но ближний порядок можно рассматривать и с другой точки зрения. Можно исследовать локальные конфигурации небольшого числа атомов, окружающих некоторую полость. Такой взгляд на структуру не связан напрямую с какими-либо экспериментально получаемыми данными, однако при работе с компьютерными моделями он оказывается плодотворным. В этом подходе удобными оказываются симплексы Делоне.

Итак, в данном разделе исследуется ближний порядок (local order), т. е. изучаются закономерности укладки атомов в локальном масштабе.

### 8.1. Анализ многогранников Вороного

Многогранник Вороного является непосредственным геометрическим образом ближайшего окружения атома. Это математически строгое построение, а все вопросы, связанные с его использованием, лежат в плоскости физической интерпретации его характеристик.

В последние годы появляется все больше работ, использующих многогранники Вороного. Областью применения многогранников Вороного остается изучение структуры различных упаковок шаров [126, 127], плотных [128—132] и рыхлых [133—135] жидкостей и стекол. Отметим также приложение многогранников Вороного к растворам (смесям). Можно исследовать взаимное расположение атомов разного сорта относительно друг друга. Если наша система состоит из атомов сортов  $A$  и  $B$ , то возможны различные “парциальные” многогранники Вороного. Можно строить многогранники Вороного только для атомов  $A$ , при этом в качестве соседей для построения многогранника использовать либо только атомы  $A$ , либо только атомы  $B$ , либо те и другие вместе. То же



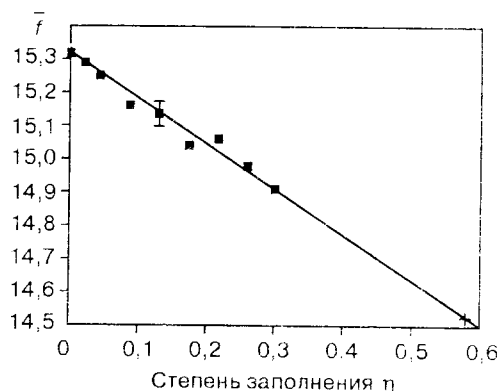
самое возможно относительно атомов  $V$ . Таким образом, многогранники Вороного, действительно являются также удобным «инструментом для изучения структуры растворов» [136]. В последние годы многогранники Вороного находят такое применение в самых разных областях физики конденсированного состояния [137—144].

### 8.1.1. Топологические характеристики

**Число граней и число ребер на гранях.** Все топологические характеристики многогранника конструируются из числа граней  $f$  и числа ребер на гранях  $m$ . Число вершин  $v$  на многограннике не является независимой величиной, а связано однозначно с числом  $m$  (см. Приложение).

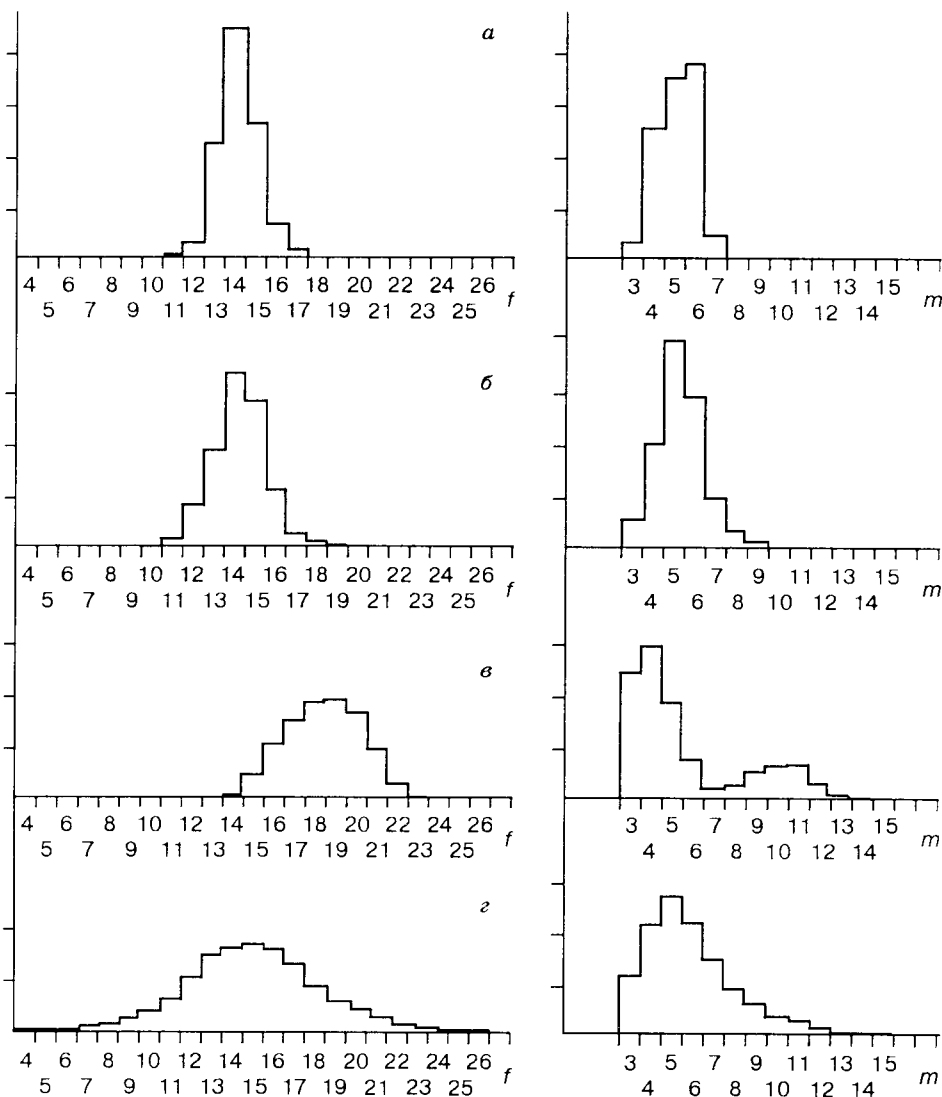
Первой и самой простой характеристикой атомной системы является среднее значение числа граней на многограннике Вороного  $\bar{f}$  (среднее число геометрических соседей). Для разных систем эта характеристика имеет свои устойчивые значения. Так, для системы случайно набросанных точек в пространстве по теоретической оценке Мейеринга она равняется 15,45 [145], в расчетной работе [146] было получено 15,43. Для упаковок сферических частиц, в зависимости от их плотности и степени жесткости межчастичного потенциала, значение  $\bar{f}$  находится в пределах от 14,2 до 14,5 [83, 126]. Для системы узлов неупорядоченной тетраэдрической сетки (модель аморфного кремния [147—148])  $\bar{f} = 19,3$ , а для модели воды, в которой тетраэдрическая координация присутствует в сильно искаженном виде,  $\bar{f} = 16,2$ . [194]. Таким образом, среднее число граней несмотря на свою простоту является вполне содержательной характеристикой структуры.

Отметим для примера интересную закономерность в поведении  $\bar{f}$  для систем шаров при низких плотностях, указанную в работе [126], где показано, что среднее число граней уменьшается линейно с повышением степени заполнения пространства  $\eta$ . Исследуемые модели были получены методом случайного набрасывания шаров без перекрывания. (Каждый очередной шар помещался в случайное место модельного бокса. Если возникало наложение, то такая попытка отвергалась и генерировалась новая случайная точка для размещения



**Рис. 63.** Среднее число граней многогранников Вороного  $\bar{f}$  для систем одинаковых шаров в зависимости от степени заполнения пространства  $\eta$ . Квадратики — для случайно набросанных неперекрывающихся шаров. Крестик — для модели, реализующей «насылку шаров под действием гравитации». Рисунок взят из работы [126].

шара.) При такой процедуре нельзя создать плотную систему, удастся лишь немного превысить значение  $\eta = 0,3$ . На рис. 63, взятом из указанной работы, точками показаны значения среднего числа граней многогранников Вороного для моделей в интервале плотностей от  $\eta = 0$  до  $0,3$ . Для каждой модели было обработано по несколько тысяч многогранников Вороного. Обратим внимание, что прямая линия на рисунке проходит еще через одну точку при  $\eta = 0,58$ , обо-



**Рис. 64.** Распределение многогранников Вороного по числу граней (слева) и граней по числу ребер (справа): *a* — кристалл ГЦК при температуре вблизи точки плавления; *б* — леннар-д-джонсовская жидкость при той же температуре; *в* — нерегулярная тетраэдрическая сетка; *z* — система случайных точек.

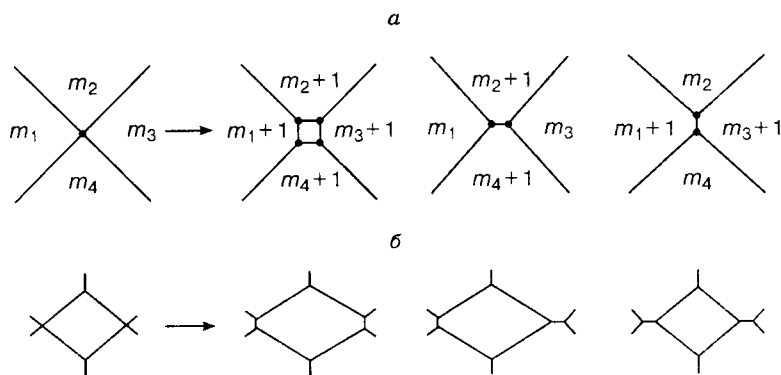
значенную на рисунке крестиком. Она соответствует модели, построенной по другому алгоритму, реализующему “насыпку”, в котором каждый следующий шар помещается в самое глубокое из возможных положений, имея контакт с тремя уложенными шарами [118]. В таком алгоритме, наоборот, получаются только относительно плотные модели со степенью заполнения около 0,6.

Подчеркнем, что значения  $\bar{f}$  для моделей с более высокой плотностью (плотнейшая некристаллическая упаковка шаров, а также кристаллические решетки, идеальные и возмущенные) выпадают из приведенной зависимости. Это связано с тем, что в плотных системах имеется сильная скоррелированность в расположении частиц, а модели [126], напротив, относятся к тому типу, где корреляции за пределами первой координационной сферы практически отсутствуют.

Среднее число ребер (углов) на гранях  $\bar{m}$  не является независимой характеристикой для невырожденных систем. Имеется строгая формула, связывающая ее со средним числом граней:  $\bar{m} = 6 - 12/\bar{f}$  (см., например, [83] и Приложение). Эту формулу, кстати, можно использовать для контроля правильности расчета многогранников: значения  $\bar{f}$  и  $\bar{m}$ , непосредственно рассчитанные для данной системы, обязаны удовлетворять указанному соотношению. Однако это не мешает использовать для характеристики структуры системы распределение граней по числу ребер.

Гистограммы распределения величин  $f$  и  $m$  демонстрируют специфику разных типов систем более детально, чем их средние значения. На рис. 64 приведены распределения многогранников Вороного по числу граней и по числу углов на гранях. Эти распределения типичны для своих систем. Например, повышенная доля пятиугольных и малое число треугольных граней есть устойчивое свойство для всех плотных некристаллических упаковок сферических частиц, простых жидкостей и аморфной фазы.

Обратим внимание, что эти распределения относительно широкие как для жидкости, так и для кристалла. Топология локальных окружений атомов в них достаточно многообразна. Однако для кристалла причина большого топологического разнообразия многогранников Вороного имеет скорее математическую природу. Это происходит за счет снятия вырождения у правильного кристаллического многогранника Вороного. Напомним, что многие кристаллические решетки являются вырожденными системами. Кроме гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) к ним относятся простая кубическая (ПК), гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), решетка алмаза и т.п. Их многогранники Вороного являются непримитивными (см. Приложение). Многообразие топологии при возмущении обусловлено “расщеплением” вырожденных вершин многогранников Вороного. Это подробно изучалось в ранних работах (см. [83, 85, 93]), а также недавно в [150]. При сколь угодно малых смещениях вместо одной вырожденной вершины (в которую входит более чем три ребра данного многогранника) возникают четыре или две новые невырожденные вершины (в которые входит уже ровно по три ребра данного многогранника Вороного). При



**Рис. 65.** Снятие вырождения вершины многогранника Вороного. Вместо вырожденной вершины возникает новая грань или ребро (а). Ромбическая грань многогранника Вороного решетки ГЦК после снятия вырождения двух ее вершин может превратиться в шести-, пяти- или четырехугольную грань (б).

этом количество ребер на разных гранях многогранника меняется по-разному (рис. 65).

Такие кристаллические структуры можно называть *топологически неустойчивыми*. Для них малые возмущения приводят к существенному изменению топологии многогранников: изменению числа граней и числа ребер на гранях. С другой стороны, существуют также *топологически устойчивые структуры*. Такие структуры изначально являются невырожденными. Например, решетка ОЦК (объемоцентрированная кубическая), имеет своим многогранником Вороного 14-гранник с шестью шестиугольными и восемью четырехугольными гранями (см. Приложение). Этот многогранник примитивный, в каждую его вершину сходится ровно по три грани. Его топология не меняется ни при малых, ни при сравнительно больших смещениях атомов. Данная структура реализует, с математической точки зрения, наиболее однородное заполнение пространства [151, 152]. Только после заметных возмущений (смещения порядка 10% от межатомного расстояния) начинают появляться другие топологические типы, являющиеся “родственниками” исходного [153].

**Топологический индекс.** Для более детального описания топологии многогранников используется так называемый *топологический индекс*, впервые предложенный Берналом и затем интенсивно эксплуатируемый многими исследователями. Он определяется как последовательность чисел

$$n_3 n_4 n_5 n_6 \dots,$$

где каждое  $n_i$  указывает число  $i$ -угольных граней на данном многограннике Вороного. Например, обычный куб, у которого восемь четырехугольных граней, имеет индекс 0 8 0 0. Додекаэдр (точнее пентагондодекаэдр, имеющий двенадцать пятиугольных граней) записывается как 0 0 12 0. Тетраэдр, у которого только

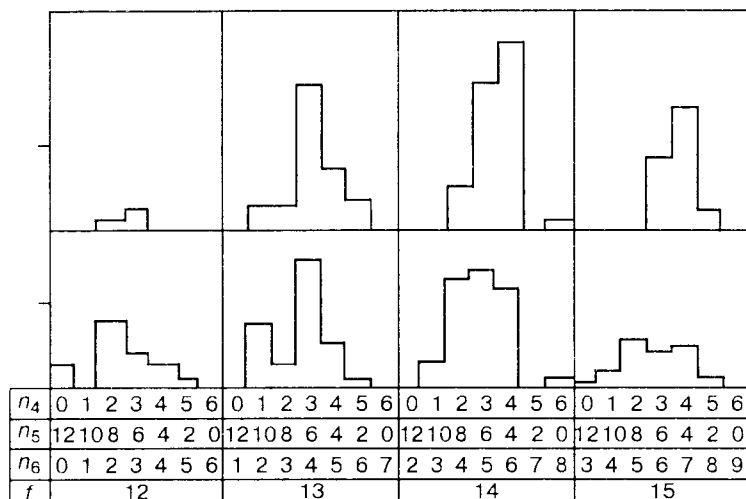
четыре треугольных грани, имеет 4 0 0 0. Очевидные нули при записи топологического индекса обычно опускаются.

Первоначально на топологический индекс возлагались большие надежды как на инструмент количественного описания структуры жидкостей и стекол. Было обнаружено, что для плотных жидкостей, упаковок шаров и возмущенных кристаллических решеток имеются характерные классы индексов. Однако в случаях рыхлых систем оказалось очень большое разнообразие индексов, что мешает использовать их в качестве информативной характеристики таких систем. Было показано также, что топологический индекс неоднозначно связан со структурой ближайшего окружения (см. [154—156]). Тем не менее он остается полезной характеристикой многогранников Вороного.

Основные работы с использованием топологии многогранников Вороного касаются плотных упаковок сферических частиц. Для них разнообразие топологических типов вполне обозримо. В частности, примерно половина (а в плотной аморфной фазе даже больше) многогранников Вороного имеют только 4-, 5- и 6-угольные грани. Интересно отметить, что такие многогранники реализуют теоретически не более семи разных топологических индексов для каждого значения  $f$  — числа граней. Это можно показать простым компьютерным перебором всех возможных топологических индексов, учитывая примитивность многогранников и теорему Эйлера. На рис. 66 приведены гистограммы топологических индексов многогранников Вороного, имеющих только указанные грани (многогранники Вороного типа  $n_4 n_5 n_6$ ). Сравниваются леннард-джонсовская жидкость и кристаллическая фаза (ГЦК) при температуре плавления. Как и в случае с распределением числа граней на многогранниках (см. рис. 64), для жидкой фазы отмечается возрастание доли пятиугольных граней. Теперь, однако, дополнительно видно, что это вызвано увеличением числа многогранников, состоящих в основном из пятиугольников.

Обратим внимание на многогранники с индексами 0 2 8 2, 0 1 10 2, 0 1 10 3, 0 2 8 4. Они являются “ближайшими родственниками” додекаэдра, т.е. получаются из него небольшой модификацией. Так, например, индекс 0 1 10 2 получается заменой (срезкой) одного ребра додекаэдра новой гранью, которая сама будет четырехугольной и превратит две смежные пятиугольные грани додекаэдра в шестиугольники.

Для неплотных систем типа четырехкоординированных сеток или случайных точек топологическое многообразие многогранников Вороного оказывается намного богаче. Это связано с тем, что здесь присутствует много треугольных граней. Наличие треугольных граней снимает топологическое ограничение теоремы Эйлера на 7-, 8- и более угольные грани на многограннике. В работе [93] сделано перечисление возможных топологических индексов для разных  $n$ -гранников. В частности, для 14-гранника, на котором разрешаются грани от треугольной до шестиугольной, теоретически возможно 19 различных индексов. При наличии граней от трех- до семиугольных 14-гранник дает уже 123



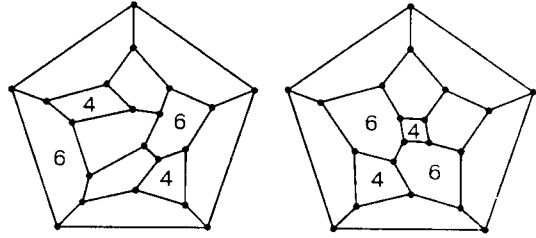
**Рис. 66.** Гистограммы топологических индексов многогранников Вороного, имеющих только 4-, 5- и 6-угольные грани. Кристаллическая фаза ГЦК (сверху) и жидкая фаза леннард-джонсовских атомов при температуре плавления.

индекса, а если учесть еще восьмиугольные грани, то могут реализоваться уже 379 различных индексов. Напомним, что если на многограннике нет треугольных граней, то возможно только семь топологических индексов [93].

**Изотопы.** Как уже отмечалось, полной однозначности между топологическим индексом и структурой нет. Одна из причин этого очевидна и связана с метрикой. Многогранники Вороного с одинаковой топологией могут иметь разный размер, форму, разное соотношение между длинами ребер и площадями граней [155]. Например, топологический индекс 0 0 12, мы знаем, соответствует додекаэдру. (Этот многогранник Вороного как известно, соответствует икосаэдрической координации атомов ближайшего окружения.) Однако тот же топологический индекс 0 0 12 может соответствовать и кристаллической структуре ГЦК. Легко убедиться, что многогранник Вороного этой решетки (ромбододекаэдр с индексом 0 12 0) при ничтожно малых искажениях за счет снятия вырождения с вероятностью  $1/32$  превращается в многогранник, имеющий только пятиугольные грани [150, 156]. Метрика этого многогранника, разумеется, отличается от метрики додекаэдра. У додекаэдра все грани — правильные пятиугольники, а каждая грань нашего многогранника из ГЦК — это ромб со срезанным острым углом (см. рис. 65, б).

Однако имеет место неоднозначность и другого рода: многогранники Вороного с тем же самым топологическим индексом могут различаться взаимным расположением граней, т.е. могут существовать разные *изотопы* одного и того же многогранника Вороного, имеющего заданный топологический индекс [157]. На рис. 67 приведены диаграммы Шлегеля [158] двух разных изотопов, соот-

**Рис. 67.** Диаграммы Шлегеля двух разных многогранников, имеющих одинаковый топологический индекс 0282. Они различаются взаимным расположением 4- и 6-угольных граней.



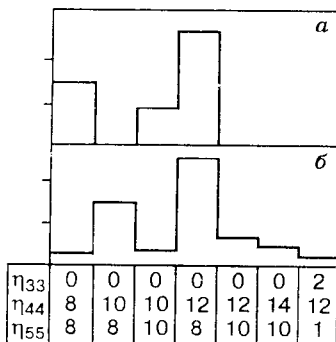
ветствующих топологическому индексу 0 2 8 2. Видно, что они различаются взаимным расположением четырех- и шестиугольных граней.

В связи с существованием изотопов встает вопрос о соответствии многогранников Вороного, имеющих одинаковые топологические индексы в жидкой и кристаллической фазе. На рис. 66 для нагретого кристалла ГЦК мы видим, в частности, индексы 0 3 6 5 и 0 4 4 6, которых много и в жидкости. В ранних работах, использующих топологический индекс, без каких-либо сомнений это принималось как указание на “кристаллическое” окружение соответствующих атомов в жидкости. Для более детального анализа данного вопроса требуется рассмотрение метрики окружения, а если нас интересует топология, то требуется более тонкая топологическая характеристика.

**Индекс соседств.** Для более детальной характеристики топологии многогранника можно использовать *матрицу соседств*  $\{\eta_{ij}\}$ . Здесь каждый элемент  $\eta_{ij}$  указывает число  $j$ -угольных граней вокруг всех  $i$ -угольных граней на данном многограннике (см. Приложение). Подобные характеристики давно используются в двумерном случае, где для мозаики полигонов Вороного вычисляют вероятности  $\mu_{ij}$ , дающие число  $j$ -угольных полигонов вокруг  $i$ -угольных [159, 160].

В трехмерном пространстве мы определяем такую характеристику для отдельного многогранника. Однако и в этом случае она оказывается весьма громоздкой. В качестве более простой характеристики было предложено использовать только диагональные элементы этой матрицы [157]. Соответствующую строку можно назвать *индекс соседств*  $\eta_{33}\eta_{44}\eta_{55}\eta_{66}\dots$ .

Для выделения изотопов заданного топологического индекса можно рассчитывать числа  $\eta_{ij}$ , дающие количество  $i$ -угольных граней вокруг всех  $i$ -уголь-



**Рис. 68.** Гистограммы “изотопного” состава (см. текст) многогранников Вороного с топологическим индексом 0365 в кристаллической фазе ГЦК (а) и в жидкости (б).

ных граней на данном многограннике. Например, додекаэдр 0 0 12 имеет только один изотоп, так как может существовать только единственным топологическим способом. Причем отлично от нуля только  $\eta_{55} = 60$  (пять пятиугольных граней вокруг каждой из двенадцати пятиугольных граней додекаэдра).

На рис. 68 приведены гистограммы изотопного состава многогранников Вороного с топологическим индексом 0 3 6 5 в кристалле и в жидкости. Видно, что топология таких многогранников не одинакова в разных фазах. Изотоп с индексом соседств 0 8 8 присутствует в кристалле в количестве  $\sim 30\%$ , но его практически нет в жидкости. Наоборот, в жидкости в заметном количестве есть изотоп с индексом соседств 0 10 8, которого нет в кристалле.

### 8.1.2. Метрические характеристики

**Объем и площадь поверхности.** Основными метрическими характеристиками многогранника являются его объем  $V$  и площадь его поверхности  $S$ . Сразу отметим, что среднее значение объема многогранника Вороного  $\bar{V}$  не несет новой информации о системе, поскольку всегда равно значению обратной плотности. Это понятно, так как сумма объемов всех многогранников Вороного равна полному объему системы.

Распределения многогранников Вороного по объему и площади поверхности характеризуют меру однородности системы. Для всех однородных систем распределения имеют симметричный, гауссоподобный вид (см., например, 126, 127, 161)). Для плотных упаковок сферических частиц эти распределения достаточно узкие, полуширина их составляет лишь несколько процентов от среднего значения. Напротив, если в системе имеются относительно крупные поры, то многогранники Вороного атомов, находящихся на их границах, имеют, очевидно, больший объем. Это приводит к несимметрии распределения, затянутости в сторону больших объемов.

**Сферичность.** Вместо размерных величин объема и площади поверхности можно использовать сконструированную из них безразмерную характеристику. Для этого вычисляется отношение (в соответствующих степенях) объема к площади или, наоборот, площади к объему многогранника. Такого рода характеристики давно используются в геологии (минералогии) для количественной меры формы гранул (зерен) руд и минералов. Для многогранников Вороного была предложена нормированная мера — *коэффициент сферичности* многогранника [93]:

$$k_{\text{sph}} = 36\pi V^2 / S^3 .$$

Нормировка выбирается таким образом, чтобы ее значение равнялось 1 для сферы. Поэтому величина  $k_{\text{sph}}$  для любого многогранника меньше единицы, причем тем меньше, чем более искаженным (вытянутым) он является. С помощью этой меры характеризуется “равномерность” окружения атома. Среднее значение сферичности многогранников Вороного для системы случайных



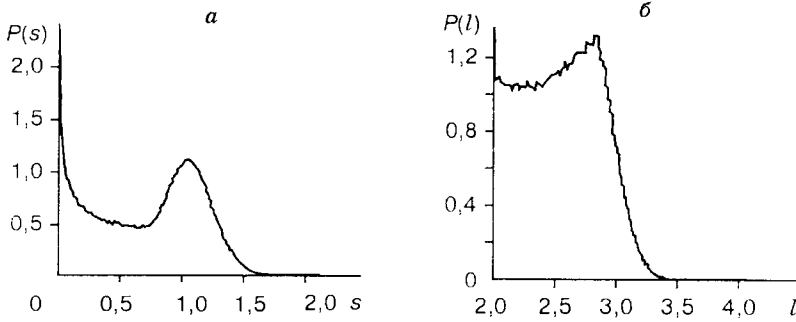


Рис. 69. Гистограммы распределения площадей граней  $s$  (а) и длин ребер  $l$  (б) для упаковки сферических частиц [127].

точек оказывается равным примерно 0,53; для аморфной фазы сферических атомов — около 0,72; для жидкой — 0,70 [93, 162]; для неупорядоченной тетраэдрической сетки — примерно 0,475; для воды — 0,58 [149].

**Площади граней и длины ребер.** Дополнительную метрическую информацию о строении многогранника можно увидеть из распределений площадей граней  $s$  и длин ребер  $l$ . (Заметим, кстати, что распределение многогранников Вороного по длинам ребер — это не что иное, как распределение сетки Вороного по длинам связей.) Характерной особенностью этих распределений как для большинства плотных, так и для всех рыхлых систем является максимум при малых значениях  $s$  и  $l$ . Это связано с тем, что в неупорядоченных системах на многогранниках Вороного всегда присутствуют маленькие грани, и следовательно, очень короткие ребра. Мелкие грани не означают каких-то существенных особенностей структуры ближайшего окружения. Они являются результатом более далеких и главным образом неосновных геометрических соседей. На рис. 69, взятом из работы [127], приведены типичные распределения площадей граней  $s$  и длин ребер  $l$  многогранников Вороного для упаковки шаров. В указанной работе сделан подробный анализ метрических и топологических характеристик для сравнения структуры упаковок, получаемых при различных условиях.

С другой стороны, любая, даже самая мелкая грань (или ребро) равноправно принимает участие в формировании топологии многогранника. Поэтому, начиная уже с самых ранних работ, у исследователей возникало естественное желание избавиться от таких “нефизических” граней и ребер, усложняющих топологию. Делается это обычно путем отбрасывания граней и ребер, размер которых меньше некоторых заданных пределов [92, 163, 164]. Формализованный способ упрощения многогранников мы рассмотрим ниже.

**Радиальное распределение ( $G$ -распределение).** Простой и наглядный смысл несет в себе распределение геометрических соседей по расстояниям. Это

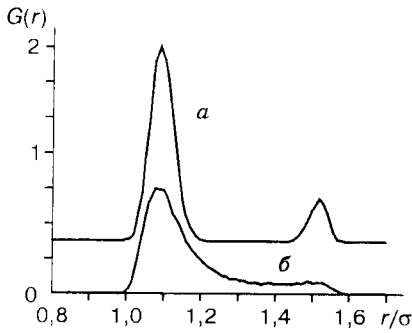


Рис. 70. Гистограммы  $G$ -распределения для кристалла ГЦК ( $a$ ) и аморфной фазы леннард-джонсовских частиц ( $b$ ).

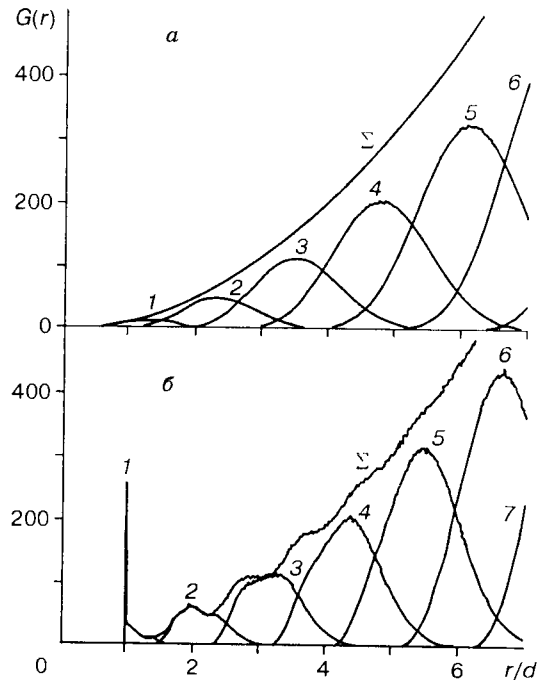


Рис. 71. Вклад последовательных геометрических соседей в функции радиального распределения для системы случайных точек ( $a$ ) и упаковки твердых сфер с плотностью  $\eta = 0.5$  ( $b$ ) (см. текст). Кривые 1—7 соответствуют номеру соседа. Рисунок из работы [166].

обычное радиальное распределение, но учитывающее только соседей, определяемых многогранником Вороного (см. [94, 165]). На рис. 70 показано такое распределение для кристалла и аморфной фазы леннард-джонсовских частиц. Видно, что геометрические соседи — это не только “первая координационная сфера”, но и более далекие. Ниже, рассматривая структуру жидкой воды, мы еще обратимся к этому распределению.

Радиальное распределение можно построить не только для первых, но и для вторых геометрических соседей, т.е. для атомов, являющихся геометрическими соседями геометрических соседей данного атома (такая идея впервые была реализована Галашевым [90]). Продолжая эту мысль, можно построить распределение не только для первых и вторых, но и для третьих и последующих геометрических соседей. Однако, чтобы не запутаться с соседями, следует работать со всем разбиением Вороного—Делоне целиком и определять соседей по связям на сетке Делоне. Недавно такой подход был осуществлен для разложения радиальной функции распределения на составляющие для разных соседей. С помощью такой процедуры удалось провести анализ дублета второго максимума радиальной функции распределения аморфной фазы [165]. В работе [166] с тех же позиций проводится разделение соседей в системе случайных точек, моделирующих разбавленный раствор (рис. 71).