

Рис. 86. Простейшие кластеры на сетке Вороного из узлов, имеющих малое значение меры T (хорошие тетраэдры), и соответствующие им конфигурации атомов.

рии и называется спиралью Бурдейка (см. рис. 86, *г*). Вершины тетраэдров в этой “стопке” лежат на винтовой линии [189].

Отметим, кстати, что полная икосаэдрическая конфигурация атомов изображается на сетке Вороного кластером в виде додекаэдра. Такая конфигурация атомов обладает высокой локальной плотностью и не является элементом кристаллических структур. Ранее считалось, что она характерна для всех плотных некристаллических упаковок. Однако, как было показано в [155] на примере леннард-джонсовских жидкостей и стекол, икосаэдрических конфигураций в плотных системах одинаковых частиц не бывает. Имеются только фрагменты этой конфигурации (см., например, рис. 85).

9.2.2. О-окраска

Кластеры из квартоктаэдрических симплексов принципиально отличаются от рассмотренных выше агрегатов из тетраэдров (рис. 87). Для квартоктаэдров естественно объединяться либо в пары, образуя полуоктаэдры, либо в квартеты, представляя октаэдры. В этих случаях симплексы объединяются гранью, на которой расположено длинное ребро (диагональ октаэдра). Расстояние меж-

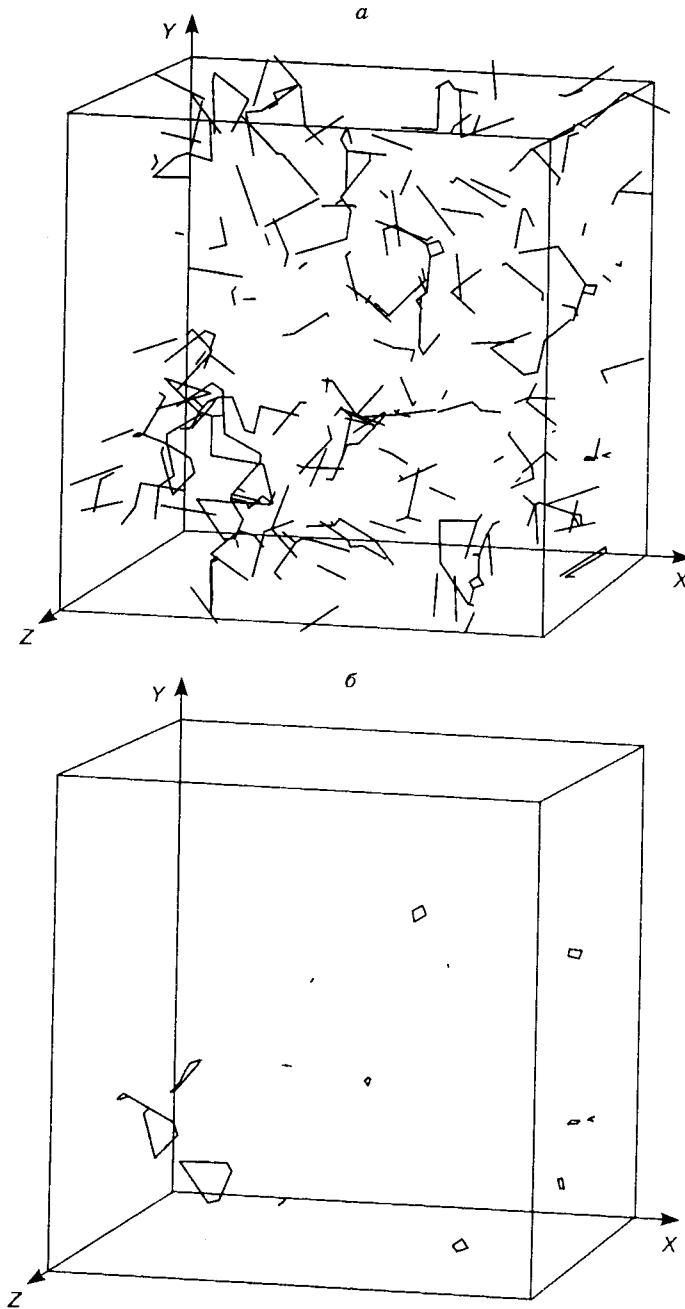


Рис. 87. Мотивы взаимного расположения хороших квартоктаэдрических конфигураций атомов на сетке Вороного для модели, используемой на рис. 85. Окрашено 20 % узлов, имеющих наименьшее значения меры O (а). Скелеты данных кластеров (б).

ду центрами таких симплексов оказывается маленьким (связь сетки Вороного короткая). На рис. 87 полуоктаэдры видны в виде коротких палочек, а октаэдры — как маленькие четырехчленные кольца. Вместе с тем видны линейные цепи с длинными связями сетки Вороного. Это результат может показаться неожиданным. Получается, что далеко не все даже очень хорошие квартоктаэдры объединяются в родные для них полуоктаэдры и октаэдры. В этом случае объединение квартоктаэдров происходит по грани без длинного ребра. Такие конфигурации квартоктаэдров мы называем волошаэдрами, на них впервые обратил внимание В.П. Волошин. Смежные квартоктаэдры в этом случае относятся к разным октаэдрическим конфигурациям, имеющим общую грань. Такое расположение октаэдров запрещено в кристалле ГЦК, однако возможно в ГПУ. В некристаллической системе, как можно видеть, присутствуют черты, свойственные обеим плотнейшим упаковкам.

На рис. 88 показаны простейшие кластеры, выделенные с помощью *O*-окраски, и соответствующие им конфигурации атомов. В частности, видно, что волошаэдры бывают двух разных сортов, которые определяются различным выбором квартоктаэдров из двух смежных октаэдров (см. рис. 88, *в*, *г*).

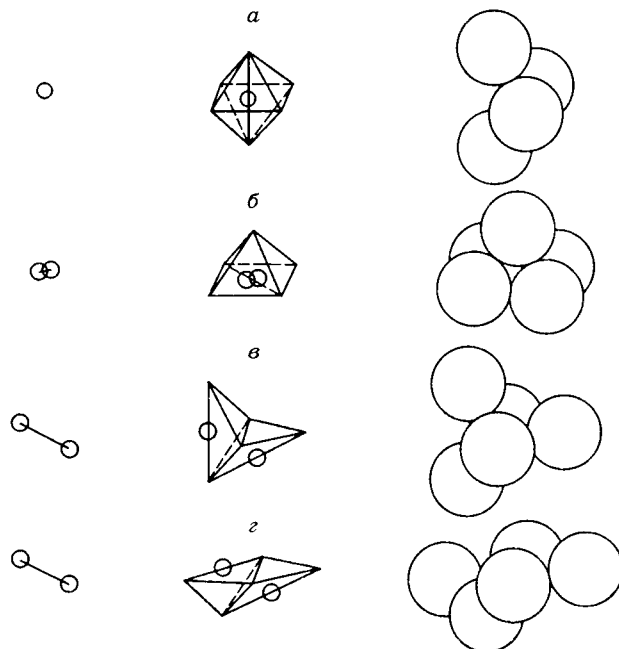


Рис. 88. Простейшие кластеры на сетке Вороного из узлов, имеющих малое значение меры *O* (хорошие квартоктаэдры), и соответствующие им конфигурации атомов.

9.2.3. *S*-окраска

Мера совершенности S для симплекса Делоне, введенная в 8.3.2, оказалась чрезвычайно полезной для исследования дефектов в кристалле. В работе [162] она применяется для анализа структуры образца, отрелаксированного после пластической деформации. Молекулярно-динамическая модель кристалла ГЦК, состоящая из 5324 леннард-джонсовских атомов, сначала подвергалась сдвиговому давлению с тем, чтобы возникло пластическое течение, затем воздействие снималось и система релаксировала. После релаксации кристаллическая структура восстанавливается, однако возникают множественные дефекты.

На рис. 89 показан результат анализа одной такой конфигурации. Внутри модельного куба нарисованы узлы сетки Вороного (и связи между ними), имеющие наибольшие значения меры S . Таким образом, они соответствуют симплицальным конфигурациям, форма которых в наибольшей мере отличается от форм правильного тетраэдра и квартоктаэдра. В данном случае выбраны узлы, для которых $S > 1,1$. Видны специфические кластеры, в частности в виде прямых линий и лестниц. Нарисованные кластеры указывают местонахождение

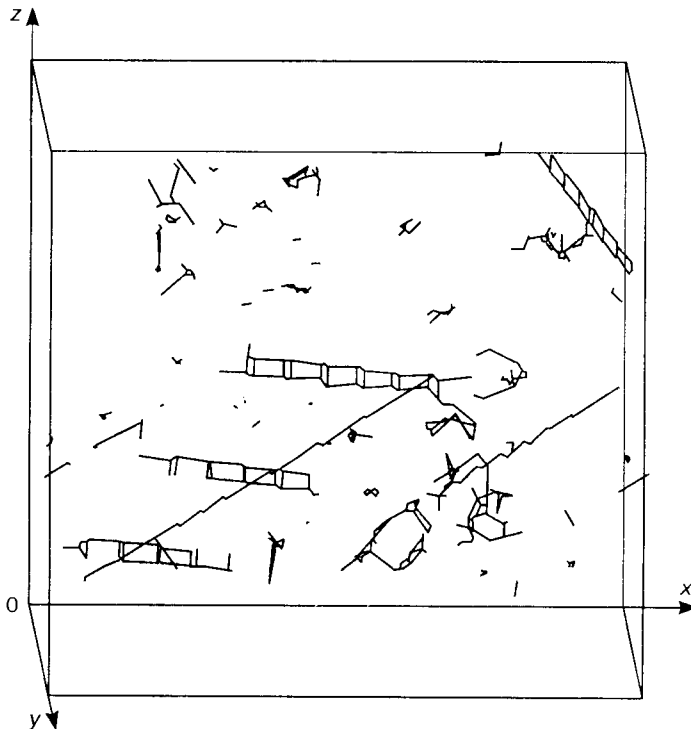


Рис. 89. Кластеры на сетке Вороного, демонстрирующие дефекты в структуре кристалла (модель из 5324 леннард-джонсовских атомов) после пластической деформации. Выделены узлы, соответствующие самым “несовершенным” симплицальным конфигурациям ($S > 1,1$), см. текст.

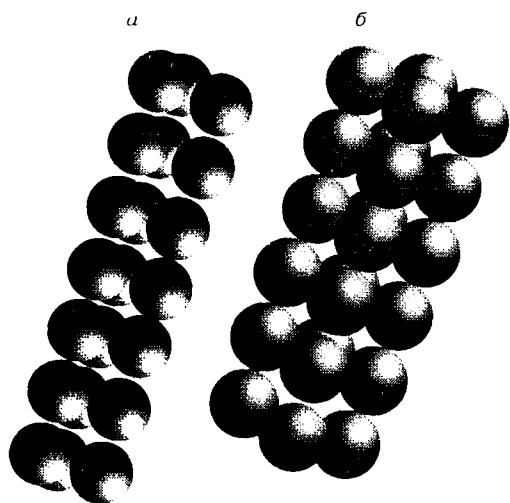


Рис. 90. Конфигурации атомов, соответствующие кластерам на сетке Вороного в виде прямых линий (*a*) и лестниц (*б*), показанных на рис. 89. Указанные “стопки” треугольников и ромбов отсутствуют в решетке ГЦК и представляют дефекты в данном кристалле.

конфигураций, не свойственных кристаллу ГЦК, т.е. демонстрируют дефекты в данном образце.

Анализ показывает, что кластеры в виде прямой (на самом деле это ломаная линия, состоящая из чередующихся коротких и длинных связей сетки Вороного) соответствуют стопке треугольников из атомов. Кластеры в виде лестниц соответствуют стопкам ромбов (рис. 90). Те и другие представляют собой различные дислокации, возникшие после пластической деформации образца.

9.3. Области структурной неоднородности в аморфном аргоне.

Анализ сетки Вороного

Рассмотрим, как использование идеологии окраски сетки Вороного в работе [183] позволило продемонстрировать наличие структурных неоднородностей в аморфной фазе леннард-джонсовских частиц. Найденные неоднородности обусловлены общими геометрическими причинами и имеют физическое проявление, наблюдаемое, в частности, в фононном спектре аморфной фазы, о чем подробнее пойдет речь в следующем разделе при работе с сеткой Делоне (см. также [190]).

9.3.1. Модель

Для анализа использовалась молекулярно-динамическая модель замкнутого аргона: 500 атомов с леннард-джонсовским потенциалом с параметрами для аргона ($\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\epsilon = 119 \text{ К}$) в кубе с периодическими граничными условиями при температуре $T^* = 0,2$ и приведенной плотности $\rho^* = 0,999$. Модель получена из переохлажденной жидкости ($T^* = 0,4$; $\rho^* = 0,818$) путем релаксации в течение 10 000 шагов в NPT-ансамбле (при постоянной температуре $T^* = 0,2$ и давлении $P = 0$). Получившееся аморфное состояние оказывается достаточно устойчивым, тенденции к кристаллизации за время эксперимента

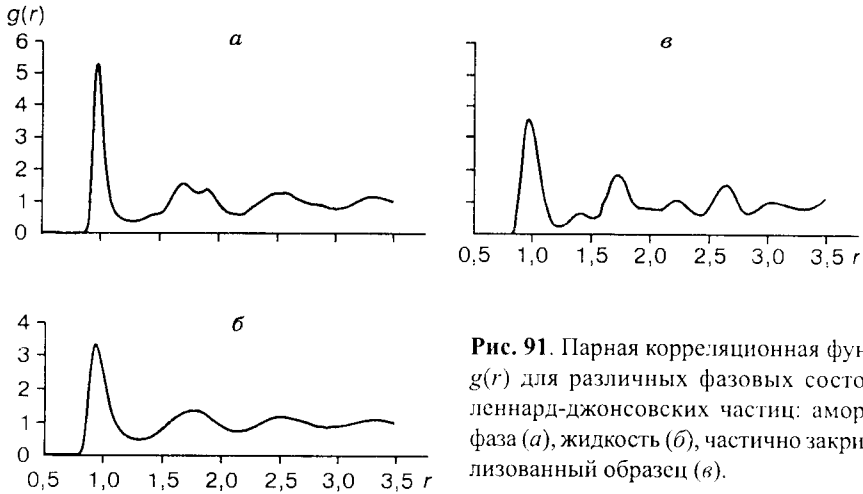


Рис. 91. Парная корреляционная функция $g(r)$ для различных фазовых состояний леннард-джонсовских частиц: аморфная фаза (*a*), жидкость (*б*), частично закристаллизованный образец (*в*).

не наблюдалось. Значение коэффициента диффузии, определяемое из среднеквадратичного смещения атомов, было оценено как $D < 2,0 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Парная корреляционная функция $g(r)$ полученной некристаллической модели приведена на рис. 91, *a*. Мы видим типичное для простых систем поведение: узкий первый пик и четкое дублетное расщепление второго максимума. Для сравнения приведены также парные корреляционные функции для жидкой фазы (для нее характерны плавные максимумы) и для модели, в которой произошла кристаллизация. Последняя ситуация у нас возникла при понижении температуры жидкой фазы в NVT-ансамбле. В этом случае сохраняется средняя плотность жидкой фазы и имеется больше возможностей для движения атомов. В результате атомы успевают образовать области с кристаллической структурой. Функция $g(r)$ такой модели демонстрирует достаточно четкие пики, характерные для поликристаллической структуры ГЦК.

9.3.2. Области совершенной и несовершенной структур

В соответствии с изложенным подходом исследование взаимного расположения симплексов Делоне выбранной формы проводится путем окраски узлов сеток Вороного согласно соответствующей мере. Для каждого симплекса Делоне вычислялись меры T , O и S .

Картина кластеров при T - и O -окраске сетки Вороного нашей аморфной фазы аналогична показанной на рис. 85 и соответственно рис. 87.

На рис. 92 показаны скелеты кластеров из наиболее совершенных симплексов Делоне, определяемых с помощью меры S . Прежде всего обратим внимание на сильную скоррелированность совершенных симплициальных конфигураций. Ясно видны целые области, где симплексы более «совершенны». При рассмотрении по отдельности самых совершенных тетраэдров и октаэдров те и

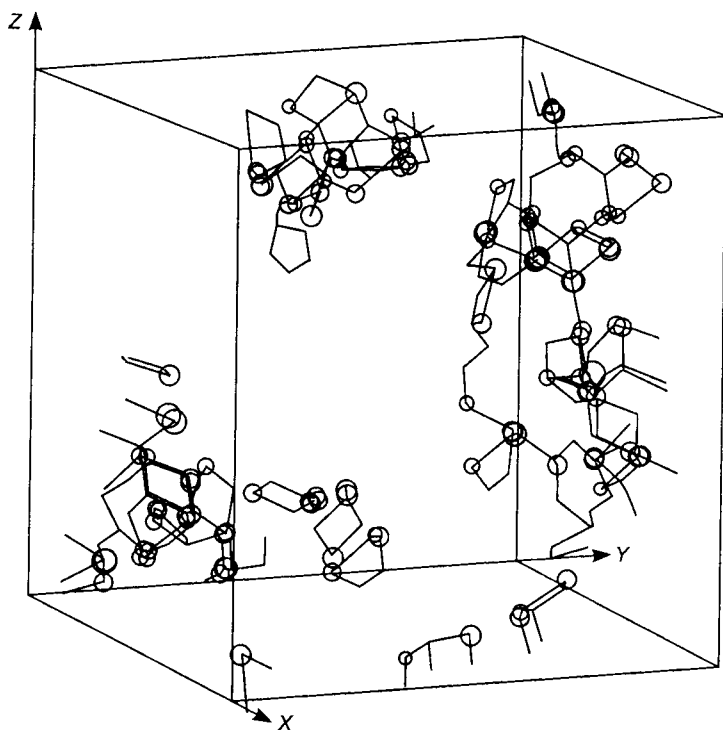


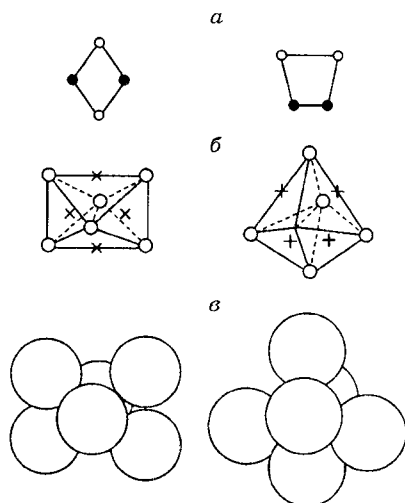
Рис. 92. Скелеты кластеров при S -окраске сетки Вороного аморфного аргона. Изначально было окрашено 22,03 % узлов сетки ($S < 0,25$), после удаления мертвых концов осталось 7,85 % узлов.

другие распределены, как мы видели, более или менее равномерно. Вместе с тем они предпочитают объединяться между собой.

Характерными элементами кластеров при S -окраске являются четырехчленные кольца в форме ромба и трапеции. Оба эти кольца соответствуют укладке двух хороших тетраэдров и двух хороших квартоктаэдров, но при разном их взаимном расположении (рис. 93). Легко увидеть, что атомные конфигурации, соответствующие этим кольцам, являются элементами плотнейших кристаллических упаковок ГЦК и ГПУ. Однако присутствие таких элементов никоим образом не означает, что аморфное вещество состоит из фрагментов кристаллических структур. Эти элементы являются слишком малыми, перемешаны с другими и расположены без признаков трансляционной симметрии.

Если в образце произошла кристаллизация, то ее хорошо видно с помощью нашего анализа. Для иллюстрации мы окрасили S -окраской сетку Вороного нашей модели, в которой произошла частичная кристаллизация (рис. 94). Наблюдается четкая трансляционная симметрия, указывающая на наличие кристаллического ядра.

Рис. 93. Четырехчленные циклы, характерные для S -окраски сетки Вороного, и отвечающие им конфигурации атомов. Кластеры на сетке Вороного (*a*): черные кружки обозначают узлы сетки, соответствующие хорошим тетраэдрическим симплексам Делоне, светлые кружки — хорошим квартоктаэдрическим. Укладка симплексов Делоне в данных кластерах (*b*): кружки — центры атомов, крестики — центры симплексов. Соответствующие конфигурации атомов (*в*): левая представляет собой элемент структуры ГЦК, правая — элемент ГПУ.



Итак, в дополнение к полученному ранее результату о наличии хороших тетраэдров и квартоктаэдров можно добавить следующее. Взаимное расположение этих конфигураций сильно скоррелировано. Они стремятся объединяться, образуя области “совершенной” структуры. Такие области отнюдь не являются кристаллическими, хотя в масштабе нескольких симплексов могут воспроизводить элементы плотнейших кристаллических упаковок. Здесь присут-

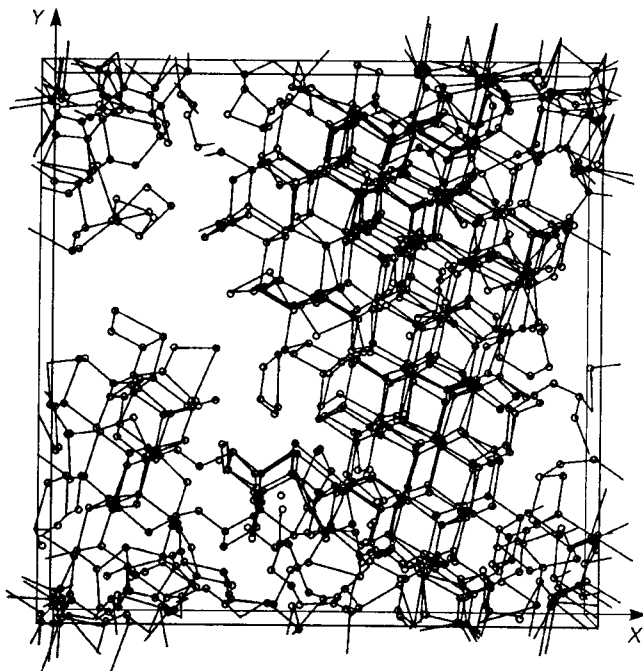


Рис. 94. Скелеты кластеров для S -окраски в частично закристаллизованном образце. Изначально было окрашено 47,3 % узлов ($S < 0,45$). В скелетах осталось 38,8 % узлов.

ствуют также элементы, не свойственные кристаллическим структурам, в частности, пятичленные кольца хороших тетраэдров. Все это препятствует возникновению кристаллического мотива из наших совершенных элементов. Поэтому укладка атомов в совершенные симплексы возникает только в небольших объемах, а между ними с неизбежностью появляются конфигурации, далекие от идеальных форм, которые представляют промежуточные области с “несовершенной” структурой.

9.4. Структурные мотивы на сетке Делоне

Узлами сетки Делоне являются сами атомы системы, поэтому на ней удобно изучать свойства, непосредственно относящиеся к атомам: свободный объем, потенциальную энергию, характеристики ближайшего окружения атома и т.п. Ниже мы рассмотрим, каким образом можно определить меру, характеризующую “совершенство окружения атома”, и с ее помощью выделить области структурной неоднородности в простых стеклах. Другое интересное исследование, использующее сетку Делоне, которое мы также обсудим, касается распределения избыточного свободного объема атомов в жидкостях.

9.4.1. Универсальные структурные неоднородности в простых стеклах

Известно, что многие аморфные материалы (стекла, полимеры) проявляют универсальные свойства в рассеянии света, термодинамике, дифракции нейтронов (см., например, [191] и обзор [192]). Одно из объяснений этого явления связывается с наличием в таких веществах неоднородностей [193]. Хотя экспериментально изучаемые материалы представляют собой относительно сложные молекулярные вещества, специфические структурные неоднородности проявляются и в простых системах. Мы уже видели это при исследовании мотивов в расположении совершенных симплексов Делоне в плотных системах сферических частиц.

Продолжим рассмотрение структурных неоднородностей в аморфной фазе сферически-симметричных атомов. Геометрическая причина таких неоднородностей в целом понятна и заключается в наличии конкурирующих механизмов, управляющих расположением атомов в веществе. С одной стороны, атомы стремятся образовать конфигурации с наибольшей локальной плотностью, с другой — должен реализоваться минимум энергии для всей системы. В случае сферических частиц, в частности, эти две тенденции вступают в конфликт друг с другом, в результате чего возникает некоторая компромиссная структура. Действительно, в трехмерном пространстве наиболее выгодной локальной конфигурацией является правильная тетраэдрическая укладка четырех атомов. Однако такими укладками невозможно однородно заполнить все пространство.

Плотнейшие кристаллические упаковки сферических частиц, как известно, содержат не только тетраэдры, но и более рыхлые конфигурации — октаэдр-

ры. В случае кристалла эти конфигурации регулярно чередуются. Так удается совместить локальные и глобальные требования в расположении атомов. В некристаллической фазе снимается условие на трансляционную симметрию. Поэтому в ней, как обсуждалось ранее, присутствует повышенная доля хороших тетраэдрических конфигураций, а их взаимное расположение может быть иным, чем в кристалле. Однако они по-прежнему сопровождаются хорошими квартоктаэдрическими конфигурациями. Эти два характерных кристаллических типа структурных элементов стремятся располагаться вместе, образуя области "совершенной", но не кристаллической структуры. Поскольку такое расположение атомов может реализоваться только в небольших масштабах, то они не заполняют пространство полностью, а перемежаются областями с более разупорядоченной структурой.

Отметим, что для атомов с другим потенциалом взаимодействия противоречия между локальным и глобальным принципом укладки может и не быть. Так, в работе [194] исследовалась структура молекулярно-динамической модели аморфного кремния. Никаких неоднородностей подобного рода там не удалось обнаружить. Это объясняется тем, что наиболее выгодной локальной конфигурацией атомов кремния является расположение четырех соседей вокруг центрального атома под тетраэдрическими углами. Но такими конфигурациями можно заполнить все пространство. Кристаллическая решетка алмаза один из примеров этого. Более того, существует однородная неупорядоченная тетраэдрическая сетка, для которой достаточны только очень малые вариации углов и длин связей [147].

Совершенство ближайшего окружения атома. Здесь мы опять приступаем к работе с самими атомами и их ближайшим окружением. Характеризовать ближайшее окружение атома можно с помощью различных параметров многогранника Вороного, однако, можно использовать не сам многогранник, а симплексы Делоне, связанные с центральным атомом. Отметим, что взаимосвязь между симплексами и атомами неоднозначна в том смысле, что каждый симплекс определяется четверкой атомов, а каждый атом участвует примерно в двадцати симплексах (точное их количество определяется числом вершин данного многогранника Вороного, см. Приложение).

В работе [190] было предложено использовать в качестве меры, характеризующей ближайшее окружение атома, среднее значение меры S симплексов, в которых участвует данный атом:

$$W = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N S_k .$$

Здесь N — число симплексов, общей вершиной которых является данный атом; S_k — мера совершенности для k -го симплекса. Если все симплексы при данном атоме являются правильными тетраэдрами или квартоктаэдрами, то величина W равна нулю. Малая величина W означает, что форма большинства симплексов, окружающих атом, близка к форме наших правильных фигур. Та-

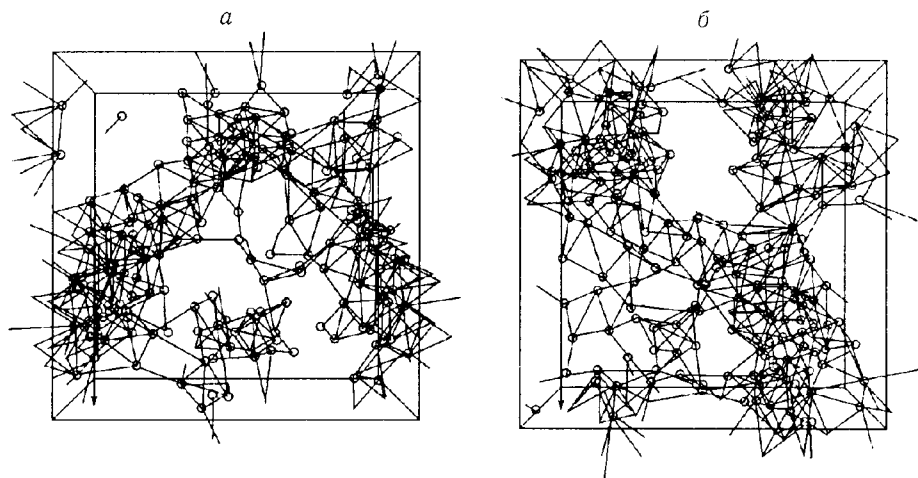


Рис. 95. Сетка Делоне модели аморфного аргона, окрашенная согласно значениям совершенности атомов W : окрашено 33 % атомов с наилучшим структурным окружением (*a*); 33 % атомов — с наихудшим (*б*).

ким образом, чем меньше W , тем совершенней структурное окружение данного атома.

Для анализа пространственного расположения атомов с различным структурным окружением используется сетка Делоне. Чтобы рассмотреть агрегаты из атомов с наиболее совершенным структурным окружением, следует выбрать (окрасить) на сетке Делоне только те узлы (атомы), для которых величина W меньше некоторого заданного значения. Аналогично, чтобы исследовать области самой несовершенной структуры, надо отметить те атомы, для которых значения W наибольшие.

Области совершенной и несовершенной структуры. Продолжим анализ молекулярно-динамической модели аморфного аргона, содержащей 500 атомов, используемой в предыдущем разделе. На рис. 95, *a* изображены атомы (вершины сетки Делоне вместе с соединяющими их ребрами), для которых $W < 0,56$. При этом граничном значении число окрашиваемых атомов составляет треть (33 %) всех атомов системы. Таким образом мы демонстрируем агрегаты атомов с наиболее совершенным структурным окружением. Аналогично, на рис. 90, *б* показаны вершины сетки Делоне с $W > 0,82$, демонстрирующие 33 % атомов с самым несовершенным структурным окружением.

Четко видны неоднородности пространственного расположения атомов с разным структурным окружением. Области локализации разделены в пространстве, но не являются изолированными островками, а представляют собой взаимопроникающие кластеры. Характерный размер областей обоих типов может быть оценен в 3—5 межатомных расстояний, то есть около 1—2 нм. Эта вели-

чина определяет длину корреляций структурных неоднородностей в нашей модели.

Подчеркнем, что мы имеем дело именно со структурными неоднородностями. Если говорить о плотности в этих областях, то она различается незначительно, с этой точки зрения наша система является вполне однородной. Однако обнаруженные структурные неоднородности не следует рассматривать как геометрический казус, они имеют также и физическое проявление.

Динамические свойства. Для демонстрации физической сущности наблюдаемых структурных неоднородностей в работах [190, 195] было исследовано динамическое поведение атомов в областях совершенной и несовершенной структур. С этой целью рассчитывались парциальные автокорреляционные функции скорости и их фурье-образы для обоих типов структурных областей. Было показано, что именно области несовершенной структуры ответственны за избыточную плотность низкочастотных колебаний. Этот результат проливает свет на природу низкочастотных пиков в фоновом спектре стекол [191, 192]. Действительно, основной характеристикой динамического поведения атомов является автокорреляционная функция скорости, широко используемая в теории жидкости:

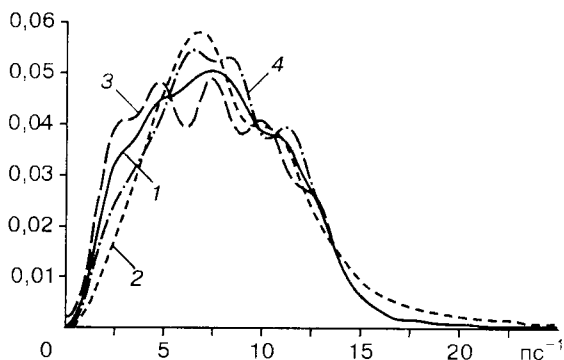
$$K(\tau) = \langle v(t)v(t+\tau) \rangle_{t,N}.$$

Усреднение обычно проводится по всем атомам системы. Однако эта функция может быть рассчитана для каждого атома в отдельности или для любого подансамбля атомов. Важное значение этой функции в частности в том, что ее фурье-преобразование дает спектр плотности колебательных состояний [196]:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) K(\tau) d\tau.$$

Рассчитанный для нашей модели, он представляет собой выпуклую кривую типичную для большинства стекол (см. кривую 1 на рис. 96). Главной особенностью данного спектра является довольно явственное плечо на низких частотах, примерно на 3 пс^{-1} . Подобная особенность наблюдается также и в дру-

Рис. 96. Спектр плотности колебательных состояний для застеклованного (кривая 1) и кристаллического (2) аргона. Парциальные спектры колебательных состояний рассчитаны для областей несовершенной (3) и совершенной структуры (4).



гих работах [196, 197]. Это плечо представляет собой избыточную плотность колебательных состояний, “бозонный пик”, что наблюдается в реальных экспериментах в стеклах. В кристаллах такого не бывает, что подтверждается и нашими расчетами, специально проведенными для кристаллической фазы (см. кривую 2 на том же рисунке), где имеет место обычное “дебасвское” поведение спектра при низких частотах.

Структурный смысл этого плеча становится более ясен при рассмотрении парциальных спектров колебательных состояний. С этой целью мы рассчитали автокорреляционные функции для подансамблей 33 % атомов в совершенном и 33 % — в несовершенном окружениях, показанных на рис. 95, и сделали для них фурье-преобразования. Видно, что низкочастотное плечо увеличивается в парциальном спектре атомов несовершенной структуры и уменьшается для совершенной (см. рис. 96, кривые 3 и 4). Этот результат непосредственно демонстрирует, что низкочастотные моды находятся преимущественно на атомах с несовершенным окружением.

Варьирование числа атомов в структурных группах от 10 до 50 % показало, что во всех случаях результаты аналогичны показанному для 33 %. При этом “бозонный” пик более отчетлив в случае выбора меньших подансамблей, т. е. при выделении атомов с наиболее несовершенной структурой.

9.4.2. Распределение свободного объема в жидкости и стекле

Приписывая каждому атому (узлу сетки Делоне) объем его многогранника Вороного, можно исследовать кластеры из узлов, имеющих повышенное значение этой меры. Такой подход выводит нас на исследование проблемы стеклования. Однако структурный аспект этого явления не так прост и будет ниже рассмотрен дополнительно.

Концепция свободного объема является одной из наиболее употребительных для объяснения подвижности в жидкостях и твердых аморфных телах. Согласно ей, переход жидкости в стекло происходит при уменьшении среднего свободного объема системы ниже некоторого критического значения. Развивая эту идею, Кохен и Грест [198] предположили, что переход жидкость—стекло имеет перколяционный характер: макроскопическая подвижность в жидкости возникает, когда появляется пронизывающий всю систему кластер из атомов, имеющих повышенный свободный объем.

Хотя эта идея кажется правдоподобной, имеются работы, в которых ставится под сомнение сама концепция Кохена—Греста [199]. В работах [200, 201] было проведено подробное исследование распределения многогранников Вороного большого объема на молекулярно-динамических моделях жидкости, кристалла и аморфного твердого тела леннард-джонсовских атомов. Было показано, что характеристики перколирующих кластеров и пороги протекания оказались для всех трех фаз практически одинаковыми. Такой результат недвусмысленно показывает, что фазовый переход жидкость — аморфное тело не

связан прямо с перколяцией по областям с повышенным свободным объемом вокруг атомов.

Для этой цели использованы модели жидкой, застеклованной и кристаллической (ГЦК) фазы леннард-джонсовских атомов, полученные методом молекулярной динамики. Каждая модель содержала по 500 атомов в модельном кубе с периодическими граничными условиями. Плотность каждого фазового состояния поддерживалась одной и той же $\rho^* = \rho\sigma^3 = 1$. Это было сделано для того, чтобы исключить роль различной плотности, а исследовать только структурный аспект. Кристалл и жидкость имели одинаковую температуру $T^* = kT/\varepsilon = 1$. Для аморфного тела $T^* = 0,2$. Соответствие моделей указанным термодинамическим состояниям вещества подтверждается анализом диффузионной подвижности атомов: в кристалле и аморфной фазе диффузия практически отсутствует. Кроме того, радиальные функции распределения демонстрируют характерные особенности, присущие данным фазам. Все приводимые ниже данные были получены усреднением по 75 независимым молекулярно-динамическим конфигурациям для каждого фазового состояния.

Имеются разные подходы к количественному определению свободного объема. В работах [202, 203], например, он вычисляется сложным интегрированием с учетом межатомного потенциала взаимодействия. Другой подход, который предложили еще Кохен и Грест [198], использует в качестве меры свободного объема каждого атома объем его многогранника Вороного (за вычетом объема самого атома). Этот подход имеет ряд преимуществ, не последнее из них то, что расчет многогранников Вороного требует существенно меньше (в сотни раз) машинного времени, нежели расчет объемного интеграла.

Распределения многогранников Вороного по объему для всех трех фазовых состояний напоминают распределение Гаусса и отличаются только значениями дисперсии (рис. 97). Тот факт, что дисперсия для кристалла получилась больше, чем для разупорядоченной аморфной фазы, связано с различием их температур.

Рис. 97. Распределение объемов многогранников Вороного в жидкости (1, дисперсия $2,14 \cdot 10^{-3}$), кристалле ГЦК (2, дисперсия $1,20 \cdot 10^{-3}$), и аморфном состоянии (3, дисперсия $0,96 \cdot 10^{-3}$). Среднее значение у всех распределений одинаково: $\bar{V} = 0,708$, поскольку все модели имеют одинаковую плотность.

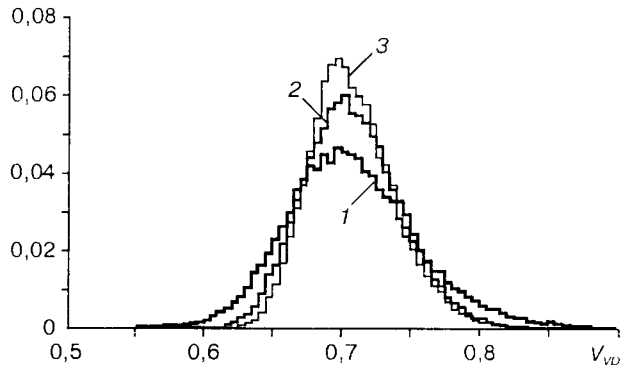


Таблица 2. Перколяционные характеристики сетки Делоне для моделей различных фаз при окраске атомов по объему их многогранников Вороного

| Модель | p_c | V_c | P_∞ |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| ГЦК | $0,116 \pm 0,038$ | $0,751 \pm 0,009$ | $0,829 \pm 0,449$ |
| Жидкость | $0,122 \pm 0,260$ | $0,763 \pm 0,010$ | $0,798 \pm 0,317$ |
| Стекло | $0,128 \pm 0,230$ | $0,744 \pm 0,005$ | $0,806 \pm 0,300$ |

Перколяционный анализ начинается с окраски сетки Делоне, то есть с выделения тех узлов (атомов), для которых объем многогранника Вороного превышает заданное пороговое значение. Смежные окрашенные узлы объединяются в кластеры. Прежде всего нас интересует порог перколяции p_c , т. е. минимальная концентрация окрашенных узлов (атомов), при которой в модели образуется перколирующий кластер, а также соответствующее ему пороговое значение объема многогранника Вороного — *критический объем* V_c .

Из табл. 2 видно, что порог перколяции p_c для всех моделей в пределах статистического разброса по разным реализациям оказывается одинаковым. Это может указывать на сходство (одинаковую природу) таких кластеров. Отметим в этой связи сходство других перколяционных характеристик моделей. Например, мощность перколяционного кластера на пороге перколяции P_∞ , определяемая как отношение числа узлов сетки, принадлежащих к перколяционному кластеру, к полному числу окрашенных узлов, дополнительно указывает на сходство перколяционных кластеров в разных системах.

Видимое различие в величине критического объема V_c (за пределами статистического разброса) для всех трех фаз объясняется различными дисперсиями распределений объемов многогранников Вороного, т. е. имеет под собой тривиальную метрическую причину и не связано со структурой перколяционного кластера. Действительно, при той же доле окрашенных многогранников большее значение V_c будет иметь та система, у которой шире распределение. Заметим по этому поводу, что при помощи компьютерного моделирования легко приготовить квазистационарные модели кристалла и жидкости с одинаковым значением дисперсий распределения объемов многогранников Вороного, например, жидкость и перегретый кристалл или нормальный кристалл и переохлажденная жидкость. В этих случаях совпадают не только значения p_c , но и V_c . Таким образом, можно утверждать, что по крайней мере фазовый переход жидкость—кристалл не определяется появлением перколяционного кластера из молекул, имеющих избыточный свободный объем.

Смешанная окраска узлов и связей сетки Делоне. Описанный выше способ окраски сетки Делоне задает простейшую постановку перколяционной задачи. Однако можно усложнить ее, чтобы учесть более тонкие моменты в расположении молекул с большим объемом многогранников Вороного.

Прежде всего обратим внимание на то, что связи сетки Делоне не являются равноценными. Среди геометрических соседей есть как более близкие, так и более далекие, возникающие на короткое время и не отвечающие физическому соседству молекул. Для устранения влияния длинных связей можно использовать *смешанную* окраску сетки Делоне. В этом случае одновременно учитываются и объем многогранников Вороного, и длина связей. Иначе это можно сформулировать как задачу узлов на редуцированной сетке Делоне, в которой удалены наиболее длинные связи.

Однако ни одна из постановок перколяционных задач не позволила обнаружить какие-либо характеристики перколяционного кластера, которые отличали бы жидкость одновременно и от аморфного твердого тела, и от кристалла ГЦК [200].

Таким образом, перколяция по атомам с большим объемом не является главной структурной причиной текучести. Представление о таком кластере является, по-видимому, слишком упрощенной картиной. Для движения атому достаточно участвовать в коллективном движении сравнительно небольшого числа своих соседей, а как это совмещается с движением атомов во всей системе, требует дополнительных исследований.

Приведенные результаты не дискредитируют саму концепцию свободного объема, который, конечно, необходим для возникновения макроскопической текучести, но можно заключить, что текучесть не связана прямо с появлением перколяции по атомам, имеющим вокруг себя избыточный свободный объем. С другой стороны, переход между жидкой и твердой фазами не может не иметь перколяционного характера, так как плавление или стеклование представляют собой типичное явление *критической* природы. Однако для этого следует обратить внимание на другие характеристики структуры.

9.5. Геометрические аспекты стеклования

Исследованию перехода жидкой фазы в твердое некристаллическое состояние посвящено огромное количество экспериментальных и теоретических работ. Мы ограничимся одноатомными системами, преследуя цель рассмотреть геометрическую сторону явления и дополнительно показать возможности метода Вороного—Делоне. Рассматриваемые результаты были получены в свое время в работах [204, 205], где использовались молекулярно-динамические модели жидкого, переохлажденного и застеклованного рубидия [206].

Изучено взаимное расположение симплексов Делоне с большими радиусами описанных сфер (“рыхлые” локальные конфигурации атомов) и симплексов, близких по форме к правильным тетраэдрам (наиболее плотные, “жесткие” конфигурации). Показано, что в жидкой фазе существует перколяционный кластер из рыхлых симплициальных конфигураций атомов и отсутствует перколяция по симплексам с формой, близкой к правильному тетраэдру. В модели застеклованного состояния, наоборот, нет перколяции по рыхлым областям, но есть перколирующий кластер из жестких конфигураций.

Модель нормальной жидкости, будем обозначать ее как (*l*), соответствует температуре $T_l = 315$ К, что несколько выше температуры плавления рубидия. Коэффициент самодиффузии, найденный из среднеквадратичного смещения атомов $D_l = 3,8 \cdot 10^{-5}$ см²с⁻¹. Модель переохлажденной жидкости (*s*) получена при температуре $T_s = 203,2$ К. Коэффициент самодиффузии для нее $D_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$ см²с⁻¹. Для застеклованного состояния (*q*) $T_q = 4,51$ К. Значение D_q неизмеримо мало (за время молекулярно-динамического эксперимента его трудно оценить).

Здесь мы вновь работаем с сеткой Вороного. Выбор узлов на этой сетке, соответствующих симплицальным конфигурациям с большими радиусами описанных сфер, назовем *R*-окраской, аналогично тому, как выбор узлов с помощью меры *T* называли *T*-окраской.

На рис. 98 приведены гистограммы распределения радиусов описанных сфер симплексов Делоне указанных моделей. Для рассмотрения областей с низкой локальной плотностью мы окрашиваем в *R*-цвет узлы сеток Вороного, начиная с самых больших радиусов. Увеличивая долю окрашенных узлов, мы находим пороговую долю окрашенных узлов p_c^R и критическое значение радиуса R_c на момент возникновения перколирующего кластера. Заштрихованные части выделяют симплексы, окрасившие узлы сеток Вороного в *R*-цвет на момент появления перколяционных кластеров.

Пунктиром отмечено значение радиуса $R_{\text{oct}} = 0,708$, равное радиусу описанной сферы вокруг правильного октаэдра с ребром, равным единице. Эта величина может служить границей, разделяющей симплексы на рыхлые и нерыхлые. В самом деле, для твердых шаров единичного диаметра такой радиус имеют правильные квартоктаэдры. Октаэдр представляет из себя жесткий агрегат из шести касающихся шаров, центры которых лежат на сфере радиуса R_{oct} . Однако если радиус описанной сферы несколько больше, то данные шесть шаров уже не могут все касаться друг друга. Появляется принципиальная возможность сместить хотя бы один шар. Если же на сфере радиуса $R > R_{\text{oct}}$ находится не шесть, а меньше шаров (пять или четыре), то смещение хотя бы одного шара внутрь этой сферы будет тем более возможно. Таким образом, радиус описанной сферы симплекса больший, чем R_{oct} , может гарантировать подвижность данной симплицальной конфигурации независимо от ее внешнего окружения.

Атомы рубидия не являются твердыми шарами. Однако для качественной границы величина R_{oct} остается разумной. Для жидкостей (модели (*l*) и (*s*)), найденные величины R_c превосходят R_{oct} , а для стекла R_c оказывается меньше R_{oct} (см. рис. 93). Таким образом, можно утверждать, что в моделях жидкой фазы существует пронизывающий весь образец агрегат, атомы которого способны в данный момент к смещениям. В модели стекла такого агрегата нет, а перколирующий *R*-окрашенный кластер содержит много симплицальных конфигураций, радиусы которых меньше чем R_{oct} , т. е. в которых смещения атомов в данный момент могут быть затруднены.

На рис. 99 приведены гистограммы тетраэдричности симплексов Делоне для наших моделей. В жидкостях это мономодальное распределение, а в стекле

имеется максимум при малых T . Этот факт, как отмечалось, является общим для всех плотных неупорядоченных систем.

Теперь окраску сетки Вороного мы проводим начиная с узлов, имеющих наименьшие значения меры T , выделяя наиболее тетраэдричные симплексы. Заштрихованными частями гистограмм на рис. 99 выделяются симплексы Делоне, которые требуется окрасить, пока появится перколирующий кластер. Пунк-

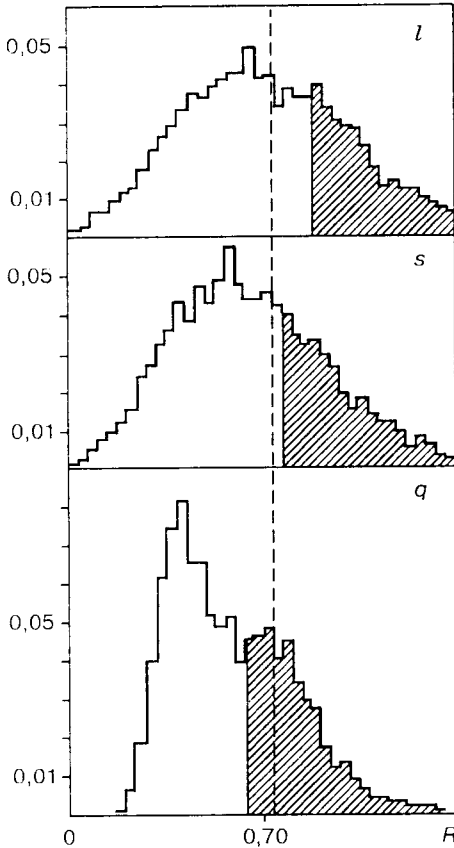


Рис. 98. Гистограммы распределения радиусов описанных сфер симплексов Делоне для моделей жидкого (l), переохлажденного (s) и застеклованного (q) рубидия. За единицу длины взято положение первого пика функции радиального распределения. Заштрихованные области указывают количество симплексов, принятых в рассмотрение (окрасивших узлы сетки Вороного) на момент появления перколяционного кластера. Пунктир отмечает радиус описанной сферы для идеального октаэдра, $R_{\text{окт}} = 0,708$.

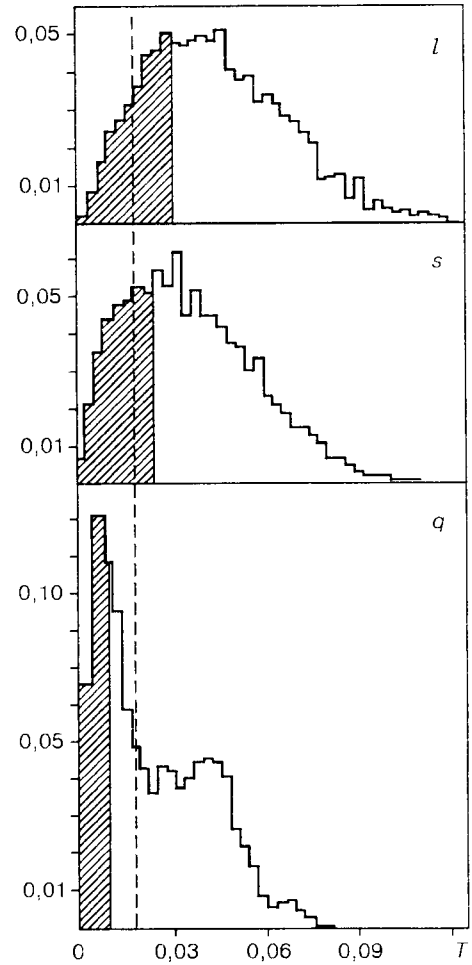


Рис. 99. Гистограммы распределения тетраэдричности симплексов Делоне. Заштрихованные области указывают количество симплексов, окрасивших узлы сеток Вороного на момент появления перколяционного кластера. Пунктир отмечает границу для "хороших" тетраэдров. $T_b = 0,18$.

тир ограничивает класс “хороших” тетраэдрических симплексов. Граничная величина T_b выбрана из рассмотрения подобного распределения для кристалла ГЦК при температуре плавления (см. рис. 82). Она выделяет пик при малых T , состоящий из тетраэдрических конфигураций, сохраняющихся в нерасплавленном кристалле.

Из рисунка видно, что в обеих жидкостях значения T_c существенно больше, чем T_b . Следовательно, перколирующие T -окрашенные кластеры, которые можно создать, содержат не только хорошие тетраэдрические, но и “плохие” симплициальных конфигураций. Напротив, для модели стекла (q) граница заштрихованной области левее пунктира ($T_c < T_b$). Это означает, что в стекле перколирующий кластер состоит исключительно из хороших симплексов.

Пороговые характеристики для наших окрасок показаны в табл. 3.

Итак, проведенный анализ симплексов Делоне показывает принципиальное различие структуры жидкой (текучей) и застеклованной (твердой) фаз. В жидкости существует пронизывающий весь образец (в этом смысле макроскопический) кластер, расположение атомов в котором таково, что в каждой симплициальной конфигурации, входящей в этот кластер, возможны смещения атомов вне зависимости от расположения других атомов. Такой кластер может обуславливать текучесть системы, ибо он пронизывает весь образец и его атомы имеют “люфт”, т.е. готовы к смещению.

В застеклованной фазе нет такого кластера. Напротив, в ней существует перколирующий кластер из атомных конфигураций, близких по форме к правильным тетраэдрам. Этот кластер может играть роль каркаса, придающего механическую твердость образцу. В самом деле, правильная тетраэдрическая конфигурация атомов наиболее устойчивая. Если мы имеем кластер из нескольких смежных тетраэдрических конфигураций (цепочка, декаэдр или икосаэдр), то он тем более устойчив, т.е. входящие в него атомы менее подвижны, чем другие атомы системы. Пока такие кластеры изолированы, они не оказывают принципиального влияния на подвижность атомов всей системы. Однако, если агрегат из тетраэдрических конфигураций становится перколирующим, то он будет препятствовать глобальной перестройке атомов. Появление такого кластера означает начало перехода системы в твердое состояние.

Таблица 3. Пороги перколяции p_c^R и p_c^T для R - и T -окрасок на сетках Вороного и пороговые значения радиусов описанных сфер симплексов Делоне R_c и тетраэдричности T_c для моделей нормальной (l), переохлажденной (s) жидкости и застеклованного состояния (q). При случайной окраске узлов для всех моделей $p_c = 0,48$

| Порог | l | s | q |
|---------|-------|-------|-------|
| p_c^R | 0,308 | 0,318 | 0,374 |
| p_c^T | 0,300 | 0,292 | 0,324 |
| R_c | 0,729 | 0,714 | 0,691 |
| T_c | 0,031 | 0,023 | 0,010 |