

## КОМПЬЮТЕРНАЯ ПОРОМЕТРИЯ

В этом разделе рассматриваются приложения нашего математического подхода к физико-химическим задачам, для решения которых требуется количественная информация о строении межатомного (порового) пространства. Обсуждаются примеры, использующие в разной степени возможности метода, от простого нахождения отдельных полостей до детального анализа всей системы пор и каналов для задач протекания. Данный подход, основанный на общих геометрических предпосылках, дающий возможность извлекать из компьютерных моделей информацию о содержащихся в них порах, естественно называть *компьютерной порометрией* [207].

### 10. ПРОБЛЕМА СТРУКТУРЫ ПОР

Сразу подчеркнем, что речь главным образом будет идти о моделях, состоящих из сферических частиц. Это малая доля из огромного множества реально существующих пористых материалов, но представляющая собой важнейший класс систем. Именно на таких сравнительно простых моделях оттачиваются теоретические подходы и формируется научное понимание различных аспектов пористых материалов.

Каждая конкретная физическая задача завязана на свои, для нее наиболее важные черты структуры межчастичного пространства. Ниже, рассматривая конкретные примеры, мы для каждой из них обсудим ее специфические проблемы, а здесь пока ограничимся замечаниям общего характера.

Работы Бернала начала 60-х годов [73] стимулировали не только структурные исследования, но и попытки количественного описания строения пор. При работе с шарами имеется возможность определить “узкое горло” и “тетраэдрическую пору”. Первое задается “просветом” между тремя ближайшими шарами, вторая представляет область пространства между четверкой шаров. Неупорядоченные упаковки шаров использовались для объяснения фильтрации осадочными породами [208], в работах [209, 210] обсуждались общие постановки структурных задач, в [211] рассматривались капиллярные явления.

Использование этих простых, интуитивно понятных геометрических образов см., например в [212—215]. Приступая к дальнейшим исследованиям, процитируем слова, сказанные в свое время Доддсом и Лейцельменом [210]: “Неотъемлемая черта структуры пористых материалов — их сложность и трудность геометрического описания. Однако возможно представить полную информацию об упаковке сфер, если имеем координаты центров всех сфер и их диаметры. Такая информация может быть получена из компьютерного моделирования упаковок. Однако этот массив данных выглядит бесполезным для практической цели связи структуры и свойств материала. Необходимо извлечь основные черты, важные для изучаемой проблемы, и использовать какие-то кон-

цептуальные модели структуры для установления связи между измеряемыми величинами...". Сейчас можно с уверенностью сказать, что с развитием метода Вороного—Делоне упомянутый массив данных может быть исследован в полной мере.

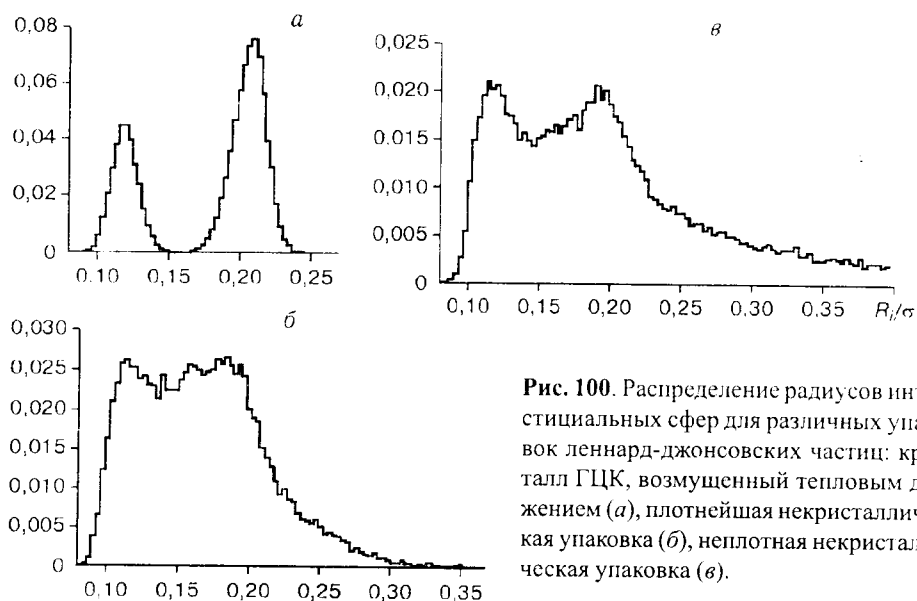
## 10.1. Характеристики полостей

Пустое пространство внутри ансамбля шаров представляет собой единую систему из относительно широких полостей и сравнительно более узких переходов между ними. Сложность исследования структуры этого континуума в том, что не существует четких физических границ между порами и связующими их каналами.

Метод Вороного—Делоне позволяет подойти к этой проблеме с количественной точки зрения. С его помощью удастся разбить наш континуум на дискретные части. Как говорят математики, удастся осуществить квантизацию системы, что открывает пути для ее количественного анализа.

### 10.1.1. Радиусы интерстициальных сфер

Для простой количественной характеристики полостей можно использовать радиусы интерстициальных (вписанных) сфер. Действительно, каждая интерстициальная сфера указывает тот объем внутри системы, который действительно свободен. Эта характеристика приобретает особое значение, когда мы имеем полный набор вписанных сфер. В этом случае можно с определенностью говорить о максимальных, минимальных и наиболее характерных масшта-

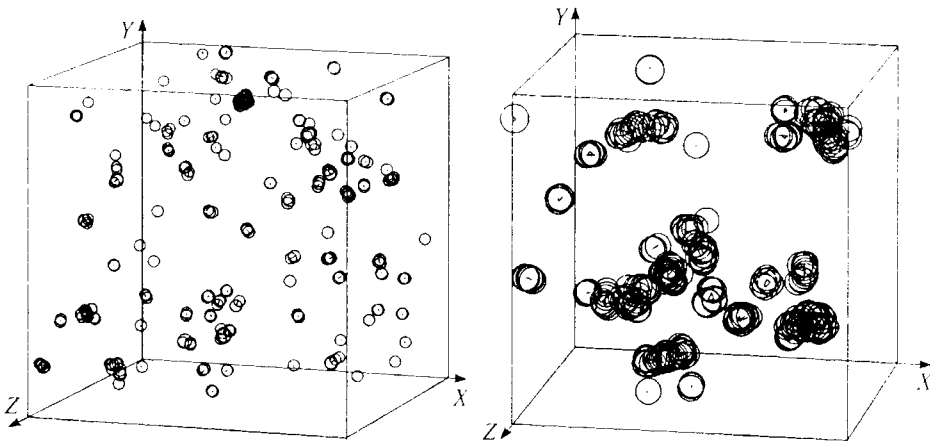


**Рис. 100.** Распределение радиусов интерстициальных сфер для различных упаковок леннард-джонсовских частиц: кристалл ГЦК, возмущенный тепловым движением (*а*), плотнейшая некристаллическая упаковка (*б*), неплотная некристаллическая упаковка (*в*).

бах пустот в системе. Разбиение Вороного—Делоне дает нам требуемый набор интерстициальных сфер.

На рис. 100 приведены гистограммы распределения радиусов интерстициальных сфер  $R_i$  для различных упаковок леннард-джонсовских атомов. Для кристаллической фазы бимодальность гистограммы очевидна. Максимум при малых значениях  $R_i$  отвечает пустотам внутри тетраэдрических конфигураций атомов, второй — соответствует октаэдрическим полостям (рис. 100, *a*). В плотнейшей некристаллической упаковке картина сложнее. Как мы знаем из предыдущего структурного анализа, в ней также имеется больше количество хороших тетраэдрических и октаэдрических конфигураций. Те и другие проявляются на  $R_i$ -распределении (рис. 100, *b*). Подчеркнем, что в плотнейшей упаковке нет больших пустот. Об этом можно говорить с полной определенностью, так как мы имеем дело с полным набором интерстициальных сфер, а сферы с большими радиусами здесь отсутствуют. Другое дело менее плотная упаковка (рис. 100, *в*). Здесь наблюдается затянутый хвост распределения в сторону больших  $R_i$ , который простирается за пределы рисунка до  $R_i = 1,1\sigma$ , где  $\sigma$  — параметр леннард-джонсовского потенциала. Таким образом, в данной конфигурации есть полости, куда может поместиться сфера, размер которой в два раза превосходит размер атомов.

Имея дело с интерстициальными сферами, надо иметь в виду, что они могут перекрываться друг с другом. На рис. 101 показано расположение в пространстве интерстициальных сфер для рассмотренных моделей некристаллических упаковок. Показаны только самые большие интерстициальные сферы. Приве-



**Рис. 101.** Выделение пор с помощью интерстициальных сфер внутри некристаллических упаковок. Показаны все интерстициальные сферы, радиусы которых  $R_i > 0,31\sigma$  для плотнейшей (слева) и  $R_i > 0,8\sigma$  для менее плотной (справа). Каждая из моделей состоит из 8000 леннард-джонсовских частиц.

денные рисунки дают картину распределения самых больших пор, имеющихся в данных моделях.

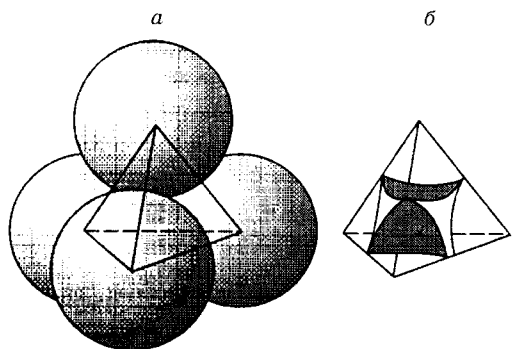
Заметим, что при необходимости нетрудно выделить и рассматривать только те интерстициальные сферы, которые не перекрываются между собой, как это делается ниже при моделировании трехмерной упаковки Аполлония [61].

### 10.1.2. Простейшие и составные поры

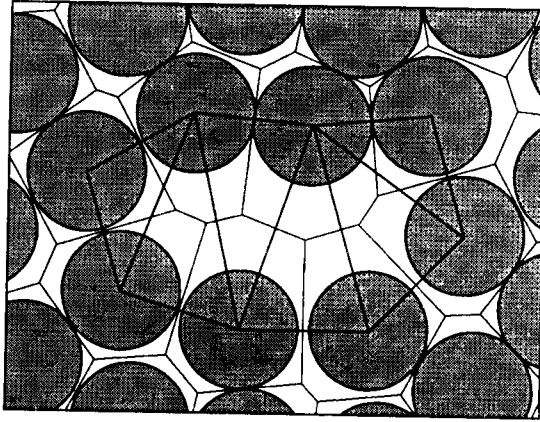
Для более детального описания пор следует использовать симплексы Делоне. Симплекс Делоне и четверка шаров, его определяющая, показана на рис. 102, *а*. Как обсуждалось в первой части книги, пустой объем, заключенный между этой четверкой шаров, представляет простейшую (симплициальную) полость (рис. 102, *б*). Она ограничена поверхностями шаров и гранями симплекса. Каждая грань симплекса определяет окно, ведущее внутрь симплициальной полости (см. 3.3.1).

Ценность разбиения Вороного—Делоне в данном подходе заключается в том, что оно дает связность симплексов. Это означает, что сложные поры в системе можно представлять как кластеры из симплициальных полостей (рис. 103). Объединение смежных симплексов в общий кластер производится в том случае, если проход через смежную грань достаточно широкий. Это устанавливается с помощью расчета радиуса прохода  $R_b$  (радиуса узкого горла) (см. раздел 3.3.2). Под порой в этом случае понимается область пространства, где может находиться (перемещаться) зонд указанного размера. Если узкое горло на связи сетки Вороного превышает размер зонда, то такому зонду доступны обе симплициальные полости, связанные данной связью сетки Вороного. Используя симплициальные полости для представления пор, мы получаем возможность определять объем пор как сумму объемов симплициальных полостей, их составляющих.

Тот факт, что пора не является абсолютным понятием, а зависит от радиуса зонда, не мешает работе. Это просто отражение сущности межшарового пространства, которое в трехмерном случае единая система. Нашим методом мы выделяем вполне определенные части межшарового пространства. Подробнее



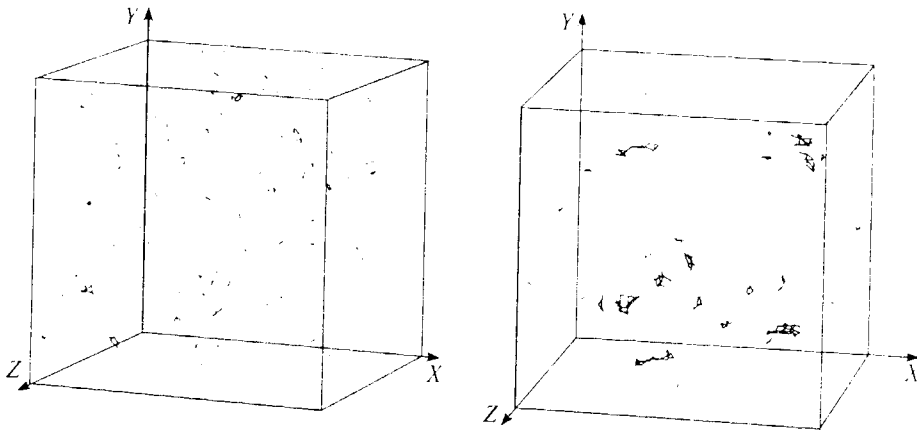
**Рис. 102.** Четверка шаров, иллюстрирующая симплекс Делоне (*а*). Пустое пространство внутри симплекса Делоне представляет простейшую (симплициальную) полость (*б*). Окна, ведущие в эту полость, расположены на гранях симплекса.



**Рис. 103.** Представление пор с помощью симплексов Делоне. Большая пора является объединением нескольких симплициальных полостей, показаны жирными линиями. Тонкими линиями показаны ребра многогранников Вороного.

этот вопрос мы рассмотрим ниже, обсуждая иерархию пор в упаковках шаров применительно к методу ртутной порометрии.

Поскольку симплициальные полости объединяются по принципу проходимости узких горл (связей сетки Вороного), то составные поры представляются на сетке Вороного как кластеры из “окрашенных” связей. Если мы задались радиусом зонда  $R$ , то для выделения доступных для него пор нужно окрасить все связи сетки Вороного, имеющие  $R_b > R$ . Получившиеся кластеры определяют все поры, где может “гулять” указанный зонд. На рис. 104 для моделей.



**Рис. 104.** Выделение пор с помощью  $R_b$ -окраски связей сетки Вороного. Для некристаллических упаковок, использованных на рис. 101, нарисованы связи сетки Вороного, имеющие радиус прохода  $R_b > 0,31\sigma$  для плотнейшей (слева) и  $R_b > 0,8\sigma$  для менее плотной (справа).

показанных на рис. 101, изображены кластеры на сетке Вороного, определяющие поры для зондов соответствующих размеров,  $R = 0,31\sigma$  и  $R = 0,8\sigma$ .

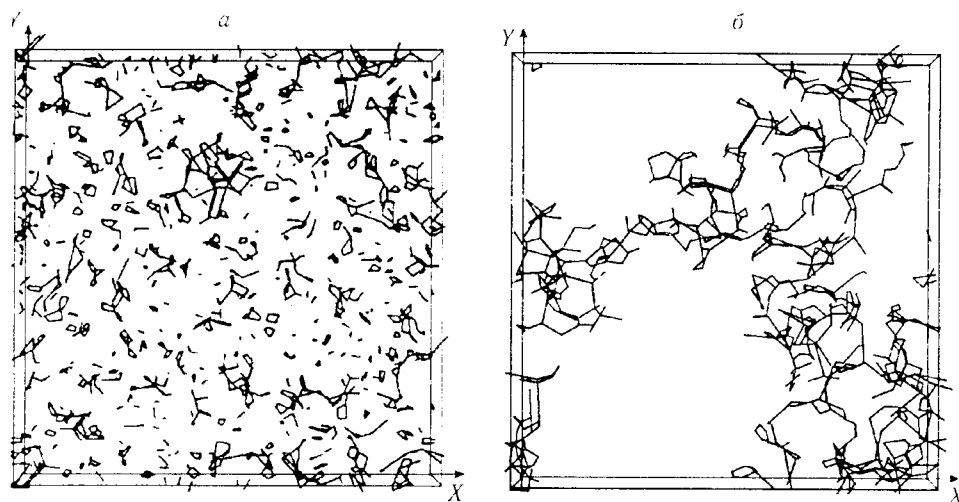
## 10.2. Перколяционная задача связей на навигационной карте

Если интересоваться не отдельными полостями, а всей системой пор в образце в плане проблем протекания, то вспомним, что сетка Вороного представляет собой сетку фарватеров, пронизывающих систему.

В качестве примера обратимся к задаче нахождения максимального (критического) размера зонда, проходящего сквозь упаковку шаров [216]. Для этого мы должны исследовать кластеры из связей сетки Вороного, радиус прохода которых равен или превышает заданную величину  $R$ . Заметим кстати, что анализ кластеров, определяемых по связям сетки, не содержит никаких принципиальных трудностей по сравнению с анализом кластеров, получаемых при окраске узлов, чем мы занимались ранее при анализе структуры.

Для анализа использовались две модели неупорядоченной плотной упаковки шаров (864 атома, с периодическими граничными условиями), построенные изначально как модели жидкого и аморфного рубидия [206]. Здесь они используются как упаковки шаров. За диаметр шаров выбрано положение главного пика радиальной функции распределения и принято за единицу длины.

Одна модель (I) соответствует хорошо отрелаксированной упаковке (аморфной фазе), другая (II) с точки зрения упаковок шаров представляет плохо отре-



**Рис. 105.** Возможные пути для перемещения пробной частицы внутри упаковок для моделей I (а) и II (б). В обоих случаях изображены связи сетки Вороного, имеющие радиус прохода  $R_b > 0,18$ . Для модели I нарисованы все кластеры из данных связей. Здесь возможны перемещения только внутри локализованных областей. Для модели II возможно перемещение сквозь образец. Для упрощения рисунка (б) нарисован только перколяционный кластер.

лакированную упаковку (жидкая фаза). Отметим, что плотность обеих моделей одинакова.

Были построены кластеры для различных граничных значений окраски связей. Пороговые (критические) значения радиусов сфер, пронизывающих образец, оказались равными  $R_b^c = 0,125$  для модели I и  $R_b^c = 0,181$  для модели II. На рис. 105 изображены модельные кубы исследуемых систем, в которых нарисованы связи сетки Вороного, имеющие радиусы проходов с  $R_b > 0,18$ . Вдоль этих линий заведомо можно перемещать сферу радиуса 0,18. Все ненарисованные связи сетки Вороного оказываются непроходимыми для зонда данного размера. Для модели I мы видим только конечные кластеры, демонстрирующие локальные поры. В каждой из них пробная сфера может перемещаться, но не может перейти в другую. В модели II такие каналы образуют перколирующий кластер (только он изображен на рисунке). Отметим, что несмотря на одинаковую среднюю плотность, наши модели имеют различное строение межшарового пространства. Это указывает, что не следует ограничиваться только значением средней плотности при изучении протекательных свойств даже для родственных систем.

## 11. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

### 11.1. Нахождение доступного объема для пробной частицы

Нахождение областей внутри системы, куда можно поместить пробную частицу (зонд) заданного размера, является одной из самых простых задач для метода Вороного—Делоне. Интересный пример такой постановки задачи возник из термодинамики. На первый взгляд, кажется неожиданным приложение нашего метода к термодинамическим проблемам. Действительно, термодинамические свойства системы определяются конкретным видом потенциала межмолекулярного взаимодействия, а наш инструмент чисто геометрический. Однако здесь метод применяется всего лишь для повышения эффективности некоторых термодинамических расчетов.

Рассмотрим вычисление важнейшей термодинамической характеристики — химического потенциала. Напомним, что он напрямую связан со свободной энергией системы, дает растворимость и является главным физическим параметром для исследования фазовых равновесий.

При компьютерном моделировании жидкостей и растворов используются различные методы для вычисления химического потенциала. Многие из них чрезвычайно громоздки и требуют больших вычислений. Относительно новый и изящный метод “пробной частицы” основан на давнишнем теоретическом результате статистической теории жидкости, полученном Видомом в 1963 г. [217]. Не вдаваясь в теоретические детали метода, отметим только, что основная расчетная работа сводится к усреднению “больцмановского фактора”

$$F = \exp \left[ - \frac{U(q_i; q_N)}{k_B T} \right],$$

где  $U(q_i; q_N)$  означает потенциальную энергию пробной молекулы (частицы), фиктивно помещаемой на точку  $q_i$  внутри равновесной конфигурации жидкости, содержащей  $N$  частиц. Запись  $(q_i; q_N)$  означает, что пробная частица не модифицирует конфигурацию системы, т.е. для пробной частицы вычисляется ее энергия взаимодействия со всеми  $N$  частицами в предположении, что сама система находится в равновесном состоянии и пробная частица не оказывает на них влияния. Усреднение больцмановского фактора производится по всем положениям  $q_i$  внутри системы с одинаковым весом каждого элемента объема. Кроме того, подразумевается усреднение по ансамблю, т.е. по разным конфигурациям данного термодинамического состояния системы. Преимущество этого метода в том, что он легко позволяет рассчитывать абсолютную величину избыточного потенциала  $\mu_{ex}$ , а не изменение свободной энергии, чем ограничено большинство других подходов.

Использование метода для флюидов с низкой плотностью показало эффективность метода Видома. Однако для жидкостей с нормальной плотностью возникли трудности. Традиционная процедура усреднения больцмановского фактора путем случайного бросания пробной частицы в систему приводит в этом случае к большим статистическим ошибкам, преодоление которых требует значительных затрат компьютерного времени.

Суть проблемы при работе с плотными системами состоит в том, что доступный для пробной частицы объем представляет из себя множество мелких “кусочков”, разбросанных по всему образцу. В них трудно попасть при случайном бросании пробной частицы. Их суммарный объем может составлять менее 1 % от всего объема системы. (Напомним, что речь идет не о всем пустом объеме, а о той его части, где может поместиться центр пробной частицы без заметного перекрывания ее с атомами системы.) Поэтому для получения химического потенциала с нужной точностью приходится делать очень большое количество бросаний пробной частицы. А это, в свою очередь, приводит к неоправданному увеличению времени счета. При случайном выборе точки  $q_i$  внутри модельного бокса чаще всего будет иметь место сильное перекрывание пробной частицы с атомами системы. При этом значение потенциальной энергии  $U(q_i; q_N)$  в выражении для больцмановского фактора будет очень большим для всех разумных физических потенциалов межатомного взаимодействия, а следовательно, величина больцмановского фактора — пренебрежимо малой. Такие события не дают никакого вклада в усредняемый больцмановский фактор. Но поскольку их подавляющее большинство, то такой простой подход для генерирования “точек интегрирования”  $q_i$  получается неэффективными. В последние годы предпринимались разные попытки обойти эту проблему. Однако все они оказались ограничены средними плотностями жидкостей и не решают проблему плотных жидкостей [218—221].



### 11.1.1. “Метод симплексов Делоне”

В работе [222] предложена процедура прямого нахождения точек внутри системы, на которые следует помещать пробную частицу без существенного перекрывания с атомами. Благодаря этому удалось значительно повысить эффективность расчета химического потенциала при работе с плотными лоннард-джонсовскими жидкостями. Причем, чем выше плотность системы, тем больше относительный выигрыш по сравнению с другими методами. Предложенный подход был назван методом DSS (Delaunay Simplex Sampling method) и заключается в расчете и анализе симплицальных полостей системы. При этом надо иметь радиусы описанных сферы для каждого симплекса Делоне  $R_{DS}$ , координаты центров каждой описанной сферы и знать атомы, определяющие каждый симплекс.

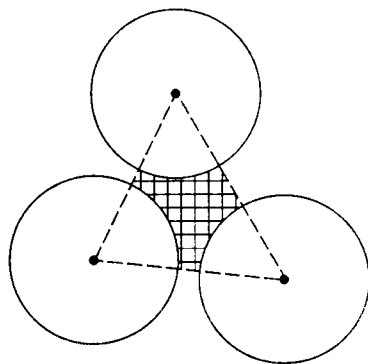
Введем для всех атомов (молекул) нашей системы “радиус твердой сердцевины”  $R_A$ . Для пробной частицы также зададим ее радиус  $R_r$ . При этом пока не имеет значения конкретный вид межчастичного потенциала. (Потенциал будет использоваться на этапе расчета больцмановского фактора.) Значения  $R_A$  и  $R_r$  следует выбирать такие, чтобы при сближении центров пробной частицы и какого-либо атома на расстояние, меньшее чем  $R_A + R_r$ , их энергия взаимодействия была достаточно велика, и не было необходимости вычислять больцмановский фактор. Как показывает опыт расчетов, для этого достаточно взять радиус твердой сердцевины всего лишь на 10 % меньше, чем ван-дер-ваальсовский радиус молекулы.

Мы знаем (см. раздел 3.5), что свободное пространство имеется только в тех симплицальных полостях, для которых

$$R_{DS} > R_A + R_r.$$

Если система плотная, то таких полостей оказывается немного, что главным образом и определяет эффективность метода. Мы знаем местонахождение каждой такой полости. Оно задается центром описанной сферы симплекса. Именно эта точка является самой глубокой в своей симплицальной полости и всегда свободна при выполнении приведенного условия. После этого можно приступить к нахождению точек интегрирования  $q_i$  для усреднения больцма-

**Рис. 106.** Построение кубической решетки внутри симплицальной поры, доступной для центра пробной частицы. Узлы этой решетки служат точками  $q_i$  для усреднения больцмановского фактора (см. текст).

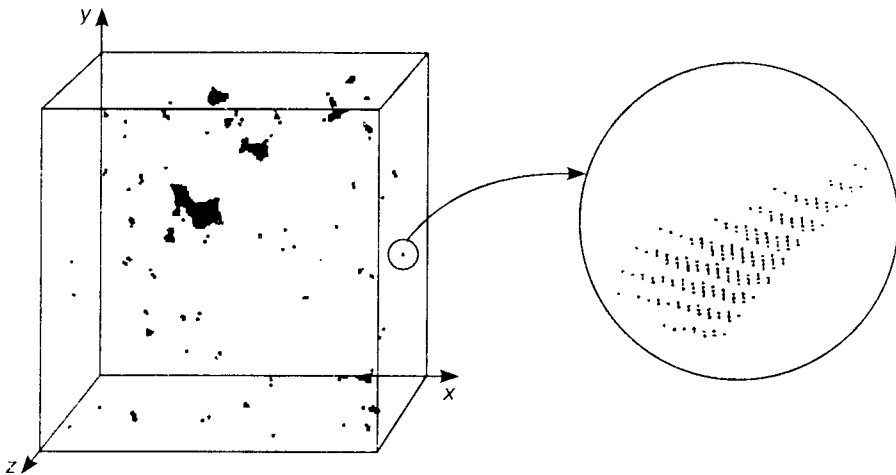


новского фактора внутри каждой из доступных симплицальных полостей. Проще всего их расположить как узлы простой кубической решетки (рис. 106). В качестве нулевого узла выбирается центр вписанной сферы. Про эту точку мы с определенностью знаем, что она доступна. Затем создаются другие узлы решетки, заполняя всю симплицальную пору. Шаг решетки  $s$  подбирается из тех соображений, чтобы получить достаточную точность при минимальном объеме вычисления.

В такой процедуре каждый симплекс может обрабатываться независимо. Поскольку симплексы покрывают пространство без наложений и щелей, то обработав все доступные симплексы, мы получим для данной конфигурации модели полный набор точек  $q_i$ , на которые, и только на которые, следует помещать пробную частицу для усреднения больцмановского фактора.

Варьируя шаг сетки  $s$ , можно покрыть все доступное пространство узлами с любой желаемой точностью. Рис. 107 демонстрирует результат описанной процедуры выявления пространства, доступного пробной частице радиуса  $R_t = 0,25$  внутри модели плотной некристаллической фазы рубидия, состоящей из 864 атомов радиуса  $R_A = 0,5$  в кубе с ребром  $L = 8,8889$ . Шаг сетки здесь взят равным  $L/150$ . Внутри всех пор поместилось 1285 узлов сетки [223].

Для того, чтобы заполнить весь модельный бокс такими узлами, требуется, очевидно,  $150^3 = 3375000$  узлов. При расчете химического потенциала с таким шагом сетки 99,96 % бросаний пробной частицы было бы впустую. Внутри модели наблюдается несколько больших пор, в которых расположены сотни узлов сетки (на рис. 107 они слились в “кляксы”), и много малых, содержащих всего один или несколько узлов. Ясно, что при случайном бросании пробной



**Рис. 107.** Области пространства, доступные для пробной частицы радиуса  $R_t = 0,25$  внутри плотной некристаллической упаковки 864 атомов радиуса 0,5. Области заполнены узлами простой кубической решетки. Шаг ее равен  $L_{box}/150$ . В увеличенном масштабе справа показана область, отмеченная в кубе кружком. Шаг решетки для этой области равен  $L_{box}/3500$ .

частицы большинство малых пор было бы потеряно. На рис. 107 в увеличенном масштабе изображены узлы решетки с  $s = L/3500$  для поры, обведенной внутри куба кружком. Там она содержала один узел решетки, теперь — 217. Подчеркнем, что для такого малого значения  $s$  в модельном кубе помещается уже  $3500^3$  узлов сетки, простой перебор такого количества уже непростая задача для любого компьютера.

### 11.1.2. Замечания о нахождении доступного пространства в сложных системах

Если частицы исследуемой модели имеют разный размер, то простая идеология метода DSS не работает. В этом случае мы уже не можем гарантировать, что центр описанной сферы симплекса является “самой глубокой” точкой симплекса. В этом случае мы должны перейти к  $S$ -симплексам Делоне, определяемым с помощью вписанной (интерстициальной) сферы. Центр этой сферы уже является нужной точкой. Однако здесь возникает проблема другого сорта. Как обсуждалось в разделе 4.5,  $S$ -симплексы Делоне в общем случае не дают разбиения пространства. Поэтому с использованием метода DSS в общем случае возникает проблема. Отметим, однако, что реальные молекулярные системы обычно не содержат частиц, сильно различающихся по размерам, поэтому  $S$ -разбиение таких систем скорее всего не будет содержать неприятностей с разбиением пространства на  $S$ -симплексы. В этом случае идеологию метода DSS можно использовать.

Однако можно действовать другим способом, используя целиком навигационную карту межатомного пространства. Построив навигационную карту системы, мы получаем все интерстициальные сферы  $R_i$  и радиусы узких горл  $R_r$ . Пробную частицу радиуса  $R_p$  можно поместить на центры только тех интерстициальных сфер, для которых, очевидно,  $R_i > R_r$ . Таким образом, все самые глубокие точки определяются непосредственно.

Окрестности этих точек также могут быть доступны для пробной частицы. Для их выявления, как и в методе DSS, нужно сгенерировать узлы  $q_i$  некой решетки и заполнить ими каждую пору. Это можно сделать, стартуя с доступного узла сетки Вороного. Однако теперь у нас нет граней симплексов Делоне, ограничивающих полость. Это отличает данную процедуру от предыдущего метода. Теперь наша решетка будет заполнять не симплицильную полость, а всю пору целиком, т.е. весь тот объем, который ограничен узкими горлами с радиусами  $R_b < R_r$ . Если в этот объем попали какие-то другие, доступные для пробной частицы узлы сетки Вороного, то они уже не используются для выявления пор. Обработав все доступные узлы, мы заполним все поры в образце точками  $q_i$ , на каждой из которых может поместиться наша пробная частица заданного радиуса  $R_p$ . Такая процедура была реализована в [223].

Заметим, кстати, что отношение числа узлов решетки, находящихся в поре, к их общему количеству, помещающемуся в модельном кубе, есть относитель-

ный объем поры. Таким образом, наш подход позволяет также вычислять объем пор в системе, причем с любой желаемой точностью.

## 11.2. Радиальная функция распределения и структурный фактор интерстициальных сфер

Рассмотрим еще одно простое применение разбиения Вороного—Делоне, в котором используются только координаты центров интерстициальных сфер. Для одинаковых атомов они совпадают с центрами описанных сфер симплексов Делоне. Этот массив центров мы назвали системой  $\{D\}$  см. раздел 2.3. Его можно анализировать так же, как, например, исследуется система  $\{A\}$  — ансамбль центров атомов. Здесь мы будем рассчитывать функцию радиального распределения и структурный фактор системы  $\{D\}$ .

Атом-атомная парная корреляционная функция  $g(r)$  является наиболее простой и известной структурной характеристикой жидкостей и стекол. Особый интерес к ней обусловлен тем, что ее можно получить из эксперимента с помощью фурье-преобразования структурного фактора, извлекаемого из кривой рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. В отличие от атомов, которые представляют собой центры рассеяния, интерстициальные сферы не являются таковыми, поэтому для системы  $\{D\}$  аналогичные функции не могут быть получены экспериментально, однако без проблем рассчитываются для компьютерной модели. Ценность системы  $\{D\}$  заключается в том, что она позволяет взглянуть на структуру с новой стороны, с позиции межатомного пространства. Можно сказать, что рассмотрение структуры с точки зрения атомов и межатомных пустот — это два взаимодополняющих взгляда на структуру [224].

Указанный подход использовался недавно в работах Вильсона и Маддена с соавторами для объяснения структурных особенностей в расплавах солей (галогенидов цинка), в которых образуется тетраэдрическая координация ионов [225]. Отмечалось, что в корреляциях пустот проявляется так называемый порядок на средних масштабах, имеющий место в подобных системах и проявляющийся в преппике на структурном факторе [226].

Сама идея рассчитывать функцию радиального распределения для системы  $\{D\}$  вполне очевидна, и попытки сделать это предпринимались и ранее. Так, в работе [227] она рассчитывалась как характеристика разбиения Вороного—Делоне системы случайных точек на плоскости. Однако первые подобные расчеты были сделаны еще в 1981 г. Финни и Уолласом для функции радиального распределения центров тетраэдрических и октаэдрических полостей в плотных упаковках сферических частиц [228].

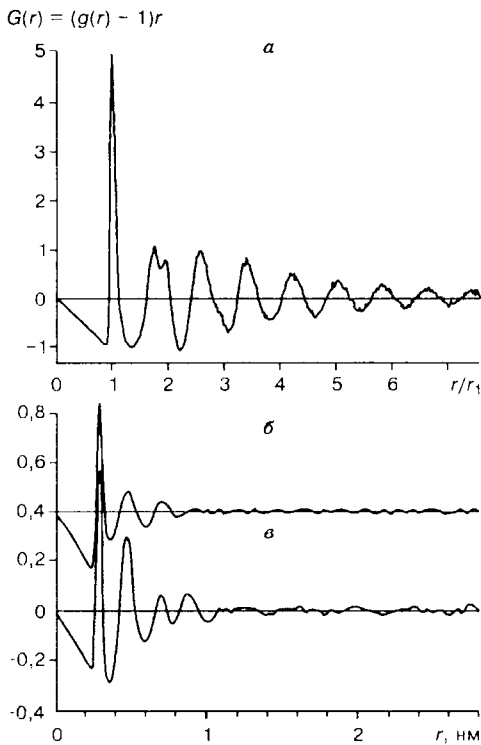
Тот факт, что сейчас вновь появился интерес к такой простой обработке системы  $\{D\}$  достаточно большими компьютерными моделями, на которых можно проследивать корреляции на больших расстояниях и надежно рассчитывать структурный фактор.

### 11.2.1. Модели

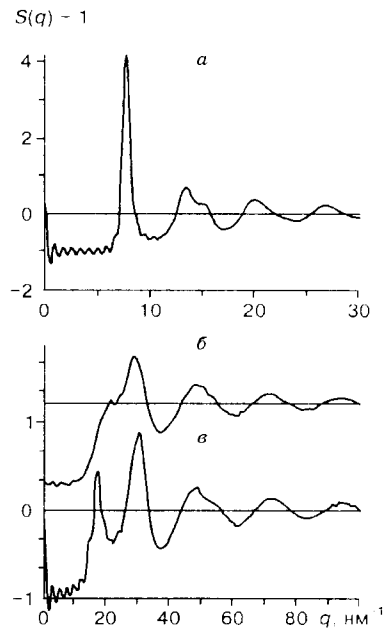
В качестве первого объекта нашего анализа рассматривается обычная застеклованная система леннард-джонсовских частиц (5488 атомов внутри модельного бокса с периодическими граничными условиями). За единицу длины выбрано положение первого пика функции радиального распределения  $r_1$ .

Для описания атомных радиальных корреляций мы рассчитываем функцию  $G(r) = (g(r) - 1)r$ , где  $g(r)$  — обычная парная корреляционная функция  $g(r)$ . Эта функция используется в теории дифракции, однако здесь ее выбор связан с тем, чтобы лучше видеть корреляции на больших расстояниях. На рис. 108, *a* показана эта функция, рассчитанная для нашей модели, демонстрирующая типичное поведение для аморфной фазы сферических частиц: острый первый пик, специфическое расщепление второго максимума и четкие, монотонно затухающие осцилляции при больших  $r$ .

Структурный фактор этой модели (рис. 109, *a*) также демонстрирует известное поведение: узкий мономодальный главный пик и затухающий осциллирующий хвост. Структурный фактор рассчитывался по формуле Дебая.



**Рис. 108.** Функция радиального распределения: для застеклованной леннард-джонсовской системы (5488 частиц) (*a*), для нормальной (*б*) и переохлажденной (*в*) воды (5832 молекулы).



**Рис. 109.** Структурный фактор систем, показанных на рис. 108.

При расчете по этой формуле необходимо делать поправку на конечный размер модели, которую можно выписать в аналитическом виде (см., например, [229]).

Система с другой структурой показана на рис. 108, б, в и рис. 109, б, в. Используются две молекулярно-динамические модели воды: нормальной (290 К) и переохлажденной (250 К), каждая из которых содержит 5832 молекулы, взаимодействующие с потенциалом ST2 в модельном кубе с периодическими граничными условиями [230]. В качестве центров молекул, как обычно, используются координаты центров атомов кислорода.

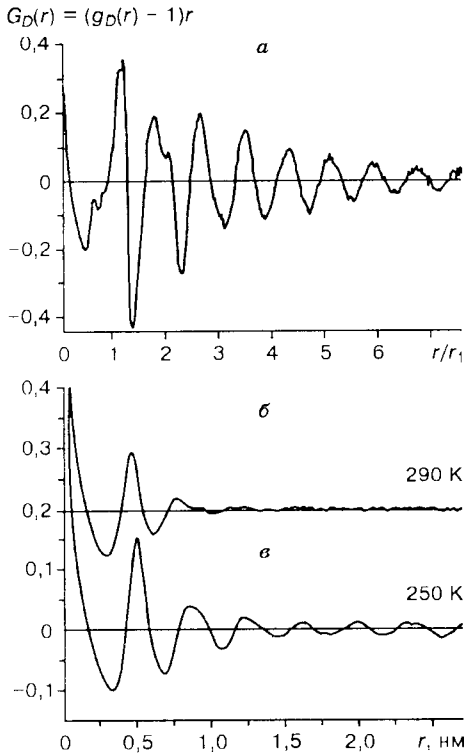
Хорошо видны особенности структуры воды. Неглубокий минимум после первого пика на функции радиального распределения нормальной воды указывает на большие искажения тетраэдрического порядка при 290 К. Наоборот, в переохлажденной воде этот минимум глубокий, а первый и второй пики более острые по сравнению с нормальной водой, что вызвано улучшением тетраэдрической направленности водородных связей [149, 230]. Отметим, что в нормальной воде видны только три пика. Они соответствуют характерным расстояниям в пяти-, шести- и семичленных кольцах водородно-связанных молекул воды. Более далекие расстояния (между молекулами из разных колец) оказываются размытыми за счет широкого распределения торсионных углов между молекулами, что приводит к практически нескоррелированному расположению колец друг относительно друга [231]. В переохлажденной воде виден последующий пик, связанный со специфическими расстояниями между разными кольцами.

Различия между нормальной и переохлажденной водой видны и на структурном факторе. Для нормальной воды имеется характерное плечо на левом склоне главного пика структурного фактора. Для переохлажденной воды оно превращается в четко выраженный препик примерно на  $18 \text{ нм}^{-1}$ .

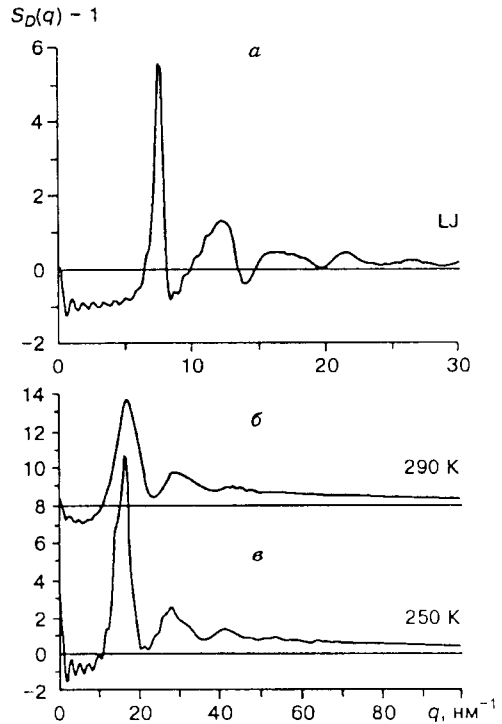
### 11.2.2. Анализ пустот

Рассмотрим теперь наши модели с точки зрения пустот. На рис. 110 показаны функции  $G_D(r)$ , рассчитанные по аналогии с функциями  $G(r)$ , но для системы  $\{D\}$ . В первую очередь отметим четкие дальние осцилляции этой функции для леннард-джонсовской системы (см. рис. 110, а). Период этих осцилляций такой же, как для атомной функции. Как следствие этого, местоположение главного пика структурного фактора  $S_D(q)$  системы  $\{D\}$  и атомарного  $S(q)$  совпадают (рис. 111, а). Подчеркнем, что наблюдаемое сходство дальних корреляций для систем  $\{D\}$  и  $\{A\}$  не является тривиальным. Пространственное расположение точек  $\{D\}$  совершенно иное, чем атомов.

Принципиальное различие имеется в области малых  $r$ . Интерстициальные сферы могут пересекаться, а их центры располагаться сколь угодно близко друг к другу. Таких ситуаций достаточно много, что видно по интенсивности максимума при малых  $r$ . Если нарисовать парную корреляционную функцию  $g_D(r)$  (без множителя  $r$ ), то этот максимум становится подавляющим над всеми ос-



**Рис. 110.** Функция радиального распределения для интерстициальных сфер (системы  $\{D\}$ ) для моделей, показанных на рис. 108: застеклованная леннард-джонсовская система (*a*), нормальная (*b*) и переохлажденная (*c*) вода.



**Рис. 111.** Структурный фактор интерстициальных сфер для систем, показанных на рис. 108.

гальными. Отметим, что наличие такого максимума приводит к некоторому подняттию структурного фактора над осью  $q$  (см. рис. 111).

Для нормальной воды имеется только несколько первых максимумов, а дальнейшие осцилляции полностью отсутствуют. Это напоминает поведение ее атомной функции  $G(r)$ . Для переохлажденной воды осцилляции более четкие. Отметим, что положение первого пика  $G_D(r)$  соответствует 0,5 нм, что заметно отличается от положения первого пика  $G(r)$  (0,28 нм) и примерно соответствует расстоянию между центрами полостей в решетке льда. Для леннард-джонсовской системы различие в положении первых пиков  $G_D(r)$  и  $G(r)$  значительно меньше.

Поведение структурного фактора для обеих моделей воды качественно одно и то же. Различие их только в том, что для переохлажденной воды все пики более острые. Интересен следующий момент: положение главного пика структурного фактора системы  $\{D\}$  совпадает с положением преупика атомного струк-