

PACS numbers: 36.40.Mg, 61.43.Bn, 61.46.Bc, 61.66.Dk, 82.60.Qr, 83.10.Rs

## **Моделювання бінарних еквікомпонентних щільних пакувань для сумішей твердих сфер**

О. Б. Мельник, М. Ю. Барабаш\*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*  
*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
03070 Київ, Україна*

Запропоновано новий алгоритм побудови багатокомпонентних сумішей щільних пакувань твердих сфер (ЩПТС). За допомогою вказаного алгоритма одержано найщільніші пакування в бінарних ЩПТС-моделях еквікомпонентного складу для всього діапазону співвідношення між розмірами сфер. Побудовано залежність щільності пакування сфер від розмірного фактора. Досліджено характер упорядкування в моделях, що відповідають максимумам щільності пакування. Встановлено кореляції між близьким порядком у моделях і реальних кристалічних структурах.

A new algorithm for the construction of multicomponent mixtures of a close packing of hard spheres (CPHS) is presented. The closest-packing model of binary CPHS mixtures is constructed for equicomponent composition over all spheres size ratios. The packing fraction is calculated as a function of composition and size ratio. The character of arrangement in the models corresponding to packing-fraction maximums is analysed. The correlation between the short-range order in the CPHS model and the real crystal structures is investigated.

Предложен новый алгоритм построения многокомпонентных смесей плотных упаковок твердых сфер (ПУТС). С помощью указанного алгоритма получены плотнейшие упаковки в бинарных ПУТС-моделях эквивалентного состава для всего диапазона соотношения между размерами сфер. Построена зависимость плотности упаковки сфер от размерного фактора. Исследован характер упорядочения в моделях, которые соответствуют максимумам плотности упаковки. Установлены корреляции между ближним порядком в моделях и реальных кристаллических структурах.

**Ключові слова:** тверді сфери, щільність пакування, багатогранники Вороного, молекулярна динаміка.

(Отримано 1 вересня 2011 р.)

## 1. ВСТУП

Питання дослідження ефективності заповнення простору різними геометричними утвореннями є важливою фундаментальною проблемою. Тверді сфери — прості об'єкти, які часто використовуються для опису атомів. Моделі щільного пакування твердих сфер (ЩПТС), що мають різний ступінь гомогенності та густину можуть розглядатися в якості нульового наближення під час розгляду різноманітних конденсованих систем (кристалів, аморфних матеріалів, рідин). Слід відзначити, що лише однокомпонентні ЩПТС-моделі достатньо вивчено. Так, згідно з Кеплером, ГЦК- та ГЦУ-структури найбільш ефективно заповнюють простір сферами однакового радіуса з щільністю пакування  $\approx 0,74$ . Це припущення було строго доведено [1]. Найбільш розупорядковані хаотичні однокомпонентні ЩПТС-моделі мають щільність пакування близьку до 0,64 [2].

Більшість реальних матеріалів та сполук є багатокомпонентними, і суміш твердих сфер може репрезентувати їх структуру. Побудова щільних пакувань для твердих сфер з різними розмірами є більш складним завданням. Це обумовлено не тільки топологічними складнощами, але й питанням композиційного порядку для сфер різних типів. Одним з шляхів розв'язку вказаної проблеми є використання наперед заданого сортового порядку під час побудови ЩПТС-моделів. Прикладом такого підходу може слугувати структурний модель для металічних стекол, що базується на схемі щільного пакування кластерів, простір якого заповнюється кластерами з атомами розчинника в центрі кожного [3].

Визначення найщільнішого пакування для суміші твердих сфер з різними радіусами є важливим для розуміння структурної організації матеріалів. В роботі [4] ця задача вирішувалася для бінарних сумішей сфер з еквімолярною стехіометрією. Одержували найщільніші гомогенні пакування для сфер з довільним співвідношенням розмірів. Для цього бралися всі відомі неорганічні кристалічні структури зі стехіометрією  $AB$  і виконувалася оптимізація їх будови в межах структурного типу за допомогою методу Монте-Карло. Таким чином визначалися найщільніші гомогенні пакування твердих сфер у всьому діапазоні відношення їх радіусів для кожного структурного типу. На основі узагальнення одержаних даних формувалася залежність максимальної щільності пакування еквімолярної суміші твердих сфер від розмірного фактора.

Однак недоліком підходу реалізованого в [4] є неуніверсальність, оскільки він базується на апріорних даних про всі існуючі структу-

рні типи для даної стехіометрії, і його навряд чи можливо без змін реалізувати для складів  $A_xB_{1-x}$  або трикомпонентних сумішей.

Тому існує потреба розробки загального алгоритма пошуку найщільніших пакувань для багатокомпонентних гомогенних сумішей твердих сфер, який не потребує додаткової інформації. Дана робота присвячена розробці та реалізації такого алгоритма.

## 2. МОДЕЛЮВАННЯ

Побудова ЩПТС моделей містила декілька етапів.

1. Перший крок — це генерація початкової конфігурації із заданою стехіометрією і випадковими некорельованими координатами сфер у базовій комірці з періодичними граничними умовами, яка здійснювалась за допомогою методи Монте-Карло. Базова комірка мала тригональний базис, який описувався 6 параметрами.

2. Наступний крок моделювання полягав у нагріванні та подальшому охолодженні системи методом молекулярної динаміки (МД). Розрахунки виконувались у межах  $NPT$ -ансамблю, де кількість частинок ( $N \cong 10$ ), тиск  $P$  і ефективна температура системи  $T$  підтримувалися сталими. Взаємодія між сферами описувалася парними потенціалами з відштовхувальним кістяком:

$$\varphi_{ij}(r) = \begin{cases} a(r / (r_i + r_j) - 1)^{12} & \text{для } r \leq (r_i + r_j), \\ 0 & \text{для } r > (r_i + r_j), \end{cases}$$

де  $a$  — константа взаємодії;  $r_i$  та  $r_j$  радіуси сфер, що взаємодіють відштовхуючись. Після МД-моделювання усувалися перекриття між сферами шляхом збільшення комірки. Таким чином одержували ЩПТС-модель.

3. На останньому етапі визначалася щільність пакування для побудованого ЩПТС-моделю.

Процедура 1–3 повторювалась у випадку  $\cong 100$  різних початкових структур для кожного співвідношення радіусів сфер та складу. Найщільніший з серії ЩПТС-моделів брався за результат.

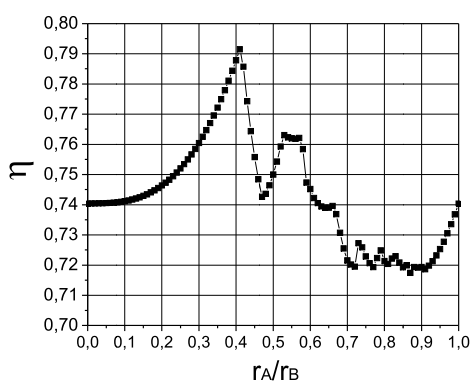
Таким чином одержували найщільніші пакування гомогенних сумішей твердих сфер заданого складу для всього діапазону співвідношень їх радіусів.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

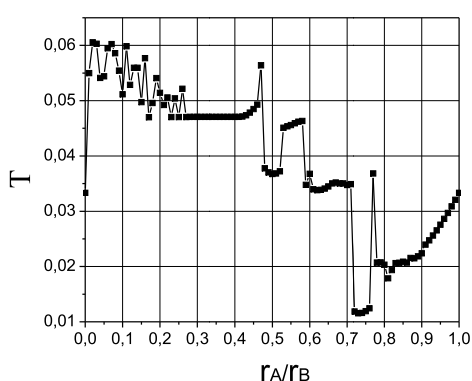
ЩПТС-моделі з еквімолярною стехіометрією  $AB$  будувалися для всього діапазону можливих співвідношень між радіусами сфер  $0 < r_A/r_B \leq 1$  з кроком  $r_A/r_B = 0,01$ . Розглядалася система, що містила 8 атомів у базовій комірці, на яку накладалися періодичні граничні

умови. Процедура моделювання здійснювалась з 500 різних випадково генерованих вихідних структур для кожного відношення радіусів. Таким чином одержано найщільніші пакування для сумішей сфер різних розмірів.

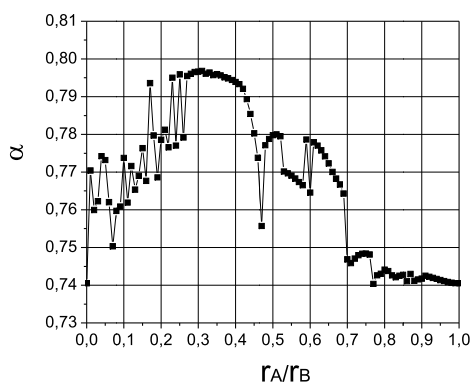
Побудовано залежність щільності пакування від розмірного фактора. Її наведено на рис. 1. Якщо порівняти цю криву з результатами, одержаними в [4], то слід відзначити ряд важливих моментів. Обидві залежності мають схожий вигляд, хоча пакування, одержані в даній роботі, для ряду точок мають більшу щільність, це особливо спостерігається для  $0,53 < r_A/r_B \leq 0,58$  та  $0,85 < r_A/r_B \leq 0,91$  і



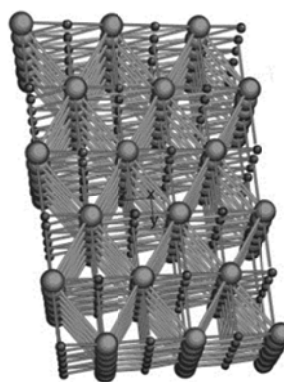
**Рис. 1.** Залежність щільності пакування  $\eta$  в бінарних моделях твердих сфер  $AB$  від співвідношення між радіусами сфер  $r_A/r_B$ .



**Рис. 2.** Залежність тетраедричності  $T$  в бінарних моделях твердих сфер  $AB$  від співвідношення між радіусами сфер  $r_A/r_B$ .



**Рис. 3.** Залежність параметра сферичності  $\alpha$  в бінарних моделях твердих сфер  $AB$  від співвідношення між радіусами сфер  $r_A/r_B$ .



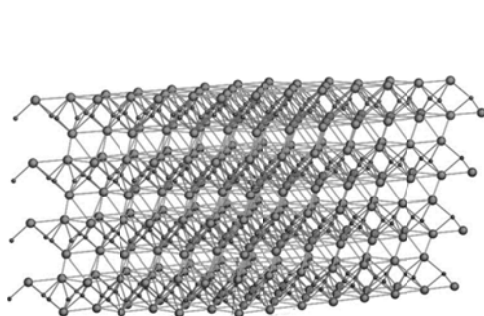
**Рис. 4.** Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,41$ .

призводить до появи додаткових максимумів.

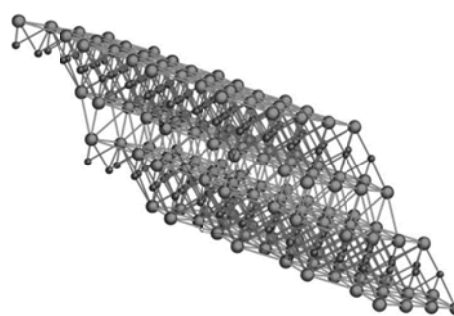
Упорядкування в моделях досліджувалися за допомогою формалізмів багатогранників Вороного (МВ) та симплексів Делоне (СД). МВ будувалися методом радикальних площин з урахуванням радіусів компонент [5]. МВ є аналогом комірки Вігнера–Зейтца. Кожний СД визначається чотирма найближчими атомами, які утворюють тетраедр [6]. Правильність тетраедрів, що формують структуру, зручно характеризувати величиною тетраедричності  $T$  [7]:

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

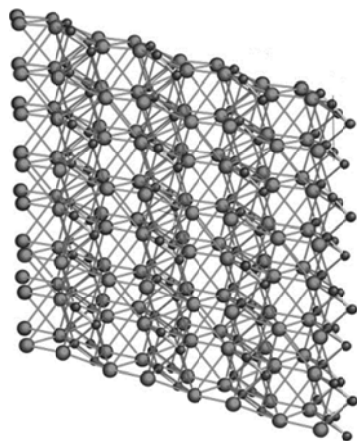
де  $l_i$  і  $l_j$  довжини  $i$ -го та  $j$ -го ребер, а  $\langle l \rangle$  середня довжина ребра симплекса. Для конфігурації, побудованої з правильних тетраедрів, зна-



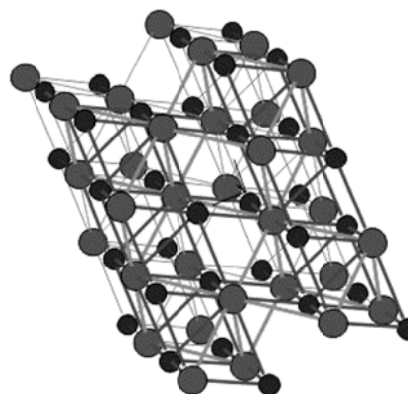
**Рис. 5.** Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,53$ .



**Рис. 6.** Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,57$ .



**Рис. 7.** Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,66$ .



**Рис. 8.** Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,73$ .

чення  $T$  близьке до 0. Форма МВ аналізувалась за допомогою параметра сферичності  $\alpha$ :

$$\alpha = 36\pi V^2/S^3;$$

тут  $V$  — об'єм багатогранника;  $S$  — площа всіх його граней.

Для ГЦК-МВ  $\alpha = 0,74$ ; для ікосаедра  $\alpha = 0,829$ ; для сфери  $\alpha = 1$ . Чим правильніша фігура, яку утворює МВ, тим більше значення  $\alpha$ .

Усереднені за об'ємом параметри  $T$  та  $\alpha$  для моделей наведено на рис. 2 і 3. Є кореляція між  $\eta$  та  $\alpha$ ; тому сферичність є зручним параметром для характеристики щільно упакованих структур.

На рисунках 4–12 показано структурні мотиви, які відповідають льокальним максимумам щільності пакування при  $r_A/r_B = 0,41$ ; 0,53, 0,57, 0,66, 0,73, 0,79, 0,83, 0,86, 0,90. Зв'язки, що з'єднують

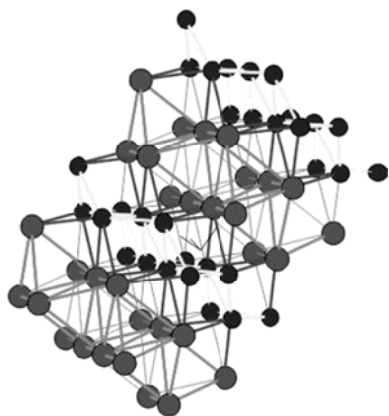


Рис. 9. Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,79$ .

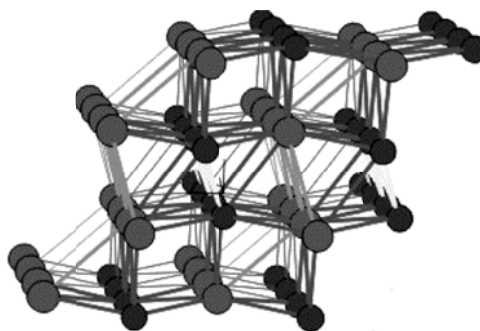


Рис. 10. Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,83$ .

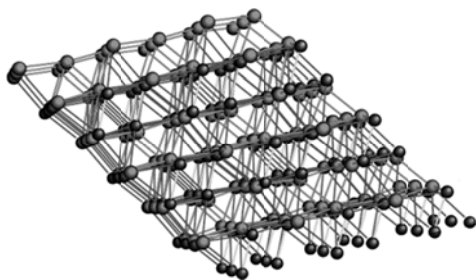


Рис. 11. Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,86$ .

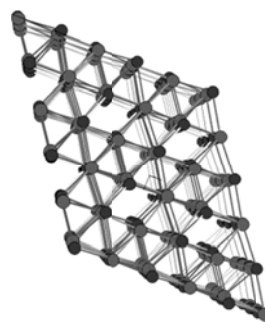


Рис. 12. Структурний мотив для  $r_A/r_B = 0,90$ .

сфери  $A-A$  (з довжиною  $r_A + r_A$ ),  $A-B$  (з довжиною  $r_A + r_B$ ),  $B-B$  (з довжиною  $r_B + r_B$ ) зображено на рисунках.

Для  $0 < r_A/r_B \leq 0,41$  структурні мотиви утворені ГЦК-ґратницею зі сфер  $A$ , в якій октаедричні пори заповнені сферами  $B$  (див. рис. 4). При  $0,5 \leq r_A/r_B \leq 0,66$  спостерігаються шаруваті структури (рис. 5–7). Для  $0,7 \leq r_A/r_B \leq 0,86$  характерні політетраедричні структури (див. рис. 8–11). При  $r_A/r_B > 0,9$  у якості структурного мотиву виступає спотворена ГЦК-ґратниця (рис. 12). Для  $r_A = r_B$  найщільнішим буде пакування за ГЦК- або ГЦУ-типом. Еволюцію структурних типів при зміні співвідношення атомових радіусів можна прослідкувати на прикладі сполук титану:  $TiC$ ,  $TiV$ ,  $TiCu$ . Так чистий титан має ГЦУ-пакування,  $TiC$  — ГЦК-ґратницю з атомів  $Ti$ , в октаедричні пори якої втілено атоми  $C$ ,  $TiV$  — шарувату структуру,  $TiCu$  — спотворену ГЦК-структуру.

#### 4. ВИСНОВКИ

Принцип досягнення максимуму щільності пакування є ефективним при прогнозуванні можливих структурних утворень з атомів. Це стосується як кластерів, так і об'ємних кристалічних та аморфних матеріалів. В даній роботі описано узагальнений алгоритм одержання найщільніших пакувань для багатокомпонентних систем. Процедура застосовано для бінарних систем з еквіатомовою стехіометрією. Вона також може використовуватися для одержання концентраційних залежностей щільності пакування і на цій основі пошуку складів матеріалів з особливими властивостями.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. C. Hales, *Discrete Comput. Geom.*, **17**: 1 (1997).
2. S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 10: 2064 (2000).
3. D. B. Miracle, *Acta Materialia*, **54**, No. 16: 4317 (2006).
4. J. K. Kummerfeld, T. S. Hudson, and P. Harrowell, *J. Phys. Chem. B*, **112**, No. 35: 10773 (2008).
5. R. E. Watson, L. H. Bennett, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11642 (1991).
6. А. П. Шпак, А. Б. Мельник, *Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем* (Киев: Академперіодика: 2005).
7. А. В. Аникеенко, Н. Н. Медведев, *Журнал структ. хим.*, **47**, № 2: 273 (2006).