



您可能也会喜欢

- 干扰密度以外的活动粒子动力学丹尼尔 R. McCusker, Ruben 货车 Drongelen 和 Timon Idema
- 近晶体 Georgios Tsekenis 的干扰临界
- 自举逾渗的大连通极限

一种分析无序系统局域结构的新方法

引用这篇文章：Z. A. Tianet al 2011EPL 96 36001

请在线查看文章以了解更新和增强功能。

一种分析无序系统局域结构的新方法

Z. A. 蒂安河, 巴西-地 S. Liu, K. J. Dong and A. B. 羽

¹ 湖南大学物理与微电子科学学院-湖南长沙 410082

² 新南威尔士大学材料科学与工程学院, 悉尼, 新南威尔士州 2052, 澳大利亚

2011 年 6 月 8 日收到; 2011 年 9 月 7 日接受最终形式, 2011 年
10 月 12 日在线发布

PACS 61.25.Mv - 液态金属和合金 PACS 61.20.Ja - 液态结构的计算机模拟
PACS 61.43.Dq - 非晶半导体、金属和合金

翻译后摘要-我们提出了一种新的方法来确定在无序系统中的局部结构, 根据拓扑标准。在银液快速冷却过程中的原子结构分析中证明了该方法的有效性。该方法是无参数和尺度无关的, 一般可用于非晶系统的结构分析, 涉及原子或粒子在不同的长度尺度。

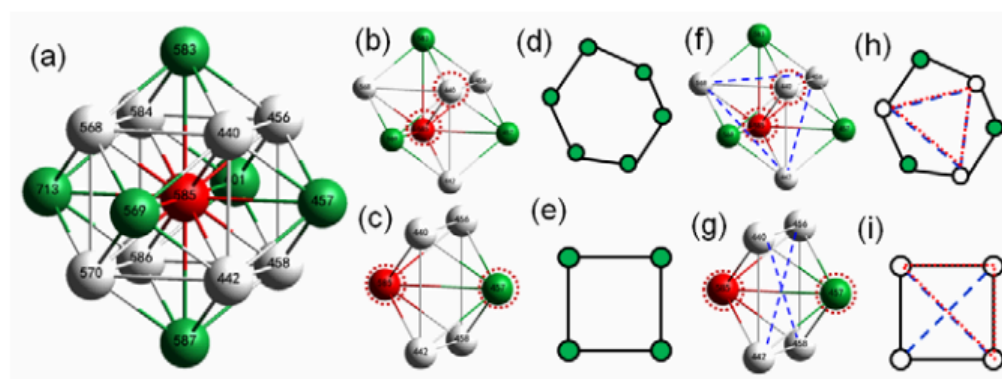
版权所有© EPLA, 2011

结构在决定材料的性质和功能方面非常重要。在过去, 对于许多通常缺乏长程周期性的材料, 例如, 金属和共价玻璃[1, 2]。随着实验和/或模拟技术的快速发展, 现在可以获得原子或粒子的巨大三维(3D)坐标[3-7]。然而, 它仍然是非常具有挑战性的开发一种有效的方法, 可以量化的结构, 这样的系统的基础上的 3D 坐标。

在过去已经发展了许多技术来分析局部结构, 但是在辨别局部结构方面存在问题。最常用的技术是 Voronoi 曲面细分[8]。事实上, 自 Bernal [9]和 Finney [10]的工作以来, 它已被广泛接受为研究无序系统结构的有力工具。然而, 这种方法所揭示的结构信息仅限于相邻原子。许多相似但不同的局部结构不能简单地从 Voronoi 胞的拓扑和度量性质中区分出来[11]。类似地, Delaunay 胞(Voronoi 镶嵌的对偶)[12]作为仅由 4 个原子组成的四面体过于简单, 无法描述可能涉及代表性几何簇中的许多原子的复杂排列。这句话在很大程度上也适用于其他专注于简单几何单位或单元的方法。

在过去的二十年中, 已经提出了各种方法来克服这种限制。根据有关地区建筑物的大小, 它们可分为两类: 配对分析, 如 (HoneycutAnderson) HA 对[13, 14]和 CNA (公共邻居分析)[15]和聚类分析, 如 BCA (其中由中心原子及其在预定半径的球形区域内的邻居组成的局部结构被定义为基本簇)[11, 16]和 SPRPG (一种结合最短路径环和平面图的拓扑技术)[17, 18]。这些方法有能力区分不同的结构到不同程度的成功, 并且确实越来越广泛地用于研究液体和玻璃中的二十面体排序[11, 14], 纳米颗粒中的局部结构[18], 以及颗粒[15]和各种原子系统[19]的结构演化。然而, 当系统不是完美晶体时, 对分析和簇分析的结果对预设参数非常敏感, 即两个原子相邻或键合的截止距离 r 。结构性结果随 r 而变化的事实将导致结构性量化的不确定性。类似的问题也可以在计算其他参数时发现, 例如 ADF (角度分布函数)[23]和 B00 (键取向顺序)[24]参数, 这些参数检测系统的局部和/或全局对称性。

这封信提出了一种新的方法来克服这些困难的拓扑标准。首先, 定义了这种新方法的基本概念。那么它的



图一曰：(Color online) bcc 簇的拓扑分析：一个 bcc LSC (a) ;两个标准的中心邻居子簇 ((b) 和 (c)) , 以及它们的公共近邻的拓扑 ((d) 和 (e)) ;类似地, (f) - (i) 显示了两个非标准的中心邻居子簇, 其中包括多键合点和公共邻居子环。虚线圈出的球是根对, 空心圆是多键合点。

实现描述。最后, 以液态银快速冷却过程中的微观组织演变为例, 说明了该方法的优越性。

新方法是基于一些重要的概念, 在三个层次: 集群, 中心邻居子集群, 和共同的近邻。如图 1 (a) 所示, 由半径为 r 的球形区域中的中心原子及其近邻原子组成的结构被定义为半径为 r 的团簇。如果一个簇中的任何两个点的距离小于 r , 则它们是近邻或相连的。集群中的中心邻居子集群由以下各项定义: 1) 由中心和其邻居之一组成的根对, 2) 由根对共享的共同近邻, 以及 3) 共同近邻之间的键 (参见图 1 和图 2)。1 (B) 和 (c))。在公共近邻层次上, 多键点是一个公共近邻, 其中两个以上的公共近邻之间的键相遇在一起, 而公共近邻子环是一个封闭的链, 其中部分 (而不是全部) 公共近邻一个接一个地键合。没有多绑定或公共邻居子环的中心邻居子群集是标准的中心邻居子群集, 否则是非标准的中心邻居子群集。没有非标准中心邻居子簇的簇是标准簇, 原子周围的所有标准簇中最大的一个被定义为最大标准簇 (LSC)。

一个中心相邻子集群可以通过一组四个指标 $ijkl$ 进行系统分类。如果根对是绑定的, 则 i 为 1; 否则为 2。 j 是公共近邻的数量。 k 等于共同近邻之间的所有键的数目。最后一个指数 l 是由 k 个键形成的最长连续链中的键数。我们称一组四个指数为 CNS 指数。值得注意的是, 最后一个指数不同于 HA 指数 [13]。

对于图 1 所示的示例, 给定体心立方中原子之间的最近距离为 a

(bcc) 晶体, 当其半径在 $(2a/2b)$ 范围内时, 可以识别由 8 个第一邻居和 6 个第二邻居组成的 BCC 簇 (参见图 1 (a))。 $6a/2$)。在这样的 bcc 集群中只有两种类型的中心邻居子集群。第一个是 1666 个中心邻居子集群 (图 1 (B) , 缩写为 S1666) , 其中: 1) 中心和第一邻居中的一个包括键合根对, 2) 根对共享 6 个共同近邻, 以及 3) 所有共同近邻之间的 6 个键合形成最大且唯一的环 (参见图 1 (d))。第二个中心邻居子集群是 S1444 (图 1 和图 2) 。 1 (c) 和 (e))。在这两个中心相邻子簇中不存在公共相邻子环或多键合点, 因此这两者都是标准的中心相邻子簇, 并且图 1 (a) 中所示的 bcc 簇因此是标准簇。当 $r >$

图 6a/2 中, 一个 bcc 簇中将包含许多第三邻居, 中心-邻居子簇将变得非常复杂。图 2 和图 3 中所示的两个中心相邻子集群。 1 (B) 和 (c) 将被改变为如图 1 和 2 所示的那些。图 1 (f) 和图 1 (g) (为简单起见, 未示出所有第三相邻点) 。由虚线绘制的键的外观将导致多个键合点 (图 1 和图 2 中的空心圆) 。 1 (h) 和 (i)) 和公共邻居子环。两个中心-邻居子集群都显示在图 1 和图 2 中。因此, 图 1 (f) 和 (g) 是非标准的中心相邻子集群, 并且包括第三相邻的集群不是标准集群。换句话说, 图 1 (a) 所示的簇是唯一的 bcc LSC。

基于上述概念, 可以通过以下步骤识别所考虑系统中每个原子周围的唯一 LSC:

- 1) 设置初始搜索距离兰德将原子序列 n 设为 1 ($n = 1$) 。
- 2) 通过在半径为 r 的球形区域内搜索所有临时邻居, 围绕原子 n 构造初始临时簇。
- 3) 检查初始临时群集中的所有中心邻居子群集。 如果没有找到非标准的中心邻域子聚类, 则转到步骤 4) , 否则 5))。
- 4) 设置一个较大的 r , 然后转到步骤 2))。
- 5) 从至少包含一个非标准中心相邻子群集的当前临时群集中删除最长绑定。如果中心与临时邻居之间的绑定被移除, 则临时邻居将从当前临时集群中移除。
- 6) 检查当前临时群集中所有剩余的中心邻居子群集。如果没有找到非标准的中心邻居子集群 (它是 LSC) , 则转到步骤 7) , 否则 5))。

7) 量化原子 n 周围的标准簇的类型, 并按 $n = n + 1$ 增加序列; 如果 $n < N$ (N 是原子的总数), 则返回步骤 2), 否则结束。

我们称这个计算规则为约简算法, 因为具有非标准中心-邻居-子簇的初始临时簇的大小总是大于最终的 LSC。相应地, 新方法被称为最大标准聚类分析 (LSCA)。

在以前的方法中, 使用了一个常数。这是有问题的, 因为不同的局部结构不能总是由单个 r 来识别[13, 21]。这个问题在 LSCA 中不存在, 因为首先, 步骤 2)-4) 确保所有初始局部结构处于相同的状态, 其中至少有一个非标准中心邻域子簇; 其次, 通过逐渐减小 r , 最终 LSC 的半径 r 可以变化以考虑每个原子的独特局部结构。以这种方式, 可以用变化的 r 确定所有 LSC。然而, 与以前的方法[11, 13-18]不同, r 在此搜索过程中仅充当中间参数。因此, 新方法是无参数和尺度无关的。

为了定义标准簇, 我们引入如下的紧凑命名法。每个标准聚类的特征在于一组索引对。由 CNS 索引和整数组成的索引对, 分别表示标准簇中一类中心邻域子簇的类型和总数。例如, 图 1 (a) 所示的 bcc LSC 表示为 (1444-6, 1666-8)。类似地, 面心立方 (fcc)、六方密堆积 (hcp)、二十面体和截顶十面体 LSC 分别为 (1421-12)、(1421-6, 1422-6)、(1555-12) 和 (1422-10, 15552)。

LSCA 和新命名法都比以前的命名法更通用。由 HA 对和 CNA [13-15, 20] 确定的结构不属于特定的原子, 因此它们不能描述特定原子周围的局部特征。事实上, 以往的聚类分析方法的命名并不系统, 只能表示部分聚类。例如, CTIM (簇类型索引方法, 由 BCA 使用) 只能表示由五种中心相邻子簇 (S1444、S1555、S1666、S1421 和 S1422) 组成的那些簇[16]。许多重要的集群, 例如, 包括 S1433 和 S1544 的那些不能被表示。LSCA 可以识别所有 LSC, 新的命名法可以标记它们, 而不管它们的位置, 大小和形状。然后, 原子可以完全根据它们周围的 LSC 类型进行分类。例如, fcc、hcp 和 bcc LSC 的中心分别被称为 fcc、hcp 和 bcc 原子。作为完整分类的结果, 在 3D 可视化的帮助下, 可以进一步研究许多全局性质, 例如复杂的相分布[16]和纳米团簇的多重对称性[25]。

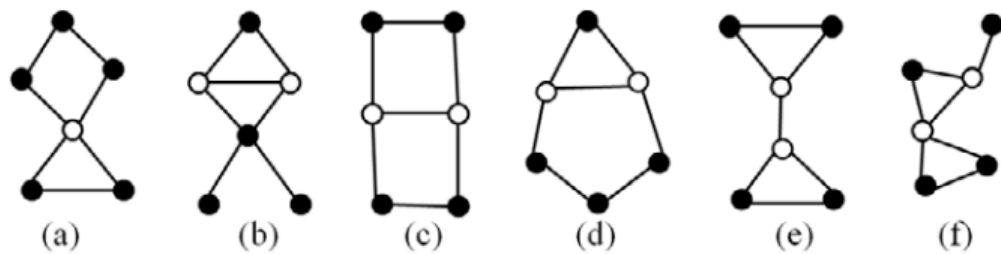
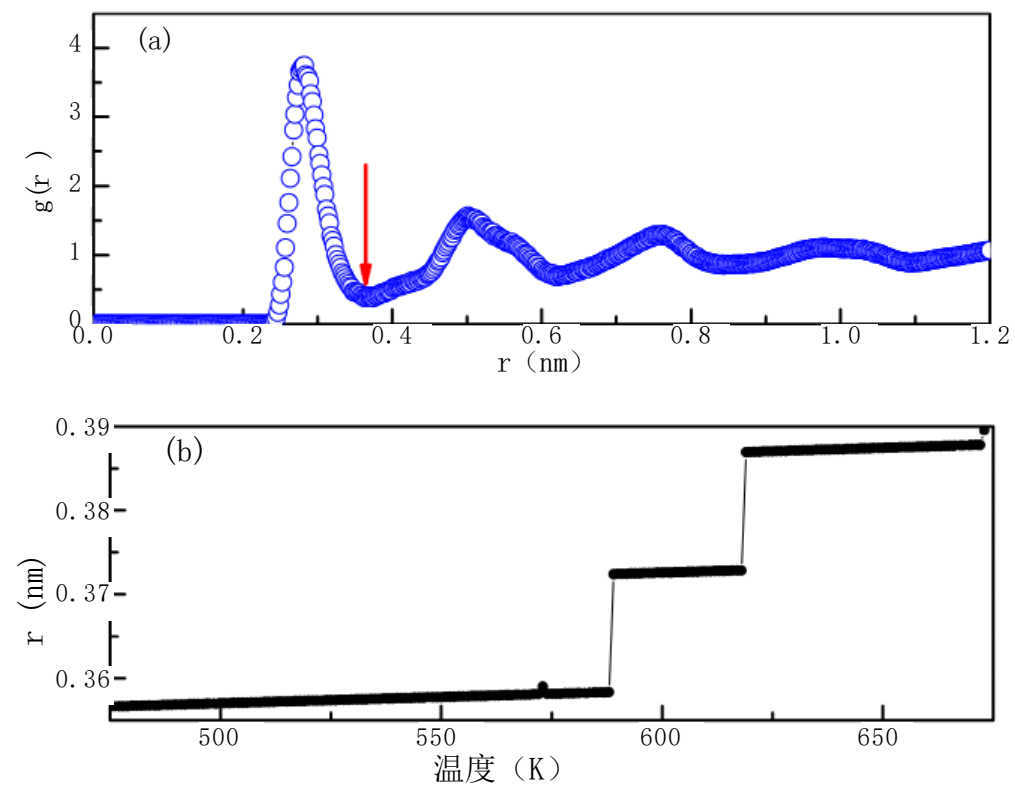


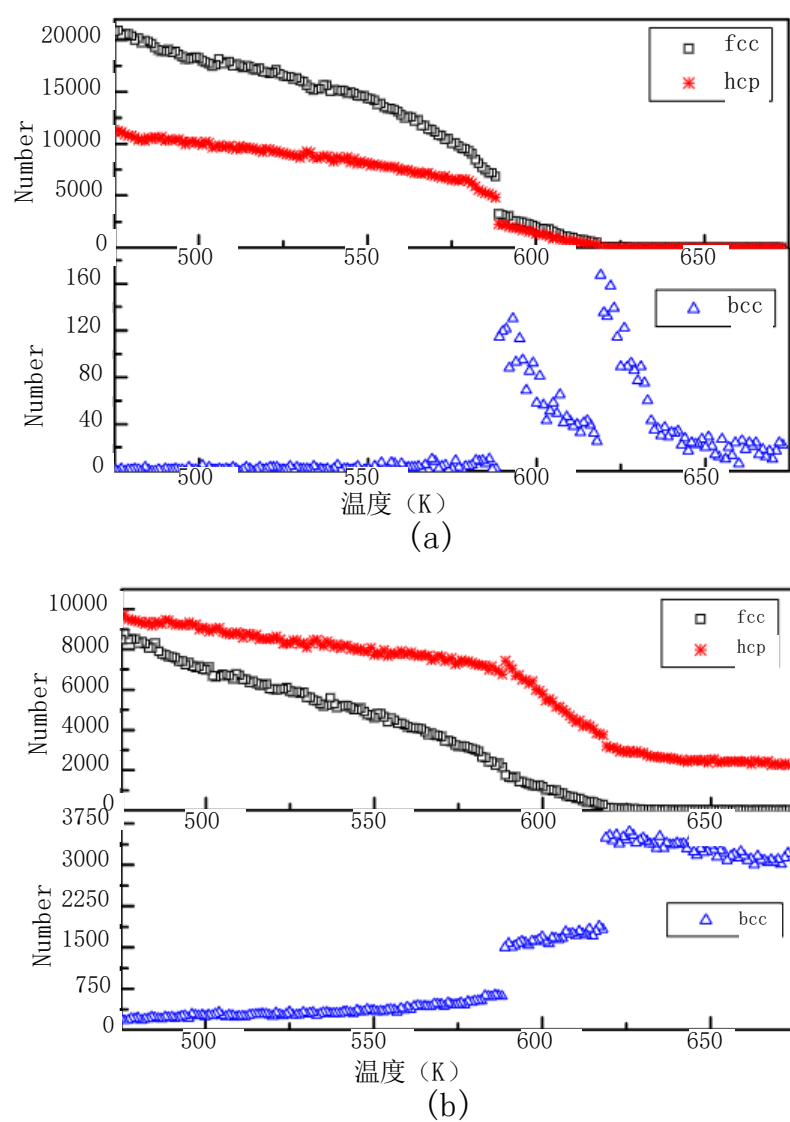
图 2: HA 对 1671 中的公共近邻的六种可能拓扑。空心圆是多点连接。

为了证明这种 LSCA 方法的适用性, 我们选择了液态银的快速冷却过程作为案例研究, 其中相变中的结构演变与材料功能密切相关。本分析的结构数据是通过分子动力学模拟生成的, 如其他地方所报道的[19]。然而, 我们在这里将系统从 500 个原子扩大到 50,000 个原子, 以产生更可靠的数据, 并专注于 5×10^4 K/s 冷却速率下的液-固转变。Ostwald [26] 提出了阶段法则: 一个不稳定的系统可以转变为一个瞬态, 该瞬态的形成是在最终达到稳定状态之前通过最小的自由能损失实现的。Chung 及其同事在实验中证实了这一规则[27], 但金属熔体是否符合这一规则是一个长期存在的问题。关于 fcc 金属的研究在液晶转变期间 bcc 晶格的可用性方面有些矛盾[28, 29]。在快速冷却过程中, 检查 bcc 簇的升级是否早于 fcc/hcp 簇也是非常有用的。

在这里, 主要通过两种代表性的“旧”方法: BCA [16] 和 B00 [24] 的比较来证明所提出的 LSCA 方法的优势。在由预先设定的 r 确定的所有基本聚类中, 只有标准聚类被 BCA 量化。简单地丢弃那些包含非标准中心邻域子簇的簇, 这对于这样的单个 r 是不可避免的, 否则多 bondedpoints 和公共邻域子环的出现将产生太多种类的非标准中心邻域子簇, 从而产生太多的簇以有效地评估局部结构。例如, HA 对 1671 [30] 有许多可能的拓扑结构, 图 2 中示出了其中的六个。BCA 和 B00 可以假设不同的 r 。这里, 从 RDF 的第一个最小值获得一系列 (指定为 r_c , 见图 2)。3), 并采用与 r_c 相近的三个不变量 r (0.3644, 0.3783 和 0.3922 nm) 分析了快速冷却过程中的结构演化。结果如图 4 所示的 r_c 和图 5 所示的 r 。BCA 法和 B00 法的缺点表现在: 要进行结构分析, 必须有一个预设值, 而且通常很难选择合适的参数。事实上, 由于结果对预先设定的 r 非常敏感, 这样的适当的 r 可能不存在。所示



图第三章：（在线颜色）温度 $T = 600$ K 时的 RDF (a)，以及不同温度下的 RDF (b)，其中从 RDF 的第一个最小值获得，如 (a) 中所示。



图图 4：（彩色在线）N-T 图（簇数与温度），分别通过 BCA (a) 和 B00 (b) 获得。

图图 4 中，对应于 r_c 在 620 和 590 K 下的两个下跳，不仅所考虑的簇的数目具有两个上跳或下跳，而且 bcc 簇的数目的演化在 (645, 620) K 和 (620, 590) K 范围内具有两个奇怪的递增-消失曲线 (图 4 (a)) 或大的下跳 (图 4 (b))。注意，对于 BCA 和 B00，对于图 5 所示的常数 r ，没有向上和向下跳跃。于是两

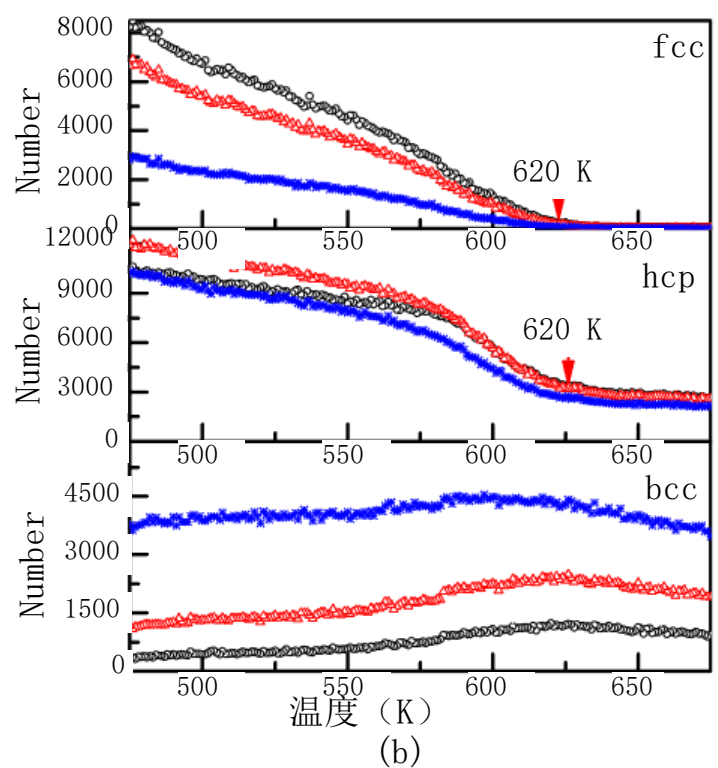
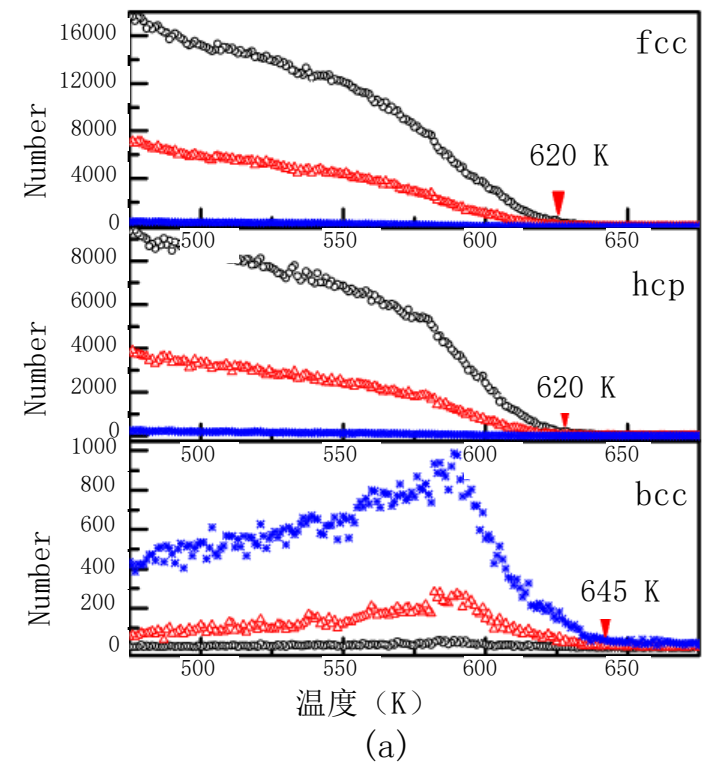
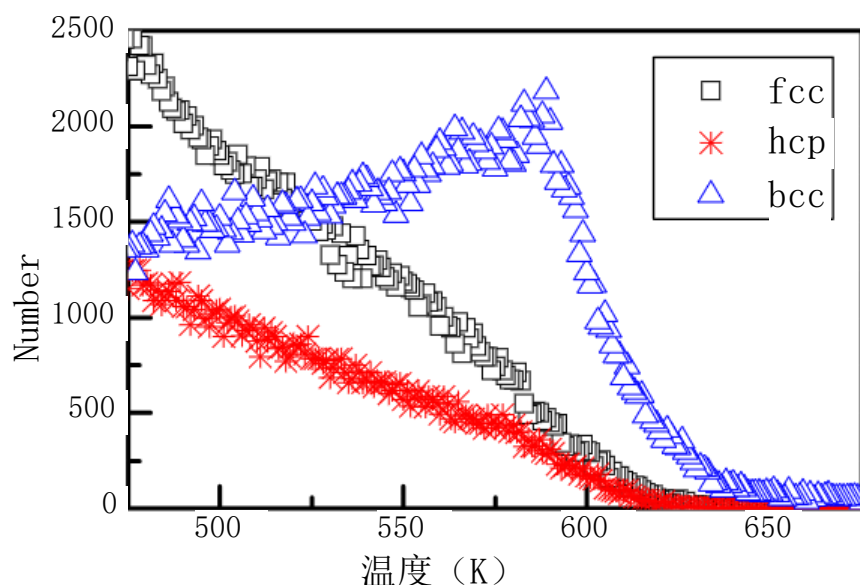


图 5：（彩色在线）分别由 BCA (a) 和 B00 (b) 在三个不同 r (λ , 0.3644 nm; λ , 0.3783 nm; λ , 0.3922 nm) 下获得的 N-T 图。

簇号的跳跃必须由变化的 $r = r_c$ 产生。从图 5 中可以观察到，小的差异 ($< 7.5\%$)

在 r 之间) 导致 fcc、hcp 或 bcc 簇的数目的大的差异。因此，所考虑的系统的有效信息可能必须通过试错法来获得。例如，三个临界温度 645, 620 和 590 K 可以通过 BCA 通过 r_c 得到 (图 4 (a))，但它们在三个常数 r 验证之前是非常可疑的 (图 5 (a))；只有两个临界点 620 和 590 K 可以通过 B00 确定 (见图 5 (a))。4 (B) 和 5 (B))。此外，如果使用的 r 不合适，则可能丢失一些关键结构。例如，当 $r = 0.3644$ 或 0.3783 nm 时，通过 BCA 和 B00 获得的 bcc 簇的数量与 fcc/hcp 簇的数量相比可以忽略不计 (图 5)。由于本例的结果对 r 的选择非常敏感，因此很难从 BCA 或 B00 结果中得出结论。

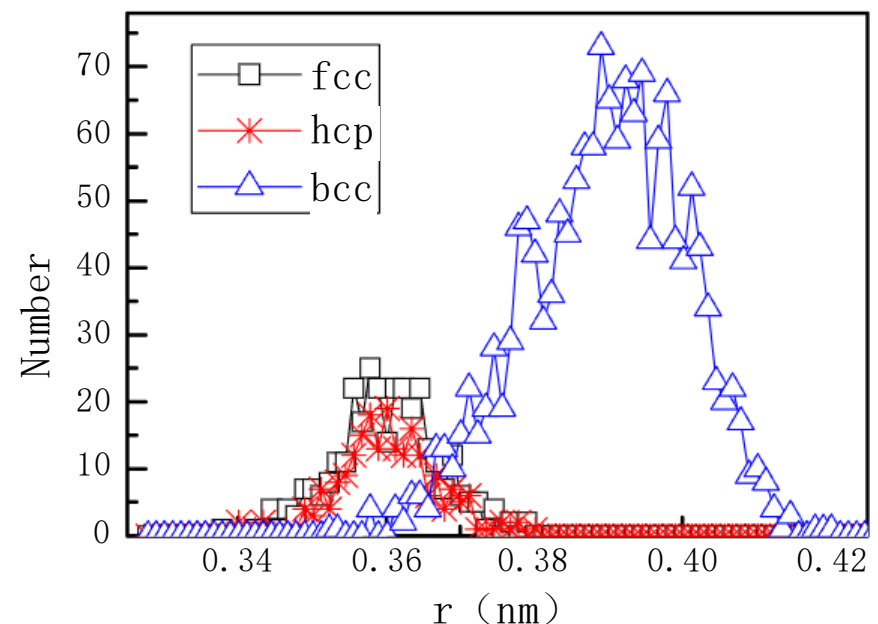


图图 6: (在线颜色) 用 LSCA 得到的 fcc、hcp 和 bcc 团簇的 N-T 图.

上述与基本成本分析和建筑物外租有关的问题, 均可透过拟议的土地管制协议解决。无参数优势导致独特和明确的结果 (图 6)。特别是, 可以识别亚稳 bcc 结构, 其被认为是银结晶中最重要的前体[19, 28, 29]。事实上, 在 (645, 550) K 温度范围内, bcc 结构的 LSC 数目大于 fcc/hcp 结构的 LSC 数目之和。这与以前的研究[19]和奥斯特瓦尔德的阶段规则[26]是一致的。但 BCA 和 B00 难以确定团簇在相变中的作用, 因为随着 r 的增加, bcc 团簇的数量增加, 而 fcc/hcp 团簇的数量减少。

为什么 LSCA 的结果比 BCA 和 B00 等“旧”方法的结果更可靠? 从根本上说, 单一的标准对于不同的集群是不合理的。假设原子是直径为 a 的均匀球体, 且紧密接触, 则区分 fcc/hcp 团簇的截止距离要求为 $r_c > a$; 而对于 bcc 团簇, $r_c > 1.1547 a$ 。因此, 对于这样一个无序体系, 无论如何选择单一的 r , BCA 或 B00 都不能正确识别某些类型的团簇。对于 fcc、hcp、bcc 和其他结构的混合物, r_c 通常非常接近 r_c 。例如, 对于本系统, 在 590 K 下, r_c 为 0.37 nm (图 3

(B)) , 但给出 bcc、fcc/hcp LSC 的最大数目的 r_c 分别为约 0.40 和 0.36 nm (图 7)。因此, 随着 r 在 (0.36, 0.40) nm 的增加, BCA 和 B00 得到的 fcc/hcp 团簇数目减少, 而 bcc 团簇数目增加。此外, 许多虚假的 fcc/hcp 标准团簇很容易从变形的 bcc 和其他更大的 LSC 中产生, 通过去除最远的一个或两个原子作为 r_c 和 r_c 之间的 r 。然而, 没有更小的 LSC 可以量化为较大的体心立方集团通过添加几个原子, 因为不可避免的非标准的中心邻居子集团。因此, 更多的 bcc 簇被 LSCA 识别 (图 6), 而更多的 fcc/hcp 簇被 BCA 和 B00 识别为 (r_c, r_c) 中的 r (图 6)。第 4 和第 5 段)。显然, 在无序系统中, 不同的团簇可能具有不同的半径; 因此,


 图 7: (Color online) 基于不同 r .

使用一个预设的截止值识别所有不同的聚类。LSCA 可以克服这个问题, 从而生成更可靠的结果。

应该指出的是, LSCA 是针对不同长度尺度的有序和无序系统提出的, 尽管上面的例子在某种程度上接近有序系统。事实上, 它已被用于分析均匀球体的堆积, 这可以提供关于 Dong 等人最近确定的临界状态的更丰富的结构细节。这部作品不久将提交出版。

总之, 我们提出了一种新的方法, 即 LSCA, 来量化无序系统中的局域结构。一方面, LSCA 识别的结构与以前的方法相似, 包括例如 HA 对[13, 14]或 CNA [15]识别的中心邻居子簇, 以及其他技术中定义的基本簇[11, 17, 18, 23, 24]。另一方面, 通过一个约简算法, 可以找到一个简单而有效的唯一最大簇准则, 从而消除 LSCA 中的多结合点和公共邻域子环。新方法可以适用于所有的系统处理以前的方法, 并提供更可靠的结果。与以往的方法相比, 该方法具有以下优点: 1) 不需要参数, 不需要使用任意的 r ; 2) 对不同的局部结构有更好的区分能力; 3) 减少了中心-近邻-子簇的可能类型, 使得所有的局部结构都能被完全识别、表示和分类。此外, LSCA 提供了一种方法来比较不同系统的几何特性, 因为在 LSCA 中, 只要保持相同的拓扑结构, 不同尺寸和/或尺度的结构是相同的。另一方面, 这可能是一个弱点, 当考虑的属性 (例如, 团簇的能量) 对拓扑结构和尺寸都很敏感; 但在给定系统的结构分析中通常不考虑这种尺寸效应。因此, 如上述示例所示, LSCA 不仅克服了

比以前的方法更有效，而且更有效。我们的 LSCA 结果证实，奥斯特沃德的规则阶段举行的金属熔体，至少银熔体。它被认为是 LSCA 通常可以用来分析原子或粒子系统的结构，导致更好的理解有关的结构与性质的关系。

* * *

我们衷心感谢国家自然科学基金（批准号：50831003）和澳大利亚研究理事会（项目编号：FF 0883231）的资助。Y. 侯湖，澳地 L.

Zhou 和 Z. J. Lei 进行了有价值的讨论。

引用

[1]比灵厄湾 J. L. 和莱文•I。，Science, 316（2007）561.
[2]伯恩角 J. 和 Eldrup M.，Science, 321（2008）502.
[3]Juhs P.，Cherba M.，达克斯伯里，潘趣 W。F. 和 Billinge S. J. L.，Nature, 440（2006）655.
[4]克里夫湾 J.，达夫湾 T.，德拉博尔德湾 A. 和古德温 A. L.，物理修订信函：104（2010）125501。
[5]斯特雷茨湾 H、格洛斯利和 Patel M. 五、Phys. Rev. Lett.，96（2006）225701。
[6]博雷尔 B.，Nature, 451（2008）240.
[7]朱海 P.，周泽是的，扬河 Y. 和 Yu A. B.，化学工程科学，62（2007）3378；63（2008）5728。
[8]沃罗诺伊湾 F.、J. 赖恩•安吉。数学，134（1908）198.
[9]伯纳尔•J•D•，第 141 章。
[10]芬尼 J.L.，程序 R. Soc. 伦敦，A 辑，319（1970 年）479。
[11]Qi D. W. 和王 S，物理评论 B，44（1991）884。
[12]德劳内 B.，Otd. Mat. 埃斯特夫。Nauk，7（1934）793。

[13]霍尼卡特和安德森 H. C. 的方法，《物理化学杂志》91（1987）4950。
[14]琼森-H 和 Andersen H. C.的方法，物理修订信函：60（1988）2295。
[15]克拉克湾 S. 和 Jonsson H.，Phys. Rev. E，47（1993）3975。
[16]田泽一、柳河美国，刘华。R.，郑国 X.，侯 Z. Y. 和 Peng P.，J. Non-Cryst. Solids，354（2008）3705。
[17]弗兰兹布劳湾美国，物理评论 B，44（1991）4925。
[18]余华 C. 的方法，罗伯特•J•R，伊恩•K 美国，奥马利 B。还有萨尔维公关化学物理学杂志，125（2006）114703。
[19]田泽一、柳河美国，郑国 X.，刘汉 R.，侯 Z Y. 和 Peng P.，J. Phys. Chem. A，112（2008）12326。
[20]Blaisten-Barojas E.，71. 第 71 章一夜情
[21]Yu D.问：陈 M.和 Han X J., E, 72（2005）051202。
[22]Ganesh P. 和 Widom M.，Phys. Rev. B，74（2006）134205。
[23]芒廷河 D.和巴苏 P.K.，《化学物理学杂志》78（1983）7318。
[24]斯坦哈特 P. J.，纳尔逊 D. R. 和朗切蒂•M 物理评论 B，28（1983）784。
[25]田泽一、柳河美国，Peng P.，侯 Z 是的，刘华。R.，郑国 X.，东凯 J. 和 Yu A. B.，Phys. Lett. 一、373（2009）1667。
[26]奥斯特瓦尔德•W Z. 物理化学、22（1897）289。
[27]钟 S 是的，Kim Y. M. 的情况，Kim J. 和 Kim Y. J.，Nat. 物理、第 5（2009）号决定。
[28]亚历山大 S.和 McTague J.，物理修订信函：41（1978）702。
[29]沈耀 C.和 Oxtoby D. W.，物理修订信函：77（1996）3585。
[30]方鸿渐 Z.，许 X，陈 G. L. 和刘 Z，Phys. Lett. A，372（2008）831。
[31]东凯 J.，扬河是的，祖河 P.，X Z. 和 Yu A. B.，EPL，86（2009）46003。