

УДК 532.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖАТОМНЫХ ПУСТОТ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ С ПОМОЩЬЮ СИМПЛЕКСОВ ДЕЛОНЕ© 2006 М.Г. Алинченко¹, А.В. Аникеенко¹, В.П. Волошин¹, Н.Н. Медведев^{1*}, Д. Пашек², А. Апельхаген², А. Гайгер²¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск²Дортмундский университет, Германия

Статья поступила 12 апреля 2006 г.

В данной работе рассчитываются парные корреляционные функции для межатомных пустот, определяемых с помощью симплексов Делоне. В зависимости от поставленной задачи предлагаются различные модификации этих функций. В простейшем случае такой коррелятор представляет обычную функцию радиального распределения $g(r)$, однако при его расчете используются не центры атомов, а центры пустот. Для анализа неоднородных систем предлагается использовать "взвешенную" функцию радиального распределения, где парные расстояния принимаются с весом, зависящим от объема учитываемых пустот. Для изучения структурных различий между молекулярными жидкостями (на примере разных изомеров алканов) используются парциальные функции радиального распределения, где учитываются только относительно "широкие" пустоты. Функции распределения расстояний ион—пустота рассчитаны для описания пустот в гидратных оболочках ионов в водных растворах солей.

Ключевые слова: структура жидкости, свободный объем, симплексы Делоне, межатомные пустоты, функция радиального распределения.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование межатомных пустот представляет интерес для многих областей науки. В жидкостях свободный объем определяет диффузию и самодиффузию атомов и молекул. В твердом теле структура пустот имеет прямое отношение к диффузии примесей и прочности материала. Пространственное распределение и связность пустот обуславливают пассивную диффузию малых незаряженных частиц в липидных мембранах и доступность функциональных групп в глобулярных протеинах. Кроме этого, исследование межмолекулярных пустот помогает лучше понять и охарактеризовать структуру молекулярных систем. Действительно, пустоты отражают тот аспект структуры, который не связан простым образом с расположением атомов самих по себе, поскольку межатомная пустота определяется группой атомов (четверкой, в простейшем случае). Такой подход хорошо известен в кристаллографии, где мотивы кристаллических структур можно представлять более наглядно с помощью межатомных полостей. Например, различие между плотнейшими кристаллическими структурами ГЦК и ГПУ легко увидеть по характеру расположения тетраэдрических и октаэдрических полостей [1, 2]. Для неупорядоченных систем эта проблема относительно нова [3 — 6]. Здесь встает задача количественного определения межатомных пустот, которая решается с помощью метода Вороного—Делоне [7 — 10].

Исходные геометрические посылки метода Вороного—Делоне хорошо известны. Классическое (для атомов одинакового размера) разбиение Вороного давно используется в литературе

* E-mail: nikmed@kinetics.nsc.ru

[9, 10]. В последние годы сделано обобщение метода на атомы разного размера [10 — 12]. Основным понятием метода, используемым для наших целей, является область Вороного, определяемая как область пространства вокруг атома, все точки которой ближе к поверхности данного атома, чем к поверхностям других атомов системы. Если радиус всех атомов одинаков, то указанная область представляет собой классический многогранник Вороного, определенный относительно центров шаров. В общем случае области Вороного имеют более сложную форму, тем не менее, они также заполняют все пространство без щелей и наложений. Ребра и вершины всех областей Вороного исследуемой атомной системы образуют связанную сетку — сетку Вороного. По построению, эта сетка лежит “в глубине” между атомами системы и поэтому является удобным инструментом для изучения пустот [10 — 13]. Вершина области Вороного (сетки Вороного) является центром пустой сферы, вписанной между четверкой ближайших к ней атомов. Таким образом, каждая вершина указывает местоположение простейшей (симплициальной) полости в системе. Такая четверка атомов определяет симплекс Делоне — простейшую фигуру в трехмерном пространстве. Итак, для исследуемой модели мы рассчитываем сетку Вороного, используя для этого координаты центров атомов (массив A) и их радиусы (Ra). Расчет сетки в случае атомов разного размера требует специального алгоритма. Мы используем свой универсальный алгоритм, который может работать с системами как одинаковых, так и разных атомов [13, 14]. Для целей данной работы мы используем координаты вершин сетки (D), значения радиусов вписанных сфер (Ri) и пустые объемы симплексов Делоне (Ve).

ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУСТОТ

Функция радиального распределения атомов (ФРР), или парная корреляционная функция $g(r)$, хорошо известна в физике конденсированного состояния. Она характеризует вероятность найти атом на расстоянии r от данного атома. Для плотных жидкостей и аморфной фазы эта функция демонстрирует четкий первый пик на значениях r , соответствующих диаметру атомов, и затухающие осцилляции с ростом r (рис. 1, *a*). Атомы, формирующие первый пик, составляют первую координационную сферу. Последующие осцилляции, которые могут быть видны на достаточно широком интервале, указывают на “протяженные” структурные корреляции, характер и природа которых различны в разных системах [4, 6]. На рис. 1 приведена функция $(g(r) - 1)r$, используемая в теории дифракции жидкостей; на ней лучше видны дальние осцилляции, чем на $g(r)$.

Кроме массива координат центров атомов A мы имеем массив координат центров элементарных пустот D . Таким образом, в полной аналогии с расчетом обычной, атом-атомной ФРР можно рассчитать такую же функцию для массива D , т.е. ФРР для пустот [4 — 6, 15]. Эта функция для той же системы неупорядоченных сферических атомов показана на рис. 1, *б*. Обратим внимание на то, что обе кривые выглядят очень похожими — осцилляции затухают примерно с одной и той же скоростью и имеют одинаковый период. С математической точки зрения это можно объяснить тем, что системы точек A и D однозначно связаны друг с другом: разбиение Вороного—Делоне однозначно определяется исходной атомной системой. Тем не менее этот

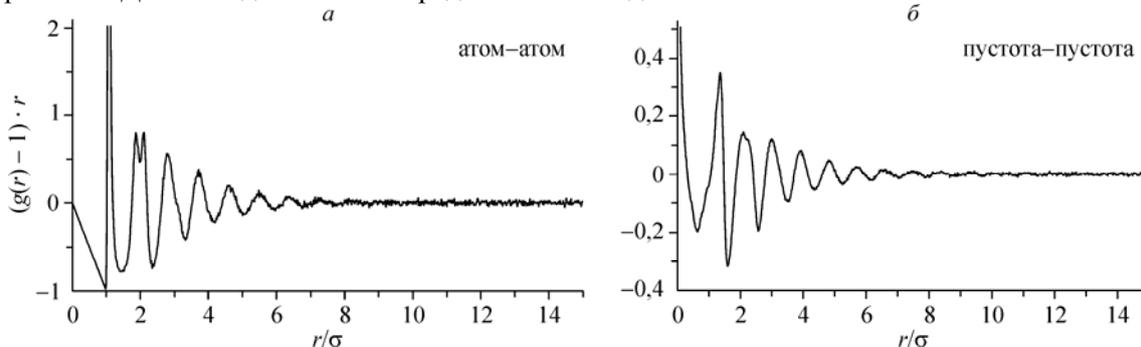


Рис. 1. Функция радиального распределения для атомов (*a*) и пустот (*б*) в плотной неупорядоченной упаковке сферических частиц (27 000 атомов в кубе с периодическими граничными условиями), рисунок взят из работы [6]

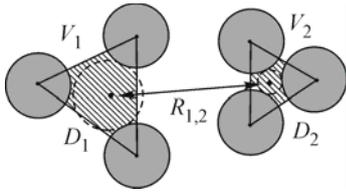


Рис. 2. Расстояние между двумя симплицальными пустотами $R_{1,2}$ можно учитывать с весом, равным произведению их объемов $V_1 \cdot V_2$

момент не тривиален, поскольку пространственное расположение точек A и D совершенно разное. При малых r кривые различаются. Атомная ФРР строго равна нулю при значениях r , меньших диаметра атома, а для полостей радиальная функция имеет в нуле максимум. Это связано с тем, что центры элементарных полостей, в отличие от самих атомов, могут находиться сколь угодно близко друг к другу. Отметим также, что известное расщепление второго максимума на ФРР аморфной фазы, четко видное на рис. 1, *a*, отсутствует в корреляциях пустот (рис. 1, *b*).

МУЛЬТИПЛИКАТИВНО-ВЗВЕШЕННАЯ ФРР ПУСТОТ

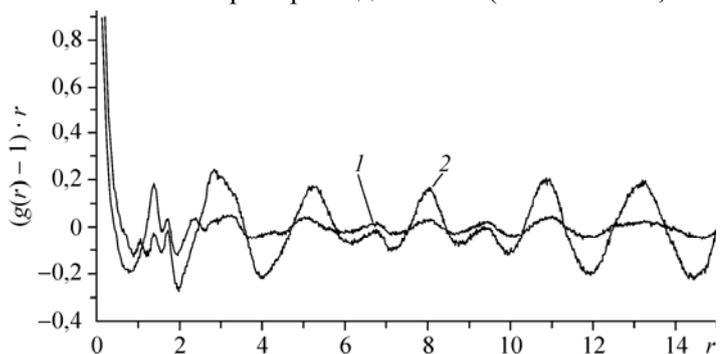
Каждая точка из массива D однозначно связана со своим симплексом Делоне. Это означает, что любая характеристика симплекса может быть приписана соответствующей точке из D . Поэтому вместо обычной ФРР можно рассчитывать "взвешенные" функции, где каждое парное расстояние берется с неким весом, определяемым характеристиками соответствующих симплексов. Напомним, что при расчете обычной парной корреляционной функции каждое расстояние берется с одинаковым весом, равным единице, однако в общем случае, если для каждой точки системы задана ее численная характеристика, можно рассчитывать корреляции с учетом этих характеристик, что иногда используется в математической статистике [16]. Использование взвешенных ФРР позволяет подчеркнуть особенности пространственного распределения выделенного подсемейства точек. Такой подход оказывается продуктивным для анализа неоднородных упаковок шаров, в которых имеются относительно большие полости.

В данной работе мы рассчитываем мультипликативно-взвешенную ФРР, где вес парного расстояния r_{ij} между двумя симплицальными полостями задается произведением их пустых объемов: $V_{e_i} \cdot V_{e_j}$ (рис. 2). Расчет мультипликативно-взвешенной ФРР позволяет "проявить"

расстояния между симплексами, имеющими большой объем. Тем самым корреляции между наиболее крупными порами, если они имеются в системе, становятся более выраженными. Заметим, что, в зависимости от решаемой задачи, в качестве веса парного расстояния можно использовать и другие выражения, в частности, квадрат разности заданных характеристик точек.

На рис. 3 показаны обычная и мультипликативно-взвешенная ФРР пустот для модели неоднородной упаковки сферических атомов. Неоднородности (дополнительные большие пустоты) в данной модели возникли после удаления из исходной однородной системы 15 % атомов. Удаление атомов проводили согласно трафарету, представляющему структуру ГЦК с параметром решетки, в 3 раза превосходящим диаметр атомов. Удаляли атомы, которые оказались самыми близкими к узлам трафарета. Получившиеся дополнительные пустоты оказываются при этом весьма разнообразными. Как показано в работах [6, 15], атом-атомная ФРР совершенно не чувствительна к особенностям структуры таких систем. Однако они становятся хорошо видимыми на мультипликативно-взвешенной ФРР (см. рис. 3, кривая 2), где четко видны длинноволновые незатухающие осцилляции, отражающие мотив пространственного расположения дополнительных пустот. Заметим, если система однородна и объемы всех симплексов примерно одинаковы (такое бывает, например, в плотных упаковках сферических атомов), то мультипликативно-взвешенная ФРР мало отличается от обычной ФРР, так как вес парных расстояний оказывается примерно одинаков и сокращается после нормировки.

Рис. 3. ФРР пустот для модели неупорядоченной упаковки сфер с коррелированными пустотами: 1 — обычная функция, 2 — мультипликативно-взвешенная



ПАРЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУСТОТ

Понятие парциальной ФРР хорошо известно для атомных систем. Если исследуемая система состоит из атомов разной природы, например, атомов типа A и B , то мы можем рассчитать разные ФРР отдельно для указанных типов атомов: для $A—A$, $B—B$ или $A—B$. Такие “частичные” ФРР называются парциальными. Аналогично мы можем рассчитывать парциальные функции и при работе с системой D . Однако в этом в случае мы не имеем дискретных сортов симплексов, как при работе с атомами. Симплексы в жидкостях всегда характеризуются непрерывным набором параметров, будь то пустой объем, радиус вписанной сферы или мера формы симплекса. Тем не менее, подход парциальных функций оказывается полезным и здесь. Для конкретной физической задачи можно разделить симплексы на классы, имеющие отношение к решаемой проблеме. Например, можно рассматривать корреляции только между наиболее просторными или, наоборот, наиболее тесными симплицеальными полостями. Для этого разумно использовать меру R_i симплекса — радиус пустой вписанной сферы, который характеризует доступность данной симплицеальной конфигурации для внешнего зонда.

Этот подход мы применили для исследования строения жидких алканов разных изомеров: нормального пентана ($n5$), неопентана ($neo5$), нормального октана ($n8$) и изооктана ($iso8$). Интерес к ним связан с удивительным экспериментальным фактом, что подвижность свободного электрона в жидких алканах может сильно различаться для разных изомеров одного и того же алкана. В частности, подвижность нормального октана и изооктана относится как 1/175 [17, 18]. Вопрос о причинах такого различия остается открытым. Жидкие алканы являются хорошими диэлектриками и обладают близкими физическими характеристиками, поэтому большее различие в подвижности нуждается в объяснении. Логично считать, что этот феномен связан со структурными особенностями жидкостей. Действительно, причиной может быть наличие в одних жидкостях (и отсутствие в других) специфических полостей, которые служат ловушками для электрона. Задержка электрона в таких ловушках способствует уменьшению средней подвижности. Другие соображения касаются предположения о разном характере пространственных неоднородностей в жидкостях. Из-за этого электрон может по-разному рассеиваться в разных алканах, что также влияет на подвижность. Однако количественных структурных исследований этого вопроса до настоящего времени не проводилось. Свет на проблему может пролить анализ компьютерных моделей жидкостей. Мы показываем результаты нашего анализа молекулярно-динамических моделей жидких алканов. Каждая модель состоит из 1000 молекул соответствующего алкана в модельном боксе с периодическими граничными условиями. Каждая группа CH_n ($n = 1, 2, 3$) молекулы алкана представляется единой сферой соответствующего ван-дер-ваальсового радиуса. Каждая молекула алкана сформирована из своих групп CH_n , допускающих торсионные вращения. Параметры потенциалов межатома взаимодействия взяты из [19, 20].

На рис. 4 показаны парные корреляционные функции пустот алканов, усредненные по 100 независимым конфигурациям для каждой модели. В верхнем ряду (см. рис. 4, $a, б$) приведены функции, при расчете которых использованы все точки системы D (как это делалось до сих пор, например, на рис. 1, $б$), а в нижних рядах — парциальные ФРР, где принимаются во внимание только те симплицеальные полости, которые имеют относительно большие значения R_i .

Интересно отметить, что при переходе к парциальной функции пики смещаются в сторону больших r для всех моделей. Причина этого в том, что симплексы с большими значениями R_i входят, как правило, в состав относительно крупных пор, а характерное расстояние между такими порами, естественно, превышает характерное расстояние между соседними межатомаыми полостями. С другой стороны, даже для самых крупных полостей (см. рис. 4, $д, е$) наблюдается четкий пик на $g(r)$, что указывает на существование корреляций между такими порами. Подчеркнем, что корреляции между порами являются следствием крупномасштабных корреляций между молекулами, которые, однако, трудно установить, рассматривая атом-атомную ФРР. Расчет парциальных функций дает возможность наблюдать наличие таких структурных особенностей жидкостей. Обратим внимание на то, что все ФРР нормальных и изомерных алканов (левый и правый ряды на рис. 4) различаются существенно, что говорит о различиях структуры

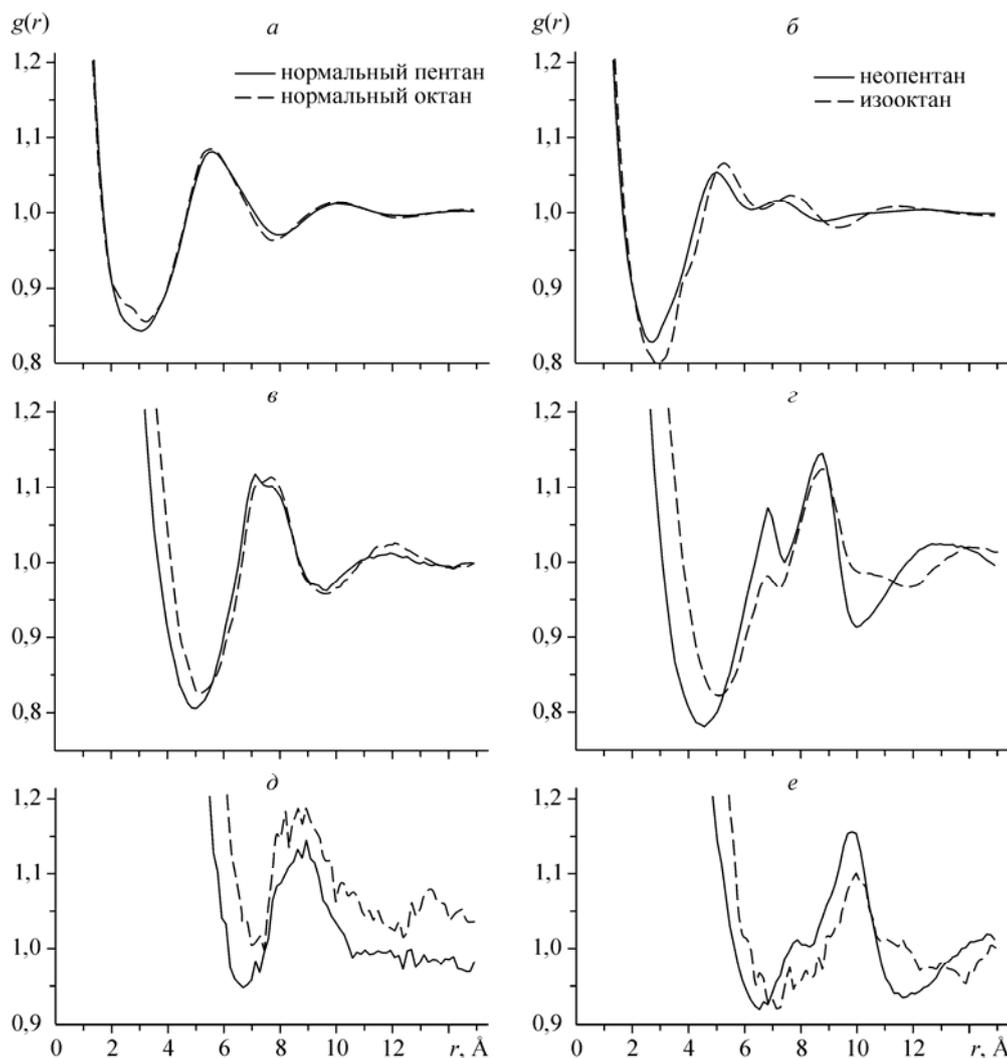


Рис. 4. Функции радиального распределения пустот в жидкостях различных нормальных алканов (слева) и их изомеров (справа): *a*, *б* — полная ФРР, с учетом всех симплициальных полостей; *в*, *г* — парциальные ФРР, где учтены полости, имеющие значение R_i в пределах 1,5—2,0 Å; *д*, *е* — парциальные ФРР, где учтены полости с R_i , большими чем 2,0 Å

жидкостей изомерных и нормальных алканов на масштабах 6—10 Å.

Таким образом, рассматривая парциальные функции радиального распределения пустот, мы видим систематические структурные отличия жидкостей нормальных и изомерных алканов. Это дает основание говорить, что пространственные корреляции пустот могут иметь отношение к объяснению подвижности свободного электрона в этих жидкостях. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

РАДИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУСТОТ ВОКРУГ ИОНА В ВОДЕ

До сих пор мы рассчитывали "симметричные" ФРР, в которых рассматриваются расстояния между родственными физическими объектами: между атомами или между пустотами. Однако ничто не мешает вычислять расстояния между атомом и пустотами. Так, для исследования устройства сольватной оболочки можно рассчитывать функцию радиального распределения пустот (между молекулами растворителя) относительно атомов (ионов) растворенного вещества. Используя молекулярно-динамические модели водных растворов галогенидов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, и Cs), мы исследовали гидратные оболочки ионов для выяснения механизма подвижности молекул воды вокруг различных ионов. Каждая модель содержит 500 моле-

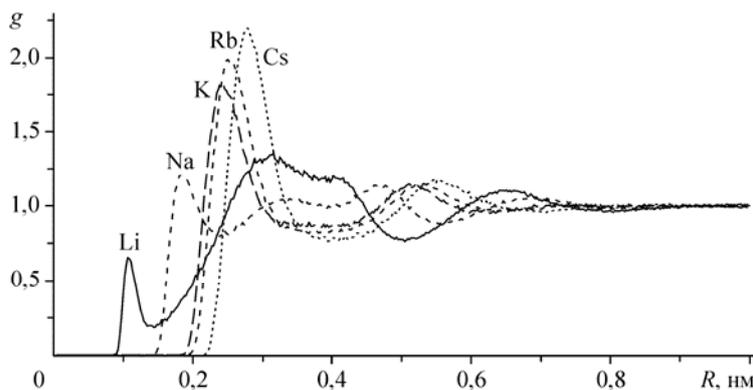
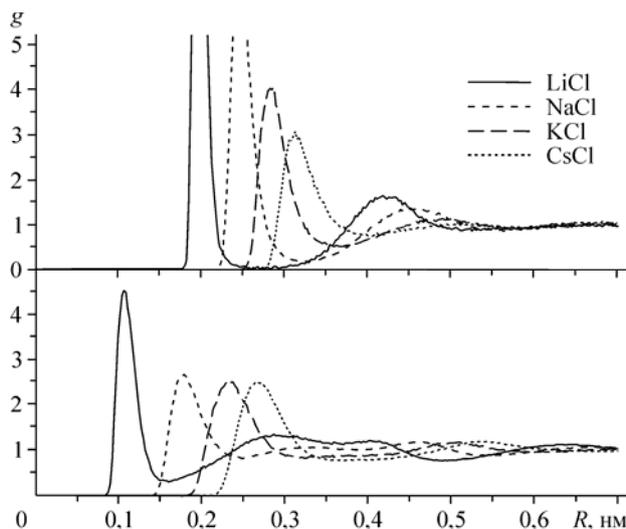
Рис. 5. ФРР молекул воды (атомов кислорода) вокруг различных катионов солей (вверху). ФРР симплициальных полостей вокруг тех же ионов (внизу)

кул воды и по 16 анионов и катионов в боксе с периодическими граничными условиями [21, 22]. Приведенные ниже кривые получены усреднением по 100 независимым конфигурациям модели.

На рис. 5 (вверху) показаны радиальные функции распределения молекул воды (атомов кислорода) вокруг разных ионов. Внизу приведены соответствующие функции пустот тех же моделей.

Используемые катионы имеют разный радиус, что четко видно по положениям первого максимума на ион-атомной ФРР. Аналогично, первые максимумы ФРР для пустот локализованы на разных значениях r . Соответствующие симплициальные полости образованы, как правило, с участием иона, и центры этих полостей расположены вблизи его поверхности.

С физической точки зрения представляет интерес распределение свободного объема в гидратных оболочках. Для более правильной оценки свободного объема мы рассчитали взвешенные радиальные распределения, т.е. каждое расстояние ион—пустота учитывали с весом, пропорциональным значению пустого объема соответствующей симплициальной полости (рис. 6). Мы видим, что роль пустого объема в гидратной оболочке маленьких ионов (Li, Na) существенно меньше по сравнению с гидратными оболочками ионов K, Rb, и Cs. Этот результат вскрывает структурный смысл различия между положительной и отрицательной гидратацией. Хорошо известен экспериментальный факт, что подвижность молекул воды в гидратной оболочке катионов Li и Na более низкая, чем в чистой воде (положительная гидратация), а в гидратной оболочке ионов K, Rb и Cs — более высокая (отрицательная гидратация) [23]. Рисунок непосредственно показывает, что явление отрицательной гидратации связано с появлением в гидратной оболочке иона дополнительного свободного объема, в том числе больших пустот. Из детального анализа моделей следует, что вокруг катиона Li молекулы воды образуют достаточно плотную оболочку, не содержащую пустот, в которых могла бы поместиться молекула воды. В гидратной оболочке катиона Na такие пустоты иногда появляются, а вокруг больших катионов K, Rb и Cs такие пустоты всегда присутствуют. Таким образом, явление отрицательной гидратации связано с появлением в гидратной оболочке дополнительных больших пустот, которые искажают структуру объемной воды в сторону увеличения подвижности молекул воды.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы используем метод Вороного—Делоне для изучения пространственных корреляций пустот в различных атомных и молекулярных системах. Для расчетов используется система

Рис. 6. Взвешенная функция радиального распределения пустот вокруг катионов в водных растворах солей

точек D — массив центров вписанных пустых сфер (центров симплицальных полостей). Функция радиального распределения таких центров описывает корреляции в распределении межатоминого пустого пространства. Кроме традиционной функции $g(r)$ мы рассчитываем ее различные вариации, что позволяет подчеркнуть нужные аспекты исследуемой задачи. Предложена мультипликативно-взвешенная ФРП пустот, где каждое расстояние между симплицальными полостями учитывается с весом, пропорциональным произведению пустых объемов соответствующих полостей. Эта функция используется для анализа структуры неоднородной упаковки атомов. С ее помощью удается выявить имеющиеся неоднородности, которые не проявляются в обычной ФРП. Рассчитаны парциальные ФРП, для которых используются не все полости, а только удовлетворяющие заданному условию. В данной работе мы исследовали структуру жидких алканов, рассматривая те симплицальные полости, которые имеют относительно большое значение радиуса вписанной сферы (доступны для относительно большого зонда). Показано, что ФРП жидкостей нормальных пентана и октана близки между собой, но заметно отличаются от ФРП их изомеров (неопентана и изооктана). Это дает указание на то, что причину большого различия в подвижности свободного электрона в нормальных и изоаналогах алканов следует искать в структуре пустого межатоминого пространства этих жидкостей. Радиальные распределения пустот вокруг ионов щелочных металлов в воде использованы для изучения особенностей гидратных оболочек разных ионов. Показано, что для малых ионов (литий и натрий) характерна пониженная доля пустого пространства в гидратных оболочках по сравнению с крупными ионами (K, Rb, Cs). Этот результат непосредственно указывает, что переход от положительной к отрицательной гидратации связан с увеличением свободного объема в гидратных оболочках.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-32647 и Фонда Гумбольта от 2005 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокуй Г.Б. Кристаллохимия. — М.: МГУ, 1960.
2. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. 2-d ed. V. 1. — N. Y.: John Wiley, 1963.
3. Finney J.L., Wallace J. // J. Non-Cryst. Solids. — 1981. — **43**. — P. 165 — 180.
4. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. — 1998. — **80**. — P. 532 — 535.
5. Wilson M., Madden P.A., Medvedev N.N. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1998. — **94**, N 3. — P. 1221.
6. Voloshin V.P., Beaufils S., Medvedev N.N. // J. Mol. Liq. — 2002. — **96–97**. — P. 101 — 112.
7. Вороной Г.Ф. Исследования о примитивных параллелоэдрах. Собр. соч. Т. 2. — Киев: Изд-во АН УССР, 1952.
8. Делоне Б.Н. Петербургская школа теории чисел. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — С. 196 — 316.
9. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S.N. Spatial Tessellations: Concepts and applications of Voronoi diagrams. — Chichester: John Wiley, 2000.
10. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
11. Медведев Н.Н. // Докл. РАН. — 1994. — **337**, № 6. — С. 767 — 771.
12. Alinchenko M.G., Anikeenko A.V., Medvedev N.N. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — **108**. — P. 19056 — 19067.
13. Medvedev N.N. Voronoi's impact on modern science. Book 2 / Ed. P. Engel, H. Syta. — Kiev: Inst. Math., 1998. — P. 164 — 175.
14. Anikeenko A.V., Alinchenko M.G., Voloshin V.P. et al. // LNCS. — 2004. — **3045**. — P. 217 — 226.
15. Волошин В.П., Медведев Н.Н. // Журн. струкур. химии. — 2005. — **46**, № 1. — С. 96 — 100; С. 101 — 105.
16. Beisbart C., Kerscher M., Mecke K. Mark correlation: relating physical properties to spatial distributions. In Morphology of condensed matter / Eds. K. Macke, D. Stoyan. — Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
17. Excess electrons in dielectric media / Eds. C. Ferradini, J.-P. Jay-Gerin — L.: CRC Press, 1991.
18. Schmidt W.F. Liquid State. Electronics of insulating liquids. — N. Y.: CRC Press, 1997.
19. Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. — 1998. — **B102**. — P. 2569 — 2575.
20. Martin M.G., Siepmann J.I. // Ibid. — 1999. — **B103**. — P. 4508 — 4515.
21. Paschek D., Geiger A. // Ibid. — P. 4139 — 4148.
22. Anikeenko A.V., Naberukhin Yu.I., Medvedev N.N. et al. Radial distribution of voids around ions in water. 6-th Liquid Matter Conference, 2–6 July, Utricht. — P. 202.
23. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.