

МАТЕРИАЛЫ XIII СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ 19 – 23 ИЮНЯ, 2006 Г., САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

УДК 532.74

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

© 2007 Г.Г. Маленков*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 28 февраля 2007 г.*

Исследована неоднородность локального окружения молекул в моделях воды, полученных методом молекулярной динамики. Для всех 3456 молекул в независимой периодической ячейке были рассчитаны объем многогранника Вороного (ОМВ), построенного вокруг атома кислорода, индекс тетраэдричности (T) и потенциальная энергия молекулы ($E_{\text{пот}}$). На основе значений этих параметров молекулы разбивали на два класса: в первый включали молекулы, у которых данный параметр меньше критической величины, во второй — молекулы, у которых значение параметра больше критической величины. Критическую величину (свою для каждой конфигурации) выбирали таким образом, чтобы в каждый класс попало ровно 50 % всех молекул, и исследовали, сколько молекул принадлежит к каждому из этих классов среди четырех ближайших соседей молекул данного сорта. Степень отклонения окружения молекул от рассчитанной для случайного распределения молекул двух сортов может служить мерой неоднородности структуры, проявляющейся в стремлении молекулы быть окруженной себе подобными. Поскольку при комнатной температуре около половины молекул являются донором двух и акцептором двух водородных связей (тип координации a_2d_2), то аналогичную процедуру можно применить и к типам координации молекул. К молекулам одного класса можно отнести молекулы с координацией a_2d_2 , к другому — все остальные. Ярче всего неоднородность структуры проявляется в распределении молекул с низкими и высокими значениями ОМВ (особенно это относится к окружению молекул с малыми значениями ОМВ). Окружение молекул с высокими значениями $E_{\text{пот}}$ и молекул с координацией, отличающейся от a_2d_2 , близко к случайному.

Ключевые слова: вода, структура, неоднородность, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о неоднородности структуры жидкой воды обсуждается во многих публикациях, посвященных структуре этого вещества. Но авторы разных работ вкладывают различный смысл в понятие неоднородности и рассматривают различные ее аспекты [1]. В наших работах [2—7] неоднородность структуры трактовалась как неравномерное распределение в пространстве молекул с близкими значениями параметров, характеризующих их окружение. Например, молекулы с малыми значениями ОМВ [8] группируются в одних областях пространства, а молекулы с большими значениями ОМВ — в других. В качестве примера совсем иного понимания неоднородности можно привести работу Стэнли и сотрудинок [9].

Одним из способов визуализации неоднородности в нашем понимании, предложенным в [7], является разделение молекул на два равных класса. Для каждой конфигурации находится критическое значение параметра, такое, что число молекул, у которых значение этого параметра меньше критического, равно числу молекул, у которых значение параметра больше критического. При этом сумма молекул, отнесенных к этим двум классам, должна быть равна общему числу молекул. Строго говоря, для того чтобы охватить все молекулы, в одном из случаев ус-

* E-mail: egor38@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Окружение молекул воды с большими и маленькими значениями объемов многогранников Вороного (768 молекул в независимой ячейке, 298 К, средние значения для десяти конфигураций)

Ближайшие соседи		Окружение "маленьких" молекул, %	Окружение "больших" молекул, %	Случайное распределение, %
"маленькие"	"большие"			
0	4	3,64	10,39	6,25
1	3	15,76	28,02	25,0
2	2	32,10	34,05	37,5
3	1	32,65	21,55	25,0
4	0	15,85	5,99	6,25

ловие должно быть сформулировано "больше (меньше) и равно". На практике в компьютерной программе оба раза указывается "больше и равно" и "меньше и равно", а значение параметра задается с все бóльшим числом знаков, пока молекулы не будут распределены по двум равным классам.

В работе [7] не были даны количественные характеристики размещения в пространстве молекул, отнесенных к двум классам: стремление молекул, относящихся к каждому из классов, быть окруженными себе подобными было просто проиллюстрировано рисунками.

Вообще говоря, то, что среди молекул, окружающих молекулу данного класса, встречаются молекулы, принадлежащие к тому же классу, тривиально. В сетке молекул, соединенных водородными связями, преобладают молекулы, имеющие четырех соседей, а класса всего два. Поэтому неоднородность должна проявляться в отклонении окружения молекул от случайного. В [10] структурная неоднородность, определенная таким образом, была продемонстрирована на примере молекул, разбитых на классы по ОМВ. Сначала для каждой молекулы составляли список четырех ближайших соседей (т.е. молекул, у которых атомы кислорода наименее удалены от атома кислорода данной молекулы) на основе расчета индексов тетраэдричности T .

Следует напомнить, что для определения четырех ближайших соседей не используется ни представление о водородных связях, ни какие-либо критерии этих связей. Среди четырех соседей могут быть молекулы, не имеющие с данной водородных связей, и данная молекула может участвовать более чем в четырех связях. Все молекулы разбивали на два равных класса: молекулы с ОМВ меньшим критического ("маленькие" молекулы) и молекулы с ОМВ большим критического ("большие" молекулы). Поскольку имеется два класса молекул, а у каждой молекулы четыре ближайших соседа, то может быть пять типов окружения молекул. Молекула может быть окружена четырьмя молекулами своего класса и не иметь ни одного соседа другого класса (тип 40). Может иметь трех соседей своего класса и одного соседа, принадлежащего к другому классу (тип 31). И так далее: типы 22, 13 и 04. Нетрудно показать, что при случайном распределении молекул двух классов вероятность окружений 40 и 04 составляет 6,25 %, окружений 31 и 13—25 %, а окружения 22—37,5 %.

В табл. 1 приведены вероятности каждого типа окружения молекул, полученные путем усреднения по десяти конфигурациям, каждая из которых содержала по 768 молекул. Напомним, что для каждой конфигурации определяли свое значение критической величины ОМВ. Из таблицы видно, что вероятности типов окружения молекул заметно отличаются от случайных, причем в случае "маленьких" молекул неоднородность окружения более ярко выражена, чем в случае больших молекул. Эта таблица была включена и в обзорные статьи [1, 10], однако в них она была приведена только в качестве иллюстрации того, что существует неоднородность в размещении молекул, которые имеют определенные значения параметров, характеризующих их окружение. В данной работе описаны результаты систематического применения подхода, намеченного в [1, 7, 10], к системе, содержащей более чем в пять раз больше молекул, и проведено сравнение неоднородности размещения молекул при использовании разных параметров. Ранее нами было показано [6, 7], что корреляция между этими параметрами очень слабая.

МЕТОДЫ

Моделирование динамики воды осуществляли с помощью компьютерной программы, ядро которой было разработано Е.А. Желиговской. Как и во многих других наших работах, для интегрирования уравнений движения был использован алгоритм моделирования систем с жесткими молекулами, разработанный А.Г. Гривцовым и Н.К. Балабаевым [11]. Моделирование проводили в микроканоническом (*NVE*) ансамбле, детали процедуры были неоднократно изложены ранее (например, [4, 5, 7]). Межмолекулярные взаимодействия описывали потенциальными функциями, предложенными в [12]. Независимая кубическая ячейка ($a = b = c = 46,98 \text{ \AA}$) с периодическими граничными условиями содержала 3456 молекул воды. Начальная конфигурация была получена из одной из конфигураций расплавленной гипотетической модификации льда, изоструктурной модификации кремния ВС8 [13] путем удвоения длины ребра ее кубической ячейки (содержащей 432 молекулы) и размножения координат всех содержащихся в ней атомов. Далее был проведен ряд численных экспериментов, при этом в каждом последующем эксперименте последнюю конфигурацию предыдущего использовали в качестве начальной. Температуру системы многократно изменяли. В работе приведены данные, полученные для комнатной температуры (средняя температура 297 К) после того, как система "забыла", что когда-то восемь ее подъячеек были идентичны. Для анализа использовали пять конфигураций, разделенных на молекулярно-динамической траектории несколькими десятками пикосекунд.

Расчеты ОМВ проводили с помощью программы, разработанной В. П. Волошиным и любезно им предоставленной. Программа для поиска четырех ближайших соседей и расчета индексов тетраэдричности была составлена Е.А. Желиговской. Остальные программы, использованные для поиска водородных связей, анализа типа координации молекул, подсчета числа соседей разного сорта, расчета потенциальной энергии, создания файлов для построения изображений с помощью программы HyperChem, были разработаны автором.

В качестве параметров, характеризующих молекулы, были использованы следующие: объем многогранника Вороного (локальная плотность вокруг молекулы), индекс тетраэдричности (регулярность ее окружения), потенциальная энергия (энергия взаимодействия со всеми остальными молекулами системы).

Индекс тетраэдричности T , как и в других наших работах (например, [2]), рассчитывали по формуле

$$T = \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} (l_i - l_j)^2 / 15 \langle l^2 \rangle,$$

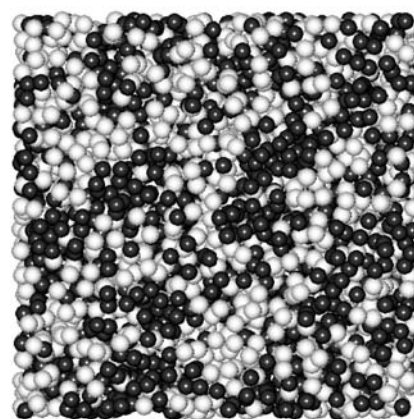
где $l_{i,j}$ — длина каждого из шести ребер тетраэдра, в вершинах которого находятся атомы кислорода четырех ближайших к данной молекуле молекул воды. Чем больше величина T , тем менее регулярно окружение молекулы.

В работе [14] было введено понятие о типе координации молекулы воды (см. также [1, 7, 10]). Тип координации обозначается символом $a_n d_m$, где n — число водородных связей, в которых данная молекула участвует в качестве акцептора, а m — в качестве донора протонов. При комнатной температуре примерно половина молекул относится к типу координации $a_2 d_2$, поэтому при разбиении молекул на классы к одному из них можно отнести молекулы с координацией $a_2 d_2$, а к другому — все остальные.

Анализ конфигураций выполняли следующим образом.

1. Выбирали одну из конфигураций, полученных в ходе моделирования.
2. Для всех молекул этой конфигурации составляли списки ОМВ, индексов тетраэдричности T , потенциальных энергий $E_{\text{пот}}$ и числа водородных связей, в которых каждая молекула участвует в качестве акцептора (n в символе $a_n d_m$) и донора (m в символе $a_n d_m$).
3. Строили ранговые распределения ОМВ, T и $E_{\text{пот}}$ при помощи программы ORIGIN. Для каждой конфигурации находили критические значения этих параметров, разделяющие 3456 молекул на два равных класса: со значениями ОМВ, T и $E_{\text{пот}}$ меньше и больше критического. Молекулы со значением одного из параметров меньше критического называли типом 1, осталь-

Рис. 1. Расположение молекул воды с разными значениями ОМВ в одной из конфигураций (3456 молекул в независимой ячейке): черные шары — "маленькие" молекулы, светлые — "большие"



ные — типом 2. При помощи программы HyperChem рисовали картинку, на которых молекулы типа 1 окрашивали в один цвет, а типа 2 — в другой.

4. Составляли список четырех ближайших соседей для каждой молекулы.

5. Рассчитывали число молекул, относящихся к одному из пяти классов: 1) (40) — все четыре ближайших соседа того же типа, что и исходная молекула; 2) (31) — три соседа того же типа и один другого; 3) (22) — по два соседа каждого типа; 4) (13); 5) (04). Такие расчеты проводили отдельно для молекул типа 1 и типа 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1, 7, 10] были приведены рисунки, показывающие разбиение молекул по всем рассматриваемым признакам: ОМВ, T , $E_{\text{пот}}$ и типу координации. Окрашивание молекул разного типа в разные цвета позволило качественно продемонстрировать, что молекулы одного типа группируются друг с другом. В данной работе приводим только один пример такого изображения: на рис. 1 черным цветом обозначены молекулы с малыми значениями ОМВ, а светлым — "большие" молекулы. Видно, что одинаково окрашенные молекулы группируются друг с другом.

В табл. 2 приведены средние значения вероятности типов окружения молекул, рассчитанные для пяти конфигураций. В ней, как в табл. 1, молекулы с малыми величинами ОМВ названы "маленькими", а с большими — "большими". Молекулы с низкими значениями T названы "хорошими", а с высокими — "плохими"; молекулы с низкими значениями $E_{\text{пот}}$ названы "сильными", а с высокими — "слабыми". Из табл. 1 следует, что окружение "маленьких", "хороших" и "сильных" заметно отличается от случайного. Молекулы стремятся окружить себя себе подобными. В случае "больших" и "плохих" молекул эта тенденция выражена слабее. Окружение "слабых" молекул практически не отличается от случайного.

Распределение соседей по типам координации показано в табл. 3. Мы называем молекулы, обладающие координацией a_2d_2 , "хорошими", а все остальные — "плохими". Для исследованных пяти конфигураций средняя доля молекул с координацией a_2d_2 составляет 50,25 %. Отличие этой величины от 50 % мало, что дает возможность проводить сравнение со случайным

Т а б л и ц а 2

Окружение молекул воды (3456 молекул в ячейке, 297 К, средние значения для пяти конфигураций)

Объем многогранников Вороного				Тетраэдричность				Потенциальная энергия				Случайное распределение, %
Ближайшие соседи	Окружение "маленьких" молекул, %	Окружение "больших" молекул, %	Ближайшие соседи		Окружение "хороших" молекул, %	Окружение "плохих" молекул, %	Ближайшие соседи		Окружение "сильных" молекул, %	Окружение "слабых" молекул, %		
			"хорошие"	"плохие"			"сильные"	"слабые"				
0	4	3,29	10,73	0	4	3,97	9,08	0	4	3,42	5,27	6,25
1	3	15,24	26,93	1	3	18,96	28,10	1	3	19,40	23,70	25,0
2	2	29,91	33,17	2	2	35,23	35,14	2	2	36,36	38,34	37,5
3	1	33,90	22,70	3	1	31,08	21,70	3	1	31,18	26,00	25,0
4	0	17,96	6,47	4	0	10,83	5,70	4	0	9,64	6,66	6,25

Т а б л и ц а 3

Окружение молекул воды по типу координации ($a_n d_m$) (3456 молекул в ячейке, 297 К, средние значения для пяти конфигураций)

Ближайшие соседи		Окружение "хороших" молекул, %	Окружение "плохих" молекул, %
"хорошие"	"плохие"		
0	4	5,03	8,33
1	3	21,90	25,85
2	2	36,25	36,55
3	1	28,19	22,90
4	0	9,12	5,87

распределением, рассчитанным для двух равных по числу молекул классов. Здесь тоже наблюдается тенденция окружить себя себе подобными, причем в случае "хороших" молекул эта тенденция проявляется ярче. Окружение "плохих" молекул приближается к случайному, но в меньшей степени, чем в случае "слабых" молекул. На рис. 2 приведены гистограммы, на которых, наряду с данными, приведенными в табл. 2 и 3, показаны результаты, полученные для каждой из пяти конфигураций.

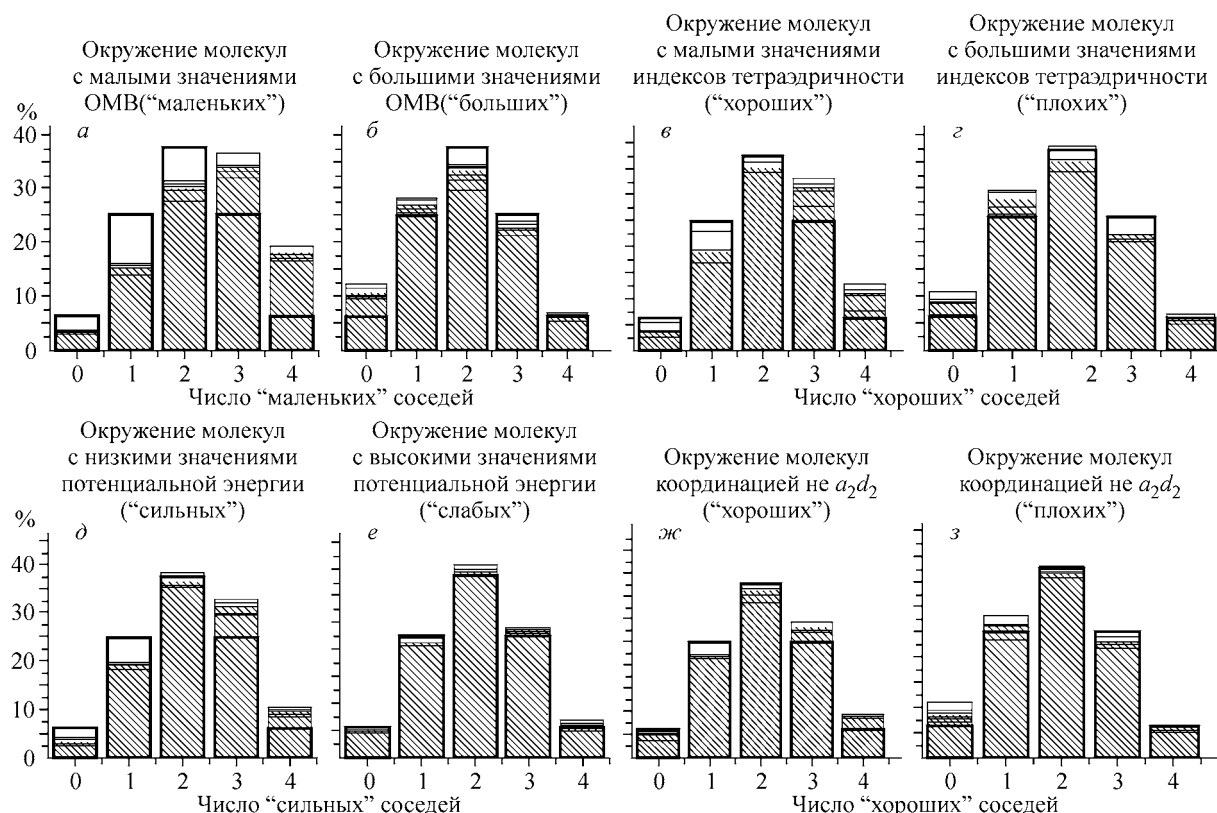


Рис. 2. Распределение ближайшего окружения молекул воды по значению ОМВ (а, б), индексу тетраэдричности (в, з), потенциальной энергии (д, е), типу координации (ж, з) (3456 молекул в независимой ячейке при температуре ~297 К). Слева (а, в, д, ж) приведены характеристики для молекул с низкими, справа (б, з, е, з) — с высокими значениями этих параметров (для типов координации: слева: $a_2 d_2$, справа — все остальные).

Столбики, ограниченные тонкими линиями, — данные для пяти разных конфигураций. Заштрихованы столбики, показывающие средние значения. Столбики, ограниченные жирными линиями, — данные для случайного окружения молекул

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удалось показать, что в компьютерных моделях воды молекулы стремятся окружить себя себе подобными (ср. с английской поговоркой "birds of a feather flock together" — птицы одного оперения держатся вместе). Эта тенденция наиболее заметна для ОМВ.

Неоднородность в окружении "хороших" молекул — с малыми величинами ОМВ (находящихся в более плотных областях структуры), с малыми индексами T (окруженными более регулярно), с более низкими значениями $E_{\text{пот}}$ (сильнее взаимодействующих с окружением), от-

носящихся к типу координации a_2d_2 (координированных так, как в кристаллических льдах) — более заметна, чем в случае "плохих" молекул (с более высокими значениями этих параметров и "неправильно" координированных). Корреляция между значениями этих параметров очень слабая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Приложение. – С. S5 – S35.
2. Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А. // Там же. – 1997. – **38**, № 4. – С. 718 – 727.
3. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Росс. хим. журн. (Журн. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – **XLV**, № 3. – С. 31 – 37.
4. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 948 – 957.
5. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Там же. – 2002. – **43**, № 5. – С. 844 – 850.
6. Malenkov G.G. // Physica A. – 2002. – **314**, N 1–4. – P. 477 – 484.
7. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J. Molec. Liq. – 2003. – **106**, N 2-3. – P. 179 – 198.
8. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем / Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 2000.
9. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G. et al. // Phil. Trans. Roy. Soc., A. – 2005. – **363**. – P. 509 – 523.
10. Маленков Г.Г. Компьютерное моделирование структуры и динамики атомно-молекулярных систем / Современные проблемы физической химии. – М.: Граница, 2005. – С. 119 – 136.
11. Метод молекулярной динамики в физической химии / Ред. Ю.К. Товбин. – М.: Наука, 1996.
12. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dynam. – 1984. – **2**, N 2. – P. 421 – 429.
13. Kasper J.S., Richards S.M. // Acta Crystallogr. – 1964. – **17**. – P. 152 – 155.
14. Маленков Г.Г., Теплухин А.В., Полтев В.И. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 4. – С. 89 – 97.