

ГРАТКОВА МОДЕЛЬ РОЗЧИННОСТІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ МОЛЕКУЛ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Ми вивчали ґраткову модель перколяційного росту із взаємодією для опису асоційованих систем, таких, наприклад, як системи з водневими зв'язками. Структура розподілу дірок або порожнин у H -зв'язаних системах моделюється заповненням фіксованої долі вузлів у сітці ϑ за умови дотримання правила: довільно вибрана комірка займається вузлом (молекулою води з чотирма водневими зв'язками) з ймовірністю, яка залежить від наявності зайнятих найближчих сусідніх комірок. Така ймовірність визначається параметром f ($-1 < f < 1$). Всі розрахунки наведені для квадратної ґратки зв'язків розміру $L \times L$ ($L = 20—1000$) з періодичними граничними умовами. Незайняті вузли відповідають діркам в H -зв'язаній системі. У випадку $f \rightarrow 1$ (елементи росту “притягуються” між собою), система розпадається на великомасштабні ідеальні кластери (майже без дірок), які в процесі росту з'єднуються, утворюючи між собою дірки великого розміру. Для випадку $f \rightarrow -1$ (елементи росту “відштовхуються” або координуються) утворюється максимально зруйнована, подрібнена структура з дірками малого розміру. Дослідження перколяційних властивостей і класифікація кластерів проводилась за допомогою модифікованого алгоритму Хошена-Копельмана. Ми вивчили скейлінгові властивості порогу перколяції для різних значень параметру асоціації f , а також залежності розподілів дірок за розмірами r і середніх значень $\langle r \rangle$ від f . Обговорюються кореляції між розміром дірки і значенням координаційного числа та можливий механізм низької розчинності вуглеводневих молекул у системах з водневими зв'язками.

Вступ та мотивація

Досі природа аномально низької розчинності вуглеводневих молекул у воді залишається нез'ясованою і традиційно ця проблема викликає великий інтерес. Для пояснення експериментальних даних використовуються різні підходи. При цьому враховуються неоднорідність структури води біля неполярної розчиненої молекули, або гідрофобна гідратація, непрямі міжмолекулярні взаємодії між розчиненими гідрофобними сполуками, можливість виникнення коміркоподібних структур навколо молекул розчиненої речовини та інші фактори. Слід відзначити, що розв'язок цієї проблеми є надзвичайно важливим для опису біомолекулярної гідратації, конформаційних змін або асоціації білків у процесах водного біомембранного транспорту та ряду інших проблем [1—7].

Строгий підхід до розрахунку розчинності в воді і системах з водневими зв'язками може бути досить складним через необхідність точного врахування взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною, перегруповання структури H -

зв'язків у процесі розчинення, а також всіх компонентів енергії сольватації Гіббса для розчиненої речовини [1, 2]. Більше того, проблема структури води багата на “аномалії” і недавно з'явилися нові приклади аномальних властивостей води та її розчинів [8—11]. Таким чином, ми не можемо сподіватися на швидкий розв'язок проблеми розчинності в системах з водневими зв'язками і воді.

Останні дослідження природи розчинності різних речовин у воді виявили суперечливу картину. Основні дискусії, що мають місце в цій області, стосуються такого питання: якою мірою поведінка розчинності вуглеводневих молекул зумовлена ефектами структури сітки водневих зв'язків і чи може вона бути пояснена статистикою розподілу дірок у структурній організації розчинника [12—13]?

У випадку надзвичайно низької розчинності, молекули розчиненої речовини слабо впливають на структуру розчинника в цілому. В цьому випадку можна припустити, що розчинність можна оцінити, враховуючи тільки ту долю дірок у

структурі розчинника, які мають розмір, що перевищує розмір розчинюваної молекули. На основі такого підходу Anteneodo і Vieira [14] запропонували просту ґраткову модель структури рідини. В їхній моделі структура розчинника моделюється розподілом лінійних n -мірів на квадратній ґратці з урахуванням ефектів виключеного об'єму. Основний результат їхньої роботи такий: чим більші молекули розчинника, тим більшого розміру дірки утворюються в їх структурі. Вони роблять висновок, що низька розчинність вуглеводневих молекул у воді може бути наслідком відносно малого розміру самих молекул води, і відповідно — малого розміру дірок у структурі води. Таким чином підкреслено, що організація водневих зв'язків у воді може бути не головним фактором, що відповідає за відмінності у розчинності для систем з водневими і не водневими зв'язками.

Але, звичайно, організація водневих зв'язків може бути також досить суттєвим фактором, який може визначати розчинність вуглеводневих сполук у воді. В даній роботі запропонована проста ґраткова модель для опису асоційованих систем, наприклад, систем з водневими зв'язками, що виявляє залежність структури асоційованої системи від ступеня кооперативних взаємодій, які характеризуються параметром асоціації. В даній роботі з'ясовано міру залежності та зміну типових функцій розподілу дірок від густини системи і параметра асоціації. Визначені кореляції між розміром дірок і координаційним числом у структурі сітки дозволяють нам запропонувати можливий механізм, який пояснює природу низької розчиненості вуглеводневих речовин у системах з водневими зв'язками.

Дана робота має таку структуру: в наступному розділі міститься короткий опис комп'ютерної моделі, обчислювальних деталей та основних визначень. Потім представлені основні наукові результати і дискусія. В розділі Висновки наведено основні результати роботи.

Опис комп'ютерної моделі та обчислювальних деталей

В роботі досліджується модель скорельованого перколяційного росту, що може бути використана для опису структури асоційованих систем, наприклад, систем з водневими зв'язками. Розглянемо перколяційну задачу зв'язків для квадратної двохвимірної ґратки з періодичними граничними умовами за напрямками x та y . Моделювання проводилось на ґратках розміром $L_x = L_y = L = 20—1000\epsilon$ (де L_x і L_y довжини системи в обох напрямках і ϵ ($\epsilon=1$) є довжиною елемента ґратки в кожному з напрямків).

Структура дірок або порожнин у воднево-зв'язаній системі моделюється заповненням вуз-

лів ґратки до заданого значення коефіцієнта (або ступеня) заповнення ϑ . Тут величина ϑ відповідає відносній долі заповнених вузлів ґратки. Заповнені вузли відповідатимуть молекулам розчинника, порожні вузли — діркам, або порожнинам. Для моделі побудови структури асоційованої системи реалізується такий алгоритм:

1. На початку всі комірки або вузли є порожні.
2. На першому кроці Монте-Карло вибираємо довільний вузол ґратки (i, j) . Заповнюємо цей вузол з імовірністю F . В успішному випадку ми помічаємо цю комірку як зайняту.
3. В кожному наступному кроці Монте-Карло розглядаємо тільки порожні вузли або комірки й аналізуємо їх найближче оточення в околі Мура. Потім ці комірки можуть бути заповнені з імовірністю:
 - $1-F$, якщо в найближчому оточенні є заповнені вузли, і
 - F , якщо всі сусідні вузли є порожніми.
4. Далі повторюємо пункт 3 доти, поки коефіцієнт заповнення ϑ не досягне наперед визначеного значення.

Таким чином, у даній моделі ймовірність заповнення кожної вільної комірки в ґратці залежить від наявності заповнених сусідніх комірок і визначається коефіцієнтом асоціації $f=1-2F$ ($-1 < f < 1$). Додатне значення коефіцієнта асоціації f відповідає притяганням між вузлами росту. Для граничного значення $f \rightarrow 1$ система розбивається на великомасштабні області з практично ідеально заповненими сітками і великими порожнинами. Від'ємні значення параметра асоціації f відповідають відштовхуванню між вузлами росту. Таке відштовхування між вузлами росту може також відповідати певній координації між елементами росту в найближчій координаційній сфері, яке є властивим для звичайних систем з водневими зв'язками. У випадку дуже високої координації, при $f \rightarrow -1$ структура сітки є максимально зруйнованою, і виникають дірки мінімальної величини.

Ми вивчали статистичні властивості для моделі скорельованого перколяційного росту, усереднюючи результати по 500—1000 різних вимірів. Для ідентифікації різних дірок і визначення точки перколяції використовувався алгоритм Хошена і Копельмана [15—17].

Результати і їхнє обговорення

Типові приклади картин, що відображають структуру вивчених систем при різних значеннях коефіцієнта асоціації f і ступеня заповнення ґратки ϑ , представлені на рис. 1 (a) — 1(d). Всі рисунки отримані для ґраток з $L=400$, але для полегшення сприйняття на рис. 1(b) — 1(d) зображена тільки збільшена частина системи розміром 50×50 .

На рис. 1(a) наведено один із прикладів структури системи для випадку підсиленого притягання між вузлами ($f > 0$) зі ступенем заповнення гратки

$$\vartheta = \vartheta_{po} = 0.592746, \quad (1)$$

який відповідає перколяційному ступеневі заповнення для задачі вузлів при випадковій перколяції [16] (для даної моделі випадкова перколяція відповідає $f=0$). Вузли зображені заповненими (чорними) квадратами. Для цього випадку ми маємо грубозернисту структуру. Система поділяється на великі компактні кластери вузлів, що мають нерегулярну зовнішню межу і дірки великого розміру. Розмір кластерів і порожнин зростає із зростанням параметра f . В граничному випадку $f=1$ формується тільки один суцільний кластер і модель стає ідентичною класичній моделі Едена [18]. В інтервалі значень $0 < f < 1$ дана модель є варіантом кластер-кластерної моделі агрегації Едена.

На рис. 1(b) наведено приклад структури системи для моделі випадкового росту в точці перколяції при $\vartheta = \vartheta_{po}$. На рис. 1(c) і 1(d) показано приклади структур для випадку підсиленого

відштовхування між вузлами ($f = -0.999$) для ступенів заповнення гратки $\vartheta = \vartheta_j = 0.364133$ (c) і $\vartheta = \vartheta_{po}$ (d) відповідно. Випадок підсиленого відштовхування при $f = -1$ відповідає добре відомій задачі послідовної випадкової адсорбції (модель RSA) для осаду частинок на регулярній гратці з виключенням найближчих сусідів [19]. Якщо найближчі сусіди відповідають околу Мура, як нашій моделі, то при досягненні ступеня заповнення, рівного

$$\vartheta = \vartheta_j = 0.364133, \quad (2)$$

подальший осад стає неможливим, оскільки в системі вже немає комірок з найближчими вільними сусідами. Величина ϑ_j відповідає ступеню заповнення загальмованого осадження. В англійській літературі вона називається “jamming limit”. Значення ϑ_j в рівнянні (2) отримано в [20] за допомогою числових розрахунків. Таким чином дана модель відповідає узагальненій перколяційній моделі з взаємодією на регулярній гратці і включає моделі росту RSA ($f = -1$) і Едена ($f = 1$) як граничні випадки.

З аналізу скейлінгової поведінки порогу перколяції J_p і середнього координаційного числа

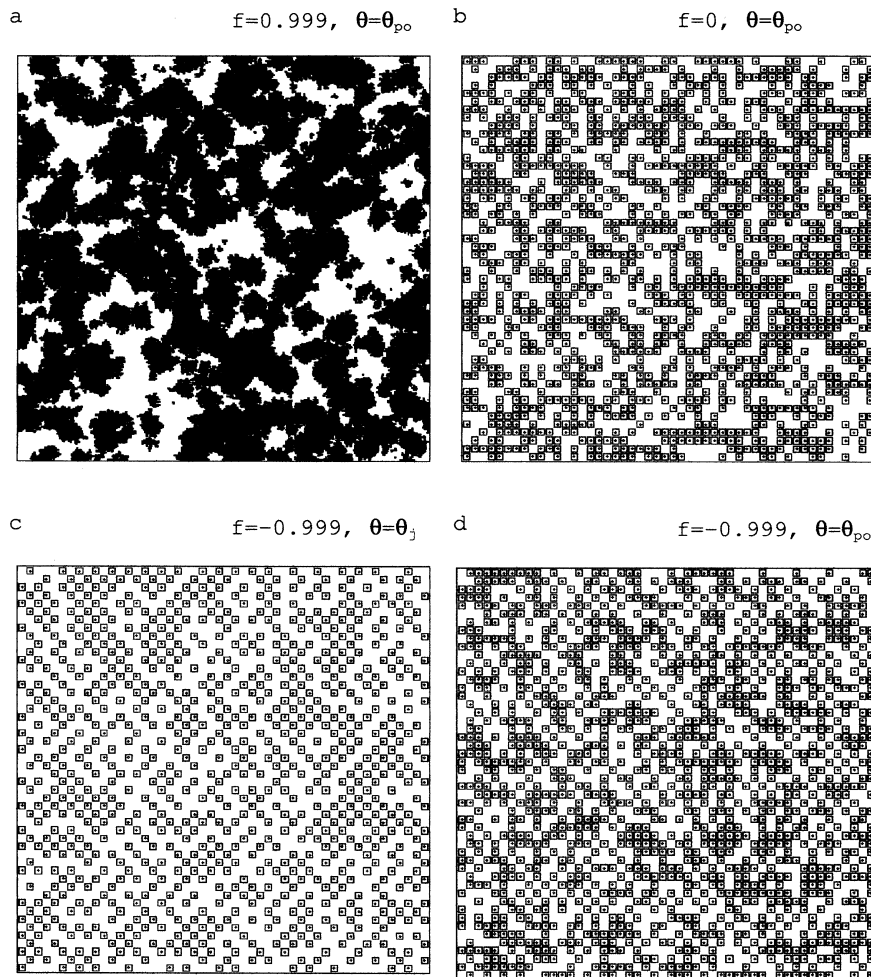


Рис. 1. Типові приклади структури системи при різних значеннях параметра асоціації f і ступеня покриття ϑ . Всі рисунки отримані для систем розміром 400×400 , але для полегшення сприйняття на рис. 1(b) — 1(d) зображено тільки збільшену частину системи розміром 50×50 . Тут $\vartheta = \vartheta_{po} = 0.592746$ [16] є перколяційний поріг покриття для задачі випадкової перколяції по вузлах і $\vartheta_j = 0.364133$ [20] відповідає покриттю загальмованого осадження (jamming coverage) для моделі RSA на регулярній квадратній гратці з виключеними сусідами в околі Мура.

системи Z_p (в точці перколяції) при $L \rightarrow \infty$ за допомогою співвідношень [21]

$$\left| \vartheta - \vartheta_p(L) \right| \propto L^{-1/\nu}, \quad (3)$$

$$\left| Z_p - Z_p(L) \right| \propto L^{-1/\nu'}, \quad (4)$$

ми отримали кореляційну діаграму між ϑ_p і Z_p , представлену на рис. 2. Всі дані були усереднені по 10 000 різних вимірів. Тут ν є експонента кореляційної довжини для задачі випадкової перколяції і припускається, що $\nu = 4/3$ [16]. Наші виміри показали також, що $\nu' \cong \nu$.

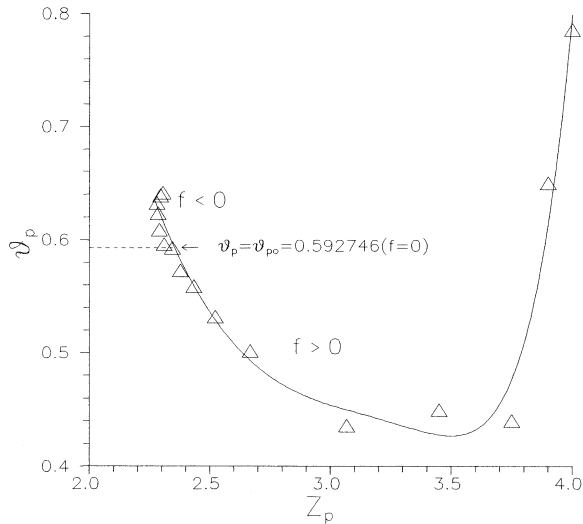


Рис. 2. Кореляційна діаграма в координатах перколяційний поріг покриття ϑ_p від середнього координаційного числа Z_p в точці перколяції при $L \rightarrow \infty$. Тут, $\vartheta = \vartheta_{p0} = 0.592746$ [16] є перколяційний поріг покриття для задачі випадкової перколяції по вузлах.

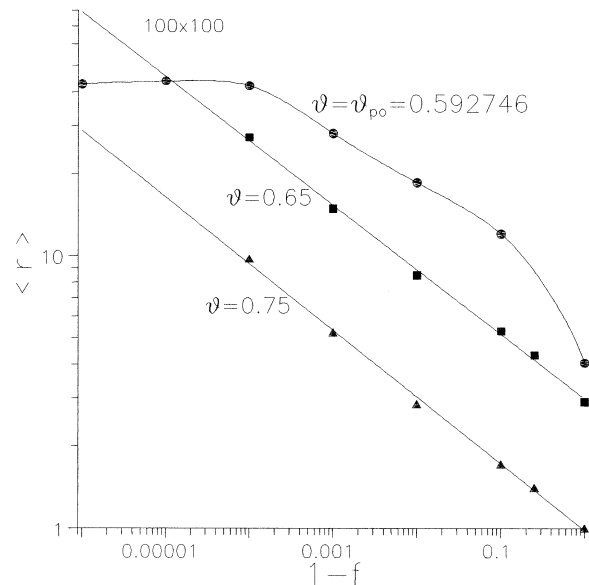


Рис. 4. Залежності середнього розміру дірок $\langle r \rangle$ від $1-f$ (для додатних значень параметра асоціації f) при різних покриттях ϑ . Розмір системи складає 100 x100.

У випадку від'ємного коефіцієнта асоціації $f < 0$ поріг перколяції ϑ_p завжди перевищує порогове значення, характерне для випадкової перколяції ϑ_{p0} (див. рівн. (1)). Для такого випадку координаційне число Z_p (≈ 2) є малим, що закономірно відображує прагнення вузлів відштовхуватись при цих режимах росту. У випадку притягання вузлів ($f > 0$) спостерігається суттєве збільшення росту числа Z_p з ростом f і величина ϑ_p при зростанні Z_p проходить через мінімум.

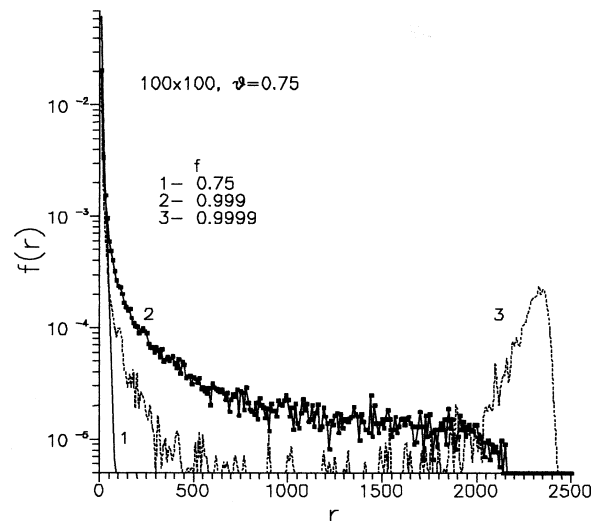


Рис. 3. Нормалізовані функції розподілу розміру дірок $f(r)$ при різних значеннях параметра асоціації для системи 100 x100.

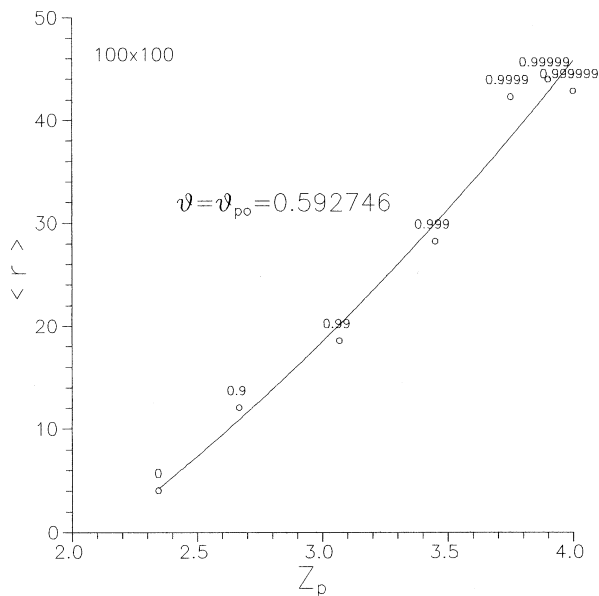


Рис. 5. Кореляційна діаграма між середнім розміром дірок $\langle r \rangle$ і середнім координаційним числом Z_p при покритті $\vartheta = \vartheta_{p0} = 0.592746$ [16], що відповідає перколяційному порогові покриття для задачі випадкової перколяції по вузлах. Розмір системи складає 100 x100.

Розглянемо поведінку розміру дірок у режимі росту з притягуванням. На рис. 3 представлені нормовані функції розподілів розмірів дірок $f(r)$ для різних значень параметра асоціації f . Зрозуміло, що при збільшенні асоціації f зростає ймовірність знаходження в системі дірки більшого розміру. Більше того, при переході в режим, близький до моделі Едена ($f > 0.999$), ми спостерігаємо появу піку в розподілі $f(r)$, який свідчить про наявність у системі дірок великого розміру. Цей пік відповідає існуванню великих дірок у грубозернистій структурі, подібній до тієї, що представлена на рис. 1(a). На рис. 4 показана залежність середнього розміру дірок $\langle r \rangle$ від $1-f$ (для додатних f) при різних заповненнях гратки ϑ . Для випадку великих заповнень, при $\vartheta_p > \vartheta_{po}$, ми спостерігаємо виконання степеневого співвідношення

$$\langle r \rangle \propto (1-f)^{-\alpha}, \quad (5)$$

де степінь α (≈ 0.24) є приблизно постійною величиною для різних значень ϑ .

В околі перколяційної точки $\vartheta \approx \vartheta_{po}$ поведінка, що спостерігається, є складнішою, і ми не можемо зараз дати їй простого пояснення. Відзначимо, що для цього випадку спостерігається пропорційне збільшення середнього розміру дірок $\langle r \rangle$ при збільшенні середнього координаційного числа Z_p (Див. рис. 5).

Висновки

Ми розглянули в цій роботі просту граткову модель для пояснення аномально низької розчинності вуглеводневих молекул у системах з водневими зв'язками, таких, наприклад, як вода. Ми вивчили скейлінгові властивості порогу перколяції для різних значень коефіцієнта асоціації f , а також залежності функцій розподілу і середнього розміру дірок $\langle r \rangle$ від параметру f при різних значеннях заповнення гратки ϑ . Встановлені кореляції між розміром дірок та координацій-

ним числом сітки вузлів дозволяють зробити висновок, що розмір дірок в асоційованій сітці (яка може слугувати прототипом Н-зв'язаних систем) зменшується при зменшенні коефіцієнта асоціації f . Головний результат даної роботи полягає в тому, що при зменшенні f , що може відбуватися при підсиленні взаємного відштовхування молекул, або їх взаємній координації (наприклад, такої, що спостерігається в системах з водневими зв'язками) відбувається зменшення розміру дірок у цих системах. Це може приводити до зменшення розчинності великих молекул у системах з Н-зв'язками. Така поведінка узгоджується з поведінкою, що спостерігається експериментально для різниці в розчинності в легкій і важкій воді. Звичайно, така модель є нерівноважною за своєю природою і може бути тільки першим, дуже грубим наближенням до дійсності. Вона встановлює тільки якісні глобальні співвідношення між законами організації Н-систем і їх структурою. Але моделі такого типу демонструють їх застосовність і важливість, принаймні, в евристичному плані для описання структури рідкої води. Перколяційна вода, структура якої інтерпретується як просторова сітка водневозв'язаних молекул води, є широко прийнятою і застосовується для пояснення парадоксів рідкої води [22, 23]. На нашу думку, дана робота повинна стимулювати чисельні й експериментальні дослідження, що спрямовані на визначення дальших кореляцій між розчинністю вуглеводневих молекул і структурою асоційованих водневозв'язаних систем.

Подяки

Ідея цієї роботи виникла внаслідок дискусій з Ігорем А. Ар'євим, за що ми висловлюємо йому глибоку подяку. Ми також дуже вдячні Ariel Ben-Naim за надіслані відбитки його останніх робіт з даної проблеми.

1. R. Holyst, Solubility and mixing in fluids, *Encyclopedia of Applied Physics*, (1996) (<http://xxx.lanl.gov/cond-mat/9603062>).

2. A. Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics*. Plenum Press, New York (1987).

3. A. Ben-Naim, R. M. Mazo, Size dependence of the solvation free energies of large solutes. *J. Phys. Chem.*, 97 (41), 10829—10834, (1993).

4. A. Ben-Naim, *Solvation: from small to macromolecules*. *Curr. Opin. Stuct. Biol.*, 4 (2), 264—268, (1994).

5. A. Ben-Naim, *Solvation of large molecules: Some exact results on the dependence on volume and surface area of the solute*. *Biophys. Chem.*, 51 (2—3), 203—16, (1994).

6. J. Wilf, A. Ben-Naim, A direct measure of hydrophilic interaction. *J. Phys. Chem.*, 98 (34), 8594—8595, (1994).

7. S. Garde, G. Hummer, A. E. Garcia, L. R. Pratt, M. E. Paulaitis, *Hydrophobic hydration: Inhomogeneous water*

structure near nonpolar molecular solutes, *Phys. Rev.E*, 53, R4310 (1996).

8. C. A. Chatzidimitrou-Dreismann, U. K. Krieger, A. Moller, M. Stern, Evidence of Quantum Correlation Effects of Protons and Deutrons in the Roman Spectra of Liquid H₂O-D₂O. *Phys.Rev.Lett.* 75, 3008 (1995).

9. C. A. Chatzidimitrou-Dreismann, T. Abdul Redah, R. M. F. Streffer, J. Mayers, Anomalous Deep Inelastic Neutron Scattering from Liquid H₂O-D₂O Evidence of Nuclear Quantum Entanglement. *Phys. Rev. Lett.* 79, 2839 (1997).

10. M. Buzzacchi, E. Del Giudice and G. Preparata, Anomalies in H₂O-D₂O mixtures: Evidence for the two-fluid structure of water, (1998). <http://xxx/lanl.gov/cond-mat/9802117>.

11. C.-Y., S.-Y. Lo. Possible mechanism of formation and stability of anomalous states of water, (1998). <http://xxx/lanl.gov/chem-ph/9802013>.

12. A. Pohorille, and L. R. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5055 (1990)
13. G. L. Pollak, *Why gases Dissolve in Liquids. Science* 251, 1323 (1991)
14. C. Anteneodo, and F. M. C. Vieira, *Cavity size distribution in lattice liquids, Phys.Rev.E.* 52, 6321 (1995).
15. J. Hoshen and R. Kopelman, *Percolation and cluster distribution. 1. Cluster multiple labeling techque and critical concentration algorithm. Phys. Rev. B* 14, 3488 (1976).
16. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor and Francis, London (1994).
17. F. Babalievski, *Cluster conting: the Hoshen-Kopelman algorithm vs spanning tree approaches. Intern.J. Mod. Phys. C*(to be published, LANL E-print: cond-mat/9711304).
18. M. Eden in: F. Neyman, *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics and Probability*, Vol. IV, University of California Press, Berkeley, 1961.
19. J. M. Evans, *Random and cooperative sequential adsorption. Rev. Mod. Phys.* 65, 1281 (1993).
20. R. Dickman, J.— S. Wang, and I. Jensen, *J. Chem. Phys.* 94, 8252 (1991).
21. M. S. Watanabe, *Percolation with a periodic boundary condition: The effect of system size for crystallization in molecular dynamics. Phys. Rev. E*, 51, N. 5, p.3945—3951 (1995).
22. H. E. Stanley, J. Teixeira, A. Geiger, and R. M. Blumberg, *Are concepts percolation relevant to the puzzle of liquid water?, Physica A*, 106, 260—277 (1981).
23. W. Weiss, *Percolation models of free and bound water under the influence of nearest neighbour interactions, J. Physique* 48, (5), 877—883, (1987).

Lebovka M. I., Mel'nyk R. M.

THE LATTICE MODEL OF SOLUBILITY OF HYDROCARBON MOLECULES

We study the lattice model of correlated percolation growth for an associated systems description, e.g. H-bonding systems. The void structure of H-bonding system is simulated as occupation of the fixed fraction ϑ of sites providing the following rule: any new site gets occupied randomly, but the probability of its occupation depends on the presence of the nearest neighbours and is controlled by the association parameter f ($-1 < f < 1$). All calculations are done for a square lattice of $L \times L$ sites ($L=20—1000$) with periodic boundary conditions. The unoccupied sites correspond to cavities in the network of H-bonding. At $f \rightarrow 1$ (attraction between the growth elements), the system splits into the large-scaled areas of practically ideal network, which corresponds to formation of large cavities. At $f \rightarrow -1$ (repulsion or coordination between the growth elements), the network with maximally destroyed spongy or tracery structure appears, which corresponds to the cavities of small size. The percolation properties estimation and clusters classification were carried out using the modified Hoshen-Kopelman algorithm. We have studied the scaling properties of percolation thresholds at different values of f , the cavity size distributions and mean cavity size, $\langle r \rangle$ versus f , dependencies at different values of ϑ . The correlation between the mean cavity size and mean coordination number in the network structure and possible mechanism of hydrocarbon molecules low solubility of in H-bonded systems are discussed.