УДК 548.315

ПРОТОНОИЗБЫТОЧНОСТЬ ПЛАНАРНЫХ ВОДНЫХ СЕТОК $(H_2O)_\infty$

А.М. Банару, Г.А. Банару

(кафедра физической химии; e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

В численном эксперименте показано, что при любом конечном наборе $\{i_1, i_2, \dots, i_m\}$ допустимых размеров i-угольного водного цикла в планарной сетке $(H_2O)_\infty$ наиболее вероятным средним размером цикла является среднее арифметическое данного набора. Получены максимально вырожденные значения протоноизбыточности водной сетки. В предположении, что значения протоноизбыточности рациональны, выведен ряд самых вероятных значений среднего размера водного цикла в сетке.

Ключевые слова: *водородная связь, планарная сетка, кристаллогидрат, теория разбиений.*

В кристаллической структуре органических кристаллогидратов $M \times nH_2O$ со сравнительно небольшим числом n (обычно не большим 6) нередко формируются планарные сетки (слои) состава $(H_2O)_\infty$ [1]. В вершинах сетки находятся атомы O, а ребрам отвечают атомы H водородных связей. Те протоны, которые не соответствуют ребрам, называются *избыточными* протонами. Вследствие того, что у большей части органических кристаллогидратов (примерно 85%) атомы H воды полностью насыщены водородными связями [2], число p избыточных протонов в расчете на одну молекулу воды (*протоноизбыточность* [3]), как правило, кратно $1/n$. Кроме того, протоноизбыточность однозначно выражается через средний размер водного цикла [3]:

$$p = 1 - \frac{2}{M/k - 2}, \qquad (1)$$

где k – число симметрически независимых циклов в слое, а M – сумма их размеров. Так нами была показана взаимосвязь топологии кристаллогидрата и его состава.

Среди планарных сеток $(H_2O)_\infty$ самыми распространенными в структурах являются те, в которых есть только 4-, 5- и 6-членные циклы [3, 4], и особенно те, у которых $M/k = 5$, что отвечает $p = 1/3$. Цель настоящей работы состояла в выявлении комбинаторно-топологических причин, обусловливающих это наблюдение, с помощью анализа множества решений уравнения с целочисленными параметрами (1).

Анализ протоноизбыточности

Пусть планарная сетка содержит только 4-, 5- и 6-членные циклы. Обозначим символом k_i число симметрически неэквивалентных i-членных циклов. Тогда

$$k = k_4 + k_5 + k_6,$$

следовательно,

$$M = 4k_4 + 5\,k_5 + 6\,k_6.$$

Выражая M/k, получим:

$$M/k = \frac{4k_4 + 5(k - k_4 - k_6) + 6k_6}{k} = $$
$$= \frac{5k + k_6 - k_4}{k} = 5 + \frac{\Delta}{k},$$

где $\Delta = k_6 - k_4$.

Из уравнения (1) и выведенных выше формул следует, что протоноизбыточность однозначным образом выражается через Δ/k. Очевидно, что даже при фиксированном k одно и то же значение Δ может отвечать разным (т.е. не гомеоморфным) сеткам, не говоря уже о тех случаях, когда дробь Δ/k сократима.

Посчитаем число $N(k, \Delta)$ различных (негомеоморфных) сеток. Сумма $k_4 + k_6 = 2k_4 + \Delta$ обязательно должна быть целым числом в интервале от 0 до k:

$$0 \le 2k_4 + \Delta \le k \quad \text{и} \quad -\Delta/2 \le k_4 \le (k - \Delta)/2.$$

Поскольку функция $N(\Delta)$ четна, то, не теряя общности рассуждения, мы можем считать значение Δ неотрицательным, т.е. $\Delta = |\Delta|$. Тогда

$$0 \le k_4 \le (k - |\Delta|)/2,$$

и k_4 может принимать значения 0, 1, 2, …, $[(k - |\Delta|)/2]$. Поэтому

$$N(k,\Delta) = \left\lfloor \frac{k-|\Delta|}{2} + 1 \right\rfloor. \qquad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что когда k фиксировано, с увеличением $|\Delta|$ число N уменьшается, и его максимальное значение

$$N_{\text{макс}}(k) = [(k/2) + 1]$$

отвечает $|\Delta| = 0$. Это подразумевает, что если все негомеоморфные сетки *a priori* реализуются равновероятно, при каждом значении k самым вероятным значением M/k будет 5.

В более общем случае нужно рассмотреть сетки с допустимыми циклами любых размеров, и возникает задача перечисления (подсчета) ненаправленных разбиений натурального числа M на сумму натуральных k_i. Подходы, употребляемые для этого, образуют раздел математики под названием теория разбиений [5], она имеет дело с весьма сложными рекуррентными соотношениями и производящими функциями, которые не выдают формулу в явном виде. Впрочем, интуитивно понятно, что наиболее вероятное среднее значение M/k не должно отличаться сильно от среднеарифметического чисел i. Мы провели расчет в программе Mathematica 7.0 [6] и построили серию диаграмм $N(M)$ для $k = 100$ (рис. 1). Если набор $\{i_1, i_2, \dots, i_m\}$ чисел, расположенных в порядке возрастания, симметричен (т.е. если i_1 и i_m, i_2 и i_{m-1} и т.д. одинаково далеко отстоят от среднеарифметического), то диаграмма напоминает нормальное распределение (рис. 1, кривая *1*), а ее максимум в точности соответствует среднеарифметическому:

$$M_{\text{макс}} = \frac{k\sum_{j=1}^{n} i_j}{n}. \qquad (3)$$

Если же набор $\{i_1, i_2, \dots, i_m\}$ асимметричен, то и диаграмма $N(M)$ асимметрична (рис. 1, кривые *2–4*), и ее максимум не соответствует среднеарифметическому чисел i_j.

Обобщение

В последующем расчете мы выяснили, что если при данном фиксированном (достаточно большом) $k_{\text{макс}}$ перечислять все допустимые значения M/k, такие, чт

$$1 \le k \le k_{\text{макс}} \ \text{ и } \ 4k \le M \le i_{\text{макс}}\, k,$$

и по уравнению (1) вычислять значения p, то *максимальная* вырожденность p (максимальное число одинаковых значений для неодинаковых разбиений) равна $k_{\text{макс}}$ и отвечает ряду значений

$$P_0 = (i-4)/(i-2), \qquad (4)$$

где $4 \le i \le i_{\text{макс}}$.

Менее вырожденные значения ряда p_1 повторяются $[k_{\text{макс}}/2]$ раз, и вообще, вырожденность всех последующих рядов p_j равна $[k_{\text{макс}}/(1 + j)]$, и каждый новый ряд открывается числом $p_{j,1} = 1/(3 + 2j)$, но явное выражение для последующих чисел ряда выглядит гораздо сложнее. Предсказанные таким

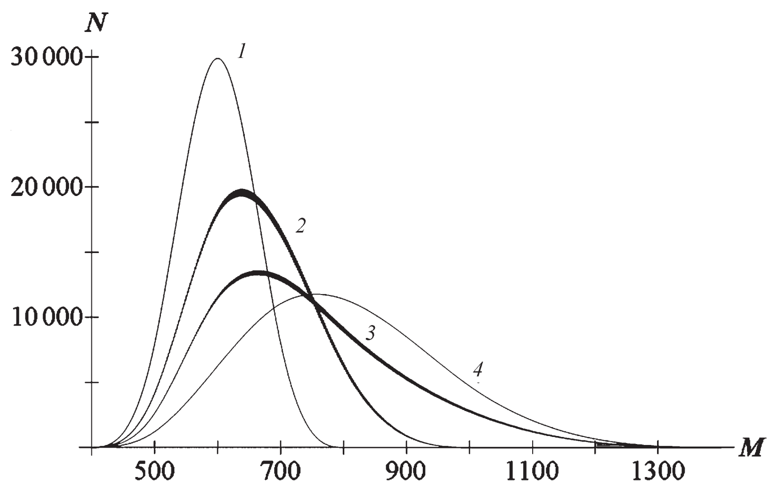

Рис. 1. Диаграммы $N(M)$ для $k = 100$ (обозначения введены в тексте) и наборы $\{i_j\}$: *1* – {4, 5, 6, 7, 8}; *2* – {4, 5, 6, 8, 10}; *3* – {4, 5, 6, 8, 14}; *4* – {4, 5, 7, 10, 14}

Структуры с планарными сетками $(H_2O)_\infty$ среди кристаллогидратов из CSD [7]

p	1/3	1/2	3/5	2/3	5/7	3/4	7/9	4/5	Другие значения
Число структур	11	4	–	4	–	4	–	1	6

образом самые вероятные (вырожденные) значения p_0 и являются на самом деле самыми распространенными в структурах слоистых кристаллогидратов $M \times nH_2O$, депонированных в Кембриджский банк структурных данных (таблица). Отсутствие в кристаллических структурах значений 3/5, 5/7 и 7/9 может быть обусловлено чрезвычайно низкой распространенностью в кристаллогидратах соответствующих чисел *n* (5, 7 и 9).

Решая обратную задачу (т.е. принимая за параметр не средний размер цикла, а наоборот, протоноизбыточность), можно найти самые вероятные значения среднего размера цикла M/k. Протоноизбыточность, представленная рациональным числом

$$p = y/x,$$

в котором

$$2 \le x \le x_{\text{макс}} \quad \text{и} \quad 1 \le y \le x$$

члены последовательности $(M/k)_j$, $j = 1, 2, \ldots$ обнаруживают убывающую вырожденность $[x_{\text{макс}}/(1 + j)]$, начиная с $[x_{\text{макс}}/2]$ для среднего размера $(M/k)_1 = 6$. Эта последовательность частично показана на рис. 2. Отметим, что оба значения $(M/k)_2$ целочисленны (5 и 8). В ранее исследованной нами выборке кристаллогидратов на средние размеры 5, 6 и 8 вместе приходится почти 70% структур [4].

Таким образом, мы показали, что если водная сетка образована 4-, 5- и 6-членными циклами, то для любого числа симметрически независимых циклов самым вероятным средним размером цикла является 5 (среднеарифметическое 4, 5 и 6). Именно поэтому водные сетки с $p = 1/3$ так распространены в кристаллогидратах.

Аналогичные рассуждения применимы к сеткам с циклами любого размера, если набор $\{i_1, i_2, \ldots, i_m\}$ симметричен. Самое вероятное значение среднего размера цикла для такого случая тоже отвечает среднеарифметическому.

В общем случае, если интервал допустимых значений среднего размера цикла ограничен, самыми вырожденными решениями уравнения (1) являются числа вида $(i - 4)/(i - 2)$. В пред-

j	$(M/k)_j$									
1	6									
2	5	8								
3	$\frac{14}{3}$	10								
4	$\frac{9}{2}$	$\frac{16}{3}$	7	12						
5	$\frac{22}{5}$	14								
6	$\frac{13}{3}$	$\frac{24}{5}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{20}{3}$	9	16				
7	$\frac{30}{7}$	$\frac{26}{5}$	$\frac{22}{3}$	18						
8	$\frac{17}{4}$	$\frac{32}{7}$	$\frac{28}{5}$	$\frac{13}{2}$	11	20				
9	$\frac{38}{9}$	$\frac{34}{7}$	$\frac{26}{3}$	22						
10	$\frac{21}{5}$	$\frac{40}{9}$	$\frac{19}{4}$	$\frac{36}{7}$	$\frac{17}{3}$	$\frac{32}{5}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{28}{3}$	13	24

Рис. 2. Значения $(M/k)_j$, $j = 1–10$, с вырожденностью $[x_{\text{макс}}/(1 + j)]$ при рациональных значениях *p*

положении, что *p* рационально, и знаменатель рациональной дроби является числом молекул воды в формульной единице кристаллогидрата, самыми вероятными значениями среднего размера цикла оказываются 6, 5 и 8, что согласуется с реально наблюдаемой картиной по структурам кристаллогидратов. Завершая серию публикаций о кристаллогидратах [3, 4] настоящей работой, мы показали, что разнообразие надмолекулярных образований, встречающихся в кристаллах, поддается во многом исчерпывающему осмыслению с помощью аппарата теории вероятностей, и сделали новый шаг от систематической кристаллохимии к формализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Infantes L., Motherwell S.* // Cryst. Eng. Comm. 2002. **4**. P. 454.
2. *Infantes L., Fabian L., Motherwell W.D.S.* // Cryst. Eng. Comm. 2007. **9.** P. 65.
3. *Banaru A., Slovokhotov Yu.L.* // Cryst. Eng. Comm. 2010. **12.** P. 1054.
4. *Banaru A.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. **13.** P. 212.
5. *Andrews G.E.* The Theory of Partitions. Cambridge, 1984.
6. Mathematica 7.0. Wolfram Research. 2008.
7. *Allen F.H.* // Acta Cryst. 2002. **B58.** P. 380.

Поступила в редакцию 20.09.11

PROTIC EXCESS OF A PLANAR WATER NET $(H_2O)_\infty$

A.M. Banaru, G.A. Banaru

(Division of Physical Chemistry)

Through the series of numerical experiments it was shown that for any symmetric finite set $\{i_1, i_2, \ldots, i_m\}$ of accepted sizes of water cycle the most feasible mean size for a net is the arithmetic mean of the set above. The most multiple values of protic excess for trivially non-homeomorphic nets were estimated. Under the assumption that protic excess is rational a sequence of the most feasible mean sizes of water cycle in a net was obtained.

Key words: *H-bond, planar net, hydrate, partition theory.*

Сведения об авторах: *Банару Александр Михайлович* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru); *Банару Галина Анатольевна* – доцент Смоленского государственного университета, канд. физ.-мат. наук (banaru@keytown.com).