

УДК 548.31

ЦЕПОЧЕЧНЫЙ АССОЦИАТ МОЛЕКУЛ КОНИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ, ИЛИ ЗАДАЧА «О СПИЧКАХ»

А.М. Банару, В.Л. Федоров, Г.А. Банару

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

Рассмотрена модель формирования цепочечного ассоциата из линейных молекул с помощью контактов голова-к-голове и голова-к-хвосту. Найдена дискретная функция распределения ассоциатов по числу контактов одного типа.

Ключевые слова: ассоциат, контакт, нормальное распределение.

Моделирование ассоциации молекул в конденсированных фазах при фазовых переходах представляет собой важную и интересную задачу. Молекулярная динамика и ее вариации во многих случаях наглядно иллюстрируют формирование фрагментов новой фазы на микроуровне как для простых, так и для довольно сложных систем. Однако такие расчеты, как правило, не дают глубокого объяснения причин наблюдаемого и лишь косвенно отвечают на вопрос о вероятности реализации данной конкретной картины (через статистический ансамбль). В связи с этим до сих пор остается актуальной математическая формализация поведения таких систем, которая служит средством не столько описания и обобщения, сколько выработки условий, необходимых для наблюдения того, что существует в действительности, безотносительно конкретных физико-химических условий. Последние, по сути, представляют собой контекст происходящего процесса. Так, в серии работ [1–3] нами было установлено, что наблюдаемая картина распределения органических кристаллогидратов по структурным типам сеток $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ определяется ничем иным как преимущественной тенденцией молекул воды к образовыванию пятиугольных циклов, и органическая компонента кристалла служит лишь контекстом реализации водной сетки, влияющим на ее топологию, но не влияющим на топологические инварианты (в частности, на протоноизбыточность [1]).

Сравнительно недавно В.А. Дуров и А.П. Москалец [4] разработали метод рекуррентных последовательностей, позволяющий вычислять интегральные и дифференциальные физико-химические характеристики ассоциированных жидких систем, описывать их диэлектрические свойства. Центральное место в этом теоретическом построении занимают цепочечные ассоциаты (как наиболее простой и наглядный случай). Рекуррентность применительно к молекулярным си-

стемам означает, что результат присоединения новой молекулы к уже сформированному ассоциату зависит от предыдущего акта присоединения, и общая вероятность реализации такого ассоциата зависит от вероятностей присоединения на каждой стадии.

Если молекула обладает точечной группой симметрии P , то потенциальное поле, создаваемое этой молекулой, согласно известному принципу Неймана [5], обладает точечной группой $P' \supset P$. Так называемый метод симметрии потенциальных функций, разработанный П.М. Зорким [6], позволяет делать вероятностный прогноз симметрии молекулярных ассоциатов разной размерности (островных, цепочечных, слоистых, каркасных) на основании начальной симметрии потенциального поля. Прогноз затрудняется в случае конформационно гибких молекул, когда потенциальное поле «подстраивается» под частично сформированный ассоциат, и в этом случае часто возникают структуры с несколькими симметрически неэквивалентными молекулами ($Z' > 1$). Ассоциат, в котором равные молекулы занимают всю совокупность симметрически эквивалентных точек потенциального поля данной молекулы, называют нормальным ассоциатом. В случае $P = C_{\infty v}$ нормальный ассоциат в реальности возникнет только тогда, когда контактирующие молекулы расположены на C_{∞} . (В противном случае эта ось бесконечно размножит симметрически эквивалентные позиции, и они не смогут быть заняты молекулами одновременно). Таким образом, нормальным ассоциатом конических молекул будет лишь цепочечный ассоциат с упорядочением вдоль главной оси. Этот ассоциат и является объектом настоящего исследования.

В феноменологическом описании межмолекулярных взаимодействий широко распространено деление участков той или иной структуры на гидрофильные и гидрофобные. Молекулы поверхностно-активных

веществ, как правило, имеют длинный гидрофобный «хвост» и небольшую гидрофильную группу в качестве «головы», что в водном растворе способствует образованию мицелл. При расположении таких молекул в цепь они будут иметь очевидную тенденцию к образованию контактов голова-к-голове и хвост-к-хвосту. Если же не принимать во внимание «химизм» такого упорядочения, то контакты голова-к-голове и голова-к-хвосту образуются равновероятно. Подобная картина в реальности будет наблюдаться, скажем, при радикальной полимеризации некоторых мономеров, где образуется полимер нерегулярного строения.

Оценка вероятности соотношения разнотипных контактов в бесконечно длинном ассоциате при такой (нерегулярной) ассоциации – цель настоящей работы.

Цепочечный ассоциат

Найдем вероятность того, что в цепочке, составленной из m «спичек», соединенных концами, имеется n контактов голова-к-голове, если каждая «спичка» ориентирована равновероятно в прямом и обратном направлениях, и оценим наибольшее значение этой величины, если оно есть. Обозначим величину P_m^n .

Наличие контакта голова-к-голове означает переменную ориентации «спички». Пронумеруем такие контакты. Очевидно, что их число k (число перемен ориентации) меньше, чем m ($k \leq m - 1$). Разобьем множество всех возможных цепочек на два подмножества: R и L . Пусть в подмножестве R цепочки начинаются «спичкой», повернутой головой направо, а в L – наоборот.

Рассмотрим цепочки подмножества R . Пары голова-к-голове представляются нечетными переменами ориентации. Их число n равно частному $k/2$, взятому с избытком, т.е. $\lceil k/2 \rceil$. Теперь рассмотрим цепочки подмножества L . Здесь пары голова-к-голове представляются четными переменами ориентации. Их число n равно частному $k/2$ с недостатком, т.е. $\lfloor k/2 \rfloor$ (рис. 1).

Чтобы сконструировать цепочки, содержащие n требуемых пар голова-к-голове, нужно выбирать значения k , равные $(2n - 1)$, $2n$, $(2n + 1)$:

- 1) при $k = 2n - 1$ цепочки содержатся только в R ;
- 2) при $k = 2n$ содержатся и в R , и в L ;
- 3) при $k = 2n + 1$ содержатся только в L .

В общем случае число искомым цепочек N_m^n можно определить по формуле

$$N_m^n = C_{m-1}^{2n-1} + 2C_{m-1}^{2n} + C_{m-1}^{2n+1} = \\ = \frac{(m-1) \cdot (m-2) \cdot \dots \cdot (m-2n+2)}{(2n+1)!} \cdot m \cdot (m+1).$$

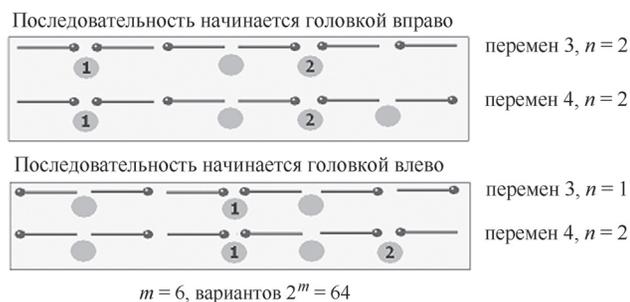


Рис. 1. К выводу числа ассоциатов с n контактами голова-к-голове (пояснения в тексте)

Частные случаи возникают, когда $2n - 1 < m - 1$ или $2n + 1 > m - 1$. Таким образом, искомая в задаче вероятность равна

$$P_m^n = \frac{N_m^n}{2^m}.$$

Чтобы оценивать пределы данной величины, можно использовать довольно грубое приближение по Стирлингу:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Для иллюстрации распределения цепочек ассоциированных «спичек» по числу контактов была составлена программа, рассчитывающая N_m^n для $m \leq 1000$. При достаточно больших m распределение близко к нормальному. Однако лишь при нечетных m оно симметрично, причем для $m = 4q + 1$ оно унимодально (рис. 2) с наибольшим значением при $n = \lfloor m/4 \rfloor$, а для $m = 4q + 3$ бимодально с наибольшими значениями, соответствующими $\lfloor m/4 \rfloor$ и $\lceil m/4 \rceil$. При четных m распределение остается унимодальным (мода $\lfloor m/4 \rfloor$), но становится асимметричным, причем при $m = 4q$ его левая ветвь выше правой, а при $m = 4q + 2$, наоборот, правая выше левой.

Подставив $n = m/4$ в написанную выше формулу для N_m^n , получим

$$N_m^{\max} = \frac{(m+1)!}{((m/2+1)!)^2} \approx \frac{1}{e\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{(m+1)^{m+3/2}}{(m/2+1)^{m+3}}.$$

При очень больших значениях m очевидно, что $m + 3 \approx m + 3/2 \approx m + 1 \approx m$, $m/2 + 1 \approx m/2$, поэтому

$$N_m^{\max} \approx \frac{8}{e\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2^m}{m^{3/2}}.$$

Поделив это выражение на 2^m , мы обнаружим, что P_m^{\max} с точностью до константы убывает как $m^{-3/2}$, т.е. довольно быстро, и при $m \rightarrow \infty$ обращается в 0, что

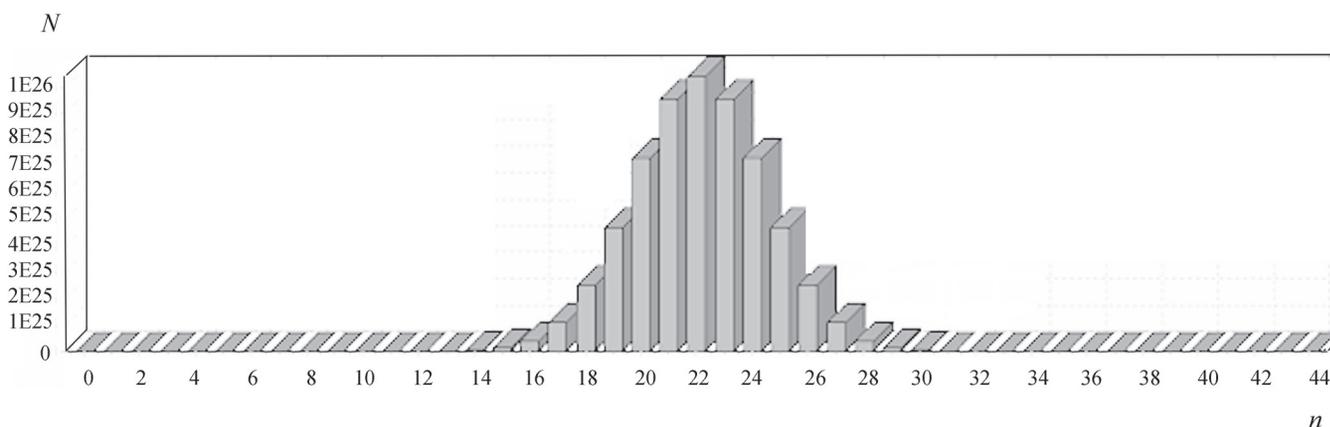


Рис. 2. Распределение $N_m^n(n)$ для $m = 89$. Параметры распределения $\mu = 0,489$; $\sigma^2 = 0,225$

и бывает для всякой случайной величины, распределенной нормально на бесконечном участке.

На основании расчетов мы можем заключить, что распределение однотипных контактов в достаточно длинной цепи из линейных молекул близко к нормальному. Для такой цепи наиболее вероятное отношение числа контактов к длине цепи равно 0,25.

Впрочем, можно привести примеры, когда это отношение в действительности не совпадает с ожидаемым. Так, если мы построим из «спичек» ассоциат в порядке последовательности Фибоначчи аналогично одномерному квазикристаллу [7], то на каждую молекулу будет приходиться $(3 - \sqrt{5})/2 \approx 0,382$ контакта голова-к-голове.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banaru A., Slovokhotov Yu.L. // CrystEngComm. 2010. **12**. P. 1054.
2. Banaru A. // CrystEngComm. 2011. **13**. P. 212.
3. Банару А.М., Банару Г.А. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. **53**. С. 8.
4. Дуров В.А., Москалец А.П. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 175.
5. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М., 1986.
6. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. **374**. P. 9.
7. Valy Vardeny Z., Nahata A., Agrawal A. // Nature Photonics. 2013. **7**. P. 177.

Поступила в редакцию 20.05.2013

A CHAINED AGGREGATE OF CONIC MOLECULES OR THE PROBLEM OF MATCHES

A.M. Banaru, V.L. Feodorov, G.A. Banaru

(Division of Physical Chemistry)

The model of forming chained aggregate of linear molecules by contacts head-to-head and head-to-tale was explored. The discrete distribution function for such aggregates versus number of contacts of the same type was found.

Key words: aggregate, contact, normal distribution.

Сведения об авторах: Банару Александр Михайлович – ст. препод. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru); Федоров Владимир Леонидович – ст. препод. кафедры информатики физико-математического факультета СмолГУ; Банару Галина Анатольевна – доцент кафедры математики физико-математического факультета СмолГУ, канд. физ.-мат. наук (banaru@mail.ru).