

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 548.312.5

**ГРУППОИД МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНТАКТОВ И ЕГО НЕЧЕТКИЙ ГРАФ КЭЛИ**

**Александр Михайлович Банару<sup>1</sup>, Дарья Александровна Банару<sup>2</sup>,  
Сергей Михайлович Аксенов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>1,3</sup> Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, Москва, Россия

**Автор, ответственный за переписку:** Александр Михайлович Банару, banaru@phys.chem.msu.ru

В статье дано определение группы межмолекулярных контактов для моносистемной молекулярной структуры, описываемой одной из кристаллографических групп симметрии (пространственной, субпериодической, точечной) в  $n$ -мерном евклидовом пространстве с незанятыми частными позициями. Дано определение моноида контактов для полисистемной молекулярной структуры. Построены четкие и нечеткие графы Кэли групп и моноидов контактов. Рассмотрены некоторые примеры кристаллических структур.

**Ключевые слова:** молекулярный кристалл, межмолекулярный контакт, нечеткое множество, группоид, граф Кэли

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-3-223-237

**Благодарности.** Авторы благодарят докт. физ.-матем. наук, гл. науч. сотр. Института математики и компьютерных наук (Кишинев, Молдова) В.А. Щербакова, а также докт. физ.-матем. наук, вед. науч. сотр. Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва) А.Л. Талиса за ценные советы и рекомендации.

**Финансирование.** Работа частично поддержана Российским научным фондом (гранты № 20-77-10065 (разработка теоретической модели) и № 22-13-00122 (топологические расчеты)). Работа со структурными базами данных проведена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

**Для цитирования:** Банару А.М., Банару Д.А., Аксенов С.М. Группоид межмолекулярных контактов и его нечеткий граф Кэли // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 223–237.

ORIGINAL ARTICLE

**GROUPOID OF INTERMOLECULAR CONTACTS AND ITS FUZZY CAYLEY GRAPH**

**Alexander M. Banaru<sup>1</sup>, Daria A. Banaru<sup>2</sup>, Sergey M. Aksenov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>1,3</sup> Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

**Corresponding author:** Alexander M. Banaru, banaru@phys.chem.msu.ru

**Annotation.** The article defines a group of intermolecular contacts for a monosystemic molecular structure described by one of the crystallographic symmetry groups (space, subperiodic, point) in  $n$ -dimensional Euclidean space with unoccupied special positions. The definition of a monoid of contacts for a polysystemic molecular structure is given. Crisp and fuzzy Cayley graphs of groups and monoids of contacts are constructed. Some examples of crystal structures are considered.

**Keywords:** molecular crystal, intermolecular contact, fuzzy set, groupoid, Cayley graph

**Acknowledgements.** The authors thank Dr. Habil. in phys.-matem. sciences, principal researcher of Institute of Mathematics and Computer Sciences (Chisinau, Moldova) V.A. Shcherbacov, as well as Ph.D. in Phys.-matem. sciences, leading researcher of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (Moscow) A.L. Talis for valuable advice and recommendations.

**Financial Support.** The work was partially supported by the Russian Scientific Foundation (grants No. 20-77-10065 (development of a theoretical model) and No. 22-13-00122 (topological calculations). The work with structural databases was carried out within the framework of the state task of GEOKHI RAS.

**For citation:** Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. Groupoid of Intermolecular Contacts and its Fuzzy Cayley Graph // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 64. 2023. № 3. S. 223–237.

*К 90-летию со дня рождения П.М. Зоркого (1933–2005)*

Предсказывать особенности получающейся в результате кристаллизации молекулярной упаковки с помощью термодинамических расчетов очень трудно. Такие предсказания иногда удается сделать с использованием методов молекулярной динамики или Монте-Карло [1], но эти методы ресурсозатратны. Упростить процесс предсказания удается в тех случаях, когда молекулы формируют ожидаемые ансамбли – супрамолекулярные синтоны [2] – за счет выраженных специфических взаимодействий, таких как Н-связи, взаимодействия С–Н...π, π...π, Hal...Hal и др. Определенным достижением в области предсказания молекулярных упаковок стало ранжирование супрамолекулярных синтонов по потенциальной энергии и по степени асимметричности соответствующего потенциального колодца [3]. В отсутствие сильных взаимодействий решающую роль в формировании молекулярной упаковки начинают играть более слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [4], среди которых есть конкурирующие друг с другом типы взаимодействий [5].

Под межмолекулярным контактом будем понимать термин, использовавшийся П.М. Зорким в методе симметрии потенциальных функций [6]. Пусть в  $i$ -й молекуле совокупности равных (тождественно или зеркально) молекул единообразно задан центр  $O_i$ . Совместим начало координат с центром  $O_0$  некоторой исходной молекулы, а цен-

трам других сопоставим вектор  $X_i$ . Расположение  $i$ -й молекулы относительно исходной характеризуется матрицами собственного или несобственного вращения  $F_i$  и параллельного переноса  $X_i$ . Пару молекул  $O_0O_i$  называют *контактом* и обозначают  $K_{F_i}(X_i)$ . Контакты  $K_{F_1}(X_1)$  и  $K_{F_2}(X_2)$  называются *эквивалентными*, если пару молекул  $O_0O_2$  можно совместить как целое с парой молекул  $O_0O_1$ . Главная теорема метода симметрии потенциальных функций П.М. Зоркого:

$$K_F(X) = K_{F^{-1}}(IF^{-1}X), \quad (1)$$

где  $I$  – матрица инверсии, показывающая, что как бы ни была расположена молекула  $O_1$  относительно  $O_0$  в общем случае найдется такой способ расположения молекулы  $O_2$ , что контакт  $O_0O_2$  будет эквивалентен контакту  $O_0O_1$ . Допустимо использовать сокращение  $K_F(X) \equiv K_{FX}$ , где  $FX$  – симметрическая операция, переводящая одну молекулу в другую.

Кооперативность слабых межмолекулярных взаимодействий предполагает, что поиск опорных контактов в общем случае не дает однозначного результата, хотя операция симметрии, переводящая одну молекулу в другую, и энергия контакта некоторым образом взаимосвязаны, что не было секретом еще для А.И. Китайгородского [7] и о чем свидетельствуют статистические исследования [8, 9]. Минимально необходимое число

симметрически независимых контактов, обеспечивающих трехмерный каркас межмолекулярных взаимодействий при заданных  $Z'$  и  $Z''$  ( $Z'$  – число молекул в симметрически независимой части элементарной ячейки,  $Z''$  – число занятых молекулами орбит [10]) зависит только от пространственной группы кристалла [11] и, таким образом, является инвариантом его структурного класса (СК). В немоллекулярных кристаллах, в отличие от молекулярных, даже выделение строительного блока («молекулы») само по себе является весьма сложной задачей [12, 13], поэтому такие системы мы не рассматриваем.

Существует особая разновидность межмолекулярных контактов – *опорные*, или *структурообразующие*, контакты, которые А.И. Китайгородский называл определяющими [14] и которые могут сохраняться при некоторых фазовых переходах. Набор опорных контактов является в математическом смысле нечетким [15] и может быть выбран разными способами, но в первую очередь в него должны быть включены контакты: а) вносящие наибольший вклад в потенциальную энергию кристалла; б) наиболее устойчивые к разрыву, что означает маленький индекс ангармоничности и что можно определить по форме потенциальной кривой межатомного взаимодействия [16]. Не так давно было введено понятие энергетического каркаса (*energy framework*) [17], в котором по результатам расчета энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы соединяются ребрами разной толщины, пропорциональной силе взаимодействия. Опорные контакты, как правило, отвечают порождающим операциям группы симметрии кристалла. Чтобы породить кристаллическую структуру, в каждом кристалле достаточно ограниченного набора опорных контактов. У трехмерных гомомолекулярных кристаллов, состоящих из молекул одного химического сорта, наименьшее достаточное число опорных контактов равно [18]:

$$\inf(\text{CN}'_{\text{crit}}) = |U_{\text{SG}}| + Z'' - 1 - \sum_{i=1}^{Z''} |U_{\text{PG}}|, \quad (2)$$

где  $|U_{\text{SG}}|$  – число элементов в минимальном порождающем подмножестве пространственной группы кристалла;  $|U_{\text{PG}}|$  – число элементов в минимальном порождающем подмножестве точечной группы симметрии (стабилизатора) позиции молекулы за вычетом тех элементов, которые не входят ни в одно из минимальных порождающих подмножеств пространственной группы (непорождающие элементы [19, 20]). Для поис-

ка наиболее значимых опорных (порождающих) контактов можно использовать метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [21], примененный нами ранее к кристаллическим  $\alpha, \omega$ -диолам [22] и углеводородам [23, 24]. Контакты, отвечающие непорождающим операциям симметрии, называют *четкими непорождающими*, а контакты, отвечающие операциям, входящим во все минимальные порождающие наборы – *четкими порождающими* контактами [25]. Нечеткие контакты особенно характерны для OD-структур [26], у которых значения потенциальной энергии упорядоченных полиморфов (MDO-структур) могут быть очень близки.

Систему порождающих контактов в кристалле удобно представлять в виде графа Кэли [27]. Графы Кэли известны не только для групп, но и для группоидов [28]. Группоиды оказываются незаменимыми в тех случаях, когда между некоторыми частицами кристалла отсутствует «настоящая» симметрическая операция, например в модулярных OD-структурах [29, 30]. Модули, выделяемые в прототипной кристаллической структуре, могут быть не только слоями, как это чаще всего бывает, но и 0- или 1-мерными структурными единицами. Согласно общему взгляду на проблематику группоидов в модулярных структурах и сопутствующую терминологию, изложенному в [31], в выборе модулей существует некоторая степень неоднозначности, впрочем, не являющаяся произвольной. Обычно применяются следующие естественные критерии: (I) химически идентифицированные модули обычно являются отправной точкой в модульном анализе. Например, модули с более сильными внутримодульными, чем межмодульными, связями; (II) альтернативный выбор, который не учитывает химическую идентичность модуля, иногда полезен для уменьшения числа типов модулей и упрощения описания группоида; (III) разделение модуля на небольшие строительные блоки может быть полезным, когда эти блоки встречаются также в других структурах. И наоборот, наборы модулей можно рассматривать как единый модуль, если такая перспектива дает некоторое преимущество, например, когда различные типы модулей, регулярно встречающиеся в структуре, могут рассматриваться как один тип модуля. Задача кристаллографического разбиения пространства (в частности, на модули) может быть решена с использованием только математических критериев (например, см. [32]), однако большая часть химической информации при этом теряется.

Наиболее наглядный подход к конструированию группоида в структурной химии описан в [33]. Развитие теории нечетких множеств привело к появлению нечетких графов Кэли сначала для групп [34], затем для группоидов [35]. Вершины графа Кэли соответствуют элементам группы/группоида, направленные ребра – порождающим элементам. Если ребро, отвечающее порождающему элементу  $g$ , направлено от вершины  $a$  к вершине  $b$ , то  $a \cdot g = b$ , где « $\cdot$ » – определенная на множестве бинарная операция. По мнению Стариковой [36], графы Кэли стали не просто средством визуализации, но и полноценными компонентами рутинных практик в теории групп. Пусть  $U$  – множество элементов  $u_i$ , и  $\mu_V: U \rightarrow [0,1]$ . Нечетким подмножеством  $V$  в  $U$  называется [37] множество вида  $\{(u, \mu_V(u)): u \in U\}$ , а  $\mu_V(u)$  называют степенью принадлежности  $u$  к  $V$ . Сумму

$$M = \sum_{i=1}^n \mu_V(u_i),$$

где  $n = |U|$ , называют массой нечеткого подмножества  $V$ . Под нечетким графом Кэли четкой группы/группоида понимается граф Кэли с нечетким подмножеством ребер.

В настоящей работе впервые определены группа межмолекулярных контактов, четкий и нечеткий графы Кэли группы межмолекулярных контактов, конечный группоид Брандта для молекулярной структуры и его граф Кэли.

### Группа контактов

Воспользуемся основными определениями теории квазигрупп [38]. Множество  $Q$  с заданной бинарной алгебраической операцией « $\cdot$ » называется группоидом, или магмой,  $(Q, \cdot)$ . Группоид, в котором однозначно разрешимы уравнения вида  $a \cdot x = b$  и  $y \cdot a = b$  для всех  $a, b \in Q$  (свойство делимости), называется квазигруппой. Квазигруппа с единичным элементом, т.е.  $e: a \cdot e = e \cdot a = a$  для любого  $a \in Q$ , называется лупой. От группы лупа отличается тем, что в лупе нет требования об ассоциативности бинарной операции « $\cdot$ ». Группоид без свойства делимости, но с единичным элементом называется унитарным. Группоид с ассоциативностью называется полугруппой. Полугруппа с единичным элементом называется моноидом.

Определим бинарную операцию на множестве классов эквивалентности межмолекулярных контактов. Пару молекул  $O_i O_j$  обозначим  $K(i, j)$ .

**Определение 1.** Назовем контакт  $K(i, j)$  эквивалентным  $K(k, l)$ , если существует симметрическое преобразование  $O_i O_j \rightarrow O_k O_l$ .

Более простым определением П.М. Зоркого здесь обойтись нельзя, потому что молекулы  $O_i$  и  $O_k$  могут быть равны не тождественно, а зеркально, в этом случае пары наложиться друг на друга не смогут. Множество всех контактов, эквивалентных  $K(i, j)$  (класс эквивалентности), будем обозначать  $[K(i, j)]$ .

**Определение 2.** Пусть контакт  $K(0,1)$  относится к классу эквивалентности  $[K(0,1)]$ , а  $K(1,2)$  – к классу  $[K(1,2)]$ . Назовем класс эквивалентности контакта  $K(0,2)$  произведением первых двух:  $[K(0,2)] = [K(0,1)] \cdot [K(1,2)]$ , а операцию « $\cdot$ » – умножением.

Каждому контакту отвечает некоторое преобразование, переводящее одну молекулу в другую. Если молекулы в контакте занимают одну орбиту группы симметрии кристалла, то данное преобразование является преобразованием симметрии  $FX$ , входящим в данную группу. Поэтому в гомомолекулярном моносистемном кристалле ( $Z'' = 1$ ) на множестве классов эквивалентности контактов их произведение, подобно композиции преобразований симметрии, является бинарной операцией. Таким образом, классы эквивалентности контактов образуют группоид по операции умножения. Если молекулы займут разные орбиты, т.е. они, строго говоря, уже не будут равны тождественно или зеркально, то их преобразование друг в друга не будет симметрическим. В таких конструкциях, строго говоря, нет бинарной операции  $[K] \cdot [K] \rightarrow [K]$ .

Ограничим наше рассмотрение вначале гомомолекулярными моносистемными кристаллами, в которых молекулы занимают общую позицию. Пусть  $[K(i, i)]$  – класс эквивалентности контакта  $i$ -й молекулы «с самой собой», т.е. пара совпадающих молекул. Очевидно, что поскольку  $K(i, i) = K(j, j)$  для любых значений  $i$  и  $j$ , то  $[K(i, j)] = [K(i, i)] \cdot [K(i, j)] = [K(i, j)] \cdot [K(j, j)] = [K(i, j)] \cdot [K(i, i)]$ . Значит,  $[K(i, i)] \equiv e$  – единичный элемент в группоиде. Классы эквивалентности контактов  $[K(i, j)]$  и  $[K(j, i)]$  будут взаимно обратными элементами группоида:  $[K(i, j)] = [K(j, i)]^{-1}$ , так как  $[K(i, j)] \cdot [K(j, i)] = [K(i, i)] = e = [K(j, j)] = [K(j, i)] \cdot [K(i, j)]$ . Поскольку произведение классов эквивалентности представляет собой по сути композицию преобразований, то такое умножение является ассоциативным. Следовательно, классы эквивалентности контактов образуют группу по операции умножения. Группу классов эквивалентности контактов для краткости будем называть просто группой контактов. Несложно

показать, что эта группа изоморфна пространственной группе кристалла.

Формула (2) выполняется независимо от того, образуют контакты какой-либо группоид или нет, причем выполняется она не только для трехмерных кристаллов, описываемых одной из федоровских групп, но и для кристаллов в пространствах меньшей размерности и/или с периодичностью в меньшем числе измерений. В этом случае кристалл можно описать обобщенным структурным классом вида

$$G_m^n, Z = k \left( \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right),$$

где  $G_m^n$  –  $n$ -мерная пространственная группа, периодическая в измерениях  $m \leq n$ ,  $G_{0,i}^n$  –  $n$ -мерная точечная группа симметрии (стабилизатор) позиции молекул, занимающих  $i$ -ю орбиту. Операции симметрии, входящие во множество  $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$ , порождают некоторую группу  $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$ , которая может быть как точечной, так и периодической не более чем в  $n$  измерениях. Например, у одномерной группы симметрии  $G_1^1$  с отражением в точке  $p1m$  есть три позиции Уайкова со стабилизаторами  $G_0^1$ :  $c$  (ста-

билизатор 1),  $b$  и  $a$  (стабилизаторы  $m$ ). Очевидно, что  $\langle m_a \rangle; 1 \geq m_a, \langle m_b \rangle; 1 \geq m_b$ , однако  $\langle m_a \rangle; m_b \geq p1m$ . В общем случае, если

$|U(\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle)|$  – мощность минимального порождающего подмножества группы  $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$ ,

$|U(G_m^n)|$  – мощность минимального порождающего подмножества исходной группы, то

$$\inf(\text{CN}_{\text{crit}}') = |U(G_m^n)| + Z'' - 1 - |U(\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle)|, \quad (3)$$

Как известно, групп  $G_1^1$  всего две ( $p1$  и  $p1m$ ), но структурных классов бесконечно много, некоторые из которых схематично представлены на рис. 1, где крестики символизируют одномерные «молекулы», а «молекулы» на разных орбитах отличаются по цвету;  $|U(p1)| = 1$ ,  $|U(p1m)| = 2$ .

По мере увеличения  $Z''$  значение  $\inf(\text{CN}_{\text{crit}}')$  тоже увеличивается. Тем не менее, согласно (3), классы  $p1m, Z = 1(m)$  и  $p1m, Z = 2(m^2)$ , а также  $p1m, Z = 3(1; m)$  и  $p1m, Z = 4(1; m^2)$  имеют по одинаковому числу порождающих контактов (один и два соответственно).

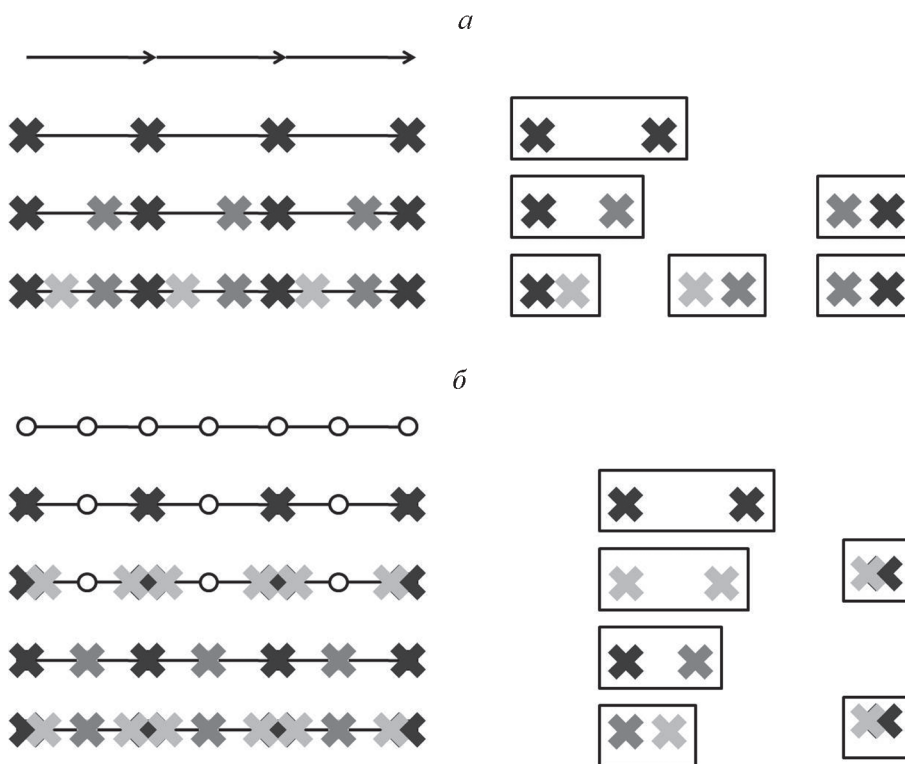


Рис. 1. Слева:  $a$  – одномерная группа  $p1$  и схемы ее структурных классов (сверху вниз)  $p1, Z = 1(1)$ ;  $p1, Z = 2(1^2)$ ;  $p1, Z = 3(1^3)$ ;  $b$  – одномерная группа  $p1m$  и схемы ее структурных классов (сверху вниз)  $p1m, Z = 1(m)$ ;  $p1m, Z = 3(1; m)$ ;  $p1m, Z = 2(m^2)$ ;  $p1m, Z = 4(1; m^2)$ . Справа (в прямоугольниках) показаны соответствующие порождающие контакты

С помощью структурных классов групп  $G_1^1$  можно описывать систему контактов между слоями гетеродесмических слоистых кристаллических структур, которые сами по себе описываются группами  $G_2^2$ , в том числе в OD-политипах. Под контактом в этом случае понимается пара слоев. Все контакты между ближайшими друг к другу слоями являются четкими порождающими. OD-структуры возникают при конкуренции не менее чем двух порождающих контактов. Группа  $G_1^1$  является результатом проекции слоев на направление нормали. Если в группе  $G_2^2$  всей кристаллической структуры содержится хотя бы одна  $\rho$ -операция симметрии, переводящая верхнюю сторону слоя в нижнюю сторону того же или соседнего слоя, т.е. ревертирующая слой, то получается структурный класс группы  $p1m$ . В противном случае получается структурный класс группы  $p1$ . Если имеется  $\rho$ -операция, которая связывает две стороны одного слоя ( $\lambda$ - $\rho$ -операция), то в группе  $p1m$  проекция данного слоя занимает орбиту  $m$ . В противном случае он занимает общую орбиту. Аналогичным образом с помощью структурных классов плоских групп ( $G_2^2$ ) можно описать систему контактов между цепочечными структурными единицами кристалла, каждый из которых описывается группой стержневой  $G_1^1$ .

Рассмотрим другой пример – бордюр класса  $p1m1, Z = 2(1)$  (рис. 2, а). Согласно (3),  $\text{inf}(\text{CN}_{\text{crit}}) = 2 + 1 - 1 - 0 = 2$ .

В этом бордюре контакты через плоскости зеркального отражения, расположенные по разные стороны от исходной молекулы 1 (закрашенной в серый цвет), симметрически не эквивалентны. Пусть  $K(1,2) \equiv K_m$  и  $K(1,4) \equiv K_{mt}$ . Тогда, как видно

из рис. 2,  $[K_m] \cdot [K_{mt}] = [K(1,3)]$ , однако если бы в качестве исходной молекулы взяли молекулу 2, то  $[K_m] \cdot [K_{mt}] = [K(2,4)]$ . Противоречия здесь нет. Если  $O_1O_3$  и  $O_2O_4$  симметрически связаны отражением  $m$ , то  $K(1,3) = K(2,4)$ . При этом  $K(1,5) = K(4,2) \neq K(2,4)$ .

Подчеркнем, что композиция контактов – не то же самое, что композиция операций симметрии.  $[K_{mt}] \cdot [K_m] = [K(1,5)]$ , а при умножении операций симметрии  $mt \cdot m$  сначала молекула 1 преобразуется в 4, затем 4 преобразуется в 3. Как уже было показано,  $K(1,5) \neq K(1,3)$ .

Порождающими классами эквивалентности контактов в этой группе являются  $[K_m]$  и  $[K_{mt}]$ . Несмотря на то, что формально группу можно породить и другими элементами, с точки зрения химии, выбор вполне однозначен, так как молекула 1 может формировать короткие межзатомные контакты только с молекулами 2 и 4. Поэтому данные порождающие контакты являются четкими.

Граф Кэли группы контактов в структурном классе  $p1m1, Z = 2(1)$  показан на рис. 2, б. Он является четким графом. Два разнонаправленных ребра между двумя одинаковыми вершинами изображены на нем в виде одного ненаправленного ребра.

Если молекулы занимают частную позицию, то классы эквивалентности контактов, к сожалению, не образуют ни группу, ни даже группоид, поскольку на их множестве бинарную алгебраическую операцию задать не удастся. Рассмотрим структурный класс  $p1m1, Z = 1(m)$ , в котором, в отличие от предыдущего класса, молекула 1  $\equiv$  молекула 2, молекула 4  $\equiv$  молекула 5, и т.д. В таком случае, благодаря зеркальной симметрии моле-

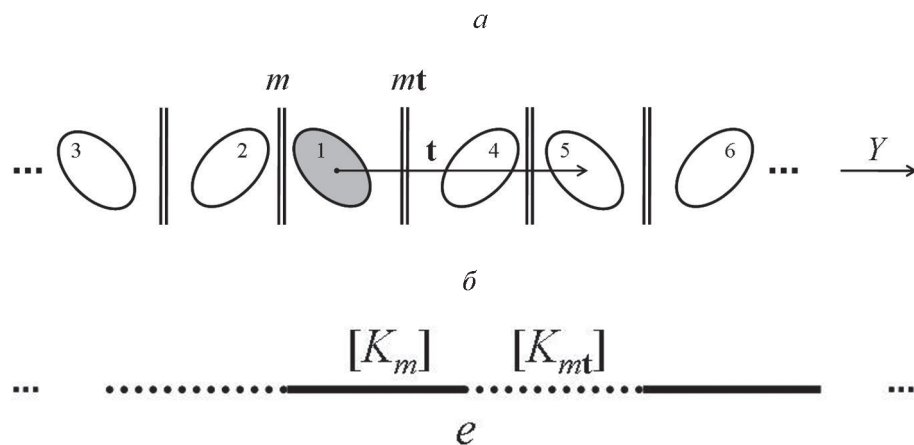


Рис. 2. Структурный класс  $p1m1, Z = 2(1)$  (а) и граф Кэли его группы контактов (б)

кулы, согласно определению 1,  $[K(i,j)] = [K(j,i)]$ . При этом, согласно определению 2,  $[K(1,6)] = [K(1,4)] \cdot [K(4,6)] = [K(1,4)]^2$ , но с другой стороны,  $e = [K(1,1)] = [K(1,4)] \cdot [K(4,1)] = [K(1,4)]^2$ , чего быть не должно, поскольку у бинарной алгебраической операции результат должен быть определен однозначно. Именно поэтому наше рассмотрение ограничено только теми кристаллами, в которых молекулы занимают общую позицию.

Рассмотрим еще один пример – бордюр класса  $p2, Z = 2(1)$  (рис. 3, а). Согласно (3),  $\inf(\text{CN}_{\text{crit}}) = 2$ . Для молекулы 1 порождающими здесь могут быть контакты с молекулами, симметрически связанными либо с 1 трансляцией  $t$  (номера 5 и 3), либо с поворотными осями 2 (номер 2) и 2' (номер 4). Каким-либо иным контактам не соответствует сторона области Дирихле, построенной на рис. 3, а по центрам молекул вокруг  $O_1$ . В классе  $p1m1, Z = 2(1)$  аналогичный незамкнутый ПВД был заключен между двумя ближайшими зеркальными плоскостями, и там не было неоднозначности в выборе порождающих элементов группы контактов. Здесь же порождающими могут быть два из четырех элементов:  $[K(1,5)]$ ,  $[K(1,3)]$ ,  $[K(1,2)]$  и  $[K(1,4)]$  в любом сочетании за исключением  $[K(1,5)]$ ,  $[K(1,3)]$ , так как они взаимно обратны. Более того, чисто физически класс эквивалент-

ности  $[K(1,5)]$  возникает в момент появления  $[K(1,3)]$ , и наоборот, так что включать их вместе в граф Кэли было бы безосновательно. Таким образом, порождающий набор контактов можно считать нечетким подмножеством из трех элементов:  $[K(1,2)]$ ,  $[K(1,4)]$  и, например,  $[K(1,3)]$ , в котором степени принадлежности каждого элемента равны  $2/3$ , поскольку каждый элемент входит в 2 из 3 возможных четких наборов. На рис. 3, б приведен нечеткий граф Кэли с данными порождающими элементами и подписанной степенью принадлежности ребер. При более практичном подходе степени принадлежности контактов можно ставить в зависимость либо от соответствующих телесных углов молекулярного ПВД, учитывающего конкретное расположение атомов, либо от энергии межмолекулярного взаимодействия.

В частном случае нечеткий граф Кэли группы контактов за счет исчезновения нечетких ребер может стать четким. Например, в структуре одного из замещенных 1,3,5-триазинов с несколькими центрами Н-связей у молекулы формируется молекулярная Н-связанная цепь (рис. 4) [39], которая при проецировании на плоскость описывается плоским структурным классом  $p2, Z = 2(1)$ . В этой цепи нет сильного взаимодействия трансляционно-связанных молекул, в связи с чем из

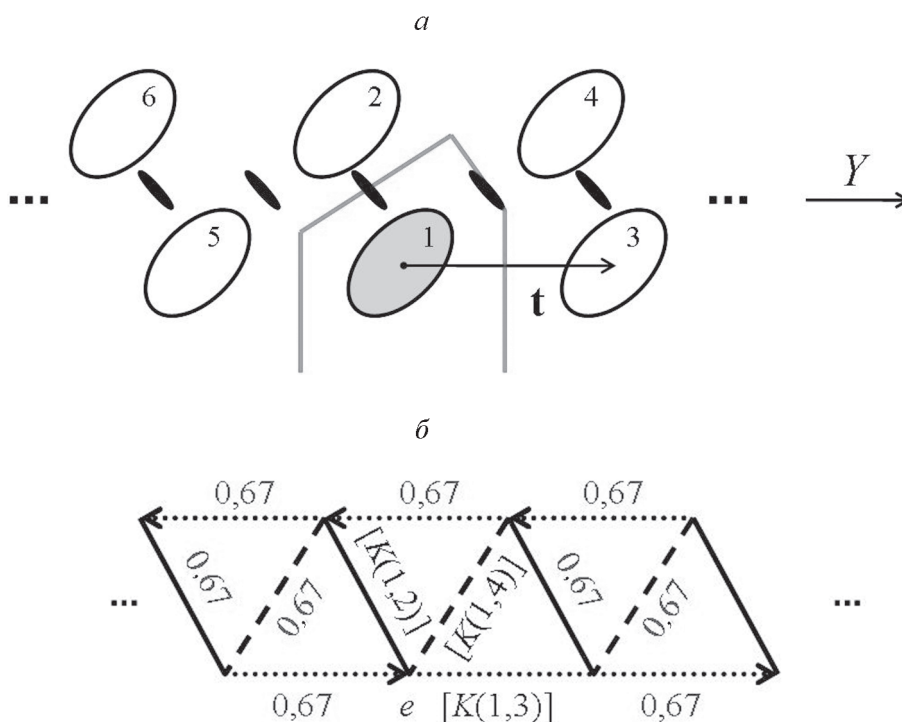


Рис. 3. Структурный класс  $p2, Z = 2(1)$  (а) и граф Кэли его группы контактов (б)

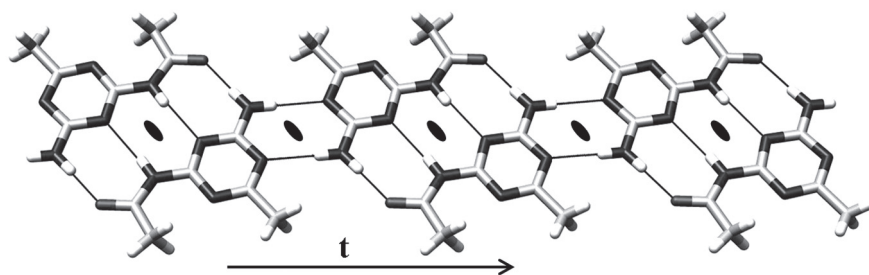


Рис. 4. Молекулярная цепь с проекцией класса  $p2$ ,  $Z = 2(1)$  в структуре замещенного 1,3,5-триазина

порождающего набора исчезает  $[K(1,3)]$  и набор перестает быть нечетким.

В качестве примера трехмерной кристаллической структуры рассмотрим структуру органического минерала кладноита [40], состоящего из молекул фталимида состава  $C_6H_4(CO)_2NH$ . Структура кладноита относится к классу  $P2_1/n$ ,  $Z = 4(1)$ , эквивалентному  $P2_1/c$ ,  $Z = 4(1)$  (стандартная установка пространственной группы). Каждая молекула имеет непосредственные касания с 14 молекулами ( $CN_{mol} = 14$ ), но опорными среди этих касаний являются далеко не все. Согласно (3), в данном структурном классе  $\inf(CN_{crit}) = 3 + 1 - 1 = 3$  порождающих контактов в минимальном наборе. Порождающие контакты можно выбрать, как минимум, двумя разными способами (рис. 5).

Каждая молекула через ближайший центр инверсии формирует прочный димер за счет пары эквивалентных Н-связей  $N-H...O$ , этот контакт можно считать четким порождающим ( $K(1,2)$ , рис. 5). Практически такими же значительными контактами по значению телесных углов  $\Omega$  молекулярного ПВД (таблица) являются контакты  $K(1,5) = K(6,1)$  с молекулами, отстоящими от исходной на трансляцию  $c$ , и контакт  $K(1,7)$  через еще один центр инверсии, причем плоскость, задаваемая парой контактов  $K(1,2)$  и  $K(1,7)$ , не параллельна плоскости (001). Для формирования

трехмерного кристалла также необходимы контакты  $K(1,4) = K(3,1)$  с молекулами, получающимися из исходной с помощью ближайшей винтовой оси  $2_1$ . В отсутствие этих контактов кристалл теряет связность в трехмерном пространстве и распадается на молекулярные слои (200).

Классы эквивалентности  $[K(1,5)]$  и  $[K(1,7)]$  в качестве порождающих взаимозаменяемы, таким образом, они являются нечеткими порождающими контактами. По значениям  $\Omega$  эти контакты примерно равнозначны, однако по значению энергии межмолекулярного взаимодействия, рассчитанной в атом-атомном приближении по потенциалу 6- $\exp$  с параметрами Filippini–Gavezzotti [41],  $[K(1,5)]$  значительно сильнее, чем  $[K(1,7)]$  – 36,25 против 8,91 кДж/моль (таблица). Степень принадлежности каждого контакта к нечеткому набору порождающих можно рассчитать через среднее взвешенное с учетом кратности контакта:  $\mu_{[K(1,5)]} = 2 \cdot 36,25 / (2 \cdot 36,25 + 1 \cdot 8,91) \approx 0,9$ , и  $\mu_{[K(1,7)]} \approx 0,1$ . Нечеткий граф Кэли группы контактов представлен на рис. 6, а. С включением только контактов  $[K(1,5)]$  сеть опорных контактов становится 5-координированной и относится к топологическому типу **bnn** (гексагональный BN, рис. 6, б слева). С включением только контактов  $[K(1,7)]$  сеть опорных контактов становится 4-координированной и относится к топологическому типу **dmp** (рис. 6, б справа). С включением контактов обоих

#### Порождающие контакты в кристаллической структуре кладноита

$[K(i,j)]$	$d(O_i-O_j)$ , Å	$\Omega$ , % $4\pi$	$-U$ , кДж/моль	Кратность	$\mu$
$[K(1,2)]$	6,984	12,49	34,27	1	1,0
$[K(1,4)]$	7,551	8,93	7,16	2	1,0
$[K(1,5)]$	3,810	11,83	36,25	2	0,9
$[K(1,7)]$	6,945	11,91	8,91	1	0,1



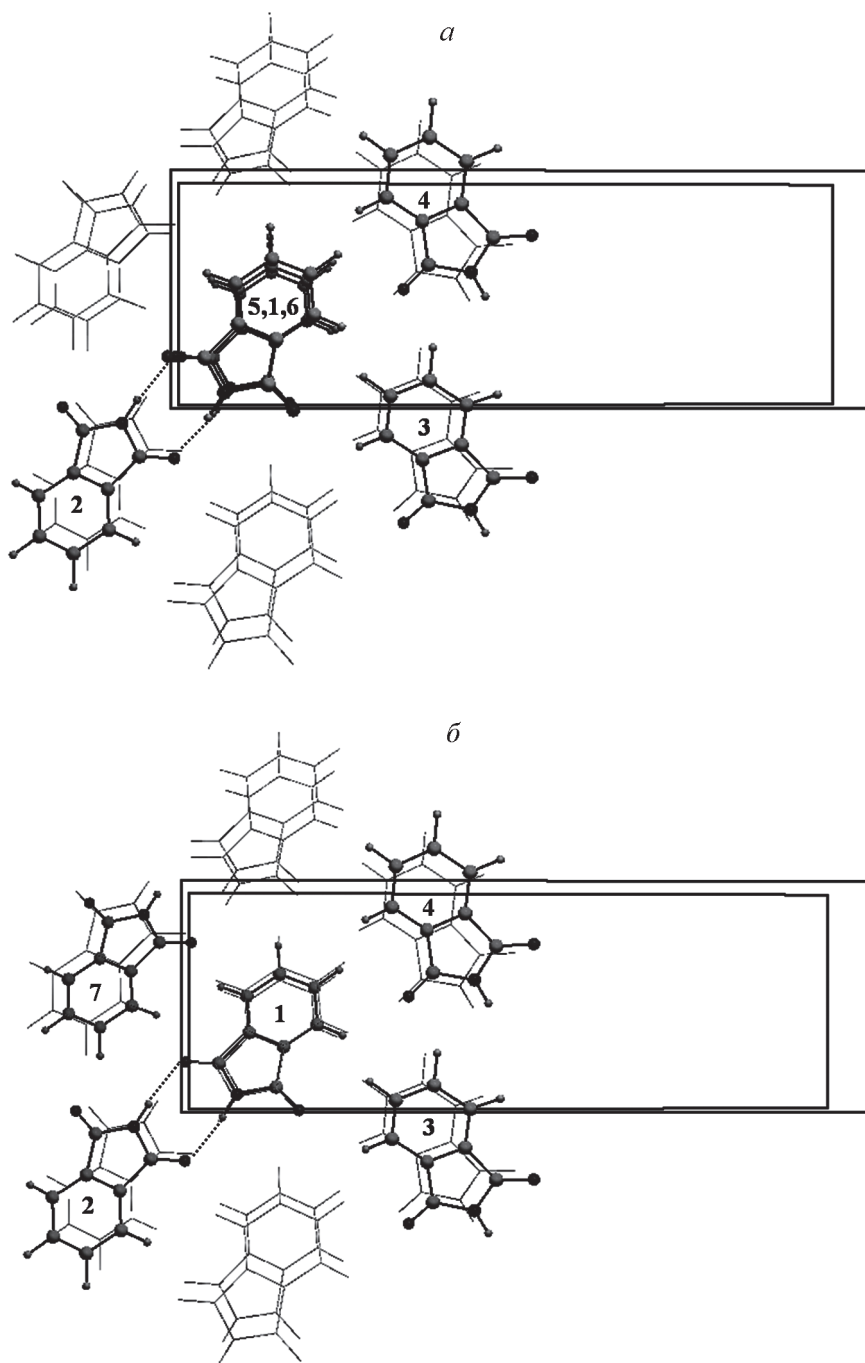


Рис. 5. Варианты выбора порождающего набора контактов в кристаллической структуре кладноита, вид вдоль  $c$

типов сеть является 6-координированной, относящейся к типу **есu-6-*Pnna***, представляющему собой дефектный подтип 8-координированной сети **есu**. Буквенные коды топологических типов соответствуют номенклатуре, принятой RCSR [42].

#### Моноид контактов

Рассмотрим бисистемный бордюр класса  $p1$ ,  $Z = 2(1^2)$ , в котором две симметрически неза-

висимые молекулы не переводятся друг в друга каким-либо симметрическим преобразованием (рис. 7, *a*). Даже если их связывает некоторая частная операция (ПО), действующая локально, это не играет никакой роли, так как частная операция не имеет продолжения в соседнем структурном звене кристалла.

Как и в классе  $p1m1$ ,  $Z = 2(1)$ , в классе  $p1$ ,  $Z = 2(1^2)$  два четких порождающих контакта:

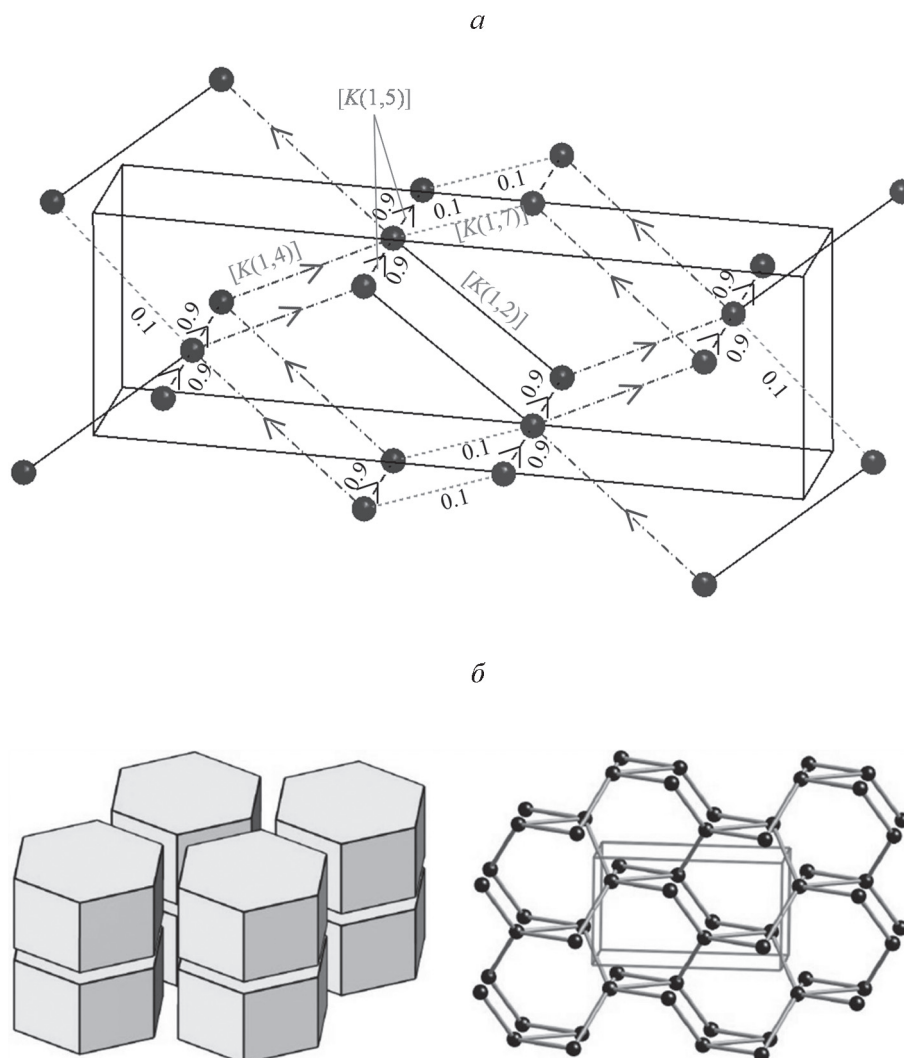


Рис. 6. Нечеткий граф Кэли группы контактов в кристаллической структуре кладноита (а) и топологические типы **bnn** (слева) и **dmp** (справа) (б)

$[K(1,1')]$  и  $[K(1',3)]$ , причем второй класс можно рассматривать как результат искажения первого. На множестве контактов композиция теперь не является бинарной алгебраической операцией, поскольку, к примеру, элемент  $[K(1,1')] \cdot [K(1,1')]$  не определен. От этого недостатка можно избавиться, задав  $[K(1,i')] \cdot [K(1,j)] = [K(1,i')] \cdot [K(1,j')] = [K(1',i)] \cdot [K(1',j)] = [K(1',i)] \cdot [K(1',j')] = 0$  для любых порядковых номеров  $i$  и  $j$ , а также  $[K] \cdot 0 = 0 \cdot [K] = 0$  для всех  $[K]$ . Такая конструкция обладает свойствами полугруппы [33]. С единичным элементом  $e = [K(1,i')] \cdot [K(i',1)] = [K(1',i)] \cdot [K(i,1')] = [K(1',i')] \cdot [K(i',1')] = [K(1,i)] \cdot [K(i,1)]$  она превращается в моноид. На рис. 7, б представлен его граф Кэли.

Класс  $p1, Z=2(1^2)$  также может быть следствием искажения классов  $p1, Z=1(1)$  и  $p11g, Z=2(1)$ . Например, в структуре производного имидазола с CSD-рефкодом [43] ABESEG01 соседние молекулы в цепи связаны псевдоплоскостью скользящего отражения, которая не является кристаллографической [44]. Цепь образована за счет двух неодинаковых межмолекулярных Н-связей N...N-N с расстояниями N...N 2,000 и 2,028 Å соответственно (рис. 8). При проецировании на плоскость эта молекулярная цепь дает структурный класс  $p1, Z=2(1^2)$ .

Легко показать, что граф Кэли группы контактов, равно как граф Кэли моноида контактов с удалением вершины 0 и смежных ей ребер, гомеоморфен сети опорных контактов в кристалли-

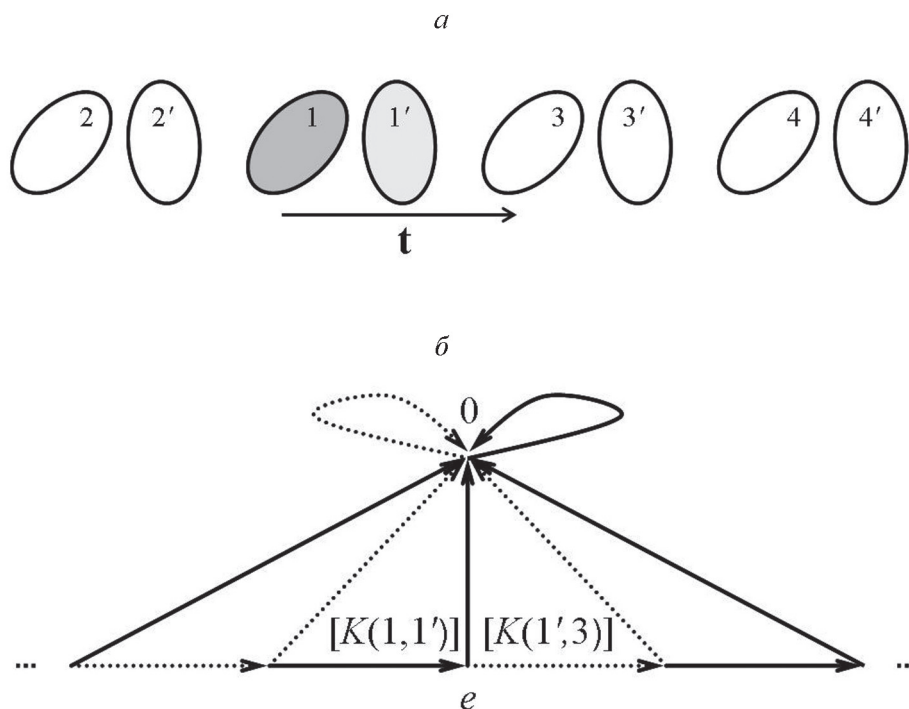


Рис. 7. Структурный класс  $p1$ ,  $Z = 2(1^2)$  (а) и граф Кэли его моноида контактов (б)

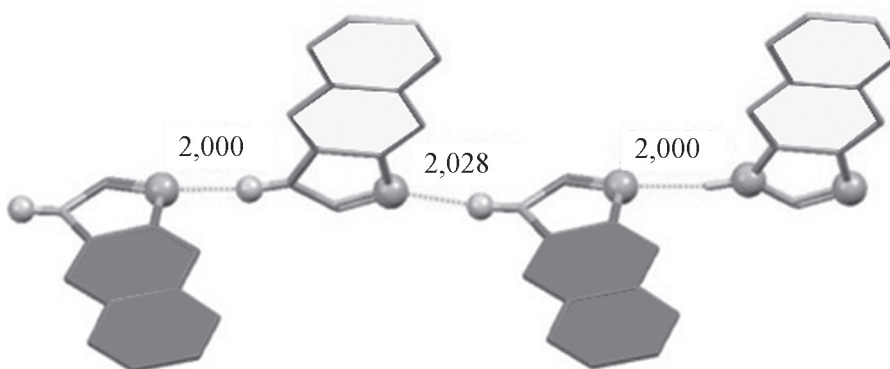


Рис. 8. Фрагмент молекулярной цепи в структуре ABESEG01 [44]. Атомы H, не участвующие в H-связях, не показаны

ческой структуре. Нечетким графам Кэли гомеоморфна нечеткая сеть опорных контактов. Таким образом, эти графы несут большую часть информации друг о друге.

Стоит отметить, что графы могут быть и конечными (в случае, если молекулярный агломерат островной). Такое наблюдается, например, у одного из соединений, чья частица представляет собой фрустрированную Льюисову пару P/V внутри шестичленного кольца (рис. 9, а). Эта структура относится к классу  $I\bar{4}$ ,  $Z = 2(\bar{4})$  относительно супрамолекулярных циклооктамеров состава

$C_{224}H_{296}B_8F_{10}P_8$  [45] (рис. 9, б). Через центр октамера проходит инверсионная ось 4-го порядка, а в самом октамере имеются две симметрически независимых молекулы (P1/B1 и P2/B2). Можно сказать, что структурный класс самого октамера  $\bar{4}$ ,  $Z = 8(1^2)$ . Октамер сформирован двумя порождающими контактами, отвечающими коротким межатомным взаимодействиям P1...B2 и P2...B1 соответственно (рис. 9, в).

Группы и группоиды контактов можно конструировать для любых молекулярных структур, которые описываются субпериодическими про-

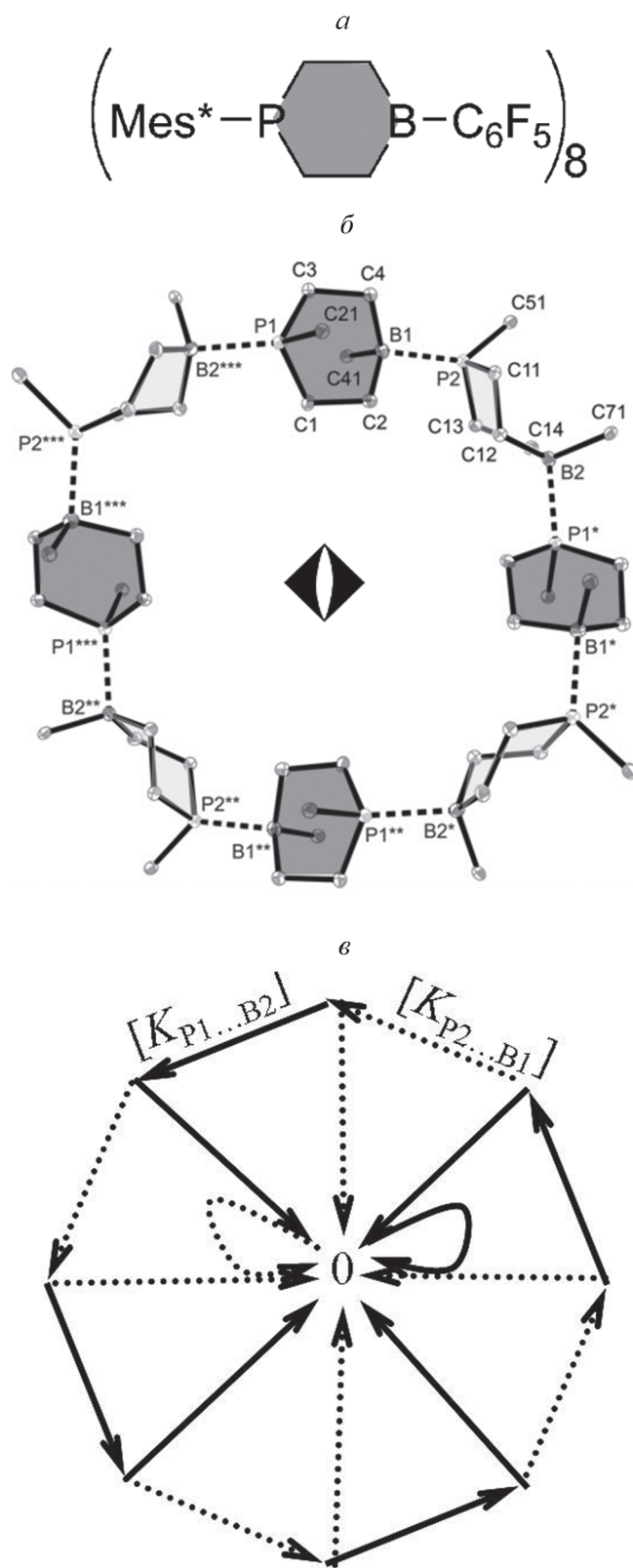


Рис. 9. Структурная формула молекулы (*a*); супрамолекулярный циклооктамер состава  $\text{C}_{224}\text{H}_{296}\text{B}_8\text{F}_{10}\text{P}_8$  (*b*),  $\text{Mes}^* = 2,4,6$ -тритретбутилфенил, заместители шестичленного кольца в циклооктамере не показаны полностью (*b*); граф Кэли моноида контактов в классе  $\bar{4}$ ,  $Z = 8(1^2)$  (*c*)

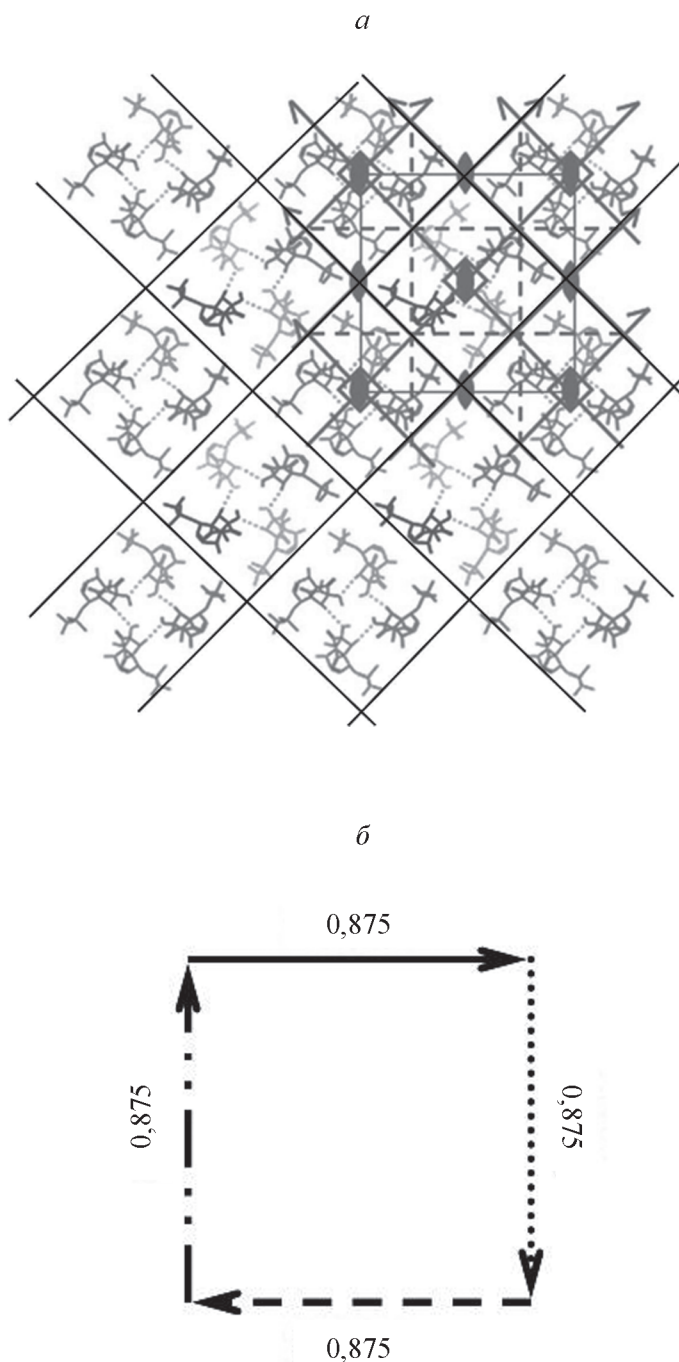


Рис. 10. Псевдотетрагональные слои [48] в структуре с CSD-рефкодом POVYEG ( $Z'' = 8$ ) (*a*); нечеткий граф Кэли моноида контактов с удаленной вершиной 0 для H-связанных тетрамеров (*б*)

странственными группами, представленными в Томе E Международных таблиц по кристаллографии [46]. Рассмотрим красивый пример триклинного полисистемного ( $Z'' = 8$ ) кремнеорганического соединения [47] с CSD-рефкодом POVYEG, в котором Вгоск обнаружила псевдотетрагональные слои (рис. 10, *a*) симметрии  $p\bar{4}b2$  [48]. Настоящий структурный класс дан-

ного соединения (без учета псевдосимметрии)  $\bar{4}, Z = 16(1^8)$ .

Минимальное подмножество порождающих операций группы  $p\bar{4}b2$  содержит  $|U_{SG}| = 2$  элемента. Частных орбит молекулы не занимают. Если бы симметрия слоев была кристаллографической, т.е.  $Z'' = 1$ , то в таком случае из (3) следовало бы, что в молекулярном слое

$\inf(\text{CN}_{\text{crit}}') = 2 + 1 - 1 = 2$  порождающих контакта. Однако с учетом структурного класса  $P\bar{1}$ ,  $Z = 16(1^8)$  и  $|U_{P\bar{1}}| = 4$  [18] данная кристаллическая структура имеет

$$\inf(\text{CN}_{\text{crit}}') = 4 + 8 - 1 = 11$$

порождающих контактов, из которых 10 отвечают контактам внутри слоев и один – контакту между слоями. Тетрамеры молекул соединены Н-связями (на рис. 10, а Н-связи показаны пунктирными линиями), однако те совсем не являются четкими порождающими контактами. Поясним почему.

Легко заметить, что тетрамеры укладываются в плотный «шаровой» слой класса  $p1$ ,  $Z = 2(1^2)$ , для которого  $\inf(\text{CN}_{\text{crit}}') = 2 + 2 - 1 = 3$ . Следовательно, максимум  $10 - 3 = 7$  порождающих межмолекулярных контактов в слое находятся внутри тетрамеров. Таким образом, максимально возможная степень принадлежности контакта, образованного за счет Н-связи, к нечеткому порождающему набору равна  $7/8$ . Поэтому для каждого тетрамера получается мо-

ноид контактов с нечетким графом Кэли, представленным на рис. 10, б.

### Заключение

Подходы к описанию модулярных структур обычно опираются на естественные (т.е. не являющиеся математическими) критерии выбора модулей, одной из разновидностей которых является молекула вместе с формируемыми ей межмолекулярными контактами. К модулярным структурам можно применять методы теории группоидов, однако принципиальная математическая неоднозначность выбора модуля не может быть разрешена без привлечения дополнительной (химической) информации. Для рассмотренных в работе группоидов межмолекулярных контактов предлагается построение нечеткого графа Кэли, в котором химическая информация конвертируется в степени принадлежности ребер, причем в некоторых случаях нечеткий граф вырождается в четкий. Предложенный подход может быть полезен при изучении полиморфизма и фазовых переходов в молекулярных кристаллах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gavezzotti A. // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 4027–4035.
- Desiraju G.R. // Angew. Chemie Int. Ed. English. John Wiley & Sons, Ltd, 1995. Vol. 34. P. 2311–2327.
- Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Cryst. Growth Des. 2012. Vol. 12. P. 5873–5877.
- Lo Presti L. // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20. P. 5976–5989.
- Taylor R. // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22. P. 7145–7151.
- Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 374. P. 9–28.
- Slovokhotov Yu.L. // Struct. Chem. 2019. Vol. 30. P. 551–558.
- Banaru A., Kochnev A. // Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. 2017. Vol. 62. P. 121–128.
- Motherwell W.D.S. // CrystEngComm. 2017. Vol. 19. P. 6869–6882.
- van Eijck B.P., Kroon J. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2000. Vol. 56. P. 535–542.
- Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. Vol. 64. P. 80–82.
- Talis A.L., Everstov A.A., Kraposhin V.S., Simich-Lafitskii N.D. // Met. Sci. Heat Treat. 2021. Vol. 62. P. 725–730.
- Talis A.L., Kraposhin V.S., Arestov V. // Met. Sci. Heat Treat. 2022. Vol. 63. P. 618–624.
- Zefirov Y. V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. Vol. 64. P. 415–428.
- Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. Vol. 74. P. 101–105.
- Maleev A.V., Gevorgyan A.A., Potekhin K.A. // J. Struct. Chem. 2018. Vol. 59. P. 455–462.
- Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. // IUCrJ. 2017. Vol. 4. P. 575–587.
- Lord E.A., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. Vol. 67. P. 50–58.
- Banaru A.M., Shiroky V.R. // Cryst. Rep. 2020. Vol. 65. P. 417–421.
- Banaru A.M., Shiroky V.R., Banaru D.A. // Crystallogr. Reports. 2021. Vol. 66. P. 913–919.
- Blatov V.A. // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249–318.
- Banaru A.M., Gridin D.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. Vol. 74. P. 265–272.
- Gridin D.M., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. Vol. 75. P. 354–367.
- Gridin D.M., Banaru A.M. // J. Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 742–756.
- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. // Cryst. Rep. 2023 (in print).
- Oketani R., Takahashi H., Clevers S., et al. // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2022. Vol. 22. P. 2230–2238.
- Banaru A.M. // Cryst. Rep. 2019. Vol. 64. P. 847–850.
- Caucal D. // Discret. Math. Theor. Comput. Sci. 2020. Vol. 21.
- Nespolo M., Aroyo M.I. // Eur. J. Miner. 2016. Vol. 28. P. 189–203.
- Nespolo M., Umayahara A., Eon J.-G. // Eur. J. Miner. 2018. Vol. 30. P. 413–428.

31. Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 2020. Vol. 76. P. 334–344.
32. Friedrichs O.D., Dress A.W.M., Huson D.H., et al. // *Nature*. 1999. Vol. 400. P. 644–647.
33. Rosenfeld V.R. // *J. Math. Chem.* 2022. Vol. 60. P. 874–890.
34. Talebi A.A. // *Comput. Appl. Math.* 2018. Vol. 37. P. 4611–4632.
35. Taouti A., Karkain S., Khan W.A. // *J. Math. Comput. Sci.* 2022. Vol. 12. P. 123–131.
36. Starikova I. // *Topoi*. 2010. Vol. 29. P. 41–51.
37. Zadeh L.A. // *Inf. Control*. 1965. Vol. 8. P. 338–353.
38. Shcherbacov V.A. *Elements of quasigroup theory and applications*. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, 2017.
39. Beijer F.H., Kooijman H., Spek A.L., et al. // *Angew. Chemie Int. Ed. John Wiley & Sons, Ltd*. 1998. Vol. 37. P. 75–78.
40. Matzat E. // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 1972. Vol. 28. P. 415–418.
41. Filippini G., Gavezzotti A. // *Acta Crystallogr. Sect. B. International Union of Crystallography*. 1993. Vol. 49. P. 868–880.
42. O’Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res. American Chemical Society*. 2008. Vol. 41. P. 1782–1789.
43. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016/04/01. International Union of Crystallography. 2016. Vol. 72. P. 171–179.
44. Taylor R., Cole J.C., Groom C.R. // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*. 2016. Vol. 16. P. 2988–3001.
45. Jie X., Daniliuc C.G., Knitsch R., et al. // *Angew. Chemie Int. Ed. John Wiley & Sons, Ltd*, 2019. Vol. 58. P. 882–886.
46. Pauffer P. // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 2007. Vol. 63. P. 483.
47. Preindl J., Leitner C., Baldauf S., Mulzer J. // *Org. Lett. American Chemical Society*. 2014. Vol. 16. P. 4276–4279.
48. Brock C.P. // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 22. P. 7371–7379.

### **Информация об авторах**

Банару Александр Михайлович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru);

Банару Дарья Александровна – мл. науч. сотр. ГЕОХИ РАН (daria.a.banaru@gmail.com);

Аксенов Сергей Михайлович – зав. лаб. Арктической минералогии Кольского научного центра РАН, канд. геол.-мин. наук (aks.crys@gmail.com).

### **Вклад авторов**

Банару А.М. разрабатывал теоретическую модель, Банару Д.А. и Банару А.М. проводили расчеты, Аксенов С.М. и Банару А.М. обсуждали полученные результаты, Банару Д.А. проводила работу с базами данных, Аксенов С.М. осуществлял руководство работой.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.11.2022;  
одобрена после рецензирования 12.12.2022;  
принята к публикации 14.01.2023.