

## ФУНКЦІЯ РОЗПОДІЛУ Й УМОВИ СТІЙКОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ УРАНІЛУ З ПОДВІЙНИМИ МІСТКАМИ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ

І. В. Стасюк, Т. В. Голубець  
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького 1, Львів, 79011, Україна  
(Отримано 22 травня 2000 р.)

Запропоновано просту квантово-статистичну модель для опису полімеризації уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$  у водному розчині за участю подвійних містків водневих зв'язків. Із урахуванням статистичного розподілу протонів на кінцях комплексу й конфігураційного характеру взаємодії між йонними групами в полімерному ланцюжку побудовано функції розподілу  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$  гідроксокомплексів за довжиною при різних значеннях рівня  $pH$  кислотності або лужності середовища. У рамках наближення ідеального розчину встановлено загальні умови стійкості полімерних ланцюжкових утворень різної довжини.

**Ключові слова:** ураніл, полімеризація, водневий зв'язок.

PACS number(s): 82.30.Nr, 36.20.-r, 82.35.+t

### І. ВСТУП

Об'єктом наших досліджень є полімерні комплекси  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$  (рис. 1) [1–3] з плоскими подвійними містками гідроксидних груп  $\text{OH}^-$ . Ці сполуки формуються під впливом явищ йонної сольватації та гідролізу у водних розчинах електролітів при заданих термодинамічних умовах і характеризуються сильною залежністю комплексоутворення від  $pH$  рівня середовища і концентрації йонів уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$ .

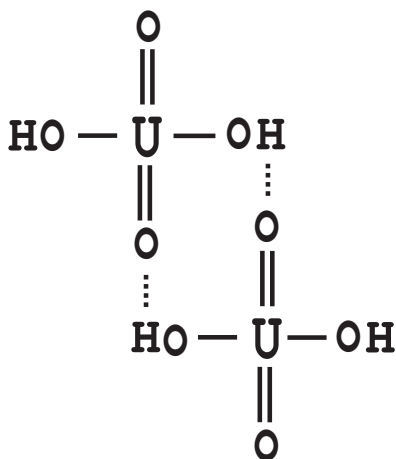


Рис. 1. Структурна формула димера уранілу.

Вивчення таких об'єктів на мікроскопічному рівні з урахуванням об'єднання йонних груп за участю водневих зв'язків викликає великий інтерес [4–6] як з точки зору впливу концентраційних факторів на процесі полімеризації, так і з погляду залежності самого процесу від термодинамічних параметрів системи. Останнє може знайти широке практичне застосування.

В основі запропонованої моделі лежить скінченний полімерний ланцюжок йонних груп, які поєднані між собою парами водневих зв'язків, де групи (A) і (B) на кінцях комплексу при спрощеному розгляді мають такі самі властивості, як і проміжні йонні групи (C).

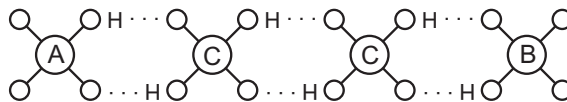


Рис. 2. Схематичне зображення полімерного ланцюжка.

Ураховуючи квантово-статистичний характер розподілу протонів на водневих зв'язках, характерні розміри й загальну електронейтральність ланцюжка, ми показали [7], що при достатньо високих температурах (близьких або вищих від кімнатної) далекосяжна диполь-дипольна частина електростатичної взаємодії між протонами дає незначний внесок у вільну енергію комплексу, тоді як ефективна короткодійна конфігураційна взаємодія між йонними групами, так само як і граничні умови з усіма можливими протонними конфігураціями йонних груп на кінцях полімеру, є вирішальною.

З цієї точки зору, цікавим є дослідження впливу короткосяжних кореляцій між йонними групами та граничних умов на термодинамічні характеристики комплексів, зокрема на хемічний потенціал уранільної групи  $\text{UO}_2^{2+}$  у комплексах типу  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$  при зростанні або зменшенні числа ланок. Із урахуванням статистичної поведінки йонних груп певного сорту у водному розчині можна отримати також можливість сформулювати загальні умови стабільності полімерних ланцюжкових утворень різної довжини. Ці проблеми є предметом нашого дослідження.

**II. МОДЕЛЬ ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮЖКА**

Уведемо базис  $4^N$  станів  $|\psi\rangle = |1, p_1\rangle \otimes \dots \otimes |r, p_r\rangle \otimes \dots \otimes |N, p_N\rangle$  ( $p_r = 1 \dots 4$ ), де  $|r, p_r\rangle = |r; S_{r1}^z, S_{r2}^z\rangle$  є стани пар водневих зв'язків (див. рис. 3), які визначаються можливими значеннями  $S_{rs}^z = \pm 1/2$  компоненти псевдоспіну для  $s$ -ого зв'язку ( $s = 1$  — “верхній”,  $s = 2$  — “нижній” зв'язок на  $r$ -ому подвійному містку) і  $N$  є загальне число пар водневих зв'язків, причому

$$|r, 1\rangle = |r; 1/2, 1/2\rangle, \quad |r, 2\rangle = |r; 1/2, -1/2\rangle,$$

$$|r, 3\rangle = |r; -1/2, 1/2\rangle, \quad |r, 4\rangle = |r; -1/2, -1/2\rangle.$$

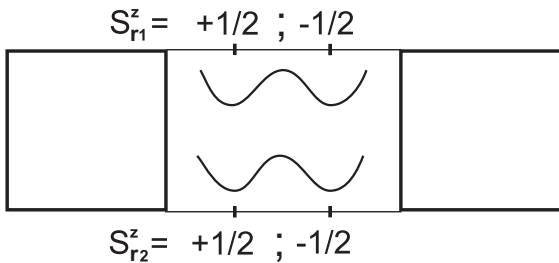


Рис. 3. Компоненти псевдоспіну на  $k$ -ій парі водневих зв'язків.

Гамільтоніан моделі з урахуванням ефективної короткодючої конфігураційної взаємодії між йонними групами при довільних конфігураціях протонів на кінцях полімерного ланцюжка скінченної довжини запишемо у вигляді

$$\hat{H}_m^{(\tau)} = \sum_{n=1}^{m-2} \sum_{pq} f_{pq} \hat{X}_n^{pp} \hat{X}_{n+1}^{qq} + \hat{H}_A^k + \hat{H}_B^l, \quad (1)$$

де  $m = N + 1$  — загальне число йонних груп,  $f_{pq}$  ( $p, q = 1 \dots 4$ ) — квадратна матриця

$$f_{pq} = \begin{pmatrix} \varepsilon & w' & w' & w'_1 \\ w & \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & w' \\ w & \varepsilon_2 & \varepsilon_1 & w' \\ w_1 & w & w & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (2)$$

складена з енергій протонних конфігурацій (див. рис. 4) в потенціальних мінімумах поблизу йонних груп, а  $\hat{X}_n^{pq} = |n, p\rangle\langle n, q|$  — оператори Габбарда. Додатки

$$\hat{H}_A^k = \sum_p f_{kp} \hat{X}_1^{pp} \quad \text{і} \quad \hat{H}_B^l = \sum_q f_{ql} \hat{X}_{m-1}^{qq} \quad (3)$$

описують поля, які діють на лівому (А) і правому (В) кінцях ланцюжка залежно від заселеностей зов-

нішніх протонних позицій на кінцях полімерного ланцюжка (рис. 5).

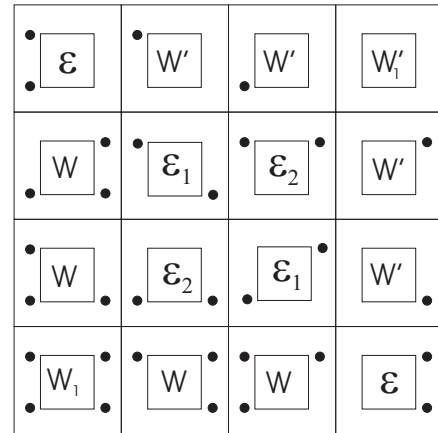


Рис. 4. Енергії протонних конфігурацій поблизу йонних груп.

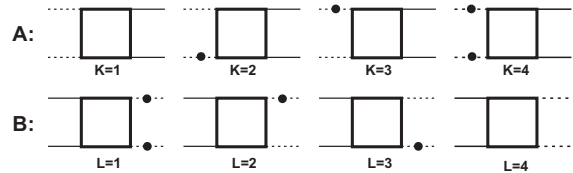


Рис. 5. Стани протонів на лівому (А) і правому (В) кінцях.

Кожна “кінцева конфігурація” (індекси  $k$  і  $l$ ) визначається числом і розміщенням протонів, приєднаних зовні до граничних йонних груп. Усього існує 16 різних способів розміщення протонів на кінцях ланцюжка. Згрупуємо їх за рівністю числа протонів і конфігураційних енергій. Отримуємо 7 різних конфігураційних груп (див. рис. 6). Ланцюжки однакової довжини, які належать до певної групи, ідентичні за своїми фізичними властивостями і мають однакові значення термодинамічних характеристик.

**III. СТАТИСТИЧНА СУМА ЛАНЦЮЖКА ПРИ ЗАДАНИХ КІНЦЕВИХ КОНФІГУРАЦІЯХ**

Для розрахунку статистичної суми комплексу запишемо повний гамільтоніан у дещо іншому вигляді:

$$\hat{H}_m^{(\tau)} = \sum_{n=1}^{m-2} \sum_{pq} F_{pq} \hat{X}_n^{pp} \hat{X}_{n+1}^{qq} + \hat{H}_A^k + \hat{H}_B^l, \quad (4)$$

тут  $\hat{H}_A^k = \sum_p \tilde{\alpha}_{kp} \hat{X}_1^{pp}$  і  $\hat{H}_B^l = \sum_q \tilde{\beta}_{ql} \hat{X}_{m-1}^{qq}$  — внески кінцевих конфігурацій з коефіцієнтами  $\tilde{\alpha}_{kp} = f_{kp} + \Delta_p$

і  $\tilde{\beta}_{kp} = f_{ql} - \Delta_q$  при операторах  $\hat{X}_n^{pq}$ , причому  $\Delta = \{\delta, 0, 0, -\delta\}$  де  $\delta = (w' - w)/2$ , а

$$\{\hat{F}\}_{pq} = \begin{pmatrix} \varepsilon & \frac{w'+w}{2} & \frac{w'+w}{2} & w'_1 - 2\delta \\ \frac{w'+w}{2} & \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \frac{w'+w}{2} \\ \frac{w'+w}{2} & \varepsilon_2 & \varepsilon_1 & \frac{w'+w}{2} \\ w_1 + 2\delta & \frac{w'+w}{2} & \frac{w'+w}{2} & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Таке представлення можливе з огляду на умови повноти  $\sum_{pq} \hat{X}_n^{pp} \hat{X}_{n+1}^{qq} = \hat{I}$  і комутації  $[\hat{X}_n^{pp}, \hat{X}_{n+1}^{qq}] = 0$  операторів Габбарда.

Використовуючи метод трансфер-матриці [8] і беручи як базис чотири стани пари протонів на водне-

вому зв'язку, розрахуємо статистичну суму полімерного ланцюжка. Тоді

$$Z_m^{(\tau)} = \text{Sp} [e^{-\beta \hat{H}}] \quad (6)$$

$$= \sum_{pq} \sum_{rs} \{\hat{A}_k\}_{pr} \left\{ (e^{-\beta \hat{F}})^{m-2} \right\}_{rs} \{\hat{B}_l\}_{sq},$$

де  $\{\hat{A}_k\}_{pr} = \sum_p e^{-\beta \tilde{\alpha}_{kp}} \delta_{pr}$  і  $\{\hat{B}_l\}_{sq} = \sum_p e^{-\beta \tilde{\beta}_{ql}} \delta_{sq}$  — діагональні матриці, які відповідають "кінцевим конфігураціям" протонів, а  $\{e^{-\beta \hat{F}}\}_{pq} = e^{-\beta F_{pq}}$  — трансфер-матриця системи.

Індекс групи	Число протонів	Кінцеві конфігурації протонів	Розташування протонів на кінцях комплексу
$\Gamma_0$	0	{1,4}	$\boxed{A} \circ \circ \circ \boxed{B}$
$\Gamma_1$	1	{1,2} {1,3} {2,4} {3,4}	$\boxed{A} \circ \circ \circ \boxed{B} \bullet$ $\boxed{A} \circ \circ \bullet \boxed{B}$ $\bullet \boxed{A} \circ \circ \circ \boxed{B}$ $\bullet \boxed{A} \circ \circ \bullet \boxed{B}$
$\Gamma_2^0$	2	{1,1} {4,4}	$\boxed{A} \circ \circ \bullet \boxed{B} \bullet$ $\bullet \boxed{A} \circ \circ \bullet \boxed{B}$
$\Gamma_2^1$	2	{2,2} {3,3}	$\bullet \boxed{A} \circ \circ \bullet \boxed{B}$ $\bullet \bullet \boxed{A} \circ \circ \bullet \bullet \boxed{B}$
$\Gamma_2^2$	2	{2,3} {3,2}	$\bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B}$ $\bullet \bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B}$
$\Gamma_3$	3	{2,1} {3,1} {4,2} {4,3}	$\bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B} \bullet$ $\bullet \bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B} \bullet$ $\bullet \bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B} \bullet$ $\bullet \bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \boxed{B} \bullet$
$\Gamma_4$	4	{4,1}	$\bullet \bullet \boxed{A} \circ \bullet \bullet \bullet \bullet \boxed{B}$

Рис. 6. Групи крайніх конфігурацій протонів.

Наступний крок полягає у використанні перетворення подібності  $\hat{U}^{-1} e^{-\beta \hat{F}} \hat{U}$ , яке зводитиме трансфер-матрицю  $e^{-\beta F_{pq}}$  до діагональної форми. Це дозволяє представити  $(e^{-\beta \hat{F}})^{m-2} = \hat{U} \hat{\Lambda}^{m-2} \hat{U}^{-1}$ , де  $\hat{\Lambda}$  є діагональна матриця з власними значеннями  $\lambda_k (k = 1 \dots 4)$ . У результаті отримуємо:

$$Z_m^{(\tau)} = \sum_{pq} \{\hat{A}_k \hat{U} \hat{\Lambda}^{m-2} \hat{U}^{-1} \hat{B}_l\}_{pq}.$$

Ми розглянемо випадок, коли найімовірнішими серед можливих протонних конфігурацій поблизу йонних груп є конфігурації з двома протонами; протонні конфігурації з чотирма або без протонів (енергії  $w'_1$  і  $w_1$ , див. (2)) практично відсутні, а конфігурації з трьома або одним протоном (енергії  $w'$  і  $w$ ) дають малий внесок у статистичну суму системи. На цей факт указує достатня кількість праць (див. напр. [10,11]), де подібні наближення використовували для дослідження одномірних систем з водневими зв'язками та йонних груп у кристалах сегнетоелектричного типу.

Наприклад, для сегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками типу  $K\text{H}_2\text{PO}_4$  результати модельних розрахунків [10] показують, що утворення про-

тонних конфігурацій у йонних групах  $\text{H}_n\text{PO}_4 (n = 1 \dots 4)$  характеризуються такими значеннями конфігураційних енергій (див. рис. 4):  $\varepsilon = 0$  К;  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \sim 115$  К;  $w' = w \sim 900$  К;  $w'_1 = w_1 \sim 3400$  К. На існування порівняно малих числових значень конфігураційних енергій  $\varepsilon, \varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  вказує також структурна формула  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^+$  полімерного ланцюжка, де енергетично вигідними або найімовірнішими вважаються конфігурації з двома протонами поблизу уранільної групи  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Ураховуючи попередні зауваження, покладімо  $w'_1$  і  $w_1$  безмежно великими. Тоді  $\{e^{-\beta \hat{F}}\}_{14} = \{e^{-\beta \hat{F}}\}_{41} = 0$  і власні значення трансфер-матриці такі:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(\xi + \gamma) + \frac{1}{2}\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab} \quad \lambda_3 = \gamma_1 - \gamma_2,$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}(\xi + \gamma) - \frac{1}{2}\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab} \quad \lambda_4 = 1. \quad (7)$$

Тут введено позначення

$$\xi = e^{-\beta \varepsilon}, \quad \gamma_1 = e^{-\beta \varepsilon_1}, \quad \gamma_2 = e^{-\beta \varepsilon_2}, \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2,$$

$$a = e^{-\beta w'}, \quad b = e^{-\beta w},$$

при цьому матриця  $\hat{U}$  перетворення подібності має вигляд:

$$\{\hat{U}\}_{pq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 & -1 \\ \sin \psi & \cos \psi & -1 & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 1 & 0 \\ \cos \psi & -\sin \psi & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Провівши розрахунки за формулою (6), отримуємо вирази для статистичної суми полімерного ланцюжка для кожної групи кінцевих конфігурацій протонів:

$$\begin{aligned} Z_m^{\Gamma_0} &= 2\lambda_1^{m-2} \left( as + \frac{1}{2}\xi\sqrt{\frac{a}{b}}c \right)^2 + 2\lambda_2^{m-2} \left( ac - \frac{1}{2}\xi\sqrt{\frac{a}{b}}s \right)^2 - \frac{1}{2}\frac{a}{b}\xi^m, \\ Z_m^{\Gamma_1} &= \lambda_1^{m-2} a (\gamma s^2 + \xi c^2) + \lambda_2^{m-2} a (\gamma c^2 + \xi s^2) + (\lambda_1^{m-2} - \lambda_2^{m-2}) \left( \frac{1}{4}\gamma\xi\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{a^3b} \right) d, \\ Z_m^{\Gamma_2^0} &= 2\lambda_1^{m-2} \left( s\sqrt{ab} + \frac{1}{2}\xi c \right)^2 + 2\lambda_2^{m-2} \left( c\sqrt{ab} - \frac{1}{2}\xi s \right)^2 + \frac{1}{2}\xi^m, \\ Z_m^{\Gamma_2^{(1,2)}} &= 2\lambda_1^{m-2} \left( \frac{1}{2}\gamma s + c\sqrt{ab} \right)^2 + 2\lambda_2^{m-2} \left( \frac{1}{2}\gamma c - s\sqrt{ab} \right)^2 \pm \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)^m, \\ Z_m^{\Gamma_3} &= Z_m^{\Gamma_1} \Big|_{\substack{a \rightarrow b \\ b \rightarrow a}}, \quad Z_m^{\Gamma_4} = Z_m^{\Gamma_0} \Big|_{\substack{a \rightarrow b \\ b \rightarrow a}}. \end{aligned} \quad (9)$$

У виразах, наведених у (9), прийнято такі позначення:

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\xi - \gamma}{\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab}}}, \\ d &= \frac{2\eta}{\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab}}, \\ c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\xi - \gamma}{\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab}}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Якщо значення параметрів  $a$  і  $b$  збігаються (енергії  $w'$  і  $w$  рівні), то статистичні суми для кінцевих конфігурацій з одним і трьома протонами ( $\Gamma_1$  і  $\Gamma_3$ ), як також конфігурацій без протонів і з чотирма протонами ( $\Gamma_0$  і  $\Gamma_4$ ), приймають попарно однакове значення. Особливим є випадок конфігурацій, що належать до груп  $\Gamma_2^1$  і  $\Gamma_2^2$ . Тут при  $\gamma_1 < \gamma_2$  у залежностях термодинамічних величин від числа ланок полімерного ланцюжка отримуються дві гілки: одна з них відповідає парному числу ланок, а друга — непарному.

Дотримуючись позиції, що конфігурації з трьома або одним протоном поблизу йонної групи (енергії  $w'$  і  $w$ ) в полімерному комплексі зустрічаються значно

рідше, ніж конфігурації з двома протонами (енергії  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ ), у виразах для статистичної суми (9) можна провести розклад за степенями малих параметрів  $a$  і  $b$ . Така процедура має зміст розкладу за ймовірностями появи в комплексі фіксованої довжини певного числа конфігурацій з енергіями  $w'$  і  $w$ .

Зробивши такі розклади, отримуємо з точністю до членів другого порядку:

$$\begin{aligned} Z_m^{\Gamma_0} &= 2a^2 \sum_{k=0}^{m-2} (k+1) \xi^k \gamma^{m-k-2}, \\ Z_m^{\Gamma_4} &= 2b^2 \sum_{k=0}^{m-2} (k+1) \xi^k \gamma^{m-k-2}, \\ Z_m^{\Gamma_1} &= a \sum_{k=0}^{m-1} \xi^k \gamma^{m-k-1}, \quad Z_m^{\Gamma_3} = b \sum_{k=0}^{m-1} \xi^k \gamma^{m-k-1}, \\ Z_m^{\Gamma_2^{(1,2)}} &= \frac{1}{2} [(\gamma_1 + \gamma_2)^m \pm (\gamma_1 - \gamma_2)^m] \\ &\quad + 2ab \sum_{k=0}^{m-2} (m-k-1) \xi^k \gamma^{m-k-2}, \\ Z_m^{\Gamma_2^0} &= \xi^m + 2ab \sum_{k=0}^{m-2} (k+1) \xi^k \gamma^{m-k-2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Як показують оцінки, для ланцюжка з певним числом ланок вищими членами розкладу за степенями  $a$  і  $b$  можна знехтувати при виконанні таких нерівностей:

$$\frac{ab}{\xi^2} \ll m \quad \frac{ab}{\gamma^2} \ll m \quad \frac{ab}{\xi\gamma} \ll m \quad (12)$$

для довільного співвідношення між параметрами  $\xi$  і  $\gamma$ .

#### IV. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ ЛАНЦЮЖКІВ

Виходячи з виразів для статистичних сум  $Z_m^{\Gamma_i}$ , отриманих вище, розглянемо спочатку умови рівноваги ланцюжка певної довжини й кінцевої конфігурації, що перебуває в оточенні (водному розчині) із заданим рівнем хемічного потенціалу  $\mu$  йонних груп.

Для модельної системи “ланцюжок + оточення” рівновага задається екстремумом термодинамічного потенціалу Гіббса

$$\delta G_m^{\Gamma_i} = \delta \left( F_m^{\Gamma_i} + \mu(N - m) \right) = 0, \quad (13)$$

тобто співвідношенням

$$\frac{\partial F_m^{\Gamma_i}}{\partial m} \equiv \mu_C^{\Gamma_i}(m) = \mu, \quad (14)$$

де  $F_m^{\Gamma_i} = -\Theta \ln Z_m^{\Gamma_i}$  — вільна енергія ланцюжка, що складається з  $m$  груп, а  $\mu_C^{\Gamma_i}(m)$  — хемічний потенціал групи в ланцюжку. Стійкість рівноваги досягається при

$$\delta^2 \left( F_m^{\Gamma_i} + \mu(N - m) \right) > 0, \quad (15)$$

що зводиться до нерівності

$$\frac{\partial^2 F_m^{\Gamma_i}}{\partial m^2} = \frac{\partial^2 \mu_C^{\Gamma_i}(m)}{\partial m^2} > 0, \quad (16)$$

яка повинна виконуватись для рівноважних значень  $m$  (розв'язків рівняння (14)).

Систему ланцюжків різної довжини можна описати також у великому канонічному ансамблі. Будемо формально розглядати сукупність йонних груп у розчині як ідеальну суміш полімерних комплексів різної довжини, що перебувають у рівновазі один з одним. Завдяки асоціації й дисоціації полімерні комплекси можуть змінювати свій розмір, але в рівновазі маємо певне середнє число комплексів  $\langle n_m \rangle$ , утворених з йонних груп кількістю  $m$ . Трактуючи довжину ланцюжка (кількість груп  $m$  у ньому) та його кінцеву

протонну конфігурацію  $\Gamma_i$  як ознаку його сорту, запишемо велику статистичну суму у вигляді

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_{m=1}^{\infty} \prod_{\Gamma_i} \left( \sum_{n_m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m!} \left[ Z_m^{\Gamma_i} e^{\beta \mu_m^{\Gamma_i}} \right]^{n_m} \right) \\ &= \exp \left\{ \sum_{\Gamma_i} \sum_{m=1}^{\infty} Z_m^{\Gamma_i} e^{\beta \mu_m^{\Gamma_i}} \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

тут  $\mu_m^{\Gamma_i}$  — хемічний потенціал ланцюжка з  $m$  ланок (згідно з умовами асоціативної рівноваги  $\mu_m^{\Gamma_i} = m\mu$ ).

Відповідно, великий термодинамічний потенціал системи матиме вигляд

$$\Omega = -\Theta \ln \Xi = -\Theta \sum_{\Gamma_i} \sum_{m=1}^{\infty} Z_m^{\Gamma_i} e^{\beta \mu_m^{\Gamma_i}}. \quad (18)$$

Диференціюючи  $\Omega$  за  $\mu_m^{\Gamma_i}$ , отримуємо середнє число полімерних комплексів, що належать до групи  $\Gamma_i$  і мають довжину  $m$ :

$$\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_i}} = Z_m^{\Gamma_i} e^{\beta \mu_m^{\Gamma_i}} = Z_m^{\Gamma_i} e^{\beta m \mu} \quad (19)$$

або ж

$$\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle = e^{\beta(m\mu - F_m^{\Gamma_i})}. \quad (20)$$

Функція (20) характеризує розподіл ланцюжків певного сорту  $\Gamma_i$  за їхньою довжиною. Умови, що визначають найімовірнішу довжину, збігаються з (14) та (16). При цьому функція  $\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle$  досягає максимального значення. Коли ж при значенні  $m = m^*$ , що визначається з рівняння (14), функція  $\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle$  має мінімум, рівновага є нестійкою і комплекси зі значеннями  $m < m^*$  розпадаються, а при  $m > m^*$  наростають без обмежень [12].

Аналіз наведених у попередньому пункті виразів (9) і (11) для статистичних сум комплексу показує, що граничні умови слабо впливають на хемічний потенціал йонної групи в ланцюжку з великим числом ланок. Тому при великих значеннях довжин ланцюжка ( $m \rightarrow \infty$ ) маємо єдине значення хемічного потенціалу  $\mu_C^{\Gamma_i}(m)$  йонної групи в ланцюжку ( $\mu_C^{\Gamma_i}(\infty) = \xi$  при  $\xi \gg \gamma$  і  $\mu_C^{\Gamma_i}(\infty) = -\frac{1}{\beta} \ln \gamma$  при  $\xi \ll \gamma$ ), що відповідає максимальному значенню трансфер-матриці системи.

#### V. УЗАГАЛЬНЕННЯ НА ВИПАДОК ВЕЛИКОГО КАНОНІЧНОГО АНСАМБЛЮ ПРОТОНІВ

Поширмо наші міркування на випадок великого канонічного ансамблю протонів, беручи до уваги ста-

тистичний розподіл протонів на кінцях полімерного комплексу. Для цього представмо статистичну суму ланцюжка у вигляді:

$$Z_m = \text{Sp } e^{-\beta \hat{H}_m} = \text{Sp} \sum_{(s) \Gamma_i} e^{-\beta(\hat{H}_m^{\Gamma_i} - \mu_p \hat{N}_p^{\Gamma_i})}, \quad (21)$$

тут  $\mu_p$  — хемічний потенціал протона, а шпур в (21) (індекс  $s$ ) береться за всіма внутрішніми станами полімерного комплексу при фіксованій загальній кількості протонів  $N_p^{\Gamma_i}$  та заданій кінцевій конфігурації  $\Gamma_i$ .

Виходячи зі співвідношення (21) (див. рис. 6), отримуємо:

$$\begin{aligned} Z_m = e^{2\beta\mu_p(m-1)} [ & Z_m^{\Gamma_0} + 4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta\mu_p} \\ & + 2(Z_m^{\Gamma_2^0} + Z_m^{\Gamma_2^1} + Z_m^{\Gamma_2^2}) e^{2\beta\mu_p} \\ & + 4Z_m^{\Gamma_3} e^{3\beta\mu_p} + Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta\mu_p}], \end{aligned} \quad (22)$$

тут  $2(m-1)$  — число протонів, розміщених на подвійних мостиках водневих зв'язків, які з'єднують між собою йонні групи в полімерний ланцюжок довжиною  $m$ .

Додатково до наведених вище співвідношень під час конструювання статистичної суми (21) слід, однак, взяти до уваги зміну енергії комплексу, викликану утворенням водневого зв'язку і приєднанням зовні протонів. Коли для першого випадку значення енергії зменшується на величину  $\frac{\Delta_0}{2}$  у розрахунку на один водневий зв'язок, то в другому — зміни визначаються числом протонів  $n_p^{\Gamma_i}$ , які знаходяться на крайніх йонних групах для цієї конфігурації  $\Gamma_i$  і описуються добутком  $\Delta n_p^{\Gamma_i}$ , де  $\Delta$  — енергія приєднання протона.

Модифікуємо вираз для статистичної суми (21), внівши туди також (див. для порівн. (17)) хемічний потенціал  $\mu_m^{\Gamma_i}$  комплексу з кінцевою конфігурацією протонів  $\Gamma_i$  (нагадаємо, що, згідно з умовами асоціативної рівноваги,  $\mu_m^{\Gamma_i} = m\mu$ , де  $\mu$  — хемічний потенціал йонної групи). Беручи до уваги сказане вище, отримуємо остаточний вираз для статистичної суми ланцюжка:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_m = e^{\beta(m-1)(2\mu_p + \Delta_0)} [ & Z_m^{\Gamma_0} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_0}} + 4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta(\mu_p - \Delta)} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_1}} + 2 \left( Z_m^{\Gamma_2^0} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_2^0}} + Z_m^{\Gamma_2^1} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_2^1}} + Z_m^{\Gamma_2^2} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_2^2}} \right) e^{2\beta(\mu_p - \Delta)} \\ & + 4Z_m^{\Gamma_3} e^{3\beta(\mu_p - \Delta)} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_3}} + Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta(\mu_p - \Delta)} e^{\beta\mu_m^{\Gamma_4}} ]. \end{aligned} \quad (23)$$

Порівняно з (17) і (18), велика статистична сума й термодинамічний потенціал системи дещо змінюють свій вигляд:

$$\Xi = \prod_{m=1}^{\infty} \left( \sum_{n_m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m!} [\tilde{Z}_m]^{n_m} \right) = \prod_{m=1}^{\infty} \exp \{ \tilde{Z}_m \} = \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{Z}_m \right\}, \quad (24)$$

$$\Omega = -\Theta \ln \Xi = -kT \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{Z}_m. \quad (25)$$

При цьому середнє число комплексів  $\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle$  довжиною  $m$ , що належать до групи кінцевих конфігурацій  $\Gamma_i$ , визначатиметься співвідношеннями

$$\begin{aligned} \langle n_m^{\Gamma_0} \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_0}} = e^{\beta[m\mu - F_m^{\Gamma_0} + (m-1)(2\mu_p + \Delta_0)]}, \\ \langle n_m^{\Gamma_1} \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_1}} = 4e^{\beta[m\mu - F_m^{\Gamma_1} + (m-1)(2\mu_p + \Delta_0) + \mu_p - \Delta]}, \\ \langle n_m^{\Gamma_2^i} \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_2^i}} = 2e^{\beta[m\mu - F_m^{\Gamma_2^i} + (m-1)(2\mu_p + \Delta_0) + 2(\mu_p - \Delta)]}, \\ \langle n_m^{\Gamma_3} \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_3}} = 4e^{\beta[m\mu - F_m^{\Gamma_3} + (m-1)(2\mu_p + \Delta_0) + 3(\mu_p - \Delta)]}, \\ \langle n_m^{\Gamma_4} \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_m^{\Gamma_4}} = e^{\beta[m\mu - F_m^{\Gamma_4} + (m-1)(2\mu_p + \Delta_0) + 4(\mu_p - \Delta)]}. \end{aligned} \quad (26)$$

Уведемо загальне середнє число полімерних ланцюжків довжиною  $m$  незалежно від конфігурації протонів на кінцях комплексу

$$\langle n_m \rangle = \sum_{\Gamma_i} \langle n_m^{\Gamma_i} \rangle = \tilde{Z}_m. \quad (27)$$

Тепер загальне число йонних груп у розчині отримуємо традиційним способом:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{m=1}^{\infty} m \langle n_m \rangle \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\Gamma_i} m \langle n_m^{\Gamma_i} \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

Хемічну рівновагу в цьому разі можемо описати подібно до співвідношень (14) і (16), прирівнявши похідну від  $n_m^{\Gamma_i}$  в (26) за загальним числом  $m$  йонних груп у комплексі до нуля. З отриманих виразів випливає, що спільною для кожної групи кінцевих конфігурацій є така умова:

$$\mu_C^{\Gamma_i}(m) = \mu + 2\mu_p + \Delta_0. \quad (29)$$

Доданки типу  $-(m-1)\Delta_0 + \Delta n_p^{\Gamma_i}$  у співвідношеннях (26) входять у гамільтоніан і тим самим у вільну енергію  $F_m^{\Gamma_i}$  комплексу. Тому, зробивши необхідну заміну і переозначивши вільну енергію комплексу

$$\tilde{F}_m^{\Gamma_i} = F_m^{\Gamma_i} - (m-1)\Delta_0 + \Delta n_p^{\Gamma_i} \quad (30)$$

диференціюванням виразу (30) за  $m$ , отримуємо:

$$\frac{\partial \tilde{F}_m^{\Gamma_i}}{\partial m} = \frac{\partial F_m^{\Gamma_i}}{\partial m} - \Delta_0 = \mu_C^{\Gamma_i}(m) - \Delta_0 = \tilde{\mu}_C^{\Gamma_i}(m). \quad (31)$$

Тепер умова рівноваги (29) стає стандартною з по-

гляду хемічних реакцій комплексоутворення в багатоконпонентній системі і набуває остаточного вигляду

$$\tilde{\mu}_C^{\Gamma_i}(m) = \mu + 2\mu_p, \quad (32)$$

де  $\tilde{\mu}_C^{\Gamma_i}(m) = \mu_C^{\Gamma_i}(m) - \Delta_0$  — новий хемічний потенціал групи в полімерному ланцюжку з урахуванням енергії утворення водневого зв'язку.

Слід зауважити, що при включенні до розгляду трансляційних ступенів вільності

$$\tilde{Z}_m^{\Gamma_i} \rightarrow \frac{V}{\Lambda^{3m}} \tilde{Z}_m^{\Gamma_i} \quad \text{і} \quad \tilde{F}_m^{\Gamma_i} \rightarrow \tilde{F}_m^{\Gamma_i} - \Theta \ln V + 3m\Theta \ln \Lambda$$

і умова хемічної рівноваги змінює свій вигляд

$$\tilde{\mu}_C^{\Gamma_i}(m) = \mu + 2\mu_p - 3\Theta \ln \Lambda. \quad (33)$$

Порівнюючи (32) і (14), доходимо висновку, що врахування статистичного характеру розподілу протонів на кінцях ланцюжка приводить до появи додаткового внеску в умові рівноваги (14), який пов'язаний з подвоєним хемічним потенціалом протона  $\mu_p$ .

З метою доповнення отриманих результатів уведемо для певної довжини ланцюжка  $m$  відносне число груп із заданою крайньою конфігурацією  $\Gamma_i$  протонів

$$\omega_m(\Gamma_i) = \frac{\langle n_m^{\Gamma_i} \rangle}{\langle n_m \rangle}, \quad (34)$$

тут функція  $\omega_m(\Gamma_i)$  має зміст імовірності появи серед комплексів довжиною  $m$  ланцюжків з фіксованою конфігурацією  $\Gamma_i$  протонів на крайніх групах.

Згідно з (27) виконується умова нормування

$$\sum_{\Gamma_i} \omega_m(\Gamma_i) = \frac{1}{\langle n_m \rangle} \sum_{\Gamma_i} \langle n_m^{\Gamma_i} \rangle = 1, \quad (35)$$

причому для окремих конфігурацій отримуємо:

$$\begin{aligned} \omega_m(\Gamma_0) &= \frac{Z_m^{\Gamma_0}}{Z_m^{\Gamma_0} + 4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta(\mu_p - \Delta)} + \dots + Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta(\mu_p - \Delta)}}, \\ \omega_m(\Gamma_1) &= \frac{4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta(\mu_p - \Delta)}}{Z_m^{\Gamma_0} + 4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta(\mu_p - \Delta)} + \dots + Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta(\mu_p - \Delta)}}, \\ &\vdots \\ \omega_m(\Gamma_4) &= \frac{Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta(\mu_p - \Delta)}}{Z_m^{\Gamma_0} + 4Z_m^{\Gamma_1} e^{\beta(\mu_p - \Delta)} + \dots + Z_m^{\Gamma_4} e^{4\beta(\mu_p - \Delta)}}. \end{aligned} \quad (36)$$

Оскільки при великих  $m$  (див. п. IV) хемічний потенціал групи виходить на насичення

$$\mu_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty) = \begin{cases} \xi, & \xi/\gamma \gg 1 \\ -\frac{1}{\beta} \ln \gamma, & \xi/\gamma \ll 1 \end{cases}, \quad (37)$$

то граничні значення  $\mu_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty)$  не залежать від конфігурацій  $\Gamma_i$  протонів на кінцях комплексу. Відповідно

$$F_m^{\Gamma_i} \rightarrow \alpha(\Gamma_i) + m\mu_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty) \quad \text{і} \quad Z_m \rightarrow \beta(\Gamma_i)e^{-\beta m\mu_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty)},$$

де  $\beta(\Gamma_i) = e^{-\beta\alpha(\Gamma_i)}$ , а  $\alpha(\Gamma_i)$  – деяка константа для певного типу граничних конфігурацій протонів  $\Gamma_i$ .

Чисельні розрахунки проведено для модельних параметрів:  $\xi = 0.5$ ;  $\gamma = 0.25$ ;  $a = b = 0.025$ . Цим параметрам при кімнатній температурі  $T = 25^\circ\text{C}$  відповідають такі значення конфігураційних енергій:  $\xi - \varepsilon = 145 \text{ см}^{-1}$ ;  $\gamma - \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 430 \text{ см}^{-1}$ ;  $a$  і  $b - w = w' = 760 \text{ см}^{-1}$ . Енергії утворення пари водневих зв'язків  $\Delta_0 = 10500 \text{ см}^{-1}$  і приєднання протона  $\Delta = -4876 \text{ см}^{-1}$  вибрано близькими до спостережуваних [5,6] або розрахованими [13] на основі експериментальних даних.

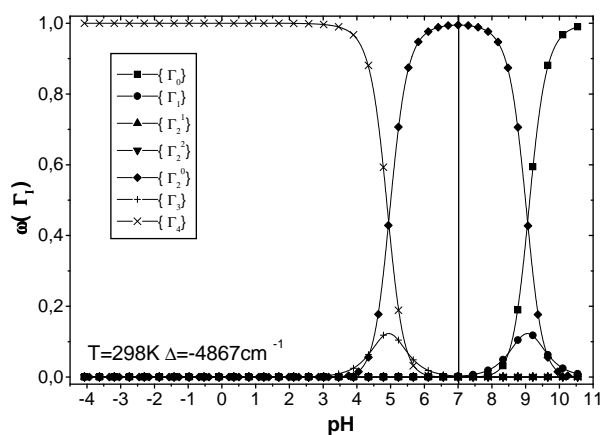


Рис. 7. Імовірності появи  $\omega_m(\Gamma_i)$  ланцюжків достатньо великої довжини ( $m \sim 100$ ) для довільних конфігурацій протонів  $\Gamma_i$  на кінцях комплексу як функція  $pH$  показника кислотності або лужності середовища.

З наведених на рис. 7 графічних залежностей імовірностей  $\omega_m(\Gamma_i)$  (36) випливає, що за великої кількості йонних груп у комплексі ( $m \rightarrow \infty$ ) при  $\mu_p < \Delta$  максимальну ймовірність появи в розчині мають комплекси без протонів на крайніх йонних групах (конфігурація  $\Gamma_0$ ), тоді як при  $\mu_p > \Delta$  максимальним є відносне число ланцюжків з чотирма протонами на кінцях (конфігурація  $\Gamma_4$ ). У ділянці  $\mu_p \sim \Delta$  спостерігаємо утворення ланцюжків з двома протонами на границях комплексу (конфігурація  $\Gamma_2^0$ ).

## VI. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Реальну поведінку полімерних комплексів такого типу у водному розчині можна зрозуміти, розглянувши допоміжну діаграму (див. рис. 8).

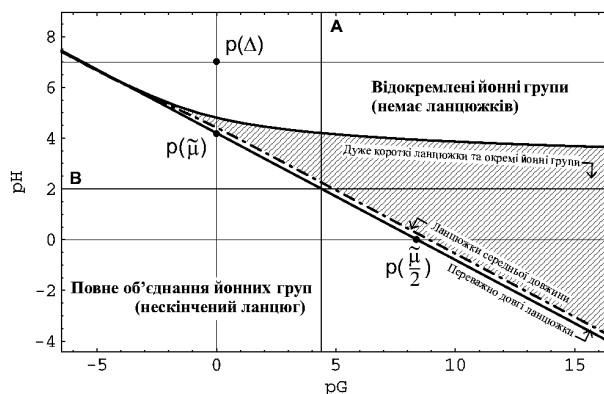


Рис. 8. Поведінка полімерних ланцюжків типу  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$  [1] у водному розчині.

Оскільки окремі компоненти системи слабо взаємодіють між собою (наближення ідеального розчину), то в процесі розрахунку зручно перейти від певних значень хемічних потенціалів  $\mu_p$  і  $\mu$  до відповідних показників концентрацій. Для цього введемо функцію  $p(x) = -\lg C_k$ . Тут  $C_k = \frac{1}{\Lambda_k^3} e^{\frac{x}{kT}}$  визначає концентрацію  $k$ -ої компоненти в ідеальному розчині з відомим хемічним потенціалом  $x$  частинки масою  $m_k$ , а  $\Lambda_k = \sqrt{\frac{h^3}{2\pi m_k \Theta}}$  – довжина теплової хвилі де-Бройля для цієї частинки. Тепер хемічному потенціалові протона  $\mu_p$  ставиться у відповідність  $pH = p(\mu_p)$  рівень середовища, а хемічному потенціалові групи  $\mu$  – показник  $pG = p(\mu)$  концентрації йонних груп у розчині.

Такий перехід дає змогу виділити на допоміжній  $\{pG, pH\}$  діаграмі ділянку існування фізичних довжин ланцюжка, яка обмежується двома граничними кривими (рис. 8, суцільні лінії). Вигляд кожної граничної кривої задається значеннями хемічних потенціалів йонної групи  $\mu$  і протона  $\mu_p$ , для яких умова хемічної рівноваги (32) виконується при відомих ( $m = 1$  – “верхня крива” і  $m \rightarrow \infty$  – “нижня крива”) крайніх рівноважних довжинах ланцюжка.

Нижня гранична крива збігається з прямою лінією, для якої співвідношення між  $\mu$  і  $\mu_p$  має лінійний характер і визначається асимптотичною поведінкою (37) хемічного потенціалу  $\tilde{\mu}_{C^i}^{\Gamma_i}(m)$  йонної групи в ланцюжку при прямованні довжини  $m$  останнього до безмежності ( $\tilde{\mu}_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty)$  не залежить від конфігурації  $\Gamma_i$  протонів на кінцях комплексу, тому на рис. 8 прийнято спрощене позначення  $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{C^i}^{\Gamma_i}(\infty)$ ). Нижче від цієї кривої відбувається повне об'єднання йонних груп у нескінченно довгі ланцюги.



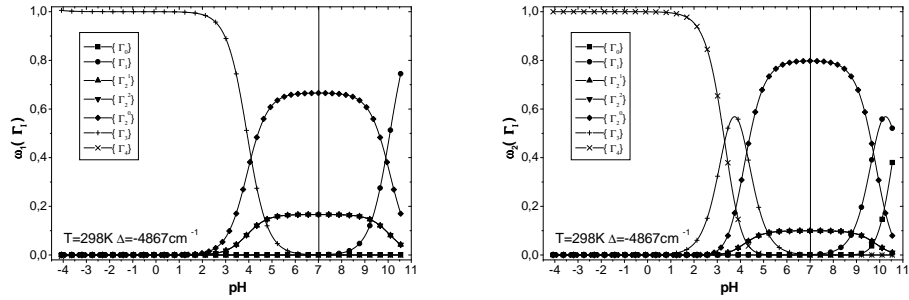


Рис. 9. Розподіл імовірностей появи  $\omega_m(\Gamma_i)$  конфігурацій з різним числом протонів на краях для ланцюжків довжиною  $m = 1$  (верхній графік) і  $m = 2$  (нижній графік) залежно від  $pH$  показника кислотності або лужності середовища.

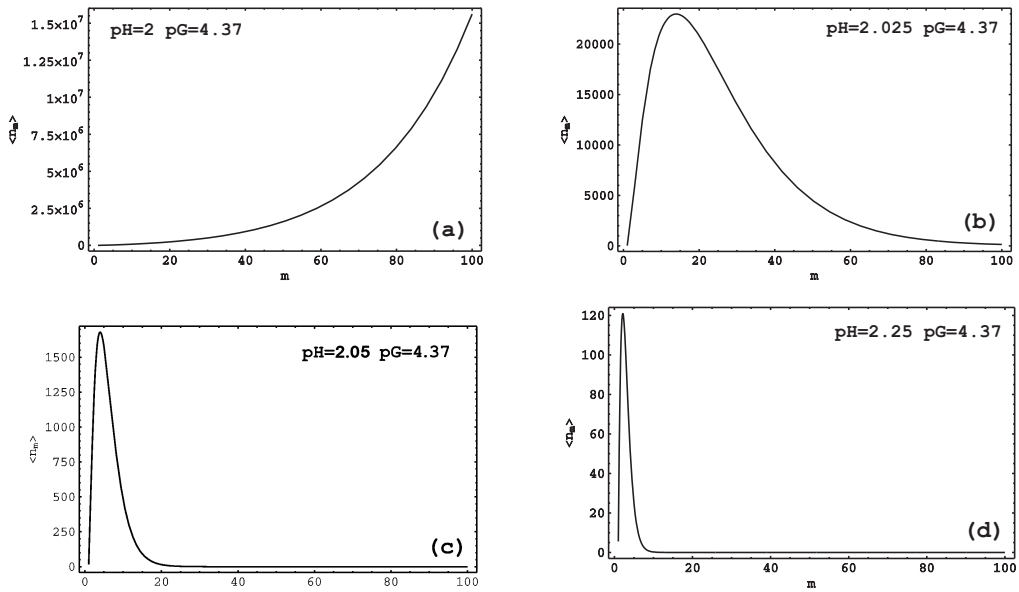


Рис. 10. Функція розподілу середнього числа комплексів  $\langle n_m \rangle$  за довжиною  $m$  уздовж прямої А (див. рис. 8).

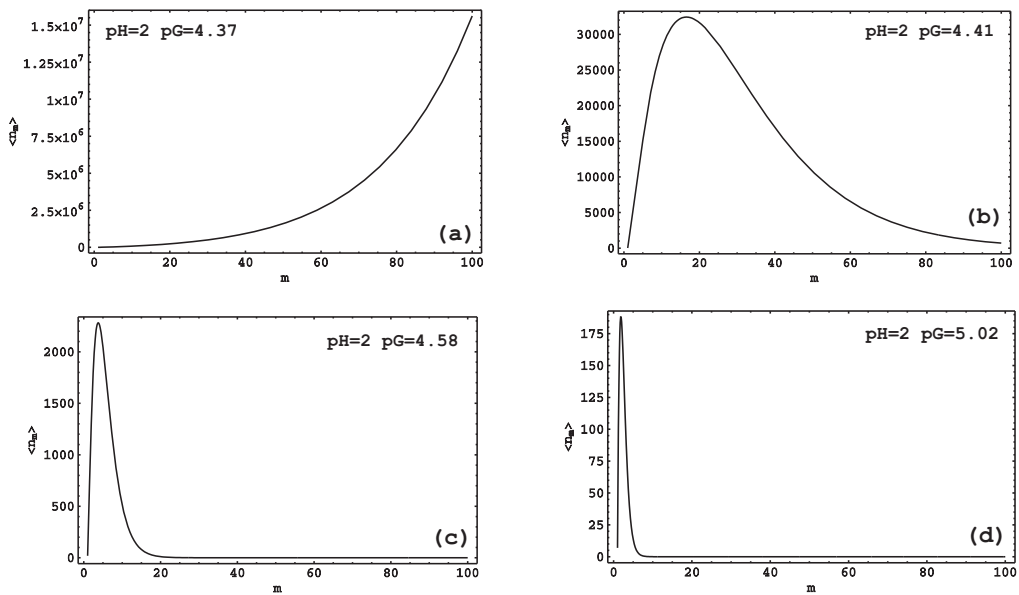


Рис. 11. Функція розподілу середнього числа комплексів  $\langle n_m \rangle$  за довжиною  $m$  уздовж прямої В (див. рис. 8).

Верхня гранична крива відповідає рівноважному значенню довжини ланцюжка, який дорівнює одиниці. Форма такої кривої суттєво залежить від розподілу протонів на кінцях комплексу (див. рис. 9). Ділянка насичення при малих значеннях хемічного потенціалу  $\mu$  йонної групи (великих показниках  $pG$ , рис. 8) належить низьким концентраціям відокремлених йонних груп у водному розчині, для яких домінуючою є конфігурація  $\Gamma_3$  з трьома протонами на кінцях. Вище від цієї кривої ланцюжки розпадаються.

Поміж двома граничними кривими (рис. 8, заштрихована ділянка) існують полімерні комплекси скінченної довжини. Рівноважні довжини ланцюжків визначаються при цьому функцією розподілу  $\langle n_m \rangle$  (27). На рис. 10(a)–(d) і рис. 11(a)–(d) зображено поведінку цієї функції вздовж двох взаємно перпендикулярних напрямків (див. рис. 8, прямі А і В).

Перший тип кривих (див. рис. 10(a) або 11(a)) відповідає таким значенням  $\mu_p$  і  $\mu$ , для яких відповідні  $pH$  і  $pG$  показники попадають у ділянку повного об'єднання йонних груп (рис. 8) у нескінченно довгий ланцюг. Другий тип кривих указує на існування максимуму функції розподілу  $\langle n_m \rangle$  при значеннях  $m$ , що дорівнюють рівноважній довжині ланцюжка.

Як і слід було очікувати при зменшенні хемічного потенціалу протона  $\mu_p$  (збільшенні рівня  $pH$ ), цей максимум (рис. 10(c)–(d)) зміщується в ділянку малих рівноважних довжин комплексу. Така ж ситуація (рис. 11(a)–(d)) спостерігається зі зростанням  $pG$  показника концентрації йонних груп (див. рис. 8, пряма В), причому зміни рівноважної довжини комплексу  $m$  відбуваються значно повільніше, ніж у попередньому випадку.

Для обох розглянутих напрямків (рис. 8, прямі А і В) зміщення максимуму функції розподілу  $\langle n_m \rangle$  у ділянку малих значень рівноважної довжини комплексу супроводжується зменшенням загальної концентрації полімерних ланцюжків у розчині.

На рис. 12 і рис. 13 зображено залежності ймовірностей появи  $\omega_m(\Gamma_i)$  (36) конфігурацій з різним числом протонів на кінцях комплексу від числа ланок  $m$  у ньому. Характер цих кривих не змінюється при однаковій за абсолютним значенням різниці між хемічним потенціалом протона  $\mu_p$  й енергією його приєднання  $\Delta$  до одного з кінців.

У наших розрахунках значення енергії приєднання протона  $\Delta = -4896 \text{ см}^{-1}$  [13] максимально наближене до хемічного потенціалу протона  $\mu_p$  в нейтраль-

ному розчині (для нейтрального середовища  $pH = 7$  відповідає однаковій концентрації йонів водню  $H^+$  і гідроксильних груп  $OH^-$ ). Такий вибір  $\Delta$  зумовлений насамперед симетрією ланцюжка щодо крайніх протонних позицій.

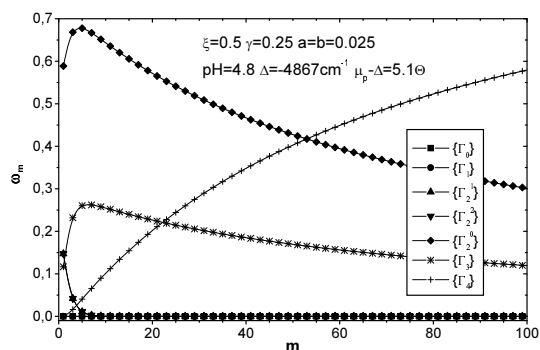


Рис. 12. Розподіл зовнішніх протонних позицій ( $\mu_p < \Delta$ ) при різних довжинах  $m$  ланцюжка.

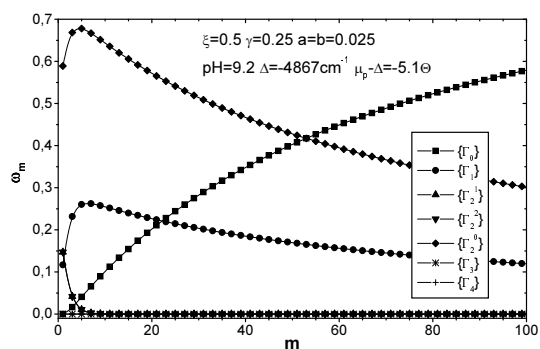


Рис. 13. Розподіл зовнішніх протонних позицій ( $\mu_p > \Delta$ ) при різних довжинах  $m$  ланцюжка.

низка публікацій (див. напр. [5]) указують на рівність енергії приєднання протона й утворення гідроксогрупи. У зв'язку з цим можна припустити, що участь у процесі комплексоутворення беруть йони різної природи — протони  $H^+$  при  $\mu_p > \Delta$  (рис. 12) і гідроксогрупи  $OH^-$  (рис. 13) при  $\mu_p < \Delta$ . Цей висновок до кінця не обґрунтований і може стати предметом обговорення в наступних публікаціях.

[1] Ю. П. Давыдов, В. М. Эфременков, А. В. Скрипцова, *Радиохимия* №3, 452 (1973).  
 [2] Ю. П. Давыдов, *Состояние радионуклидов в растворах* (Наука и техника, Минск, 1978).  
 [3] І. Р. Юхновський, А. Л. Іванків, В. В. Ігнатюк, Г. С. Дмитрів, М. В. Токарчук, препринт ICMP-96-05U (Львів, 1996).  
 [4] Л. В. Володько, Л. И. Комяк, Д. С. Умрейко, *Урани-*

*ловые соединения, т. 1,2* (Изд-во при БГУ, Минск, 1981).  
 [5] К. Келлер, *Химия трансураниевых элементов* (Атомиздат, Москва, 1976).  
 [6] И. Ф. Фиштик, И. И. Ватаман, *Термодинамика гидролиза ионов металлов* (Штиинца, Кишинев, 1988).  
 [7] I. V. Stasyuk, T. V. Golubets', preprint ICMP-99-05E (Lviv, 1999).

- [8] Дж. Займан, *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно-неупорядоченных систем* (Мир, Москва, 1982).
- [9] Т. Л. Хилл, *Статистическая механика* (Иностранная л-ра, Москва, 1960)с.
- [10] В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков* (Наука, Москва, 1973).
- [11] I. V. Stasyuk, O. L. Ivankiv, N. I. Pavlenko, *J. Phys. Stud.* **1**, 418 (1997).
- [12] Такий підхід може бути узагальнений за рахунок урахування внесків, пов'язаних із трансляційними ступенями вільності йонних груп та комплексів. Згідно з ідеєю Френкеля–Банда [9] у наведених вище виразах у такому разі слід зробити заміну

$$Z_m^{\Gamma_i} \rightarrow \frac{V}{\Lambda^{3m}} Z_m^{\Gamma_i},$$

де  $V$  — об'єм системи,  $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi M\Theta}}$  — довжина теплової хвилі де-Бройля ( $M$  — маса йонної групи). При цьому статистична сума  $Z_m^{\Gamma_i}$ , де шпур береться за внутрішніми ступенями вільності, є квантовим аналогом групового інтеграла відповідного порядку. При врахуванні фактора  $\frac{V}{\Lambda^{3m}}$  хемічний потенціал  $\mu_C^{\Gamma_i}$  зміщується на величину  $3\Theta \ln \Lambda$ , незалежну від  $m$ . Це не впливає на стійкість рівноваги, лише змінює рівноважне значення  $m^*$ .

- [13] I. V. Stasyuk, O. V. Velychko, preprint ICMP-98-17E (Lviv, 1999).

## THE DISTRIBUTION FUNCTION AND STABILITY CONDITIONS OF POLYMER COMPLEXES OF URANILE WITH DOUBLE BRIDGES OF HYDROGEN BONDS

I. V. Stasyuk, T. V. Golubets'

*Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

The simple quantum-statistical model for the description of uranile  $\text{UO}_2^{2+}$  polymerization in water solution with the participation of hydrogen bonds is proposed. The distribution functions of  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$  hydroxo-complexes for the length are constructed at the various values of  $pH$  level acidity or alkalinity solution with consideration of statistical distribution of protons at the ends of complex and configurational character of interaction between ionic groups in the polymer chain. In terms of the ideal solution approach the general stability conditions of polymer chain formation of various length are determined.