ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 3 (2000) с. 355–365

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 3 (2000) p. 355–365

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

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

Запропоновано просту квантово–статистичну модель для опису полімеризації уранілу UO_2^{2+} у водному розчині за участю подвійних містків водневих зв'язків. Із урахуванням статистичного розподілу протонів на кінцях комплексу й конфіґураційного характеру взаємодії між йонними групами в полімерному ланцюжку побудовано функції розподілу $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ гідроксокомплексів за довжиною при різних значеннях рівня pH кислотности або лужности середовища. У рамках наближення ідеального розчину встановлено загальні умови стійкости полімерних ланцюжкових утворень різної довжини.

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

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

I. ВСТУП

Об'єктом наших досліджень є полімерні комплекси $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ (рис. 1) [1–3] з плоскими подвійними містками гідроксидних груп 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 UO_2^{2+}.

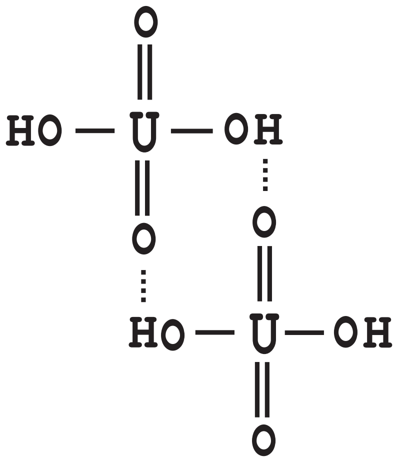

Рис. 1. Структурна формула димера уранілу.

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 процеси полімеризації, так і з погляду залежности 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).

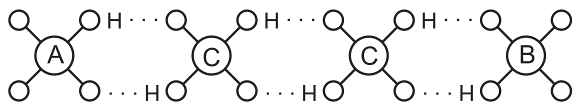

Рис. 2. Схематичне зображення полімерного ланцюжка.

Урахувуючи 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 енерґію комплексу, тоді як ефективна короткодіюча конфіґураційна взаємодія між йонними групами, так само як і граничні умови з усіма можливими протонними конфіґураціями йонних груп на кінцях полімеру, є вирішальниою.

З цієї точки зору, цікавим є дослідження впливу короткосяжних кореляцій між йонними групами та граничних умов на термодинамічні характеристики комплексів, зокрема на хемічний потенціял уранільної групи UO_2^{2+} у комплексах типу $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ при зростанні або зменшенні числа ланок. Із урахуванням статистичної поведінки йонних груп певного сорту у водному розчині можна отримати також можливість сформулювати загальні умови стабільности полімерних ланцюжкових утворень різної довжини. Ці проблеми є предметом нашого дослідження.

II. МОДЕЛЬ ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮЖКА

Уведімо базис 4^N станів $|\psi\rangle = |1, p_1\rangle \otimes \ldots \otimes |r, p_r\rangle \otimes \ldots \otimes |N, p_N\rangle$ $(p_r = 1 \ldots 4)$, де $|r, p_r\rangle = |r; S^z_{r1}, S^z_{r2}\rangle$ є стани пар водневих зв'язків (див. рис. 3), які визначаються можливими значеннями $S^z_{rs} = \pm 1/2$ 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

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

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

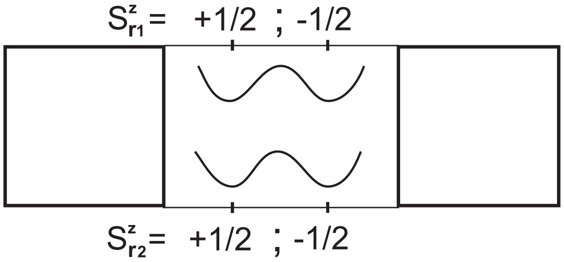

Рис. 3. Компоненти псевдоспіну на k–ій парі водневих зв'язків.

Гамільтоніян моделі з урахуванням ефективної короткодіючої конфіґураційної взаємодії між йонними групами при довільних конфіґураціях протонів на кінцях полімерного ланцюжка скінченної довжини запишемо у вигляді

$$\hat{H}^{(\tau)}_m = \sum_{n=1}^{m-2} \sum_{pq} f_{pq} \hat{X}^{pp}_n \hat{X}^{qq}_{n+1} + \hat{H}^k_A + \hat{H}^l_B, \qquad (1)$$

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

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

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

$$\hat{H}^k_A = \sum_p f_{kp} \hat{X}^{pp}_1 \qquad \text{і} \qquad \hat{H}^l_B = \sum_q f_{ql} \hat{X}^{qq}_{m-1} \qquad (3)$$

описують поля, які діють на лівому (A) і правому (B) кінцях ланцюжка залежно від заселеностей зовнішніх протонних позицій на кінцях полімерного ланцюжка (рис. 5).

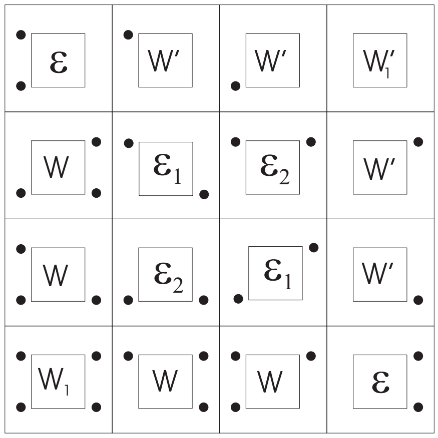

Рис. 4. Енерґії протонних конфіґурацій поблизу йонних груп.

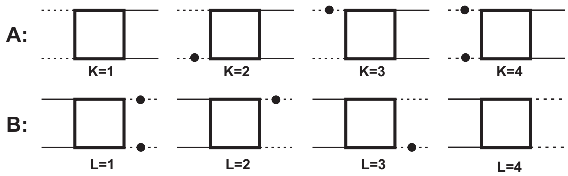

Рис. 5. Стани протонів на лівому (A) і правому (B) кінцях.

Кожна "кінцева конфіґурація" (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. Згрупуймо їх за рівністю числа протонів і конфіґураційних енерґій. Отримуємо 7 різних конфіґураційних 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 КОНФІҐУРАЦІЯХ

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

$$\hat{H}^{(\tau)}_m = \sum_{n=1}^{m-2} \sum_{pq} F_{pq} \hat{X}^{pp}_n \hat{X}^{qq}_{n+1} + \hat{\tilde{H}}^k_A + \hat{\tilde{H}}^l_B, \qquad (4)$$

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

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

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

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

$$Z_m^{(\tau)} = \mathrm{Sp}\,[e^{-\beta \hat{H}}] \qquad (6)$$
$$= \sum_{pq} \sum_{rs} \{\hat{A}_k\}_{pr} \Big\{ \left(e^{-\beta \hat{F}}\right)^{m-2} \Big\}_{rs} \{\hat{B}_l\}_{sq},$$

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

Індекс групи	Число протонів	Кінцеві конфіґурації протонів	Розташування протонів на кінцях комплексу
Γ_0	0	{1,4}	
Γ_1	1	{1,2} {1,3} {2,4} {3,4}	
Γ_2^0	2	{1,1} {4,4}	
Γ_2^1	2	{2,2} {3,3}	
Γ_2^2	2	{2,3} {3,2}	
Γ_3	3	{2,1} {3,1} {4,2} {4,3}	
Γ_4	4	{4,1}	

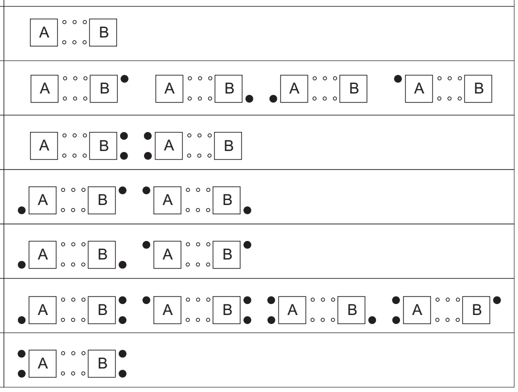

Рис. 6. Групи крайніх конфіґурацій протонів.

Наступний крок полягає у використанні перетворення подібности $\hat{U}^{-1} e^{-\beta \hat{F}} \hat{U}$, яке зводитиме трансфер–матрицю $e^{-\beta F_{pq}}$ до діягональної форми. Це дозволяє представити $\left(e^{-\beta \hat{F}}\right)^{m-2} = \hat{U} \hat{\Lambda}^{m-2} \hat{U}^{-1}$, де $\hat{\Lambda}$ є діягональна матриця з власними значеннями $\lambda_k (k = 1 \ldots 4)$. 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 конфіґурацій поблизу йонних груп є конфіґурації з двома протонами; протонні конфіґурації з чотирма або без протонів (енерґії w'_1 і w_1, див. (2)) практично відсутні, а конфіґурації з трьома або одним протоном (енерґії 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 сеґнетоелектричного типу.

Наприклад, для сеґнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 результати модельних розрахунків [10] показують, що утворення протонних конфіґурацій у йонних групах H_nPO_4 ($n = 1 \ldots 4$) характеризуються такими значеннями конфіґураційних енерґій (див. рис. 4): $\varepsilon = 0$ K; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \sim 115$ K; $w' = w \sim 900$ K; $w_1' = w_1 \sim 3400$ K. На існування порівняно малих числових значень конфіґураційних енерґій ε, ε_1 і ε_2 вказує також структурна формула $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ полімерного ланцюжка, де енерґетично вигідними або найімовірнішими вважаються конфіґурації з двома протонами поблизу уранільної групи 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:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(\xi + \gamma) + \frac{1}{2}\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab} \quad \lambda_3 = \gamma_1 - \gamma_2,$$
$$\lambda_2 = \frac{1}{2}(\xi + \gamma) - \frac{1}{2}\sqrt{(\xi - \gamma)^2 + 16ab} \quad \lambda_4 = 1. \qquad (7)$$

Тут уведено 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 подібности має вигляд:

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

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

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

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

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

Якщо значення параметрів a і b збігаються (енерґії w' і w рівні), то статистичні суми для кінцевих конфіґурацій з одним і трьома протонами (Γ_1 і Γ_3), як також конфіґурацій без протонів і з чотирма протонами (Γ_0 і Γ_4), приймають попарно однакове значення. Особливим є випадок конфіґурацій, що належать до груп Γ_2^1 і Γ_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 конфіґурації з трьома або одним протоном поблизу йонної групи (енерґії w' і w) в полімерному комплексі зустрічаються значно рідше, ніж конфіґурації з двома протонами (енерґії ε, ε_1 і ε_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 конфіґурацій з енерґіями w' і w.

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

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

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

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

для довільного співвідношення між параметрами ξ і γ.

IV. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ ЛАНЦЮЖКІВ

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

Для модельної системи "ланцюжок + оточення" рівновага задається екстремумом термодинамічного потенціялу Ґіббса

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

тобто співвідношенням

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

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

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

що зводиться до нерівности

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

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 асоціяції й дисоціяції 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 конфіґурацію Γ_i як ознаку його сорту, запишемо велику статистичну суму у вигляді

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

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

Відповідно, великий термодинамічний потенціял системи матиме вигляд

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

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

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

або ж

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

Функція (20) характеризує розподіл ланцюжків певного сорту Γ_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 потенціял йонної групи в ланцюжку з великим числом ланок. Тому при великих значеннях довжин ланцюжка ($m \to \infty$) маємо єдине значення хемічного потенціялу $\mu_C^{\Gamma_i}(m)$ 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 статистичний розподіл протонів на кінцях полімерного комплексу. Для цього представмо статистичну суму ланцюжка у вигляді:

$$Z_m = \mathrm{Sp}\, \mathrm{e}^{-\beta \hat{\mathrm{H}}_\mathrm{m}} = \mathop{\mathrm{Sp}}_{(\mathrm{s})} \sum_{\Gamma_\mathrm{i}} \mathrm{e}^{-\beta(\hat{\mathrm{H}}_\mathrm{m}^{\Gamma_\mathrm{i}} - \mu_\mathrm{p} \hat{\mathrm{N}}_\mathrm{p}^{\Gamma_\mathrm{i}})}, \tag{21}$$

тут μ_p — хемічний потенціял 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 конфіґурації Γ_i.

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

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

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 енерґії комплексу, викликану утворенням водневого зв'язку і приєднанням зовні протонів. Коли для першого випадку значення енерґії 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 конфіґурації Γ_i і описуються добутком $\Delta n_p^{\Gamma_i}$, де Δ — енерґія приєднання протона.

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

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

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

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

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

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

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

Уведімо загальне середнє число полімерних ланцюжків довжиною m незалежно від конфіґурації протонів на кінцях комплексу

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

Тепер загальне число йонних груп у розчині отримуємо традиційним способом:

$$\langle n \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{m=1}^{\infty} m \langle n_m \rangle$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\Gamma_i} m \langle n_m^{\Gamma_i} \rangle. \tag{28}$$

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 комлексі до нуля. З отриманих виразів випливає, що спільною для кожної групи кінцевих конфіґурацій є така умова:

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

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

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

диференціюванням виразу (30) за m, отримуємо:

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

Тепер умова рівноваги (29) стає стандартною з погляду хемічних реакцій комплексоутворення в багатокомпонентній системі і набуває остаточного вигляду

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

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

Слід зауважити, що при включенні до розгляду трансляційних ступенів вільности

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

і умова хемічної рівноваги змінює свій вигляд

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

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 потенціялом протона μ_p.

З метою доповнення отриманих результатів уведімо для певної довжини ланцюжка m відносне число груп із заданою крайньою конфіґурацією Γ_i протонів

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

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

Згідно з (27) виконується умова нормування

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

причому для окремих конфіґурацій отримуємо:

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

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

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

то граничні значення $\mu_C^{\Gamma_i}(\infty)$ не залежать від конфіґурацій Γ_i протонів на кінцях комплексу. Відповідно

$$F_m^{\Gamma_i} \to \alpha(\Gamma_i) + m\mu_C^{\Gamma_i}(\infty) \quad \text{і} \quad Z_m \to \beta(\Gamma_i)e^{-\beta m \mu_C^{\Gamma_i}(\infty)},$$

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

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

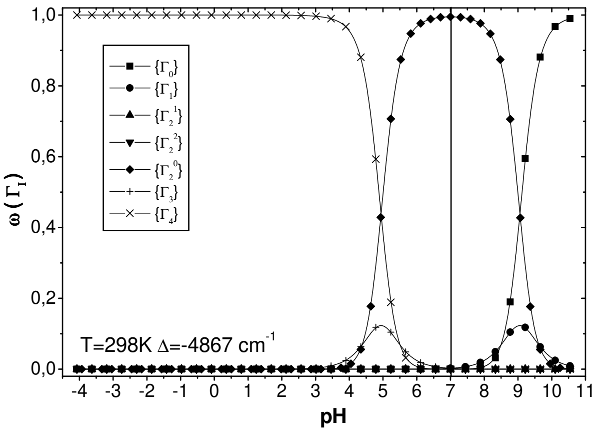

Рис. 7. Імовірності появи $\omega_m(\Gamma_i)$ ланцюжків достатньо великої довжини ($m \sim 100$) для довільних конфіґурацій протонів Γ_i на кінцях комплексу як функція pH показника кислотности або лужности середовища.

З наведених на рис. 7 графічних залежностей імовірностей $\omega_m(\Gamma_i)$ (36) випливає, що за великої кількости йонних груп у комплексі ($m \to \infty$) при $\mu_p < \Delta$ максимальну ймовірність появи в розчині мають комплекси без протонів на крайніх йонних групах (конфіґурація Γ_0), тоді як при $\mu_p < \Delta$ максимальним є відносне число ланцюжків з чотирма протонами на кінцях (конфіґурація Γ_4). У ділянці $\mu_p \sim \Delta$ спостерігаємо утворення ланцюжків з двома протонами на границях комплексу (конфіґурація Γ_2^0).

VI. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

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

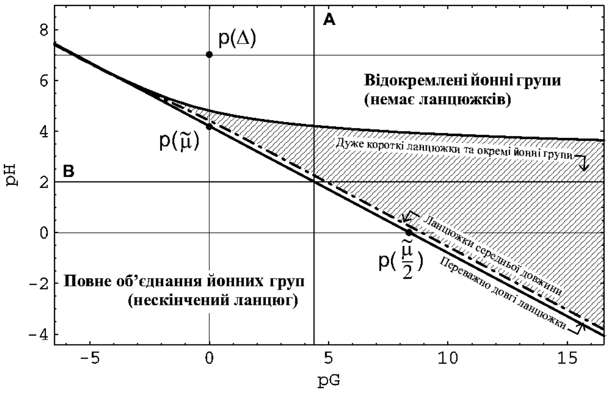

Рис. 8. Поведінка полімерних ланцюжків типу $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ [1] у водному розчині.

Оскільки окремі компоненти системи слабо взаємодіють між собою (наближення ідеального розчину), то в процесі розрахунку зручно перейти від певних значень хемічних потенціялів μ_p і μ до відповідних показників концентрацій. Для цього введімо 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 потенціялом x частинки масою m_k, а $\Lambda_k = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_k \Theta}}$ — довжина теплової хвилі де–Бройля для цієї частинки. Тепер хемічному потенціялові протона μ_p ставиться у відповідність $pH = p(\mu_p)$ рівень середовища, а хемічному потенціялові групи μ — 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 потенціялів йонної групи μ і протона μ_p, для яких умова хемічної рівноваги (32) виконується при відомих ($m = 1$ — "верхня крива" і $m \to \infty$ — "нижня крива") крайніх рівноважних довжинах ланцюжка.

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

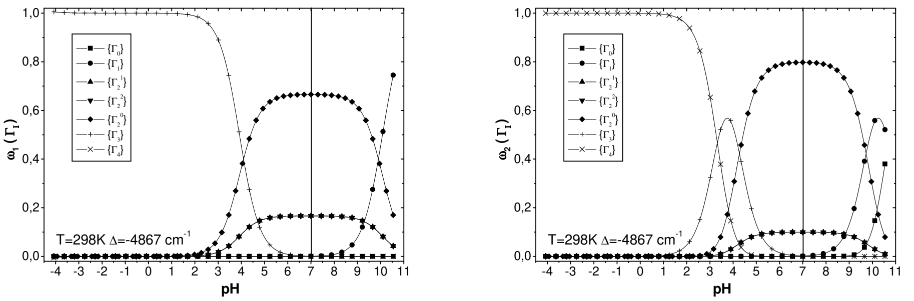

Рис. 9. Розподіл імовірностей появи $\omega_m(\Gamma_i)$ конфіґурацій з різним числом протонів на краях для ланцюжків довжиною $m = 1$ (верхній графік) і $m = 2$ (нижній графік) залежно від pH показника кислотности або лужности середовища.

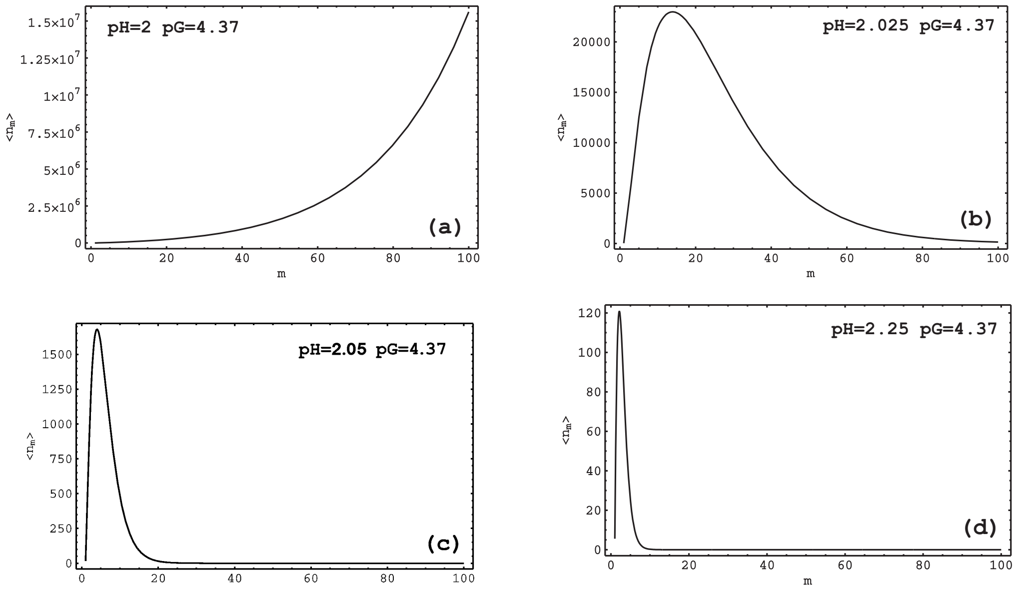

Рис. 10. Функція розподілу середнього числа комплексів $\langle n_m \rangle$ за довжиною m уздовж прямої A (див. рис. 8).

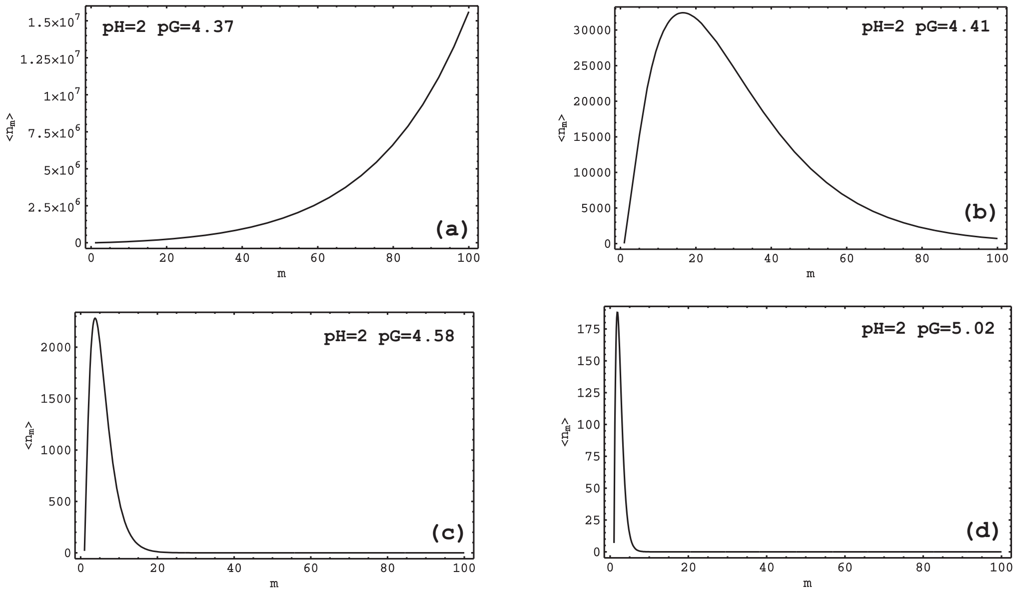

Рис. 11. Функція розподілу середнього числа комплексів $\langle n_m \rangle$ за довжиною m уздовж прямої B (див. рис. 8).

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 потенціялу μ йонної групи (великих показниках pG, рис. 8) належить низьким концентраціям відокремлених йонних груп у водному розчині, для яких домінуючою є конфіґурація Γ_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 A і B).

Перший тип кривих (див. рис. 10(a) або 11(a)) відповідає таким значенням μ_p і μ, 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 потенціялу протона μ_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 B), причому зміни рівноважної довжини комплексу m відбуваються значно повільніше, ніж у попередньому випадку.

Для обох розгляданих напрямків (рис. 8, прямі A і B) 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 залежностості ймовірностей появи $\omega_m(\Gamma_i)$ (36) конфіґурацій 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 потенціялом протона μ_p й енерґією його приєднання Δ до одного з кінців.

У наших розрахунках значення енерґії приєднання протона $\Delta = -4896$ см$^{-1}$ [13] максимально наближене до хемічного потенціялу протона μ_p в нейтральному розчині (для нейтрального середовища $pH = 7$ відповідає однаковій концентрації йонів водню H^+ і гідроксильних груп OH^-). Такий вибір Δ зумовлений насамперед симетрією ланцюжка щодо крайніх протонних позицій.

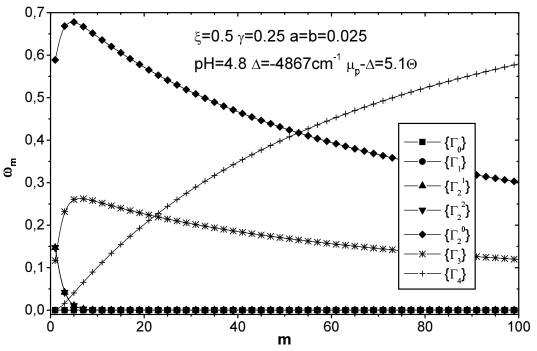

Рис. 12. Розподіл зовнішніх протонних позицій ($\mu_p < \Delta$) при різних довжинах m ланцюжка.

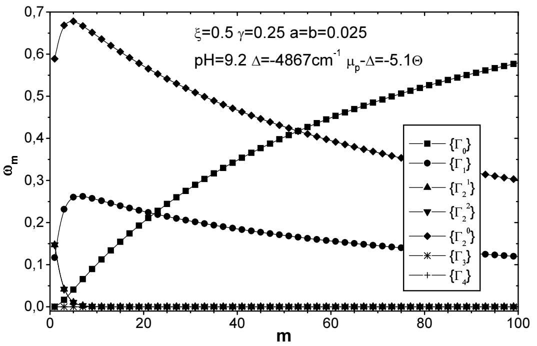

Рис. 13. Розподіл зовнішніх протонних позицій ($\mu_p > \Delta$) при різних довжинах m ланцюжка.

Низка публікацій (див. напр. [5]) указують на рівність енерґії 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. Скриптцова, 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, *Ураниловые соединения, т. 1,2* (Изд–во при БГУ, Минск, 1981).

[5] К. Келлер, *Химия трансурановых елементов* (Атомиздат, Москва, 1976).

[6] И. Ф. Фиштик, И. И. Ватаман, *Термодинамика гидролиза ионов металов* (Штиинца, Кишинев, 1988).

[7] I. V. Stasyuk, T. V. Golubets', preprint ICMP–99–05E (Lviv, 1999).

[8] Дж. Займан, *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно–неупорядоченых 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 вільности йонних груп та комплексів. Згідно з ідеєю Френкеля–Банда [9] у наведених вище виразах у такому разі слід зробити заміну

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

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 вільности, є квантовим аналогом групового інтеґрала відповідного порядку. При врахуванні фактора $\frac{V}{\Lambda^{3m}}$ хемічний потенціял $\mu_C^{\Gamma_i}$ 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 UO_2^{2+} polymerization in water solution with the participation of hydrogen bonds is proposed. The distribution functions of $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ 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.