

# ЗАТОРМОЖЕННЫЕ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ

Приводится описание модели расширенных угловых скачков, предложенной автором для аппроксимации заторможенных движений малых молекул в кристаллах и жидкостях. В ней динамично сочетается идея непрерывности распределения мгновенных ориентаций молекул, принятая за основу в модели вращательной диффузии Дебая, с гипотезой дискретности, являющейся основой модели фиксированных угловых скачков. Приложения модели к интерпретации относительной интенсивности спектров диэлектрической и инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, некогерентного рассеяния нейтронов и скорости ядерной магнитной резонансной релаксации подтверждают справедливость развитой теории.

*Ключевые слова:* молекулярные кристаллы и жидкости, спектроскопия, угловые функции автокорреляции, нарушение симметрии.

## 1. Введение

Тепловое хаотическое движение молекул, происходящее в кристаллах и жидкостях при не слишком низких температурах ( $T \geq 40$  К) путем вращения молекулы как целое или ее частей, конформационного превращения и атомного обмена называется заторможенным молекулярным движением (ЗМД). Присутствие случайных молекулярных движений отражается на общезначимых свойствах вещества. Молекулярные тела, как правило, обладают низкой

температурой плавления (до  $\approx 500$  К). В них чаще всего наблюдаются несколько структурных модификаций. Свойства ЗМД зависят от состава и строения молекул, их взаимодействия с ближайшим окружением, основных термодинамических параметров состояния и внешнего воздействия.

Молекулярные кристаллы формируются при отверждении органических и неорганических соединений, таких как  $\text{CH}_4$  (метан),  $\text{NH}_3$  (аммиак),  $\text{CO}_2$  (сухой лед),  $\text{H}_2\text{S}$  (сероводород),  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (нормальные алканы),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (бензол),

Окончание статьи Е.Н. Александрова и др. «Технология...»

E.N. Aleksandrov, D.A. Lemenovsky, A.L. Petrov, V.Yu. Lidgi-Goriaev. **Resource-efficient technology for heavy oil and bitumen recovery with low water cut.**

An oil recovery technology using binary mixtures (BMs) is compared with the leading technologies currently being used around the world: hydraulic fracturing (hydrofrac) and steam-assisted gravity drainage (SAGD). The key advantages of the thermochemical BM technology as a resource- and cost-efficient one are demonstrated. It is suggested to improve the hydrofrac and SAGD efficiencies by heating the formation by the heat produced in the binary-mixture reaction zone. Metallothermic reactions of new highly energetic BMs and their potential for stimulation of natural bitumen production, heavy oil hydrocracking, and reduction of water cut are discussed. The prospects of the thermochemical BM technology are evaluated in terms of energy and cost efficiencies.

*Keywords:* binary mixture, skin, oil/bitumen viscosity, metallothermic reactions, high-temperature hydraulic fracturing, heavy oil hydrocracking, reduction of water cut.

*Дмитрий Анатольевич Леменовский*

доктор химических наук, профессор

МГУ им. М.В. Ломоносова

119899, Москва, Воробьевы горы. Тел.: (495)-939-1234

*Евгений Николаевич Александров*

доктор химических наук, зав. лабораторией ИБХФ РАН

*Александр Леонидович Петров*

аспирант ИБХФ РАН

*Владимир Юрьевич Лиджи-Горяев*

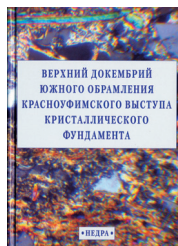
аспирант ИБХФ РАН

Институт биохимической физики РАН. 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, корп.11. Тел.: (495)-939-7318.

СПб.: ООО «Недра». 2009. 336 с.

## Верхний докембрий южного обрамления Краснофимского выступа кристаллического фундамента

В.И. Козлов, Р.Х. Масагутов, И.Н. Ахметшин,  
В.Н. Пучков, Т.В. Иванова, Н.Д. Сергеева



В додевонских осадочных последовательностях, вскрытых параметрическими и глубокими скважинами на южном обрамлении Краснофимского выступа кристаллического фундамента, выделено два мегакомплекса: нижний (терригенно-карбонатный) и верхний (терригенный). В соответствии со стратиграфической схемой Волго-Уральской области (2000 г.) верхний комплекс отнесен к верхнему венду, а в нижнем – выделены отложения нижнего, среднего и верхнего рифея. На основе проведенных комплексных геолого-геофизических и геохимических исследований подтвержден вывод предыдущих исследователей о потенциальной перспективности рифей-вендских отложений рассматриваемой территории на углеводородное сырье, что обосновывается на личием в них нефте- и газопроявлений и нефтегазоматеринских пород, пород-коллекторов, флюидо- и газопорозов; здесь выявлены локальные положительные структуры, представляющие несомненный интерес для поиска в них скопления углеводородов.

ISBN 978-5-94089-128-5

$\text{CHNH}_3+\text{COO-R}$  (аминокислоты),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (адамantan). Молекулярные фрагменты и молекулы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  имеют несколько ориентационных потенциальных ям, разделенных энергетическими барьерами, и между этими ямами могут совершать вращательные перескоки. Подвижные многоатомные ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , фторбората  $\text{BF}_4^-$  и фторбериллата  $\text{BeF}_4^{2-}$ , входящие в состав ионных кристаллов, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ , также не упорядочены. В кристаллогидратах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др. подвижными являются молекулы воды.

Трудности, испытываемые динамическими теориями описания физики конденсированных сред, привели к развитию альтернативных методик теоретического изучения молекулярного движения. Они построены на определенных гипотетических моделях заторможенного молекулярного движения и математического моделирования и не обходятся без введения в теорию физически обоснованных феноменологических параметров. Современные методики теоретического описания скоростей релаксации молекулярных физических величин и формы спектральных линий основаны на применении техники корреляционного анализа. Результаты расчетов зависят от явного вида молекулярной физической величины и гипотетической модели молекулярного движения.

Известные теории ЗМД были развиты в рамках двух альтернативных моделей: модели вращательной диффузии (Дебай, 1934; Валиев, Иванов, 1973) и модели фиксированных угловых скачков (Hilt & Hubbard, 1964; Rigny, 1972). Отличие модельных допущений состоит в способе задания распределения дозволённых мгновенных ориентационных положений равновесия молекул. В модели вращательной диффузии (МВД) оно – равномерное, а в модели фиксированных угловых скачков (МФС) – конечное. Модель МВД оправдала свое назначение при описании ЗМД в жидкостях и ряде поликристаллов. Что касается модели МФС, то теории ЗМД, развитые на ее основе, были ограничены в применении конкретными твердыми телами. Экспериментальные данные по протонной магнитной резонансной релаксации в монокристалле хлорида аммония (Баширов, 1972) не вписывались в рамки ни одной из имевшихся теорий ЗМД. Для преодоления возникшей проблемы нами была предложена третья, объединительная модель движения – модель расширенных угловых скачков, в которой сочетаются свойства непрерывности и дискретности в молекулярном движении (Баширов, 1972; Bashirov, 1996; 1997).

## 2. Модель расширенных угловых скачков

Модель расширенных угловых скачков (МРС) основана на допущении, что динамическая задача для системы молекула – кристаллическое окружение решена в гармоническом приближении, так что известны свойства симметрии молекулярного движения и потенциала взаимодействия, заданные на

точечных группах симметрии, но силовые константы остаются неопределенными. Вследствие угловой периодичности взаимодействия молекулы с окружением локальное кристаллическое поле, в котором происходят повороты любого молекулярного вектора, имеет периодическую структуру. При температуре абсолютного нуля классическая мгновенная ориентация вектора совпала бы с угловыми координатами дна одной из потенциальных ям. При отличных от нуля температурах, благодаря тепловым возбуждениям с малой энергией, она оказывается распределенной в пределах потенциальных ям. Поэтому среднестатистическое распределение дозволённых угловых координат молекулярного вектора определяется не дискретной вероятностью, как это принято в модели МФС, а при помощи непрерывной функции плотности вероятности. В отличие от модели МВД, в модели МРС оно – неравномерное, периодическое.

Возможные переориентации молекулярных векторов осуществляются на конечные углы, усредненные значения которых равны углам, разделяющим центры потенциальных ям. Таким образом, феномен дискретности углов поворота, доминирующий в модели МФС, присутствует и в модели МРС. В то же время, вращение, совершающееся в пределах потенциальных ям (либрационное движение), не относится к ориентационной форме движения, а оно рассматривается как движение, происходящее в форме только случайных попыток преодоления потенциального барьера, разделяющего потенциальные ямы.

В изолированных от внешнего воздействия жидкостях и твердых телах обычно оправдывается адиабатическое приближение, когда большинство молекул находится в основном электронном, колебательном и вращательном состоянии. Для молекулы, имеющей несколько конфигурационных положений равновесия с бесконечно высокими энергетическими барьерами, вероятность выйти из потенциальной ямы посредством классического движения равна нулю, и основное конфигурационное состояние молекулы оказывается вырожденным. Кратность такого вырождения равна числу равновесных молекулярных конфигураций. При теоретико-групповом подходе кратность вырождения совпадает с порядком абстрактной точечной группы симметрии заторможенного движения молекулы (Ландау, Лифшиц, 1963).

Если среди различных молекулярных конфигураций имеются эквивалентные конфигурации, то вырождение,

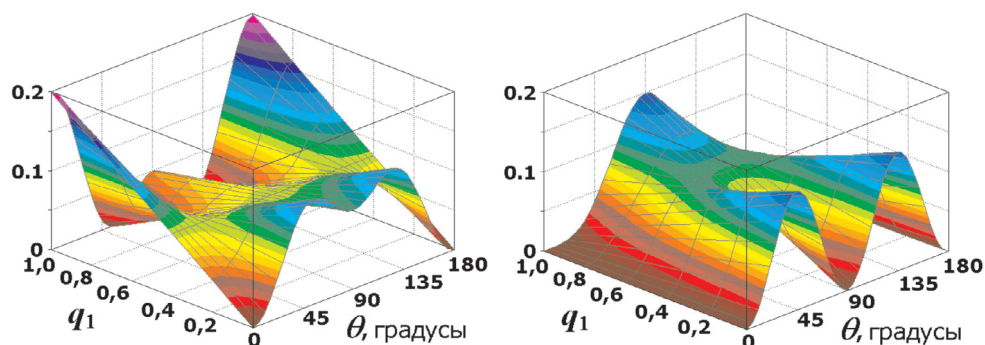


Рис. 1. Зависимость амплитуд симметризованных автокорреляционных функций 2-го ранга  $K_0^{(2)}(q_1, \theta, t=0)$  от значения динамического веса двумерного заторможенного состояния  $q_1$  и ориентации главной оси симметрии кристалла  $\theta$ : а) группа куба,  $\phi = \pi/4$ ; б) группы  $C_3$  и  $C_6$ ,  $q_0 = 0$ .

обусловленное симметрией, при конечных барьерах движения частично снимается. Оно снимается полностью, когда все различные молекулярные конфигурации не эквивалентны. Применение теоретико-группового метода позволяет установить операторные связи между различными конфигурационными положениями, а заторможенные состояния молекулы классифицировать по неприводимым представлениям (НП) группы симметрии движения. Изменение физических величин в результате теплового вращения описывается при помощи случайных во времени классических операторов поворота, которые не приводят к смешиванию состояний с различной симметрией НП конечной группы. Поэтому заторможенные состояния молекулы, симметризованные по отдельным НП группы ЗМД, являются инвариантами движения.

Таким образом, применение теории групп позволяет каждому НП  $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$  группы симметрии  $G$  классического молекулярного движения, где  $\nu$  – ранг представления, ввести в соответствие заторможенное состояние молекулы  $\langle \alpha, \nu |$ . Пренебрегая ядерным спиновым изомеризмом, статический вес отдельного состояния молекулы можно приравнять весу  $\mu_{\alpha}$  НП  $\Gamma_{\alpha}^{(\nu)}$ , который, в свою очередь, равен характеру тождественного элемента  $\mu_{\alpha} = \chi_{\alpha E}$ .

Общий вес всех состояний  $\langle \alpha, \nu |$  равен весу неприводимого представления  $D^{(\nu)}$  непрерывной группы трехмерных вращений  $O^{3+}$ :

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^{(\nu)} = 2\nu + 1 \quad (1)$$

Нормированный вес  $q_{\alpha}^{(\nu)}$  состояния  $\langle \alpha, \nu |$  определится как:

$$q_{\alpha}^{(\nu)} = \chi_{\alpha E} / (2\nu + 1). \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) следует условие нормировки весов  $q_{\alpha}^{(\nu)}$ :

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha}^{(\nu)} = 1. \quad (3)$$

В реальных кристаллах, т. е. при наличии искажения локальной симметрии, очевидно, что отдельным актам движения молекулы можно ввести в соответствие те же самые групповые элементы симметрии. Тем самым, геометрические повороты и отражения, свойственные абстрактной группе симметрии движения молекулы, сохраняются и в реальном ЗМД.

Согласно Вигнеру, указанные свойства симметрии ЗМД могут быть интерпретированы как присутствие в молекулярном движении природного закона инвариантности, связанного с симметрией взаимодействия молекулы с ее окружением (Вигнер, 1964). Это утверждение позволяет весу НП придать феноменологический физический смысл доли молекулярной величины, преобразующейся по данному НП и назвать веса  $q_{\alpha}^{(\nu)}$  динамическими весами заторможенных состояний симметризованными по НП группы симметрии ЗМД. Поскольку объем конфигурационного пространства не меняется, то сохраняется и условие нормировки (3).

### 3. Симметризованные угловые функции автокорреляции

Аналитическое выражение автокорреляционных функций (АКФ) единичных сферических тензоров (нормированных сферических функций), полученное в рамках модели расширенных угловых скачков, имеет вид:

$$K_m^{(\nu)}(q_{\alpha}^{(\nu)}, \tau_{\alpha}, \theta, \phi, t) = \frac{2\nu + 1}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^{\nu} q_{\alpha}^{(\nu)} a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\phi) \cos^{2l} \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right), \quad (4)$$

где  $\tau_{\alpha}$  – время корреляции, симметризованное по НП  $\Gamma_{\alpha}$ ,  $\theta$  и  $\phi$  – полярный и азимутальный углы ориентации главной оси симметрии движения молекулы в лабораторной системе координат. Индексы  $\nu$  и  $m$  соответствуют рангу и номеру искомой компоненты АКФ,  $\alpha$  – номеру НП  $\Gamma_{\alpha}$  точечной группы  $G$  и  $l$  – индексу промежуточного суммирования. Расчетные выражения сомножителей  $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\phi)$  для точечных групп чистого вращения табулированы в работе (Баширов, 1997). Для поликристаллов выражение (4) упрощается к виду:

$$K_m^{(\nu)}(q_{\alpha}^{(\nu)}, t) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha} q_{\alpha}^{(\nu)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (5)$$

Симметризованные времена корреляции  $\tau_{\alpha}$  рассчитываются по формуле:

$$\tau_{\alpha} = \left( 1 - \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_{\alpha i} \right)^{-1} \tau, \quad (6)$$

где  $\chi_{\alpha i}$  и  $\chi_{\alpha E}$  – характеры  $i$ -го и тождественного классов,  $p_i$  – вероятности элементарных актов движения,  $\tau$  – среднее время между двумя последовательными актами движения.

Время  $\tau$  удовлетворяет соотношению Аррениуса:  $\tau = \tau_0 \exp(E_{\alpha}/RT)$ , где  $E_{\alpha}$  – усредненная по группе движения высота энергетического барьера активации ЗМД,  $\tau_0$  – среднее время между двумя последовательными попытками преодолеть барьер. Расчетной формулы для динамического веса  $q_{\alpha}^{(\nu)}$  пока не существует, и в настоящее время, также как и  $\tau_{\alpha}$ , он является экспериментально определяемым параметром.

### Обсуждение и выводы

1. Главное отличие АКФ, заданных выражениями (4) и (5), от АКФ, полученных ранее, заключается в том, что они содержат новые динамические параметры, динамические веса заторможенных состояний молекулы  $q_{\alpha}^{(\nu)}$ , от которых зависят начальные значения симметризованных АКФ. При помощи динамических весов учтено влияние симметрии окружения (позиционной симметрии) на свойства преобразования молекулярной переменной.

На рисунке 1 показаны графики зависимости амплитуд АКФ 2-го ранга  $K_0^{(2)}(q_1, \theta, t = 0)$  от значений одного из динамических весов  $q_1 \equiv q_1^{(2)}$  и полярного угла  $\theta$  для молекулярных векторов, совершающих движения, точечная симметрия которых описывается группами кубической



(Рис. 1а) и гексагонально-тригональной (Рис. 1б) кристаллографических систем. Переменная  $q_1$  соответствует динамическому весу двумерного НП для групп кубической сингонии и первого из двух двумерных представлений групп гексагонально-тригональной сингонии. Прямая линия, параллельная оси углов  $\theta$ , соответствует отсутствию анизотропии АКФ для значения динамического веса, равного статическому весу  $q_1 = 0,4$  (Рис. 1а). При отклонении позиционной симметрии от кубической симметрии ( $q_1 \neq 0,4$ ) появляется анизотропия АКФ 2-го ранга, что согласуется с кристаллографическим принципом Неймана. Тетрагональному искажению позиционной симметрии соответствуют значения  $q_1$ , равные  $0 < q_1 < 0,4$  и тригональному –  $0,4 < q_1 < 1$ .

Для точечных групп симметрии молекулярного движения, ниже кубической, анизотропия амплитуд АКФ 2-го ранга присутствует всегда. Форма этой анизотропии для групп гексагонально-тригональной сингонии показана на Рис. 1б. Вес тождественного представления принят равным:  $q_0 = 0$ .

2. При помощи симметризованных времен корреляции  $\tau_\alpha$  определяется временная эволюция АКФ. Согласно выражению (6) тождественные повороты учитываются в данной теории как равноправные участники стохастического процесса. Тем самым, устраняется одна из недоработок теорий, развитых в рамках модели МФС, в которых считается, что тождественные повороты молекул не дают вклада в угловые АКФ.

3. Поскольку в жидкостях, также как и в твердых телах, существует порядок в ближайшем окружении, а в жидких кристаллах упорядочение возможно и на больших расстояниях, то формулы (4) и (5) могут быть использованы для описания ЗМД в любых конденсированных средах, состоящих из симметричных молекул. Более того, в них отражены микроскопические свойства движения молекул, не связанные с гидродинамикой сплошных сред, что дает им предпочтение при описании локальных форм тепловых движений малых молекул в жидкостях по сравнению с формулами, полученными в рамках модели МВД.

4. На основе автокорреляционных функций, вычисленных в рамках модели расширенных угловых скачков, был произведен расчет относительных интенсивностей спектров заторможенных движений молекул в кристаллах и жидкостях, получаемых методами диэлектрической спектроскопии (Bashirov, 1999), спектроскопии комбинационного и релеевского рассеяния света (Bashirov, 1997), инфракрасной спектроскопии (Bashirov & Gaisin, 1998), импульсной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (Bashirov, 1996), и спектроскопии некогерентного рассеяния нейтронов (Bashirov, 2001; Баширов, Гайсин, 2002). Справедливость предложенного теоретического подхода подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными.

5. Использование модели МРС для аппроксимации заторможенного движения ионов аммония позволило установить (Баширов, 2001), что анизотропия времен протонной релаксации в монокристалле хлорида аммония (Баширов, 1972) возникает в результате тетрагонального искажения кубической позиции ионов аммония в упорядоченной фазе вещества.

## Литература

- Баширов Ф.И., Попов Ю.Л., Сайкин К.С., Даутов Р.А. Ядерная магнитная релаксация, вызванная случайными переориентациями молекул в кристаллах. *ЖЭТФ*. Т. 62. Вып. 5. 1972. 1803-1810.
- Баширов Ф.И. Спонтанное нарушение симметрии в молекулярных кристаллах. *Кристаллография*. Т. 46. № 3. 2001. 494-499.
- Баширов Ф.И., Гайсин Н.К. Функция некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах и жидкостях. *Химическая физика*. Т. 21. № 3. 2002. 32-40.
- Валиев К.А., Иванов Е.Н. Вращательное броуновское движение. *УФН*. Т. 109. №. 1. 1973. 31-64.
- Вигнер Е.П. Симметрия и законы сохранения. *УФН*. Т.83. 1964. 729-739.
- Дебай П. Полярные молекулы. М.–Л.: ГНТИ. 1934.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз. 1963.
- Bashirov F.I. Proton spin-lattice relaxation in monocrystalline ammonium chloride. *J. Magn. Res. A*. V. 222. 1996. 1-8.
- Bashirov F.I. Angular autocorrelation functions in molecular crystals: application to NMR-relaxation and Raman spectra. *Mol. Phys.* V. 91. №. 2. 1997. 281-300.
- Bashirov F.I. & Gaisin N.K. Shape of molecular infrared absorption and raman scattering lines as probe of hindered molecular motion and site symmetry in crystals. *J. Ram. Spectroscopy*. V. 29. 1998. 131-142.
- Bashirov F.I. Dielectric properties induced by hindered molecular motion in crystals and liquids. *Eur. Phys. J. AP*. V. 8. 1999. 99-104.
- Bashirov F.I. Angular auto-correlation functions in molecular crystals and liquids: application to incoherent neutron scattering law. *Mol. Phys.* V. 99. 2001. 25-32.
- Hilt R.I. & Hubbard P.S. Nuclear magnetic relaxation of three spin system undergoing hindered rotations. *Phys. Rev. A*. V. 134. 1964. 392-398.
- Rigny P. Reorientations dans les cristaux moleculaires et fonctions de corrélation. *Physica*. V. 59. P. 1972. 707-721.

### F.I. Bashirov. Hindered molecular motion in crystals.

The description of the extended angular jump model offered by the author in order to approximate the hindered motion of small molecules in crystals and liquids is given. The idea of a continuous distribution of instantaneous orientations of the molecules, assumed as a basis of the model of rotational diffusion of Debye, combines dynamically with the hypothesis of its discreteness being a basis of the model of fixed angular jumps. Applications of the model to interpretation of the relative intensities of dielectric and infra-red spectroscopy, Raman scattering of light, incoherent neutron scattering and rate of the nuclear magnetic resonance relaxation confirm validity of the developed theory.

*Key words:* molecular crystals and liquids, spectroscopy, angular autocorrelation functions, symmetry distortion.

### Фэрид Исрафилович Баширов

доцент кафедры общей физики КГУ, доктор физ.-мат. наук, выпускник физфака КГУ 1963 г., автор 98 научных и учебно-методических работ, имеет 10-летний стаж преподавательской работы за рубежом, владеет французским и английским языками, область основного научного интереса: молекулярная спектроскопия конденсированных сред.



Казанский государственный университет  
420008, Россия, Казань, Кремлевская, 18.  
Тел./Факс: (8432) 315194