МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

КУЦИК АНДРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 532.72, 532.74,538.931, 543.422, 543.424.2, 544.034

ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В МОЛЕКУЛЯРНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ НА ДИФУЗІЮ ТА ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі математики та теоретичної радіофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Обуховський Вячеслав Володимирович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, факультет радіофізики,
електроніки та комп'ютерних систем, професор
кафедри математики та теоретичної радіофізики

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАПН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Чалий Олександр Васильович,
Національний медичний університет
імені О.О. Богомольця, завідувач кафедри
медичної і біологічної фізики

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Рязанов Василь Васильович,
Інститут ядерних досліджень НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу теорії ядерних реакторів

Захист відбудеться «31» жовтня 2017 р. о 14.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, пр. Глушкова 4а, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58, або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням *http://scc.univ.kiev.ua/abstracts*.

Автореферат розісланий «_27_» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08,
кандидат фізико-математичних наук **Свечнікова О.С.**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оскільки рідина є проміжною фазою між твердою та газоподібною, то вона має риси спільні із газами (відсутність далекого порядку) і твердими тілами (тенденція до близького упорядкування) [1*]. Проте за своєю будовою рідка фаза речовини є специфічною, що не дозволяє ототожнювати її ні з аморфним твердим тілом, ні з газом великої густини. Саме ця особливість визначає складність опису рідин і рідинних систем.

Розвиток теорії рідин і рідинних систем здійснюється в декількох напрямках. Зокрема можна виокремити такі: строгі аналітичні теорії (метод колективних змінних, теорія збурень, метод інтегральних рівнянь для функцій розподілу) [2*]; модельні теорії рідин та розчинів (ґраткові, коміркові, асоціативні та ін.), в основі яких лежать ті чи інші уявлення про структуру системи [3*,4*]; методи комп'ютерного моделювання (Монте-Карло і молекулярної динаміки) [5*]. Відмітимо, що насправді всі підходи теорії рідин є тією чи іншою мірою наближеними, оскільки припущення математичного і фізичного характеру робляться або на стадії моделювання потенціалу міжмолекулярної взаємодії, або на стадії оцінки статистичного інтеграла.

Особливий клас модельних теорій становлять квазіхімічні моделі [4*]. В рамках такого підходу рідина розглядається як суміш, що складається з агрегатів різних розмірів. Таке спрощення можна зробити, оскільки наявність напрямлених міжмолекулярних взаємодій між компонентами розчину може призводити до утворення асоціатів та комплексів.

Ідея про вплив міжмолекулярних взаємодій (хімічних перетворень) на властивості розчинів була вперше висловлена Д.І. Менделєєвим для пояснення усадки (контракції) водно-спиртових розчинів і покладена в основу відповідного вчення про розчини [6*]. Перший кількісний опис рідин і розчинів в межах такого підходу було зроблено Ф. Долежалеком [7*]. В теперішній час цей напрям, збагачений новими методами теоретичних розрахунків та новими експериментальними можливостями вивчення розчинів, широко використовується і розвивається [8*-9*].

Явища переносу у розчинах тісно пов'язані зі структурою рідини та її змінами, що відбуваються внаслідок розчинення. Труднощі врахування міжмолекулярної взаємодії поки що не дозволяють довести теорію розчинів до рівня, досягнутого у розробці теорій газового та твердого станів [8*]. Саме відсутність завершеної теорії рідин призвела до існуючого розмаїття підходів до опису взаємної дифузії у рідких молекулярних розчинах [10*-17*]. Оскільки більшість біологічних та промислових процесів відбуваються у рідкому стані, то вивчення дифузії у рідинах та розчинах є важливим не лише з теоретичної точки зору, а має практичну цінність і не втрачає своєї актуальності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі математики і теоретичної радіофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка в межах наукової теми №11БФ052-03 «Фізичні та інформаційні процеси у конденсованому середовищі та біологічних системах з великою кількістю зв'язків» (№ДР 0111U006937).

Мета і завдання дослідження. ***Метою*** роботи є дослідження комплексоутворення у бінарних розчинах молекулярних рідин і його впливу на процеси взаємної дифузії.

Ця мета вимагає вирішення таких ***завдань***:

– проведення аналізу комплексоутворення у бінарних розчинах з використанням методів двовимірної кореляційної спектроскопії;

– знаходження спектральних та концентраційних профілів компонент розчину методами багатовимірного розділення кривих;

– розробка методів декомпозиції спектральних даних, що враховують структуру досліджуваних розчинів, з метою підвищення точності визначення відповідних концентраційних профілів;

– використання даних про комплексоутворення, які отримані із спектрів інфрачервоного поглинання, для покращення точності опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії;

– порівняння із існуючими альтернативними підходами точності опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії досліджуваних бінарних розчинів;

– теоретичне та експериментальне дослідження часової динаміки перемішування молекулярних рідин у вертикальній комірці.

Об'єкт дослідження. Бінарні розчини молекулярних рідин.

Предмет дослідження. Процеси комплексоутворення та взаємної дифузії в бінарних розчинах молекулярних рідин.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у роботі завдань застосовувалися методи спектроскопії інфрачервоного поглинання, узагальненої двовимірної кореляційної спектроскопії, багатовимірного розділення кривих, регресійного аналізу, нелінійних диференціальних рівнянь, квантовохімічних розрахунків.

Наукова новизна отриманих результатів. Запропоновано метод модельної декомпозиції спектрів бінарних розчинів, що базується на їх структурній моделі. Вперше поєднано модельні та безмодельні методи декомпозиції коливальних спектрів для визначення концентрацій компонент досліджуваних розчинів. Показано, що такий комплексний підхід відзначається підвищеною точністю та надійністю.

Вперше було виконано кореляційний аналіз (узагальнений двовимірний кореляційний аналіз, двовимірний аналіз спільного розподілу компонент) спектрів інфрачервоного поглинання розчинів ацетон-хлороформ, діетиловий ефір-хлороформ, бензол-хлороформ, метанол-вода, ацетон-циклогексан.

В рамках вирішення задач опису взаємної дифузії у рідких розчинах обґрунтовано квазіхімічну модель досліджуваних розчинів. Розроблено метод аналізу експериментальних даних дифузійних явищ, що дозволяє визначити матеріальні параметри дифузії.

Запропоновано та реалізовано методику дослідження динаміки перемішування рідин у вертикальній комірці. Вперше було експериментально досліджено та теоретично описано динаміку перемішування діетилового ефіру із хлороформом.

Практичне значення отриманих результатів. Полягає в обґрунтуванні трикомпонентної моделі досліджуваних бінарних молекулярних розчинів. Показано ефе-

ктивність сучасних методів аналізу коливальних спектрів для визначення кількісної інформації про досліджувані системи. Вдосконалені методи декомпозиції дозволяють отримувати концентрації компонент розчину та їх спектральні профілі, а, при використанні модельних підходів, також можна визначити відповідних тип хімічної чи квазіхімічної рівноваги і відповідні константи рівноваги. Отриману кількісну інформацію можна використати для подальшого кількісного опису інших фізичних характеристик системи, а саме в'язкості, коефіцієнта взаємної дифузії тощо.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є підсумком результатів наукових досліджень, виконаних у співавторстві у вигляді спільних наукових праць, що наведені в списку публікацій за темою дисертації. Автор безпосередньо брав участь у постановці задачі, розробці прийомів і методів розв'язання, проведенні розрахунків і написанні статей.

У роботах [1-3] автором було виконано усі числові розрахунки по визначенню концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії, зроблено порівняльний аналіз із існуючими підходами.

Автором було розроблено програмне забезпечення для проведення узагальненого кореляційного аналізу коливальних спектрів. Виконано кореляційний аналіз спектрів інфрачервоного поглинання досліджуваних бінарних розчинів у роботах [4,5].

Автор реалізував методику модельної декомпозиції коливальних спектрів бінарних розчинів, що базується на їх структурній моделі. Методика була використана у роботах [1,5,6] для декомпозиції спектрів інфрачервоного поглинання.

У роботах [4, 6-9] автор виконав декомпозицію коливальних спектрів методами багатовимірного розділення кривих (метод найменших квадратів, що чергуються) з подальшою нелінійною оптимізацією для знаходження граничних допустимих спектральних та концентраційних профілів компонент розчину.

У роботах [10-12] автор брав участь у розробці алгоритмів числового аналізу коливальних спектрів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідалися на таких всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: VII International Conference 'Electronics and applied physics' (Kyiv, Ukraine, 2011); 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, 2012); XI International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists 'Shevchenkivska vesna-2013' (Kyiv, Ukraine, 2013); XIII International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, June 12-15, 2013); 6-th International Conference 'Physics of Liquid Matter: Modern Problems' (Kyiv, Ukraine, 2014); Scientific and technical conference 'Physics, electronics, electrotechnics' (Sumy, Ukraine, 2015); IX International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists 'Shevchenkivska vesna-2015: Radiophysics, electronics and computer systems' (Kyiv, Ukraine, 2015); International conference of students and young scientists 'Heureka-2015' (Lviv, Ukraine, 2015); International conference of young scientists and post-graduates IEP-2015 (Uzhgorod, Ukraine, 2015); 15-та Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та фізики конденсованої речовини, (Львів, 2015); XV International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2015); the 8-th International Sympo-

sium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy 2DCOS-8 (Vienna, Austria, 2015); 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Vienna, Austria, 2015); XXII International School-seminar of Galyna Puchkovska 'Spectroscopy of molecules and crystals', (Chynadiyovo, Ukraine, 2015); XI International Conference 'Electronics and applied physics' (Kyiv, Ukraine, 2015); 7-th International Conference 'Physics of Liquid Matter: Modern Problems' (Kyiv, Ukraine, 2016); XVI International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2016).

Публікації. Основні результати роботи викладено 32 наукових публікаціях: з них - 12 статей [1-12] та 20 тез конференцій [13-32].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 264 посилань, та двох додатків. Повний об'єм дисертаційної роботи становить 206 сторінок, у тому числі 72 рисунки та 15 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, зазначено методи, які використовувались для досліджень, вказано практичне значення та можливі області застосування одержаних результатів, підкреслено наукову новизну роботи, показано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи на конференціях та публікації за темою дисертації.

У **розділі 1** розглянуто основні підходи до опису структури рідин і розчинів та, зокрема, процесів асоціації. Відсутність єдиного універсального підходу до опису рідин призвело до існування низки рівнянь для опису концентраційної залежності дифузії. Найбільш розповсюдженими є рівняння Даркена [11*] та Вігнеса [12*]. Незважаючи на відсутність строгого теоретичного обґрунтування останніх, вони покладені в основу низки емпіричних модифікацій, які застосовуються й до сьогодні [14*-17*]. Для успішного використання цих рівнянь необхідно мати термодинамічну модель розчину, яка необхідна для розрахунку відповідного термодинамічного фактора. Відсутність єдиної термодинамічної моделі призводить до неоднозначності опису на основі таких методів. Інші теорії, зокрема, UNIDIF [12*] (базується на ґратковій моделі розчину, причому дифузія здійснюється стрибками) та флуктуаційна теорія дифузії Шапіро [17*] (базується на термодинамічній теорії флуктуацій) через складність і/чи недостатню обґрунтованість не набули широкого розповсюдження.

Розділ 2 присвячено обґрунтуванню вибору об'єктів дослідження та методик аналізу коливальних спектрів. У **п. 2.1** описуються об'єкти дослідження, за які було взято бінарні розчини молекулярних рідин, в яких концентраційні залежності взаємної дифузії мають характерний вигляд: опукла вгору (ацетон-хлороформ, діетиловий ефір-хлороформ), близька до лінійної (бензол-хлороформ), опукла вниз (ацетон-циклогексан, метанол-вода).

У **п. 2.2** розглядаються методи двовимірного кореляційного аналізу (two dimensional correlation spectroscopy, 2D COS) [18*], що дозволяють виокремити ділянки, де міжмолекулярна взаємодія найбільше проявляється, і продетектувати нелінійну поведінку спектрів. Додатково двовимірний аналіз спільного розподілу

компонент (two dimensional codistribution spectroscopy, 2D CDS) [19*] дає інформацію про послідовність слідування максимумів концентрацій компонент. Інформацію, отриману шляхом кореляційного аналізу, можна використати для подальшої декомпозиції спектрів, зокрема, це може бути індикатором вибору спектральних діапазонів для розгляду.

У **п 2.3**, розглянуто хемометричні підходи [20*, 21*] для аналізу коливальних спектрів рідких розчинів, з використанням яких можна отримати таку інформацію: визначити число і концентрації компонентів у даному розчині, виділити та ідентифікувати їхні спектри). Припускається, що виміряний сигнал може бути описаний білінійною моделлю:

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}\mathbf{S}^{\mathrm{T}} + \mathbf{R} \qquad (1)$$

$\mathbf{A}$ - матриця виміряних спектрів; $\mathbf{C}$ - концентраційні профілі «чистих» компонент; $\mathbf{S}$ - спектральні профілі «чистих» компонент; $\mathbf{R}$ - матриця залишків. Задача методів багатовимірного розділення кривих полягає у визначенні матриць концентраційних $\mathbf{C}$ та спектральних $\mathbf{S}$ профілів, якщо відома матриця експериментальних спектрів $\mathbf{A}$. Існують два принципово різних підходи до розв'язання задачі (1): а) без використання моделі досліджуваної системи [20*]; б) із використанням моделі досліджуваної системи [21*]. При використанні безмодельних методів необхідна лише матриця виміряних спектрів. За необхідністю можна використати апріорну інформацію про досліджувану систему: невід'ємність концентрацій, спектрів, замкнутість системи (масовий баланс), відомі значення концентрацій компонент [20*]. Найпоширенішим безмодельним методом декомпозиції є метод найменших квадратів, що чергуються (multivariate curve resolution using alternating least squares, MCR-ALS). Проте, отримані розв'язки неєдині внаслідок присутності неоднозначності, які можна визначити таким чином

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^{T} = \mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{S}^{T} = \tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{S}}^{\%}, \qquad (2)$$

де $\mathbf{T}$ - невироджена матриця. Граничні профілі компонент досліджуваної системи можна знайти розв'язуючи задачу оптимізації (MCR-BANDS):

$$f_k(\mathbf{T}) = \frac{\| \mathbf{c_k}\mathbf{s_k^T} \|}{\| \mathbf{C}\mathbf{S}^{\mathrm{T}} \|} \to \underset{\mathbf{T}}{\mathbf{opt}}, \quad \mathbf{g}_{eq,k}(\mathbf{T}) = 0, \quad \mathbf{g}_{ineq,k}(\mathbf{T}) \le 0. \qquad (3)$$

де $\mathbf{T}$ - шукана матриця; $f(\mathbf{T})$ - цільова функція; $\mathbf{g}_{eq,k}(\mathbf{T})$ - обмеження-рівності; $\mathbf{g}_{ineq,k}(\mathbf{T})$ - обмеження-нерівності.

Модельні методи, окрім припущення про білінійність даних, використовують додаткові зв'язки, притаманні досліджуваній системі (наприклад, рівняння масового балансу) [22*]. Використовуючи математичну модель для опису концентраційних профілів $\mathbf{C}(\vec{p})$, де $\vec{p} = (p_1, \ldots, p_m)$ - параметри, що описують досліджувану систему, матрицю залишків $\mathbf{R}$ можна записати як:

$$\mathbf{R}(\vec{p}) = \mathbf{A} - \mathbf{A}_{calc} = \mathbf{A} - \mathbf{C}(\vec{p})\ \mathbf{C}^{T}(\vec{p})\mathbf{C}(\vec{p})^{-1}\mathbf{C}^{T}(\vec{p})\mathbf{A}. \qquad (4)$$

Завдання модельного підходу зводиться до знаходженні оптимального набору параметрів $\vec{p}$, які мінімізують норму матриці залишків $\| \mathbf{R}(\vec{p}) \|$. Перевагою модельних підходів у порівнянні із безмодельними є відсутність невизначеності внаслідок використання жорсткої математичної моделі системи.

Розділ 3 присвячений дослідженню комплексоутворення у обраних розчи-

нах методами спектроскопії інфрачервоного поглинання. В експериментах, результати яких використовуються у даному розділі, спектри розчину компонент *A* і *B* вимірювалися при різних співвідношеннях концентрацій компонент: від чистої компоненти *B* до чистої компоненти *A* із кроком у 10 % (об.).

Двовимірний кореляційний аналіз (2D COS та 2D CDS) був реалізований у пакеті MATLAB із використанням алгоритму Ноди [18*,19*]. За базисний спектр було взято усереднений спектр; для підвищення чутливості двовимірні кореляційні спектри було пронормовано використовуючи метод Парето. Аналіз спектрів інфрачервоного поглинання методом кореляційної спектроскопії дозволяє виокремити найбільш чутливі до міжмолекулярної взаємодії спектральні ділянки. Показано, що розщеплення коливальних піків компонент розчину, що проявляється у виникненні відповідних крос-піків, є коливаннями відповідних компонент розчину у вільному та зв'язаному станах (у складі комплексу). 2D CDS аналіз показав, що у всіх досліджуваних розчинах в областях середніх концентрацій домінантною є третя компонента (молекулярний комплекс).

Багатовимірне розділення кривих (MCR-ALS та MCR-BANDS) розраховувалося у пакеті MATLAB використовуючи алгоритм реалізований у [22*]. Для концентраційних профілів під час оптимізації використовувались такі обмеження: умова замкненості, невід'ємності, унімодальності, а також використано відомі значення на границях концентраційного діапазону. Для спектральних профілів застосовано лише умову невід'ємності. За початкове наближення спектральних профілів бралися спектри, визначені методом SIMPLISMA. Модельна декомпозиція була здійснена використовуючи оригінальну реалізацію алгоритму, розроблену автором. Розраховані концентраційні та спектральні профілі зображені на рис. 1-5.

Діетиловий ефір-хлороформ. Відносна похибка MCR-ALS декомпозиції складає 1,25 %. Внаслідок сильного перекриття спектральних профілів чистих компонент та комплексу наявна обертова невизначеність, що проявилося у відсутності єдиного розв'язку. На рисунку 1 заштриховані області позначають області допустимих розв'язків. Максимальна концентрація молекулярного комплексу

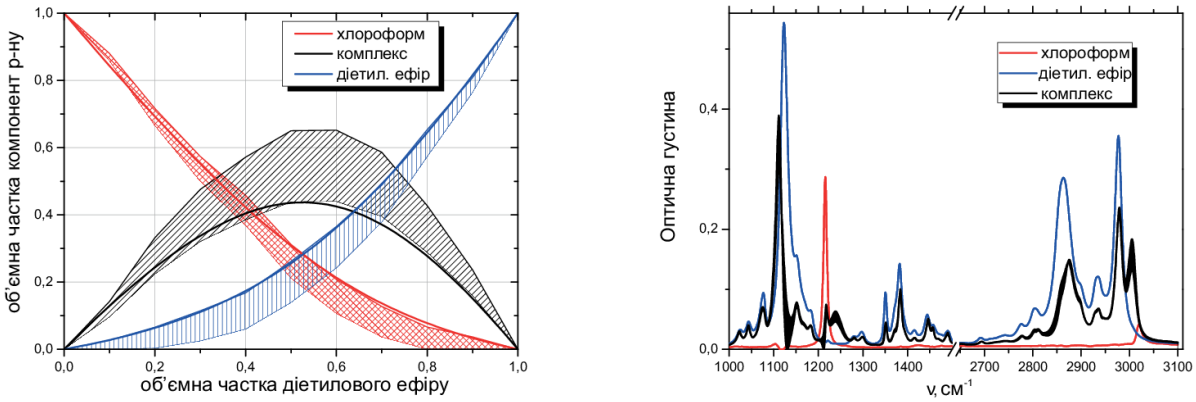

Рис. 1. Концентраційні (ліворуч) та спектральні (праворуч) профілі компонент розчину діетиловий ефір-хлороформ

досягається при 55 % (об.) діетилового ефіру і її максимальне значення варіюється в межах 44÷66 % (об.). Спостерігаються «червоні» зсуви валентних C-H та C-O коливань у зв'язаних молекулах хлороформу та діетилового ефіру відповідно, а

також «синій» зсув деформаційного С-Н коливання у зв'язаному хлороформі (рис. 1). Використовуючи трикомпонентну модель розчину, яка враховує утворення комплексу 1-1, було проведено модельну декомпозицію спектрів інфрачервоного поглинання. Мінімізуючи норму матриці залишків (4) було отримано значення константи рівноваги $K_{\varphi} = 5{,}5$. Відповідні концентраційні профілі компонент розчину, які зображені поряд із профілями, що отримані за допомогою безмодельного підходу. Профілі, отримані завдяки модельному підходові співпадають із граничними профілями, отриманими методом MCR-BANDS. Це свідчить на користь обраної структурної моделі розчину.

Ацетон-хлороформ. Результати декомпозиції (після знаходження граничних профілів) зображено на рисунку 2. Відносна похибка декомпозиції дорівнює 1,56 %. Як бачимо, має місце достатньо велика невизначеність для концентраційних профілів. В першу чергу, це обумовлено тим фактом, що є значне перекриття коливальних смуг, які чутливі до утворення водневого зв'язку. Максимальна концентрація комплексу досягається при концентрації ацетону, що дорівнює 50 % (об.). Максимальна концентрація комплексу змінюється в межах $26 \div 58$ % (об.).

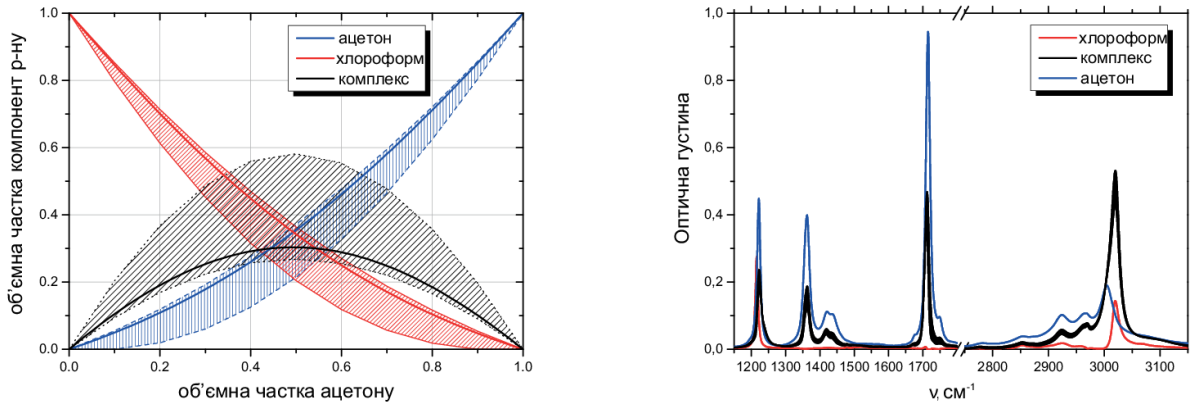

Рис. 2. Концентраційні (ліворуч) та спектральні (праворуч) профілі компонент розчину ацетон-хлороформ

Для спектрального профіля комплексу маємо незначну невизначеність, яка пов'язана лише із інтенсивністю спектральних компонент; положення спектральних піків при цьому не змінюється. Спостерігається розщеплення валентного $C = O$ коливання: частота коливання у комплексі зсунута в «червону» область на 5 $см^{-1}$, порівняно із коливанням у незв'язаній молекулі ацетону. Бачимо, що частоти деформаційних CH_3 коливань ацетону у незв'язаному стані та у складі комплексу практично співпадають. Враховуючи можливість утворення комплексу 1-1 було виконано модельну декомпозицію спектрів розчину. Знайдено оптимальне значення константи рівноваги: $K_{\varphi} = 2{,}5$. Концентраційні профілі компонент розчину, які отримані за допомогою модельної декомпозиції, повністю лежать в області допустимих розв'язків, що отримані використовуючи безмодельну декомпозицію.

Бензол-хлороформ. Використовуючи трикомпонентну модель розчину було здійснено MCR-ALS декомпозицію експериментальних спектрів (рис. 3). Відносна похибка декомпозиції дорівнює 0,87 %. Як бачимо, спектр комплексу сильно перекритий зі спектрами чистих компонент і його неможливо детектувати звичними

спектроскопічними методиками. Частота валентного СН коливання хлороформу у комплексі є зсунутою в «червону» область у порівнянні з відповідною частотою у спектрі чистого хлороформу. Частоти ж валентного СН коливання бензолу у комплексі зсунуті у «синю» область порівняно зі спектром чистого бензолу. Модельна декомпозиція була виконана використовуючи трикомпонентну модель розчину із комплексом, що складається із однієї молекули бензолу та однієї молекули хлороформу. Було знайдено оптимальне значення константи рівноваги $K_{\varphi} = 0,63$, відповідні концентраційні профілі зображено суцільними лініями.

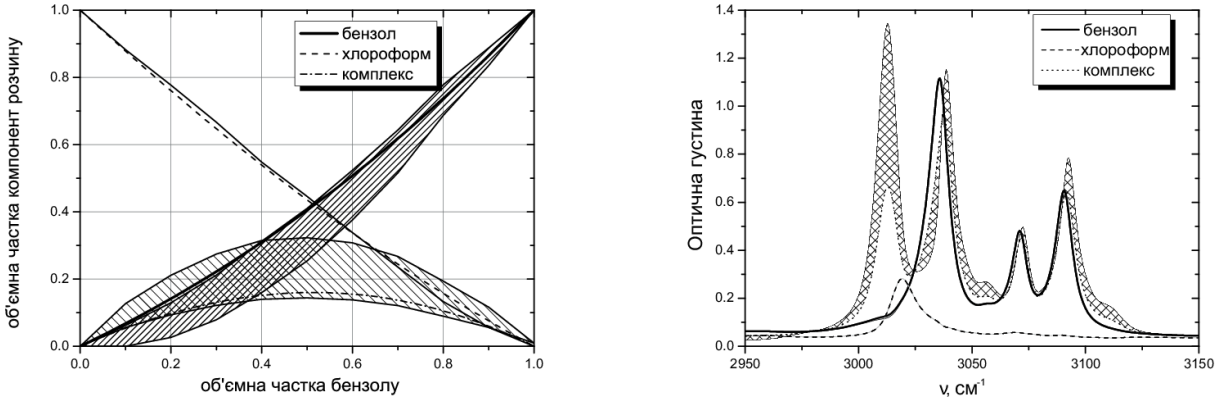

Рис. 3. Концентраційні (ліворуч) та спектральні (праворуч) профілі компонент розчину бензол-хлороформ

Метанол-вода. Результати декомпозиції (граничні спектри) зображені на рисунку 4. Відносна похибка декомпозиції методом MCR-ALS складає 1,21 %. Максимум концентрації комплексів досягається при концентрації метанолу 60 %(об.) і знаходиться в межах $32 \div 61$ %(об.). Значний розкид величини концентрації комплексів пов'язаний зі значним перекриттям спектрів метанолу та води. Останнє пов'язано з тим, що обидві молекули містять $O-H$ групи, що беруть участь в утворенні водневого зв'язку. Це також проявляється в невизначеності спектрів комплексу в область відповідних валетних та деформаційних коливань. Частота $C-O$ коливання метанолу в комплексі зміщена в більш низькочастотну область, порівняно із відповідним коливанням у чистому метанолі. Це узгоджується із проведеним кореляційним аналізом, де частотний зсув проявляється у виникненні відповідного

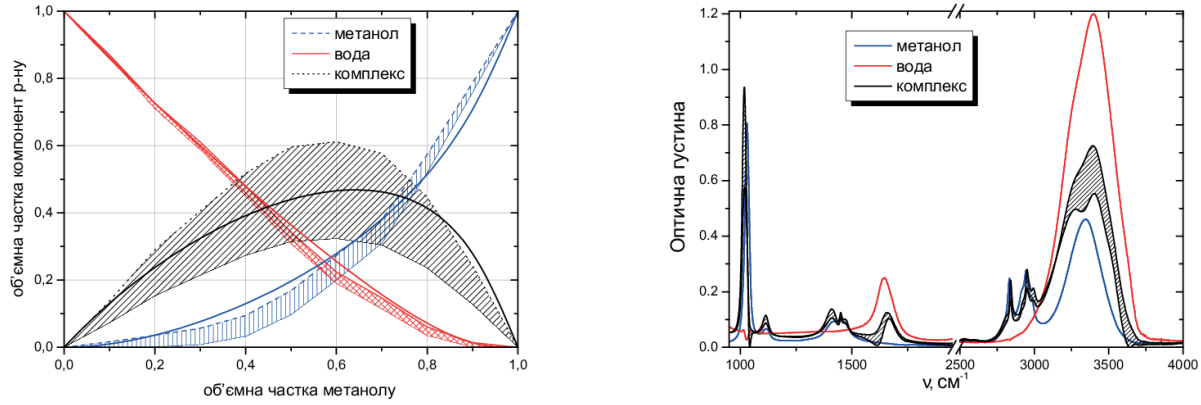

Рис. 4. Концентраційні (ліворуч) та спектральні (праворуч) профілі компонент розчину метанол-вода

кореляційного крос-піка. Оскільки молекули метанолу та води можуть утворювати асоціати, то використовуючи лише спектри ІЧ поглинання складно визначити їх структуру. Враховуючи самоасоціацію води в тримери та метанолу в димери, було виконано модельну декомпозицію матриці ІЧ спектрів. Константа рівноваги становить $K_{\varphi} = 7,2$. Як бачимо, концентраційні профілі компонент розчину, що отримані різними способами, практично співпадають. Неспівпадіння обумовлене тим, що ми розглядаємо значно спрощену модель розчину порівняно з тією, якою вона може бути в реальному.

Ацетон-циклогексан. Результати декомпозиції спектрів зображено на рис. 5. Відносна похибка декомпозиції дорівнює 1,4 %. Цікаво відмітити, що в області концентрацій ацетону 0-20 % (об.), ацетон присутній лише у складі комплексу (тобто тільки у зв'язаному стані). Концентрація незв'язаного ацетону в цій області є нульовою. Концентрація комплексу досягає максимуму в області концентрацій ацетону 45 %(об.) і має розкид в межах $35 \div 60$ %(об.). Отриманий спектральний профіль комплексу має деяку невизначеність в області валентних

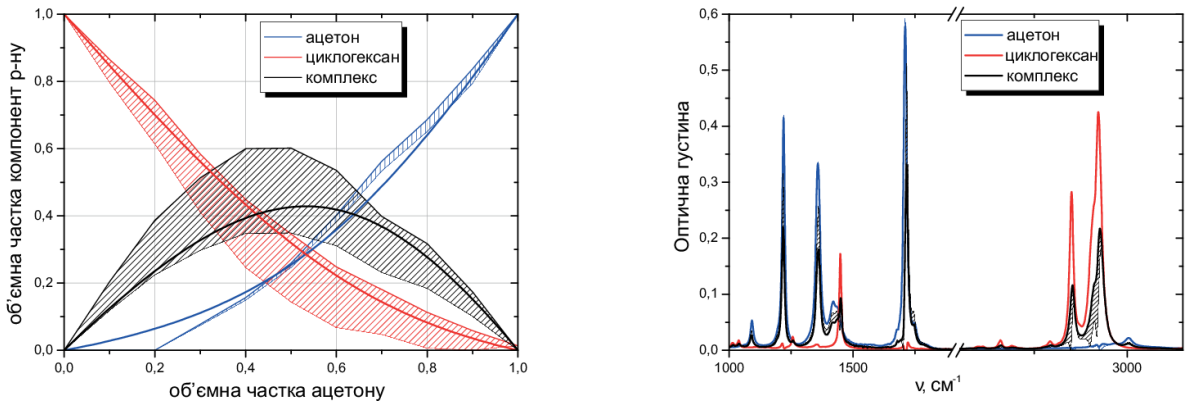

Рис. 5. Концентраційні (ліворуч) та спектральні (праворуч) профілі компонент розчину ацетон-циклогексан

$C-H$ коливань циклогексану, що обумовлено значним перекриттям спектрів чистих компонент та спектру комплексу. Безмодельна декомпозиція дозволяє визначити концентрацію комплексів, проте без додатково аналізу вона не може надати інформацію про характер присутніх у розчині комплексів. Модельна декомпозиція була виконана із врахуванням утворення комплексу типу 2-1. Оптимальна константа рівноваги виявилась $K_{\varphi} = 5,2$. Концентрації комплексу та незв'язаного циклогексану лежать в межах областей допустимих концентрацій, які отримані методом MCR-BANDS. Проте, концентраційні профілі незв'язаного ацетону співпадають не повністю. Зокрема, в області низьких концентрацій ацетону, згідно із модельною декомпозицією, концентрація незв'язаного ацетону не є нульовою. Це свідчить про складніший характер квазіхімічних рівноваг, які притаманні реальному розчину, порівняно зі спрощеною моделлю

Для того, щоб пояснити спектральні зміни було проведено квантово-хімічні розрахунки геометрії та спектрів інфрачервоного поглинання молекулярних комплексів. Розрахунки здійснювалися у пакеті GAMESS в межах методу функціонала густини (використовувався гібридний функціонал Беке-Лі-Янга-Парра B3LYP) у базизі cc-

pVTz. Розраховані спектри лише якісно пояснюють спектри комплексів отриманих методами багатовимірного розділення кривих. Це обумовлено тим, що розрахунок проводився для молекул у вільному просторі, а експеримент дає профілі компонент у рідкому розчині, де взаємодія із оточенням є суттєвою. Тому результуючі концентраційні та спектральні профілі слід розглядати як профілі деяких усереднених молекулярних структур, які формуються у досліджуваному розчині.

У **розділі 4** досліджено вплив комплексоутворення на взаємну дифузію.

В рамках моделі обміну позиціями, яка розглядається у **п. 4.1**, процес взаємної дифузії у розчинах відбувається шляхом обміну позиціями молекул різних сортів. Потік i-ої компоненти записується як:

$$\vec{j}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_c} d_{ij} \cdot \left[\varphi_i \nabla \varphi_j - \varphi_j \nabla \varphi_i \right]. \qquad (5)$$

φ_i – об'ємна частка i-ої компоненти ($0 \le \varphi_i \le 1$); d_{ij} - елементи симетричної матриці дифузійних коефіцієнтів ($d_{ij} = d_{ji}$); N_c - кількість компонент розчину. У випадку бінарного розчину невзаємодіючих компонент рівняння (5) зводиться до виразу, який дає перший закон Фіка.

У **п. 4.2** розглядається теоретичний опис процесу взаємної дифузії у бінарному неідеальному розчинові. Врахування ефектів комплексоутворення дозволяє розглядати реальний бінарний розчин в рамках моделі ідеального асоційованого розчину. В такому разі дифузійне перенесення компоненти 1 відбувається як у незв'язаному стані, так і у складі комплексу. Тому загальний потік 1 можна записати як:

$$\vec{j}_1^{\,tot} = \vec{j}_1 + \bar{\alpha}_1 \vec{j}_3, \qquad (6)$$

де $\bar{\alpha}_1 = \dfrac{n\bar{V}_1}{n\bar{V}_1 + m\bar{V}_2}$ - є об'ємною часткою компоненти A у комплексі A_nB_m; $\bar{V}_i$ - моляр-ний об'єм компоненти i. Потік (6) можна переписати як:

$$\vec{j}_1^{\,tot} = -D_{12}^{eff} \ \varphi_1^{tot} \ \nabla \varphi_1^{tot}. \qquad (7)$$

Тут $\varphi_1^{tot} = \varphi_1 + \bar{\alpha}_{13}\varphi_3$ - загальний відносний об'єм компоненти 1 у розчині. Очевидно, що рівняння (7) має таку ж форму як перший закон Фіка, проте містить узагальнений (ефективний) коефіцієнт дифузії D_{12}^{eff}. Зокрема, так званий «коефіцієнт» D_{12}^{eff} вже не є константою, а залежить від концентрації взаємодіючих частинок:

$$D_{12}^{eff} \ \varphi_1^{tot} = w_{12} \ \varphi_1^{tot} \ d_{12} + w_{13} \ \varphi_1^{tot} \ d_{13} + w_{23} \ \varphi_1^{tot} \ d_{23}, \qquad (8)$$

де w_{ij} визначаються як:

$$w_{12} = \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_1^{tot}}, w_{13} = \bar{\alpha}_2 \left(\varphi_3 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi_1^{tot}} \right), w_{13} = \bar{\alpha}_1 \left(\varphi_2 \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_3 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_1^{tot}} \right) \qquad (9)$$

Коефіцієнти w_{ij} визначають відносний вклад взаємодії між різними компонентами $i, j = 1,2,3$ в ефективний коефіцієнт взаємної дифузії. У випадку утворення комплексу 1:1, вирази (9) можна переписати так:

$$w_{12} = \frac{1+\varphi_3}{1+K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}, w_{13} = \frac{K_\varphi \bar{\alpha}_2 \varphi_1(\varphi_1+\varphi_3)}{1+K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}, w_{23} = \frac{K_\varphi \bar{\alpha}_1 \varphi_2(\varphi_2+\varphi_3)}{1+K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}. \qquad (10)$$

Нескладно перевірити, що

$$w_{12} + w_{13} + w_{23} = 1 \qquad (11)$$

Як бачимо із (8) ефективний коефіцієнт взаємної дифузії D_{12}^{eff} лінійно залежить від коефіцієнтів d_{ij}, тому для відомого значення константи рівноваги K_φ задача відшукання коефіцієнтів d_{ij} зводиться до задачі множинної лінійної регресії.

Для опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії досліджуваних розчинів було використано константи рівноваги, які визначені зі спектрів інфрачервоного поглинання. Оптимальні параметри, які найкраще описують концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Оптимальні значення парціальних коефіцієнтів взаємної дифузії

№	Розчин	Тип рівноваги	K_φ	$d_{ij}\cdot 10^{-9}$ м^2/с		
				d_{12}	d_{13}	d_{23}
1	Ацетон-хлороформ	$A+C$ ŕ AC	2.5	3.86	3.32	1.28
2	Діетиловий ефір - хлороформ	$D+C$ ŕ DC	5.5	4.84	4.31	1.33
3	Бензол-хлороформ	$B+C$ ŕ BC	0.63	2.3	4.5	2.0
4	Ацетон-циклогексан	$2A+C$ ŕ A_2C	5.2	2.16	4.67	0.05
5	Метанол-вода	$3M_2+2W_3$ ŕ $6MW$	7.2	0.04	3.04	1.55

Експериментальні та розраховані (використовуючи знайдені оптимальні параметри) концентраційні залежності коефіцієнта взаємної дифузії зображено на рис. 6.

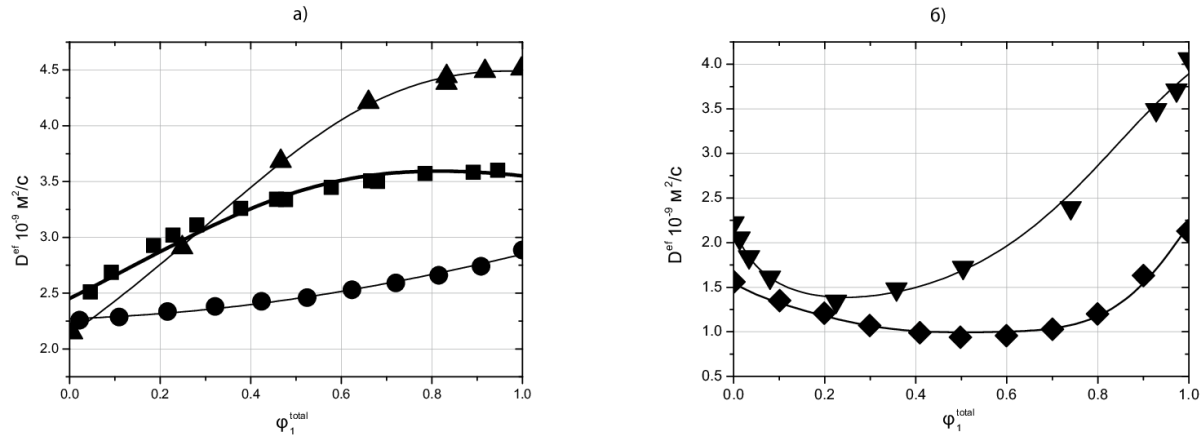

Рис. 6. Розраховані (суцільні лінії) та експериментальні значення коефіцієнта взаємної дифузії: ■ – ацетон-хлороформ, ▲ – діетиловий ефір хлороформ, ● – бензол-хлороформ, ▼ – ацетон-циклогексан, ♦ - метанол-вода

У таблиці 2 наведено середні відносні відхилення розрахованих та експериментальних величин коефіцієнта взаємодифузії, що отримані із використанням різних підходів. На відміну від підходів, де використовується термодинамічний фактор (Даркен, Віґнес, Лі, Боссе, Чоу), а також рівняння стану (Медведєв і Шапіро), і, які демонструють великий розкид похибок залежно від обраної моделі, формула (8) забезпечує єдиний підхід до опису.

Таблиця 2

Відносне середнє відхилення (ARD) експериментальних та розрахованих даних використовуючи різні вирази для коефіцієнта взаємодифузії (ДЕ-Х – діетиловий ефір-хлороформ; А-Х – ацетон-хлороформ; Б-Х – бензол-хлороформ; М-В – метанол-вода; А-Ц – ацетон-циклогексан)

№	Підхід	ARD, %				
		ДЕ-Х	**А-Х**	**Б-Х**	**М-В**	**А-Ц**
1	Моґґрідж + NRTL	2.7	2.2	-	3.3	-
2	Чу та ін. + NRTL	5.7	2.8	-	4.2	-
3	Лі та ін.	3.3	3.3	1.8	9.1	13.5
4	UNIDIF	0.8	1.5	0.5	2.5	2.9
5	Модифіковане рівняння Даркена + UNIQUAC	3.4	1.9	0.7	3.8	15.5
6	Модифіковане рівняння Даркена +NRTL (варіант 2)	1	2.1	0.8	9.0	6.7
7	Віґнес + NRTL	1.2	2.1	0.8	8.5	6.2
8	Віґнес+UNIQUAC	4.5	2.1	0.7	3.4	14.4
9	Шапіро, Медведєв	0.9-8	1.4 -7.4	1.23	5.7-26.9	3.6-20.7
10	Ян та ін.+Wilson	3.1	2.3	0.84	6.3	2.3
11	Ян та ін.+NRTL	4.1	4.2	1.67	13.7	3.2
12	Чоу та ін. + NRTL	4.3	5.5	0.7	7.3	14.5
13	Боссе і Барт + Wilson	17.3	6.0	1.11	17.9	17.9
14	Чоу та ін. + Wilson	5.7	6.2	0.8	7.3	17.7
15	Модифіковане рівняння Даркена + Wilson	16.7	17.0	9.59	27.1	3.3
16	Модифіковане рівняння Даркена+NRTL (варіант 1)	16.3	17.0	10.35	22.6	3.7
17	Віґнес + Wilson	17	18.4	2.4	24.6	22.4
18	**Рівняння (4.4)**	**0.5**	**1.4**	**0.5**	**2.7**	**2.2**

Успішність використання формули (8) в значній мірі залежить від вибору структурної моделі розчину. Останнє повинно бути узгоджено із результатами інших досліджень щодо вимірювання характеристик, які суттєво залежать від структури розчину. Порівняння наших розрахунків із результатами інших підходів показало, що в межах нелінійної теорії дифузії з використанням модельного підходу для визначення структури рідини можна достатньо точно описати концентраційну залежність коефіцієнта дифузії.

У **підрозділі 4.3** розглядається дифузія в ідеальному трикомпонентному розчині. Незважаючи на те, що взаємодія між компонентами розчину відсутня, вони не дифундують незалежно одна від одної. Використання моделі обміну позиціями призводить до того, що потоки компонент не є незалежними, транспорт частинок одного сорту автоматично супроводжується потоком частинок іншого сорту. Як приклад розглянуто перемішування трикомпонентної суміші для випадку, коли концентрація однієї із компонент є сталою вздовж усього об'єму трубки. Числовий розрахунок показав, що за рахунок нелінійності в процесі перемішування буде виникати градієнт концентрації цієї компоненти.

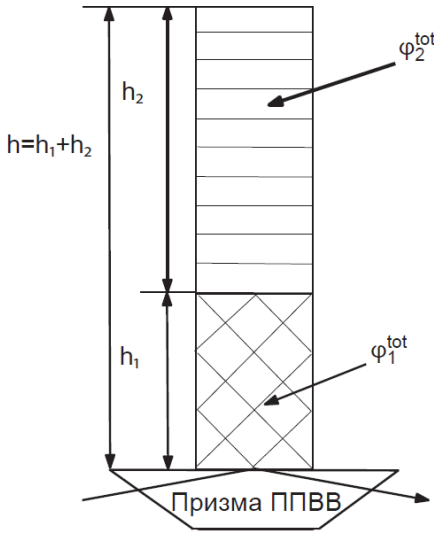

Рис. 7. Схематичне зображення експериментальної установки

Розділ 5 присвячено теоретичному та експериментальному дослідженні динаміки перемішування чистих речовин у вертикальній комірці. Схематичний опис експериментальної установки зображено на рис. 7.

Для теоретичного опису динаміки перемішування чистих речовин необхідна інформація про концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії, яку можна отримати використовуючи модель обміну позиціями. Зроблено такі спрощення: розглядається одновимірна задача (ми нехтуємо товщиною трубки); виконуються умови локальної хімічної рівноваги; не враховуються потоки пов'язані із виникненням градієнтів температури, що виникають під час змішування чистих речовин; не враховуються гравітаційні ефекти. Ці припущення не повинні впливати на якісний характер часової поведінки перемішування. Тоді система рівнянь, яка описує динаміку перемішування, набуває такого вигляду:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \sum_{\substack{j=1,\\ j\neq i}}^{3} d_{ij}\left[\varphi_i \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial x^2} - \varphi_j \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x^2}\right] = 0, \quad \left.\frac{\partial \varphi_i}{\partial x}\right|_{x=0,h} = 0, \quad i = 1,2,3; \tag{12}$$

$$\varphi_1(x,0) = \begin{cases} 1, 0 < x < h_1 \\ 0, h_1 < x < h \end{cases}, \quad \varphi_2(x,0) = \begin{cases} 0, 0 < x < h_1 \\ 1, h_1 < x < h \end{cases} \tag{13}$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1, \quad \varphi_3 = K_\varphi \varphi_1 \varphi_2, \quad 0 \le \varphi_{1,2,3} \le 1 \tag{14}$$

Залежно від співвідношення об'ємів речовин, що змішуються, форма концентраційної залежності концентрації комплексів від часу виглядає по різному: коли об'ємна частка речовини, що дорівнює співвідношенню висот $h_1 / h_1 + h_2$, на дні менше 0,5, то концентраційна залежність має вигляд кривої із максимумом; якщо ж концентрація більша за 0,5, то концентрація комплексу на дні монотонно зростає з часом, поки не досягає свого рівноважного значення.

Для експериментального дослідження було взято рідкі діетиловий ефір та хлороформ. Спектри ІЧ поглинання виміряні у діапазонах: 950-1350 см$^{-1}$ та 2700-3200 см$^{-1}$. Це область валентних $C-H$ коливань діетилового ефіру та хлороформу; деформаційних $C-H$ коливань хлороформу і валентних $C-O$ коливань діетилового ефіру. Рівноважні дослідження показали, що ці області є чутливими до утворен-

ня водневого зв'язку. Враховуючи теоретичні розрахунки, отримані у попередньому пункті, співвідношення об'ємних концентрацій хлороформу та діетилового ефіру складало $h_1/(h_1+h_2)=0,25$. Розрахунки показують, що у такому випадкові часова залежність концентрації комплексу буде кривою із максимумом. Виміряні спектри інфрачервоного вимірювалися протягом 1350 хвилин із інтервалом у 40 секунд.

Кореляційний аналіз (2D COS та 2D CDS) вказує на нелінійність динаміки перемішування на що вказують відповідні ненульові області асинхронних кореляційних спектрів. Як і при дослідженні рівноважних спектрів розщеплення піків коливань можна пояснити утворенням молекулярних комплексів.

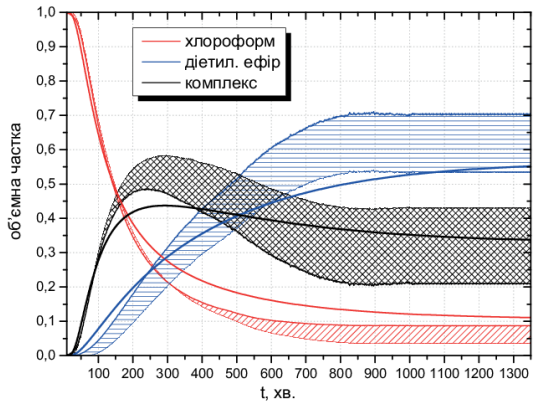

Рис.8. Розраховані (суцільні лінії) та експериментальні часові залежності компонент розчину на дні трубки

Часові залежності концентрацій компонент розчину було отримано використовуючи метод MCR-ALS із подальшою оптимізацією методом MCR-BANDS для знаходження граничних профілів. Для розрахунку теоретичних залежностей було використано парціальні коефіцієнти дифузії знайдені у розділі 4. Експериментальні та теоретичні профілі зображено на рис. 8. Бачимо гарну кореляцію між теоретичними та експериментальними кривими. Аналізуючи отримані концентраційні профілі, бачимо, що приблизно до 50-ої хвилини діетиловий ефір знаходиться лише у складі комплексу, потім концентрація його збільшується. Концентраційний профіль має форму кривої із максимумом, як і було передбачено теоретичними розрахунками. Максимальна концентрація комплексу досягається приблизно через 250 хвилин після початку перемішування. Неспівпадіння розрахованих та експериментальних профілів можна пояснити використанням надто спрощеної теоретичної моделі, оскільки під час перемішування можливе виникнення локальних градієнтів температури і, як наслідок, виникнення додаткових потоків.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено моделюванню дифузійних та спектральних властивостей бінарних розчинів молекулярних рідин. На відміну від газів, де можна обмежитись лише врахуванням бінарної взаємодії, в рідинах і твердих тілах багаточастинкова взаємодія є суттєвою. Одним із методів моделювання рідин є квазіхімічний, в рамках якого реальні рідини та розчини розглядаються як сукупності асоціатів та комплексів різних типів.

Використовуючи метод багатовимірного розділення кривих для аналізу спектральних даних показано, що такі молекулярні розчини: ацетон-хлороформ, діетиловий ефір-хлороформ, ацетон-циклогексан,метанол-вода, бензол-хлороформ можна описати в рамках квазіхімічної трикомпонентної моделі з одним комплексом типу A_nB_m.

Концентраційні та спектральні профілі, які отримані методами багатовимірного розділення кривих, слід розглядати як профілі усереднених (ефективних) молекулярних структур, які формуються у досліджуваних розчинах. Розраховані методами квантової хімії спектри комплексів (без врахування оточення) дозволяють якісно пояснити експериментальні спектральні профілі компонент розчинів.

Показано, що поєднання безмодельних підходів багатовимірного розділення кривих із модельними підходами, які використовують структурну модель розчину, дозволяють покращити якість декомпозиції спектрів. Знайдено константи рівноваги комплексів у п’яти досліджуваних розчинах (ацетон-хлороформ, діетиловий ефір-хлороформ, бензол-хлороформ, ацетон-циклогексан, метанол-вода).

Показано, що використання констант рівноваги (визначених із спектрів інфрачервоного поглинання) при аналізі рівнянь нелінійної дифузії дозволяє зменшити кількість варійованих параметрів і здійснити опис експериментальних значень концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії з достатньою точністю. Для досліджуваного набору розчинів максимальна величина середнього відносного відхилення теоретично розрахованих та експериментальних даних не перевищує 2,7 %, що в цілому є кращим результатом порівняно із такими широковживаними рівняннями як модифіковане рівняння Даркена, рівняння Віґнеса та деякими іншими.

На прикладі діетилового ефіру із хлороформом експериментально показано, що часова динаміка перемішування є суттєво нелінійною за рахунок процесів комплексоутворення. Максимальна концентрація комплексу сягає близько 50 % (об.).

Використання моделі нелінійної дифузії із врахуванням комплексоутворення дозволяє якісно пояснити особливості перемішування діетилового ефіру із хлороформом.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1*. Адаменко І.І. Фізика рідин та рідинних систем /І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. – К.: АСМІ, 2006. – С. 660.

2*. Hansen J.-P. Theory of simple liquids with application to soft matter /
J.-P. Hansen, I.R. McDonald. – Academic Press, 2013. – P. 619.

3.* Gubbins K. The theory of non-electrolyte solutions: an historical review / K. Gubbins // Mol. Phys. – 2013. – Vol. 111. – P. 3666-3697.

4*. Apelblat A. The concept of associated solution in historical development / A. Apelblat // J. Mol. Liq. – 2006. – Vol. 128. – P. 1-31.

5*. Киселев М.Г. Методы компьютерного моделирования / М.Г. Киселев, С.Ю. Носков, Ю.П. Пуховский // Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. – М.: Проспект, 2011. – С. 2-61.

6*. Менделеев Д.И. Растворы / М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С.1163.

7*. Dolezalek F. Zur Theorie der binären Gemische und Konzertrierten Löungen / F. Dolezalek // Z. Phys. Chem. – 1907. – Vol. 64. – P. 727-747.

8*. Durov V.A. Models of liquid mixtures: Structure dynamics and properties / V.A. Durov // Pure Appl. Chem. – 2004. – Vol. 76. – P. 1-10.

9*. Schröer, W. Molecular association in statistical thermodynamics/W. Schröer and V.C. Weiss // J. Mol. Liq. – 2015. – Vol. 205. – P. 22-30.

10*. Darken L.S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems / L.S. Darken // Trans. AIME. – 1948. – Vol. 175. – P. 184.
11*. Vignes A. Diffusion in binary solutions. Variation of diffusion coefficient with composition / A. Vignes // Ind. Eng. Chem. Fund. – 1966. – Vol. 5. – P. 184-201.
12*. Hsu Y.-D. Correlation of the mutual diffusion coefficient of binary liquid mixtures/ Y.-D. Hsu, Y.-P. Chen // Fluid Phase Equilib. – 1998. – Vol. 152 – P. 149-168.
13*. Bosse D. Prediction of diffusion coefficients in liquid systems / D. Bosse, H.-J. Bart // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – P. 1822-1828.
14*. Moggridge G. Prediction of the mutual diffusivity in binary non-ideal mixtures from the trace diffusion coefficients / G. Moggridge // Chem. Eng. Sci. – 2012. – Vol. 71. – P. 226-238.
15*. Local composition based Maxwell-Stefan diffusivity model for binary liquid systems / M. Zhou, X. Yuan, Y. Zhang, K. T. Yu // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – Vol. 52. – P. 10845-10852.
16*. Zhu Q. A local composition model for the prediction of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures from tracer diffusion coefficients / Q. Zhu, G.D. Moggridge, C. D'Agostino // Chem. Eng. Sci. – 2015. – Vol. 132. – P. 250-258.
17*. Shapiro A.A. Evaluation of diffusion coefficients in multicomponent mixtures by means of the fluctuation theory / A.A. Shapiro // Physica A. – 2005. – Vol. 350. – P. 211-234.
18*. Noda I. Two-dimensional correlation spectroscopy / I. Noda, Y. Ozaki. – Chichester: Wiley, 2004. – P. 295.
19*. Noda I. Two-dimensional codistribution spectroscopy to determine the sequential order of distributed presence of species. / I. Noda /J. Mol. Struct. – 2014. – Vol. 1069. – P. 50-59.
20*. Principles and methodologies in self-modeling curve resolution /J.H. Jiang, Y. Liang, Y. Ozaki//Chemom. Intell. Lab. Syst. – 2004. – Vol. 71. – P. 1-12.
21*. Norman S. Model-Based Analysis for Kinetic and Equilibrium Investigations/ S. Norman, M. Maeder//Crit. Rev. Anal. Chem. – 2006. – Vol. 36. – P. 199-209.
22*. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications/J. Jaumot, A. de Juan, R. Tauler//Chemom. Intell. Lab. Syst. – 2015. – V. 140. – P. 1-12.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Nonlinear diffusion in multicomponent liquid solutions / V.V. Obukhovsky, A.M. Kutsyk, V.V. Nikonova, O.O. Ilchenko // Phys. Rev. E. – 2017. – Vol. 95. – P. 022133 (11p.).
2. Kutsyk A. Nonlinear diffusion in the liquid solution of diethyl ether with chloroform / A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol. 61. – P. 107-116.
3. Куцик А. Взаємна дифузія у розчині «ацетон-циклогексан» із врахуванням процесів комплексоутворення / А. Куцик, В. Обуховський // Журн. Фіз. Дослідж. – 2015. – Т. 19, №3. – С. 3603(1-9).
4. Kutsyk A. Complex formation in liquid diethyl ether-chloroform mixtures examined by 2D correlation mid-IR spectroscopy / A. Kutsyk, O. Ilchenko, Y. Pilgun, V. Obukhovsky, V. Nikonova // J. Mol. Struct. – 2016. – Vol. 1124. – P. 117-124.
5. Ilchenko O.O. Formation of molecular complexes in liquid benzene-chloroform mixtures examined by mid-IR and 2D correlation spectroscopy and multivariate curve

resolution / O.O. Ilchenko, A.M. Kutsyk, Y.V. Pilgun, V.V. Obukhovsky, V.V. Nikonova // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol. 61. – P. 508-515.
6. Ilchehko O. Study of complexation in acetone-chloroform mixtures by infrared spectroscopy / O. Ilchehko, A. Kutsyk, V. Obukhovsky // J. Atom. Mol. Phys. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-6.
7. Quantitative analysis of complex formation in acetone-chloroform and ethyl acetate-cyclohexane solutions / O. Ilchehko, V. Nikonova, A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Ukr. J. Phys. – 2014. – Vol. 59. – P. 268-275.
8. NNLS and MCR-ALS decomposition of Raman and FTIR spectra of multicomponent liquid solution / O.O. Ilchenko, Y.V. Pilgun, A.S. Reynt, A.M. Kutsyk // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol. 61. – P. 519-522.
9. Ilchenko O. Raman spectroscopy research on complexation processes in water-methanol solutions / O. Ilchenko, V. Obukhovsky, V. Nikonova, V. Lemeshko, A. Kutsyk // Вісник Київського національного університету. Серія «Радіофізика та електроніка». – 2012. – Вип. 17. – С. 34-38.
10. Ilchenko O.O. Investigation of water cluster structure using Raman spectra temperature dependences / O.O. Ilchehko, A.M. Kutsyk, V.V. Lemeshko, V.V. Nikonova, V.V. Obukhovsky // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – Vol. 6. – P. 01002.
11. The contribution of water cluster vibration modes in Raman spectrum / O. Ilchenko, V. Obukhovsky, V. Lemeshko, V. Nikonova, A. Kutsyk // Вісник Київського національного університету. Серія «Радіофізика та електроніка». – 2011. – Вип. 16. – С. 21-23.
12. High-speed line-focus Raman microscopy with spectral decomposition of mouse skin / O. Ilchenko, Y. Pilgun, T. Makhnii, R. Slipets, A. Reynt, A. Kutsyk, D. Slobodianiuk, A. Koliada, D. Kransnenkov, V. Kukharskyy // Vib. Spectrosc. – 2016. – Vol. 83. – P. 180-190.
13. Determination of composite complexes concentrations in water-methanol solutions / A.M. Kutsyk, O.O. Ilchenko, V.V. Obukhovsky, V.V. Nikonova, V.V. Lemeshko // Proceedings of the VII International Conference “Electronics and applied physics” (Kyiv, Ukraine, October 19-22). - Kyiv: 2011. - P. 11-12.
14. Nonlinear diffusion and intermolecular interactions: experimental verification / V. Obukhovsky, O. Ilchenko, V. Nikonova, A. Kutsyk // 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, July 3-6, 2012). — Lviv: 2012. — P. 157.
15. Kutsyk A. Model based approach to decomposition of FTIR spectra of acetone-chloroform solutions / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky // Proceeding of IX International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists “Shevchenkivska vesna-2013” (Kyiv, Ukraine, March 8-22, 2013). - Kyiv: 2013. - P. 39–41.
16. Ilchenko O. Decomposition of vibrational spectra of liquid mixture based on its structural model / O. Ilchenko, A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Proceedings of XIII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, June 12-15, 2013). — Kyiv: 2013. — P. 177–178.
17. Ilchenko O. Investigation of association processes in binary solutions by vibrational spectroscopy and multivariate regression / O. Ilchenko, A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Book of abstracts of 6-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (Kyiv, Ukraine, May 23-27, 2014). — Kyiv: 2014. — P. 39.

18. Kutsyk A. Influence of complex formation on mutual diffusion in benzenechloroform / A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Scientific and technical conference “Physics, electronics, electrotechnics”(Sumy, Ukraine, April 20-25). — Sumy: 2015. — P. 45.
19. Kutsyk A. Comparison of different methods for description of diffusion in liquid solution of benzene-chloroform / A. Kutsyk, V. Obukhovsky // Proceeding of IX International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists “Shevchenkivska vesna-2015: Radiophysics, electronics and computer systems” (Kyiv, Ukraine, April 2-3, 2015). — Kyiv: 2015. — P. 39–41.
20. Kutsyk A. Concentration dependence of mutual diffusion coefficient in binary liquid mixtures with complex formation / A. Kutsyk, V. Obukhovsky // International conference of students and young scientists “Heureka-2015”, (Lviv, Ukraine, 13-15 May, 2015). — Lviv: 2015. — P. F3.
21. Kutsyk A. M. Investigation of complex formation in liquid mixtures of chloroform by vibrational spectroscopy techniques / A. M. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky // Proceedings of International conference of young scientists and post-graduates IEP-2015, (Uzhgorod, Ukraine, 18-22 May, 2015). — Uzhgorod: 2015. — P. 161.
22. Куцик А. Нелінійна дифузія у розчині «діетиловий ефір -хлороформ» з врахуванням процесів комплексоутворення / А. Куцик, В. Обуховський // Збірка тез 15-ої Всеукраїнської школи-семінару та конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та фізики конденсованої речовини (Львів, 4-5 червня). — Львів: 2015. — С. 15.
23. Influence of molecular complexes formation on mutual diffusion in acetonechloroform liquid mixture / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Nikonova, V. Obukhovsky // Proceedings of XV International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, June 10-13, 2015). — Kyiv: 2015. — P. 113–114.
24. Determination the number of complexes in molecular binary liquid solutions by analyzing the residual intensity of vibrational spectra / O. Ilchenko, A. Kutsyk, Y. Pilgun, V. Obukhovsky // Book of abstracts of the 8-th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy 2DCOS-8, (Vienna, Austria, July 8-11, 2015). — Vienna: 2015. —P. 19.
25. Association in liquid acetone-chloroform and diethyl ether-chloroform mixtures examined by near-IR two-dimensional correlational spectroscopy and multivariate curve resolution / O. Ilchenko, A. Kutsyk, Y. Pilgun, V. Obukhovsky // Book of abstracts of the 8-th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy 2DCOS-8, (Vienna, Austria, July 8-11, 2015). - Vienna: 2015. - P. 36.
26. High-speed line-focus Raman microscopy with MCR-ALS and decomposition analysis / O. Ilchenko, Y. Pilgun, R. Slipets, A. Kutsyk, D. Slobodianiuk, A. Reint, O. Kolada, D. Krasnenkov // Book of abstracts of 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, (Vienna, Austria, July 12-17, 2015). — Vienna: 2015. — P. 14.
27. MCR-ALS analysis of multicomponent liquid solutions in Raman and FTIR spectroscopy / O. Ilchenko, Y. Pilgun, A. Reint, A. Kutsyk // XXII International School-seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals (Chynadiyovo, Ukraine, September 27 – October 4, 2015). — Chynadiyovo: 2015. — P. 168.
28. Molecular complexes formation in liquid solution of benzene with chloroform / O. Ilchenko, A. Kutsyk, V. Obukhovsky, V. Nikonova // XXII nternational School-

seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals (Chynadiyovo, Ukraine, September 27 - October 4, 2015). — Chynadiyovo: 2015. — P. 175.
29. Kutsyk A. Complexation and mutual diffusion in liquid solutions of chloroform / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky // Proceedings of the XI International Conference “Electronics and applied physics” (Kyiv, Ukraine, October 21-24). — Kyiv: 2015. — P. 123-124.
30. Kutsyk A. ATR-FTIR study of mutual diffusion in diethyl ether/chloroform solutions / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky // Book of abstracts of 7-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2016). — Kyiv: 2016. — P. 153.
31. Obukhovsky V. Diffusion in liquid solutions: two approaches / V. Obukhovsky, A. Kutsyk, V. Nikonova // Book of abstracts of 7-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2016). - Kyiv: 2016. - P. 162.
32. Kutsyk A. Mutual diffusion in the vertical cell: theoretical and experimental study / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky // Proceedings of XVI International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (Kyiv,Ukraine, June 15-18). — Kyiv: 2016. — P. 177–178.

АНОТАЦІЯ

Куцик А.М. Вплив комплексоутворення в молекулярних бінарних розчинах на дифузію та інфрачервоні спектри. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню комплексоутворення у бінарних молекулярних розчинах та його впливу на процеси взаємної дифузії. Використання спектроскопії інфрачервоного поглинання дозволяє отримати інформацію про процеси комплексоутворення у бінарних розчинах. Попередній аналіз спектрів було здійснено методами двовимірної кореляційної спектроскопії з метою виокремлення ділянок, де суттєво проявляються ефекти міжмолекулярної взаємодії. Методи багатовимірного розділення кривих використовуються для отримання спектральних та концентраційний профілів компонент розчину. Модельна декомпозиція матриці спектральних даних дозволяє визначити додаткові характеристики досліджуваної системи, а саме константи рівноваги відповідних квазіхімічних реакцій. Для пояснення отриманих спектральних профілів додатково було розраховано методами квантової хімії структури молекулярних комплексів та їх спектри інфрачервоного поглинання.

Врахування комплексоутворення дозволяє пояснити характер концентраційної залежності коефіцієнта дифузії у бінарних розчинах. Використання констант рівноваги відповідних реакцій комплексоутворення у моделі нелінійної дифузії дозволяє досягти кількісного опису експериментальних даних. В рамках запропонованих підходів було експериментально та теоретично досліджено динаміку перемішування чистих речовин у вертикальній комірці.

Ключові слова: комлексоутворення, взаємна дифузія, інфрачервоне поглинання, багатовимірне розділення кривих, кореляційна спектроскопія.

АННОТАЦИЯ

Куцик А.М. Влияние комплексообразования в молекулярных бинарных растворах на диффузию и инфракрасные спектры. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика. Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена исследованию комплексообразования в бинарных молекулярных растворах и его влияния на процессы взаимной диффузии. Использование спектроскопии инфракрасного поглощения позволяет получить информацию о процессах комплексообразования в бинарных растворах. Предварительный анализ спектров был проведен с использованием методов двумерной корреляционной спектроскопии с целью выделения областей, где существенно проявляются эффекты межмолекулярного взаимодействия. Методы многомерного разрешения кривых используются для получения спектральных и концентрационных компонент раствора. Модельная декомпозиция матрицы спектральных данных позволяет определить дополнительные характеристики исследуемой системы, а именно, константы равновесия соответствующих квазихимических реакций. Для объяснения полученных спектральных профилей дополнительно были рассчитаны методами квантовой химии структуры молекулярных комплексов и их спектры ИК поглощения.

Учёт комплексообразования позволяет объяснить характер концентрационной зависимости коэффициента диффузии в бинарных растворах. Использование констант равновесия соответствующих реакций комплексообразования в модели нелинейной диффузии позволяет достичь количественного описания экспериментальных данных. В рамках предложенных подходов была экспериментально и теоретически исследована динамика перемешивания чистых веществ в вертикальной ячейке.

Ключевые слова: комлексообразование, взаимная диффузия, инфракрасное поглощение, многомерное разрешение кривых, корреляционная спектроскопия.

SUMMARY

Kutsyk A.M. Influence of complex formation in binary molecular solutions on diffusion and infrared spectra. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Science in Physics and Mathematics by specialty 01.04.14 – thermophysics and molecular physics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The work is dedicated to the investigation of complex formation in binary molecular solutions and its influence on mutual diffusion processes. Diffusion transfer phenomena in solutions are closely associated with the liquid structure and its modificationsowing to the dissolution. At the macroscopic level it may be manifested as concentration dependence of mutual diffusion coefficient. Difficulties associated with taking intermolecular interaction into account results in the existing variety of approaches to the description of mutual diffusion in molecular solutions. Quasichemical model is one of the simplest and, at the same time, most effective approach of the description of liquids and solutions. In the frame of such approach liquid or solution are treated as a mixture of associates or/and complexes with different sizes.

The processes of complex formation were investigated in diethyl ether-chloroform, acetone-chloroform, benzene-chloroform, methanol-water and acetone-cyclohexane solutions by usage of infrared absorption spectroscopy techniques. The infrared absorption spectra of the investigated solutions were measured in the whole concentration region from the spectrum of the pure component A to the spectrum of the pure component B with the step of 10 % (vol.). The solutions temperature was maintained at 298.15 K. The most sensitive to intermolecular interaction spectral regions were detected by means of correlation spectroscopy techniques (2D correlation spectroscopy and 2D co-distribution spectroscopy). The cross-peaks appearance is the consequence of the corresponding vibrations splitting due to intermolecular interactions. It is the indirect evidence that each component is in two states: unbound and bound (as a part of the molecular complex).

Concentration and spectral profiles of solution components were determined by the usage of multivariate curve resolution techniques. There were used two approaches to the spectral data matrix decomposition. The first one is model-free approach: multivariate curve resolution using alternative least squares. The second approach is model-based decomposition which uses the structural model of the investigated solution. It was shown that infrared absorbance spectra of the investigated solutions with high accuracy can be represented as a linear combination of spectra of three components: two pure (unbound) components and molecular complex. The combination of model-free approaches to multivariate curve resolution with model-based approaches can improve the quality of decomposition of spectra and it allows us to determine additional characteristic of the investigated system (possible type of quasichemical reactions). Quantum chemical calculations of molecular complexes were performed to explain the spectral changes. There were determined optimal geometries of molecular complexes and corresponding infrared absorption spectra.

Taking into account of possible complex formation in binary solutions allowed us to explain of concentration dependence of mutual diffusion coefficient. Nonlinear modification of Fick's law allowed the quantitative description of experimental data. The equilibrium constants of the corresponding reactions of complex formation were found from infrared absorption spectra. Unlike approaches that use the thermodynamic factor (in particular the Darken or Vignes equations) and which show a large spread of errors based on the chosen model, the exchange position model provides a single approach to the description. The comparison of our calculations with the results of other approaches shows that the concentration dependence of mutual diffusion coefficient can be described with satisfactory accuracy. The value of maximal average relative deviation of theoretically calculated and experimental data does not exceed 2.7 % for the set of investigated solutions. The dynamics of the mixing of pure liquids, such as diethyl ether and chloroform, in a vertical cell was analyzed both theoretically and experimentally. Time dependence of concentration profiles determined by MCR-ALS technique is consistent with theoretical calculations. The incompatibility of the curves can be explained by the simplicity of the theoretical model, as well as by the considerable ambiguity of the experimental profiles.

Keywords: complex formation, mutual diffusion, infrared absorbance spectra, multivariate curve resolution, correlation spectroscopy.