

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КУЦИК Андрій Михайлович

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

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ В МОЛЕКУЛЯРНИХ БІНАРНИХ
РОЗЧИНАХ НА ДИФУЗИЮ ТА ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ

01.04.14 — теплофізика та молекулярна фізика

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.М. Куцик

Науковий керівник ОБУХОВСЬКИЙ Вячеслав Володимирович, д.ф.-м.н., проф.

Київ — 2017

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» (104 — фізика та астрономія). 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. Явища дифузійного переносу у розчинах тісно пов'язані зі структурою рідини та змінами цієї структури, що відбуваються внаслідок розчинення. На макроскопічному рівні це може проявляється у концентраційній залежності коефіцієнта взаємної дифузії. Труднощі врахування міжмолекулярної взаємодії призвели до існуючого розмаїття підходів до опису взаємної дифузії у молекулярних розчинах. Одним із найбільш простих і водночас ефективних способів опису рідин та розчинів є квазіхімічна модель. В рамках такого підходу рідина чи розчин розглядається як суміш асоціатів і/чи комплексів різних розмірів. Врахування впливу асоціації та комплексоутворення на процес взаємної дифузії у розчинах можна здійснити у рамках нелінійної модифікації закону Фіка, в якій елементарних акт дифузії відбувається шляхом обміну позиціями між сусідніми частинками.

Як об'єкти дослідження було взято розчини із характерними концентраційними залежностями коефіцієнта взаємної дифузії: а) розчин бензол-хлороформ, для якого характерна залежність, що близька до лінійної; б) розчини ацетону із хлороформом та діетилового ефіру із хлороформом, яким притаманна опукла вгору залежність; в) розчини метанолу із водою та ацетону із циклогексаном, що мають опуклу вниз концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії.

Коливальна спектроскопія, і спектроскопія інфрачервоного поглинання зокрема, є потужним інструментом дослідженням рідин та їх розчинів. Коливальні спектри чутливі до будь-яких структурних змін в досліджуваній системи, адже утворення асоціатів та комплексів супроводжується зміною ступенів свободи (оберто-

вих, а також деяких внутрішніх коливальних), що призводить до появи нових (як правило низькочастотних) міжмолекулярних коливань, а також зсувом частоти внутрішньомолекулярних коливань.

Використовуючи методи спектроскопії інфрачервоного поглинання було досліджено процеси комплексоутворення у розчинах діетиловий ефір-хлороформ, ацетон-хлороформ, бензол-хлороформ, метанол-вода та ацетон-циклогексан. Спектри інфрачервоного поглинання досліджуваних розчинів вимірювалися у всьому концентраційному діапазоні: від спектрів чистої компоненти А до чистої компоненти В із концентраційним кроком 10 % (об.). Температура розчинів підтримувалася на рівні 298.15 К. Було застосовано комплексний підхід до аналізу спектрів інфрачервоного поглинання досліджуваних розчинів. Методами кореляційної спектроскопії (узагальненої кореляційної спектроскопії та аналізу двовимірного розподілу компонент) було виявлено найбільш чутливі до міжмолекулярної взаємодії спектральні ділянки, де значення асинхронного кореляційного спектра не рівне нулеві, що проявляється у появі відповідних асинхронних крос-піків. Поява крос-піків є наслідком розщеплення відповідних коливань внаслідок міжмолекулярної взаємодії (і утворенням водневого зв'язку зокрема), тому можна зробити висновок, що розчинні компоненти знаходяться у незв'язаному стані та у зв'язаному (у складі молекулярного комплексу).

Прогрес в аналітичних методиках дослідження спектрів дозволяє отримувати не лише якісну інформацію про досліджувану систему, але і кількісну. Концентраційні та спектральні профілі компонент розчинів було отримано використовуючи методи багатовимірного розділення кривих. Було використано два методи до декомпозиції спектральної матриці даних. Перший - це безмодельний підхід: багатовимірне розділення кривих із використанням найменших квадратів, що чергуються (MCR-ALS). Оскільки отримані розв'язки неєдині внаслідок математичної неоднозначності, то граничні профілі було знайдено із використанням методу нелінійної оптимізації із обмеженнями (MCR-BANDS). Для концентраційних профілів під час оптимізації використовувались наступні обмеження: умова замкненості, невід'ємності, унімодалності, а також використано відомі значення на границях

концентраційного діапазону. Для спектральних профілів застосовано лише умову невід'ємності. Другий спосіб - модельна декомпозиція, що використовує структурну модель розчину. Використання математичної моделі (рівняння масового балансу у нашому випадку) дозволяє отримати однозначні розв'язки для концентраційних та спектральних профілів. Показано, що спектри інфрачервоного поглинання досліджуваних розчинів із високою точністю можна представити у вигляді лінійної комбінації спектрів трьох складових - двох чистих (незв'язаних) компонент та комплексу. Поєднання безмодельних підходів до багатовимірного розділення кривих із модельними підходами можна покращити якість декомпозиції (можна зменшити невизначеність отриманих результатів) спектрів і визначити додаткові характеристики досліджуваної системи (можливий тип квазіхімічних реакцій та відповідні константи рівноваги).

Для того, щоб пояснити спектральні зміни було проведено квантовохімічні розрахунки молекулярних комплексів. Розрахунки здійснювалися у пакеті GAMESS в межах методу функціонала густини (використовувався гібридний функціонал Беке-Лі-Янга-Парра B3LYP) у базисі $cc-pVTz$. Було отримано оптимальні геометрії молекулярних комплексів та відповідні спектри інфрачервоного поглинання. Незважаючи на відміну розрахованих комплексів від відповідних структур у рідкому стані, проведені розрахунки дозволили на якісному рівні пояснити характер процесів структурування у досліджуваних розчинах та вигляд спектральних профілів отриманих методами багатовимірного розділення кривих.

Врахування можливості утворення комплексів у бінарних розчинах дозволило пояснити концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Нелінійна модифікація закону Фіка на основі використаної структурної моделі розчину забезпечила кількісний опис експериментальних даних. Константи рівноваги відповідних реакцій комплексоутворення було взято із результатів модельної декомпозиції спектрів інфрачервоного поглинання. Це дозволило зменшити кількість варійованих параметрів. На відміну від підходів, де використовується термодинамічний фактор (зокрема рівняння Даркена чи Віґнеса), і які демонструють великий розкид похибок залежно від обраної моделі, модель обміну позиціями за-

безпечує єдиний підхід до опису. Неоднозначність може бути пов'язана із вибором структурної моделі розчину, що повинно бути узгоджено із результатами інших досліджень. 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. Для досліджуваного набору розчинів максимальна величина середнього відносного відхилення теоретично розрахованих та експериментальних даних не перевищує 2,7 %.

Було проаналізовано динаміку перемішування чистих речовин у вертикальній комірці на прикладі діетилового ефіру та хлороформу. З цією метою на дні комірки вимірювалися спектри інфрачервоного поглинання у різні моменти часу. Аналіз спектрів інфрачервоного поглинання показує, що часова динаміка перемішування обраних речовин є нелінійною про що свідчать відповідні ненульові значення асинхронних кореляційних спектрів. Розщеплення асинхронних піків вказує на те, що в процесі перемішування поряд із незв'язаними чистими компонентами утворюється комплекс.

З використанням трикомпонентної моделі розчину було виконано безмодельну декомпозицію експериментальної матриці спектрів із подальшою нелінійною оптимізацією для знаходження граничних профілів, отримано спектральні та концентраційні профілі компонент розчину. Вигляд знайдених спектральних профілів узгоджується із якісними висновками, отриманими шляхом кореляційного аналізу, а також із результатами декомпозиція спектрів інфрачервоного поглинання рівноважних розчинів діетилового ефіру із хлороформом. Часова залежність концентрації комплексу на дні трубки має немонотонний характер, являючи собою криву із максимумом, який досягається приблизно після 250 хвилин після початку змішування.

Було розраховано теоретично часові залежності концентрацій компонент по довжині трубки. Параметри для розрахунків було взято із результатів опису концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Часова залежність концентраційних профілів компонент розчину, які отримані методом MCR-ALS, узгоджується із те-

оретичними розрахунками. Неспівпадіння кривих можна пояснити спрощеністю теоретичної моделі, а також значною невизначеністю експериментальних профілів.

Ключові слова: бінарні молекулярні розчини, комплексоутворення, взаємна дифузія, інфрачервоне поглинання, багатовимірне розділення кривих, двовимірні кореляційна спектроскопія.

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” (104 — Physics and Astronomy). 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 modifications owing 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 influence of association and the formation of complexes on the mutual diffusion process in solution can be taken into account in the framework of a nonlinear modification of Fick's law. In this model the elementary act of diffusion occurs by exchanging positions between adjacent particles.

We chose binary solutions of molecular liquids which have different types of the concentration dependence of mutual diffusion coefficient as the objects of our investigations. These solutions are following: a) benzene-chloroform solution with close to linear dependence; b) acetone-chloroform and diethyl ether-chloroform solutions wi-

th convex up dependences; c) methanol-water and acetone-cyclohexane solutions with convex down concentration dependence of the mutual diffusion coefficient.

Vibrational spectroscopy and infrared absorption spectroscopy in particular is a powerful tool of the investigation of liquid and their solutions. Vibrational spectra are very sensitive to any structures in the investigated system, because the formation of associates and complexes is accompanied with changes of the degrees of freedom (rotational and some internal vibrational) which cause the appearance of new (low frequency as usual) intermolecular vibrations and the frequency shift of intramolecular vibrations.

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 complex approach was applied to the analysis of infrared absorption spectra of the investigated solutions. The most sensitive to intermolecular interaction spectral regions were detected by means of correlation spectroscopy techniques (two-dimensional correlation spectroscopy and two-dimensional co-distribution spectroscopy). Their main characteristic is non-zero values of corresponding cross-peaks of the asynchronous spectrum. The cross-peaks appearance is the consequence of the corresponding vibrations splitting due to intermolecular interactions (and hydrogen bond formation in particular). Thus we can conclude that each component is in two states: unbound and bound (as a part of the molecular complex).

The progress in the analytical techniques of spectra investigation allows us to get not only qualitative, but also quantitative information about the investigated system. 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 (MCR-ALS). Since the resulting

solutions are not unique due to mathematical ambiguity, the boundary profiles were found by using non-linear constrained optimization technique (MCR-BANDS). During optimization process the following constraints were applied to concentration profiles: closure condition, non-negativity, unimodality and the known values at the boundaries of the concentration regions were used. The non-negativity constraint was applied for spectral profiles. The second approach is model-based decomposition which uses the structural model of the investigated solution. The usage of mathematical model (in our case it is the mass balance equation) allows us to get unique solutions for spectral and concentration profiles. 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 (ambiguity of results can be reduced) of spectra and it allows us to determine additional characteristic of the investigated system (possible type of quasichemical reactions and corresponding equilibrium constants).

Quantum chemical calculations of molecular complexes were performed to explain of spectral changes. The calculation were performed using the GAMESS package in the frame of density functional theory (it was used Becke-Lee-Yang Parr hybrid functional B3LYP) with cc-pVTz basis set. There were determined optimal geometries of molecular complexes and corresponding infrared absorption spectra. Despite the failure of the calculated complexes from the corresponding structures in the liquid state, the calculations made it possible to explain on the qualitative level the nature of the structuring processes in the investigated solutions and the form of the spectral profiles obtained by the methods of multivariate curve resolution.

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 based on the used structural model of solution allowed the quantitative description of experimental data. The equilibrium constants of the corresponding reactions of complex formation were found from infrared absorption

spectra. It allowed the reduction of fitting parameters number. 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 ambiguity may be related with the choice of a structural model of the solution, which should be consistent with the results of other studies. 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 in the frame of nonlinear diffusion theory with usage of model-based approaches do determination of liquid structure. The value of maximal average relative deviation of theoretically calculated and experimental data does not exceed 2.7 % for the set of investigated solution.

The dynamics of the mixing of pure liquids, such as diethyl ether and chloroform, in a vertical cell was analyzed. Infrared absorption spectra at the bottom of the cell were measured at different moments of time for this purpose. The analysis of infrared absorption spectra indicates that time dynamics of mixing is nonlinear due to the presence of non-zero values of asynchronous correlation spectra. The splitting of asynchronous peaks indicates that in the process of mixing together with unbound pure components a complex is formed.

Spectral and concentration profiles of solution components were determined using three-component model-free decomposition with further nonlinear optimization for the evaluation of boundary profiles. The appearance of the resulting spectral profiles is consistent with the qualitative conclusions obtained by the correlation analysis, as well as with the results of the decomposition of infrared absorption spectra of equilibrium diethyl ether solutions with chloroform. Time dependence of molecular complex concentration at the bottom of the cell is non-monotonic and reaches its maximal value after 250 minutes from the beginning of the mixing process.

There were calculated theoretically the time dependences of the concentrations of components along the length of the cell. The parameters needed for calculations were taken from the result of the description of concentration dependence of mutual diffusion coefficient. 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, two-dimensional correlation spectroscopy.

Список публікацій здобувача 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. Kustyk 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. Ilcheko O. Study of complexation in acetone-chloroform mixtures by infrared spectroscopy / O. Ilcheko, 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. Ilcheko, 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 investigations of complexation processes in water - methanol solutions / O. Ilchenko, V. Obukhovsky, V. Lemeshko, V. Nikonova, 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. Ilchenko, A.M. Kutsyk, V.V. Lemeshko, V.V. Nikonova, V.V. Obukhovsky // J. Nano-Electron. Phys. - 2014. - Vol. 6. - P. 01002.
11. Ilchenko O. 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. Ilchenko O. 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. Kukharsky // Vib. Spectrosc. - 2016. - Vol. 83. - P. 180-190.
13. Determination of composite complexes concentrations in water-methanol solutions / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky et al. // 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 benzene-chloroform / 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. 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 acetone-chloroform 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. Obukhovskyy // 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. Obukhovskyy // 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. Obukhovskyy, V. Nikonova // XXII International 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. Obukhovskyy // 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. Obukhovskyy // 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.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	19
Вступ	20
Розділ 1. Структурування та процеси взаємної дифузії у бінарних розчинах (Огляд літератури)	26
1.1. Теоретичний опис явищ асоціації та комплексоутворення	27
1.1.1. Статистико-механічні теорії рідин та рідинних систем	27
1.1.2. Модельні теорії	33
1.2. Експериментальні методи дослідження асоціації та комплексоутворення	40
1.2.1. Інфрачервона спектроскопія	41
1.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання	42
1.3. Взаємна дифузія в бінарних розчинах	44
1.3.1. Феноменологія взаємної дифузії	44
1.3.2. Теоретичний опис взаємної дифузії у бінарних розчинах	46
1.3.3. Експериментальне визначення коефіцієнта взаємної дифузії	57
1.4. Висновки до розділу 1	58
Розділ 2. Об'єкти дослідження та методи аналізу коливальних спектрів	60
2.1. Об'єкти дослідження	60
2.1.1. Вибір об'єктів	60
2.1.2. Структурування у бінарних розчинах	60
2.1.3. Експериментальна частина	63
2.2. Кореляційна спектроскопія	63
2.2.1. Постановка задачі	63
2.2.2. Узагальнена двовимірна кореляційне спектроскопія	64

2.2.3.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	68
2.3.	Багатовимірне розділення кривих	70
2.3.1.	Постановка задачі	70
2.3.2.	Неоднозначність розв'язку багатовимірного розділення кривих	72
2.3.3.	Деякі алгоритми вирішення задачі багатовимірного розділення кривих	73
2.3.4.	Методи знаходження областей допустимих розв'язків	78
2.3.5.	Модельні підходи до декомпозиції	81
2.4.	Висновки до розділу 2	82
Розділ 3. Дослідження структурування у бінарних розчинах методом спектроскопії ІЧ поглинання		84
3.1.	Діетиловий ефір-хлороформ	85
3.1.1.	Квантовохімічні розрахунки	85
3.1.2.	Спектри інфрачервоного поглинання розчину діетиловий ефір-хлороформ	87
3.1.3.	2D COS аналіз	88
3.1.4.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	90
3.1.5.	MCR аналіз	92
3.2.	Ацетон-хлороформ	95
3.2.1.	Квантовохімічні розрахунки	95
3.2.2.	Спектри ІЧ поглинання	97
3.2.3.	2D COS аналіз	98
3.2.4.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	100
3.2.5.	MCR аналіз	102
3.3.	Бензол-хлороформ	105
3.3.1.	Квантовохімічні розрахунки	105
3.3.2.	Спектри ІЧ поглинання	106
3.3.3.	2D COS аналіз	107
3.3.4.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	109
3.3.5.	MCR аналіз	111

3.4.	Метанол-вода	114
3.4.1.	Квантовохімічні розрахунки	114
3.4.2.	Спектри ІЧ поглинання	116
3.4.3.	2D COS аналіз	117
3.4.4.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	118
3.4.5.	MCR аналіз	120
3.5.	Ацетон-циклогексан	123
3.5.1.	Квантовохімічні розрахунки	123
3.5.2.	Спектри ІЧ поглинання	125
3.5.3.	2D COS аналіз	126
3.5.4.	Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	127
3.5.5.	MCR аналіз	129
3.6.	Висновки до розділу 3	132
Розділ 4. Вплив комплексоутворення на взаємну дифузію		134
4.1.	Модель обміну позиціями	134
4.2.	Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії	138
4.2.1.	Взаємна дифузія в бінарному неідеальному розчині	138
4.2.2.	Методика знаходження концентраційної залежності коефіцієнта дифузії	142
4.2.3.	Опис концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії деяких бінарних розчинів	143
4.2.4.	Порівняльний аналіз підходів до опису концентраційної залежності коефіцієнта дифузії	148
4.3.	Дифузія в ідеальному трикомпонентному розчині	154
4.3.1.	Постановка задачі	154
4.3.2.	Лінійна модель	154
4.3.3.	Нелінійна модель	155
4.4.	Висновки до розділу 4	157

Розділ 5. Динаміка перемішування бінарного розчину у вертикальній комірці	159
5.1. Постановка задачі	159
5.2. Теоретична модель	160
5.3. Динаміка перемішування діетилового ефіру із хлороформом	163
5.3.1. Часові спектри ІЧ поглинання	163
5.3.2. 2D COS аналіз	164
5.3.3. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент	166
5.3.4. Багатовимірне розділення кривих	167
5.3.5. Теоретичний розрахунок	168
5.4. Висновки до розділу 5	171
Висновки	172
Список використаних джерел	174
Додаток А. Апробація результатів дисертації	200
Додаток Б. Список публікацій здобувача	202

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

2D COS	— two dimensional correlation spectroscopy (двовимірна кореляційна спектроскопія)
2D CDS	— two dimensional codistribution spectroscopy (двовимірна спектроскопія спільного розподілу)
ALS	— alternating least squares (найменші квадрати, що чергуються)
EFA	— evolving factor analysis (еволюційний факторний аналіз)
MCR	— multivariate curve resolution (багатовимірне розділення кривих)
NRTL	— non-random two liquid model (невипадкова двохрідинна модель)
PCA	— principal component analysis (метод головних компонент)
SAFT	— statistical associated fluids theory (статистична теорія асоційованих рідин)
SIMPLISMA	— simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis (простий інтерактивний автотемельний аналіз сумішей)
SVD	— singular value decomposition (розклад по сингулярним значенням)
UNIQUAC	— UNIversal QUAsi-Chemical model (універсальна квазіхімічна модель)
ІЧ	— інфрачервоний
КРС	— комбінаційне розсіювання світла
ППВВ	— порушене повне внутрішнє відбиття
ЯМР	— ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оскільки рідина є проміжною фазою між твердою та газоподібною, то вона має деякі риси, що 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 [1, 2].

Розвиток теорії рідин і рідинних систем здійснюється в декількох напрямках. Зокрема можна виокремити наступні: строгі аналітичні теорії (метод колективних змінних [3], теорія збурень [4], метод інтегральних рівнянь для функцій розподілу [4, 5]); модельні теорії рідин та розчинів (ґраткові, коміркові, асоціативні та ін.), в основі яких лежать ті чи інші уявлення про структуру системи [6–9]; методи комп'ютерного моделювання (Монте-Карло і молекулярної динаміки) [10]. 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 міжмолекулярного взаємодії, або на стадії оцінки статистичного інтеграла.

Особливий клас модельних теорій становлять квазіхімічні моделі [8, 9]. В рамках цього 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 [11]. 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 [12]. Перший кількісний опис рідин і розчинів в межах такого підходу було зроблено Ф. Долежалекком [13].

В теперішній час цей напрям, збагачений новими методами теоретичних розрахунків та новими експериментальними можливостями вивчення розчинів, широко використовується і розвивається. [14–22].

Явища переносу у розчинах тісно пов'язані зі структурою рідини та змінами цієї структури, 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 [16]. Саме відсутність завершеної теорії рідин призвела до існуючого розмаїття підходів до опису взаємної дифузії у рідких молекулярних розчинах [23–35]. 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 досягалася вирішенням наступних *завдань*:

- дослідження комплексоутворення методами спектроскопії інфрачервоного поглинання з подальшим аналізом спектрів методами 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 точності опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії досліджуваних бінарних розчинів із існуючими альтернативними підходами;

— теоретичне та експериментальне дослідження часової динаміки переміщення 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 одержаних 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 середовища. Розроблено метод аналізу експериментальних даних дифузійних явищ, що дозволяє визначити матеріальні параметри

дифузії.

Запропоновано та реалізовано методику дослідження динаміки перемішування рідин. Вперше було досліджено динаміку перемішування діетилового ефіру із хлороформом.

Практичне значення одержаних результатів. Полягає в обґрунтуванні трикомпонентної моделі досліджуваних бінарних молекулярних розчинів. Показано ефективність 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 приймав участь у постановці задач, розробці прийомів і методів розв'язку, 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 чисельного 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, electro-technics” (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 Symposium 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).

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.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРУВАННЯ ТА ПРОЦЕСИ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Особливістю асоційованих розчинів є здатність їх молекул до відносно сильних напрямлених міжмолекулярних взаємодій, які призводять до утворення асоціатів та комплексів [11, 36]. Опис асоційованих рідин здійснюється у межах трьох підходів: хімічного (квазіхімічного), ґраткового та фізичного [16, 37].

В межах квазіхімічного підходу рідина розглядається як суміш асоціатів та комплексів, утворення яких можна описати в межах формалізму хімічних реакцій [16].

Фізичний підхід ґрунтується на мікроскопічних властивостях системи і вимагає знань міжчастинкових потенціалів. При цьому розгляд процесів асоціації здійснюється в межах методу інтегральних рівнянь [38, 39] чи термодинамічної теорії збурень [40].

В ґраткових теоріях (і в подальших модифікаціях коміркових та діркових теоріях), які базуються на ідеї близькості структури рідини та твердого тіла, припускається, що частинки розташовуються у вузлах ґратки і їх рух зводиться до коливань навколо положень рівноваги. Ефекти асоціації та комплексоутворення враховуються відповідним вибором анізотропного потенціала, що діє між частинками, які розташовані у вузлах ґратки [9].

Опис взаємної дифузії у розчинах безпосередньо залежить від моделі рідкого стану, що використовується. Відсутність завершеної теорії дифузії обумовлена відсутністю завершеної теорії рідкого стану, а, як наслідок, спричиняє їхню численність [23–35].

1.1. Теоретичний опис явищ асоціації та комплексоутворення

1.1.1. Статистико-механічні теорії рідин та рідинних систем.

1.1.1.1. Рівняння Боголюбова-Борна-Гріна-Кірквуда-Івона (ББГКІ).

Основною задачею статистичної механіки класичним систем є розрахунок статистичної суми, що може бути подана у вигляді:

$$Z = \frac{Z_{id}Z_{conf}}{V^N}. \quad (1.1)$$

Тут Z_{id} — статистична сума ідеального газу, Z_{conf} — конфігураційний інтеграл [4, 41]. Знання Z дозволяє обрахувати всі термодинамічні функції системи. При цьому припускається, що міжмолекулярна взаємодія не впливає на внутрішні ступені свободи молекул (обертальні, коливальні, електронні), що є недостатньо обґрунтованим кроком, зокрема для систем із сильними міжмолекулярними взаємодіями типу водневих зв'язків [42].

Точний вигляд статистичні суми Z вдається знайти лише для деяких модельних систем. Проте для реальних систем внаслідок величезної розмірності конфігураційного простору ця задача є надзвичайно складною. Тому в теорії неупорядкованих систем широкого розповсюдження набув підхід розвинутий в роботах М. М. Боголюбова [43]. Основана ідея ґрунтується на розгляді рівнянь для частинкових функцій розподілу, які задають ймовірність конфігурацій двох, трьох і т.д. частинок при довільному розподіленні решти. Особливістю методу функцій розподілу є те, що рідкофазні системи не розглядаються як безструктурні, а враховуються кореляції розподілу частинок (ближня впорядкованість).

В статистичній механіці рідин точною є система інтегро-диференційних рівнянь ББГКІ для l - частинкових функцій розподілу [2, 4]:

$$k_B T \nabla_1 g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) + g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) \nabla_1 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) + \rho \int_V \nabla_1 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l+1}) d\mathbf{r}_{l+1} = 0, l = 1, \dots, N. \quad (1.2)$$

Тут $g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = g_l$ — l -частинкова функція розподілу ; ∇_1 — градієнт відповідної функції по координатах першої частинки; ρ — густина частинок у системі.

Потенціальну енергія групи, що складається із l -частинок, записують як

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = \sum_{1 \leq i \leq l} U_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leq i, j \leq l} U_{ij}(r_{ij}) \quad (1.3)$$

де $U_i(\mathbf{r}_i)$ — енергія частинки, що знаходиться у точці \mathbf{r}_i у зовнішньому полі; $U_{ij}(r_{ij})$ — енергія парної взаємодії частинок i та j . Зауважимо, що в (1.3) нехтується взаємодіями більш високого порядку, ніж бінарні. Тобто не враховується той факт, що при взаємодії частинок, наприклад, a і b відбувається деформація структури обох частинок. Внаслідок цього взаємодія третьої частинки c із частинками a і b в загальному вже не буде адитивною функцією взаємодій $c - a$ і $c - b$ [44].

Система (1.2) є ланцюжком рівнянь, в якій кожне рівняння пов'язане із наступним: одночастинкова функція розподілу пов'язана із двохчастинковою, двохчастинкова — з трьохчастинковою і т.д. Розв'язати подібну систему рівнянь можна лише використовуючи відповідні наближення, які завжди призводять до обривання ланцюжка на якомусь значенні l , зазвичай $l = 2$. В адитивному наближенні (1.2) ланцюжок рівнянь ББГКІ можна звести до системи двох інтегральних рівнянь для двох нижчих функцій розподілу — одночастинкової (унарної) $g_1(\mathbf{r}_1)$ і двохчастинкової (парної) $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g_2(r_{12})$. Цей результат має фундаментальне значення, оскільки у цьому випадкові властивості системи визначаються (причому повністю і за будь-яких умов) тільки цими двома функціями. У випадку ізотропних середовищ за відсутності зовнішніх силових полів усі положення однієї частинки рівноймовірні, і унарна функція розподілу для будь-яких значень аргумента буде рівною одиниці. Тому для опису рідин найбільший інтерес являє використання парної функції розподілу $g_2(r_{12})$. В частковому випадку, коли остання залежить лише від взаємного розташування пари частинок (тобто коли взаємодія між частинками є центральною) вводиться так звана функція радіального розподілу (ФРР): $g(r) \equiv g_2(r_{12})$.

В апараті частинкових функцій розподілу парна функція має особливо важливе значення, оскільки через ФРР для систем із парною центральною взаємодією між частинками виражаються усі основні термодинамічні функції.

Також важливою обставиною є те, що парні функції розподілу можна отри-

мати із експериментальних рентгено- чи нейтронодифракційних даних. ФРР — основна характеристика структури рідини. Як і інші частинкові функції розподілу вона залежить від температури і густини $g(r) = g(r, \rho, T)$. ФРР визначає ймовірнісний зв'язок (кореляцію) у взаємному розташуванні частинок. Впорядкованість, яка виникає внаслідок взаємодії, проявляється на графіку функції $g(r)$ у вигляді піків, а зменшення амплітуди піків показує поступове ослаблення кореляцій зі збільшенням відстані ($\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$). Така поведінка функції свідчить про наявність у рідині ближнього порядку та відсутність дальнього (на великих відстанях). В інтервалі відстаней $0 \leq r < R$ (R — радіус частинки) $g(r) = 0$, що відображає важливу особливість фізичної природи систем — взаємну непроникність частинок, що обумовлена існуванням сил відштовхування. Положення максимумів r_{m_1}, r_{m_2}, \dots ФРР визначають найбільш ймовірні міжчастинкові відстані. Ширини піків на половині їхньої висоти характеризують середньоквадратичне відхилення частинок від рівноважного положення, а площі під піками визначають середнє число частинок n , що знаходиться на даних відстанях r_{m_i} і r_{m_j} від центральної (координаційні числа).

1.1.1.2. Метод інтегральних рівнянь. Оскільки ФРР одночасно описує структуру і термодинамічні властивості рідини, то її знаходження складає основну задачу методу інтегральних рівнянь (ІР). Одночасно метод ІР надає теоретичну можливість вирішення оберненої задачі про відновлення вигляду міжмолекулярного потенціалу $U(r)$ із відомої (наприклад, із результатів дифракційних експериментів) функції $g(r)$. В свою чергу, це дозволяє виконати пряму експериментальну перевірку рівняння для теоретичної ФРР.

В основі методу ІР лежить запис точного рівняння для частинкової функції розподілу (зазвичай парної) для рішення якого вводять деякі наближення [5]. Такий підхід дозволяє перейти до спрощеного інтегрального рівняння для функції розподілу, яке у більшості випадків можна розв'язати чисельно, а в деяких випадках навіть аналітично. Введення наближень часто мотивується міркуванням математичної простоти, тому їх обґрунтованість залежить від подальшого

узгодження з комп'ютерним моделюванням чи експериментом. На сьогоднішній день основним рівнянням для обрахунку ФРР є інтегральне рівняння Орштейна-Церніке (ОЦ), яке дозволяє врахувати кореляції між парою частинок [2,4]. Можна вважати, що повна кореляція між положеннями частинок складається із двох частин: прямої (враховується лише взаємодія між двома частинками) і непрямой, що обумовлена наявністю третьої частинки. Взаємодії більш високого порядку вважаються слабкими.

Таким чином, повну кореляцію можна записати як суму прямої і непрямой кореляцій, причому остання повинна бути усереднена по всіх положеннях третьої частинки:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})d\mathbf{r}_3. \quad (1.4)$$

і розглядається як означення прямої кореляційної функції $c(r)$. Повна кореляційна функція $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$, тому рівняння (1.4) можна вважати інтегральним рівнянням для ФРР $g(r)$.

Рівняння ОЦ (1.4) містить дві невідомі функції $c(r)$ і $h(r)$, тому для його вирішення необхідно мати замкнуту систему. Для цього вводять додаткове рівняння — так зване «замикання», яке також пов'язує повну і пряму кореляційну функції. Як правило, умова замикання є алгебраїчним рівнянням і визначається наступною процедурою

$$h(r) + 1 \equiv g(r) = \exp(-\beta U(r) + \gamma(r) + B[\gamma(r)]). \quad (1.5)$$

Тут $\beta = 1/k_B T$; $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ — непряма кореляційна функція; $B[\gamma(r)]$ — емпірична функція, яка називається містковим чи брідж-функціоналом чи просто «містком». Останній є функцією непрямой кореляційної функції $\gamma(r)$.

Розв'язок сумісної системи рівнянь (1.4) і (1.5) при заданих $U(r)$, T , ρ і $B(r)$ дозволяє отримати набір необхідних функцій розподілу і, як наслідок, всі структурні і термодинамічні параметри рідини. Проте однією із проблем реалізації подібної задачі є відсутність точного виразу для брідж-функціонала. Тому на практиці зазвичай використовують наближені вирази для $B[\gamma(r)]$. Застосовність таких наближених рівнянь обмежена типом потенціалів взаємодії $U(r)$. Відмітимо,

що вибір замикання, взагалі кажучи, є неоднозначним, і може значно вплинути на розв'язок рівняння ОЦ. При виборі $B[\gamma(r)]$ важливо оцінити точність замикання. Існує низка апроксимацій брідж-функціоналу [5, 45], які визначають той чи інший вигляд замикаючого рівняння (1.5). Надати чіткого фізичного змісту наближенням, які використовуються під час виведення замикань не вдається. По суті, вони є математичними апроксимаціями виразу (1.5), які задовольняють найбільш загальні формальні умови, які накладаються на кореляційні функції.

Аналітично розв'язати рівняння ОЦ можливо лише для обмеженого набору міжмолекулярних потенціалів та умов замикання (зокрема, для системи твердих сфер у наближенні Перкуса-Йєвіка [2]).

1.1.1.3. Теорія збурень. Ближня впорядкованість молекул простих рідин значною мірою визначається силами відштовхування [46]. Цей факт став основою для застосування до рідин термодинамічної теорії збурень, яка оперує розкладом термодинамічних функцій по деякому малому параметру, який характеризує відмінність потенціалу міжмолекулярної взаємодії реальної системи та системи, що обрана як базова. Зазвичай як базис береться система із чисто відштовхувальним потенціалом взаємодії (наприклад, потенціал твердих сфер), а сили притягання розглядаються як збурення [6].

Найбільш повно теорія збурень розроблена для систем, в яких міжмолекулярна взаємодія описується достатньо добре за допомогою центрального сферично симетричного потенціала. Теорія збурень також використовується для систем, утворених невеликими несферичними молекулами, нецентральний характер силового поля яких обумовлений асиметрією сил відштовхування та наявністю дипольного та квадрупольного моментів [6]. Проте для опису асоційованих систем, молекули яких характеризуються сильною асиметрією силового поля (що обумовлена специфічними притягувальними взаємодіями типу водневого зв'язку) звичайні методи термодинамічної теорії збурень практично непридатні. Сильні напрямлені міжмолекулярні взаємодії не можна розглядати як малі поправки і повинні враховуватися в теорії з самого початку [6, 40, 47].

Значний внесок в теорію асоційованих рідин із водневими зв'язками було зроблено Вертхаймом [48–51]. В цих роботах запропоновано ефективний метод класифікації та підсумовування діаграм у розкладі великої статистичної суми по степенях активності. Геометрія взаємодії вводиться на ранньому етапі. Як базова розглядається система твердих сфер. Притягальні взаємодії типу водневих зв'язків моделюються силовим центром, який розміщений біля поверхні твердої сфери і описується потенціалом прямокутної ями. В моделі Вертхайма парний потенціал взаємодії між молекулою 1 типу α та молекулою 2 типу β записується як

$$u_{\alpha\beta}(12) = u_{\alpha\beta,0}(12) + \sum_i \sum_j u_{\alpha\beta}^{ij}(r_{ij}), \quad (1.6)$$

де $u_{\alpha\beta,0}$ — базисний потенціал взаємодії; $u_{\alpha\beta}^{ij}(r_{ij})$ — короткодійний притягальний потенціал між силовим центром i молекули 1 типу α та силового центру j молекули 2 типу β ; r_{ij} — відстань між силовими центрами. Вільна енергія Гельмгольца розчину записується як

$$\frac{F - F_0}{NkT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left[\sum_i \left(\ln X_{\alpha}^i - \frac{X_{\alpha}^i}{2} \right) + \frac{1}{2} n_{\alpha} \right], \quad (1.7)$$

де x_{α} — молярна частка компоненти типу α ; X_{α}^i — частка молекул типу α із вільним (не зв'язаним) силовим центром i ; n_{α} — число силових центрів на молекулах типу α . Вирази для часток молекул X_{α}^i отримуються шляхом мінімізації вільної енергії і мають наступний вигляд:

$$X_{\alpha}^i = \left[1 + \rho \sum_{\beta} \sum_j x_{\beta} X_{\beta}^j \Delta_{\alpha\beta}^{ij} \right]^{-1}, \quad (1.8)$$

де ρ є частинковою густиною, а $\Delta_{\alpha\beta}^{ij}$ визначається як

$$\Delta_{\alpha\beta}^{ij} = \int \left\langle g_{\alpha\beta,0}(12) f_{\alpha\beta}^{ij}(12) \right\rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r}_{12}. \quad (1.9)$$

Тут $f_{\alpha\beta}^{ij}(12)$ — f -функція Майєра; $g_{\alpha\beta,0}(12)$ — функція радіального розподілу базисної системи. Усереднення у виразі (1.9) здійснюється по всім орієнтаціям молекул.

Теорія Вертхайма дозволила описати стеричне насичення водневих зв'язків і може враховувати різну топологію асоціатів (як утворення ланцюгів, так і циклічні утворення). Модель показує чудове співпадіння із результатами молекулярного моделювання для низки моделей потенціалів взаємодії сильноасоційованих систем [9, 40].

Роботи Вертхайма стали базисом для так званої статистичної теорії асоційованих рідин (statistical associated fluids theory, SAFT) [52], де використано теорію збурень Вертхайма першого порядку. В модель внесені додаткові припущення, зокрема діаметри твердих сфер та глибина прямокутної ями вважаються залежними від температури. В моделі SAFT залишкова вільна енергія записується як

$$F - F_0 = F_{seg} + F_{chain} + F_{assoc}, \quad (1.10)$$

де F_{seg} — вклад від взаємодії між сегментами ланцюга; F_{chain} — енергія утворення ланцюга; F_{assoc} — енергія асоціації, яка визначається рівнянням (1.7). Рівняння SAFT широко використовуються для опису асоційованих рідин та розчинів та мають низку модифікацій, які, в основному, відрізняються способом врахування дисперсійних взаємодій [7, 53].

Модель SAFT сформульована у термінах змінних (потенціал прямокутної ями, діаметр твердих сфер), які не є достатньо чіткими під час опису систем, які складаються із несферичних молекул. Виведення основних співвідношень базується на модельному (і не достатньо реалістичному) потенціалові міжмолекулярних взаємодій та включає ряд додаткових спрощень. Окрім того, отримані теоретичні співвідношення часто містять функції та параметри для яких відсутні конструктивні способи розрахунку, що, в свою чергу, обумовлює використання додаткових спрощень.

1.1.2. Модельні теорії.

1.1.2.1. Ґраткові моделі розчинів. Ґраткові моделі рідких систем ґрунтуються на припущенні про близькість структури рідини та кристалу [6, 54, 55].

Припускається, що кожна молекула займає визначену кількість вузлів r_i у квазі-кристалічній ґратці із координаційним числом z та має q_i ділянок, які відповідають за взаємодію із сусідніми молекулами.

Одна із перших ґраткових моделей, яка була запропонована для опису термодинамічних властивостей асоційованих розчинів багатоатомних молекул, була розвинута Баркером [56–58]. Вона є узагальненням теорії строго регулярних розчинів Гуггенхайма [55]. Неоднорідність силового поля молекули в моделі Баркера моделюється виділенням в молекулах контактних ділянок (i та j) та заданням енергії взаємодії ω_{ij} цих ділянок під час контакту. Основним припущенням теорії є відсутність вакансій, тобто всі вузли ґратки зайняті. Число пар контактів знаходять в межах квазіхімічного наближення Гуггенхайма:

$$\frac{N_{ij}}{N_{ii}N_{jj}} = 4 \exp\left(-\frac{\omega_{ij}}{k_B T}\right).$$

Ця модель здебільшого використовується для обрахунку коефіцієнтів активності γ_i та надлишкових функцій G^E і H^E . Оскільки ґратка жорстка і всі вакансії відсутні, то зміна об'єму при змішуванні $V^E = 0$. В наближенні Баркера надлишкові термодинамічні функції є сумою комбінаторного та залишкового внесків:

$$G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E. \quad (1.11)$$

Комбінаторний внесок визначається формулою Гуггенхайма для атермічної суміші r -мерів [55]:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^k q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}, \quad (1.12)$$

де x_i — мольна частка компоненти i ; $\phi_i = x_i r_i / \sum_j x_j r_j$ — її об'ємна і $\theta_i = x_i q_i / \sum_j x_j q_j$ — поверхнева частка; z — координаційне число ґратки; r_i — кількість вузлів, які займає частинка сорту i ; $q_i z$ — число контактних ділянок частинки i . Для лінійних молекул $q_i z = r_i(z - 2) + 2$. Залишковий вклад для k -компонентної системи визначається як:

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i q_i z \tilde{X}_i, \quad (1.13)$$

де \tilde{X}_i — розв'язок системи рівнянь:

$$\tilde{X}_i \sum_j \theta_j \tilde{X}_j \exp\left(-\frac{\omega_{ij}}{k_B T}\right) = 1, \quad i = 1, \dots, k. \quad (1.14)$$

Енергія взаємообміну ω_{ij} та геометричні характеристики молекул та квазікристалічної ґратки r_i , z є параметрами моделі, значення яких визначаються шляхом розв'язання оберненої задачі на основі аналізу термодинамічних функцій змішування розчину.

Модель Баркера має достатньо загальне формулювання і при підходящому виборі параметрів дозволяє розумно врахувати хімічну природу та будову молекул. Вибір числа контактних точок, які відповідають за специфічні взаємодії, визначає можливий тип асоціативних структур.

Основним недоліком ґраткових моделей в цілому — це перебільшення ступеня впорядкованості структури рідких розчинів [6, 54, 55]. Це припущення обмежує можливість застосування теорії до розчинів, в який відбувається перебудова структури при зміні концентрації чи температури. Окрім того, до недоліків можна віднести факт, що модель контактних взаємодій у варіанті Баркера припускає короткодіючий характер усіх взаємодій, що не виконується для розчинів сильно полярних речовин.

Вказані недоліки певним чином дозволяють подолати коміркові ґраткові моделі [55], в яких допускається рух молекул відносно вузлів ґратки. Ще більші можливості мають діркові теорії, які допускають наявність незайнятих вузлів ґратки. На відміну від коміркових, діркові теорії можна застосовувати для опису як рідкої, так і газової фази.

Моделі, які використовують статистику Гуггенхайма (1.12), обмежені випадком лінійних молекул. Врахування як розмірів, так і форми молекул здійснено у статистиці Гуггенхайма-Ставермана [59]:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^k q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \sum_{i=1}^k \left\{ l_i - \phi_i \sum_{j=1}^k \frac{x_j l_j}{x_j} \right\}, \quad (1.15)$$

де величина $l_i = z(r_i - q_i)/2 - (r_i - 1)$ — фактор об'ємності. Для циклічних молекул $l_i = 0$, для лінійних молекул — $l_i = 1$.

Модифікація теорії Баркера була запропонована в роботах [60,61], де вакансії в ґратці розглядалися як додаткові компоненти розчину. Комбінаторна складова термодинамічних величин визначалася за допомогою статистики Гуггенхайма-Старвермана.

У моделі Баркера водневий зв'язок враховується неявно. У роботах [62,63] була запропонована модель ґраткового флюїда із водневими зв'язками (Lattice Fluid Hydrogen Bonding, LFHB), де міжмолекулярні взаємодії були розділені на фізичні (ван-дер-ваальсові) та хімічні (специфічні, водневий зв'язок). Це дозволило більш точно врахувати напрямлений характер водневих зв'язків і підвищити точність опису термодинамічних функцій.

1.1.2.2. Моделі локального складу. Концепція локального складу вперше була сформульована у роботі Вільсона [64] і значно вплинула на розвиток сучасних методів розрахунку надлишкових термодинамічних функцій розчинів та фазових рівноваг [6,47].

Основною особливістю цього підходу є те, що локальне впорядкування враховується за допомогою співвідношення типу больцманівського розподілу:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(-\frac{c_{ji}}{RT}\right), \quad (1.16)$$

де x_{ji} і x_{ii} — локальні молярні частки компонент j та i в околі центральної молекули i ; $c_{ji} = \lambda_{ji} - \lambda_{ii}$ — параметр, що характеризує відмінність в енергіях взаємодії пар $(j - i)$ і $(i - i)$, причому параметри λ_{ji} і λ_{ii} характеризують взаємодію пар $(j - i)$ і $(i - i)$; діагональні коефіцієнти $c_{ii} = 0$.

Параметр c_{ji} — напівфеноменологічний; припускається, що він не залежить від концентрації і густини розчину, але, взагалі кажучи, може залежати від температури. Для бінарної системи 1-2 вводять два енергетичних параметри c_{21} і c_{12} , через які визначають середні локальні склади в околі частинки 1 (x_{11} і x_{21}) та частинки 2 (x_{22} і x_{12}). Локальні склади задовольняють умову нормування

$$\sum_{j=1}^k x_{ji} = 1 \quad (1.17)$$

Зокрема для бінарної системи $x_{21} + x_{11} = 1$; $x_{12} + x_{22} = 1$.

У моделі Вільсона [64] надлишкова енергія Гіббса має вигляд:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k x_i \ln \sum_{j=1}^k x_j \Lambda_{ij}, \quad (1.18)$$

де $\Lambda_{ij} = \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$ — параметр Вільсона; λ_{ij} — параметр взаємодії між компонентами i та j . Рівняння для бінарної суміші містить два параметри Λ_{12} та Λ_{21} . В розрахунках ці параметри виступають як підгоночні і визначаються з експериментальних даних по G^E .

Властивості багатокомпонентних розчинів описуються на основі лише параметрів відповідних бінарних систем. Таким чином, рівняння Вільсона дає можливість передбачення коефіцієнтів активності в багатокомпонентних системах на основі даних про бінарні системи. Зазвичай припускають, що у відносно невеликому інтервалі температур параметри c_{ij} можна вважати сталими; вплив температури на величину G^E/RT враховується через параметри Λ_{ij} .

Рівняння Ренона і Праузніца [65], яке називають NRTL (Non-Random Two Liquid equation), поєднує концепцію локального складу та двохрідинну теорію. Окрім двох енергетичних параметрів, які по змісту аналогічні параметрам Вільсона для бінарної системи, воно містить третій параметр, що характеризує ступінь впорядкованості розподілу молекул у розчині. Рівняння NRTL має вигляд:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^k \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^k G_{li} x_l} \right) \quad (1.19)$$

де $G_{ji} = \exp(-a_{ji}\tau_{ji})$; $\tau_{ji} = \frac{g_{ji}-g_{ii}}{RT}$; $a_{ji} = a_{ij}$; $a_{ii} = \tau_{ii} = 0$. У моделі NRTL на підгоночні параметри τ_{ji} не накладається жодних обмежень, тоді як параметр a_{ji} може змінюватися у межах 0.2-0.5.

Рівняння NRTL дозволяє розглядати не лише рівновагу рідина-пара, а й рівновагу рідина-рідина. Для бінарної суміші в ізотермічних умовах варіюванням трьох параметрів зазвичай можна отримати достатньо гарний опис рівноваг тільки двох

типів. Для узгодженого опису фазових рівноваг (G^E) та теплот змішування потрібно враховувати температурну залежність всіх параметрів, проте одночасно описати G^E та H^E з пристойною точністю не завжди вдається.

Модель Абрамса і Праузніца UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical equation) [66] поєднує в собі концепцію локального складу та ґраткову теорію розчинів Гугенхайма-Ставермана. Величина G^E для бінарного розчину записується як сума залишкового та комбінаторного вкладів (1.11). Комбінаторний вклад G_{comb}^E визначається формулою (1.12). Вираз для залишкового вкладу G_{res}^E має вигляд:

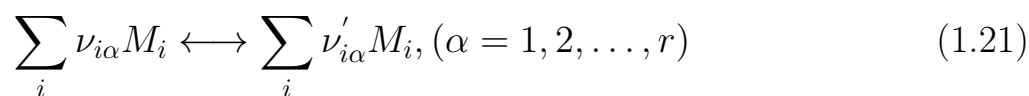
$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^k \theta_j \tau_{ji} \right). \quad (1.20)$$

Модель UNIQUAC містить наступні параметри: τ_{ij} — енергетичні параметри (які виступають як підгоночні); r_i , q_i — ван-дер-ваальсівський об'єм та площа молекули в одиницях стандартного сегмента по Бонді (через ці величини виражаються об'ємні та поверхневі частки компонентів). Координаційне число z покладається рівним 10.

В рамках моделі UNIQUAC можна описати як гомогенні розчини, так і явища розшарування, причому для останніх результати виявляються кращими ніж результати моделі NRTL. Для гомогенних розчинів всі три моделі (Вільсона, NRTL, UNIQUAC) мають приблизно однакову точність опису властивостей як для бінарних систем, так і для багатокомпонентних розчинів [6].

Подальшим розвитком моделей локального складу є так звані групові моделі [47, 67]. Основною ідеєю є розгляд системи не як суміші хімічних компонент, а як суміші хімічних груп, які, як припускається, дають адитивний вклад у властивості системи. Привабливість групового підходу пов'язана з тим, що багато різних молекул утворені із відносно невеликої кількості груп і потрібно не так багато параметрів, щоб розрахувати термодинамічні властивості великої кількості систем.

1.1.2.3. Квазіхімічні теорії. В межах квазіхімічний підходу процеси, які відбуваються в речовині, описуються рівняннями «хімічних» реакцій [11, 16, 42, 68]:



де M_i позначає тип «реагента» в реакції i ; $\nu_{i\alpha}$, $\nu'_{i\alpha}$ — його стехіометричні коефіцієнти в реакції α .

Квазіхімічний підхід можна розглядати як розповсюдження методів термодинаміки і кінетики хімічних реакцій для опису внутрішніх процесів у речовині (трансляційно-орієнтаційні перестройки молекулярної структури, зокрема процеси асоціації та комплексоутворення, іонні рівноваги і т.д.) [11, 42]. В цьому плані квазіхімічна концепція зберігає достоїнства та обмеження макроскопічного розгляду хімічних реакцій. З іншого боку, після конкретизації природи процесів, які описуються рівнянням (1.21), використовуються молекулярно-статистичні моделі речовини, і далі, під час виведення виразів для фізико-хімічних властивостей також використовуються результати статистико-механічного розгляду. Таким чином, досягається синтез макроскопічного та мікроскопічного підходів, які поєднують загальні термодинамічні і статистико-механічні результати із більш конкретними молекулярними моделями.

Квазіхімічні моделі успішно використовуються для інтерпретації термодинамічних властивостей систем [8, 42, 69], а також спектроскопічних даних (спектроскопія ІЧ поглинання, КРС, ЯМР) [69–74], діелектричних властивостей [16, 75], процесів переносу [76–81], тощо.

Асоціат (комплекс) можна визначити як групу молекул рідкої системи, що мають певну внутрішню (просторову, орієнтаційну) структуру, зумовлену утворенням міжмолекулярних зв'язків, час життя яких щонайменше на порядок перевищує період міжмолекулярних коливань. Асоціатами будемо називати групи, що утворені молекулами одного сорту; комплексами – групи, які утворені молекулами різних сортів¹ [11, 42].

¹Ця термінологія є доволі зручною, проте не є загальноприйнятною. В літературі зустрічається й інша термінологія [82].

В цілому, розробка квазіхімічних моделей та їх використання для вивчення надмолекулярної структури пов'язані із вирішенням наступних задач [6, 36, 42]:

- визначення типу (склад, структура) асоціативних комплексів у розчині;
- знаходження залежності концентрації асоціатів від концентрації розчину, зовнішніх (температура, тиск) умов;
- знаходження зв'язку між властивостями розчину і концентраціями асоціатів, їх молекулярними характеристиками;
- визначення критеріїв (фізико-хімічних, статистичних) адекватності асоціативних моделей, які використовуються для опису властивостей розчину в тих випадках, коли вибір моделі не є однозначним.

Теоретичне вирішення перших двох задач, яке вимагає оцінки енергій утворення і статистичних сум асоціатів, є достатньо складною проблемою. Проте використовуючи комп'ютерні методики, розрахунок енергій утворення асоціатів достатньо успішно здійснюється методами квантовохімічних розрахунків [83]. Труднощі визначення типу (склад, структура і т.д.) та концентрацій асоціативних комплексів, які утворюються в розчині, пояснюються тим, що аналіз цієї проблеми здійснюється, як правило, завдяки рішенню оберненої задачі на основі результатів аналізу термодинамічних, спектроскопічних та інших властивостей розчинів в рамках теорії асоціативних рівноваг.

1.2. Експериментальні методи дослідження асоціації та комплексоутворення

Утворення асоціатів та комплексів, що супроводжується зміною ступенів свободи (оберткових, а також деяких внутрішніх коливальних), призводить до появи нових (як правило низькочастотних) міжмолекулярних коливань у певних структурних одиницях. Оскільки коливальні спектри чутливі до будь-яких структурних змін в досліджуваній системі, тому процеси комплексоутворення можна досліджувати методами комбінаційного розсіювання та/або інфрачервоного поглинання світла [84–86]. Час життя асоціатів чи комплексів повинен бути щонай-

менше на порядок більшим за період міжмолекулярних коливань, тому коливальна спектроскопія дозволяє отримати дані навіть про спектри нестійких асоціатів, середній час життя яких складає $10^{-11} - 10^{-12}$ с [11].

Основною ознакою утворення водневого зв'язку $X - H \dots Y$ (де X — атоми O, N, C ; Y — O, N , рідше Cl, Br, I), який є ключовим при утворенні асоціатів та комплексів, є зміщення смуги валентного коливання $X - H$ у низькочастотну область зі збільшенням її інтенсивності [87,88]. Проте під час утворення водневого зв'язку типу $C - H \dots Y$ зсув смуги валентного коливання $C - H$ зв'язку може бути незначним. Подекуди також спостерігається зсув такої смуги у високочастотну область [89,90].

1.2.1. Інфрачервона спектроскопія. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія ґрунтується на дослідженні взаємодії речовини із електромагнітним випромінюванням, довжини хвиль якого знаходиться в інфрачервоній області спектра [91]. ІЧ спектроскопія по суті є спектроскопією поглинання. Інтенсивність світлового потоку під час його проходження через зразок зменшується внаслідок перетворення енергії випромінювання у різні форми внутрішньої енергії речовини і (або) в енергію вторинного випромінювання.

Здатність речовини поглинати електромагнітне випромінювання залежить головним чином від електронної будови атомів та молекул, а також від довжини хвилі та поляризації падаючого світла, товщини шару, концентрації речовини тощо. В ІЧ спектрах поглинання будуть спостерігатися ті нормальні коливання молекул, для яких відмінна від нуля похідна дипольного моменту молекули \mathbf{p} по відповідній нормальній координаті q_i :

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial q_i} \neq 0. \quad (1.22)$$

Застосування спектроскопії поглинання базується на законі Бугера - Ламберта - Бера [92]:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon lc), \quad (1.23)$$

де I_0 — інтенсивність падаючого випромінювання; I — інтенсивність випромінювання, що пройшло через речовину товщиною l ; ε — коефіцієнт поглинання, який не

залежить від товщини поглинаючого шару та інтенсивності падаючого випромінювання; c — концентрація речовини. Для характеристики поглинаючої здатності широко використовують величину пропускання:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1.24)$$

і так звану оптичну густину:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (1.25)$$

Коефіцієнт ε залежить від довжини хвилі падаючого випромінювання, оскільки його величина визначається конфігурацією молекул, електронною структурою атомів і ймовірностями переходів між рівнями збудження. Сукупність переходів створює спектр поглинання, який характерний для даної речовини. Відхилення від закону Бугера - Ламберта - Бера в області низьких інтенсивностей світла свідчить про утворення в досліджуваній системі n -мерів різної природи (асоціатів), про хімічну взаємодію між частинками речовини.

Спектр речовини у конденсованій фазі визначається не тільки природою молекул, з яких вона складається, але і міжмолекулярними взаємодіями, які впливають на структуру енергетичних рівнів.

1.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, яке супроводжується зміною енергії квантів розсіяного випромінювання у порівнянні з енергією квантів падаючого випромінювання [91, 93]. КРС — це непружне розсіювання оптичного випромінювання на молекулах чи іонах, яке супроводжується помітною зміною його частоти. На відміну від релеєвського розсіювання (розсіювання без зміни довжини хвилі, яке також називається пружним розсіюванням) у випадку комбінаційного розсіювання у спектрі розсіяного випромінювання з'являються спектральні лінії, яких немає в спектрі збуджуючого випромінювання. Іншими словами, під час непружного зіткнення фотонів падаючого випромінювання із частинками речовини відбувається взаємний обмін енергіями. За зміною енергії фотона можна судити про зміну

енергії молекули, тобто про її перехід на новий енергетичний рівень. Схематично ці переходи зображені на рис. 1.1.

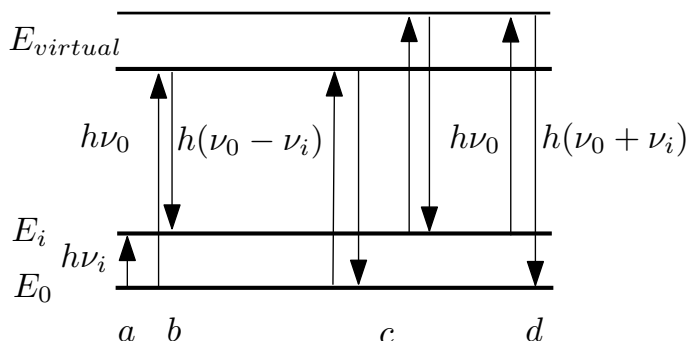


Рис. 1.1. Схема енергетичних рівнів, яка ілюструє основні принципи комбінаційного розсіювання. Енергія збуджуючого світла $h\nu_0$, лінії КР мають частоти $\nu_0 \pm \nu_i$ (*a* — поглинання, *b* — стоксове розсіювання, *c* — релєївське розсіювання, *d* — антистоксове розсіювання)

Молекула, яка знаходиться у незбудженому стані з енергією E_0 під дією кванта з енергією $h\nu_0$ переходить у проміжний (віртуальний) стан із енергією $E_{virtual}$, звідки може або повернутися у вихідний стан, випустивши квант $h\nu_0$, або перейти в стан E_i , випустивши квант $h(\nu_0 - \nu_i)$. Останнє призводить до появи у спектрі розсіяного випромінювання ліній із частотами $\nu_0 - \nu_i$ (стоксові лінії). Якщо до поглинання фотона молекула знаходилася у збудженому стані з енергією E_i , то після розсіювання вона може повернутися як у вихідний стан E_i , так і в основний стан із енергією E_0 . Тоді енергія розсіяного кванта зростає і дорівнює $h(\nu_0 + \nu_i)$, а в спектрі розсіяного випромінювання з'являються лінії з частотами $\nu_0 + \nu_i$ (антистоксові лінії). Енергетичний стан речовини характеризує різниця енергій збуджуючого та розсіяного світла, тобто характеристикою спектрів КР є не частоти збудження, а їх зсув відносно частоти релєївської лінії. Стоксові та антистоксові лінії розташовуються симетрично відносно релєївської лінії та утворюють спектр КР. При невеликій температурі стоксові лінії значно інтенсивніші ніж антистоксові, оскільки більшість молекул знаходяться у незбудженому стані. З підвищенням температури інтенсивність антистоксових ліній зростає внаслідок часткового теплового заселення збуджених коливальних станів.

Інтенсивність стоксових ліній спектра пропорційна $(\nu_0 - \nu_i)^4$ при $\nu_0 \ll \nu_{el}$ (ν_{el} — частота електронного переходу), а при $\nu_0 \sim \nu_{el}$ вона різко зростає (резонансне КР). Для кожної конкретної лінії КР інтенсивність — функція поляризованості молекул, на відміну від ІЧ поглинання, де інтенсивність — функція дипольного моменту молекули. Коливання буде активним у КР спектрі, якщо

$$\frac{\partial \alpha_{XY}}{\partial q_i} \neq 0, \quad (1.26)$$

де α_{XY} — компонент тензора поляризованості молекули.

Відміни у фізичній природі процесів розсіяння та поглинання світла характеризує різні правила відбору. Одні й ті ж коливання можуть проявлятися або в ІЧ-, або в КР спектрах, або мають різну інтенсивність. Наприклад, для молекул, які мають центр симетрії, активні у спектрі КР коливання не проявляються у спектрах ІЧ та навпаки (правило альтернативної заборони). Коливання, які не змінюють дипольного моменту молекул не проявляються в спектрах ІЧ поглинання, але вони проявляються у спектрах КР. Таким чином, спектри КР та ІЧ поглинання є комплементарними, вони доповнюють один одного і дозволяють отримати більш повну інформацію про речовину, яка досліджується.

1.3. Взаємна дифузія в бінарних розчинах

1.3.1. Феноменологія взаємної дифузії. Під взаємною дифузією (взаємодифузією)² розуміють явище переносу речовини у матеріальній системі (яка складається із двох чи більше компонент) із областей, де його концентрація у даній фазі вища, в напрямку областей, де його концентрація нижча, чи (в неідеальних системах) в області із більш низькою активністю [26, 96]. Рушійною силою дифузії в одній фазі та при однаковій і постійній температурі (так звана ізотермі-

²Слід відрізнити поняття взаємної дифузії і самодифузії чи трасерної дифузії. Трасерний коефіцієнт дифузії є більш загальним поняттям ніж коефіцієнт самодифузії. Він відноситься до дифузії міченого компонента (індикатора) в однорідній (не обов'язково однокомпонентній) суміші [94, 95]. У випадку бінарної суміші граничні значення трасерного коефіцієнта дифузії частинки «1» при $x_1 \rightarrow 1$ співпадають із коефіцієнтом самодифузії $D_1^*(x_1 \rightarrow 1) = D_1^0$, а при $x_1 \rightarrow 0$ — із коефіцієнтом взаємодифузії у нескінченно розбавленому розчині $D_1^*(x_1 \rightarrow 0) = D_{12}^0$. В загальному випадку трасерний коефіцієнт дифузії є функцією складу розчину [94].

чна дифузія) є різниця хімічного потенціалу дифундууючої речовини, яка зазвичай має такий же знак, як і різниця концентрації.

Перша спроба теоретичного опису явища взаємної дифузії була зроблена А. Фіком у 1855 році [97]. Згідно з першим законом Фіка потік дифундууючих частинок записується як:

$$\mathbf{J} = -D\nabla c(\mathbf{r}, t), \quad (1.27)$$

де D — коефіцієнт взаємодифузії (розмірність $\text{м}^2/\text{с}$). Просторово-часова зміна концентрації дифундууючого компонента описується за допомогою другого закону Фіка:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = D\Delta c(\mathbf{r}, t). \quad (1.28)$$

Варто відзначити, що рівняння (1.28) справедливе лише в області малих концентрацій дифундууючої речовини, коли коефіцієнт взаємної дифузії можна покласти сталим. В загальному випадку, коефіцієнт дифузії суттєво залежить від концентрації [26, 94] і тому другий закон Фіка слід записувати в наступному вигляді:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla [D(\mathbf{r}, t)\nabla c(\mathbf{r}, t)]. \quad (1.29)$$

Більш загальний опис процесів переносу (і дифузії зокрема) вдається зробити з позицій нерівноважної термодинаміки, основу яких склали ідеї Л. Онсагера [98]. Згідно з Онсагером потік речовини, що переноситься записується як:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (1.30)$$

де \mathbf{J}_i — потік i -ої компоненти, а \mathbf{X}_j — j -та термодинамічна сила, $L_{ij} = L_{ji}$ — кінетичні коефіцієнти Онсагера. Рушійною силою дифузії є градієнт хімічного потенціала поділений на температуру $-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$. У випадку ізотермічно-ізобаричної багатоконпонентної дифузії термодинамічна сила записується як [99]:

$$\mathbf{X}_j = -\frac{1}{T} \nabla \mu_j = -\frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \right) \nabla c_k, \quad (1.31)$$

а дифузійний потік, в свою чергу, має вигляд:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{T} \sum_j L_{ij} \left[\sum_k \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \right) \nabla c_k \right]. \quad (1.32)$$

Рівняння (1.31) та (1.32) справедливі коли відхилення від рівноваги є невеликими. Проте вони порушують очевидний фізичний принцип: потік компоненти \mathbf{J}_1 повинен бути нульовим, коли концентрація c_1 в деякій області рівна нулеві, але, наприклад, присутні інші складові $c_2 \neq 0$, $c_1 \neq 0$. Із цього випливає, що коефіцієнти L_{ij} не можуть бути сталими, а повинні залежати від концентрацій.

Згідно з рівнянням (1.32) коефіцієнти взаємної дифузії Фіка D_{ij} можна записати як:

$$D_{ik} = \frac{1}{T} \sum_j L_{ij} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \right). \quad (1.33)$$

Варто зауважити, що \mathbf{X}_j та L_{ij} не можна виміряти окремо, а лише комбінації $\sum L_{ij} \mathbf{X}_j$ [99]. Тому для ізотерміно-ізобаричної дифузії маємо систему рівнянь

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j D_{ij} \Delta c_j, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (1.34)$$

Проте система рівнянь (1.34) не забезпечує умову позитивності концентрацій [81]. Розглянемо випадок, коли $D_{12} = \text{const} \neq 0$ і $c_2 = \dots = c_N = 0$. Тоді дифузійне рівняння для компоненти 2 запишеться як

$$\frac{\partial c_2(x, t)}{\partial t} = D_{12} \Delta c_1(x, t). \quad (1.35)$$

Якщо в деякій точці буде виконуватися умова $D_{12} \Delta c_1(x) < 0$, то концентрація $c_2(x)$ в цій точці стане негативною за короткий проміжок часу. Таким чином, лінійна недіагональна дифузія не гарантує позитивності концентрацій і, як наслідок, відповідна частина дифузії повинна бути нелінійною [81, 100].

1.3.2. Теоретичний опис взаємної дифузії у бінарних розчинах. Як було сказано вище, коефіцієнт взаємної дифузії не є сталою величиною і залежить від концентрації розчину. Було здійснено низку спроб описати цю залежність [23–35], що можна обумовити відсутністю (чи складністю) наявного підходу до опису рідкого стану.

Врахування неідеальності розчину зазвичай здійснюється з позицій лінійної нерівноважної термодинаміки: потік для взаємної дифузії у бінарному розчині

(за сталої температури і тиску) записують як [101]:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D_0 c_1}{RT} \nabla \mu_1. \quad (1.36)$$

Він має вигляд подібний (1.33), відрізняючись лише виглядом кінетичної частини, яка записується таким чином, щоб у випадку ідеального розчину було співпадіння із першим законом Фіка (1.27).

Хімічний потенціал компоненти 1 розчину звичайно подається у вигляді [55]:

$$\mu_1(T, p, c_1) = \mu_1^0(T, p) + RT \ln a_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln \gamma_1 x_1, \quad (1.37)$$

де $a_1 = \gamma_1 x_1$ — активність компоненти 1 (для ідеального розчину коефіцієнт активності $\gamma_1 = 1$ і активність a_1 співпадає із молярною часткою компоненти x_1). Підстановка виразу (1.37) в (1.36) дозволяє переписати потік як

$$\mathbf{j}_1 = -D_0 c_t \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) \nabla c_1. \quad (1.38)$$

Тут врахований зв'язок між молярною концентрацією і молярною часткою компоненти 1: $c_1 = x_1 c_t$, де $c_t = c_1 + c_2$. Порівнявши (1.38) із першим законом Фіка (1.27), отримуємо вираз для коефіцієнта взаємодифузії

$$D_{12} = D_0 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) = D_0 \Gamma(x_1), \quad \Gamma(x_1) = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (1.39)$$

Врахування неідеальності розчину за допомогою коригування коефіцієнта взаємної дифузії термодинамічним фактором Γ було зроблено Шрайнером у 1922 році [102]. D_0 у рівнянні (1.39) можна розглядати як деяку ефективну рухливість частинки, а множник $\Gamma(x_1)$ — як термодинамічний фактор, що враховує дію «сили» на дифундуючу молекулу внаслідок існування градієнта хімічного потенціалу.

1.3.2.1. Рівняння Даркена та його модифікації. Під час виведення рівняння (1.38) припускалося, що частинка рухається у неперервному нерухомому середовищі. Врахування того, що молекули другої компоненти (розчинника) також беруть участь у дифузійному переносі було зроблено Даркеном [23] (незалежно від нього Гартлі і Кранком [103]) і веде до зв'язку :

$$D_{12} = (x_2 D_1^*(x_1) + x_1 D_2^*(x_1)) \Gamma(x_1). \quad (1.40)$$

Тут D_1^* , D_2^* — коефіцієнти дифузії мічених частинок (трасерні коефіцієнти дифузії). Використання трасерних коефіцієнтів самодифузії можливе лише тоді коли ці коефіцієнти можна пов'язати із рухом окремої частинки, а це справедливо лише коли частинки не взаємодіють одна з одною. Наявність взаємодії між частинками призводить того, що їх рух стає зкорельованим і тому потрібно враховувати такі ефекти як комплексоутворення, тощо. Оскільки дані про концентраційну залежність трасерних коефіцієнтів дифузії не завжди наявні, а також відсутня універсальна теорія для її пояснення, то поряд зі звичайним рівнянням Даркена використовують так зване модифіковане рівняння Даркена [94]:

$$D_{12} = (x_2 D_{12}^0 + x_1 D_{21}^0) \Gamma(x_1). \quad (1.41)$$

($D_{12}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 0)$, $D_{21}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 1)$ — коефіцієнти взаємодифузії у нескінченно розбавлених розчинах).

Рівняння Даркена (1.39) чи його модифікація (1.40) дозволяє якісно (а інколи і кількісно описати) взаємну дифузію у бінарних розчинах. Кількісний опис вдається здійснити для розчинів, які близькі до ідеальних ($\Gamma \approx 1$) [27]. Незважаючи на відсутність строгого теоретичного обґрунтування рівняння Даркена, воно стало основою багатьох інтерполяційних схем [31, 32, 34, 35, 104–108]. Зокрема досить успішним є вираз отриманий Могґріджем та ін. [31, 32]:

$$D_{12} = (x_1 D_2^*(x_1) + x_2 D_1^*(x_1)) \Gamma^\alpha(x_1), \quad \alpha \approx 0.64 \quad (1.42)$$

Рівняння (1.42) дозволило з розумною точністю описати концентраційну залежність коефіцієнтів взаємодифузії низки систем [32]. Однак воно виявилось непридатним для сильно асоційованих систем, зокрема для розчинів алкоголів у неполярних розчинниках, а також для розчину ацетон-хлороформом. Для цих систем треба врахувати ефекти, пов'язані із асоціацією [109, 110].

Також рівняння Даркена є основою для варіанту теорії коефіцієнта взаємної дифузії, розвинутої Лі та ін. у роботі [104]. Автори останньої роботи модифікували рівняння (1.39) використовуючи модель локального складу Вільсона [67] і

отримали такий вираз:

$$D = \left(\frac{\phi_{22}\bar{V}}{\bar{V}_2} D_1^* + \frac{\phi_{11}\bar{V}}{\bar{V}_1} D_2^* \right) \Gamma. \quad (1.43)$$

Тут ϕ_{ii} — так звані локальні об'ємні частки; $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}$ — молярні об'єми компонент 1, 2 і розчину відповідно. Необхідність використання локальних об'ємних часток у моделі Вільсона обумовлена тим, що вони дозволяють неявно врахувати міжмолекулярну взаємодію між компонентами (включаючи ефекти мікроструктурування за рахунок асоціації і комплексоутворення). Згідно з Вільсоном локальні об'ємні частки визначаються наступним чином:

$$\phi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}}, \quad \phi_{22} = \frac{x_2}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \quad (1.44)$$

Тут Λ_{ij} — параметри Вільсона (можна отримати із експериментів). Для передбачення поведінки коефіцієнта взаємодифузії (2.21) також необхідно знати значення трасерних коефіцієнтів дифузії D_i^* . В роботі [104], використовуючи припущення, що молекули обох сортів дифундують не поодиноці, а у складі кластерів (розмір яких залежить від концентрації розчину), було отримано наступні вирази для трасерних коефіцієнтів дифузії:

$$D_i^* = \frac{D_i^0 \eta_i}{\eta} \left(\frac{n_i^0}{1 + (n_i^0 - 1)x_i} \right)^{1/2}, \quad i = 1, 2 \quad (1.45)$$

Тут D_i^0 — коефіцієнт самодифузії компоненти i ; η_i, η — коефіцієнти в'язкості компоненти i та розчину відповідно; n_i^0 розмір кластера дифундуючих частинок у випадку самодифузії:

$$n_1^0 = \left(\frac{\eta_2 D_{21}^0}{\eta_1 D_1^0} \right)^{1/2}, \quad n_2^0 = \left(\frac{\eta_1 D_{12}^0}{\eta_2 D_2^0} \right)^{1/2}. \quad (1.46)$$

У моделі, яка запропонована у [111], у виразі для коефіцієнта дифузії також використовується модель локального складу для визначення термодинамічного фактора $\Gamma(x_1)$, проте кінетична частина суттєво відмінна від (1.43):

$$D_{12} = \frac{\Gamma(x_1)}{x_2 \left(\frac{\phi_{21}}{D_{12}^0} + \frac{\phi_{11}}{D_1^0} \right) + x_1 \left(\frac{\phi_{12}}{D_{21}^0} + \frac{\phi_{22}}{D_2^0} \right)}. \quad (1.47)$$

Модель локального складу (модель NRTL), із заміною молярних часток на локальні молярні частки, також використовувалася для покращення рівняння Моґґіджа [35]. В цілому, така модифікація дозволяє покращити опис, проте питання його теоретичного обґрунтування залишається відкритим.

Деякі дослідники використовують концентраційну залежність в'язкості для коригування модифікованого рівняння Даркена [35, 105]:

$$D_{12} = \frac{1}{\eta}(x_2\eta_2D_{12}^0 + x_1\eta_1D_{21}^0)\Gamma^\alpha(x_1). \quad (1.48)$$

У роботі Кармана і Стейна [105] коефіцієнт α покладено рівним одиниці ($\alpha = 1$), а в роботі [35] — $\alpha = 0.64$

1.3.2.2. Кінетична теорія Ейрінга та її модифікації. Існує низка підходів до опису коефіцієнта взаємної дифузії, що базується на кінетичній теорії Ейрінга [24, 28, 29, 33, 112–114]. Згідно цих теорій під час руху молекула розчиненої речовини повинна подолати потенційний бар'єр, що розділяє два рівноважних стани, які відповідають двом сусіднім розміщенням молекули. Коефіцієнт взаємної дифузії в ідеальних розчинах записується як

$$D_0 = \lambda^2 k, \quad (1.49)$$

де λ — відстань між двома сусідніми позиціями, k — частота перескоків. Частота перескоків k пов'язана зі зміною енергії Гіббса ΔG_E (що визначає висоту енергетичного бар'єра, який необхідно подолати молекулі під час руху) як

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_E}{RT}\right). \quad (1.50)$$

Для неідеальних розчинів вираз (1.49) потрібно помножити на величину термодинамічного фактора [115]

$$D_{12} = \lambda^2 k_{eff} = D_0 \Gamma(x_1). \quad (1.51)$$

Рівняння (1.49) та (1.51) були виведені використовуючи припущення про нерухомість молекул розчинника під час руху молекул розчиненої речовини. Врахування

можливості стрибків молекул розчинника призводить до наступного виразу, який було теоретично обґрунтовано Куллінаном [116]:

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} \Gamma(x_1). \quad (1.52)$$

Рівняння (1.52) вперше було отримано Вігнесом емпірично при дослідженні концентраційної поведінки коефіцієнта взаємодифузії набору сумішей [24]. Також тут припускається, що молекулам різних сортів під час стрибка необхідно подолати однакові відстані. Узагальнення на випадок коли відстані між рівноважними позиціями відрізняються між собою було зроблено Хе [113].

Зазвичай, рівняння Вігнеса дає гарні результати для ідеальних (чи близьких до ідеальних) розчинів. Для сильно неідеальних розчинів рівняння дає значення, які значно відрізняються від експериментальних. Проте поряд із рівнянням Даркена, рівняння Вігнеса широко використовується як основа для емпіричних модифікацій. Наприклад, Боссе і Барт запропонували наступний вираз [29]

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} e^{-\frac{\Delta G^E}{RT}} \Gamma, \quad (1.53)$$

де ΔG^E — надлишкова енергія Гіббса.

У роботі Чоу та ін. [33] формула Вігнеса була модифікована із використанням моделі локального складу Вільсона, наступним чином:

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{\bar{V}\phi_{22}/\bar{V}_2} (D_{21}^0)^{\bar{V}\phi_{11}/\bar{V}_1} \Gamma. \quad (1.54)$$

Головним недоліком виразів де використовується термодинамічний фактор є відсутність методики обчислення останнього, а вірніше відсутність єдиної термодинамічної моделі для визначення надлишкової енергії Гіббса (з якою пов'язаний термодинамічний фактор) [67]. Тому навіть використовуючи один вираз Даркена чи Вігнеса, використання різних термодинамічних моделей призводить до різних результатів [28, 29, 33].

Подальший розвиток теорії Ейрінга був зроблений Хсу і Ченом в моделі, яку було названо UNIDIF [28]. Вираз для коефіцієнта взаємодифузії ідентичний (1.49), тільки відстань між сусідніми рівноважними позиціями λ_{12} береться як середне

геометричне по концентрації:

$$\lambda_{12} = \lambda_1^{x_2} \lambda_2^{x_1}. \quad (1.55)$$

Ефективна частота перескоків k_{12} у свою чергу визначається як

$$\ln k_{12} = x_1 \frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_1}. \quad (1.56)$$

Тут k_{am} — частота перескоку молекул між рівноважними позиціями за відсутності градієнта концентрації. Вона визначається згідно ґраткової моделі розчинів

$$k_{am} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{k_B T}{2\pi M_i} \right)^{x_i/2} \exp \left(\frac{N_C}{2k_B T} \sum_{i=1}^n x_i q_i \sum_{j=1}^n U_{ji} \theta_{ji} \right), \quad (1.57)$$

де N_C — координаційне число; q_i — площа поверхні компоненти i ; U_{ji} — потенціальна енергія взаємодії між компонентами j та i ; θ_{ji} — параметр локального складу, який пов'язаний із середньою часткою площі поверхні компонент i та j . Параметри в рівнянні (1.57) такі ж як і моделі UNIQUAC (див. п. 1.1.2.2), тому модель для дифузії була названа по аналогії як UNIDIF. В рамках цієї теорії коефіцієнт взаємної дифузії приймає наступний вигляд:

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} \exp \left(2 \left\{ x_1 \ln \frac{x_1}{\phi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\phi_2} \right\} + 2x_1 x_2 \left\{ \frac{\phi_1}{x_1} \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) + \frac{\phi_2}{x_2} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \right\} + \left\{ x_2 q_1 [(1 - \theta_{21}^2) \ln \tau_{21} + (1 - \theta_{22}^2) \tau_{12} \ln \tau_{12}] + x_1 q_2 [(1 - \theta_{12}^2) \ln \tau_{12} + (1 - \theta_{11}^2) \tau_{21} \ln \tau_{21}] \right\} \right). \quad (1.58)$$

Тут ϕ_1 , ϕ_2 — об'ємні частки компонент 1 і 2 відповідно; параметри λ_1 , λ_2 приймаються пропорційними кубічному кореневі із молярного об'єму чи об'ємному параметрові у моделі UNIQUAC; $\tau_{12} = \exp \left(-\frac{N_C(U_{12}-U_{22})}{2k_B T} \right)$, $\tau_{21} = \exp \left(-\frac{N_C(U_{21}-U_{11})}{2k_B T} \right)$ — параметри взаємодії, які в моделі UNIDIF є підгоночними параметрами.

1.3.2.3. Флуктуаційна теорія дифузії. Альтернативний підхід до опису коефіцієнта взаємної дифузії був запропонований А. Шаліро [117]. Його теорія, що названа «флуктуаційною теорією дифузії», базується на термодинаміці незворотніх процесів, а саме на лінійній феноменологічній теорії Онсагера.

Флуктуаційна теорія Шапіро пов'язує матрицю феноменологічний коефіцієнтів \mathbf{L}_D із так-званою матрицею переходу \mathbf{L}_{Tr} наступним чином

$$\mathbf{L}_D = \mathbf{G}\bar{\mathbf{L}}_{Tr}\mathbf{G}^T, \quad \bar{\mathbf{L}}_{Tr} = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_{Tr} + \mathbf{L}_{Tr}^T). \quad (1.59)$$

Матриця \mathbf{G} залежить від вибору термодинамічних потоків та сил.

В свою чергу матриця переходу \mathbf{L}_{Tr} є добутком трьох складових, які включають в себе матрицю опору \mathbf{L}_R та вклади у дифузійний масопереніс: кінетичний \mathbf{L}_K та термодинамічний \mathbf{L}_T :

$$\mathbf{L}_{Tr} = \frac{1}{4}\mathbf{L}_K\mathbf{L}_T\mathbf{L}_R. \quad (1.60)$$

У випадку бінарної дифузії кінетична матриця \mathbf{L}_K має розмірність 2×2 . Вона враховує вклади від молекулярного руху і визначається як діагональна матриця середніх молекулярних швидкостей u_i різних компонент:

$$L_{K,ij} = \delta_{ij}u_j, \quad u_j = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_j}}, \quad (i, j = 1, 2). \quad (1.61)$$

Термодинамічна матриця \mathbf{L}_T

$$\mathbf{L}_T = \mathbf{F}^{-1}. \quad (1.62)$$

має розмірність 3×2 виражається через матрицю \mathbf{F} похідних ентропії по молярних густинах c_i та внутрішній енергії U :

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial c_j}, \quad F_{i,n+1} = F_{n+1,i} = \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial U}, \quad F_{n+1,n+1} = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}, \quad (i, j = 1, 2). \quad (1.63)$$

Матриця опору \mathbf{L}_R , яка має розмірність 2×3 , враховує опір, який чинять молекулярному рухові інші молекули. Вона виражається через так звані довжини проникнення Z_i [117]:

$$L_{R,ij} = \delta_{ij}Z_i(\mathbf{N}, U) - N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial N_i}, \quad L_{R,i,n+1} = -N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial U}, \quad (i = 1, \dots, 2). \quad (1.64)$$

Згідно Шапіро, довжина проникнення — це середня відстань переміщення частинки, після якої вона «забуває» свою початкову швидкість. Довжини проникнення можна отримати за допомогою моделювання методами молекулярної динамі-

ки [118] або використовуючи інтерполяційні формули [119,120]. Оскільки залежності коефіцієнтів дифузії від довжин проникнення є нетривіальними, інтерполяційні формули повинні мати вигляд простих залежностей із декількома підгоночними параметрами. Зокрема в роботах [119, 120] було використано такі інтерполяційні формули:

$$Z_i = \sqrt{\frac{M_i}{M_{mix}}} A_i \exp(-B_1 c_1 - B_2 c_2),$$

$$Z_i = \sqrt{\frac{M_i}{M_{mix}}} A_i (1 - B_1 c_1 - B_2 c_2 - B_{12} c_1 c_2 / (c_1 + c_2)) \quad (1.65)$$

(тут M_i , $M_{mixture}$ — молярні маси компоненти i і розчину відповідно). Згідно із Шапіро [119] для бінарної суміші маємо лише одне значення L_D , а коефіцієнт взаємної дифузії записується як

$$D_{12} = L_D \frac{M_{mixture}}{M_1 M_2 T} \left(\frac{1}{x_1 M_2} \frac{\partial \ln \mu_2}{\partial c_2} + \frac{1}{x_2 M_1} \frac{\partial \ln \mu_1}{\partial c_1} \right). \quad (1.66)$$

Основною перевагою флуктуаційної теорії дифузії є можливість розгляду багатокомпонентних систем. Проте визначення термодинамічної матриці \mathbf{L}_T є достатньо громіздкою процедурою. Також необхідно мати певну термодинамічну модель для рівняння стану, оскільки необхідно обрахувати похідні від ентропії системи. Проте найбільше труднощів викликає визначення матриці опору (точніше довжин проникнення, від яких вона залежить). Точність опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії залежить від вигляду інтерполяційної формули для довжини проникнення і від кількості підгоночних параметрів. Збільшення їх кількості (із трьох до чотирьох) дозволило із непоганою точністю описати концентраційні залежності коефіцієнта дифузії для багатьох розчинів малої молекулярної ваги. Виключення становлять сильно асоційовані розчини із водою та розчини алкохолів [119].

1.3.2.4. Врахування процесів комплексоутворення та асоціації. На думку авторів [33, 34, 104] використання моделей локального складу, із заміною концентрацій компонент на їх локальні концентрації, дозволяє неявно враховувати процеси асоціації та комплексоутворення. Проте, як було сказано у п. 1.1.2.2,

локальні моделі складу є наближеними і не можуть враховати всі особливості структурних характеристик розчинів. Використання більш складних термодинамічних моделей лише ускладнює модель дифузії без гарантій точного кількісного опису [29].

При явному врахуванні процесів комплексоутворення розчин розглядається як багатоконпонентний, що складається із незв'язаних (чистих) компонент, а також асоціатів та комплексів. Швидкості реакцій комплексоутворення є настільки великими, що локальна система встигає прийти до стану рівноваги за час, що набагато менший за характерний час масопереносу (дифузії) [121]. Тому в багатоконпонентних розчинах можна поруч зі звичайними дифузійними потоками чистих компонент, розглядати додаткові потоки, які пов'язані із взаємною дифузією комплексів та асоціатів. Зазвичай у літературі вводять додаткові потоки, які визначаються першим законом Фіка [76–79, 122–124]. Проте за наявності взаємодії між частинками такі потоки є нелінійними, оскільки транспорт частинок одного сорту автоматично супроводжується перенесенням частинок іншого сорту [80].

Принципо інший підхід було запропоновано Е. Касслером, який припустив, що кластери молекул, які дифундують як єдине ціле, є подібними до флуктуацій концентрації, що виникають поблизу критичної температури розчину чи точки розшарування [25]. Касслер отримав вираз для коефіцієнта дифузії, який подібний до виразу Стокса-Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{2\pi\eta\xi}. \quad (1.67)$$

Тут ξ — ефективний радіус кореляції флуктуацій, який має наступний вигляд

$$\xi = 2r_0 \left\{ 1 + \left(\frac{1}{16\pi a r_0^2 n} \right) \frac{1}{x_1 x_2} \left[\frac{kT}{x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \mu_1} - 1 \right] \right\}^{1/2}. \quad (1.68)$$

Величина r_0 характеризує молекулярний радіус молекул, що дифундують.

Використовуючи формулу (1.68) відповідний коефіцієнт дифузії можна записати наступним чином:

$$D = D_0 \left\{ 1 + \frac{K}{x_1 x_2} \left[\frac{kT}{x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \mu_1} - 1 \right] \right\}^{-1/2} \quad (1.69)$$

($D_0 = kT/\pi\eta r_0$, $K = 1/16\pi\eta r_0^2 an$). D_0 і K є константами, що характеризують досліджувану систему (при даній температурі). Коефіцієнт K залежить від температури і його можна оцінити досліджуючи температурну залежність коефіцієнта дифузії $D(T)$. В роботі Касслера показано, що для розчинів триетиламін-вода, метанол-бензол, етанол-бензол найкраща точність опису експериментальних даних досягається при $K = 0.5$.

Рівняння Касслера справедливе для сильно неідеальних систем, де наявні значні флуктуації концентрації, або поблизу критичної точки розшарування, де радіус кореляції флуктуацій суттєво зростає і коефіцієнт дифузії прямує до нуля [25]. Для сильно розбавлених розчинів воно зводиться до рівняння Стокса-Ейнштейна і лише якісно описує поведінку досліджуваної системи. Для розчинів із однією сильноасоційованою компонентою (зокрема розчинів спиртів у неполярних розчинниках) було показано, що рівняння (1.69) справедливе лише в області середніх концентрацій [78]. Недоліки теорії можуть бути спричинені вихідною моделлю: вирази отримані для моделі сферичних кластерів. Несферичні кластери не розглядали через відсутність аналітичних виразів для кореляційних функцій. Також залишається відкритим питання визначення параметрів D_0 і K .

Подальші моделі кластерної дифузії пов'язані із модифікацією рівняння Касслера шляхом введення підгоночних параметрів для покращення узгодження із експериментальними даними [125, 126]. Зокрема Гюрканом [125] рівняння було модифіковане введенням параметра m :

$$\frac{D_{AB}}{D_0} = \left\{ 1 + K \left[\frac{1}{x_A x_B} \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial \ln a_A} \right)_{T,P} - 1 \right]^m \right\}^{-1/2}. \quad (1.70)$$

Аналізуючи дифузію у розчинах метанол-бензол, етанол-бензол, ацетон-вода, етанол-вода, було отримано наступні оптимальні параметри: $K = 0.17$, $m = 1.23$.

Звичайно, збільшення кількості підгоночних параметрів дозволяє підвищити точність у порівнянні із рівнянням Касслера. Проте підхід Гюркана включає всі недоліки рівняння Касслера і принципово не розширює області застосування формули для коефіцієнта дифузії.

Куллінан, в свою чергу, модифікував рівняння Касслера наступним чином [127]:

$$D_{12}\eta = \sqrt{f_{12}^0} D_{12}^0 \eta_2 \left(\frac{V_2}{V} \right)^{1/3} \left[\frac{2\pi x_1 x_2 \Gamma(x_1)}{1 + \Gamma(x_1) \cdot (2\pi x_1 x_2 - 1)} \right]^{1/2} \quad (1.71)$$

Тут $f_{12}^0 = 1 - \frac{1}{2\pi} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d\Gamma(x_1)}{dx_1}$; η_2, η — в'язкість компоненти 2 і розчину відповідно; V_2, V — молекулярний об'єм компоненти 2 і розчину відповідно.

Основною перевагою рівнянь Куллінана над рівняннями Касслера є відсутність підгоночних параметрів. Точність опису коефіцієнта взаємодифузії також залежить від систем, що досліджуються [78, 128].

Порівняльний аналіз застосування рівнянь до реальних систем [27, 78, 128] показує, що вони найкраще працюють для розчинів метанолу та етанолу у неполярних розчинниках (наприклад, карбон тетрахлорид) в області середніх концентрацій, де флуктуації концентрації розчину є найбільшими.

Рівняння Куллінана, незважаючи на відсутність підгоночних параметрів, має вузьку область застосування і у більшості випадків лише якісно описує концентраційну поведінку коефіцієнта взаємодифузії.

1.3.3. Експериментальне визначення коефіцієнта взаємної дифузії.

Більшість методів вимірювання коефіцієнтів взаємодифузії включають початкове встановлення в системі одновимірного градієнта концентрації [26, 30, 129]. Для цього експериментальні умови повинні бути стаціонарними. При цьому закон Фіка записується у найпростішій формі

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dz} \quad (1.72)$$

Густина потоку повинна бути однаковою для всіх значень z і, якщо коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації (і, як наслідок, від положення z), то незалежним від положення буде і градієнт концентрації dc_i/dz . Тоді можна замінити похідну dc_i/dz відношенням $\Delta c_i/\Delta z$, де Δc_i — різниця між концентраціями на кінцях дифузійної комірки довжиною Δz . При цьому коефіцієнт дифузії можна визначити як

$$D = -J_i \left(\frac{\Delta c_i}{\Delta z} \right)^{-1}. \quad (1.73)$$

Якщо Δc_i не є малим, то величина коефіцієнта взаємодифузії може сильно варіюватися вздовж дифузійної комірки. Тоді рівняння (1.73) буде визначати інтегральний коефіцієнт дифузії.

Інша група широкоживаних методів включає вимірювання швидкості розпаду концентраційного градієнта. Останній зазвичай має початкову форму у вигляді сходинок, що формується за допомогою різких границь між розчинами різних складів. Коли така границя сформована горизонтально у вертикальній комірці, то одновимірною дифузією протікатиме вздовж комірки. Концентрація по обидва боки від початкової границі змінюється симетрично з плином часу (якщо D не залежить від концентрації). На ранніх етапах коли концентраційні зміни не досягають границь дифузійної комірки, процес дифузії описується як «вільна дифузія». Після достатньо тривалого часу концентраційні зміни досягають границь дифузійної комірки і процес описується як «обмежена дифузія». Необхідність такого розмежування впливає із того, що розв'язок рівняння

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (1.74)$$

яке описує еволюцію концентраційного профіля, матиме різний вигляд залежно від граничних умов.

Існують методи, що не залежать від встановлення макроскопічного градієнта концентрації в системі [130, 131]. В них вивчається відгук системи (спричинений поступальним і/чи обертальним рухом системи) на зовнішнє збурення спричинене опромінюванням системи електромагнітними хвилями [130] чи потоком нейтронів [131], тощо. Такі методи визначення дифузії є непрямими в тому розумінні, що вони потребують розробки моделі взаємодії між випромінюванням та частинками.

1.4. Висновки до розділу 1

В розділі 1 розглянуто основні підходи до опису структури рідин і розчинів та зокрема процесів асоціації. Загалом можна виокремити три напрямки:

а) До першого входять статистико-механічні теорії. Опис рідин в межах таких теорій потребує задання потенціалів міжмолекулярних взаємодій і розгляду

частинкових функцій розподілу. Найбільш розвиненими на сьогоднішній день є теорія інтегральних рівнянь для функцій розподілу, термодинамічна теорія збурень та модель SAFT.

б) В ґраткових моделях окрім потенціалу міжмолекулярної взаємодії додатково постулюється впорядкованість рідини (враховуючи її близькість до кристалічного стану). Припускається, що молекули рідини розташовані у вузлах ґратки. Пізніші модифікації (діркові та коміркові моделі) враховують відхилення моделі від строгої впорядкованості введенням як додаткової компоненти (дірок, вакансій), а також можливість заповнення комірки декількома частинками. Такі модельні спрощення дозволяють обрахувати статистичну суму системи і визначити її термодинамічні характеристики.

в) В моделі асоціативних рівноваг вплив міжмолекулярної взаємодії враховується в термінах квазіхімічних реакцій як утворення нестійких утворень — асоціатів та комплексів. Квазіхімічні моделі широкоживані внаслідок їх простоти та зручності інтерпретації експериментальних даних (коливальних спектрів, в'язкості, дифузії тощо).

Відсутність єдиного універсального підходу до опису рідини призвело до існування низки рівнянь для опису концентраційної залежності дифузії. Найбільш розповсюдженими є рівняння Даркена та Віґнеса. Незважаючи на відсутність строго теоретичного обґрунтування останніх, вони покладені в основу низки емпіричних модифікацій які застосовуються й до сьогодні. 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 такими рівняннями. Інші теорії, зокрема UNIDIF (базується на ґратковій моделі розчину, причому дифузія здійснюється стрибками), модель кластерної дифузії Касслера (кластери, які дифундують, є тотожними флуктуаціям концентрації розчину) та флуктуаційна теорія дифузії Шапіро (базується на термодинамічній теорії флуктуацій) через складність і/чи недостатню обґрунтованість не набули широкого розповсюдження.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ АНАЛІЗУ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Вибір об'єктів. Явище взаємної дифузії невід'ємно пов'язане із структурою розчинів. На макроскопічному рівні це проявляється як в концентраційній залежності коефіцієнта дифузії, так і у різному вигляді такої залежності. Найбільш простими є такі залежності:

- а) лінійна залежність;
- б) опукла вгору залежність;
- в) опукла вниз залежність.

Як правило, строго лінійні залежності не зустрічаються. Концентраційні залежності коефіцієнта взаємної дифузії, які близькі до лінійних, притаманні розчинам близьких до ідеальних. Для розчинів полярних і неполярних речовин крива коефіцієнта взаємодифузії опукла вниз. Характерні концентраційні залежності розчинів полярних речовин є як опуклими вгору, так і опуклими вниз.

Тому як об'єкти дослідження було взято бінарні розчини молекулярних рідин із характерними концентраційними залежностями коефіцієнта взаємної дифузії:

- а) розчин бензол-хлороформ, для якого характерна залежність, що близька до лінійної [132];
- б) розчини ацетону із хлороформом та діетилового ефіру із хлороформом, яким притаманна опукла вгору залежність [132, 133];
- в) розчини метанолу із водою та ацетону із циклогексаном, що мають опуклу вниз концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії [134–137].

2.1.2. Структурування у бінарних розчинах. *Ацетон-хлороформ.* Система ацетон-хлороформ достатньо добре вивчена як фізико-хімічними [69, 138–

141], так і спектроскопічними методами [70, 72, 142–144]. Загальний висновок цих робіт: існування еквімолекулярного комплексу $[(CH_3)_2CO] \cdot [CHCl_3]$ не викликає жодних сумнівів. Зсув в низькочастотну область частоти валентних коливань C=O та C-H, разом із зміною інтенсивності є ознакою формування водневого зв'язку. Такі зсуви частот чітко були зафіксовані методами ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та ІЧ спектроскопії [70, 72, 142, 144]. З другого боку, існування двох неподілених електронних пар у молекули оксисену може спричинити утворення комплексу $[(CH_3)_2CO] \cdot [CHCl_3]_2$ [140, 141, 143]. Непрямим доказом його існування слугує невелика асиметрія концентраційних залежностей термодинамічних функцій змішування [138, 139].

Діетиловий ефір-хлороформ. Наявність водневого зв'язку C – H . . . O між молекулами діетилового ефіру та хлороформом призводить до появи еквімолекулярного комплексу $[(C_2H_5)_2O] \cdot [CHCl_3]$. Існування такого комплексу підтверджено дослідженням надлишкових термодинамічних функцій [8, 145], а також спектроскопічними методами: спектроскопії ЯМР [146] та релєївського розсіювання світла [147].

Метанол-вода. Загальноприйнятим є факт, що при змішуванні води та метанолу утворюються комплекси — так звані гідрати [71, 148–156]. Проте й до сьогодні не існує єдиної думки про кількість типів і склад гідратів. Переважна більшість дослідників погоджується, що основним є комплекс типу 1:1. Так у роботах [149, 156] при дослідженні зміни об'єму при змішуванні, густини розчину і показника заломлення, дійшли до висновку, що розчин є тернарним із комплексом типу 1:1. Такі ж результати були отримані при дослідженні ІЧ спектрів поглинання [150]. Проте в роботі [151] при дослідженні ІЧ спектрів методами факторного аналізу, хоча і розглядаєть суміш як тернарну, але комплекс має інший склад — дві молекули метанолу та одна молекула води. Інші дослідники розглядають суміш метанолу з водою як таку, що складається із чотирьох компонент: чистої води, чистого метанолу, комплексу 1:1 та комплексу, що складається із однієї молекули метанолу та декількох молекул молекул води [152, 153]. Також комплекс метанол-вода досліджувався методом матричної ізоляції [157, 158], а також методами квантово-

хімічного моделювання [159, 160]

Дослідження радіальних функцій розподілу [154] розчину метанолу із водою при різних концентраціях показало, що окрім можливого комплексоутворення вода та метанол утворюють самоасоціати. Квантово-хімічні розрахунки показали, що молекули води [161–163] і метанолу [164–166] можуть утворювати не лише невеликі асоціати (димери, тримери), а й значно більші, що було продемонстровано завдяки спектроскопії матрично-ізольованих асоціатів [167, 168].

Бензол-хлороформ. Незважаючи на те, що комплексоутворення у розчині бензолу із хлороформом достатньо широко досліджувалося [36, 169–179], проте немає єдиної думки щодо структури комплексу та його стехіометрії. Протонний резонанс у ЯМР дослідженнях трохи зсунутий у бік високих полів, це вказує на те, що між молекулою бензолу та хлороформу утворюється слабкий водневий зв'язок [169–174]. Молекула бензолу тут виступає як π -електронний донор. Відповідно *C-H* зв'язок хлороформу орієнтується нормально до площини бензольного кільця. На користь існування комплексу 1:1 свідчать також експерименти по дослідженню діелектричної релаксації у розбавлених розчинах хлороформу із бензолом [179]. Проте дослідження системи методом молекулярної динаміки показують, що така геометрія не є переважаючою [177, 178].

Дослідження термічної дифузії вказує на те, що комплекс може складатися із двох молекул хлороформу та однієї молекули бензолу [180]. Окрім того, дослідження релєївського розсіяння показало, що розчин має більш складну структуру, в тому числі включає асоціати бензолу [36].

З другого боку концентраційна залежність надлишкової ентальпії має мінімум при відносній молярній концентрації 50 % бензолу, що є важливим свідченням того, що переважна частина комплексів є еквімолекулярними [181, 182]. Крім того, в рамках моделі ідеального асоційованого розчину з врахуванням утворення комплексу 1:1 вдало описуються концентраційні залежності надлишкових термодинамічних властивостей розчину [175, 176, 183], що узгоджується із експериментальними даними.

Ацетон-циклогексан. На відміну від вищезгаданих розчинів, розчин ацетону із

циклогексаном не так широко досліджувався [184–187]. Комплексне дослідження азеотропного розчину ацетону із циклогексаном, який утворюється при змішування компонентів у мольному співвідношенні 1:3 було проведено у роботі [186]. Аналіз спектрів інфрачервоного поглинання та ядерного магнітного резонансу показав, що переважаючою є комплекс $[(CH_3)_2CO]_9 \cdot [C_6H_{12}]_3$. У роботі [187] досліджувався еквімолярний (1:1) розчин ацетону із циклогексаном використовуючи спектроскопію інфрачервоного та ультрафіолетового поглинання, а також ЯМР спектроскопію. Аналіз підтвердив можливість утворення слабкого водневого зв'язку $C - H \dots O = C$ між молекулами циклогексану та ацетону відповідно, проте молекулярний комплекс складається з однієї молекули ацетону та циклогексану. Від'ємне значення надлишкової статичної діелектричної проникності ϵ^E в усій області концентрацій також свідчить про комплексоутворення у досліджуваному розчині [187].

2.1.3. Експериментальна частина. Спектри інфрачервоного поглинання було виміряно використовуючи спектрометр Thermo Scientific Nicolet iS50, максимальна роздільна здатність якого складає $0,125 \text{ см}^{-1}$. Усі виміряні спектри було записано із роздільною здатністю 4 см^{-1} . Індивідуальний спектр кожного досліджуваного зразка було отримано шляхом усереднення 32 сканів. Температура при якій вимірювалися зразки складала $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для вимірювання було взято рідкі зразки ацетону, бензолу, води, діетилового ефіру, метанолу, циклогексану з чистотою не гірше за 99,9%. Концентрація компонентів бінарного розчину А-В змінювалася від 0%(об.) до 100 %(об.) речовини А з кроком у 10 %(об.).

2.2. Кореляційна спектроскопія

2.2.1. Постановка задачі. У сучасних дослідженнях для більш якісного і більш інформативного аналізу спектральних даних використовується відносно новий підхід — двовимірна кореляційна спектроскопія (two dimensional correlation spectroscopy, 2DCOS) [188–191]. У двовимірному підході, інтенсивність будується

як функція двох незалежних спектральних змінних, наприклад, частоти (або хвильового числа чи довжини хвилі). Дві ортогональні осі незалежних спектральних змінних визначають 2D спектральну площину, а спектральна інтенсивність може бути спроектована вздовж третьої осі. Ці особливості дозволяють спростити візуалізацію складного оптичного спектру, що складається із багатьох перекритих смуг та дозволяє збільшити спектральну роздільну здатність. Як наслідок, 2D кореляційний аналіз може надати інформацію яку складно отримати із одновимірного спектру. Тому цей метод є корисним для дослідження багатьох складних систем як полімери, алкогולי, рідкі кристали, біологічні макромолекули і т.д. [190, 192, 193].

Методика двовимірного кореляційного аналізу ґрунтується на дослідженні динаміки спектральних змін, які викликані факторами зовнішнього впливу. Спектральний відгук системи за змінних зовнішніх умов (наявності зовнішніх збурень) називається «динамічним спектром». Таким чином типовий 2D експеримент в оптичній спектроскопії (інфрачервоній, раманівській і т.д.) може бути виконаний за допомогою звичайного спектрометра. Динамічний спектр може бути продетектовано як функцію часу, температури, змінної концентрації різних компонент, тиску, електричних полів і т.д.

2.2.2. Узагальнена двовимірна кореляційне спектроскопія.

2.2.2.1. Загальна теорія. У двовимірній кореляційній спектроскопії здійснюється аналіз так званих динамічних спектрів $\tilde{y}(\nu, t)$. Для спектральної інтенсивності $y(\nu, t)$ як функції змінної ν в межах інтервалу T_{\min} і T_{\max} дії зовнішнього збурення¹ t , динамічний спектр формально визначається як [188, 190]:

$$\tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} y(\nu, t) - \bar{y}(\nu), & t \in [T_{\min}, T_{\max}] \\ 0, & t \notin [T_{\min}, T_{\max}] \end{cases} \quad (2.1)$$

Фактично, змінна t , яка характеризує умови за яких вимірюються спектри, може бути будь-якою фізичною величиною, такою як час, тиск, температура, концентрація і т.д. Спектральна змінна ν може бути будь-якою підходящою фізичною

¹Під збуренням розуміють змінні зовнішні умови.

змінною, наприклад хвильовим числом, довжиною хвилі і т.д.

Для покращення якості результуючих розрахунків, інколи корисно представити так званий базисний спектр $\bar{y}(\nu)$, який потім віднімається від усіх вимірних спектрів для того щоб висунути на перший план варіації інтенсивності. Вибір базисного спектру $\bar{y}(\nu)$ є деякою мірою довільний, але у багатьох випадках використовується усереднений експериментальний спектр:

$$\bar{y}(\nu) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(\nu, t) dt \quad (2.2)$$

Проте, можна використовувати інші типи базисних спектрів: наприклад, спектр вимірний на початку чи наприкінці спектральних вимірювань. Базисний спектр також можна покласти рівним нулеві. У цьому випадкові динамічний спектр ідентичний експериментально спостереженим варіаціям спектральної інтенсивності.

Основи двовимірної кореляційної спектроскопії були закладені під час аналізу спектрів системи під час дії синусоїдального збурення [194]. У такому разі відгук системи можна розділити на синфазний (фаза, якого співпадає із фазою збурення) і несинфазний, фаза якого зсунута на $\pi/2$ із фазою зовнішнього сигналу.

Для того щоб отримати узагальнений 2D кореляційний спектр, необхідно здійснити Фур'є перетворення виміряного динамічного спектру у часовій області у межах визначеного частотного діапазону [188]. Пряме Фур'є перетворення $\tilde{Y}_1(\omega)$, динамічних варіацій спектральної інтенсивності $\tilde{y}(\nu_1, t)$, які спостережені при певній спектральній змінній ν_1 визначається як

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_1, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.3)$$

Фур'є частота ω представляє індивідуальну частотну компоненту залежної від часу варіації $\tilde{y}(\nu_1, t)$. Комлесно спряжене перетворення Фур'є $\tilde{Y}_2^*(\omega)$ динамічної спектральної інтенсивності $\tilde{y}(\nu_2, t)$ при ν_2 визначається наступним чином

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_2, t) e^{+i\omega t} dt \quad (2.4)$$

Комплексна кореляційна інтенсивність між динамічними спектральними інтенсивностями $\tilde{y}(\nu_1, t)$ and $\tilde{y}(\nu_2, t)$ визначається як [188, 190].

$$\langle \tilde{y}(\nu_1, t), \tilde{y}(\nu_2, t) \rangle = \frac{1}{\pi (T_{\max} - T_{\min})} \int_0^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) \quad (2.5)$$

Дійсна $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ та комплексна $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ частини 2D комплексної кореляційної функції є узагальненими синхронним та асинхронним кореляційними спектрами набору досліджуваних динамічних спектрів.

Було показано, що синхронний та асинхронний кореляційні спектри можна отримати без використання Фур'є перетворення динамічного спектру [188, 195]. Синхронний спектр пов'язаний із динамічним спектром наступним чином:

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \tilde{y}(\nu_1, t) \tilde{y}(\nu_2, t) dt. \quad (2.6)$$

В свою чергу, асинхронний спектр визначається як:

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \tilde{y}(\nu_1, t) \tilde{z}(\nu_2, t) dt, \quad (2.7)$$

де $\tilde{z}(\nu_2, t)$ визначається за допомогою перетворення Гільберта:

$$\tilde{z}(\nu_2, t) = \frac{1}{\pi} \text{p.v.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{y}(\nu_2, t')}{t' - t} dt'. \quad (2.8)$$

Ця обставина є дуже важливою, адже не завжди можливо здійснити Фур'є перетворення реальних сигналів. На практиці спектральні дані є дискретними і для розрахунку кореляційних спектрів використовуються наступні вирази [190, 195]:

— синхронний кореляційний спектр

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \tilde{y}(\nu_1, t_j) \cdot \tilde{y}(\nu_2, t_j), \quad (2.9)$$

де n — загальна кількість експериментальних спектрів;

— асинхронний кореляційний спектр

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \tilde{y}(\nu_1, t_j) \cdot \sum_{k=1}^n N_{jk} \cdot \tilde{y}(\nu_2, t_j), \quad (2.10)$$

де N_{jk} — матриця Ноди-Гільберта, яка визначається наступним чином

$$N_{jk} = \frac{1 - \delta_{jk}}{\pi(k-j)}. \quad (2.11)$$

2.2.2.2. Аналіз кореляційних спектрів. 2D синхронна кореляційна інтенсивність $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ являє собою загальну подібність між двома окремими спектральними змінами інтенсивності, що виміряні при різних спектральних змінних (ν_1, ν_2) при змінному значенні t . Асинхронна 2D кореляційна інтенсивність, з іншого боку може розглядатися, як міра відмінності варіацій спектральної інтенсивності.

Синхронний 2D спектр є симетричним відносно діагоналі, що відповідає координатам $\nu_1 = \nu_2$. Відокремлені максимуми/мінімуми інтенсивності (кореляційні піки) можуть виникати як на діагоналі, так і поза нею. Інтенсивність піків, що знаходяться на діагоналі відносяться до так званих автопіків, які математично відповідають автокореляційній функції спектральної інтенсивності. На противагу ним, крос-піки розташовані поза діагоналлю на синхронному 2D спектрі.

Знак автопіків є завжди позитивним, але крос-піки можуть мати різні знаки. Знак синхронного крос-піка стає позитивним, якщо спектральні інтенсивності при двох спектральних змінних, що відповідають його координатам, одночасно зростають чи спадають як функція зовнішніх змінних на протязі спостереження. З іншого боку, негативний знак крос-піків вказує на те, що одна із спектральних інтенсивностей зростає доки інша зменшується (чи навпаки).

Асинхронний спектр є завжди антисиметричним по відношенню до діагоналі. Він не має автопіків, і складається виключно із крос-піків. Знак асинхронного крос-піка може бути як позитивним, так і негативним.

Інтерпретація синхронного та асинхронного спектрів здійснюється згідно правил Ноди [190]. Якщо знаки $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ і $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ однакові, то зміна інтенсивності

на ν_1 виникає переважно перед змінами при ν_2 в порядку зміни t . Коли ж знаки різні, то спектральні зміни при ν_1 відбуваються після змін при ν_2 .

Такий спосіб інтерпретації кореляційних спектрів призвів до модифікацій методу 2D COS [196–200]. Зокрема, Моріта та ін. [196, 197] запропонували аналізувати карту для так званого глобального фазового кута $\Theta(\nu_1, \nu_2)$:

$$\Theta(\nu_1, \nu_2) = \frac{\Psi(\nu_1, \nu_2)}{\Phi(\nu_1, \nu_2)} \quad (2.12)$$

Тобто замість двох карт для кореляційних спектрів потрібно аналізувати лише одну. Проте на практиці цей спосіб не є широкоживаним, оскільки втрачається висока селективність оригінального методу 2D COS.

Інший спосіб модифікації було запропоновано Чарнецьким [198, 199]. Основна ідея методу полягає у модифікації асинхронного кореляційного спектру множенням на знак синхронного спектру:

$$\Psi(\nu_1, \nu_2)_{sign-adj} = \Psi(\nu_1, \nu_2) \frac{\Phi(\nu_1, \nu_2)}{|\Phi(\nu_1, \nu_2)|} \quad (2.13)$$

Цей метод певним чином дозволяє зберегти селективність методу і забезпечує безпосередній аналіз спектральних варіацій.

Нода [200], свою чергу, запропонував невелику модифікацію рівняння (2.13):

$$M(\nu_1, \nu_2) = \Psi(\nu_1, \nu_2) \frac{\Phi(\nu_1, \nu_2)}{\sqrt{\Phi(\nu_1, \nu_1)\Phi(\nu_2, \nu_2)}} \quad (2.14)$$

і назвав такий спектр об'єднаним кореляційним спектром (merged correlation spectrum).

Остання модифікація полегшує аналіз, оскільки відсутні різкі переходи між областями різних знаків як у підході Чарнецького.

2.2.3. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Аналіз спектрів за допомогою узагальненої кореляційної спектроскопії в загальному випадку дозволяє отримати інформацію про динаміку і порядок спектральних змін, але не динаміку розподілу різних компонент протягом вимірювання [191]. Інформацію про динаміку розподілу компонент можна отримати використавши

двохвимірний аналіз спільного розподілу компонент (two dimensional codistribution spectroscopy, 2D CDS) [201]. 2D CDS аналіз базується на аналізові моментів розподілу спектральної інтенсивності вздовж часової осі.

Для набору n спектрів $y(\nu_j, t_k)$ випіряних в інтервалі $t_1 \leq t_k \leq t_n$ із усередненим спектром $\bar{y}(\nu_j)$, визначимо характеристичний часовий індекс як:

$$\bar{k}(\nu_j) = \frac{1}{n\bar{y}(\nu_j)} \sum_{k=1}^n k y(\nu_j, t_k) = \frac{1}{n\bar{y}(\nu_j)} \sum_{k=1}^n k \tilde{y}(\nu_j, t_k) + \frac{n+1}{2} \quad (2.15)$$

Відповідний характеристичний час розподілу спектральної інтенсивності на частоті ν_j виражається як

$$\bar{t}(\nu_j) = (t_m - t_1) \frac{\bar{k}(\nu_j) - 1}{n - 1} + t_1. \quad (2.16)$$

Він відповідає положенню «центра мас» спектральної інтенсивності на відповідній частоті ν_j . Варто відмітити, що поняття «час» тут використовується в узагальненому сенсі, його можна замінити іншими фізичними величинами залежно від задачі, яка розглядається.

Для заданих характеристичних часів $\bar{t}(\nu_1)$ і $\bar{t}(\nu_2)$ розподілу спектральних інтенсивностей на частотах ν_1 і ν_2 відповідно, синхронний та асинхронний спектри ко-розподілу можна визначити наступним чином:

$$\Gamma(\nu_1, \nu_2) = \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{t}(\nu_2) - \bar{t}(\nu_1)}{t_m - t_1} \right)^2} T(\nu_1, \nu_2), \quad (2.17)$$

$$\Delta(\nu_1, \nu_2) = \frac{\bar{t}(\nu_2) - \bar{t}(\nu_1)}{t_m - t_1} T(\nu_1, \nu_2), \quad (2.18)$$

де $T(\nu_1, \nu_2)$ спільне стандартне відхилення:

$$T(\nu_1, \nu_2) = \sqrt{\Phi(\nu_1, \nu_1)\Phi(\nu_2, \nu_2)}. \quad (2.19)$$

Синхронний спектр $\Gamma(\nu_1, \nu_2)$ є мірою співвіснування чи перекриття розподілу двох окремих спектральних інтенсивностей вздовж часової осі. В свою чергу, асинхронний спектр $\Delta(\nu_1, \nu_2)$ є мірою відмінності між розподілами. Використовуючи означення динамічного спектру, вираз для асинхронного спектру можна

переписати як:

$$\Delta(\nu_1, \nu_2) = \frac{T(\nu_1, \nu_2)}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n k \left\{ \frac{\tilde{y}(\nu_2, t_k)}{\bar{y}(\nu_2)} - \frac{\tilde{y}(\nu_1, t_k)}{\bar{y}(\nu_1)} \right\} \quad (2.20)$$

При цьому величина $\Delta(\nu_1, \nu_2)$ покладається рівною нулеві, для випадків коли $\bar{y}(\nu_1) = 0$ і/або $\bar{y}(\nu_2) = 0$. Синхронний спектр можна визначити як

$$\Gamma(\nu_1, \nu_2) = \sqrt{T(\nu_1, \nu_2)^2 - \Delta(\nu_1, \nu_2)^2} \quad (2.21)$$

Якщо $\Delta(\nu_1, \nu_2) > 0$, то це означає що «центр мас» розподілу спектральної інтенсивності на частоті ν_1 на часовій осі розміщений перед «центром мас» розподілу інтенсивності на частоті ν_2 . Якщо $\Delta(\nu_1, \nu_2) < 0$, то порядок є оберненим. У випадку, коли $\Delta(\nu_1, \nu_2) \approx 0$, розподіли інтенсивності на відповідних частотах є подібними. Аналіз синхронного спектру $\Gamma(\nu_1, \nu_2)$ не привносить додаткової інформації, оскільки його значення завжди невід'ємні і від відображає лише ступінь перекриття.

Використання 2D CDS аналізу має свої обмеження: його найкраще використовувати у випадках, коли зміна інтенсивності є монотонною чи має лише один локальний максимум. Коли варіація спектральної інтенсивності є більш складною рекомендується проводити аналіз не для всього інтервалу спостереження, а для менших інтервалів [201].

2.3. Багатовимірне розділення кривих

2.3.1. Постановка задачі. Використовуючи хемометричні підходи [202,203] до аналізу коливальних спектрів рідких розчинів можна отримати наступну інформацію: визначити число і концентрації компонентів у даному розчині виділити та ідентифікувати спектри індивідуальних компонентури суміші). Також, припускається, що експериментальний спектр досліджуваної системи є лінійною комбінацією спектрів кожної із компонент, а відповідні вагові множники рівні їх концентраціям. У матричному вигляді це можна записати наступним чином:

$$\mathbf{A} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{R} \quad (2.22)$$

A — матриця експериментальних спектрів розмірності $N_{row} \times N_{col}$; **C** — матриця концентраційних профілів «чистих» компонент розмірності $N_{row} \times N_c$; **S** — матриця спектральних профілів «чистих» компонент розмірності $N_c \times N_{col}$; **R** — матриця залишків розмірності $N_{row} \times N_{col}$; N_{row} — кількість рядків матриці **A** (кількість виміряних спектрів); N_{col} — кількість стовпчиків матриці **A** (кількість довжин хвиль); N_c — кількість компонент у суміші.

За умови невеликих потужностей збуджуючого випромінювання спектри комбінаційного розсіяння задовольняють цю умову [93]. Якщо інфрачервоне поглинання підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, то спектри поглинання (оптичної густини) також будуть білінійною комбінацією спектрів поглинання (оптичних густин) компонент розчину та їх концентрацій [92].

Метою методу багатовимірного розділення кривих є знаходження матриць концентраційних **C** та спектральних **S** профілів компонент досліджуваної системи, якщо відома матриця експериментальних спектрів **A**. Це означає, що потрібно знайти модель, яка найкраще описує наявні експериментальні дані. З математичної точки зору оптимальними є матриці **C** та **S**, що мінімізують нев'язку (норму матриці залишків):

$$\|\mathbf{R}\| = \|\mathbf{A} - \mathbf{CS}^T\| \rightarrow \min \quad (2.23)$$

Задачу (2.22) можна розв'язати двома способами:

- не використовуючи модель системи, що досліджується [202];
- із використанням моделі системи, що досліджується [203].

При застосуванні безмодельних методів потрібна лише матриця виміряних спектрів. Додатково можна використовувати апріорну інформацію про систему, що досліджується, щоб забезпечити фізичність розв'язків: невід'ємність концентрацій і спектрів, умову замкненості системи (масовий баланс), відомі значення концентрацій компонент [204].

У модельних методах, окрім умови білінійності даних, використовуються додаткові зв'язки, які притаманні досліджуваній системі. Наприклад, використовуючи рівняння масового балансу для реакцій асоціації та комплексоутворення, можна знайти із спектроскопічних даних додаткові параметри системи, що досліджують-

ться, зокрема, константи рівноваги відповідних реакцій. Останнім часом набувають популярності гібридні методи декомпозиції, які успішно використовують переваги обох вищеназваних підходів [205].

2.3.2. Неоднозначність розв'язку багатовимірного розділення кривих. В загальному випадку задача багатовимірного розділення кривих є некоректною (в математичному розумінні [206]) і, як наслідок, розв'язок може бути не єдиним. При цьому існують два типи невизначеностей: «масштабна» та «обертота» [202, 207, 208]. Дані типи невизначеностей можна використовуючи наступне рівняння

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T = \mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{S}^T = \tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{S}}^T, \quad (2.24)$$

де \mathbf{T} — невироджена матриця розмірності $N_c \times N_c$.

Якщо $\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$, то маємо справу із обертовою невизначеністю. Вона виникає при перекритті спектральних профілів компонент суміші. Існування цього типу невизначеності означає, що результуючі спектральні профілі будуть лінійною комбінацією справжніх профілів компонент суміші.

У випадку масштабної невизначеності матриця \mathbf{T} є діагональною. Масштабна невизначеність не є серйозною проблемою при якісному аналізі (ідентифікація спектрів, тощо), проте вона є завадою при кількісному аналізі. Зауважимо, що використання обмежень типу масового балансу (замкненості системи) дозволяє усунути вплив даного типу невизначеності.

Проте в певних випадках розв'язок задачі може бути єдиним. Для дослідження умов існування єдиного розв'язку вводять поняття концентраційного (спектрального) «вікна» для хімічного компонента [209, 210]. «Вікном» називають область змінних (спектральних чи концентраційних), де величина «чистого сигналу» (спектру чи концентрації), що відповідає конкретній компоненті, відмінний від нуля. Селективне вікно визначається як область змінних, де наявна лише одна компонента. Існування розв'язку задачі MCR залежить від ступенів перекриття «вікон» хімічних компонент.

Умови єдиності розв'язку визначають теореми Манне [209]:

Теорема 1. *Концентраційний профіль хімічного компонента можна відновити, якщо інші концентраційні «вікна», що перекриваються з ним, мають області поза цим «вікном».*

Теорема 2. *Спектральний профіль хімічного компонента можна відновити, якщо його концентраційне «вікно» повністю не знаходиться всередині концентраційного «вікна» якого-небудь іншого компонента.*

Теорема 3. *Для розділення кривих, що базується лише на інформації про ранг необхідною і достатньою умовою є виконання теорем 1 і 2.*

Аналогічні теореми справедливі при заміні слів «концентраційний» на «спектральний» і навпаки [211].

Теореми Манне говорять про умови єдиності розв'язку задачі декомпозиції, якщо використовується лише інформація про локальний ранг системи². Використання апріорної інформації про систему може значно зменшити область існування допустимих розв'язків або взагалі забезпечити знаходження єдиного розв'язку [212, 213]. Такою інформацією можуть слугувати умови невід'ємності спектральних та концентраційних профілів, умови унімодалності (відсутність локальних максимумів у профілі) та умова замкненості системи масового балансу [204].

2.3.3. Деякі алгоритми вирішення задачі багатовимірного розділення кривих.

2.3.3.1. Метод головних компонент. Метод головних компонент (principal component analysis, PCA) [214] є складовою частиною більшості алгоритмів декомпозиції. Метою PCA є заміна вихідного опису \mathbf{A} розмірності $N_{row} \times N_{col}$ на нову матрицю \mathbf{B} розмірності $N_{row} \times N_c$, де $N_c \ll N_{col}$, яка представлена у просторі головних компонент. З математичної точки зору PCA — це представлення матриці даних \mathbf{A} у вигляді добутку двох матриць \mathbf{B} та \mathbf{P} згідно з рівнянням:

$$\mathbf{A} = \mathbf{B}\mathbf{P}^T + \mathbf{R} = \sum_{n=1}^{N_c} \mathbf{b}_n \mathbf{p}_n^T + \mathbf{R}. \quad (2.25)$$

²В хемометриці під локальним рангом розуміють ранг заданої субматриці матриці даних \mathbf{D} . При цьому припускається, що ранг відповідної матриці відповідає кількості реальних компонент.

Тут \mathbf{B} — так звана матриця рахунків (scores); \mathbf{P} — матриця навантажень (loadings); \mathbf{R} — матриця залишків.

З формальної точки зору розклад (2.25) співпадає із розкладом (2.22) з точністю до позначень. Проте, у методі головних компонент накладаються додаткові обмеження на матриці \mathbf{B} і \mathbf{P} . Стівпчики матриці \mathbf{B} є лінійно незалежними — $\mathbf{b}_i \mathbf{b}_j = 0, i \neq j$ і $\mathbf{B}^T \mathbf{B} = \mathbf{\Lambda} = \{\lambda_1, \dots, \lambda_{N_c}\}$ — діагональна матриця. Матриця \mathbf{P} є ортонормованою — $\mathbf{P} \mathbf{P}^T = \mathbf{I}$. Наявність цих умов призводить до того, що розклад PCA є єдиним з точністю до знаків. Кількість стівпчиків — \mathbf{b}_n в матриці \mathbf{B} і \mathbf{p}_n в матриці \mathbf{P} дорівнює ефективному (хімічному) рангові матриці \mathbf{A} . Ця величина N_c називається кількістю головних компонент. Формально максимальна кількість головних компонент рівна $N_c = \mathbf{max}\{N_{row}, N_{col}\}$, проте метою є відбір найменшої кількості компонент N_c , яка найкраще описує заданий масив даних.

Виділені матриці рахунків та навантажень зазвичай не несуть фізичної інформації, і спектри головних компонент не схожі на спектри реальних компонент наявних у досліджуваній системі. Метод головних компонент використовується для визначення кількості компонент у системі, яка припускається рівною кількості головних компонент. Також PCA використовується для фільтрації даних [215]. У більшості методів для декомпозиції використовується реконструйовна матриця $\mathbf{A}_{PCA} = \mathbf{B} \mathbf{P}^T$. Реконструкція даних з використанням найбільш значущих головних компонент дозволяє відфільтрувати даних від шуму, тобто ми відкидаємо частину даних, які не описуються білінійною моделлю (в оптимальному випадку це буде експериментальний шум).

Метод головних компонент пов'язаний із іншим популярним методом матричної декомпозиції — розкладом за сингулярними значеннями (singular value decomposition, SVD) [216]. У даному разі шуканий розклад матриці має наступний вигляд:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{\Sigma} \mathbf{V}^T. \quad (2.26)$$

Стівпчики матриці \mathbf{U} є ортонормованими власними векторами \mathbf{u}_r матриці $\mathbf{A} \mathbf{A}^T$:

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^T \mathbf{u}_r = \lambda_r \mathbf{u}_r. \quad (2.27)$$

Аналогічно, стовпчики матриці \mathbf{V} є ортонормованими власними векторами \mathbf{v}_r матриці $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$:

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{v}_r = \lambda_r \mathbf{v}_r. \quad (2.28)$$

Матриця $\mathbf{\Sigma}$ є позитивно визначеною діагональною матрицею, елементи якої є сингулярними значеннями $\sigma_1 \geq \dots \geq \sigma_R$, що дорівнюють квадратному кореню із відповідних власних значень λ_r :

$$\sigma_r = \sqrt{\lambda_r}. \quad (2.29)$$

Зв'язок між розкладами PCA і SVD наступний

$$\mathbf{B} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{V}. \quad (2.30)$$

Аналіз величини сингулярних значень часто використовують для визначення кількості компонент, які наявні в системі. У випадку, коли концентраційні та спектральні профілі компонент є незалежними і відсутній шум, то ранг матриці даних буде рівний кількості чистих компонент наявних систем. Це також відповідатиме числу відповідних ненульових сингулярних значень. Проте наявність шуму призводить до того, що старші («шумові») сингулярні значення не є нульовими і ранг матриці в загальному випадку є вищим ніж кількість компонент, яка присутня у системі. На практиці визначають так званий «хімічний ранг», який враховує кількість сингулярних значень, величини яких вищі за деяке порогове значення [211, 214].

2.3.3.2. Еволюційний факторний аналіз. Основою еволюційного факторного аналізу (evolving factor analysis, EFA) є дослідження локального рангу матриці даних \mathbf{A} з метою відшукування концентраційних вікон наявних компонентів [217, 218]. З цією метою здійснюється розклад за сингулярними значеннями послідовності підматриць \mathbf{A} :

$$\mathbf{A}(i \times N_{col}) = \mathbf{U}(i \times Q_i) \mathbf{\Sigma}(Q_i \times Q_i) \mathbf{V}^T(Q_i \times N_{col}), \quad i = 1, \dots, N_{row} \quad (2.31)$$

де Q_i — ранг редукованої матриці $\mathbf{A}(i \times N_{col})$. В методі EFA використовуються дві послідовності матриць, що утворюються в прямому і зворотному проходах. Прямий прохід містить наступну послідовність матриць: перша складається з першого

рядка матриці \mathbf{A} , друга — з перших двох рядків, третя — із трьох рядків і т.д., включно до останньої матриці, що дорівнює повній матриці \mathbf{A} . Зворотня послідовність містить матриці, розмірність (кількість рядків) яких зменшується. Її перша матриця — це повна матриця \mathbf{A} , у другій матриці видалений перший рядок, у третій — два перші рядки, і т.д., включно до матриці, яка складається з одного останнього рядка матриці \mathbf{A} .

Для визначення концентраційних вікон W_n необхідно проаналізувати зміну сингулярних значень при розширенні та стисненні матриці \mathbf{A} . Для кожної головної компоненти $n = 1, \dots, N_c$, розглядається пара сингулярних значень $(\sigma_n^F, \sigma_{N-n+1}^B)$ — для прямого і зворотного проходів. Для першої головної компоненти ($n = 1$) ця пара складається з першого сингулярного значення для прямого проходу і останнього (N) для зворотного проходу. Наступна пара ($n = 2$) включає друге сингулярне значення з прямого та передостаннє значення зі зворотного проходів. Вікно n -ої компоненти W_n можна записати як:

$$W_n = \begin{cases} 0, & \mathbf{min}(\sigma_n^F, \sigma_{N-n+1}^B) < \varepsilon \\ H_n, & \mathbf{min}(\sigma_n^F, \sigma_{N-n+1}^B) \geq \varepsilon \end{cases} \quad (2.32)$$

де ε — це деяка порогова величина. Також використовується припущення, що компонента, яка першою з'являється, першою й зникає. Висота вікна H_n є довільною величиною. Зокрема, її можна вибрати рівною $H_n = \mathbf{min}(\sigma_n^F, \sigma_{N-n+1}^B)$.

Концентраційні вікна W_n можна використати як початкове наближенням відповідних концентраційних профілів в ітераційних методах декомпозиції. Знаючи концентраційні профілі, спектральні профілі можна знайти наступним чином:

$$\mathbf{S} = \mathbf{A}^T \mathbf{C} (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1}. \quad (2.33)$$

Аналогічно за відомими спектральними профілями можна визначити концентраційні:

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \mathbf{S} (\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1}. \quad (2.34)$$

2.3.3.3. Метод SIMPLISMA. Метод SIMPLISMA (Simple to Use Interactive Self-Modeling Mixture Analysis) [219] — метод, який базується на концепції так

званих «чистих» змінних для визначення концентраційних чи спектральних профілів. Критерій «чистоти» p_{nj} змінної \mathbf{a}_j визначається як

$$p_{nj} = \frac{w_{nj}\sigma_j}{\mu_j + \alpha}, \quad (2.35)$$

де μ_j і σ_j — середнє значення і стандартне відхилення елементів вектора \mathbf{a}_j ; параметр α , який є емпіричним, дозволяє уникнути ділення на нуль у випадку, коли $\mu_j = 0$; w_{nj} — вагові множники. Змінні із найвищими величинами p_{nj} і є шуканими «чистими» змінними.

У випадку коли знайденими «чистими» змінними є концентраційні профілі \mathbf{C} , то спектральні профілі \mathbf{S} можна легко знайти за допомогою формули (2.33). Аналогічно, коли знайденими «чистими» змінними є спектральні профілі \mathbf{S} — концентраційні профілі \mathbf{C} визначаються формулою (2.34).

2.3.3.4. Метод найменших квадратів, що чергуються. Алгоритм найменших квадратів, що чергуються (multivariate curve resolution using alternating least squares, MCR-ALS) [207] є класичним алгоритмом вирішенням задачі (2.22), коли матриці \mathbf{C} і \mathbf{S} є невідомими. На кожній ітерації вирішуються дві задачі: мінімізація нев'язки (2.23) по \mathbf{S} за умови, що концентрації \mathbf{C} — відомі:

$$\|\mathbf{A} - \mathbf{CS}^T\| \rightarrow \min_{\mathbf{S}} \quad (2.36)$$

а також мінімізація нев'язки (2.23) по \mathbf{C} за умови, що є відомими спектральні профілі \mathbf{S} :

$$\|\mathbf{A} - \mathbf{CS}^T\| \rightarrow \min_{\mathbf{C}}. \quad (2.37)$$

Розв'язки цих задач дають вирази (2.33) і (2.34) відповідно. Таким чином основою методу MCR-ALS є почерговий розрахунок виразів (2.33) і (2.34).

Для старту ітераційного процесу оптимізації необхідно мати початкове наближення для спектральних чи концентраційних профілів. Зазвичай, як наближення використовують відповідні розв'язки, які отримані за допомогою методів EFA чи SIMPLISMA.

Однією з головних переваг методу MCR-ALS є гнучкість у використанні апріорної інформації про систему. Використовуючи додаткову інформацію задача мінімізації трансформується наступним чином:

$$\|\mathbf{A} - \mathbf{CS}^T\| \rightarrow \mathbf{min}, \quad \mathbf{g}_{eq} = 0, \quad \mathbf{g}_{ineq} \leq 0. \quad (2.38)$$

де \mathbf{g}_{eq} — обмеження-рівності (умова замкненості, відомі спектри чи концентрації тощо), \mathbf{g}_{ineq} — обмеження-нерівності (невід'ємність концентрацій чи спектрів тощо).

Іншою перевагою методу є можливість одночасної декомпозиції декількох матриць одночасно (тримодальні дані) [212].

2.3.4. Методи знаходження областей допустимих розв'язків. Як було сказано вище, розв'язок задачі багатовимірного розділення кривих (2.22) не єдиний. Повне розділення (без невизначеностей) кривих можливе лише у декількох спеціальних випадках: коли наявна селективність [212] чи локальних ранг [209]. Коли такі особливості досліджуваної системи відсутні, то, навіть за наявності обмежень, розділення без невизначеностей є неможливим [212].

Границі профілів пов'язані зі спеціальною «обертовою» (ортогональною) матрицею \mathbf{T} кожної компоненти k — $\mathbf{T}_{max,k}$ і $\mathbf{T}_{min,k}$. Нехай $\mathbf{C}_{inic}, \mathbf{S}_{inic}$ — розв'язки задачі (2.22), що задовольняють відповідні обмеження. Граничні профілі (максимальні і мінімальні) можуть бути визначеними наступним чином:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} = \mathbf{C}_{inic} \mathbf{S}_{inic}^T &= \mathbf{C}_{inic} \mathbf{T}_{min} \mathbf{T}_{min}^{-1} \mathbf{S}_{inic}^T = \mathbf{C}_{min,k} \mathbf{S}_{min,k}^T = \\ &= \mathbf{C}_{inic} \mathbf{T}_{max} \mathbf{T}_{max}^{-1} \mathbf{S}_{inic}^T = \mathbf{C}_{max,k} \mathbf{S}_{max,k}^T. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Задача знаходження границь профілів полягає у визначенні матриць \mathbf{T}_{min} і \mathbf{T}_{max} . Аналітично граничні розв'язки було отримано для двохкомпонентних сумішей [220, 221]. Проте для більшої кількості компонент розрахунки значно ускладнюються, тому використовуються ітераційні алгоритми [222]. Також було запропоновано метод, що базується на алгоритмі Монте-Карло [223], проте з огляду на його ресурсоемність він не знайшов широкого використання.

Для знаходження граничних профілів необхідно вирішити наступну задачу нелінійного програмування для кожної компоненти k :

$$f_k(\mathbf{T}) \rightarrow \underset{\mathbf{T}}{\text{opt}}, \quad \mathbf{g}_{eq,k}(\mathbf{T}) = 0, \quad \mathbf{g}_{ineq,k}(\mathbf{T}) \leq 0. \quad (2.40)$$

де \mathbf{T} — шукана ортогональна матриця; $f(\mathbf{T})$ — нелінійна скалярна функція від \mathbf{T} (цільова функція); $\mathbf{g}_{eq,k}(\mathbf{T})$ — обмеження-рівності; $\mathbf{g}_{ineq,k}(\mathbf{T})$ — обмеження-нерівності. Обмеження $\mathbf{g}_{eq,k}(\mathbf{T})$ і $\mathbf{g}_{ineq,k}(\mathbf{T})$ є нелінійними функціями від \mathbf{T} .

Основним моментом є вибір цільової функції $f(\mathbf{T})$. Початкове наближення, яке необхідне для старту оптимізації, повинне потрапляти у область можливих розв'язків (наприклад, розв'язок MCR-ALS).

У роботі [224] цільова функція визначається наступним чином:

$$f_k(\mathbf{T}) = \frac{\sum_i c_{i,k} s_{k,i}^T}{\sum_k \sum_i c_{i,k} s_{k,i}^T}, \quad k = 1, \dots, N. \quad (2.41)$$

Інший варіант цільової функції [225, 226]:

$$f_k(\mathbf{T}) = \frac{\|\mathbf{c}_k \mathbf{s}_k^T\|}{\|\mathbf{C} \mathbf{S}^T\|}, \quad k = 1, \dots, N. \quad (2.42)$$

Тут $\|\cdot\|$ — матрична норма Фробеніуса.

Обидві функції (2.41) і (2.42) для позитивних концентраційних та спектральних профілів дають однакові результати [225].

Зауважимо, що знаходження оптимуму цільових функцій (2.41) і (2.42) є неможливим без накладання додаткових обмежень. Розглянемо основні типи обмежень.

1) *Нормування та обмеження замкненості (масового балансу)*. При наявності масштабної невизначеності можна обмежити величину отриманих профілів задачі багатовимірною розділення кривих використовуючи умови нормування та масового балансу. При нормуванні спектру $\|\mathbf{s}_k(\mathbf{T})\| = 1$, обмеження набуває вигляду:

$$\mathbf{g}_{norm,k} = 1 - \|\mathbf{s}_k(\mathbf{T})\|, \quad k = 1, \dots, N_c. \quad (2.43)$$

Якщо протягом експерименту маса (чи кількість частинок) підтримується постійною $\sum_{i=1}^{N_c} c_{i,j}(\mathbf{T}) = \tilde{C}_j$, то обмеження замкненості вводяться наступним чином:

$$\mathbf{g}_{clos,i}(\mathbf{T}) = \tilde{C}_i - \sum_{k=1}^{N_c} c_{i,k}(\mathbf{T}) = 0, i = 1, \dots, N_{row}. \quad (2.44)$$

2) *Обмеження невід'ємності.* Найбільш широко використовуються у задачах багатовимірного розділення кривих обмеження невід'ємності. Насамперед це пов'язано із тим, щоб отримані розв'язки мали фізичну значимість. Адже концентрація компонент суміші може набувати тільки невід'ємних значень. Також багато спектроскопічних технік має справу виключно із позитивними сигналами. Обидва типи обмежень вводяться як обмеження-нерівності:

$$\mathbf{g}_{cneg,i,k} = -c_{i,k}(\mathbf{T}) \leq 0, i = 1, \dots, N_{row}, k = 1, \dots, N_c, \quad (2.45)$$

$$\mathbf{g}_{sneg,j,k} = -s_{j,k}(\mathbf{T}) \leq 0, i = 1, \dots, N_{row}, k = 1, \dots, N_c. \quad (2.46)$$

3) *Обмеження селективності та локального рангу.* Обмеження селективності та локального рангу використовуються, коли відомо, що у певні виміряні спектри дають вклад лише декілька компонент суміші, а спектральних вклад інших компонент відсутній або нехтовно малий. Селективність є граничним випадком обмежень локального рангу, вона використовується коли у даній області існує лише одна компонента суміші. Тобто виміряний спектр є спектром цієї компоненти. Даний тип обмежень вводиться як обмеження-нерівності:

$$\mathbf{g}_{csel,i,k} = c_{sel,i,k}(\mathbf{T}) - \varepsilon \leq 0, \quad (2.47)$$

$$\mathbf{g}_{ssel,j,k} = s_{sel,j,k}(\mathbf{T}) - \varepsilon \leq 0.$$

Індекси i, j пробігають області значень, що відповідає кількості вікон селективності досліджуваної системи.

4) *Використання відомих значень.* Якщо відомі значення концентраційних чи спектральних профілів, то їх також можна використати як обмеження-рівності:

$$\mathbf{g}_{cknown,i,k}(\mathbf{T}) = c_{i,k}(\mathbf{T}) - c_{known,i,k} = 0, \quad (2.48)$$

$$\mathbf{g}_{sknown,j,k}(\mathbf{T}) = s_{j,k}(\mathbf{T}) - s_{known,j,k} = 0.$$

5) *Обмеження унімодальності.* У багатьох випадках концентраційні профілі мають лише один максимум. Таку особливість також можна використати як обмеження. Варто зауважити, що перед тим як застосовувати даний тип обмежень, потрібно визначити найбільший (глобальний) максимум. Для інших побічних (локальних) максимумів залежно від їх орієнтації по відношенню до головного максимуму обмеження-нерівності матимуть наступний вигляд: якщо побічний пік зліва

$$\mathbf{g}_{unimod,i,k} = c_{i-1,k}(\mathbf{T}) - c_{i,k}(\mathbf{T}), \quad (2.49)$$

якщо побічний пік справа

$$\mathbf{g}_{unimod,i,k} = c_{i+1,k}(\mathbf{T}) - c_{i,k}(\mathbf{T}). \quad (2.50)$$

Вектори обмежень, які використовуються у задачі (2.40) мають вигляд:

$$\mathbf{g}_{eq} = \mathbf{g}_{norm} + \mathbf{g}_{clos} + \mathbf{g}_{known} = 0, \quad (2.51)$$

$$\mathbf{g}_{ineq} = \mathbf{g}_{neq} + \mathbf{g}_{sel} + \mathbf{g}_{unimod} \leq 0. \quad (2.52)$$

Численні дослідження показали, що використання апріорної інформації у формі (2.51) і (2.52) для розв'язку задачі (2.40) дозволяє звузити область допустимих розв'язків [210, 213, 227].

2.3.5. Модельні підходи до декомпозиції. Модельні підходи до декомпозиції матриці даних \mathbf{A} базуються на можливості введення кількісного математичного опису системи, що досліджується [203, 228, 229]. За основу можуть братися стандартні рівняння, які використовуються у хімічній кінетиці [229]. Зазвичай цей опис являє собою систему диференційних рівнянь, які кількісно описують реакції та усі концентрації компонентів розчину, що досліджуються [229]. При дослідженні системи, що знаходиться у рівноважному стані математичний опис базується на законі діючих мас [203].

Зазвичай математична модель використовується для опису концентраційних профілів і тоді матриця \mathbf{C} залежить від параметрів $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_m)$, що описують досліджувану систему: $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{p})$. Якщо відомі значення концентраційних

профілів компонентів системи, то їх спектральні профілі можна обчислити за допомогою формули (2.33) і матрицю залишків \mathbf{R} можна визначити у такий спосіб:

$$\mathbf{R}(\mathbf{p}) = \mathbf{A} - \mathbf{A}_{calc} = \mathbf{A} - \mathbf{C}(\mathbf{p}) (\mathbf{C}^T(\mathbf{p})\mathbf{C}(\mathbf{p}))^{-1} \mathbf{C}^T(\mathbf{p})\mathbf{A}. \quad (2.53)$$

Завдання модельного підходу полягає у знаходженні оптимального набору параметрів \mathbf{p} , який найкраще опису виміряні дані. Критерієм оптимальності є мінімум цільової функції [228]:

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N_{row}} \sum_{j=1}^{N_{col}} R_{ij}^2(\mathbf{p}) \rightarrow \min_{\mathbf{p}}. \quad (2.54)$$

Перевагою модельних підходів у порівнянні із безмодельними це відсутність обертової невизначеності внаслідок використання жорсткої математичної моделі системи. Проте вибір коректної моделі для опису системи далеко не завжди є однозначним. Потрібно використовувати додаткові методи аналізу чи поєднувати модельний підхід із безмодельними [205].

2.4. Висновки до розділу 2

Колівальна спектроскопія, і спектроскопія інфрачервоного поглинання зокрема, є потужним інструментом дослідженням рідин та їх розчинів. Прогрес в аналітичних методиках дослідження спектрів дозволяє отримувати не лише якісну інформацію про досліджувану систему, але і кількісну.

Методи кореляційного аналізу дозволяють виокремити ділянки де міжмолекулярна взаємодія найбільше проявляється і продетектувати нелінійну поведінку спектрів. Індикатором нелінійності є ненульове значення асинхронного кореляційного спектру $\Psi(\nu_1, \nu_2)$. Інформацію, отриману шляхом кореляційного аналізу, можна використати для подальшої декомпозиції спектрів, зокрема це може бути індикатором вибору спектральних діапазонів для розгляду.

Методи багатовимірного розділення кривих дозволяють отримати якісно нову інформації про досліджувану систему. Вони дозволяють визначити концентраційні та спектральні профілі компонент розчину. Проте, що стосується безмодельних

підходів, отримані розв'язки не єдині внаслідок існування невизначеності, яка є наслідком сильного перекриття спектральних профілів компонент. Використання структурної моделі розчину дозволяє усунути цю невизначеність і отримати константи рівноваги відповідних квазіхімічних реакцій.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРУВАННЯ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ ІЧ ПОГЛИНАННЯ

Комплексоутворення у бінарних розчинах досліджувалось методами спектроскопії інфрачервоного поглинання світла. 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 [190]. За базисний спектр було взято усереднений спектр; для підвищення чутливості двовимірні кореляційні спектри були пронормовані використовуючи метод Парето [230].

Багатовимірне розділення кривих (MCR-ALS та MCR-BANDS) розраховувалося у пакеті MATLAB використовуючи графічний інтерфейс розроблений Таулером та ін. [231]. Для концентраційних профілів під час оптимізації використовувалися наступні обмеження: умова замкненості, невід'ємності, унімодалності, а також використано відомі значення на границях концентраційного діапазону. Для спектральних профілів застосовано лише умову невід'ємності. За початкове наближення спектральних профілів бралися спектри чистих компонент. Проміжні спектри визначені методом SIMPLISMA (див. 2.3.3.3). Модельна декомпозиція була здійснена використовуючи оригінальну реалізацію алгоритму, розроблену автором.

Для того, щоб якісно пояснити спектральні зміни було проведено квантовохімічні розрахунки молекулярних комплексів. Розрахунки здійснювалися у пакеті GAMESS [232, 233] в межах методу функціонала густини (використовувався гібридний функціонал Беке-Лі-Янга-Парра B3LYP) у базисі $cc-pVTz$.

3.1. Діетиловий ефір-хлороформ

3.1.1. Квантовохімічні розрахунки. Згідно із нашими квантовохімічними розрахунками між молекулами діетилового ефіру ($(C_2H_5)_2O$) та хлороформу ($CHCl_3$) можливе утворення слабкого водневого зв'язку. Довжина зв'язку (між атомом кисню діетилового ефіру і атомом гідрогену хлороформа) складає 224,7 пм. Енергія зв'язку $W_{зв} = -9.89$ кДж/моль. Оптимізована геометрія комплексу зображена на рис. 3.1. Для кращого розуміння спектральних змін, які відбуваю-

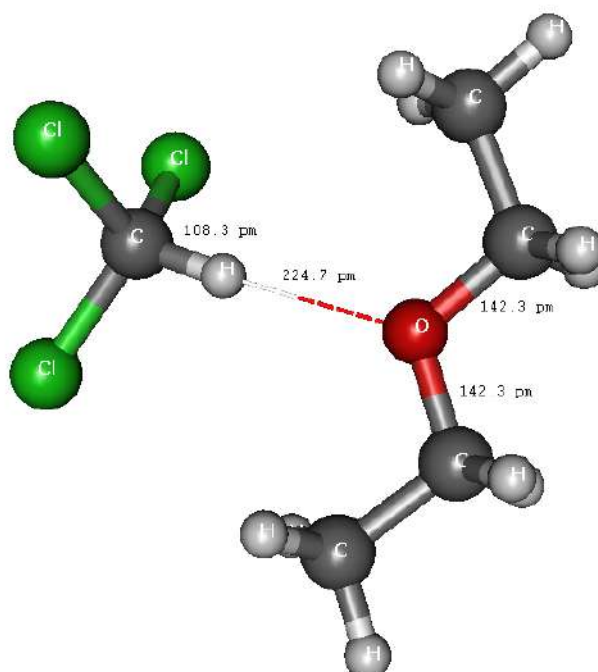


Рис. 3.1. Оптимізована геометрія молекулярного комплексу діетилового ефіру із хлороформом

ться внаслідок змішування, було розраховано спектри інфрачервоного поглинання мономерів діетилового ефіру і хлороформа, а також комплексу 1-1. Розраховані спектри зображено на рис. 3.2.

Зрозуміло, що ці спектри відрізняються від спектрів компонент у реальному розчині, але вони є корисними для якісного пояснення спектральних змін внаслідок впливу міжмолекулярних взаємодій. Хвильові числа коливань, які найбільш чутливі до впливу міжмолекулярних взаємодій, наведено у таблиці 3.1.

Як можна побачити із таблиці 3.1 і рис. 3.2, валентне С-Н коливання хлоро-

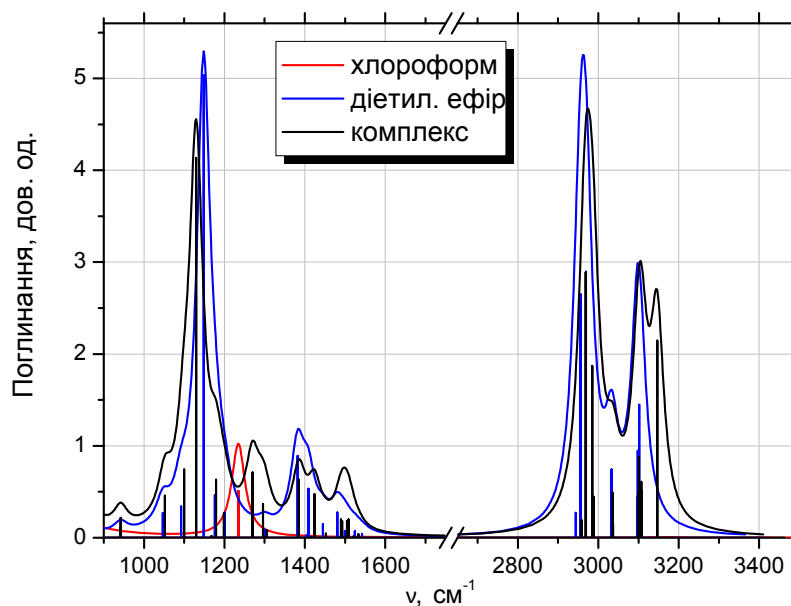


Рис. 3.2. Розраховані спектри ІЧ поглинання молекул діетилового ефіру, хлороформу, а також комплексу 1-1

Таблиця 3.1

Розраховані хвильові числа (cm^{-1}) для деяких коливань молекул діетилового ефіру, хлороформу, а також комплексу 1-1

Коливання	Хлороформ	Діетиловий ефір	Комплекс	Зсув
$C - H$ (валентне)	3172		3146	-26
$C - O$ (валентне)		1148	1129	-19
$C - H$ (деформаційне)	1234		1270	+36

форму і валентне $C-O$ коливання діетилового ефіру зсунуті в область менших хвильових чисел (червоний зсув) у порівнянні із відповідними коливаннями у мономерних молекулах. Це спричинено збільшенням довжин зв'язку $C-H$ (108,3 пм у комплексі та 108,0 пм в ізольованій молекулі хлороформу) та зв'язку $C-O$ (142,3 пм у комплексі та 141,6 пм в ізольованій молекулі діетилового ефіру) внаслідок комплексоутворення. Зсув частот валентних коливань є непрямомою ознакою утворення водневого зв'язку. На відміну від вищезгаданих валентних коливань, деформаційне $C-H$ коливання хлороформу зсунуте у область більших хвильових чисел (синій зсув). Це може бути викликано обмеженнями руху, які накладає утворений во-

дневий зв'язок.

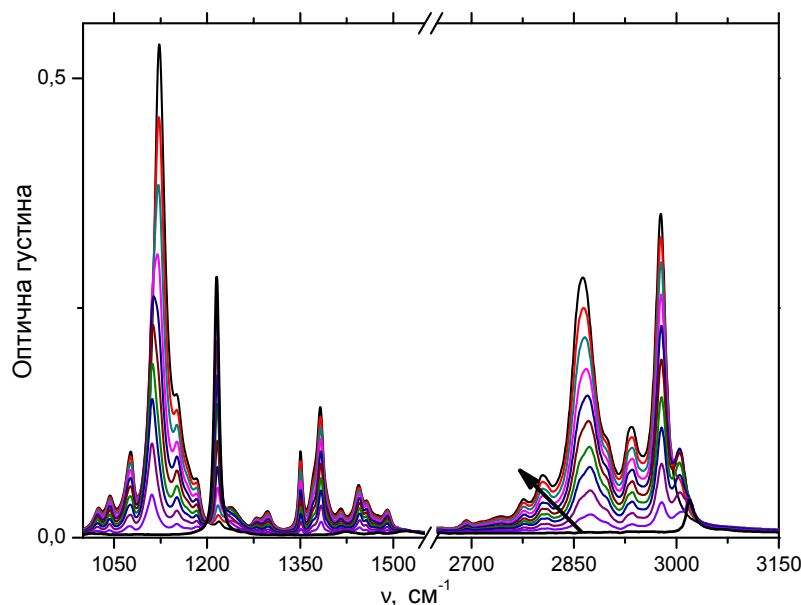


Рис. 3.3. Спектри ІЧ поглинання розчину діетилового ефіру із хлороформом при різних концентраціях (стрілка вказує напрям спектральних змін зі збільшенням концентрації діетилового ефіру)

3.1.2. Спектри інфрачервоного поглинання розчину діетиловий ефір-хлороформ. Враховуючи особливу чутливість деформаційних та валентних коливань до утворення водневого зв'язку, що підтверджується квантовохімічними розрахунками, спектри інфрачервоного поглинання було виміряно у діапазонах $1000\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ та $2650\text{-}3150\text{ см}^{-1}$. Оптична густина при різних концентрацій розчину зображена на рисунку 3.3. Склад розчину змінювався від чистого хлороформу до чистого діетиловго ефіру (напряом спекральних змін вказує стрілка на рис. 3.3). Попередній візуальний аналіз показує, що зі збільшенням коненцтрації діетилового ефіру, валентне $C - H$ коливання хлороформу зсувається у область менших хвильових чисел зі збільшенням інтенсивності. Частота $C - O$ коливання діетилового ефіру у розчині також зсунута у область менших хвильових чисел у порівнянні із частотою у чистому діетиловому ефіру. Ці спектральні зміни є наслідком міжмолекулярних взаємодій між компонентами розчину, зокрема таких,

що мають своїм наслідком утворення комплексів та асоціатів.

3.1.3. 2D COS аналіз. Для виявлення малих спектральних змін було використано узагальнену двовимірну кореляційну спектроскопію. Кореляційні спектри в обраних спектральних діапазонах зображені на рисунках 3.4 та 3.5. Асинхронні кореляційні спектри обох діапазонів мають області з ненульовими значеннями, що свідчить про нелінійну зміну спектрального відгуку у цих діапазонах внаслідок зміни концентрації. Випадок, коли $\Psi(\nu_1, \nu_2) = 0$ означає, що спектральні зміни на цих частотах не пов'язані між собою.

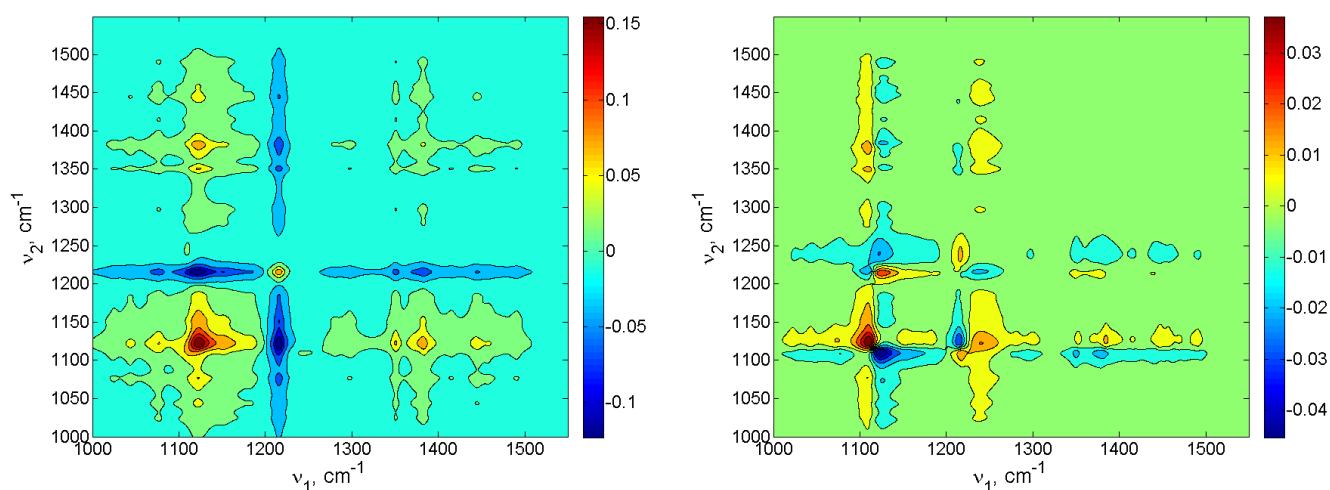


Рис. 3.4. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні 1000-1550 cm^{-1}

Загальна конфігурація синхронних та асинхронних кореляційних спектрів отриманих в наших розрахунках є доволі складною. Аналіз кореляційних спектрів у загальному випадкові дозволяє визначити лише порядок спектральних змін, а не порядок слідування компонент розчину (максимумів відповідних концентрацій). Проте він є дуже корисним при детектуванні сильно перекритих піків, зміна спектральних інтенсивностей яких не є одночасною (тобто не є синфазною). Надалі ми сфокусуємо увагу на аналізі таких піків (ν_1, ν_2) , оскільки їхня присутність спричинена розчепленням частот коливань внаслідок дії міжмолекулярних коливань. Як наслідок, це є непрямим доказом утворенням міжмолекулярних компле-

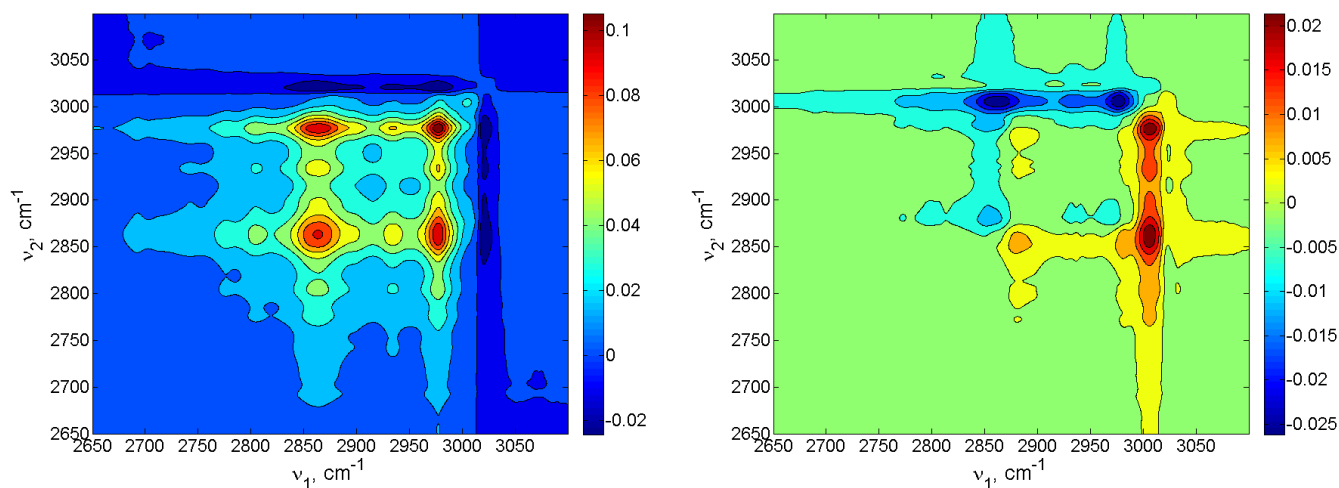


Рис. 3.5. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні 2650-3100 cm^{-1}

ксів чи асоціатів.

Таблиця 3.2

2D COS аналіз спектральних змін при деяких хвильових числах

№	Частоти (ν_1, ν_2), cm^{-1}	$\text{sign}\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\text{sign}\Psi(\nu_1, \nu_2)$	Порядок спектральних змін
1	(1111,1123)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
2	(1215,1234)	-	+	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
3	(2862,2880)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
4	(3011,3019)	≈ 0	-	-

Із рис. 3.4 можна побачити, що піки (1111,1123) та (1215,1234) є асинхронно корельованими та сильно перекритими. Асинхронний пік (1215,1234) відповідає кореляції деформаційних С-Н коливань хлороформу у вільному та зв'язаному станах. Аналогічно, пік (1111,1123) відповідає кореляції валентних С-О коливань діетилового ефіру у зв'язаному та вільному станах. Рисунок 3.5 показує наявність асинхронно корельованих піків на частотах (2862,2880) та (3011,3019), які відповідають кореляції валентних С-Н коливань у вільному та зв'язаному станах діетилового ефіру та хлороформу відповідно. Аналіз порядку спектральних змін згідно правил Ноди наведений у таблиці 3.2. Як ми бачимо, має місце наступний

порядок спектральних змін при зміні концентрації розчину: $1215 \text{ cm}^{-1} \leftarrow 1234 \text{ cm}^{-1}$. Стрілочка означає, що зміна на частоті 1234 cm^{-1} (молекулярний комплекс) виникає при меншій концентрації діетилового ефіру ніж зміна на частоті 1215 cm^{-1} (хлороформ). Проте це не відповідає порядку зміни максимумів концентрації компонент розчину, оскільки, як було сказано вище, виміри здійснювалися від чистого хлороформу до чистого діетилового ефіру. Відповідь на це питання дозволить дати аналіз спільного розподілу компонент. Проте головний висновок — це наявність третьої компоненти у розчині (молекулярного комплексу). Спектр комплексу є сильно перекритим зі спектрами чистих компонент, про що свідчить відносно невеликий частотиний зсув релевантних коливань.

3.1.4. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Як було вже сказано порядок розподілу максимумів концентрацій компонент розчину можна отримати використовуючи 2D CDS аналіз. Синхронні та асинхронні спектри у відповідних спектральних діапазонах зображено на рисунках 3.6 та 3.7.

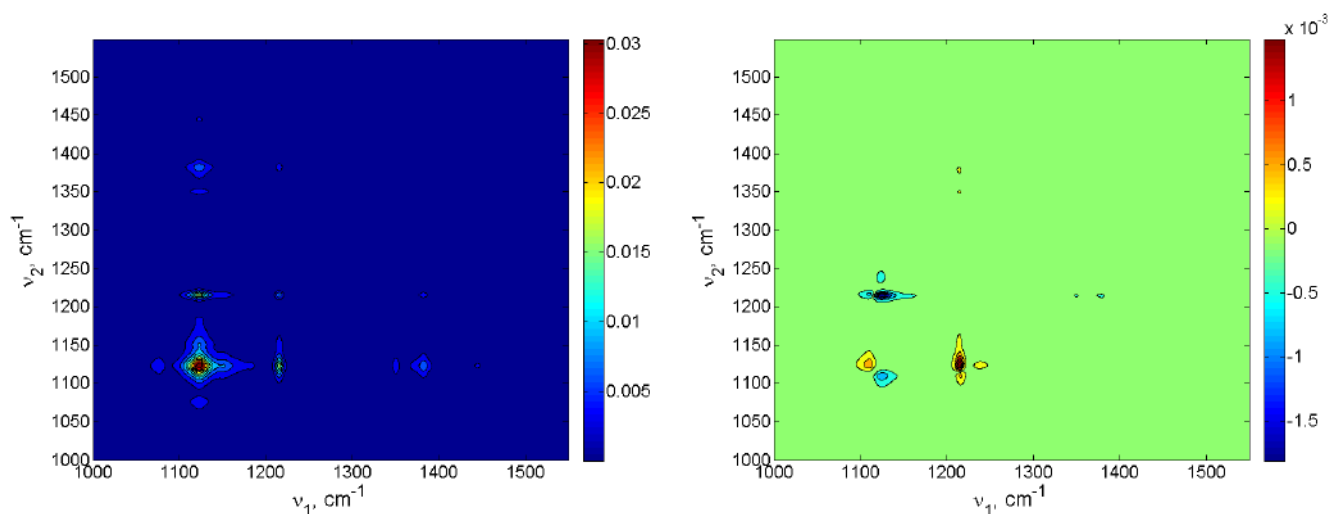


Рис. 3.6. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні $1000\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$

Синхронний спектр є позитивний, тому він не є інформативним. Він лише вказує на характер зміни інтенсивностей. Більш важливим є асинхронний спектр, оскільки саме завдяки йому можна безпосередньо отримати інформацію про по-

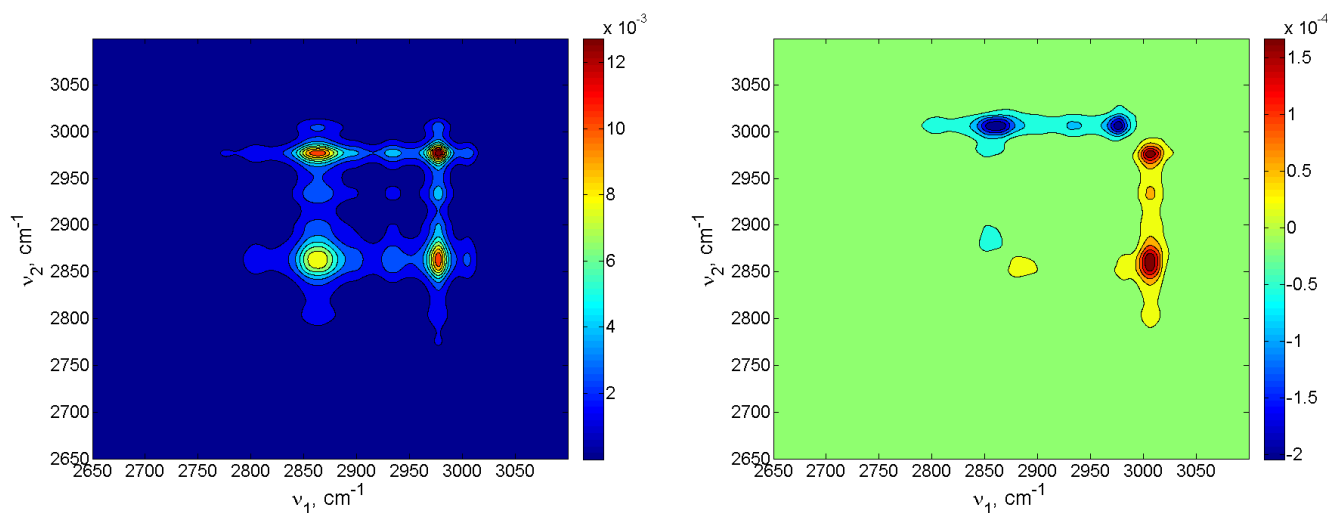


Рис. 3.7. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні 2650-3100 cm^{-1}

Таблиця 3.3

2D CDS аналіз

№	Частоти (ν_1, ν_2), cm^{-1}	$\text{sign}\Delta(\nu_1, \nu_2)$	Порядок
1	(1111,1123)	+	DC \rightarrow D
2	(1111,1215)	-	DC \leftarrow C
3	(1123,1215)	-	D \leftarrow C
4	(1123,1238)	-	D \leftarrow DC
5	(1215,1350)	+	C \rightarrow D
6	(1215,1379)	+	C \rightarrow D
7	(2862,2880)	-	D \leftarrow DC
8	(2862,3007)	-	D \leftarrow DC
9	(2934,3007)	-	D \leftarrow DC
10	(2977,3007)	-	D \leftarrow DC

рядок слідування компонент у розчині при зміні його концентрації. Детальний аналіз асинхронного спектру наведено у таблиці 3.3. Для спрощення запису було використано наступні позначення: діетиловий ефір — D, хлорформ — C, молекулярний комплекс — DC. Оскільки як зовнішнє збурення розглядається зміна концентрації, то 2D CDS аналіз дає інформацію про характер розподілу компонент при різних концентраціях. Як ми бачимо з таб. 3.3, при збільшенні концентрації

діетилового ефіру у розчині від нуля (чистих хлороформ) до 100% (числий діетиловий ефір), порядок компонент наступний: $C \rightarrow DC \rightarrow D$. Це означає, що в області середніх концентрацій переважаючою є третя компонента (молекулярний комплекс), тобто її концентрація там найбільша.

3.1.5. MCR аналіз.

3.1.5.1. Безмодельний аналіз. Зазвичай за відсутності попередньої інформації про компоненти розчину, кількість компонент у безмодельному багатовимірному розділенні кривих визначається шляхом аналізу величини сингулярних значень σ_i експериментальної матриці спектрів \mathbf{A} . Також використовують нормовану величину, так званий критерій інформативності \mathcal{I}_n , який визначається як [234]:

$$\mathcal{I}_n = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{\sum_{i=1}^{n_{max}} \sigma_i}. \quad (3.1)$$

Залежність величини сингулярних значень σ_i та величини \mathcal{I}_n від кількості головних компонент зображено на рис. 3.8. Бачимо, що найбільшими є перші три значення, що відповідають трьом головним компонентам. Тому ми можемо зробити висновок: трьом головним компонентам розрахунку відповідають три молекулярні компоненти у реальному розчині. Це узгоджується із проведеним вище 2D COS аналізом спектрів розчину.

На рис. 3.9 зображено концентраційні та спектральні профілі компонент розчину, які отримані шляхом декомпозиції матриці експериментальних спектрів \mathbf{A} . Відносна похибка якості декомпозиції¹ складає: $lof = 1.25\%$ Внаслідок сильного

¹Під відносною похибкою розуміємо наступну величину lof (lack of fit):

$$lof = 100\% \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=1}^{N_c} R_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=1}^{N_c} A_{ij}^2}},$$

R_{ij} — елементи матриці залишків; A_{ij} — елементи матриці експериментальних спектрів.

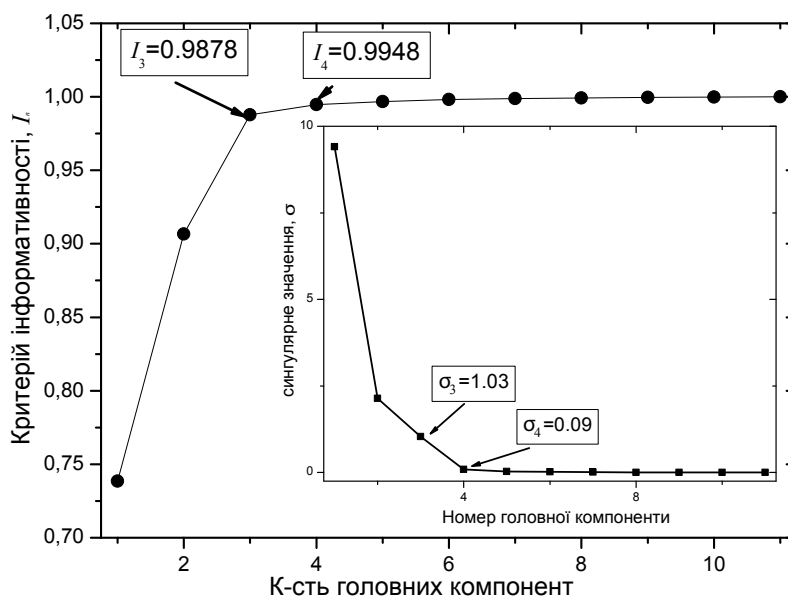


Рис. 3.8. Залежність величини критерія інформативності \mathcal{I}_n від числа головних компонент. Внутрішній графік — сингулярні значення матриці ІЧ спектрів діетиловго ефіру із хлороформом

перекриття спектральних профілів чистих компонент та комплексу наявна обертова невизначеність, що проявилось у відсутності єдиного розв'язку. На рисунку 3.9 заштриховані області позначають області допустимих розв'язків. Максимальна концентрація молекулярного комплексу досягається при 55 % (об.) діетиловго ефіру і її максимальне значення варіюється в межах 44÷66 % (об.).

Ліворуч на рис. 3.9 показано спектри ІЧ поглинання компонент розчину. Спостерігаються «червоні» зсуви валентних С-Н та С-О коливань у зв'язаних молекулах хлороформу та діетилового ефіру відповідно, а також «синій» зсув деформаційного С-Н коливання у зв'язаному хлороформі. Як було сказано вище, це є наслідком утворення слабкого водневого зв'язку між молекулами діетилового ефіру та хлороформу. Отриманий результат гарно корелює з проведеними вище двовимірним кореляційним аналізом, а також демонструє якісну кореляцію із квантовохімічними розрахунками.

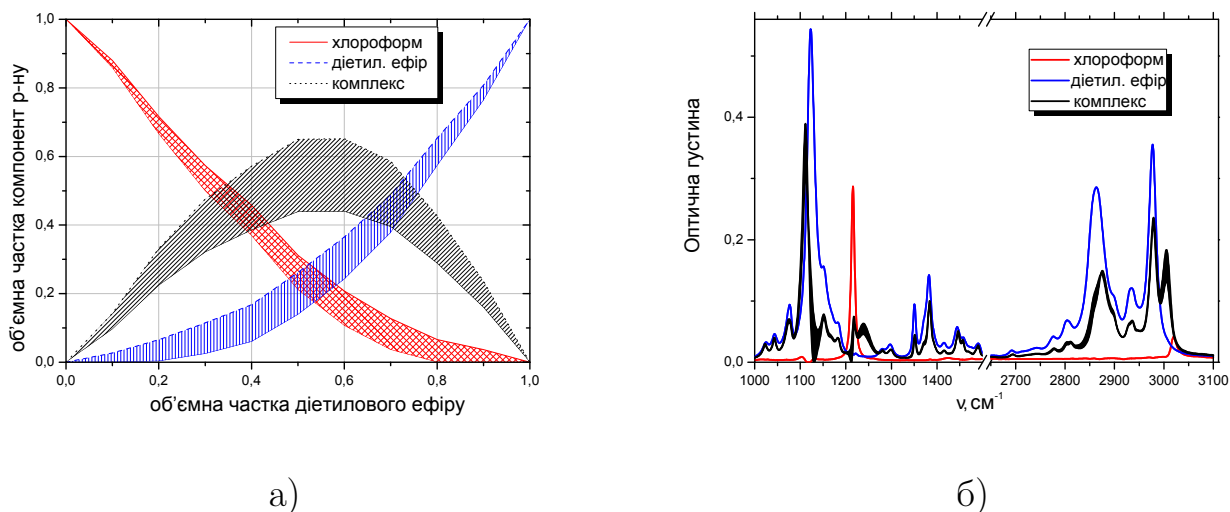


Рис. 3.9. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

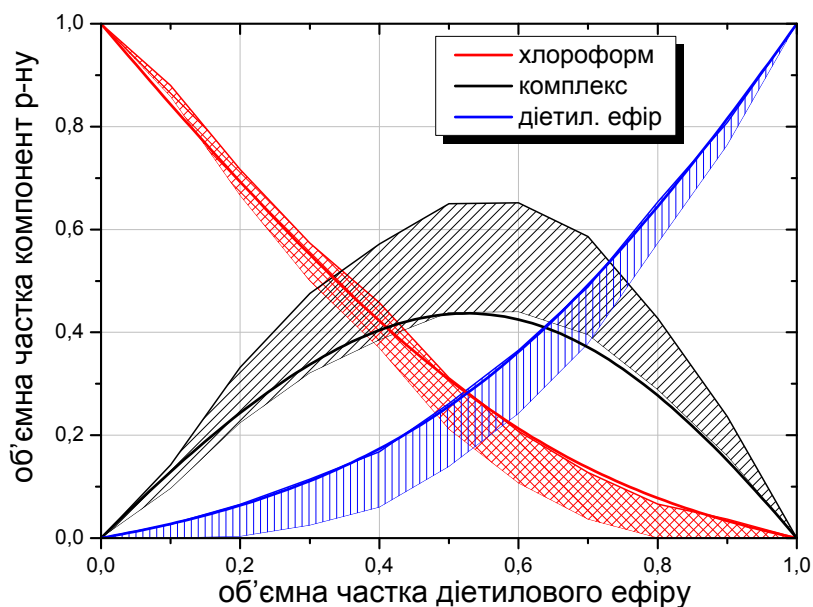


Рис. 3.10. Порівняння концентраційних профілів отриманих за допомогою модельного та безмодельного методу MCR

3.1.5.2. Модельний аналіз. Використовуючи трикомпонентну модель розчину, також було проведено модельну декомпозицію спектрів інфрачервоного поглинання. Було розглянуто наступний тип рівноваги:



Мінімізуючи цільову функцію (2.54), було отримано наступне значення кон-

станти рівноваги $K_{\varphi} = 5.51$. Використовуючи отримане значення константи рівноваги було побудовано концентраційні профілі компонент розчину, які зображені на рис. 3.10 поряд із профілями, які отримані за допомогою безмодельного підходу. Профілі, які отримані завдяки безмодельному підходові співпадають із граничними профілями, отриманими методом MCR-BANDS. Це свідчить на користь обраної структурної моделі розчину. Проте, не виключеною є можливість існування більш складних рівноваг.

3.2. Ацетон-хлороформ

3.2.1. Квантовохімічні розрахунки. За рахунок водневого зв'язку $C - H \dots O = C$ між молекулами хлороформу та ацетону може утворюватися комплекс. Відповідна оптимальна геометрія комплексу, яка розрахована методами квантової хімії, зображена на рис. 3.11. Енергія зв'язку утвореного комплексу складає $W_{36} = -13,2$ кДж/моль. Довжина водневого зв'язку рівна — 214 пм.

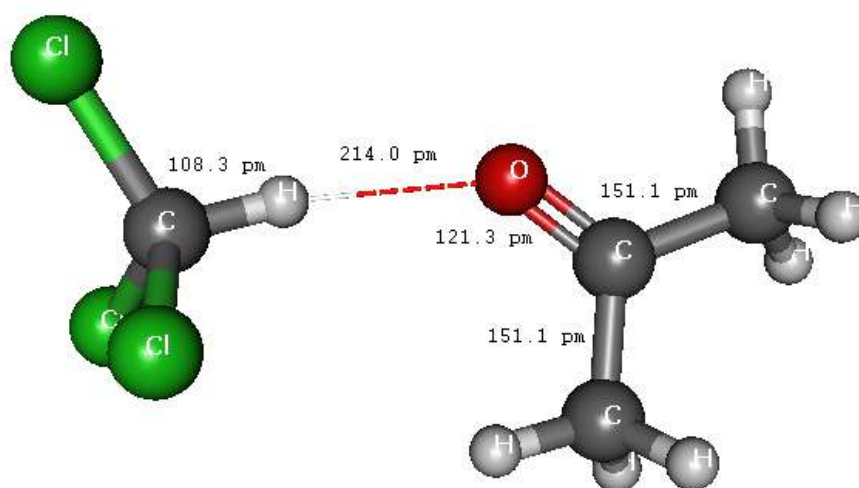


Рис. 3.11. Оптимізована геометрія молекулярного комплексу ацетону із хлороформом

Наявність міжмолекулярної взаємодії призводить до змін частот деяких коливань у молекулярному комплексі порівняно із частотами цих коливань у відповідних мономерах. У таблиці 3.4 наведено частоти деяких таких коливань. Зокрема ва-

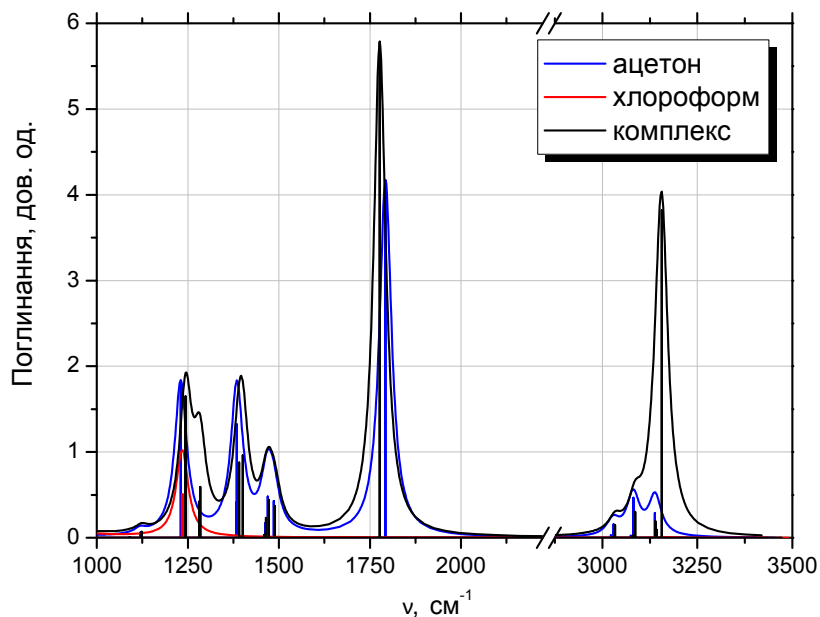


Рис. 3.12. Розраховані спектри інфрачервоного поглинання мономерів ацетону, хлороформу та комплексу

Таблиця 3.4

Розраховані хвильові числа (см^{-1}) для деяких коливань молекул ацетону, хлороформу та комплексу 1-1

Коливання	Хлороформ	Ацетон	Комплекс	Зсув
$C - H$ (валентне)	3172		3156	-16
$C = O$ (валентне)		1793	1777	-16
$C - H$ (деформаційне)	1234		1281	+47

валентне CH коливання хлороформу у комплексі має частоту 3156 см^{-1} , що на 16 см^{-1} менше ніж у мономері. Також «червоний» зсув притаманний частоті валентного $C = O$ коливання ацетону: 1777 см^{-1} у комплексі порівняно із 1793 см^{-1} у мономері. Такі частотні зсуви є непрямим ознакою утворення водневого зв'язку за участю відповідних груп атомів. Зсув частот в область менших значень пояснюється збільшенням довжин хімічних зв'язків. Зокрема довжина $C - H$ зв'язку хлороформу у комплексі рівна $108,3 \text{ пм}$, що на $0,3 \text{ пм}$ довше ніж довжина зв'язку у мономері хлороформу. Аналогічна ситуація із довжиною $C = O$ зв'язку

в ацетоні: у мономері його довжина рівна 120,9 пм, а у комплексі його довжина збільшується до величини 121,3 пм.

Як і в комплексі діетилового ефіру із хлороформом, так і в комплексі ацетон-хлороформ частота деформаційного $C - H$ коливання хлороформу у комплексі зсунута в область більш високих значень і рівна 1281 см^{-1} на відміну від величини 1234 см^{-1} у мономері.

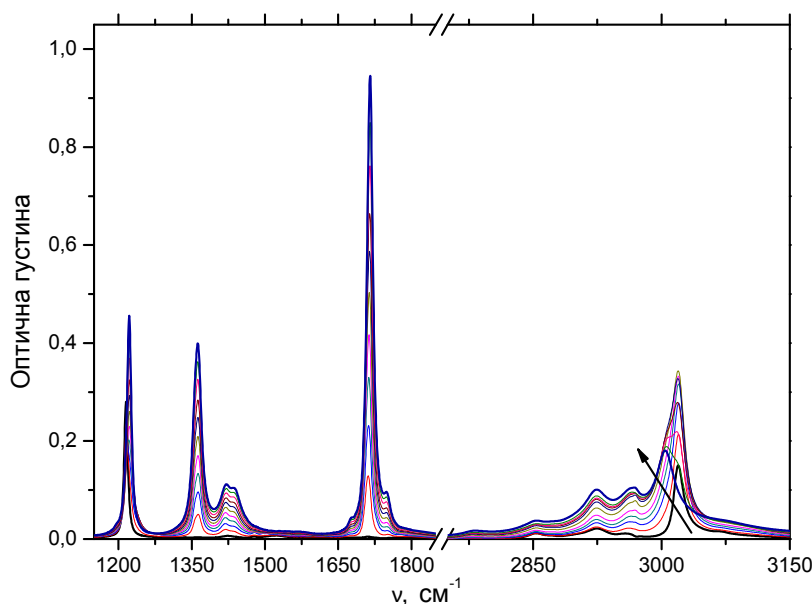


Рис. 3.13. Спектри ІЧ поглинання (оптична густина) розчину ацетону із хлороформом при різних концентраціях (стрілка вказує напрям спектральних змін зі збільшенням концентрації ацетону)

3.2.2. Спектри ІЧ поглинання. Спектри ІЧ поглинання (оптична густина) розчину ацетону (C_3H_6O) із хлороформом ($CHCl_3$) при різних концентраціях розчину було виміряно в діапазонах $1150\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ та $2750\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.13). В області $2750\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ зосереджені валентні CH_3 (2924 см^{-1} , 2966 см^{-1} , 3004 см^{-1}) коливання ацетону та $C - H$ (3019 см^{-1}) коливання хлороформу; інша область відповідає деформаційним $C - H$ коливанням хлороформу (1219 см^{-1}), валентним $C = O$ (1717 см^{-1}), деформаційним $C - H_3$ (1361 см^{-1} , 1420 см^{-1} , 1439 см^{-1}) та валентним $C - C$ (1222 см^{-1}) коливанням ацетону [235]. Оскільки між молеку-

лами ацетону та хлороформу можливе утворення $C = O \dots H$ водневого зв'язку, то слід очікувати змін у цих спектральних ділянках. Оскільки смуги валентних $C - H$ коливань хлороформу та ацетону сильно перекриті, це ж саме стосується і смуг валентних $C - C$ коливань ацетону і деформаційного $C - H$ коливання хлороформу, то візуальний аналіз не може дати вичерпної інформації про характер міжмолекулярної взаємодії у розчині. Більш детальну інформацію можна отримати використавши методи двовимірного кореляційного аналізу та багатовимірного розділення кривих.

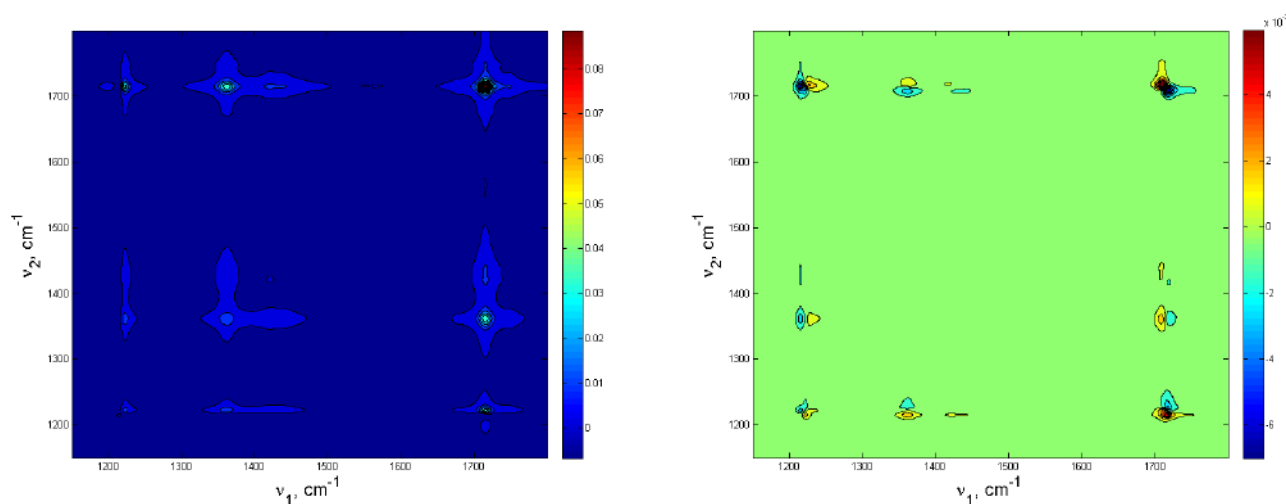


Рис. 3.14. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину ацетону з хлороформом у спектральному діапазоні $1150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$

3.2.3. 2D COS аналіз. Результати двовимірного кореляційного аналізу — синхронні та асинхронні кореляційні карти зображені на рис. 3.14 та 3.15. Асинхронні кореляційні спектри $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ містять ненульові ділянки, що свідчить про нелінійність (по концентрації) поведінки спектральних відгуків системи у цих діпазонах. Підкреслимо, що незважаючи на сильну перекритість спектрів вдається розділити коливання ацетону і хлороформу.

Аналіз кореляційних спектрів згідно з правилами Ноди представлено у таблиці 3.5. Складність асинхронних кореляційних спектрів обумовлює складність їх інтерпретації, особливо в областях із сильно перекритими смугами коливань. Проте однозначно можна стверджувати, що поява асинхронного піку в області

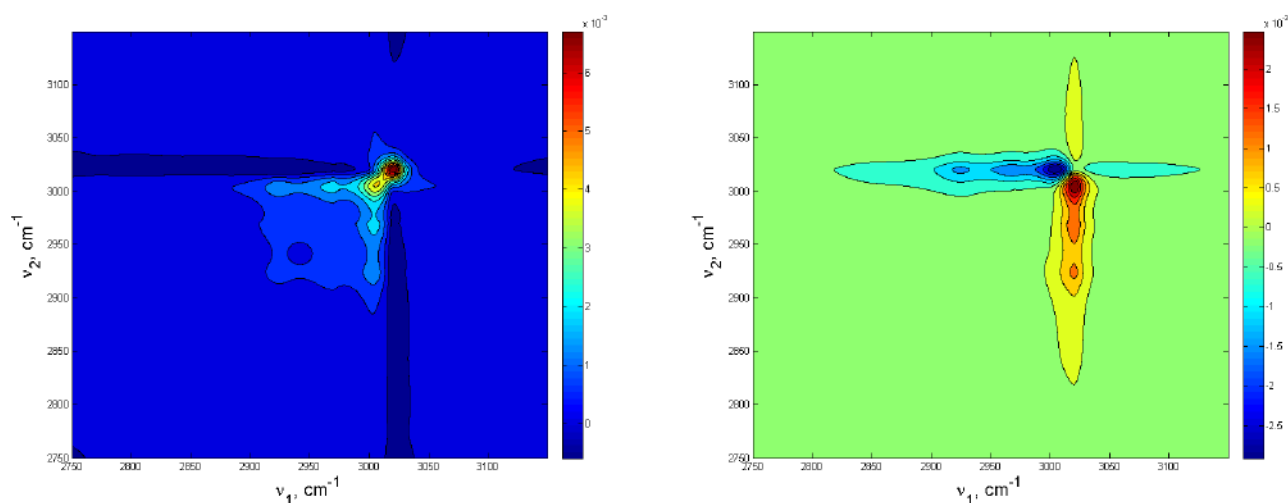


Рис. 3.15. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину ацетону з хлороформом у спектральному діапазоні 2750-3150 cm^{-1}

Таблиця 3.5

2D COS аналіз спектральних змін при деяких хвильових числах

№	Частоти (ν_1, ν_2), cm^{-1}	$\text{sign}\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\text{sign}\Psi(\nu_1, \nu_2)$	Порядок спектральних змін
1	(1215,1224)	—	—	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
2	(1215,1362)	—	—	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
3	(1215,1715)	—	—	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
4	(1230,1361)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
5	(1230,1715)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
6	(1361,1707)	+	—	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
7	(1361,1723)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
8	(1709,1717)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
9	(2925,3019)	—	—	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
10	(2967,3019)	+	—	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
11	(3005,3020)	+	—	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
12	(3020,3037)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$

$C = O$ коливань — (1709 cm^{-1} , 1717 cm^{-1}), обумовлена утворенням $C = O \dots H$ водневого зв'язку, а зсув частот може бути наслідком зміни довжини зв'язку внаслідок комплексоутворення. Кореляційний крос-пік відповідає коливанню ацетону у зв'язаному та незв'язаному станах (у складі комплексу). Розщеплення піків спо-

стерігається в області деформаційного $C - H$ коливання хлороформу та валентного $C - C$ коливання ацетону, це призводить до появи асинхронного піка (1215 см^{-1} , 1224 см^{-1}). Проте його інтерпретація не є строго однозначною оскільки в цій області окрім коливань ацетону та хлороформу присутні коливання комплексу. Відсутність міжмолекулярної взаємодії і комплексоутворення зокрема призвело б до лінійної зміни інтенсивності із концентрацією, і, як наслідок, відповідний асинхронний пік був би відсутнім ($\Psi(1215, 1224) = 0$). Відсутність асинхронних кореляційних піків в області деформаційних $C - H_3$ коливань ацетону дозволяє дійти до висновку, що відповідні частоти не змінюються (чи слабо змінюються) внаслідок міжмолекулярної взаємодії, що свідчить про слабкість останньої. Тобто малоімовірним є утворення зв'язків $C - H \dots Cl$ між молекулами ацетону та хлороформу, а також малоімовірним утворення асоціатів ацетону внаслідок утворення зв'язків $C = O \dots H$.

Аналіз кореляційних спектрів в області валентних $C - H$ коливань ацетону та хлороформу також ускладнений значною перекритістю коливальних смуг. Проте, знову ж таки, наявність асинхронних крос-піків свідчить про нелінійність взаємодії. До того ж, нелінійна поведінка піків в області валентних $C - H_3$ коливань ацетону з одночасною відсутністю розчеплення піків в області відповідних деформаційних коливань, дозволяє стверджувати про можливість утворення $C = O \dots H$ зв'язку між молекулами ацетону та хлороформу.

3.2.4. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент.

Складність спектрів ацетону та хлороформу, а також значна перекритість деяких коливальних смуг не дозволяють співставити зміни відповідних спектральних смуг зі змінами концентрації відповідних компонент. Такий аналіз вдається здійснити використовуючи методи аналізу спільного розподілу компонент. Відповідні кореляційні карти зображено на рис. 3.16 та 3.17.

Асинхронні спектри спільного розподілу, які містять основну інформацію про порядок слідування компонент розчину, достатньо схожі на відповідні асинхронні

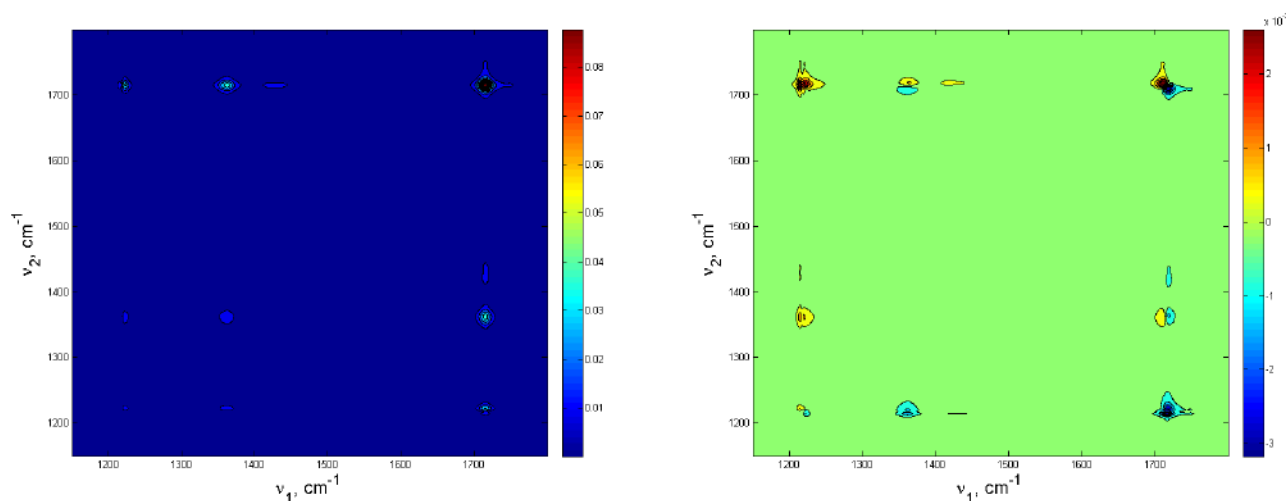


Рис. 3.16. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину ацетону з хлороформом у спектральному діапазоні $1150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$

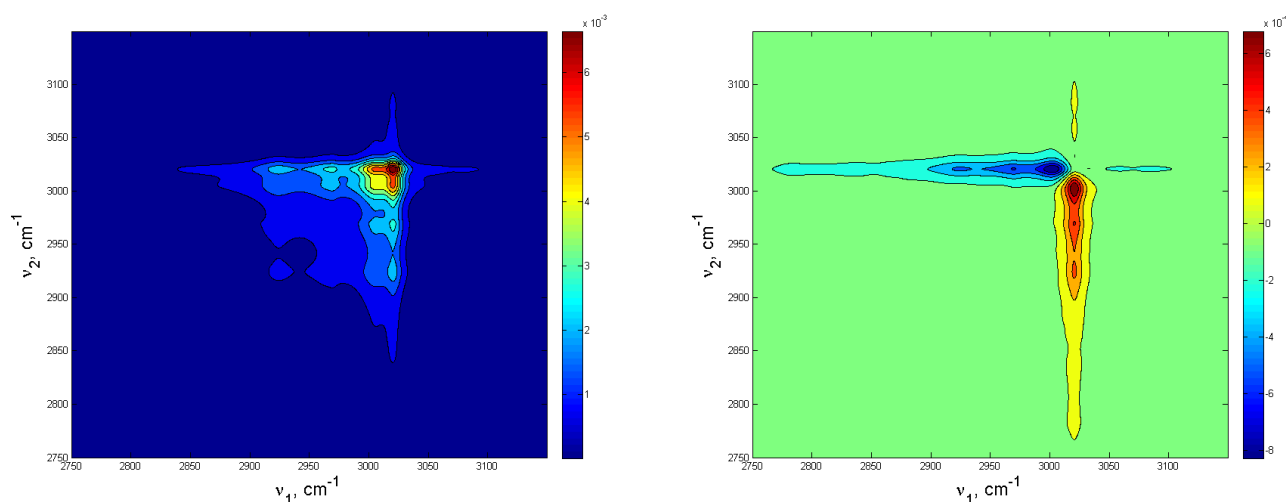


Рис. 3.17. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину ацетону з хлороформом у спектральному діапазоні $2750\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$

двовимірні кореляційні спектри. Результати аналізу відповідних крос-пиків наведено у таблиці 3.6. Для спрощення введено наступні скорочення: *A* — ацетон, *C* — хлороформ, *AC* — комплекс. Найбільш складною для аналізу виявилася область валетних *C* – *H* коливань ацетону та хлороформу, тут не вдалося відокремити піки, які відповідають коливанням ацетону та комплексу, проте, в цілому, аналіз

2D CDS аналіз

№	Частоти (ν_1, ν_2) , cm^{-1}	$\text{sign}\Delta(\nu_1, \nu_2)$	Порядок
1	(1710,1717)	+	AC→A
2	(1213,1224)	+	C→A
3	(1213,1363)	+	C←AC
4	(1213,1720)	+	C←AA
5	(1220,1363)	+	C→A
6	(1220,1716)	+	C→A
7	(1361,1709)	-	C←A
8	(1363,1721)	+	AC ←A A
9	(2925,3019)	-	A(AC)←C
10	(2967,3019)	-	A(AC)←C
11	(3005,3020)	-	A(AC)←C
12	(3020,3037)	+	C → AC

дає правильний порядок.

Більш інформативною є область 1150-1800 cm^{-1} . Однозначно можна стверджувати, що крос-пік (1710 cm^{-1} , 1717 cm^{-1}), як і в попередньому аналізі, відповідає кореляції валентних $C = O$ коливань ацетону у зв'язаному та незв'язаному станах і порядок слідування такий при менших концентраціях ацетону концентрація комплексу є переважаючою. Проаналізувавши решту піків в цій області можна дійти до висновку, що внаслідок збільшення концентрації ацетону порядок максимумів концентрацій відповідних компонент чергуються наступним чином: $C \rightarrow AC \rightarrow A$.

3.2.5. MCR аналіз.

3.2.5.1. Безмодельна декомпозиція. Для визначення кількості спектральних компонент розчину, на які буде здійснюватися декомпозиція, було проаналізовано залежність критерія інформативності \mathcal{I}_n та σ_n від кількості n головних компонент. Для трьох головних компонент ($n = 3$) маємо величину $\mathcal{I}_3 = 0,976$, а збільшення кількості головних компонент до чотирьох призводить до наступного

значення $\mathcal{I}_4 = 0,989$. При цьому сингулярні значення σ_3 та σ_4 відрізняються майже в п'ять разів (див. рис. 3.18). Можна стверджувати, що в розчині наявні 3-4 компоненти. Проте попередній кореляційний аналіз не виявив четвертої компоненти. Якщо вона і наявна, то внаслідок сильного перекриття коливальних смуг її виявити не вдається.

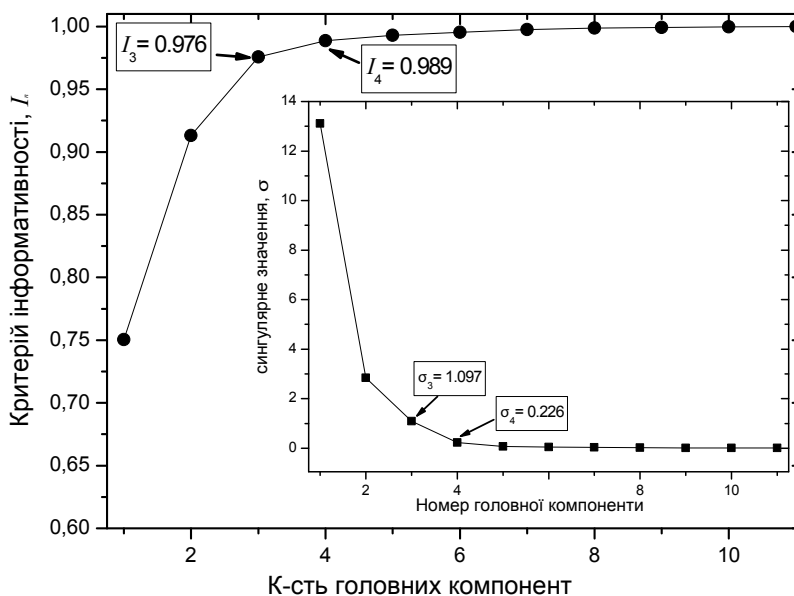


Рис. 3.18. Залежність величини критерія інформативності \mathcal{I}_n від числа головних компонент. Внутрішній графік — сингулярні значення матриці спектрів ацетону із хлороформом

Результати декомпозиції (після знаходження граничних профілів) зображено на рисунку 3.19. Точність декомпозиції наступна: $lof = 1,56\%$. Як бачимо із рис. 3.19а, 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, яка рівна 50% (об.). Максимальна концентрація комплексу змінюється в межах 26÷58% (об.). Для спектрального профіля комплексу маємо незначну невизначеність, яка пов'язана лише із інтенсивністю спектральних компонент; положення спектральних піків

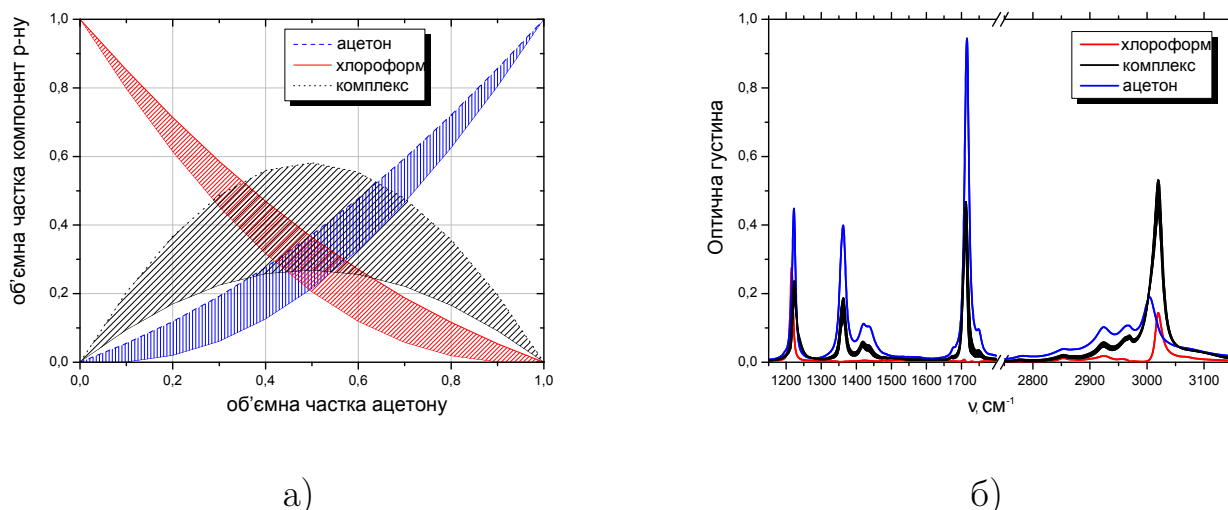


Рис. 3.19. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

при цьому не змінюється. Як було обговорено у попередніх пунктах маємо розщеплення валентного $C = O$ коливання: частота коливання у комплексі зсунута в «червону» область на 5 cm^{-1} порівняно із коливанням у незв'язаній молекулі ацетону. Бачимо, що частоти деформаційних $C - H_3$ коливань ацетону у незв'язаному стані та у складі комплексу практично співпадають, що і було передбачено 2D кореляційним аналізом.

3.2.5.2. Модельна декомпозиція. Для модельної декомпозиції спектрів розчину також була використана трикомпонентна модель. Враховуючи можливість утворення $C = O \dots H$ зв'язку між молекулами ацетону та хлороформу, було розглянуто наступну реакцію комплексоутворення:



Мінімізуючи цільову функцію (2.54) було знайдено наступне оптимальне значення константи рівноваги: $K_\varphi = 2.5$. Відповідні концентраційні профілі зображено на рис. 3.20. Концентраційні профілі компонент розчину, які отримані за допомогою модельної декомпозиції, повністю лежать в області допустимих розв'язків, які отримані використовуючи безмодельну декомпозицію. Це, знову ж таки, свідчить на користь обраної структурної моделі розчину.

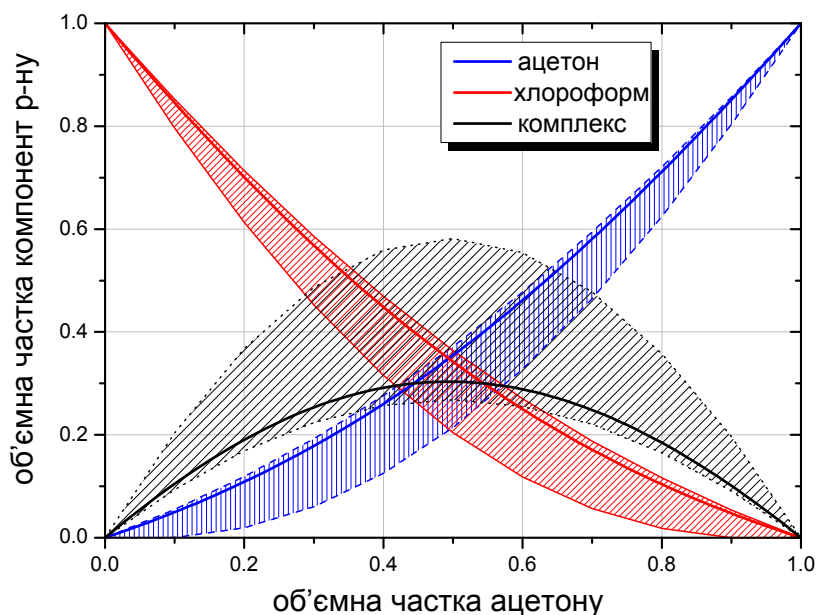


Рис. 3.20. Порівняння концентраційних профілів отриманих за допомогою модельного та безмодельного методу MCR

3.3. Бензол-хлороформ

3.3.1. Квантовохімічні розрахунки. Молекули бензолу та хлороформу можуть утворювати молекулярні комплекси за рахунок утворення взаємодії C-H групи молекул хлороформу із π -орбіталями молекулами бензолу. Оптимальна геометрія комплексу 1-1 зображена на рисунку 3.21. Енергія зв'язку такої структури рівна $W_{зв} = -8,37$ кДж/моль.

На рисунку 3.22 зображено розраховані спектри інфрачервоного поглинання комплексу 1-1, а також мономерів бензолу та хлороформу. Частоти валентного C-H коливання хлороформу у комплексі рівна 3176 см^{-1} , що на 4 см^{-1} більше ніж у мономері хлороформу. Валентні симетричні C-H коливання бензолу не змінюють дипольного моменту молекули, тому вони не проявляються в спектрах ІЧ поглинання. Валентні асиметричні C-H коливання бензолу у незв'язаному стані мають частоту 3180 см^{-1} . Внаслідок комплексоутворення частота відповідного коливання змінюється і рівна 3185 см^{-1} .

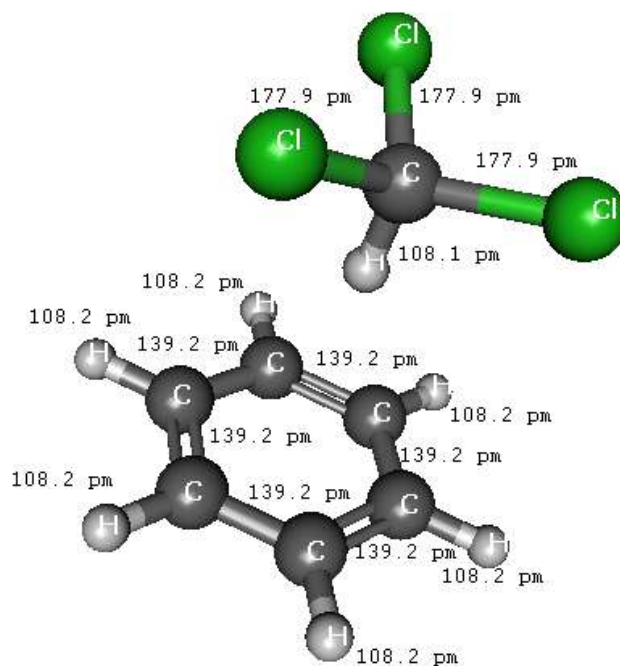


Рис. 3.21. Оптимальна геометрія комплексу

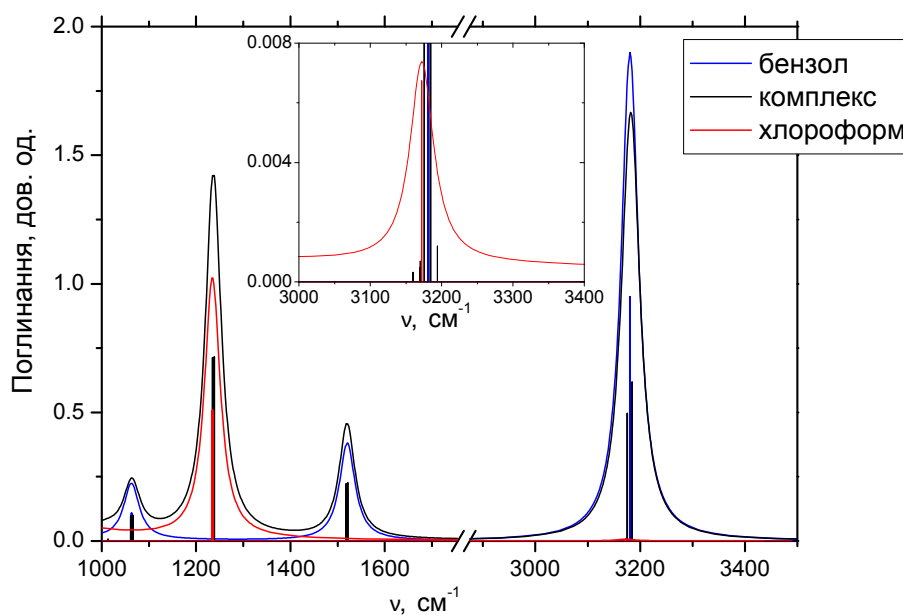


Рис. 3.22. Розраховані спектри ІЧ поглинання молекул бензолу, хлороформа та комплексу 1-1

3.3.2. Спектри ІЧ поглинання. Спектри інфрачервоного поглинання розчинів бензолу (C_6H_6) із хлороформом ($CHCl_3$) при різних спів-

відношеннях концентрацій були виміряні в області валентних CH коливань бензолу та хлороформу ($2950-3150\text{ см}^{-1}$). Результуючі спектри зображені на рис. 3.23. Ця область була вибрана внаслідок високої чутливості валентних коливань до утворення водневого зв'язку [84]. Спектри вимірювалися в області концентрацій від чистого хлороформу до чистого бензолу із кроком зміни концентрації 10% об. З рис. 3.23 видно, що при зміні концентрації розчину спектри змінюються нелі-

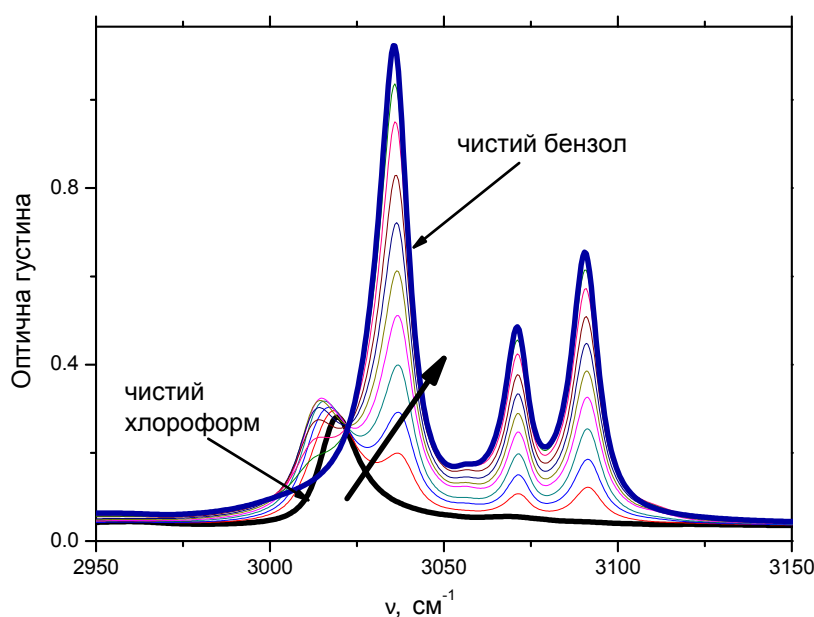


Рис. 3.23. Спектри ІЧ поглинання (оптична густина) розчину бензол-хлороформ при різних концентраціях. Стрілка вказує спектральні зміни при збільшенні концентрації бензолу на 10%(об.)

нійно — виникає пік на частоті 3015 см^{-1} , якого немає ні в спектрі чистого хлороформу, ні в спектрі чистого бензолу. Він обумовлений наявною міжмолекулярною взаємодією між компонентами розчину, зокрема утворенням водневого зв'язку.

3.3.3. 2D COS аналіз. Спектри розчину бензолу із хлороформом було проаналізовано використовуючи узагальнену двовимірну кореляційну спектроскопію. Зміна концентрації розчину розглядалася як зовнішнє збурення.

Синхронний та асинхронний кореляційні спектри, які попередньо віднормовані за методом Парето, зображені на рис. 3.24. Наявність міжмолекулярних взаємодій

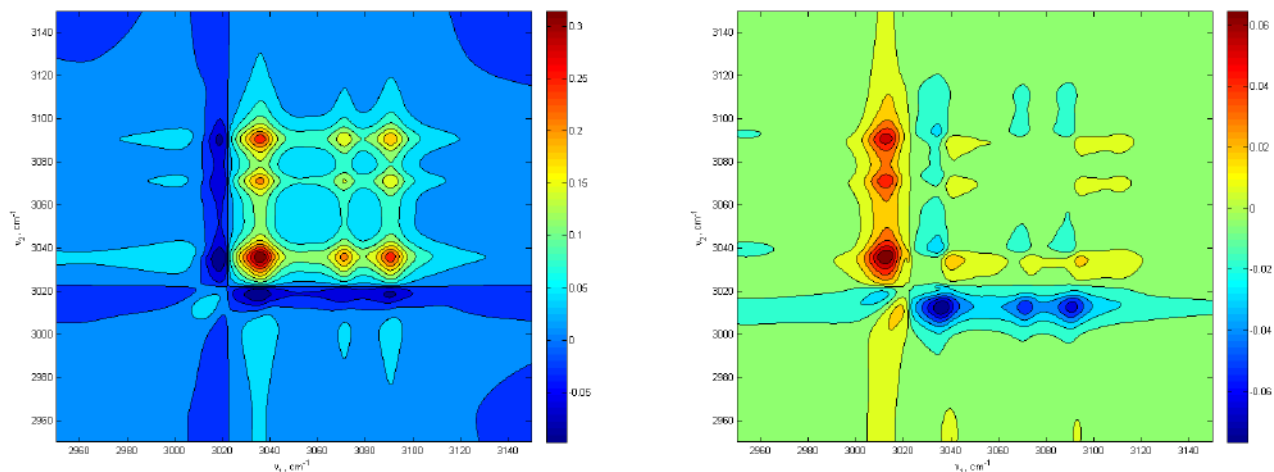


Рис. 3.24. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) 2D кореляційні спектри розчину бензолу із хлороформом

між компонентами розчину викликає нелінійність спектральних змін, індикатором яких є ненульові значення асинхронного спектру у відповідних спектральних діапазонах. Аналіз синхронного та асинхронного спектрів використовуючи правила Ноди надає інформацію про порядок спектральних змін, зумовлених зміною концентрації розчину. Аналіз кореляційних спектрів $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ та $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ наведений у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

2D COS аналіз

Частоти (ν_1, ν_2)	sign $\Phi(\nu_1, \nu_2)$	sign $\Psi(\nu_1, \nu_2)$	Порядок спектральних змін
(3012,3090)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(3012,3072)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(3012,3018)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3034,3041)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3034,3096)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3089,3096)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3041,3090)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(3041,3072)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(3072,3096)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$

Аналізуючи асинхронний спектр, ми бачимо асинхронно корельовані піки в області CN валентних коливань бензолу: два піки (3090 см^{-1} , 3096 см^{-1}) і два піки (3034 см^{-1} , 3041 см^{-1}). Це є характерним для випадків, коли в спектрі наявні два сильно перекриті піки із несинхронною зміною інтенсивності [190]. Для даних, що розглядаються, ці два піки можна інтерпретувати як валентні CN коливання бензолу у двох станах: незв'язаному (вільному) та зв'язаному (в комплексі). Подібні спектральні особливості спостерігаються і в області CN валентних коливань хлороформу — (3012 см^{-1} , 3018 см^{-1}). Останні відповідають сильно перекритим CN валентним коливанням хлороформу у вільному стані та у складі комплексу. Тому виходячи із нашого аналізу можна стверджувати, що поряд із вільними бензолом та хлороформом у розчині наявні хлороформ та бензол у зв'язаному стані, тобто у складі комплексу.

Використання правил Ноди для аналізу кореляційних спектрів призводить до висновку: спектральні зміни на частоті 3018 см^{-1} (що відповідає чистому хлороформу) виникають перед (тобто при менших концентраціях бензолу) змінами на частоті 3012 см^{-1} (яка відповідає коливанням молекулярного комплексу). Спектральні зміни на частоті 3090 см^{-1} (яка відповідає чистому бензолу) виникають після (тобто при більших концентраціях бензолу) змін на частоті 3096 см^{-1} (що можна інтерпретувати як відповідне коливання молекулярного комплексу). Аналогічну інтерпретацію можна також зробити для іншого кореляційного піку (3034 см^{-1} , 3041 см^{-1}): спектральні зміни на частоті 3034 см^{-1} (чистий бензол) виникають при вищих концентраціях бензолу у порівнянні зі змінами на частоті 3041 см^{-1} (молекулярних комплекс).

3.3.4. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Кореляційні карти, які отримані за допомогою методу 2D CDS зображені на рис. 3.25. Аналіз розподілу компонент представлений у таблиці 3.8. Для спрощення було використано наступні позначення: B — бензол, C — хлороформ, BC — комплекс. Аналізуючи асинхронний спектр, бачимо, що крос-піки (3035 см^{-1} , 3040 см^{-1}) та (3090 см^{-1} , 3097 см^{-1}) відповідають валентним коливанням $C-H$ бензолу у зв'яз-

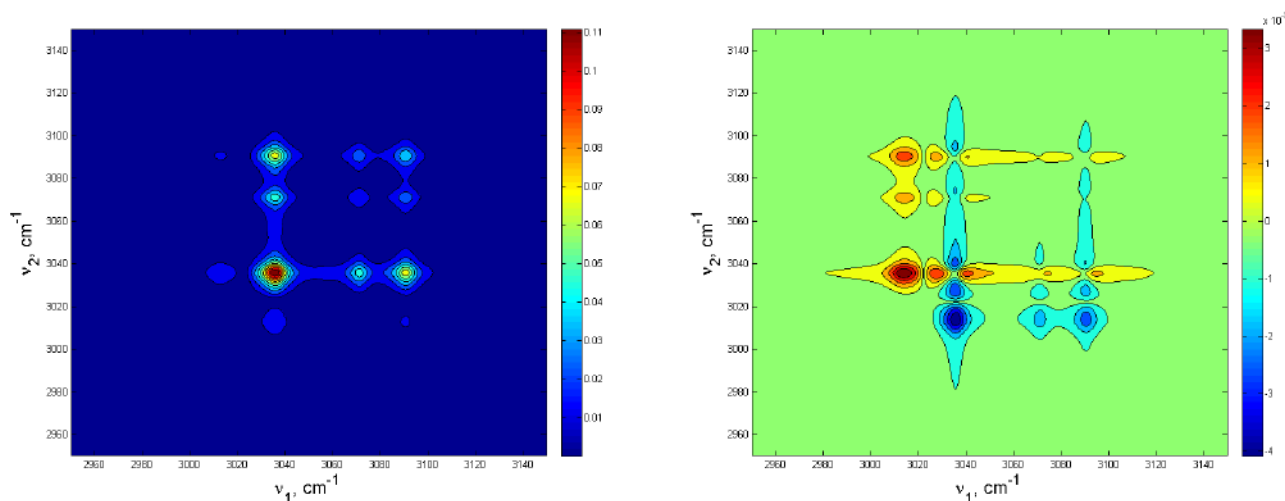


Рис. 3.25. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину бензолу із хлороформом у спектральному діапазоні 2950-3150 cm^{-1}

Таблиця 3.8

2D CDS аналіз

№	Частоти (ν_1, ν_2) , cm^{-1}	$\text{sign}\Delta(\nu_1, \nu_2)$	Порядок
1	(3015,3036)	+	BC \rightarrow B
2	(3015,3071)	+	BC \rightarrow B
3	(3015,3091)	+	BC \leftarrow B
4	(3025,3036)	+	C \leftarrow B
5	(3025,3072)	+	C \rightarrow B
6	(3025,3090)	+	C \rightarrow B
7	(3035,3040)	-	B \leftarrow BC
8	(3035,3074)	-	B \leftarrow BC
9	(3036,3095)	-	B \leftarrow C
10	(3040,3090)	+	BC \leftarrow B
11	(3090,3097)	-	B \rightarrow BC

заному та у вільному станах. Знак обох піків є негативним, що свідчить про те, що «центр мас» коливань на частотах 3035 cm^{-1} та 3090 cm^{-1} зміщений в область більших концентрацій бензолу порівняно із коливаннями на частотах 3040 cm^{-1} та 3097 cm^{-1} . Це, свою чергу, означає, що в області середніх концентрацій бензолу концентрація комплексів більша за концентрацію незв'язаного бензолу. Аналіз всіх

крос-пиків дає наступний порядок слідування компонент: $C \rightarrow BC \rightarrow B$.

3.3.5. MCR аналіз.

3.3.5.1. Безмодельна декомпозиція. У випадку безмодельного аналізу вибір кількості компонент для декомпозиції здійснювався аналізуючи величини сингулярних значень σ_n та критерію інформативності \mathcal{I}_n матриці експериментальних спектрів. Як видно з рис. 3.26, використання четвертої головної компоненти практично не змінює величину критерію інформативності ($\mathcal{I}_4 = 0.9962$) у порівнянні із його величиною для трьох головних компонент ($\mathcal{I}_3 = 0.9903$). Як наслідок, можна дійти до висновку, що існує три компоненти розчину, які дають найбільший внесок у його спектр. Це узгоджується із результатами двовимірного кореляційного аналізу.

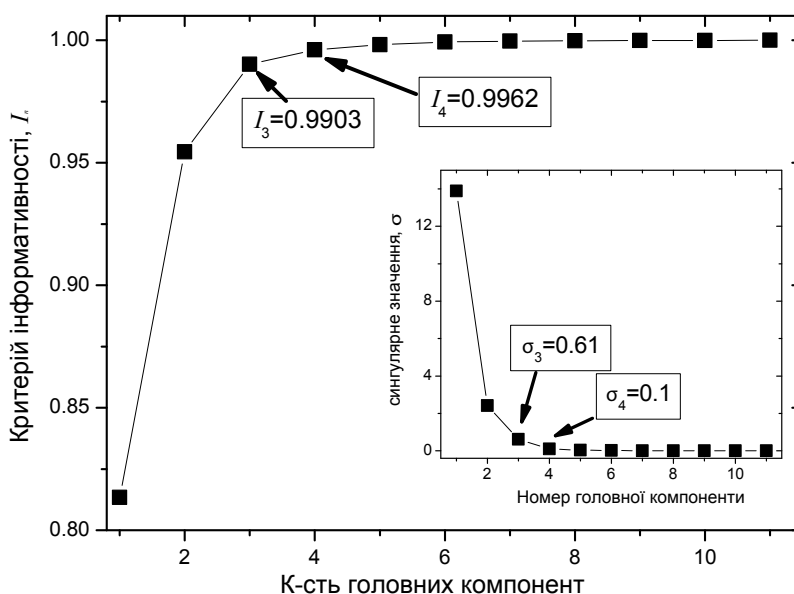


Рис. 3.26. Залежність величини критерія інформативності \mathcal{I}_n від числа головних компонент. (Внутрішній графік — сингулярні значення матриці спектрів бензолу із хлороформом)

Використовуючи трикомпонентну модель розчину було здійснено MCR-ALS декомпозицію експериментальних спектрів. Точність декомпозиції: $lof = 0.87\%$.

Отримані профілі були використані як початкове наближення для пошуку граничних профілів методом нелінійної оптимізації MCR-BANDS (див. (2.40)). Результуючі граничні концентраційні та спектральні профілі зображені на рисунку 3.27. Як бачимо, спектральні профілі відрізняються від розрахованих методами квантової хімії (рис. 3.22). Це можна пояснити наступним чином: розрахунок проводився для молекул у вільному просторі, а експеримент дає профілі компонент у рідкому розчині, де взаємодія із оточенням є суттєвою. Отримані концентраційні та спектральні профілі слід розглядати як профілі деяких усереднених молекулярних структур, які формуються у досліджуваному розчині.

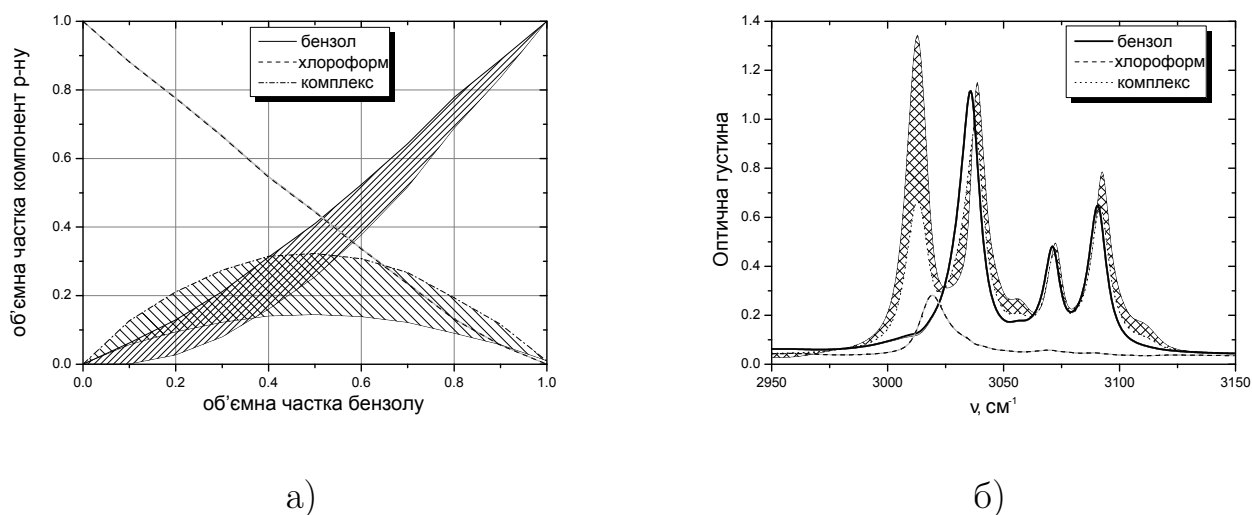


Рис. 3.27. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

Як видно з рис. 3.27 спектр комплексу сильно перекритий зі спектрами чистих компонент і його неможливо детектувати звичними спектроскопічними методиками. Сильно перекритий спектральний профіль комплексу був задетектований за допомогою 2D кореляційної спектроскопії. Частота валентного СН коливання хлороформу у комплексі є зсунутою в «червону» область у порівнянні з відповідною частотою у спектрі чистого хлороформу, що не узгоджується із квантовохімічними розрахунками. Проте, частоти валентного СН коливання бензолу у комплексі зсунуті у «синю» область порівняно зі спектром чистого бензолу, що і підтверджує розрахунок.

3.3.5.2. Модельна декомпозиція. Модельна декомпозиція була виконана використовуючи трикомпонентну модель розчину. Молекулярний комплекс складається із однієї молекули бензолу та однієї молекули хлороформу. Відповідна квазіхімічна реакція описується наступним рівнянням:



Розв'язуючи оптимізаційну задачу (2.54), було знайдено наступне значення константи рівноваги $K_\varphi = 0.63$. Відповідні концентраційні профілі показано на рис. 3.28.

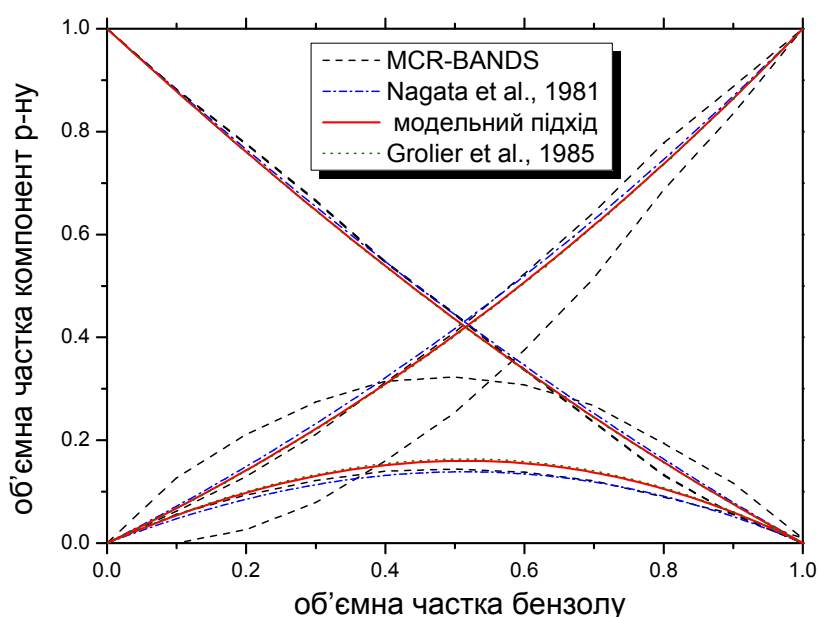


Рис. 3.28. Концентраційні профілі компонент розчину, отриманих за допомогою різних методик

Нагадаємо, що комплексоутворення у розчині бензолу із хлороформом також досліджувалося і за допомогою інших методик. Зокрема, метод спектроскопії ядерного магнітного резонансу [174] дає наступне значення константи рівноваги $K_x = 0.36$. В свою чергу аналіз надлишкових термодинамічних функцій [183] дає наступні значення — $K_x = 0.45$. Концентраційні профілі (відносні об'єми) компонент розчину отриманих за допомогою різних методик зображено на рис. 3.28. Видно, що модельна декомпозиція ІЧ спектрів, аналіз ЯМР спектрів та надлишкових термодинамічних функцій дають близькі значення відносних об'ємних часток

компонент розчину. В той же час, концентраційні профілі, які отриманими за допомогою цих методик, знаходять в області допустимих розв'язків отриманих методом MCR-BANDS. Таким чином можна стверджувати, що подібність результатів модельного та безмодельного аналізу підтверджує адекватність моделі утворення еквімолекулярного комплексу типу *BC*.

3.4. Метанол-вода

3.4.1. Квантовохімічні розрахунки. Велике різноманіття структурних утворень у рідких воді, метанолі, а також їх розчинів можна пояснити наявністю *ОН* групи у молекулах метанолу та води. За рахунок утворення *H...OH* водневого зв'язку молекули метанолу та води об'єднуються в асоціати та комплекси. Нами було розраховано оптимальні геометрії комплексу 1-1 (рис. 3.29). Розраховано два ізомери комплексу метанолу з водою. В комплексі першого типу метанол виступає як донор протона *ROH...OH₂*, в комплексі типу 2 метанол виступає акцептор протона *ROH...HOH*. Енергія зв'язку таких структур $W_{зв} = -21.8$ кДж/моль та $W_{зв} = -25.7$ кДж/моль відповідно.

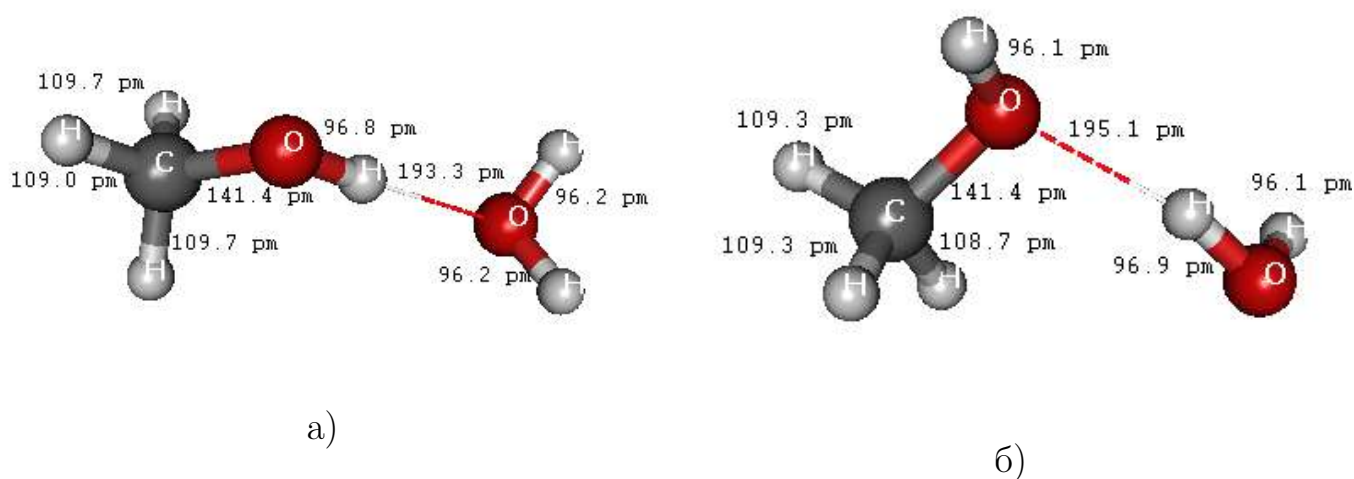


Рис. 3.29. Оптимальна геометрія комплексу 1-1: (а) — тип 1, (б) — тип 2

Для спроби пояснення експериментальних дани було розраховано спектри інфрачервоного поглинання двох типів комплексів, мономера, димера і тримера води, а також мономера і димера метанола (рис. 3.30, 3.31). Розшифрування деякий коливальних смуг наведено у таблиці 3.9.

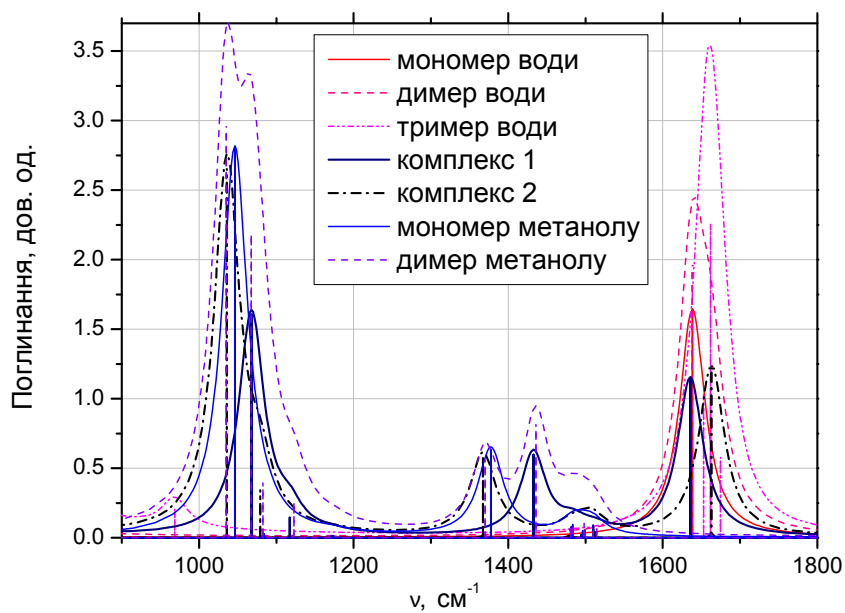


Рис. 3.30. Розраховані спектри ІЧ поглинання асоціатів та мономерів метанолу і води, а також комплексів 1-1 в діапазоні $900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$

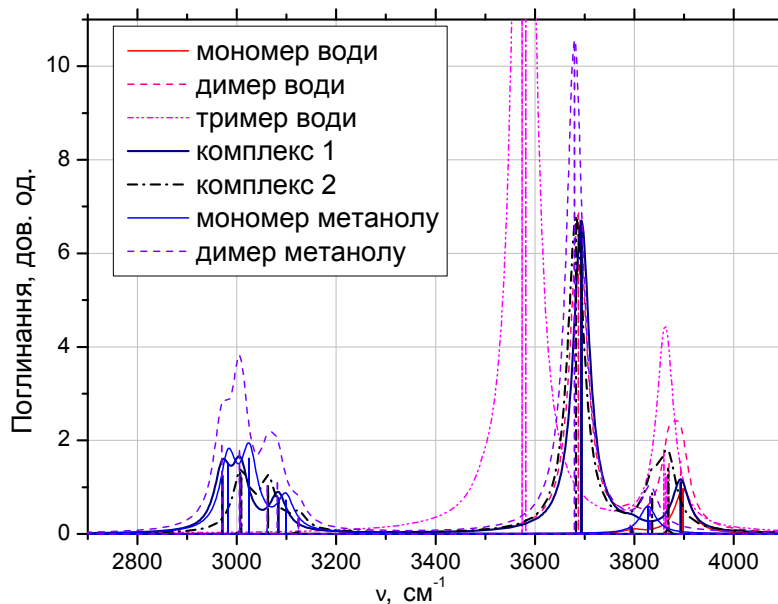


Рис. 3.31. Розраховані спектри ІЧ поглинання асоціатів та мономерів метанолу і води, а також комплексів 1-1 в діапазоні $2700\text{-}4100\text{ cm}^{-1}$

Таблиця 3.9

Розраховані хвильові числа (см^{-1}) для деяких коливань мономерів і асоціатів води та метанола, а також комплексу 1-1

Коливання	Вода			Метанол		Комплекс 1-1	
	W_1	W_2	W_3	M_1	M_2	Тип 1	Тип 2
δ_{OH}	1638	1662 1638	1674 1662 1653	–	–	1636	1663
ν_{OH}	3898(a) 3798(s)	3893(a) 3870(a) 3791(s) 3688(s)	3866(a) 3863(a) 3860(a) 3582(s) 3574(s) 3496(s)	3827	3831 3679	3893(a,w) 3795(s,w,m) 3694(m,w)	3868(a,w) 3836(m) 3882(s,w)
$\nu_{methyl(sym)}$	–	–	–	2983	3005 2970	2971	3009
$\nu_{methyl(asym)}$	–	–	–	3098 3025	3124 3082 3061 3008	3083 3008	3124 3063
δ_{COH}	–	–	–	1378	1436 1370	1432	1367
$\nu_{CO} + \delta_{COH}$	–	–	–	1046	1067 1035	1068	1036

3.4.2. Спектри ІЧ поглинання. Спектри ІЧ поглинання метанола із водою при різних співвідношеннях концентрацій компонент зображено на рис. 3.32. Спектри було виміряно в діапазоні $1000\text{-}1950\text{ см}^{-1}$ та $2500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. В цей діапазон потрапляють валентні $O-H$ коливання води (3657 см^{-1} , 3756 см^{-1}) та метанола (3328 см^{-1}); деформаційні $O-H$ коливання води (1644 см^{-1}) та метанола (1418 см^{-1}); валентні $C-H$ коливання метанола (2980 см^{-1} , 2834 см^{-1} , 2936 см^{-1}); деформаційні $C-H$ (1480 см^{-1} , 1450 см^{-1}) та лібраційні $C-H$ (1115 см^{-1} , 1165 см^{-1}) коливання метанола; валентне $C-O$ коливання метанола (1030 см^{-1}) [235].

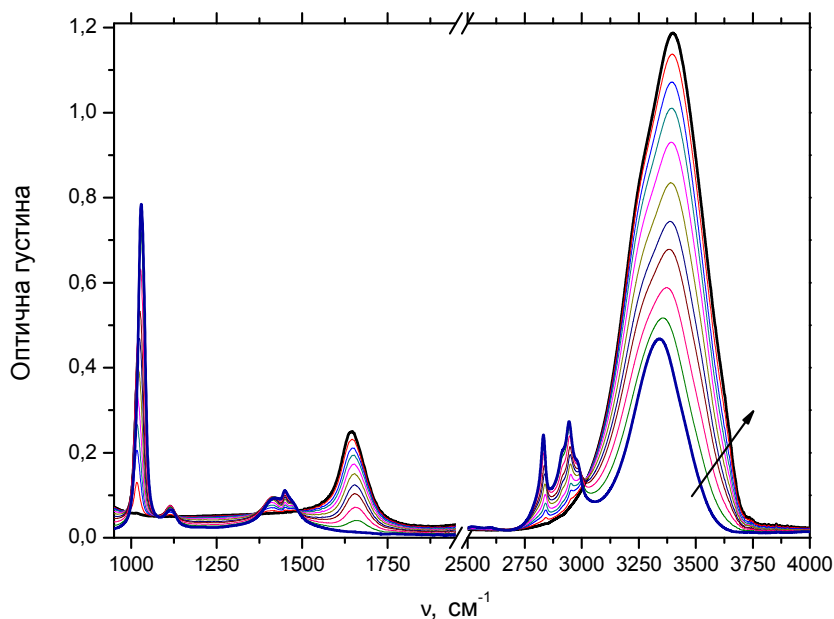


Рис. 3.32. Спектри ІЧ поглинання розчину метанолу із водою для різних концентрацій

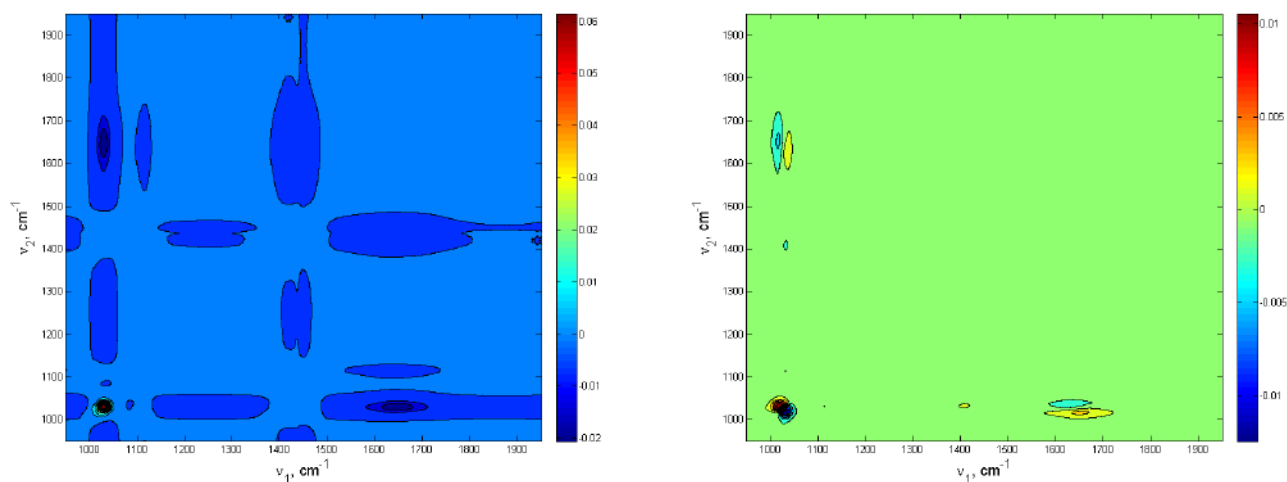


Рис. 3.33. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину метанолу з водою у спектральному діапазоні $1000\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$

3.4.3. 2D COS аналіз. Узагальнені 2D кореляційні ІЧ спектри розчину метанолу з водою зображені на рисунках 3.33 та 3.34. Аналіз кореляційних крос-пунктів наведений у таблиці 3.12. Як бачимо двовимірні кореляційні спектри мають достатньо складну структуру. Складний характер спектрів обумовлений тим, що

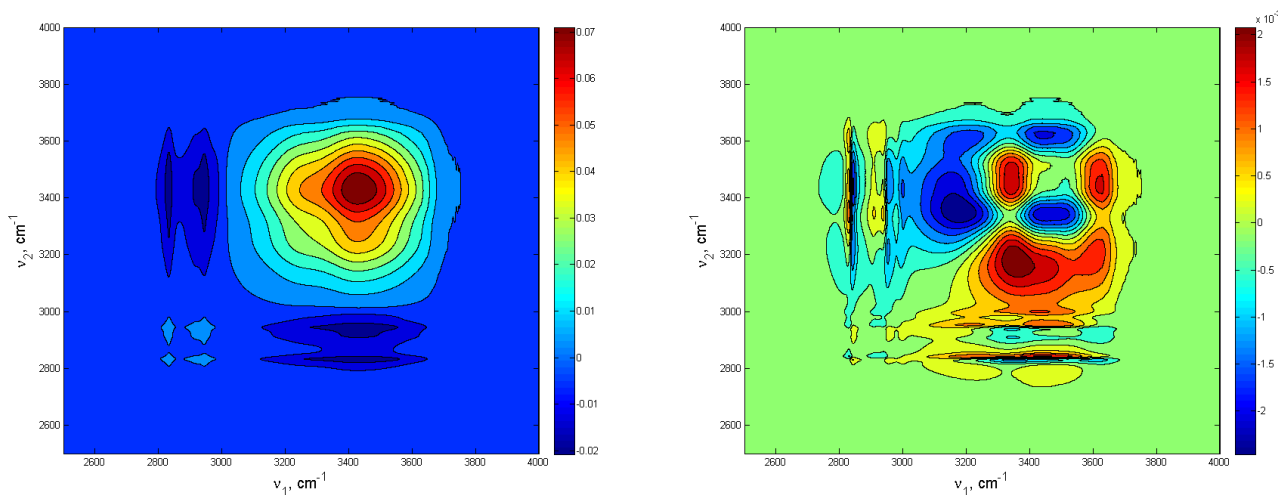


Рис. 3.34. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину метанолу з водою у спектральному діапазоні $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

водневий зв'язок може утворюватися не лише між молекулами води та метанолу (утворюючи комплекс), а й між молекулами одного сорту (утворюючи асоціати води та метанолу відповідно) [154]. Валентні $O-H$ коливання мають характерні частоти, що локалізуються в області $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. Оскільки OH група наявна у складі молекул метанолу, води і комплексу, то інтерпретація кореляційного спектру у цій області викликає труднощі. Кореляційний пік (2831 cm^{-1} , 2843 cm^{-1}) відповідає валентному $C-H$ коливанню метанолу у зв'язаному та незв'язаному станах. Порівняно із областю $2600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ більш просту структуру мають кореляційні спектри в області $1000\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3.33). Асинхронний кореляційний крос-пік (1018 cm^{-1} , 1032 cm^{-1}) лежить в області валентних $C-O$ коливань метанолу, тому його можна інтерпретувати як коливання метанолу у зв'язаному та незв'язаному стані.

3.4.4. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Результати двовимірного аналізу спільного розподілу компонент спектрів ІЧ поглинання розчину метанолу із водою зображено на рисунках 3.35 та 3.36. Вигляд спектрів є достатньо простим, проте разом з тим їх селективність достатньо низька. Зокрема в області валентних $O-H$ коливань води та метанолу маємо лише один кореляційний пік — (3364 cm^{-1} , 3558 cm^{-1}), який є негативним. Аналіз порядку є

Таблиця 3.10

2D COS аналіз

Частоти (ν_1, ν_2)	sign $\Phi(\nu_1, \nu_2)$	sign $\Psi(\nu_1, \nu_2)$	Порядок спектральних змін
(1018,1032)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1018,1651)	-	-	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1032,1651)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1032,1405)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3445,3627)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3343,3445)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(3194,3343)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(3343,3351)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(2831,2843)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$

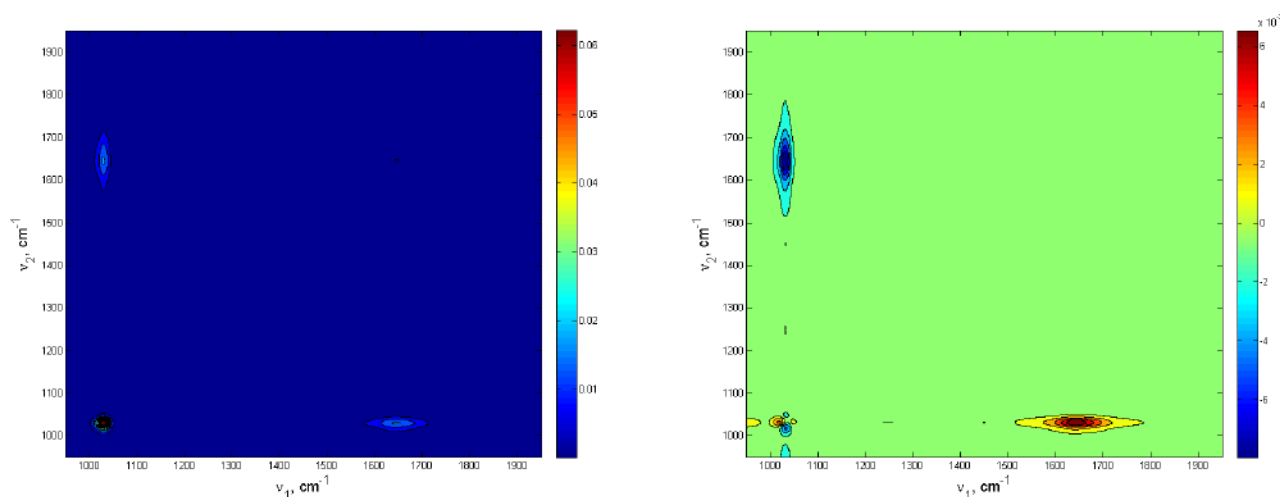


Рис. 3.35. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину метанолу з водою у спектральному діапазоні 1000-1950 cm^{-1}

тривіальним — зміни на низькочастотній складовій стаються значними тільки при збільшенні концентрації метанолу. Тому можна стверджувати, що спектральна компонента на частоті 3364 cm^{-1} відповідає молекулам метанолу. Проте 2D аналіз нічого не може сказати: чи знаходяться ці молекули в комплексі, чи в асоціаті. Кореляційний крос-пік в області валентних $C - O$ коливань метанолу (1016 cm^{-1} , 1034 cm^{-1}) має позитивний знак, що означає збільшення інтенсивності низькоча-

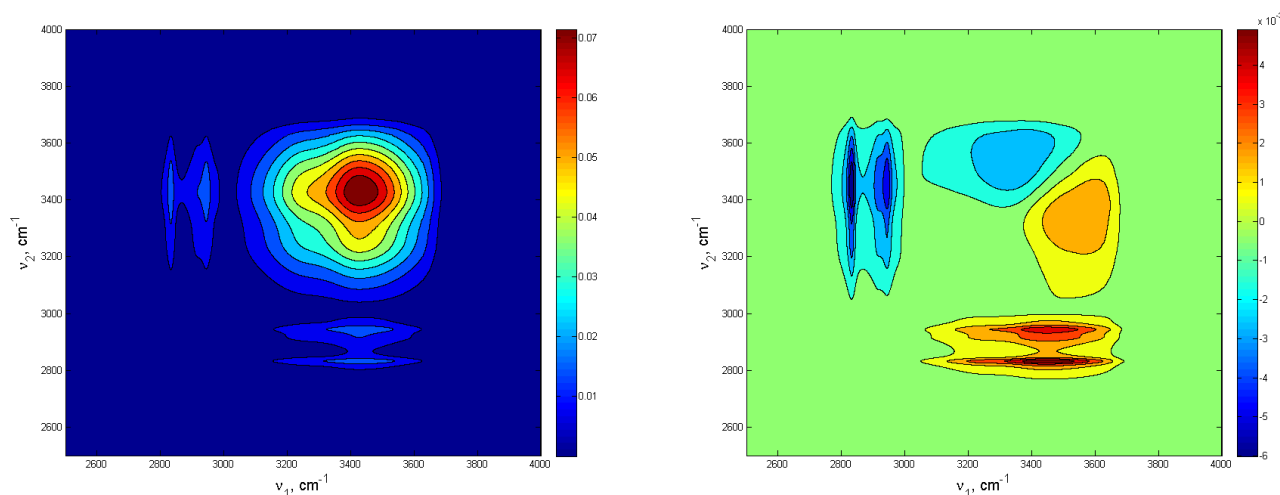


Рис. 3.36. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину метанолу з водою у спектральному діапазоні 2500-4000 cm^{-1}

Таблиця 3.11

2D CDS аналіз

№	Частоти (ν_1, ν_2) , cm^{-1}	$\text{sign}\Delta(\nu_1, \nu_2)$	Порядок
1	(1016,1034)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
2	(1032,1411)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
3	(1032,1451)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
4	(1032,1645)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
5	(3364,3558)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
6	(2829,3454)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
7	(2946,3454)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$

стотної компоненти при невеликих концентрація метанолу. Тому цей пік можна співставити із коливанням метанолу у складі комплексу, а пік 1034 cm^{-1} — з коливанням незв'язаного метанолу.

3.4.5. MCR аналіз.

3.4.5.1. Безмодельний аналіз. Незважаючи на складність ІЧ спектрів суміші метанолу з водою і складність подальшої інтерпретації кореляційних спектрів, з рис. 3.37 видно, що найбільший внесок у спектральні зміни дають пер-

ші три головні компоненти. Відповідний критерій інформативності має наступне значення $\mathcal{I}_3 = 0,9883$; розгляд ще однієї компоненти збільшує його до величини $\mathcal{I}_4 = 0,9963$. Отже, можна з впевненістю стверджувати, що MCR декомпозицію матриці експериментальних спектрів на три компоненти можна виконати з достатньою точністю. Результати декомпозиції (граничні спектри) зображені на рисунку 3.38. Точність декомпозиції методом MCR-ALS складає $lof = 1.21\%$.

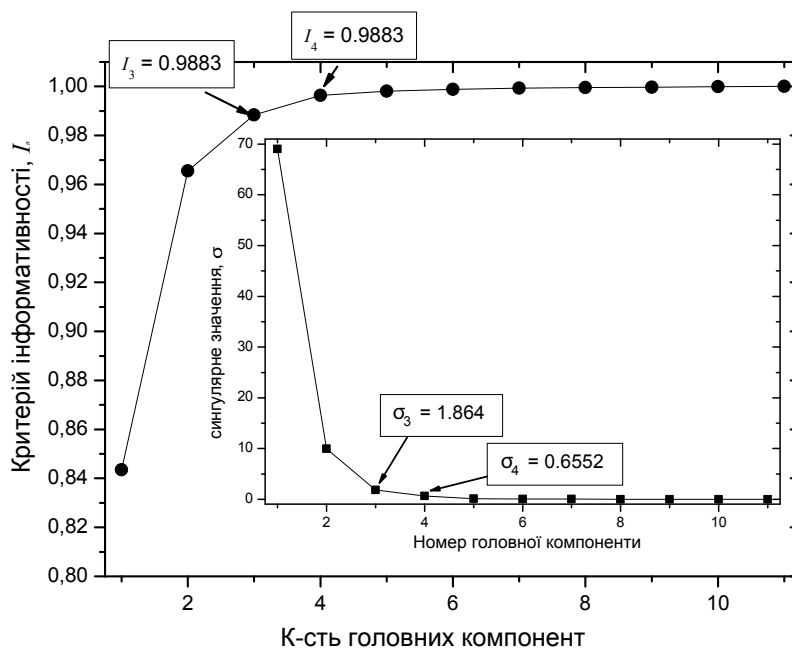


Рис. 3.37. Залежність величини критерія інформативності \mathcal{I}_n від числа головних компонент. (Внутрішній графік — сингулярні значення матриці спектрів метанолу із водою.)

Максимум концентрації комплексів досягається при концентрації метанолу 60 %(об.) і знаходиться в межах 32÷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, які беруть участь в утворенні водневого зв'язку. Це також проявляється в невизначеності спектрів комплексу в область відповідних валетних та деформаційних коливань (рис. 3.38). Частота $C - O$ коливання метанолу в комплексі зміщена в більш низькочастотну область порівняно із відповідним коливанням у чистому метанолі. Це

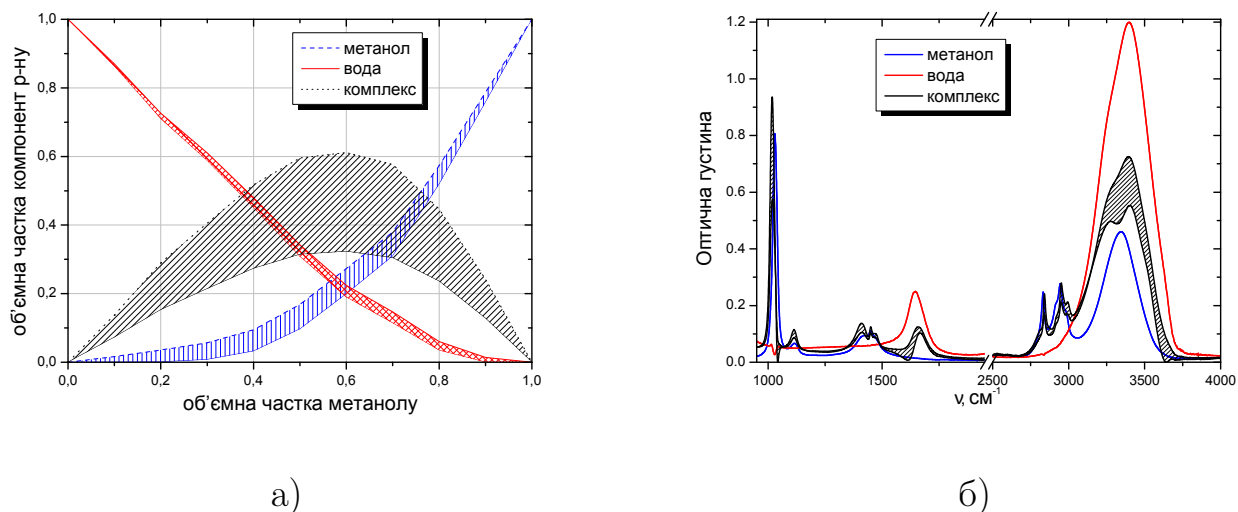


Рис. 3.38. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

узгоджується із проведеним вище кореляційним аналізом, де частотний зсув проявляється у виникненні відповідного кореляційного крос-піка.

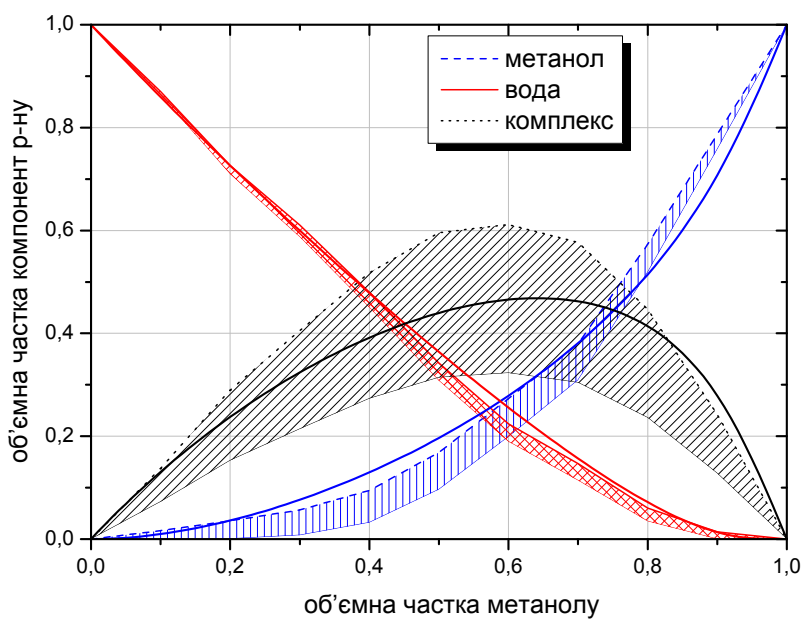


Рис. 3.39. Порівняння концентраційних профілів отриманих за допомогою модельного та безмодельного методу MCR

3.4.5.2. Модельна декомпозиція. Оскільки молекули метанолу та води можуть утворювати асоціати, то використовуючи лише спектри ІЧ поглинання

складно визначити структуру цих асоціатів. В роботі [154], досліджуючи радіальні функції розподілу концентрованих розчинів метанолу з водою було показано, що найбільш ймовірними асоціатами у розчині є димер метанолу та тример води. Враховуючи цю обставину можна розглянути наступну квазіхімічну реакцію комплексоутворення²:



яку використаємо для модельної декомпозиції матриці ГЧ спектрів.

Константа рівноваги рівна $K_\varphi = 7.18$ задовольняє умові мінімуму цільової функції (2.54). Відповідні концентраційні профілі разом із результатами модельної декомпозиції зображені на рис. 3.39. Як бачимо, концентраційні профілі компонент розчину, які отримані різними способами, практично співпадають. Неспівпадіння обумовлене тим, що ми розглядаємо значно спрощену модель розчину порівнянно з тією, якою вона є насправді.

3.5. Ацетон-циклогексан

3.5.1. Квантовохімічні розрахунки. Квантовохімічні розрахунки показують, що між молекулами ацетону та циклогексану може утворюватися комплекс. Це є наслідком утворення слабкого $C = O \dots H$ водневого зв'язку. Оскільки атом кисню у складі ацетону має дві неподілені електронні пари, то між молекулами ацетону та циклогексану може утворюватися два відповідних водневих зв'язків. На рис. 3.40 зображена оптимальна геометрія комплексу 2-1. Цікаво відмітити, що відстані між атомом кисню у складі молекул ацетону та атомами водню у складі циклогексану, що беруть участь в утворенні водневого зв'язку, є неоднаковими — 304,8 пм і 295,8 пм та 302,6 пм і 293,2 пм.

Міжмолекулярна взаємодія призводить до збільшення довжини $C = O$ зв'язку порівняно із відповідною довжиною у складі мономера: 121,0 пм порівняно із 120,9 пм. Довжина ж $C - C$ зв'язків ацетону у складі комплексу зменшується порівняно із довжиною у складі мономера: 151,4 пм порівняно із 151,5 пм. З іншого боку

²Ймовірно, що така реакція насправді є багатостадійною

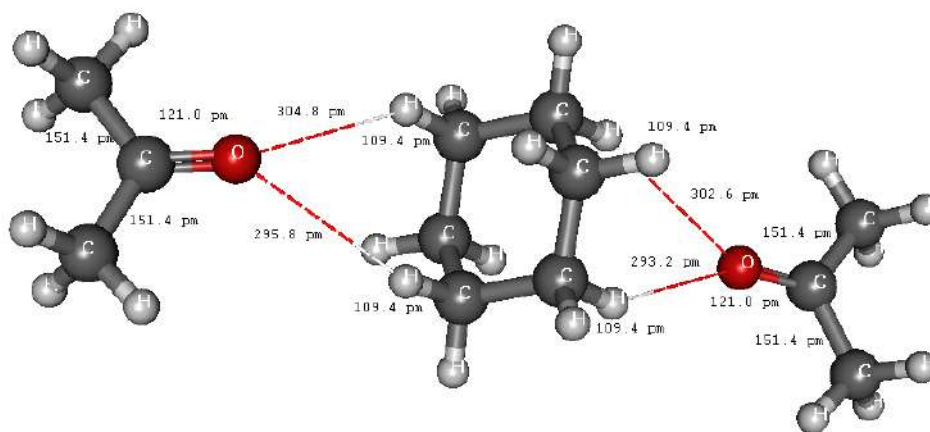


Рис. 3.40. Оптимальна геометрія комплексу

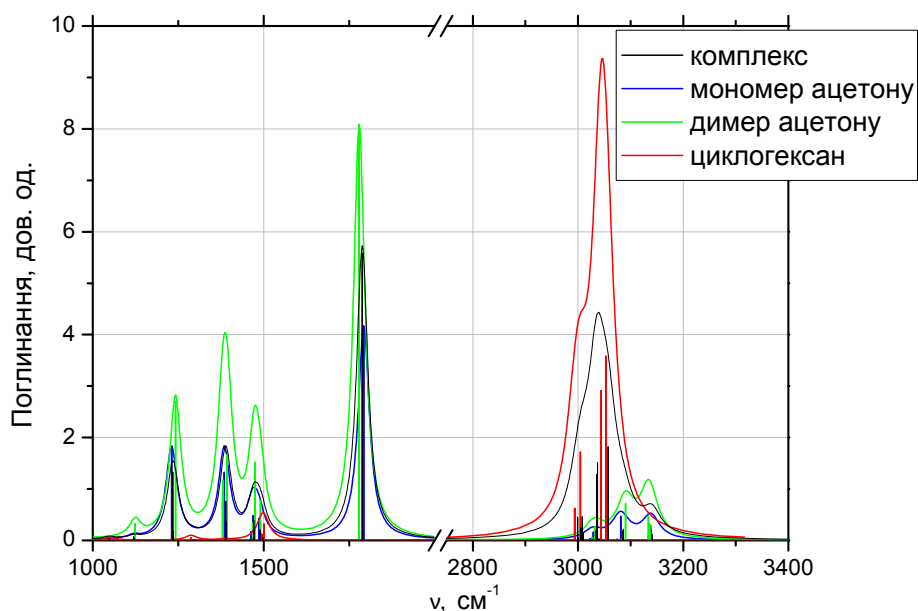


Рис. 3.41. Розраховані спектри ІЧ поглинання молекул ацетону, циклогексану та комплексу 2-1

довжина $C - C$ зв'язку в молекулі циклогексану однакова як у мономері, так і складі комплексу і рівна 153,3 пм. Довжина $C - H$ зв'язків, які приймають участь в утворенні водневого зв'язку збільшується до 109,4 пм порівняно із 109,3 пм у складі мономера.

Зміна довжин зв'язків у складі комплексу проявляється в коливальних спектрах як зсув відповідних частот порівняно із частотами у мономерних молеку-

лах. На рисунку 3.41 також зображено розраховані спектри інфрачервоного поглинання молекул ацетону, циклогексану, комплексу. Зокрема частота валентного $C = O$ коливання у комплексі рівна 1789 см^{-1} , що на 9 см^{-1} менше частота коливання мономера. Варто відмітити, що порівняно частота відповідного коливання у димері ацетону, спектр якого також зображено на рис. 3.41, рівна 1779 см^{-1} . В той же час частота валентного $C - C$ коливання ацетону в комплексі зсунута у височастотну область: 1236 см^{-1} порівняно із 1230 см^{-1} . Валентні $C - H$ коливання циклогексану у комплексі зсунуті на 3 см^{-1} у низькочастотну область.

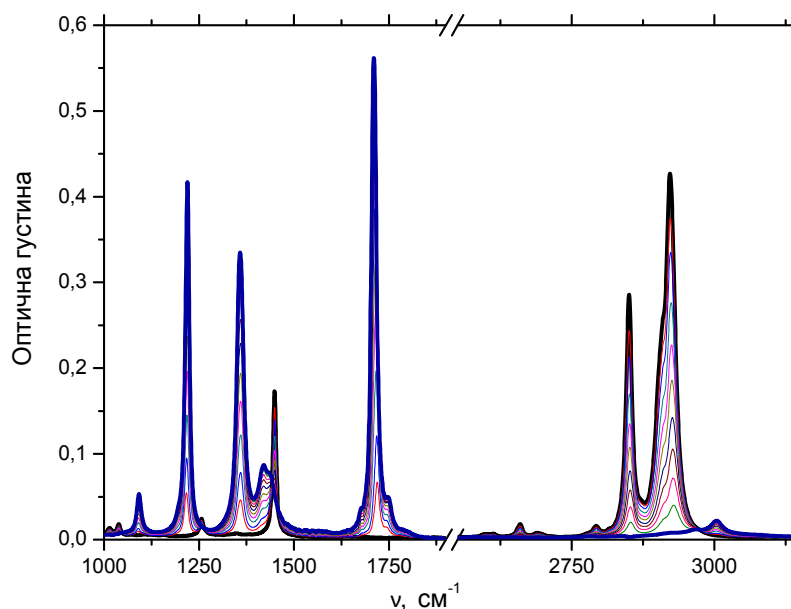


Рис. 3.42. Спектри ІЧ поглинання розчину ацетону із циклогексаном для різних концентрацій

3.5.2. Спектри ІЧ поглинання. Спектри ІЧ поглинання розчину ацетону (C_3H_6O) та циклогексану (C_6H_{12}) при різних концентраціях зображено на рис. 3.42. Спектри виміряні для набору зразків, в яких крок зміни концентрації складав 10 % (об.) починаючи від чистого циклогексану і закінчуючи чистим ацетоном. Досліджувані спектральні діапазони — $1000\text{-}1900 \text{ см}^{-1}$ та $2550\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$. У досліджуваних діапазонах проявляють себе $C - H_2$ валентні та деформаційні коливання циклогексану; валентні $C = O$ та $C - C$ коливання, а також валентні та

деформаційні коливання $C-H_3$ ацетону. Як показали попередні квантовохімічні розрахунки, саме в цих областях будуть проявлятися непрямі ознаки утворення водневого зв'язку як зсув відповідних частот.

3.5.3. 2D COS аналіз.

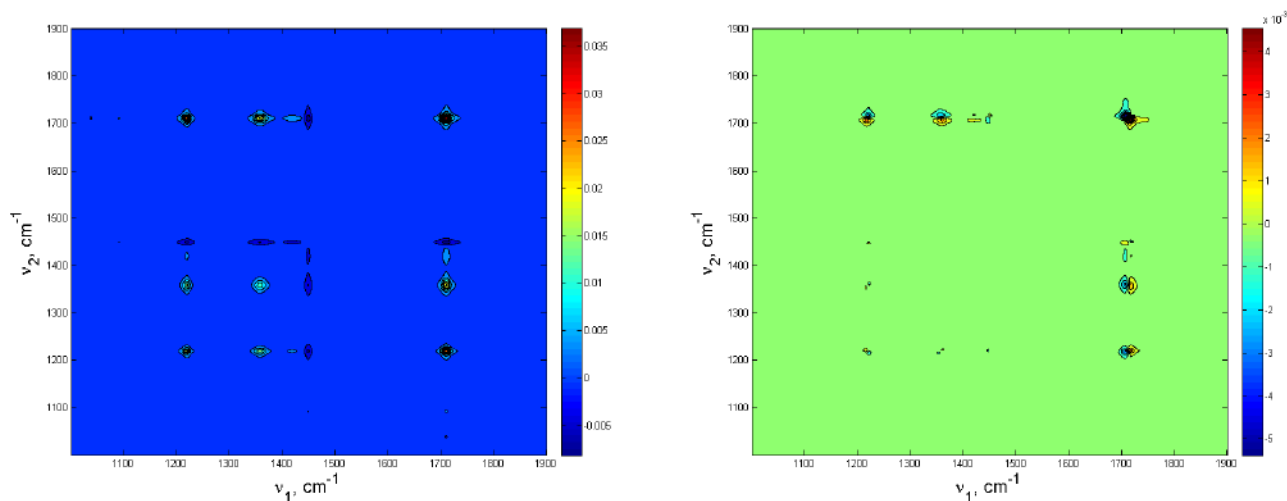


Рис. 3.43. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину ацетону з циклогексаном у спектральному діапазоні $1000-1900\text{ cm}^{-1}$

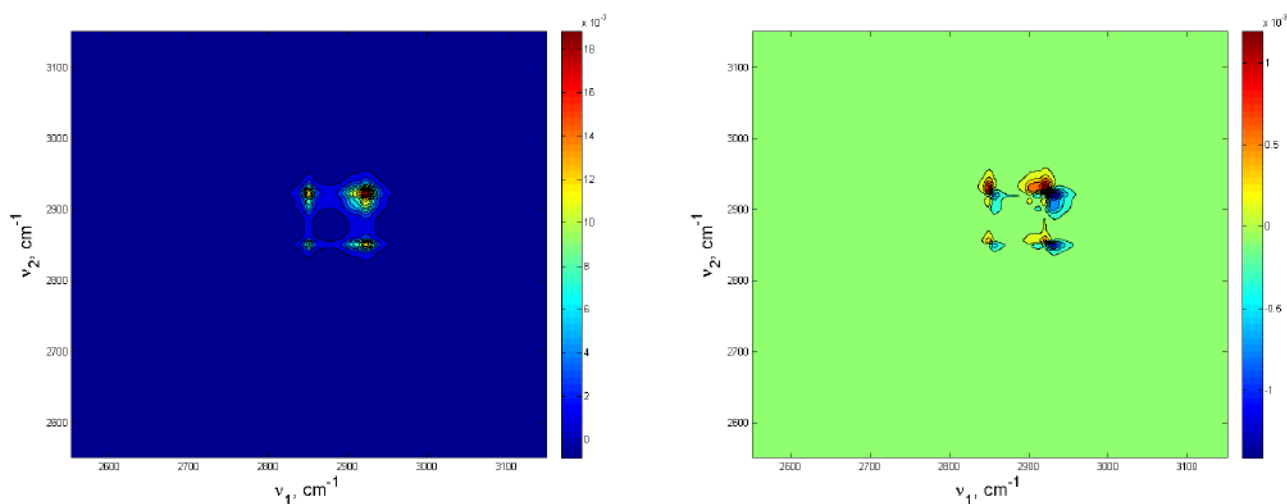


Рис. 3.44. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину ацетону з циклогексаном у спектральному діапазоні $2550-3150\text{ cm}^{-1}$

Результати кореляційного аналізу спектрів інфрачервоного поглинання представлені на рисунках 3.43 та 3.44. Порядок спектральних змін, визначений за

допомогою правил Ноди, предсталений у таблиці 3.12. В асинхронних кореляційних спектрах даного розчину спостерігаються характерні асинхронні крос-піки в області валентних $C - C$ коливань ацетону — (1215 cm^{-1} , 1223 cm^{-1}) та $C = O$ (1706 cm^{-1} , 1716 cm^{-1}) відповідно. Крос-піки є наслідком міжмолекулярної взаємодії і виділяють відповідні коливання ацетону у зв'язаному та незв'язаному станах. Коливання циклогексану у зв'язаному та незв'язаному станах проявляються як виникнення відповідних асинхронних крос-пиків в області валентних $C - H$ коливань — (2901 cm^{-1} , 2912 cm^{-1}), (2912 cm^{-1} , 2919 cm^{-1}), (2919 cm^{-1} , 2933 cm^{-1}).

Таблиця 3.12

2D COS аналіз

Частоти (ν_1, ν_2)	sign $\Phi(\nu_1, \nu_2)$	sign $\Psi(\nu_1, \nu_2)$	Порядок спектральних змін
(2850,2857)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(2850,2932)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(2850,2910)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(2857,2921)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(2901,2912)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(2912,2919)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(2919,2933)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1215,1223)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1215,1353)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1215,1705)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1222,1363)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(1222,1449)	-	+	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(1215,1720)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(1360,1720)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
(1360,1703)	+	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
(1706,1716)	+	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$

3.5.4. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Сynchronний та асинхронний двовимірні спектри спільного розподілу зображені на рисунках 3.45 та 3.46. Відповідний аналіз та інтерпретація піків представлені у таблиці

3.13.

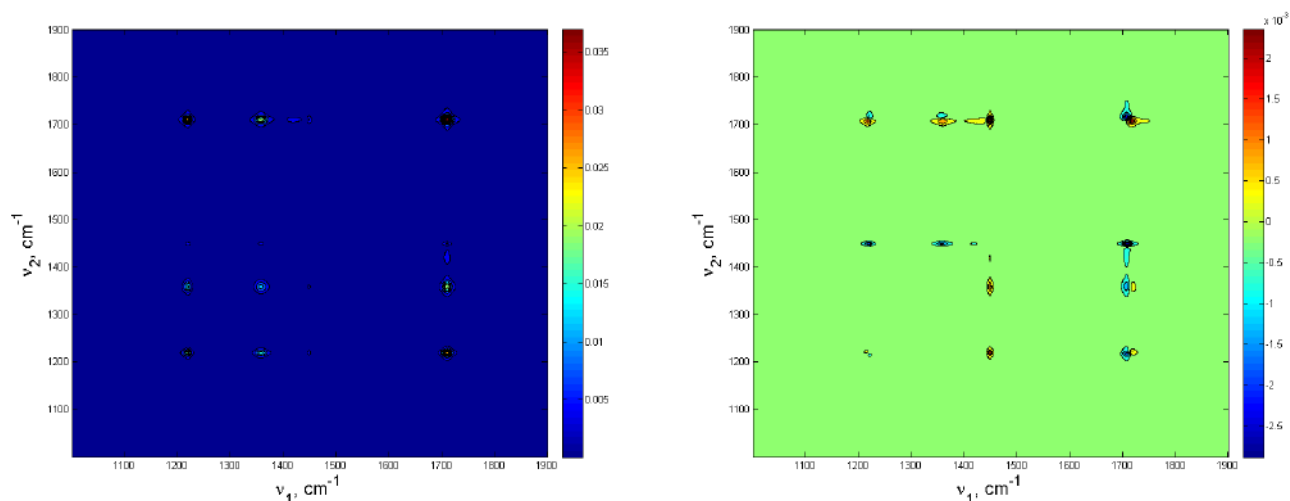


Рис. 3.45. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину ацетону з циклогексаном у спектральному діапазоні $1000\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$

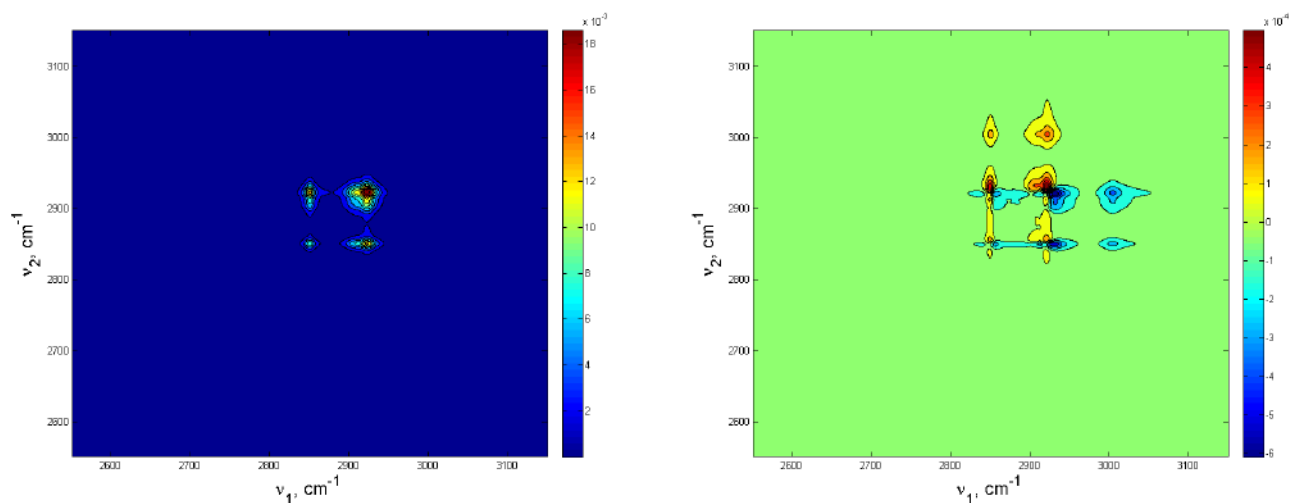


Рис. 3.46. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) двовимірні спектри спільного розподілу розчину ацетону з циклогексаном у спектральному діапазоні $2550\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$

Згідно з аналізом відповідних кореляційних крос-пиків, можна дійти до висновку, що в області середніх концентрацій ацетону переважаючою є концентрація комплексу. Тому, як і слід було очікувати, послідовність розподілу максимуму компонент є наступною $C \rightarrow AC \rightarrow A$.

2D CDS аналіз

№	Частоти (ν_1, ν_2) , см^{-1}	$\text{sign}\Delta(\nu_1, \nu_2)$	Порядок
1	(2793, 2921)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
2	(2833, 2921)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
3	(2833, 2851)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
4	(2849, 2856)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
5	(2849, 2913)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
6	(2849, 2931)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
7	(2849, 3006)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
8	(2857, 2920)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
9	(2902, 2913)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
10	(2912, 2921)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
11	(2921, 2932)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
12	(2921, 3005)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
13	(1215, 1223)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$
14	(1710, 1717)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
15	(1224, 1363)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
16	(1223, 1721)	-	$\nu_1 \leftarrow \nu_2$
17	(1215, 1705)	+	$\nu_1 \rightarrow \nu_2$

3.5.5. MCR аналіз.

3.5.5.1. Безмодельна декомпозиція. Згідно з рисунком 3.47 сингулярні значення $\sigma_3 = 0,6903$ та $\sigma_4 = 0,1605$ хоч і відрізняються більш ніж у чотири рази, вони обидва менше одиниці. Тому для більш надійного визначення кількості компонент слід аналізувати величину критерія інформативності \mathcal{I}_n . У випадку трьох головних компонент його величина складає $\mathcal{I}_3 = 0,9808$. Додавання ще однієї компоненти лише незначно його збільшує: $\mathcal{I}_4 = 0,9916$.

Враховуючи все вищесказане, була проведена декомпозиція матриці експериментальних спектрів розчину ацетону із циклогексаном на три компоненти. Результати декомпозиції зображені на рисунку 3.48. Точність декомпозиції складає $lof = 1.4\%$.

Цікаво відмітити, що в області концентрацій ацетону 0-20%(об.), ацетон при-

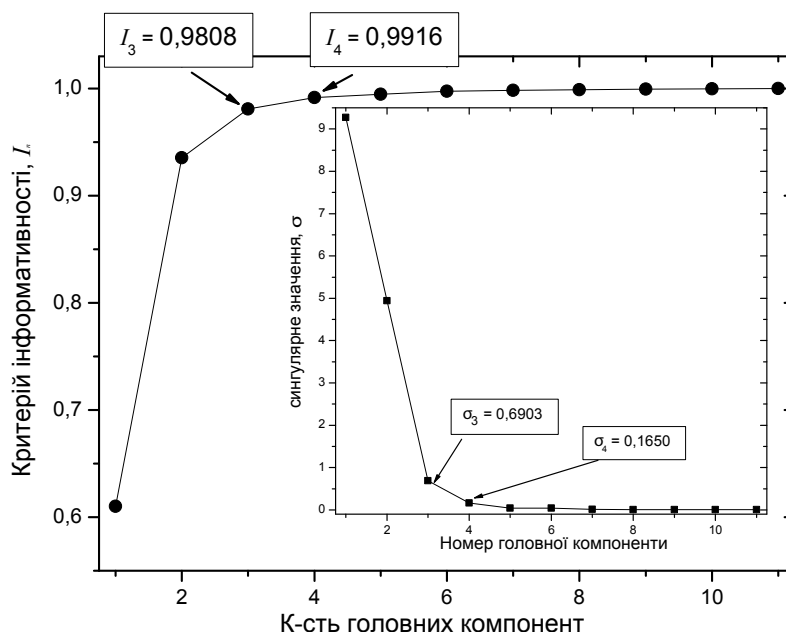


Рис. 3.47. Залежність величини критерія інформативності I_n від числа головних компонент. (Внутрішній графік — сингулярні значення матриці спектрів розчину ацетону із циклогексаном.)

сутній 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 ÷ 60 % (об.). Отриманий спектральний профіль комплексу має деяку невизначеність в області валентних $C - H$ коливань циклогексану, що обумовлено значним перекриттям спектрів чистих компонент та спектру комплексу.

3.5.5.2. Модельна декомпозиція. Безмодельна декомпозиція дозволяє визначити концентрацію комплексів, проте без додатково аналізу вона не може надати інформацію про характер присутніх у розчині комплексів. Для пояснення спектральних варіацій, що спостерігаються в експерименті, було проаналізовано наступну квазіхімічну реакцію:



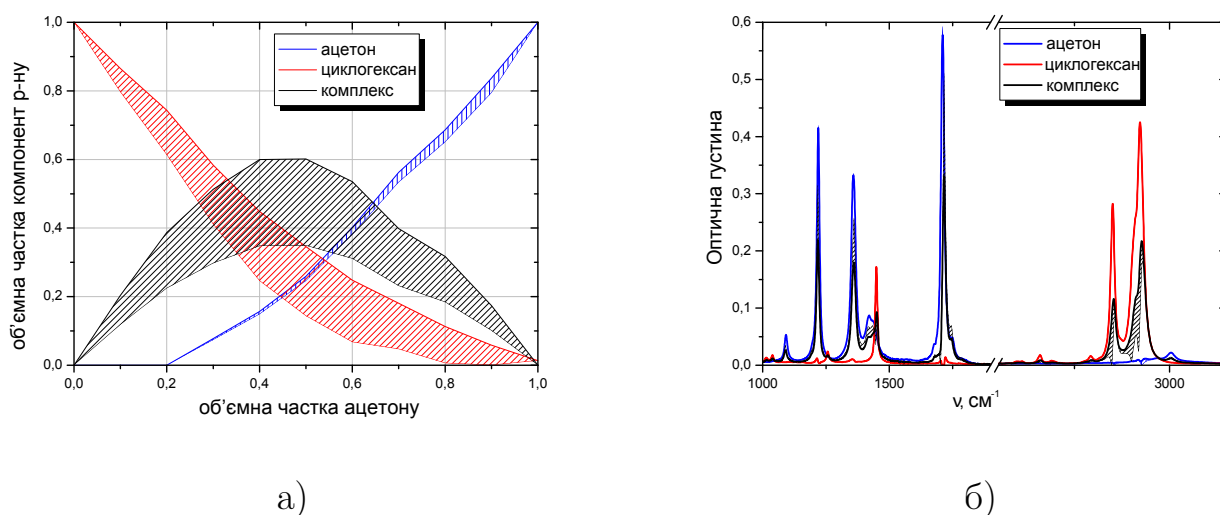


Рис. 3.48. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

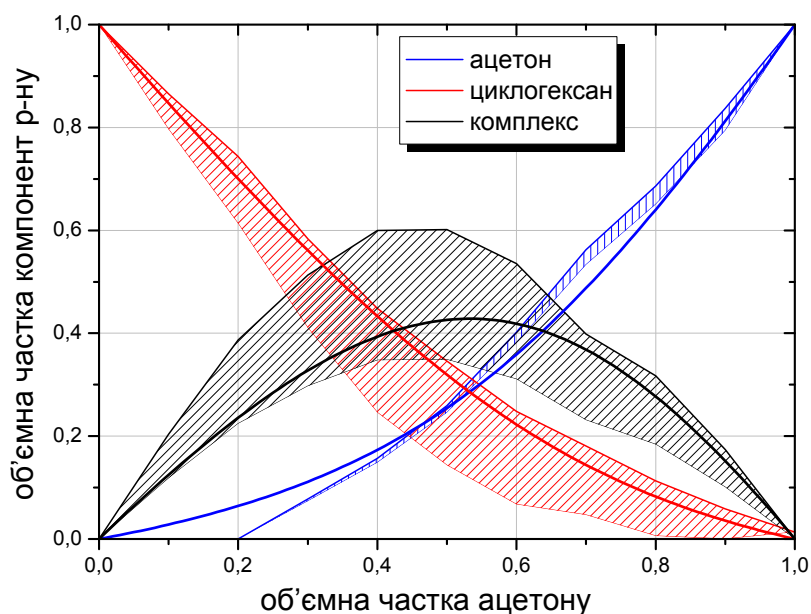


Рис. 3.49. Порівняння концентраційних профілів отриманих за допомогою модельного та безмодельного методу MCR

Остання була використана для декомпозиції спектрів. Оптимальна константа рівноваги виявилась рівною $K_{\varphi} = 5.2$. Використовуючи це значення було отримано відповідні концентраційні профілі компонент розчину, що зображено на рис. 3.49. Бачимо, що 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 більш складний характер квазіхімічних рівноваг, які притаманні реальному розчину порівняно зі спрощеною моделлю 3.6.

3.6. Висновки до розділу 3

Використовуючи методи спектроскопії інфрачервоного поглинання було досліджено процеси комплексоутворення у розчинах діетиловий ефір-хлороформ, ацетон-хлороформ, бензол-хлороформ, метанол-вода та ацетон-циклогексан. Було застосовано комплексний підхід до аналізу спектрів ІЧ поглинання досліджуваних розчинів.

Методами кореляційної спектроскопії (узагальненої кореляційної спектроскопії та аналізу двовимірного розподілу компонент) було виявлено найбільш чутливі до міжмолекулярної взаємодії спектральні ділянки, де значення асинхронного кореляційного спектра не рівне нулево, що проявляється у появі відповідних асинхронних крос-піків.

Концентраційні та спектральні профілі було отримано використовуючи методи багатовимірного розділення кривих. Показано, що ІЧ спектри досліджуваних розчинів із високою точністю можна представити у вигляді лінійної комбінації спектрів трьох складових — двох чистих (незв'язаних) компонент та комплексу.

Поєднуючи безмодельні підходи (MCR-ALS з подальшою оптимізацією методом MCR-BANDS) із модельними підходами, які використовують структурну модель розчину, покращується якість декомпозиції (можна зменшити невизначеність отриманих результатів) спектрів і визначити додаткові характеристики досліджуваної системи (можливий тип квазіхімічних реакцій та відповідні константи рівноваги).

Методами квантової хімії було отримано оптимальні геометрії молекулярних комплексів та відповідні спектри ІЧ поглинання. Незважаючи на відміну розра-

хованих комплексів від відповідних структур у рідкому стані, проведені розрахунки дозволили на якісному рівні пояснити характер процесів структурування у досліджуваних розчинах та вигляд спектральних профілів отриманих методами багатовимірного розділення кривих.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА ВЗАЄМНУ ДИФУЗІЮ

4.1. Модель обміну позиціями

Відомо, що в ідеальних розчинах¹ транспорт частинок A і B підкоряється лінійному закону [26,130]. Найпростіша модель, яка включає нелінійну поведінку потоку частинок, повинна включати більш ніж два типи частинок.

Тут і далі розглядаємо суміш трьох молекулярних рідин A , B і C . Процес дифузії відбувається лише вздовж осі x . В межах нашої моделі усі молекули зосереджені у площинах x_i ($i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). Відстань ΔL між усіма сусідніми площинами є дуже малою. У кожній площині загальна кількість частинок N_0 є фіксованою (вакансії відсутні). Якщо молекула A розташована у площині x_i і молекула B розташована в площині x_{i+1} (поблизу молекули A), тоді може виникнути корельований процес, коли молекула A переміщується в площину $i + 1$, а молекула B переміщується на вакантну позицію у площині i . Процес $AB \rightarrow BA$ будемо називати «обміном частинками».

Насправді, обмін позиціями може здійснюватися у більш складний спосіб (наприклад, одночасне зміщення декількох сусідніх молекул, тощо). Проте, густина потоку визначається лише відміною між початковим та кінцевим розподілом молекул та не залежить від способу переміщення частинок. Обмін частинками одного типу виключаємо з розгляду, оскільки він не призводить до експериментально фіксованих змін.

Позначимо як p_{ab} , p_{bc} , p_{ac} ймовірності обміну позиціями (за одиницю часу) для процесів $A \leftrightarrow B$, $B \leftrightarrow C$, $C \leftrightarrow A$ відповідно. Кількість частинок типу s у площині x_i позначимо як $N^S(x_i)$. Ймовірність знайти частинки різних типів

¹Ідеальність може досягатися за рахунок відсутності взаємодії між частинками (ідеальний газ) або, у більш загальному випадку, коли взаємодія між не залежить від сорту частинок [236]. В даному дослідженні під ідеальним розчином розуміють розчин без взаємодії між його компонентами.

($s_1 \neq s_2$) на сусідніх позиціях з координатами (x_i, y_j, z_k) , (x_{i+1}, y_j, z_k) буде пропорційна добуткові $\left(\frac{N^{S_1}(x_i)}{N_0}\right) \cdot \left(\frac{N^{S_2}(x_{i+1})}{N_0}\right)$. У всіх випадках повинна виконуватися умова нормування:

$$N^a(x_i, t) + N^b(x_i, t) + N^c(x_i, t) = N_0. \quad (4.1)$$

Потік частинок визначається як число обмінів $A \leftrightarrow B$, $A \leftrightarrow C$ (за одиницю часу) у напрямі осі x і він рівний:

$$J_x^a(x, t) = \frac{1}{N_0^2} \left\{ [N^a(x_i, t) N^b(x_{i+1}, t) - N^b(x_i, t) N^a(x_{i+1}, t)] p_{ab} + [N^a(x_i, t) N^c(x_{i+1}, t) - N^c(x_i, t) N^a(x_{i+1}, t)] p_{ac} \right\} \quad (4.2)$$

У випадку гладкого просторового розподілу функцій $N^S(x)$, їх можна розкласти у ряд Тейлора:

$$N^S(x_{i+1}) \cong N^S(x_i) + \left. \frac{\partial N^S}{\partial x} \right|_{x_i} \Delta L \quad (4.3)$$

($\Delta L = x_{i+1} - x_i$). Підставляючи вираз (4.3) у (4.2), у випадку трикомпонентної суміші ми отримаємо:

$$J_x^a(x_i, t) = \left(\frac{p_{ab} \cdot \Delta L}{N_0^2} \right) \left[N^a \frac{dN^b}{dx} - N^b \frac{\partial N^a}{\partial x} \right] \Big|_{x_i} + \left(\frac{p_{ac} \cdot \Delta L}{N_0^2} \right) \left[N^a \frac{dN^c}{dx} - N^c \frac{\partial N^a}{\partial x} \right] \Big|_{x_i} \quad (4.4)$$

Рівняння (4.4) легко узагальнити на випадок неперервного розподілу частинок однакового розміру і тоді ми отримаємо наступний вираз:

$$\mathbf{J}^a(\mathbf{r}, t) = \sum_q Q(a, q) \cdot [N^a(\mathbf{r}, t) \nabla N^q(\mathbf{r}, t) - N^q(\mathbf{r}, t) \nabla N^a(\mathbf{r}, t)] \quad (4.5)$$

Тут було використано наступні позначення: a, q — компоненти системи; $\mathbf{J}^a(\mathbf{r}, t)$ — загальний потік частинок сорту a ; величина $Q(a, q)$ визначається швидкістю обміну позиціями для компонент (a, q) . Потік (4.5) є квадратичною функцією концентрації. Як наслідок, дифузія повинна класифікуватися як нелінійний ефект другого порядку.

Для того щоб узагальнити вищевказані результати, необхідно взяти до уваги відмінності у розмірах дифундуючих частинок. Згідно з принципами феноменологічних теорій [237, 238], дифузійний потік речовини повинен розглядатися як усереднене значення по «фізично нескінченному малому об'ємові». Слідуючи [238], оберемо фізично нескінченний малий об'єм² $V_0(\mathbf{r})$ у суміші (з центром у точці \mathbf{r}) і визначимо об'ємну частку $\varphi_n(\mathbf{r})$ як частку об'єму зайнятого молекулами типу n :

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \frac{V_n(\mathbf{r})}{V_0(\mathbf{r})}, \quad \left(\sum_n \varphi_n(\mathbf{r}, t) = 1 \right) \quad (4.6)$$

($V_n(\mathbf{r})$ — частина об'єму $V_0(\mathbf{r})$ зайнятого компонентою n).

Потік (4.5) було визначено раніше як число частинок, які перетинають одиницю площі за одиницю часу. Ми можемо замінити цей потік на потік об'єму (φ -потік), який визначається як відносний об'єм компоненти n , який переноситься через одиницю площі за одиницю часу. У такому випадкові нелінійний дифузійний потік можна записати наступним чином:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j d_{ij} \cdot [\varphi_i \nabla \varphi_j - \varphi_j \nabla \varphi_i]. \quad (4.7)$$

Тут індекси i, j позначають компоненти рідкого розчину; φ_i — об'ємна частка i -ої компоненти; \mathbf{j}_i — об'ємний потік i -ої компоненти; d_{ij} — елементи симетричної матриці дифузійних коефіцієнтів ($d_{ij} = d_{ji}$). На протипагу коефіцієнтам взаємодифузії Фіка значення d_{ij} є сталими величинами і не залежать від концентрації розчину.

Нелінійність потоку, яка подібна до нелінійності у рівнянні (4.7) виникає також в інших фізичних задачах. Наприклад, вона може розглядатися як узагальнення моделі масопереносу, що була створена для багатоконпонентних фотополімерів [239–243]. Також квадратична нелінійність подібна до (4.7) зустрічається у моделях, що описують дифузію домішок у кубічних кристалах [244–250], а також у моношарі реагентів на поверхні каталізатора [81, 251, 252].

²Згідно з визначенням «фізично нескінченного малого об'єму» (ФНМО), його розміри значно менші у порівнянні із розмірами макроскопічної системи, проте ФНМО містить велику кількість частинок ($N \gg 1$).

Загалом, дифузія у рідких розчинах повинна розглядатися як макроскопічне явище. Тому усі фізичні величини, які пов'язані із масопереносом повинні бути усередненими по фізично нескінченному малому об'ємові. Як наслідок, усі інші рівняння також необхідно формулювати у термінах «парціальних відносних об'ємів». Окрім рівняння (4.7), при дослідженні дифузії наступні закони (узагальнення стандартних формул [80, 243]) повинні бути використаними:

1. умова неперервності:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_i = S_i, \quad (4.8)$$

2. умови збереження:

$$\sum_i \mathbf{j}_i = 0, \quad \sum_i S_i = 0. \quad (4.9)$$

Тут S_i — функції джерел, які залежать від процесів утворення (розпаду) i -ої компоненти.

У випадку нехтовно малої зміни об'єму при змішуванні (відсутні усадка/набухання) що є розумним наближенням при розгляді рідин [94], потрібно також враховувати закон збереження об'єму³:

$$\sum_i \varphi_i = 1. \quad (4.10)$$

Рівняння (4.7)-(4.7) є справедливими у всьому діапазоні відносних концентрацій $0 \leq \varphi_i \leq 1$, ($i = 1, 2, \dots$).

Очевидно, що за умови збереження об'єму макроскопічні дифузійні потоки будь-якої компоненти повинні супроводжуватися протилежним потоком інших компонент. Як наслідок, задача макроскопічної дифузії повинна розглядатися аналогічно задачі двох тіл (беручи до уваги два взаємопов'язаних потоки). У загальному випадкові, подібну багаточастинкову задачу можна описати за допомогою нелінійних рівнянь [254]. Тому не дивно, що одночасний розгляд двох скорельованих підсистем «прямий потік - зворотній потік» призводить до квадратичної залежності рівнянь руху.

³Ефекти усадки/набухання можна врахувати взявши до розгляду додаткову компоненту (яка фактично відповідає вільному просторові). Див., наприклад, [253].

Рівняння для дифузійного потоку (4.7) не суперечить лінійному закону Фіка [80]. Дійсно для бінарної суміші невзаємодіючих компонент маємо

$$\mathbf{j}_1 = d_{12} \cdot [\varphi_1 \nabla \varphi_2 - \varphi_2 \nabla \varphi_1] \quad (4.11)$$

Умова збереження об'єму $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ призводить до співвідношень:

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1, \quad \nabla \varphi_2 = -\nabla \varphi_1. \quad (4.12)$$

Підставляючи вираз (4.12) в рівняння (4.11), ми знаходимо вираз для «потоку об'єму»:

$$\mathbf{j}_1 = -d_{12} \nabla \varphi_1. \quad (4.13)$$

Коефіцієнт дифузії у рівнянні (4.13) є сталою величиною. Потік об'єму \mathbf{j}_1 і потік частинок (молярний потік) \mathbf{J}_1 пов'язані наступним чином $\mathbf{j}_1 = \bar{V}_1 \mathbf{J}_1$, де \bar{V}_1 — молярний об'єм компоненти 1. Потік об'єму (4.13) можна переписати як

$$\mathbf{j}_1 = -d_{12} \nabla (\bar{V}_1 c_1) = -d_{12} \bar{V}_1 \nabla c_1 \quad (4.14)$$

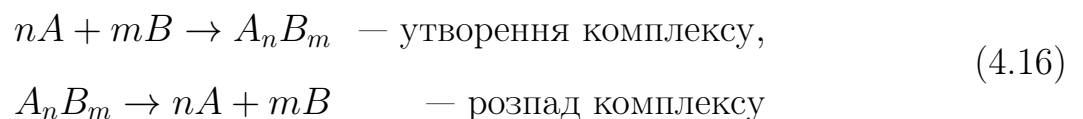
Порівняння виразів (4.13) та (4.14) призводить до наступного виразу для потоку частинок

$$\mathbf{J}_1 = -D_F^0 \nabla c_1, \quad (4.15)$$

де фіківський коефіцієнт взаємної дифузії є $D_F^0 = d_{12}$ є сталою величиною.

4.2. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії

4.2.1. Взаємна дифузія в бінарному неідеальному розчині. Розглянемо дифузію у молекулярних розчинах, які утворені внаслідок змішування двох рідких компонент A та B . Взаємодія між молекулами призводить до появи комплексів (з деякою ймовірністю) типу $A_n B_m$. Нижче ми розглянемо систему, де протікають наступні квазіхімічні реакції:



Для спрощення розгляду, ми не розглядаємо проміжні стадії реакцій.

В рамках нашої моделі, такий розчин розглядається як такий, що складається із трьох компонент: A , B та A_nB_m . Тут і надалі ці компоненти позначимо індексами 1, 2 і 3. Реакції (4.16) визначають функції джерел S_i . У нашому випадку:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \beta_1 \varphi_3 - \alpha_1 \varphi_1^n \varphi_2^m, \\ S_2 &= \beta_2 \varphi_3 - \alpha_2 \varphi_1^n \varphi_2^m, \\ S_3 &= -S_1 - S_2. \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

Форма функцій (4.17) подібна до тих, які використовуються для опису процесів генерації/розпаду нестабільних продуктів хімічних реакцій [255]. Нижче ми припускаємо, що хімічні (квазіхімічні) реакції протікають швидко у порівнянні із просторовим масопереносом, який є досить повільним [80]. Тоді справедлива наступна апроксимація:

$$S_i \cong 0, \quad (4.18)$$

яку будемо використовувати у рівнянні (4.8). Іншими словами, дифузія виникає за умов локальної хімічної рівноваги. У цьому випадку, об'ємну частку комплексів можна знайти із рівнянь (4.17)-(4.18):

$$\varphi_3 \cong K_\varphi \cdot \varphi_1^n (1 - \varphi_1 - \varphi_3)^m, \quad \left(K_\varphi = \frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \quad (4.19)$$

Нижче ми врахуємо наступну особливість — транспорт молекул компоненти одного сорту внаслідок процесу дифузії відбувається шляхом двох механізмів: 1) індивідуально та 2) як частина комплексу A_nB_m . Як наслідок, загальний потік речовини A (який вимірюється експериментально) визначається лінійною комбінацією:

$$\mathbf{j}_1^{tot} = \mathbf{j}_1 + \bar{\alpha}_1 \mathbf{j}_3, \quad (4.20)$$

де

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{n\bar{V}_1}{n\bar{V}_1 + m\bar{V}_2}$$

є об'ємною часткою компоненти сорту A у комплексі A_nB_m ; $\bar{V}_{1,2}$ — молярний об'єм компонент 1 і 2 відповідно.

Після підстановки виразу (4.20) у (4.20), ми отримаємо наступне співвідношення:

$$\mathbf{j}_1^{tot} = d_{12} [\varphi_1 \nabla \varphi_2 - \varphi_2 \nabla \varphi_1] + d_{13} \bar{\alpha}_2 [\varphi_1 \nabla \varphi_3 - \varphi_3 \nabla \varphi_1] + d_{23} \bar{\alpha}_1 [\varphi_3 \nabla \varphi_2 - \varphi_2 \nabla \varphi_3] \quad (4.21)$$

Як було сказано вище, компонента сорту 1 перебуває в розчині у двох станах: вільному і зв'язаному (у складі молекулярного комплексу). Таким чином, загальний відносний об'єм компоненти сорту 1 виражається як:

$$\varphi_1^{tot} = \varphi_1 + \bar{\alpha}_1 \varphi_3, \quad (4.22)$$

Аналогічно можна записати загальний відносний об'єм компоненти 2 сорту φ_2^{tot} :

$$\varphi_2^{tot} = \varphi_2 + \bar{\alpha}_2 \varphi_3, \quad \left(\bar{\alpha}_2 = \frac{m \bar{V}_2}{n \bar{V}_1 + m \bar{V}_2} \right). \quad (4.23)$$

В цьому випадкові задовольняється умова замкненості:

$$\varphi_1^{tot} + \varphi_2^{tot} = 1 \quad (4.24)$$

Нескладно перевірити наступне твердження: величина φ_1^{tot} повністю визначає всі інші функції дифузійного потоку (тобто, $\varphi_i = \varphi_i(\varphi_1^{tot})$, $i = 1, 2, 3$), якщо справедливі умови (4.18). Як наслідок, загальний потік компоненти сорту 1 також можна записати як функцію лише φ_1^{tot} :

$$\mathbf{j}_1^{tot} = -D_{12}^{eff}(\varphi_1^{tot}) \nabla \varphi_1^{tot}. \quad (4.25)$$

Очевидно, що рівняння (4.25) 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:

$$D_{12}^{eff}(\varphi_1^{tot}) = w_{12}(\varphi_1^{tot}) d_{12} + w_{13}(\varphi_1^{tot}) d_{13} + w_{23}(\varphi_1^{tot}) d_{23}. \quad (4.26)$$

Тут w_{ij} визначають відносний вклад взаємодії між різними компонентами $\{i, j\} = \{1, 2, 3\}$ в ефективний коефіцієнт взаємної дифузії:

$$\begin{aligned} w_{12} &= \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_1^{tot}} \\ w_{13} &= \bar{\alpha}_2 \left(\varphi_3 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi_1^{tot}} \right) \\ w_{23} &= \bar{\alpha}_1 \left(\varphi_2 \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi_1^{tot}} - \varphi_3 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_1^{tot}} \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

Нескладно перевірити, що

$$w_{12} + w_{13} + w_{23} = 1 \quad (4.28)$$

Усі функції w_{ij} у рівнянні (4.28) повинні бути вираженими через відносні об'ємні частки φ_1^{tot} .

У випадку утворення комплексу 1:1 ($n = 1, m = 1, p = 1$), вирази (4.28) можна переписати так:

$$\begin{aligned} w_{12} &= \frac{1 + \varphi_3}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}, \\ w_{13} &= \frac{K_\varphi\bar{\alpha}_2\varphi_1(\varphi_1 + \varphi_3)}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}, \\ w_{23} &= \frac{K_\varphi\bar{\alpha}_1\varphi_2(\varphi_2 + \varphi_3)}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1\varphi_2 + \bar{\alpha}_2\varphi_1)}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

У цьому випадку концентрації компонент 1, 2, 3 також можна знайти аналітично. Використовуючи вирази (4.22) та (4.23), умову замкненості (4.19) можна переписати наступним чином:

$$\varphi_3 = K_\varphi (\varphi_1^{tot} - \bar{\alpha}_1\varphi_3) (\varphi_2^{tot} - \bar{\alpha}_2\varphi_3) \quad (4.30)$$

Рівняння (4.30) є квадратичним відносно φ_3 . Тоді можна знайти аналітичний вираз для концентрації комплексу φ_3 :

$$\varphi_3 = \frac{1}{2\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2K_\varphi} \left\{ \left[1 + K_\varphi (\bar{\alpha}_1\varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_2\varphi_1^{tot}) \right] - \sqrt{\left[1 + K_\varphi (\bar{\alpha}_1\varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_2\varphi_1^{tot}) \right]^2 - 4\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2K_\varphi^2\varphi_1^{tot}\varphi_2^{tot}} \right\}. \quad (4.31)$$

Концентрації компонент 1 та 2 можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \varphi_1^{tot} - \bar{\alpha}_1 \varphi_3, \\ \varphi_2 &= \varphi_2^{tot} - \bar{\alpha}_2 \varphi_3.\end{aligned}\tag{4.32}$$

Підставляючи вирази (4.32) в (4.29), отримуємо:

$$\begin{aligned}w_{12} &= \frac{1 + \varphi_3}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1 \varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_2 \varphi_1^{tot}) - 2\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 K_\varphi \varphi_3}, \\ w_{13} &= \frac{K_\varphi \bar{\alpha}_2 (\varphi_1^{tot} - \bar{\alpha}_1 \varphi_3) (\varphi_1^{tot} + \bar{\alpha}_2 \varphi_3)}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1 \varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_2 \varphi_1^{tot}) - 2\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 K_\varphi \varphi_3}, \\ w_{23} &= \frac{K_\varphi \bar{\alpha}_1 (\varphi_2^{tot} - \bar{\alpha}_2 \varphi_3) (\varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_1 \varphi_3)}{1 + K_\varphi(\bar{\alpha}_1 \varphi_2^{tot} + \bar{\alpha}_2 \varphi_1^{tot}) - 2\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 K_\varphi \varphi_3}.\end{aligned}\tag{4.33}$$

4.2.2. Методика знаходження концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Рівняння (4.26)-(4.27), які отримані вище, описують взаємну дифузію у «бінарному» розчині, де утворюється комплекс $A_n B_m$. Матеріальними параметрами є константа рівноваги K_φ та парціальні коефіцієнти дифузії d_{ij} . У випадку утворення комплексу 1:1 концентраційну залежність коефіцієнта дифузії можна записати аналітично (рівняння (4.26), (4.31),(4.33)). У роботі [256] показано, що у такому випадку матеріальні параметри можна знайти використовуючи граничні значення коефіцієнта взаємної дифузії та його похідної по концентрації: $D^{ef}(\varphi_A^{tot} = 0)$, $D^{ef}(\varphi_B^{tot} = 0)$, $\partial D^{ef} / \partial \varphi_A^{tot}(\varphi_A^{tot} = 0)$, $\partial D^{ef} / \partial \varphi_A^{tot}(\varphi_B^{tot} = 0)$. Для цього необхідно розв'язати систему нелінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} D_{12}^{\text{exp}}(\varphi_1^{tot} = 0) &= \frac{d_{12} + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{12}) d_{23}}{1 + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{12})}, \\ D_{12}^{\text{exp}}(\varphi_2^{tot} = 0) &= \frac{d_{12} + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{21}) d_{13}}{1 + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{21})}, \\ \frac{\partial D_{12}^{\text{exp}}}{\partial \varphi_1^{tot}}(\varphi_1^{tot} = 0) &= +2 (K_\varphi \bar{\alpha}_{12}) (1 + K_\varphi) \frac{(d_{12} - d_{23})}{(1 + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{12}))^3}, \\ \frac{\partial D_{12}^{\text{exp}}}{\partial \varphi_2^{tot}}(\varphi_2^{tot} = 0) &= -2 (K_\varphi \bar{\alpha}_{21}) (1 + K_\varphi) \frac{(d_{12} - d_{13})}{(1 + (K_\varphi \cdot \bar{\alpha}_{21}))^3}. \end{aligned} \right.\tag{4.34}$$

Проте, точно визначити коефіцієнт взаємної дифузії за умов $\varphi_{1,2}^{tot} = 0$ зазвичай не вдається, оскільки граничні значення визначаються екстраполяцією найближчих експериментальних точок⁴ або використовуючи деякі емпіричні формули, які

⁴У багатьох дифузійних експериментах мінімальний крок зміни концентрації розчину — 5-10%.

не є універсальними і теоретично обґрунтованими [26]. Тому потрібен інший спосіб визначення матеріальних параметрів. Найбільш вживаним є нелінійний метод найменших квадратів. Оптимальні параметри $\mathbf{p}_{opt} = \{d_{12}, d_{13}, d_{23}, K_\varphi\}$ визначаються з умови мінімізації нев'язки:

$$\mathbf{p}_{opt} = \underset{\{d_{12}, d_{13}, d_{23}, K_\varphi\}}{\operatorname{argmin}} \left\{ \sum_{i=1}^{N_p} [D_{12}^{exp}(\varphi_{i,1}^{tot}) - D_{12}(\varphi_{i,1}^{tot}; \{d_{12}, d_{13}, d_{23}, K_\varphi\})]^2 \right\} \quad (4.35)$$

У випадку коли відома константа рівноваги K_φ (її можна знайти зі спектроскопічних експериментів, тощо) задача знаходження d_{nm} значно спрощується, оскільки залежність коефіцієнта взаємної дифузії від парціальних коефіцієнтів дифузії є лінійною (4.26) і можна використати методи лінійного регресійного аналізу. Дійсно, позначимо як $\mathbf{D}_{12}^{exp} = \{D_{12}^{exp}(\varphi_{1,1}^{tot}), D_{12}^{exp}(\varphi_{1,2}^{tot}), \dots, D_{12}^{exp}(\varphi_{1,i}^{tot}), \dots, D_{12}^{exp}(\varphi_{1,N_p}^{tot})\}^T$ — вектор-стовпчик експериментальних даних; \mathcal{W} — матриця коефіцієнтів (4.27); $\mathbf{d} = \{d_{12}, d_{13}, d_{23}\}^T$ — шуканий вектор-стовпчик коефіцієнтів дифузії. Тоді експериментальні значення коефіцієнтів дифузії можна подати у вигляді:

$$\mathbf{D}_{12}^{exp} = \mathcal{W}\mathbf{d} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (4.36)$$

де $\boldsymbol{\varepsilon}$ — вектор-стовпчик похибок. Вираз (4.36) відповідає багатовимірній лінійній регресійній моделі, розв'язок якої має вигляд [257]:

$$\mathbf{d}_{opt} = (\mathcal{W}^T \mathcal{W})^{-1} \mathcal{W}^T \mathbf{D}_{12}^{exp}. \quad (4.37)$$

Проте, внаслідок експериментальних похибок, не завжди розв'язки (4.37) не завжди мають фізичний зміст (вони можуть бути від'ємними). В такому разі, під час вирішення оптимізаційної задачі (4.35) повинні додатково використовуватися умова невід'ємності параметрів d_{nm} .

4.2.3. Опис концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії деяких бінарних розчинів.

4.2.3.1. Діетиловий ефір-хлороформ. В рамках нашої моделі рідка суміш діетилового ефіру із хлороформом розглядається як тернарна (незв'язані ді-

етилловий ефір і хлороформ, а також комплекс 1-1). Експериментальну криву концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії при $T = 25^{\circ}\text{C}$ було взято із роботи [132], де вона була знайдена за допомогою модифікованого мембранного методу. Використовуючи константу рівноваги, знайдену із ІЧ спектрів, $K_{\varphi} = 5.51$ було знайдено наступні значення для коефіцієнтів дифузії d_{ij} : $d_{12} = 4.84 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 4.31 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 1.33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

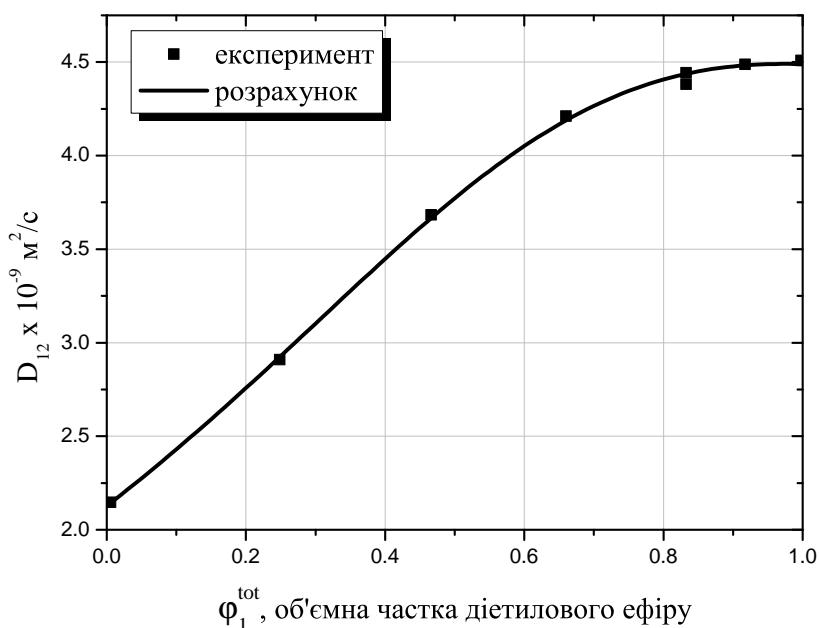


Рис. 4.1. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії розчину діетилового ефіру з хлороформом

Використовуючи знайдені оптимальні параметри, було побудовано концентраційну залежність коефіцієнта дифузії та було зроблено порівняння із експериментальними даними (рис. 4.1). Величина середньоквадратичного відхилення рівна $\sigma = 0.03 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

4.2.3.2. Бензол-хлороформ. Експериментальні значення концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії у розчині бензолу із хлороформом було виміряно модифікованим мембранним методом у роботі [132]. Протягом вимірів температура підтримувалася сталою на рівні 25°C . Використовуючи отримане із спектроскопічних експериментів значення константи рівноваги $K_{\varphi} = 0.63$ було

знайдено оптимальні значення коефіцієнтів дифузії: $d_{12} = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 4.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Використовуючи ці значення було розраховано криву концентраційну залежність коефіцієнта взаємодифузії, яка зображена на рис. 4.2 поряд із відповідними експериментальними значеннями.

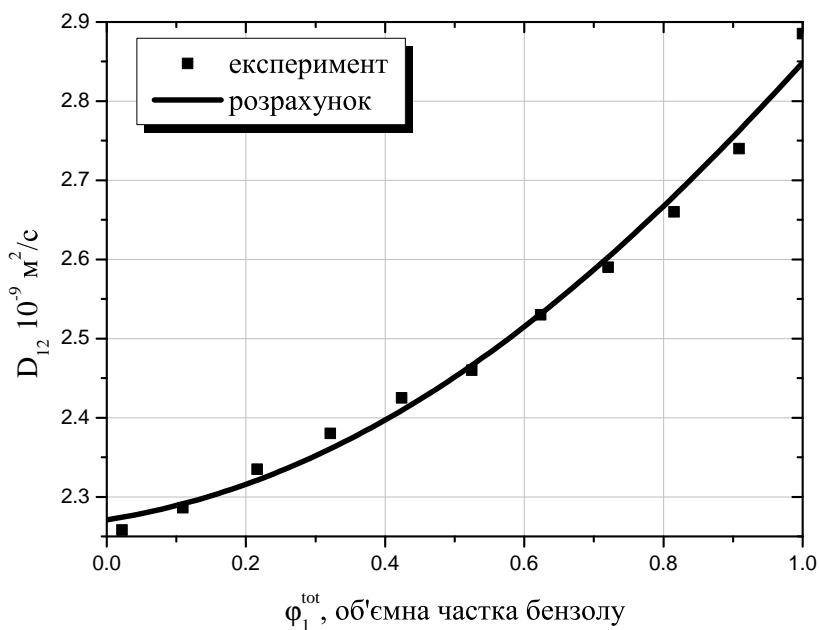


Рис. 4.2. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії розчину бензол з хлороформом

4.2.3.3. Ацетон-хлороформ. Експериментальні значення коефіцієнта взаємної дифузії у розчині ацетону із хлороформом при різних концентраціях було виміряно в роботі [133]. Температура протягом вимірів підтримувалася сталою $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Коефіцієнт взаємної дифузії монотонно збільшується зі збільшенням концентрації ацетону (рис. 4.3).

Враховуючи утворення комплексу 1:1, і використовуючи оптимальне значення константи рівноваги було знайдено наступні оптимальні значення коефіцієнтів дифузії: $d_{12} = 3.86 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 3.32 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 1.28 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Відповідна розрахункова крива зображена на рис. 4.3.

4.2.3.4. Метанол-вода. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії у розчині метанолу з водою була отримана у декількох роботах [134–136].

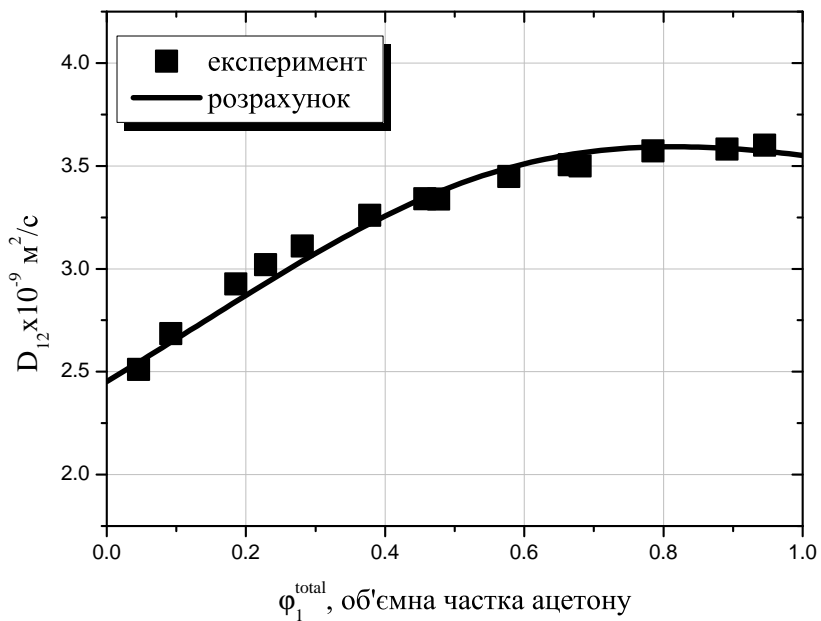


Рис. 4.3. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії розчину ацетону з хлороформом

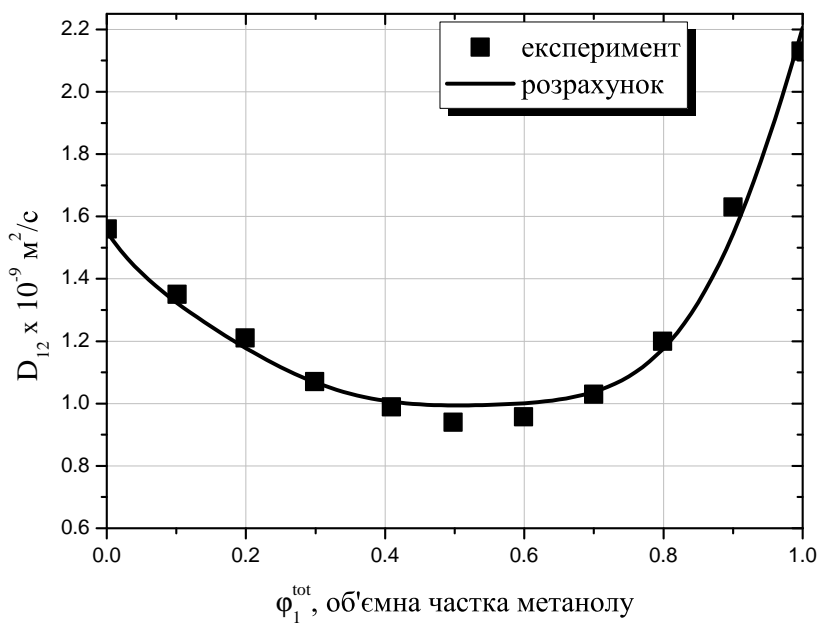


Рис. 4.4. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії розчину метанолу із водою

Як видно з рис. 4.4 концентраційна залежність є немонотонною кривою із мінімумом, який досягається при концентрації метанолу 50-60 % (об.). Мінімальне та максимальне значення коефіцієнта дифузії відрізняється більш ніж у два рази. Цікаво відмітити, що в області 50-60 % (об.) метанолу концентрація комплексів, яка отримана за допомогою методу багатовимірного розділення кривих, є максимальною (див. рис. 3.38). Тобто можна стверджувати, що збільшення концентрації комплексів у розчині метанолу з водою сповільнює дифузію.

Використовуючи модель розчину, яка описується квазіхімічною реакцією (3.5), а також оптимальне значення відповідної константи рівноваги $K_\varphi = 7.18$, були отримані наступні коефіцієнти дифузії $d_{12} = 0.04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 1.55 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Відповідна теоретична крива зображена на рисунку 4.4. Видно, що точність опису є достатньо високою, середньоквадратичне відхилення експериментальних та розрахункових значень рівне $\sigma = 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

4.2.3.5. Ацетон-циклогексан. Нижче розглядається концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії у рідкому розчині ацетону із циклогексаном при температурі $T = 25^0\text{C}$. Експериментальні дані [137] показують, що зі зміною концентрації розчину значення коефіцієнта змінюється у широких межах: мінімальне і максимальне значення відрізняються майже у три рази. Мінімальне значення коефіцієнта взаємної дифузії досягається в області концентрацій 20 % (об.) ацетону. Важливо відзначити, що згідно з результатами безмодельної декомпозиції спектрів ІЧ поглинання ацетону із циклогексаном, в області концентрацій ацетону 0-20% (об.), ацетон у розчині існує лише у складі комплексу, концентрація незв'язаного ацетону рівна нулеві (рис. 3.38).

Методами регресійного аналізу із використанням формули (4.26) було знайдено наступні оптимальні параметри, що входять у коефіцієнт дифузії $D_{12}(\varphi_1^{tot})$: $d_{12} = 2.16 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 4.67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 0.05 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $K = 5.24$.

Використовуючи знайдені оптимальні параметри, було побудовано концентраційну залежність коефіцієнта дифузії та було зроблено порівняння із експериментальними даними (рис. 4.5).

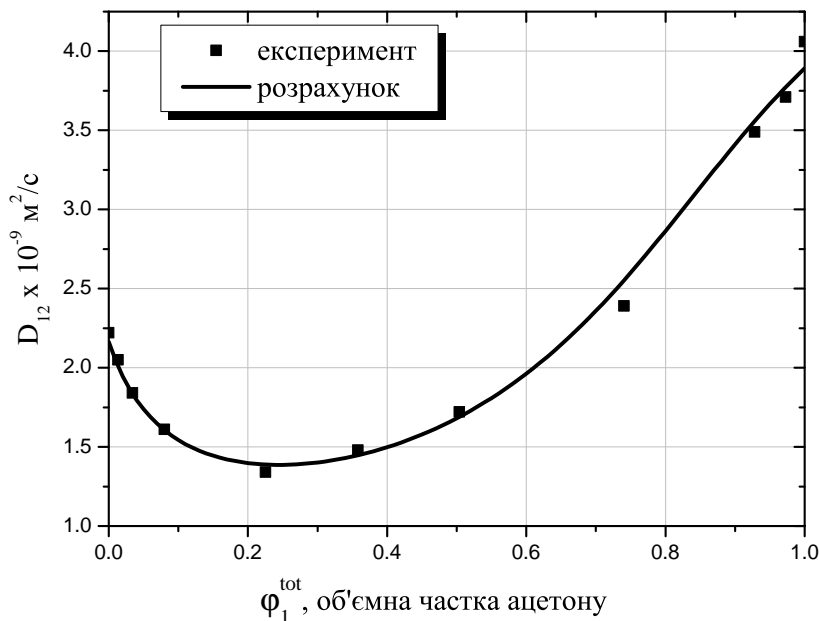


Рис. 4.5. Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії розчину ацетону з циклогексаном

4.2.4. Порівняльний аналіз підходів до опису концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Розрахунок концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії вимагає знання значень усіх матеріальних параметрів моделі, яка використовується. Наприклад, це можуть бути коефіцієнти самодифузії, концентраційна залежність термодинамічного фактора (коефіцієнта активності). Зазвичай значення таких параметрів можна отримати двома шляхами: 1) напряму із концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії; або 2) із інших доступних експериментів (для прикладу, концентраційна залежність коефіцієнта активності часто визначається із даних по рівновазі рідина-пара [94]). У деяких моделях також потрібні відомості про концентраційні залежності супутних величин (в'язкість розчину, трасерні коефіцієнти дифузії) [32, 34, 104]. Основна проблема у їх використанні полягає в тому, що і для цих величин не існує єдиних моделей [26, 94].

Враховучи все вищесказане, у таблиці 4.1 моделі поділено на три групи.

До першої групи відносяться моделі, де додатково потрібно знати концентра-

Таблиця 4.1

Порівняльна таблиця деяких підходів до опису взаємної дифузії

№	Підхід	Формула	СП ¹	НСП ²	КЗФ ³
<i>Група 1</i>					
1	Moggridge + NRTL	(1.42),(1.19)	0	3	2×N _p
2	Zhu et al. + NRTL	(1.48),(2.21),(1.18)	0	3	2×N _p
3	Li et al.	(1.43),(1.19)	4	5	1×N _p
<i>Група 2</i>					
4	UNIDIF	(1.58)	2	6	0
5	Modified Darken + UNIQUAC	(1.41),(1.11),(1.12),(1.20)	2	7	0
6	Modified Darken + NRTL (version 2)	(1.41),(1.19)	2	3	0
7	Vignes + NRTL	(1.52),(1.19)	2	3	0
8	Vignes+UNIQUAC	(1.52),(1.20)	2	7	0
9	Shapiro, Medvedev	(1.66)	0	8	0
<i>Група 3</i>					
10	Yan et al.+Wilson	(1.47), (1.18)	4	2	0
11	Yan et al.+NRTL	(1.47), (1.18)	4	3	0
12	Zhou et al.+NRTL	(1.54),(1.19)	2	3	0
13	Bosse&Bart+Wilson	(1.53),(1.18)	2	2	0
14	Zhou et al.+Wilson	(1.54),(1.18)	4	2	0
15	Modified Darken + Wilson	(1.41),(1.18)	2	2	0
16	Modified Darken+NRTL (version 1)	(1.41),(1.19)	2	3	0
17	Vignes + Wilson	(1.52),(1.18)	2	2	0
18	Obukhovsky et al.	(4.26),(4.27)	3	1	0

¹ СП — специфічні параметри. Наприклад, коефіцієнти самодифузії чи/та взаємної дифузії в нескінченно розбавленому розчині (матеріальні константи).

² НСП — неспецифічні параметри. Інші параметри, які можна отримати із інших незалежних експериментів.

³ КЗФ — концентраційно залежна функція. Кількість необхідних значень рівна числу функцій помножену на кількість експериментальних точок N_p . Наприклад, це можуть бути концентраційні залежності трасерних коефіцієнтів дифузії чи в'язкості розчину.

ційні залежності деяких величин. Параметри термодинамічних моделей, які використовуються в у формулах для коефіцієнта дифузії взято з інших джерел.

До групи 2 віднесемо моделі в яких неспецифічні параметри (у більшості випадках це параметри взаємодії у моделях локального складу) визначаються із даних по концентраційній залежності коефіцієнта взаємної дифузії (фактично вони є підгоночними параметрами).

До третьої групи віднесемо моделі без підгоночних неспецифічних параметрів.

У таблиці 4.2 наведена точність опису експериментальних даних з використанням різних моделей, які описані у таб. 4.1. Критерієм якості опису є середнє відносне відхилення розрахованих величин від експериментальних даних (average relative deviation, ARD), яке визначається наступною формулою:

$$ARD = \sum_{i=1}^N \frac{|D_i^{calc} - D_i^{exp}|}{D_i^{exp}} \cdot 100\% \quad (4.38)$$

Як бачимо із таблиці. 4.1 точність опису за допомогою різних теорій відрізняється у рази навіть у випадку однієї суміші. Варто відмітити чутливість до вибору термодинамічної моделі для обрахунку термодинамічного фактора. За однакового вигляду кінетичної частини (рівняння Даркена чи Вігнеса) точність відрізняється у випадках, коли використовуються різні термодинамічні моделі (наприклад, моделі локального складу). Коли параметри взаємодії у моделях локального складу брати не з інших експериментів, а використовувати їх як підгоночні, то точність може зростати в декілька разів. Параметри взаємодії є підгоночними і в моделі UNIDIF, що забезпечує достатньо хорошу точність співпадиння теорія-експеримент.

Варто зауважити, що модифіковане рівняння Даркена та рівняння Вігнеса, за однакової вибраної термодинамічної моделі розчину дають однакову точність опису лише в одиничних випадках. Поділимо вираз для рівняння Вігнеса (1.52) на модифіковане рівняння Даркена (1.41):

$$\frac{D_{12}^{Vignes}}{D_{12}^{Darken}} = \frac{(D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1}}{D_{12}^0 x_2 + D_{21}^0 x_1} = \frac{(D_{12}^0/D_{21}^0)^{x_2}}{(D_{12}^0/D_{21}^0) x_2 - x_2 + 1} = \frac{\beta^{x_2}}{\beta x_2 - x_2 + 1} \quad (4.39)$$

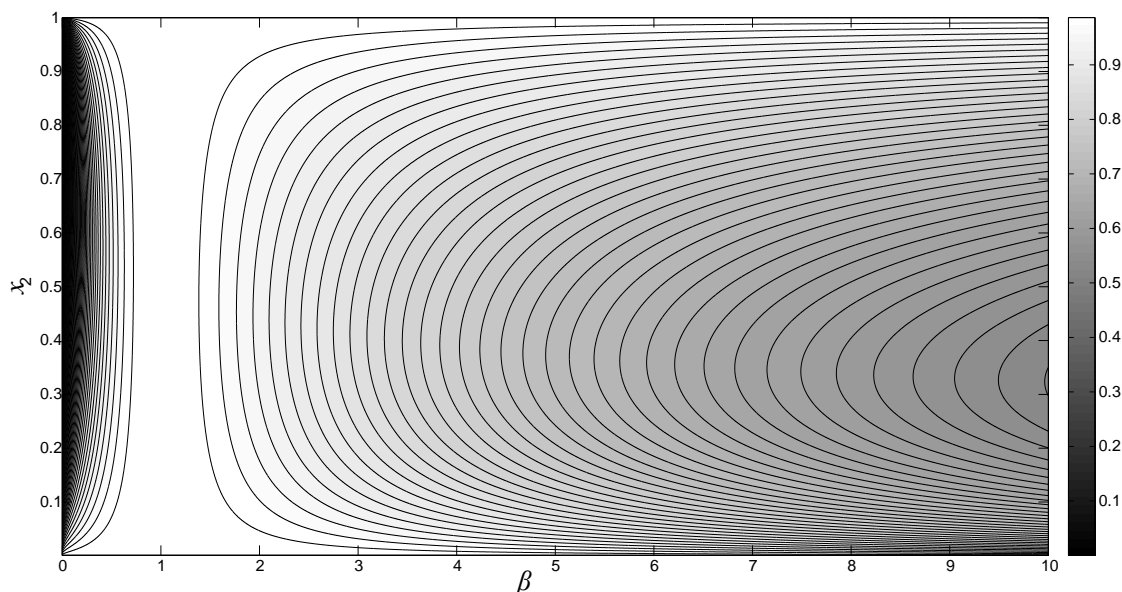


Рис. 4.6. Залежність співвідношення коефіцієнтів дифузії $\frac{D_{12}^{Vignes}}{D_{12}^{Darken}}$ для різного співвідношення коефіцієнтів дифузії в нескінченно розбавлених розчинах β та молярної частки компоненти 2

Повне співпадіння ($\frac{D_{12}^{Vignes}}{D_{12}^{Darken}} = 1$) обох рівнянь можливе у таких випадках: 1) $\beta = 1$, $0 \leq x_2 \leq 1$; 2) $\beta \neq 1$, $x_2 = 0$; 3) $\beta \neq 1$, $x_2 = 1$. Графік залежності (4.39) для різного набору параметрів зображений на рис. 4.6. Видно, що чим менше відрізняються граничні значення коефіцієнтів взаємної дифузії, тим більше співпадіння між обома виразами. Зрозуміло, що для сильно неідеальних розчинів, де ці значення можуть відрізнятися в декілька разів, вказані вирази не можуть застосовуватися одночасно.

Використання концентраційної залежності трасерних коефіцієнтів дифузії замість їх граничних значень потенційно збільшує точність. Проте за відсутності теоретичної моделі для їх опису підхід обмежений наявністю відповідних експериментальних даних. Рівняння Моґґріджа та ін. (1.42) формально дає гарну точність, але воно не може описати залежність коефіцієнта взаємної дифузії в усьому концентраційному діапазоні. У роботі Лі та ін. [104] було запропоновано емпіричну модель для концентраційної залежності трасерного коефіцієнта дифузії (рівняння (1.45)).

Заміна концентрацій компонент їх локальними концентраціями використовується в моделі локального складу (Вільсона, NRTL, UNIQUAC) є досить вживаною в наш час [33–35, 104, 111]. Цей прийом дозволяє підвищити точність лише у порівнянні із рівняннями Даркена чи Вігнеса і, в цілому, містять недоліки останніх.

На відміну від рівняння Даркена та його модифікацій, флуктуаційна теорія Шапіро формально має теоретичне обґрунтування. В основі її лежить термодинамічна теорія флуктуацій [117]. Проте на різних стадіях виведення остаточного виразу вводяться різні наближення, тому точною таку теорія назвати не можна. Для використання отриманих рівнянь також потрібно використовувати певні термодинамічні моделі для визначення концентраційної залежності коефіцієнта активності.

Також у цій моделі вводиться нова величина — так звана довжина проникнення Z . Для її обчислення немає простої теоретично обґрунтованої формули. Формально її можна знайти використовуючи методи комп'ютерного моделювання [118]. Проте це не вирішує питання внаслідок недостатньої точності. Тому в роботах [119, 120] використовуються інтерполяційні формули із різною кількістю (три або чотири) підгоночних параметрів (1.65). Фактично використанням різної кількості підгоночних параметрів, а також чутливістю до обраної моделі можна пояснити значний розкид величини похибки.

Як видно із таблиці 4.2 рівняння (4.26)-(4.27) дозволяють із розумною точністю описати концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Модель містить невелику кількість параметрів. У випадку утворення одного типу комплексу маємо 4 параметри, що є мінімальною кількістю згідно з таблицею 4.1. Неоднозначність використання формули (4.26) може бути пов'язана із вибором структурної моделі розчину. Проте структура комплексів повинна узгоджуватися із результатами інших досліджень, зокрема спектроскопічних.

Таблиця 4.2

Точність опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії

Розчин	Модель ¹																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ацетон-хлороформ	2.2	2.8	2.3	1.5	1.9	2.1	2.1	2.1	1.4-7.8 ²	2.3	4.2	5.5	6.0	6.2	17.0	17.0	18.4	1.4
Бензол-хлороформ	- ³	-	1.8	0.5	0.7	0.8	0.8	0.7	1.23	0.84	1.67	0.7	1.11	0.8	9.59	10.35	2.4	0.5
Діетиловий ефір-хлороформ	2.7	5.7	3.3	0.8	3.4	1	1.2	4.5	0.9-8	3.1	4.1	4.3	17.3	5.7	16.7	16.3	17	0.5
Ацетон-циклогексан	-	-	13.5	2.9	15.5	6.7	6.2	14.4	3.6	2.3	3.2	14.5	17.9	17.7	3.3	3.65	22.4	2.2
Метанол-вода	3.3	4.2	9.1	2.5	3.8	9.0	8.5	3.4	5.7	6.3	13.7	7.3	17.9	7.3	27.1	22.6	24.6	2.7

¹ Номери моделі відповідають порядковим номерам таблиці 4.1.² ARD залежить від вигляду виразу, який використовується для визначення довжини проникнення Z (рівняння (1.65)).³ Розрахунок не виконано через відсутність концентраційної залежності трасерних коефіцієнтів дифузії.

4.3. Дифузія в ідеальному трикомпонентному розчині

4.3.1. Постановка задачі. Розглянемо процес взаємної дифузії у вузькій трубці довжиною L . Для спрощення (без втрати загальності) розглянемо одновимірний випадок. Будемо розглядати відносні концентрації компонент (у нашому випадкові це будуть відносно парціальні об'єми φ). Система є замкненою, тому у кожний момент часу t у кожній точці трубки x буде виконуватися наступне співвідношення (умова замкненості чи масового балансу):

$$\varphi_1(x, t) + \varphi_2(x, t) + \varphi_3(x, t) = 1 \quad (4.40)$$

Нас цікавить розподіл концентрації кожної компонент із часом для наступного розподілу концентрацій у початковий момент часу:

$$\begin{aligned} \varphi_1(x, 0) &= C_1, \\ \varphi_2(x, 0) &= C_2\theta(x) + C_3\theta(-x), \\ \varphi_3(x, 0) &= 1 - \varphi_1(x, 0) - \varphi_2(x, 0). \end{aligned} \quad (4.41)$$

Тут $\theta(x)$ — сходинова функція Хевісайда. Розподіл (4.41) особливий тим, що в початковий момент часу концентрація φ_1 компоненти 1 є сталою величиною по всій довжині трубки. Нас цікавить як буде змінюватися в часі цей розподіл. Для опису цієї моделі розглянемо два варіанти: лінійну (закони Фіка) та нелінійну моделі дифузії.

4.3.2. Лінійна модель. Лінійна модель дифузії у трикомпонентному розчині буде описуватися рівняннями (1.34), які перепишемо у наступному вигляді:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = D_{11}\Delta\varphi_1 + D_{12}\Delta\varphi_2 + D_{13}\Delta\varphi_3, \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = D_{21}\Delta\varphi_1 + D_{22}\Delta\varphi_2 + D_{23}\Delta\varphi_3, \\ \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} = D_{31}\Delta\varphi_1 + D_{32}\Delta\varphi_2 + D_{33}\Delta\varphi_3. \end{cases} \quad (4.42)$$

У лінійному випадку елементи матриці фіківських коефіцієнтів дифузії D_{ij} ($D_{ij} = D_{ji}$) є незалежними від концентрації розчину. У випадку коли недіагональні коефіцієнти дифузії D_{ij} є сталими і не рівними нулеві, ми зіштовхуємося із насту-

ними суперечностями: у випадку відсутності компоненти i у області досліджуваної системи, згідно з рівняннями (4.42) потік цієї компоненти буде ненульовим (детальніше, див. п. 1.3.1) і рівняння не забезпечують виконання умови невід'ємності концентрацій [100]. Для усунення цього недоліку недиагональні елементи повинні залежати від концентрації⁵, що приводить нас до нелінійного випадку, або вони повинні бути нульовими. Тоді система рівнянь переписується як:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = D_{ii} \Delta \varphi_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.43)$$

Система дифузійних рівнянь розпадається на три незалежні рівняння. Оскільки кожна дифундуюча компонента не буде впливати на дифузію компонент іншого сорту, то сталий початковий розподіл компоненти 1 залишиться таким і в наступні моменти часу.

4.3.3. Нелінійна модель. Нелінійна дифузія у трикомпонентному розчині описується наступною системою рівнянь⁶:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + d_{12} [\varphi_1 \Delta \varphi_2 - \varphi_2 \Delta \varphi_1] + d_{13} [\varphi_1 \Delta \varphi_3 - \varphi_3 \Delta \varphi_1] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + d_{12} [\varphi_2 \Delta \varphi_1 - \varphi_1 \Delta \varphi_2] + d_{23} [\varphi_2 \Delta \varphi_3 - \varphi_3 \Delta \varphi_2] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} + d_{13} [\varphi_3 \Delta \varphi_1 - \varphi_1 \Delta \varphi_3] + d_{23} [\varphi_2 \Delta \varphi_3 - \varphi_3 \Delta \varphi_2] = 0, \end{cases} \quad (4.44)$$

яку слід доповнити наступними граничними умовами:

$$\nabla \varphi_i|_{x=0,L} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.45)$$

На відміну від системи (4.42), система рівнянь (4.44) не містить суперечностей, оскільки означення дифузійного потоку (4.7), автоматично забезпечує відсутність дифузії компоненти i ($\mathbf{j}_i = 0$) за її відсутності ($\varphi_i = 0$).

⁵Насправді, у реальних трикомпонентних розчинах недиагональні коефіцієнти взаємодифузії залежать від концентрації розчину [258].

⁶В рамках термодинаміки нерівноважних процесів рівняння дифузії у багатокомпонентному розчині можуть бути нелінійними внаслідок залежності від концентрації градієнта хімічного потенціалу [259–261]. Проте потрібно також враховувати концентраційну залежність кінетичних коефіцієнтів L_{ij} . Значення коефіцієнтів L_{ij} експериментально не вимірюються і, до тогож, для них відсутні, на даний момент, практичні формули для обрахунку [99].

Використовуючи умову масового балансу (4.40), систему рівнянь (4.44) можна переписати як:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - d_{13} \Delta \varphi_1 + (d_{12} - d_{13}) [\varphi_1 \Delta \varphi_2 - \varphi_2 \Delta \varphi_1] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} - d_{23} \Delta \varphi_2 + (d_{12} - d_{23}) [\varphi_2 \Delta \varphi_1 - \varphi_1 \Delta \varphi_2] = 0. \end{cases} \quad (4.46)$$

Аналіз системи рівнянь (4.46) показує, що у випадку, коли усі частинки повністю ідентичні, тобто $d_{12} = d_{13} = d_{23}$, рівняння стають лінійними.

Для проведення числових розрахунків конкретизуємо параметри нашої моделі. У виразі для початкового просторового розподілу концентрацій суміші (4.41) покладемо параметри рівними: $C_1 = 0.3$, $C_2 = 0.2$, $C_3 = 0.5$. Довжина комірки $L = 1$, а коефіцієнти дифузії — $d_{13} = d_{23} = 1$, $d_{12} = 5$.

Рішення системи рівнянь (4.46) шукалося чисельно. Результати розрахунку зображені на рис. 4.8-4.9. Взаємодія між компонентами розчину призводить до того, що під час перемішування у компоненти φ_1 , градієнт концентрації якої був нульовим, виникають градієнт її концентрації (рис. 4.8). Це можна описати лише в рамках нелінійної моделі дифузійного переносу, адже згідно з лінійною моделлю всі три компоненти повинні дифундувати незалежним чином.

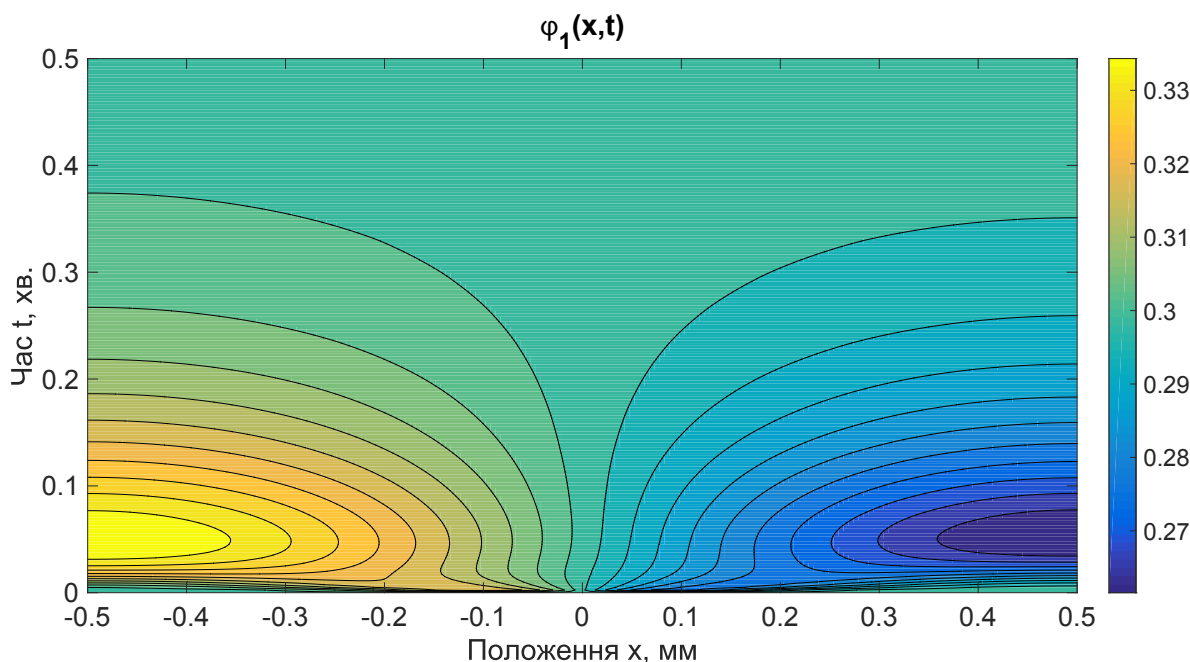


Рис. 4.7. Просторово-часовий розподіл концентрації φ_1 компоненти 1

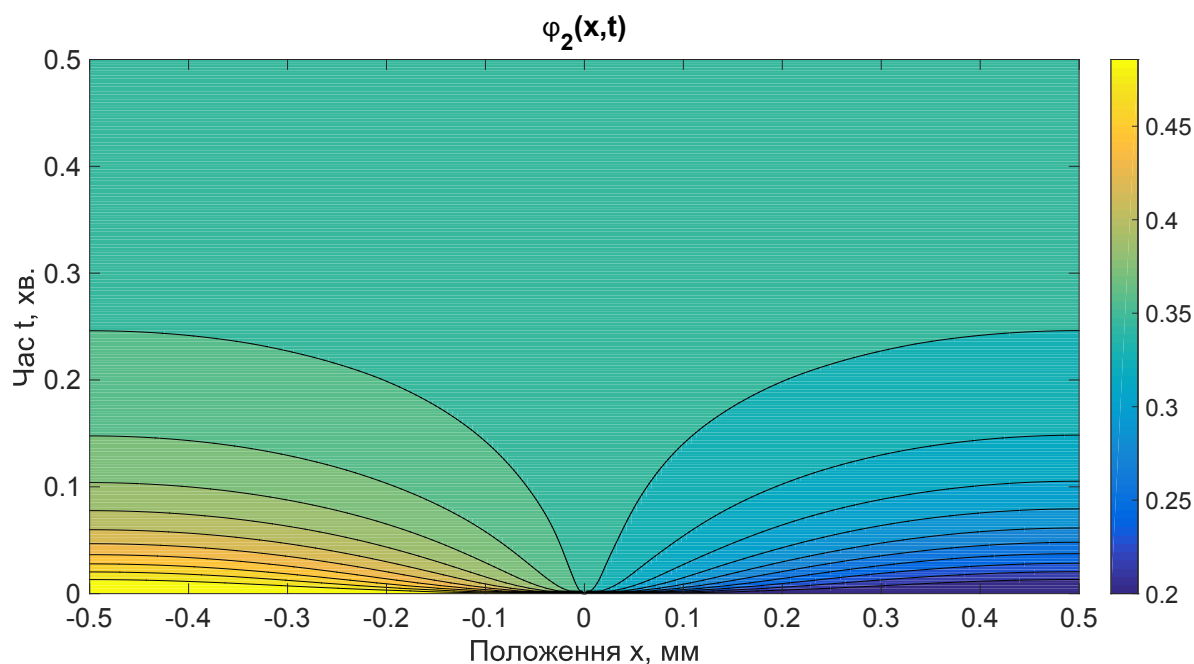


Рис. 4.8. Просторово-часовий розподіл концентрації φ_2 компоненти 2

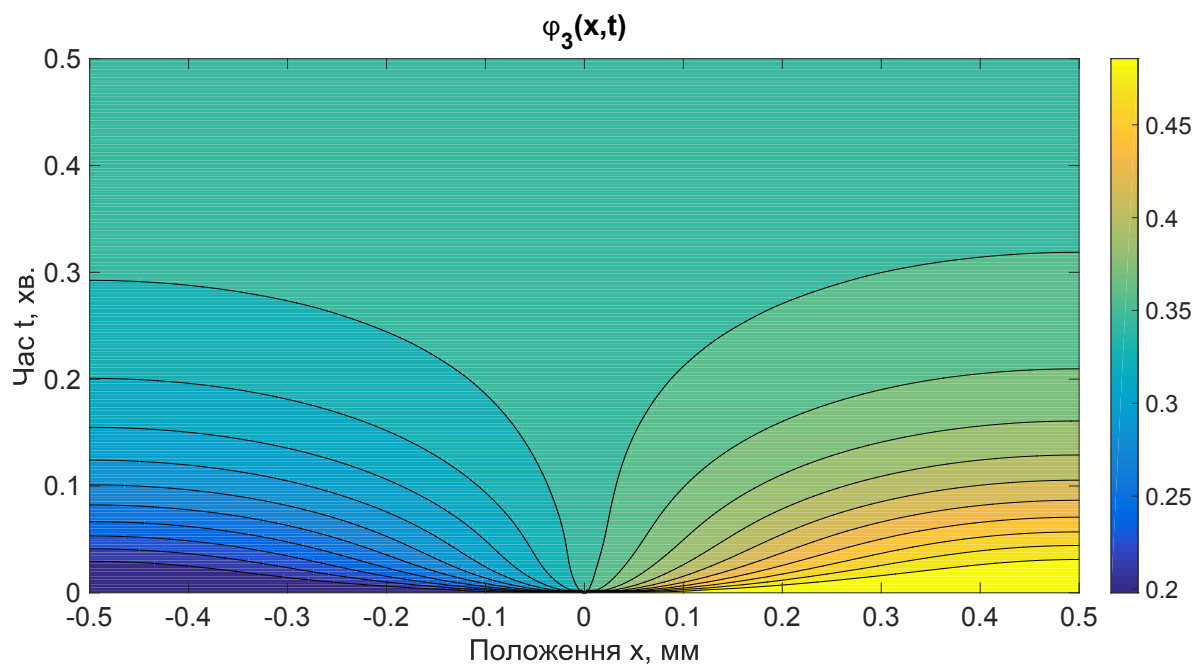


Рис. 4.9. Просторово-часовий розподіл концентрації φ_3 компоненти 3

4.4. Висновки до розділу 4

Врахування можливості утворення комплексів у бінарних розчинах дозволяє пояснити концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Нелінійна модифікація закону Фіка на основі використаної структурної моделі розчину забез-

печує кількісний опис експериментальних даних.

На відміну від підходів, де використовується термодинамічний фактор (Даркен, Вігнес, Лі, Боссе, Чоу), а також рівняння стану (Медведев і Шапіро), і які демонструють великий розкид похибок залежно від обраної моделі, формула (4.26) забезпечує єдиний підхід до опису. Неоднозначність використання формули (4.26) може бути пов'язана із вибором структурної моделі розчину, що повинно бути узгоджено із результатами інших досліджень щодо визначення 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.

РОЗДІЛ 5

ДИНАМІКА ПЕРЕМІШУВАННЯ БІНАРНОГО РОЗЧИНУ У ВЕРТИКАЛЬНІЙ КОМІРЦІ

5.1. Постановка задачі

У звичайних оптичних експериментах по визначенню коефіцієнта взаємної дифузії (спектроскопія КРС [262], інтерферометричні методики [263, 264] тощо) у вертикальній комірці змішують розчини із близькими концентраціями $\Delta c/c_{tot} \leq 0.1$. У цьому випадку можна знехувати концентраційною залежністю коефіцієнта взаємної дифузії ($D \approx D \left(\frac{c_{1up} + c_{1bot}}{2} \right) = const$) і для опису дифузійної кінетики використовувати рівняння (1.28). Тоді розв'язок рівняння має аналітичний вигляд

$$c_1(x, t) = \frac{c_{1up} + c_{1bot}}{2} - \frac{c_{1up} - c_{1bot}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (5.1)$$

c_{1up} , c_{1bot} — початкові концентрації компоненти 1 у верхній та нижній частині комірки відповідно.

Важливим питанням є дослідження динаміки перемішування чистих речовин у вертикальній комірці. Для опису кінетики перемішування рівняння (1.28) не придатне, адже потрібно враховувати концентраційну залежність коефіцієнта дифузії. Потрібно використовувати другий закон Фіка у формі (1.29). У такому разі, в загальному випадкові, аналітичного розв'язку не існує і його слід шукати чи-

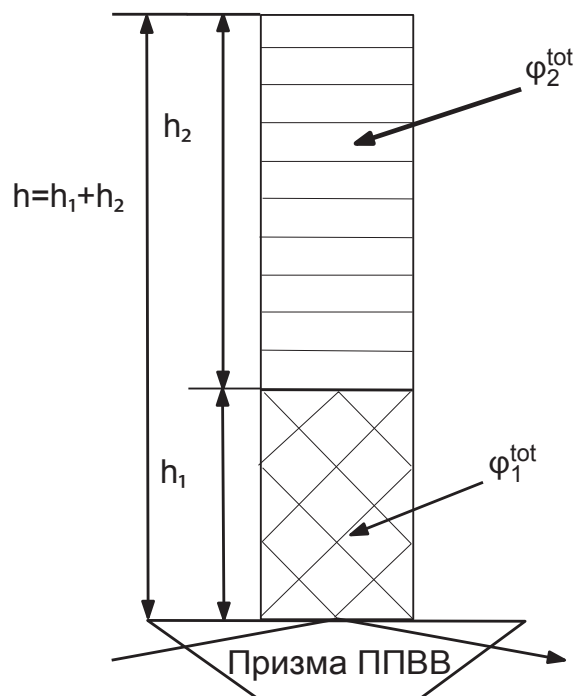


Рис. 5.1. Схематичне зображення експериментальної установки

сельно.

Експериментально дослідити динаміку перемішування можна за допомогою експериментальної установки, яка схематично зображена на рис. 5.1. В ній вимірюються спектри ІЧ поглинання (оптична густина) у різні моменти часу. Використовуючи методи багатовимірної розділення кривих можна отримати часову залежність концентрації компонент розчину на дні комірки.

5.2. Теоретична модель

Для теоретичного опису процесу перемішування двох чистих рідин у вертикальній комірці необхідно зробити певні спрощення. Будемо розглядати одновимірну задачу, тобто знехтуємо товщиною трубки. Не враховуються потоки пов'язані із виникненням градієнтів температури, що виникають під час змішування чистих речовин. Також не беремо до уваги гравітаційні ефекти. Нехтування останніми двома факторами не повинно вплинути на якісний характер часової поведінки перемішування (вони впливають лише на швидкість перемішування). Також варто відмітити, що ми розглядаємо дифузію в умовах локальної хімічної рівноваги.

Враховуючи всі вищевказані припущення, теоретична модель набуває такого вигляду:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + d_{12} \left[\varphi_1 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} - \varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} \right] + d_{13} \left[\varphi_1 \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial x^2} - \varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} \right] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + d_{12} \left[\varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} - \varphi_1 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} \right] + d_{23} \left[\varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial x^2} - \varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} \right] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} + d_{13} \left[\varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} - \varphi_1 \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial x^2} \right] + d_{23} \left[\varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} - \varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial x^2} \right] = 0, \\ \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \Big|_{x=0,h} = 0, \quad i = 1, 2, 3; \\ \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1, \quad \varphi_3 = K_\varphi \varphi_1 \varphi_2, \quad 0 \leq \varphi_{1,2,3} \leq 1 \\ \varphi_1^{tot}(x, 0) = \begin{cases} 1, & 0 < x < h_1 \\ 0, & h_1 < x < h \end{cases}, \quad \varphi_2^{tot}(x, 0) = \begin{cases} 0, & 0 < x < h_1 \\ 1, & h_1 < x < h \end{cases} \end{array} \right. \quad (5.2)$$

Перед розглядом експериментальних залежностей розрахуємо як будуть ви-

глядати часові залежності концентрацій компонент розчину залежно від співвідношення об'ємів компонент, що перемішуються. Оскільки в експерименті комір-ка має циліндричну форму, то це співвідношення дорівнює $h_1/(h_1 + h_2)$. Числовий розрахунок системи рівнянь (5.2) було здійснено використовуючи наступні значення параметрів: $d_{12} = 4.57 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 4.42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 0.48 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $K_\varphi = 2.64$. Висота комірки, яка використовується в експерименті $h = 3 \text{ см}$. Отримані часові залежності зображені на рис. 5.2-5.4.

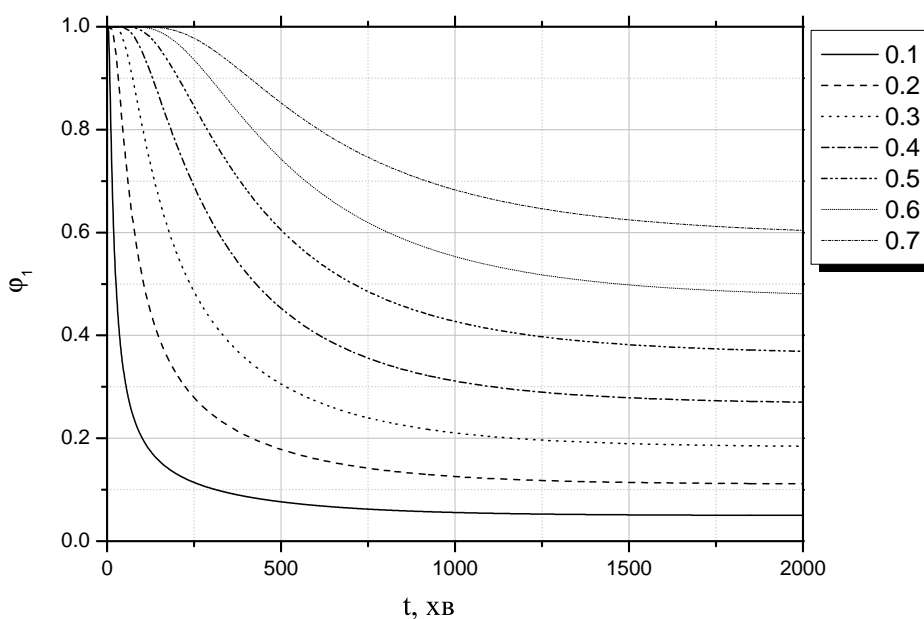


Рис. 5.2. Часовий розподіл концентрації компоненти 1 на дні комірки залежно від співвідношення $h_1/(h_1 + h_2)$

Як видно з рис. 5.4 під час перемішування концентрація комплексу проходить через максимум, якщо відношення $\frac{h_1}{h_1+h_2} < 0.5$. При збільшенні величини $h_1/(h_1 + h_2)$ положення максимуму зсувається в сторону більших часів. У випадку $\frac{h_1}{h_1+h_2} > 0.5$ концентрація комплексу монотонно зростає з часом доки не досягне свого рівноважного значення.

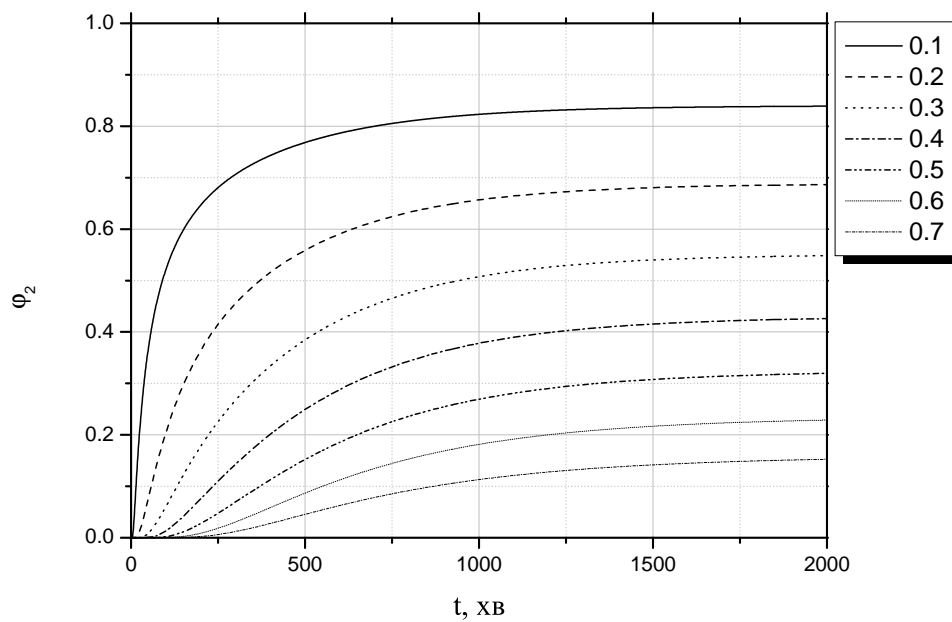


Рис. 5.3. Часовий розподіл концентрації компоненти 2 на дні комірки залежно від співвідношення $h_1/(h_1 + h_2)$

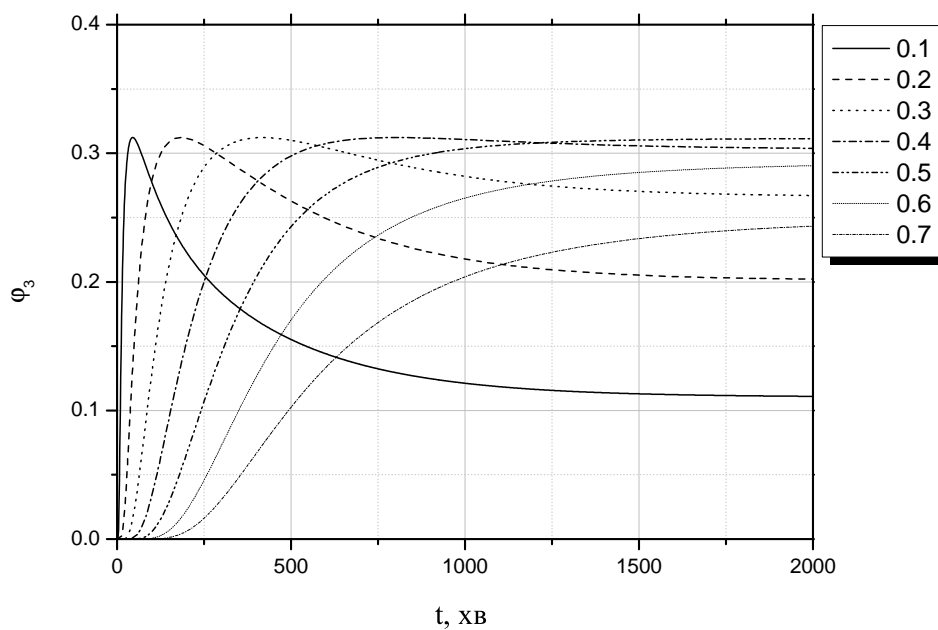


Рис. 5.4. Часовий розподіл концентрації компоненти 3 (комплексу) на дні комірки залежно від співвідношення $h_1/(h_1 + h_2)$

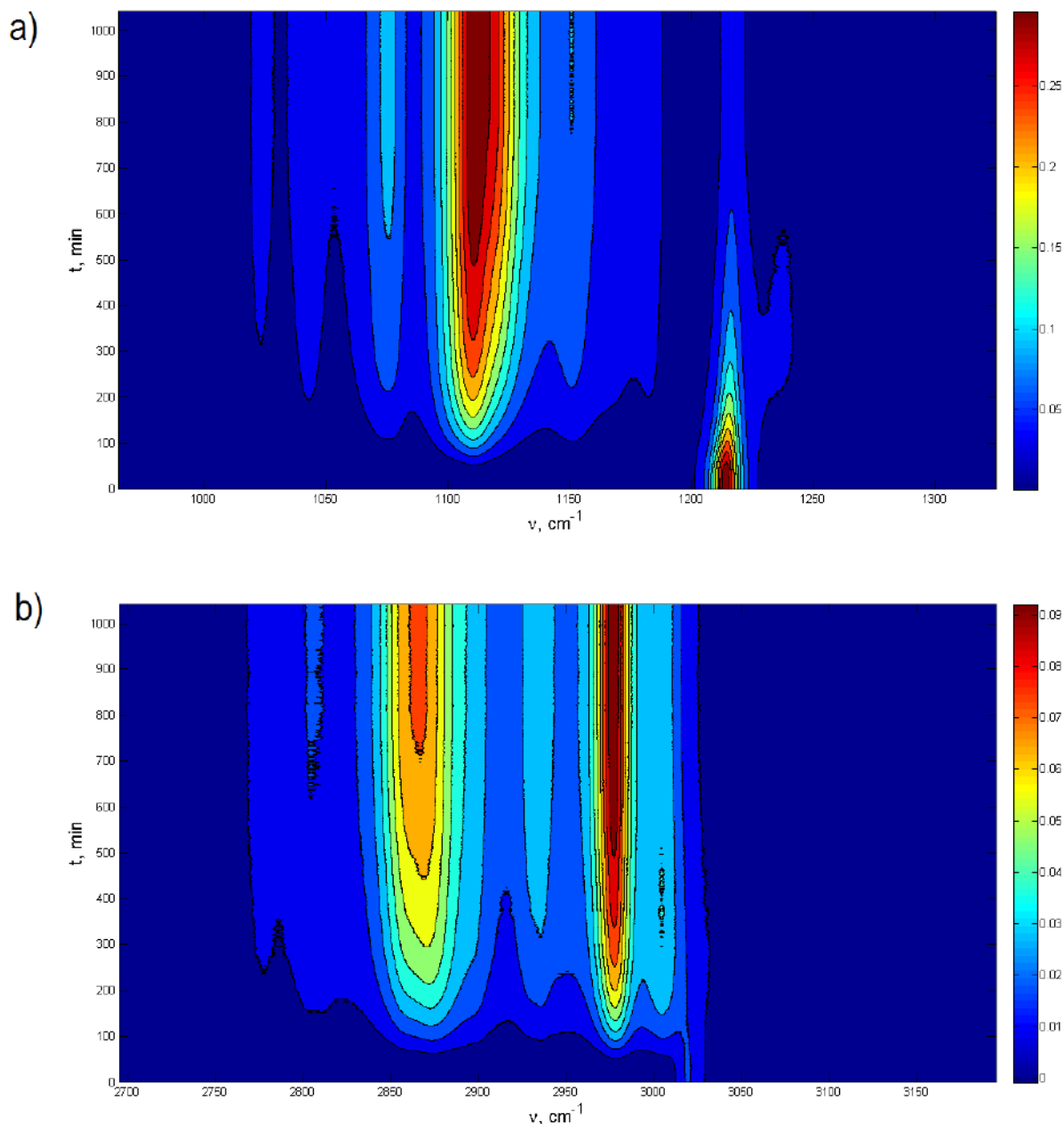


Рис. 5.5. Часові спектри ІЧ поглинання під час змішування чистого діетилового ефіру та хлороформу, записані на дні трубки

5.3. Динаміка перемішування діетилового ефіру із хлороформом

5.3.1. Часові спектри ІЧ поглинання. Спектри ІЧ поглинання було виміряно на дні комірки. Для розгляду було обрано тіж самі спектральні діапазони, що і під час дослідження рівноважних властивостей розчину діетилового ефіру із хлороформом. Спектри було виміряно у діапазонах: 950-1350 cm^{-1} та 2700-

3200 cm^{-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 утворення водневого зв'язку.

Враховуючи теоретичні розрахунки, отримані у попередньому пункті, співвідношення об'ємних концентрацій хлороформу та діетилового ефіру складало $\frac{h_1}{h_1+h_2} = 0.25$. Розрахунки показують, що у такому випадкові часова залежність концентрації комплексу буде являти собою криву із максимумом.

Виміряні спектри інфрачервоного поглинання зображено на рис. 5.5. Спектри були записані з інтервалом у 40 секунд. Попередній візуальний аналіз показує, що уже після 50 хв. починаємо фіксувати коливальні смуги діетилового ефіру, інтенсивність яких починає зростати з часом. Внаслідок перемішування інтенсивність коливальних смуг хлороформу спадає. Після 1000 хвилин спектральні інтенсивності виходять на рівноважний стан і перестають змінюватися.

5.3.2. 2D COS аналіз. Отримані експериментальні спектри інфрачервоного поглинання було проаналізовано, використовуючи метод узагальненої двовимірної кореляційної спектроскопії. Як базисний спектр було взято спектр усереднений за часом. Також було кореляційні спектри було віднормовано використовуючи метод Парето. Відповідні синхронні та асинхронні кореляційні спектри зображені на рисунках 5.6 та 5.7.

Кореляційні спектри, що характеризують часову динаміку перемішування чистих діетилового ефіру із хлороформом, мають подібний вигляд до відповідних кореляційних спектрів, які отримані під час аналізу спектрів розчинів діетилового ефіру із хлороформом у рівноважному стані (рисунки 3.4 та 3.5). З рисунку 5.6 бачимо, що на асинхронному спектрі поблизу головної діагоналі з'являються наступні піки: (1111 cm^{-1} , 1121 cm^{-1}), який виникає внаслідок відміни частот валентного $C = O$ коливання діетилового ефіру у складі комплексу та у незв'язаному стані; (1213 cm^{-1} , 1218 cm^{-1}), який виникає внаслідок відміни частот деформаційного $C - H$ коливання хлороформу у складі комплексу та у незв'язаному стані.

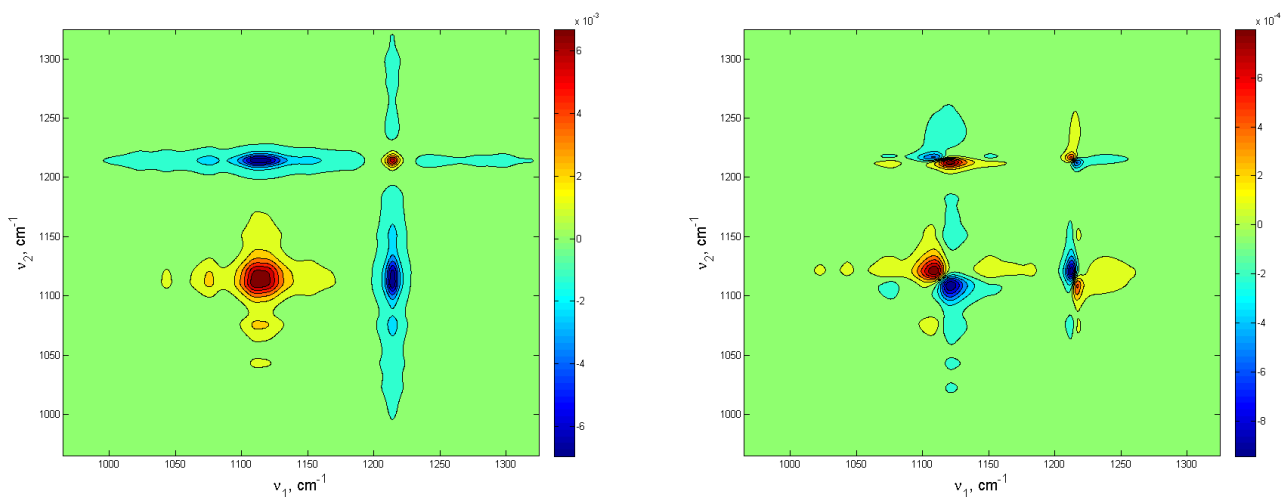


Рис. 5.6. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні 950-1350 cm^{-1}

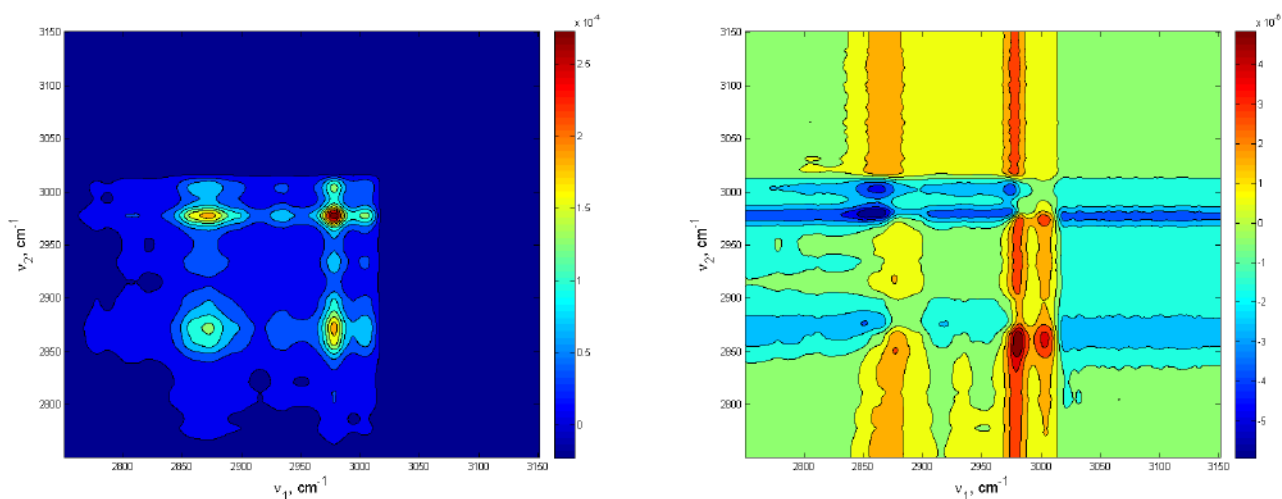


Рис. 5.7. Синхронний (ліворуч) та асинхронний (праворуч) кореляційні спектри розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні 2700-3200 cm^{-1}

Подібну картину спостерігаємо на кореляційних спектрах, що відповідають області валентних $C - H$ коливань (рис. 5.7). Асинхронні піки (2856 cm^{-1} , 2878 cm^{-1}) та (2972 cm^{-1} , 2986 cm^{-1}) спричинені зміною частоти валентного $C - H$ коливання діетилового ефіру у складі комплексу та у незв'язаному стані. Виникнення таких асинхронних піків свідчить про нелінійність часової динаміки інтенсивності

інфрачервоного поглинання на відповідних частотах і, як наслідок, є непрямомою ознакою існуючої міжмолекулярної взаємодії між компонентами розчину.

5.3.3. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент. Двовимірний аналіз спільного розподілу компонент фактично доповнює інформацію, яка отримується із узагальнених кореляційних спектрів, оскільки він дозволяє визначити порядок слідування максимумів інтенсивностей коливань, що відповідають різним компонентам, під час перемішування. Завдяки аналізу 2D CDS було проаналізовані часові спектри інфрачервоного поглинання. На рис. 5.8 зображені асинхронні спектри спільного розподілу у відповідних спектральних діапазонах, оскільки лише в них міститься інформація про порядок слідування компонент.

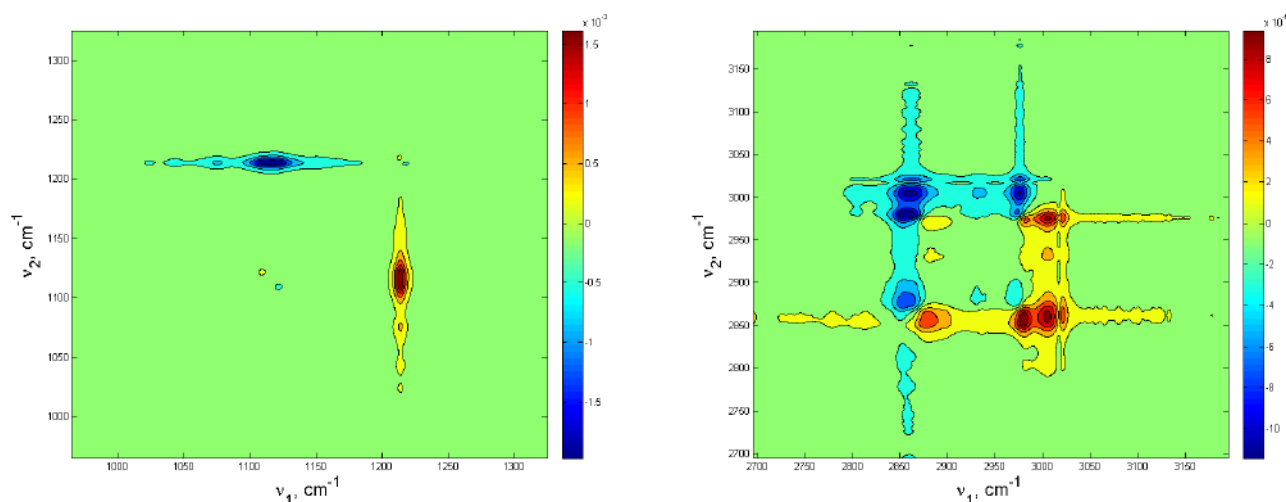


Рис. 5.8. Асинхронні двовимірні спектри спільного розподілу розчину діетилового ефіру із хлороформом у спектральному діапазоні $950\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ (ліворуч) та $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (праворуч)

Як видно з рис. 5.8 величина $\Delta(1111, 1121) > 0$, це означає, що максимум поглинання на частоті 1111 cm^{-1} досягається раніше ніж на частоті 1121 cm^{-1} . Оскільки це частоти валентного $C = O$ коливання діетилового ефіру у комплексі та у незв'язаному стані, то це вказує не те, що макмальна концентрація комплексу досягається раніше ніж максимум концентрації діетилового ефіру. Негативна величина піків $\Delta(2856, 2878)$ та $\Delta(2972, 2986)$, що відповідають області валентних $C - H$ коливань діетилового ефіру в незв'язаному стані та у комплексі, також

підтверджує вищевказану послідовність максимумів концентрацій компонент.

Асинхронний пік $\Delta(1111, 1215) < 0$ негативний, що свідчить максимум інтенсивності на частоті 1215 cm^{-1} (валентне $C - H$ коливання хлороформу у незв'язаному стані) досягається раніше ніж на частоті 1111 cm^{-1} . Це можна трактувати як факт, що максимальна концентрація комплексу досягається пізніше ніж максимальна концентрація хлороформу, тобто після початку перемішування речовин. Повністю ідентичний висновок можна зробити аналізуючи знак асинхронного піка $\Delta(1215, 1217) > 0$, оскільки коливання на частоті 1217 cm^{-1} .

Підсумовуючи вищесказане, можна стверджувати, що аналіз асинхронних спектрів спільного розподілу компонент вказує наступну послідовність максимумів концентрацій компонент: $C \rightarrow DC \rightarrow D$. Тобто на різних етапах перемішування є домінуючими певні компоненти: на ранніх етапах домінуючим є хлороформ, що очевидно оскільки перед змішуванням він був розміщений на дні комірки; на другому етапі переважаючою є концентрація комплексу, тоді як у рівноважному стані переважаючою є концентрація незв'язаного діетилового ефіру. Такі висновки якісно корелюють із проведеними вище розрахунками для дифузійного перемішування. Там було отримано, що коли відносна концентрація компоненти на дні комірки менше за 0.5, то відповідна часова залежність концентрації комплексу має вигляд кривої із максимумом.

5.3.4. Багатовимірне розділення кривих. Використовуючи трикомпонентну модель розчину було виконано декомпозицію спектрів методом MCR-ALS. Як початкове наближення, яке необхідне для старту ітераційного процесу, було використані спектри отримані методом SIMPLISMA. Також було використано наступну апріорну інформацію: невід'ємність спектральних та концентраційних компонент розчину, а також умову замкненості. Спектральні та концентраційні профілі компонент розчину, отримані методом MCR-ALS, було використано як початкове наближення для старту нелінійної оптимізації (MCR-BANDS), яка необхідна для визначення граничних профілів. Результуючі профілі компонент розчину зображені на рис. 5.9.

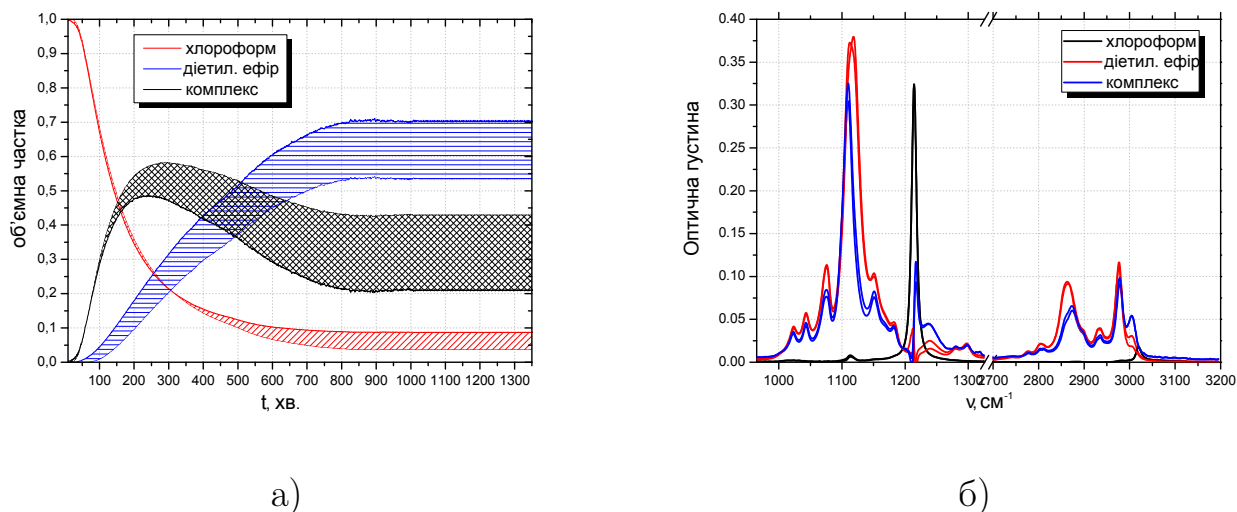


Рис. 5.9. Концентраційні (а) та спектральні (б) профілі компонент розчину

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 і підтверджено висновками 2D CDS аналізу. Максимальна концентрація комплексу досягається приблизно через 250 хвилин після початку перемішування. На відміну від концентраційного профілю незв'язаного хлороформу, концентраційні профілі незв'язаного діетилового ефіру та комплексу мають дуже сильну невизначеність. Це можна пояснити тим, що, на відміну від рівноважних досліджень, не було використано спектр чистого діетилового ефіру. Під час рівноважних досліджень перший та останній спектри — спектри чистих компонент, а у даному випадку — перший спектр є спектр чистого хлороформу, а останній спектр — це спектр розчину. Вигляд отриманих спектральних профілів компонент розчину узгоджується із виглядом відповідних профілів отриманих у п. 3.1.5.

5.3.5. Теоретичний розрахунок. Теоретичний розрахунок просторового і часового розподілу концентрацій компонент розчину у трубці вимагає значень коефіцієнтів дифузії d_{ij} та константи рівноваги K_{φ} . Для обчислення було взято оптимальні величини коефіцієнтів дифузії, отриманих у п. 4.2.3.1.

Розраховані розподіли концентрацій по довжині трубки у різні моменти часу

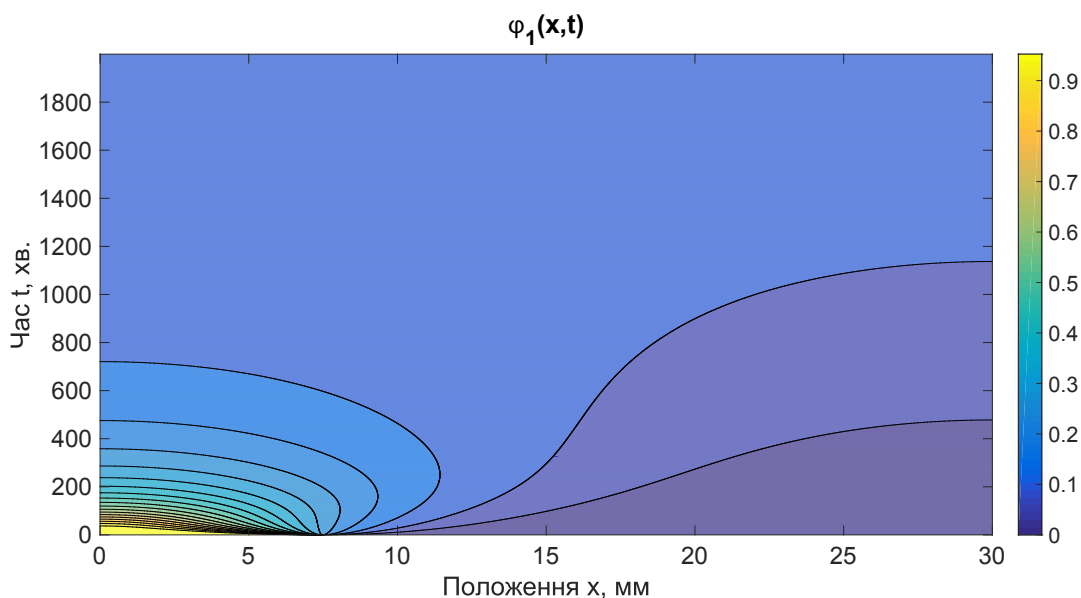


Рис. 5.10. Теоретично розрахований просторово-часовий розподіл концентрації $\varphi_1(x, t)$ незв'язаного хлороформу у вертикальній трубці

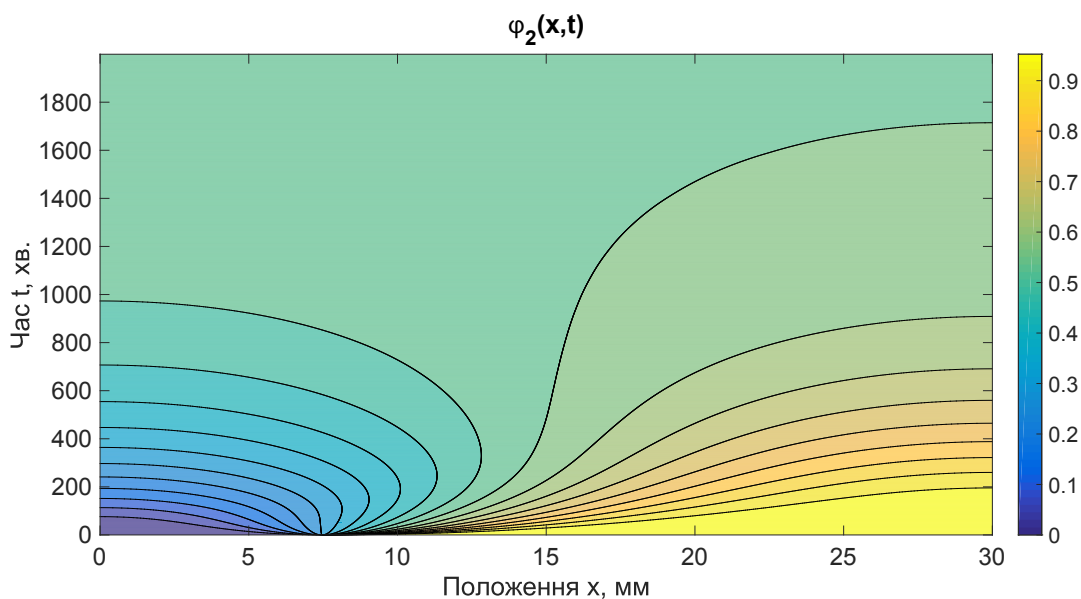


Рис. 5.11. Теоретично розрахований просторово-часовий розподіл концентрації $\varphi_2(x, t)$ незв'язаного діетилового ефіру у вертикальній трубці

зображено на рис. 5.10-5.12. Згідно з розрахунками після близько 1800 хвилин дифузійного перемішування у комірці встановується рівноважний розподіл концентрацій. Поставлений експеримент дозволяє досліджувати динаміку перемішування лише на дні трубки. Відповідні розраховані та експериментальні концентраційні профілі зображено на рис. 5.13. Бачимо гарну кореляцію між теоретичними

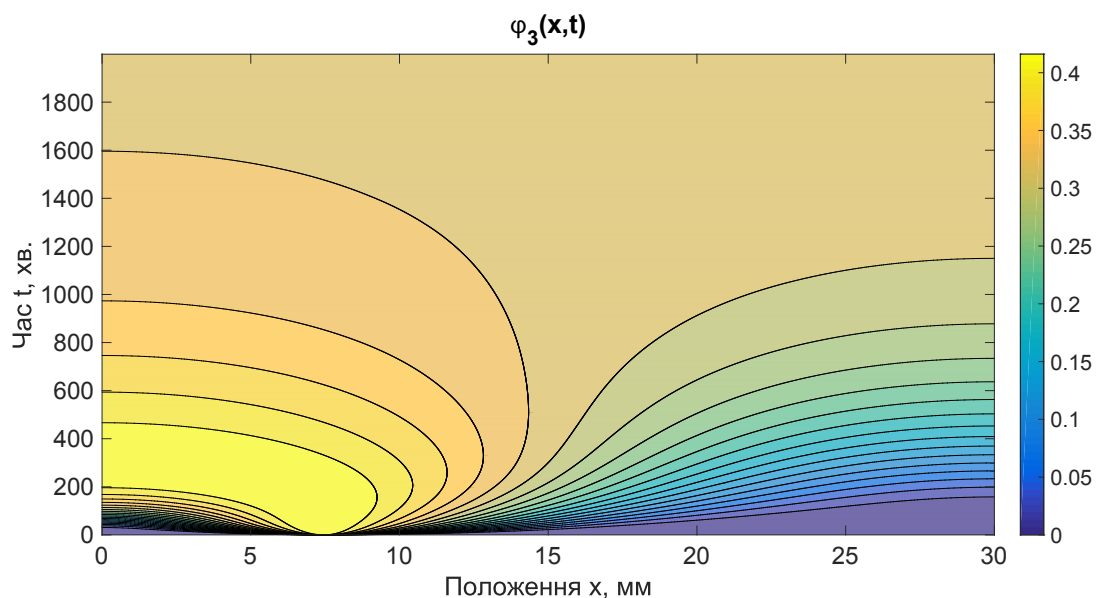


Рис. 5.12. Теоретично розрахований просторово-часовий розподіл концентрації $\varphi_1(x, t)$ комплексу у вертикальній трубці

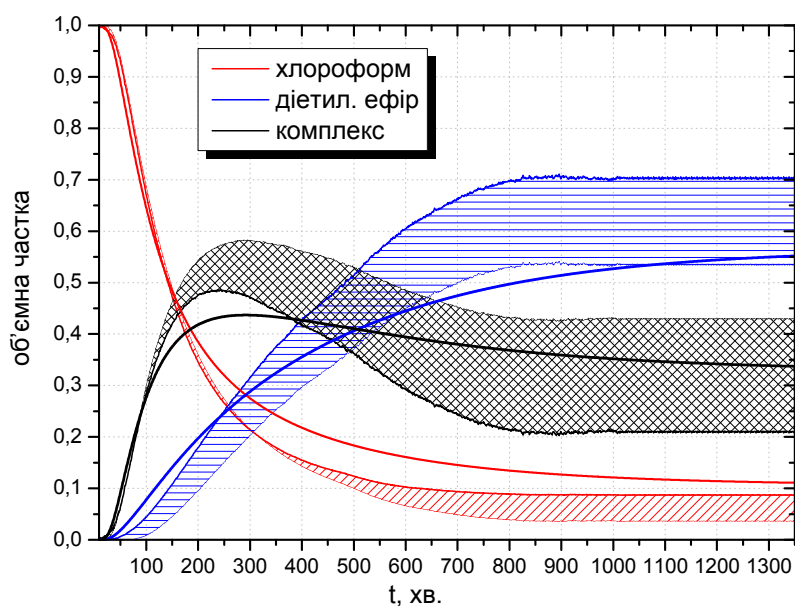


Рис. 5.13. Розраховані та експериментально (MCR-BANDS) отримані часові залежності компонент розчину на дні трубки ($x = 0$)

та експериментальними кривими. Неспівпадіння можна пояснити використанням надто спрощеної теоретичної моделі, оскільки під час перемішування можливе виникнення локальних градієнтів температури і, як наслідок, виникнення дода-

ТКОВИХ ПОТОКІВ.

5.4. Висновки до розділу 5

У розділі було проаналізовано динаміку перемішування чистих речовин у вертикальній комірці на прикладі діетилового ефіру та хлороформу. Аналіз спектрів інфрачервоного поглинання показує, що часова динаміка перемішування обраних речовин є нелінійною про що свідчать відповідні ненульовані значення асинхронних кореляційних спектрів. Розчеплення асинхронних піків вказує на те, що в процесі перемішування поряд із незв'язаними чистими компонентами утворюється комплекс.

З використанням трикомпонентної моделі розчину було виконано безмодельну декомпозицію експериментальної матриці спектрів, отримано спектральні та концентраційні профілі компонент розчину. Вигляд знайдених спектральних профілів узгоджується із якісними висновками, отриманими шляхом кореляційного аналізу. Часова залежність концентрації комплексу на дні трубки має немонотонний характер, являючи собою криву із максимумом, який досягається приблизно після 250 хвилин після початку змішування.

Часова залежність концентраційних профілів компонент розчину узгоджується із теоретичними розрахунками. Неспівпадіння кривих можна пояснити спрощеністю теоретичної моделі, а також значною невизначеністю експериментальних профілів.

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.

1. Використовуючи метод багатовимірного розділення кривих для аналізу спектральних даних показано, що наступні молекулярні розчини: ацетон-хлороформ, діетилефір-хлороформ, ацетон-циклогексан, метанол-вода, бензол-хлороформ можна описати в рамках квазіхімічної трикомпонентної моделі з одним комплексом типу A_nB_m .
2. 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.
3. Показано, що поєднання безмодельних підходів 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).
4. Показано, що використання констант рівноваги (визначених із спектрів інфрачервоного поглинання) при аналізі рівнянь нелінійної дифузії дозволяє зменшити кількість варійованих параметрів і здійснити опис експеримен-

тальних 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 широкоживаними рівняннями як модифіковане рівняння Даркена, рівняння Віґнеса та деякими іншими.

5. 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.).
6. Використання моделі нелінійної дифузії із врахуванням комплексоутворення дозволяє якісно пояснити особливості перемішування діетилового ефіру із хлороформом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Булавін, Л. А. Молекулярна фізика / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв. — К.: Знання, 2006. — С. 567.
2. Адаменко, І. І. Фізика рідин та рідинних систем / І. І. Адаменко, Л. А. Булавін. — К.: АСМІ, 2006. — С. 660.
3. Юхновский, И. Р. Статистическая теория классических равновесных систем / И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин. — К.: Наукова думка, 1980. — С. 372.
4. Hansen, J.-P. Theory of simple liquids with application to soft matter / J.-P. Hansen, I. R. McDonald. — 4-th edition. — Academic Press, 2013.
5. Федотова, М. Метод интегральных уравнений в равновесной статистической теории жидкостей / М. Федотова, М. Головкин // Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. — М.: Проспект, 2011. — С. 62–146.
6. Смирнова, Н. Молекулярные теории растворов / Н. Смирнова. — Л.: Химия, 1987. — С. 336.
7. Müller, E. A. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches / E. A. Müller, K. E. Gubbins // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2001. — Vol. 40. — P. 2193–2211.
8. Apelblat, A. The concept of associated solutions in historical development. part 1. the 1884–1984 period / A. Apelblat // *J. Mol. Liq.* — 2006. — Vol. 128. — P. 1–31.
9. Gubbins, K. E. The theory of non-electrolyte solutions: an historical review / K. E. Gubbins // *Mol. Phys.* — 2013. — Vol. 111. — P. 3666–3697.
10. 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.

11. *Шахпаронов, М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. — М.: Высшая школа, 1980. — С. 352.
12. *Менделеев, Д. И.* Растворы / Д. И. Менделеев. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — С. 1163.
13. *Dolezalek, F.* Zur Theorie der binären Gemische und Konzentrierten Lösungen / F. Dolezalek // *Z. Phys. Chem.* — 1907. — Vol. 64. — P. 727–747.
14. *Fisher, M. E.* Chemical association via exact thermodynamic formulations / M. E. Fisher, D. M. Zuckerman // *Chem. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 293. — P. 461–468.
15. *Fisher, M. E.* Exact thermodynamic formulation of chemical association / M. E. Fisher, D. M. Zuckerman // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 109. — P. 7961–7981.
16. *Durov, V. A.* Models of liquid mixtures: Structure, dynamics and properties / V. A. Durov // *Pure Appl. Chem.* — 2004. — Vol. 76. — P. 1–10.
17. *Durov, V. A.* Supramolecular assemblies in liquids: structure, thermodynamics, and macroscopic properties / V. A. Durov // *J. Mol. Liq.* — 2005. — Vol. 118. — P. 101–110.
18. *Durov, V. A.* Gibbs energy of aggregation: An integral thermodynamic characteristic of the self-organization of equilibrium liquid systems / V. A. Durov, I. Y. Shilov // *Russ. J. Phys. Chem.* — 2012. — Vol. 86. — P. 162–169.
19. *Dudowicz, J.* Self-assembly by mutual association: Basic thermodynamic properties / J. Dudowicz, J. F. Douglas, K. F. Freed // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — Vol. 112. — P. 16193–16204.
20. *Dudowicz, J.* Solvation of polymers as mutual association. i. general theory / J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 138. — P. 164901(1–13).
21. *Schröer, W.* On the chemical and the physical approaches to ion association / W. Schröer // *J. Mol. Liq.* — 2011. — Vol. 164. — P. 3–10.
22. *Schröer, W.* Molecular association in statistical thermodynamics / W. Schröer, V. C. Weiss // *J. Mol. Liq.* — 2015. — Vol. 205. — P. 22–30.

23. *Darken, L. S.* Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems / L. S. Darken // *Trans. AIME*. — 1948. — Vol. 175. — P. 184–201.
24. *Vignes, A.* Diffusion in binary solutions. Variation of diffusion coefficient with composition / A. Vignes // *Ind. Eng. Chem. Fund.* — 1966. — Vol. 5. — P. 189–199.
25. *Cussler, E. L.* Cluster diffusion in liquids / E. L. Cussler // *AIChE J.* — 1980. — Vol. 26. — P. 43–51.
26. *Tyrrell, H. J. V.* Diffusion in Liquids. A theoretical and experimental study / H. J. V. Tyrrell, K. R. Harris. — London: Butterworth, 1984. — P. 461.
27. *Pertler, M.* Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases / M. Pertler, E. Blass, G. W. Stevens // *AIChE J.* — 1996. — Vol. 42, no. 4. — P. 910–920.
28. *Hsu, Y.-D.* Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures / Y.-D. Hsu, Y.-P. Chen // *Fluid Phase Equilib.* — 1998. — Vol. 152. — P. 149–168.
29. *Bosse, D.* Prediction of diffusion coefficients in liquid systems / D. Bosse, H.-J. Bart // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2006. — Vol. 45. — P. 1822–1828.
30. *Cussler, E. L.* Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems / E. L. Cussler. — Cambridge University Press, 2009. — P. 631.
31. Prediction of binary diffusion coefficients in non-ideal mixtures from nmr data: Hexane–nitrobenzene near its consolute point / C. D’Agostino, M.D.Mantle, L.F.Gladden, G.D.Moggridge // *Chem. Eng. Sci.* — 2011. — Vol. 66. — P. 3898–3906.
32. *Moggridge, G.* Prediction of the mutual diffusivity in binary non-ideal liquid mixtures from the tracer diffusion coefficients / G. Moggridge // *Chem. Eng. Sci.* — 2012. — Vol. 71. — P. 226–238.
33. 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.

34. *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.
35. Prediction of mutual diffusion coefficients in binary liquid systems with one self-associating component from viscosity data and intra-diffusion coefficients at infinite dilution / Q. Zhu, C. D'Agostino, M. Ainte et al. // *Chem. Eng. Sci.* — 2016. — Vol. 147. — P. 118–127.
36. *Шахпаронов, М. И.* Введение в современную теорию растворов / М. И. Шахпаронов. — М.: Высшая школа, 1976. — С. 296.
37. *Economou, I. G.* Chemical, quasi-chemical and perturbation theories for associating fluids / I. G. Economou, M. D. Donohue // *AIChE J.* — 1991. — Vol. 37. — P. 1875–1894.
38. *Cummings, P. T.* Statistical mechanical models of chemical reactions. Analytic solution of models of $A + B \rightleftharpoons AB$ in the Percus-Yevick approximation / P. T. Cummings, G. Stell // *Mol. Phys.* — 1984. — Vol. 51. — P. 253–287.
39. *Holovko, M. F.* Association and clusterization in liquids and solutions. A multi-density integral approach / M. F. Holovko // *J. Mol. Liq.* — 2002. — Vol. 96-97. — P. 65–85.
40. *Gubbins, K. E.* Perturbation theories of the thermodynamics of polar and associating liquids: A historical perspective / K. E. Gubbins // *Fluid Phase Equilib.* — 2016. — Vol. 416. — P. 3–17.
41. *Fisher, I. Z.* Statistical theory of liquids / I. Z. Fisher. — University of Chicago Press, 1964.
42. *Дуров, В. А.* Модели ассоциативных взаимодействий в теории жидких неэлектролитов / В. А. Дуров // Растворы неэлектролитов в жидкостях. — М.: Наука, 1989. — С. 36–102.
43. *Боголюбов, Н. Н.* Избранные труды по статистической физике / Н. Н. Боголюбов. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — С. 343.
44. *Каплан, И. Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая

- интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И. Г. Каплан. — М.: БИНОМ, 2014. — С. 394.
45. *Мартынов, Г. А.* Классическая статистическая механика. Теория жидкостей / Г. А. Мартынов. — Д.: Интеллект, 2011. — С. 328.
 46. *Саркисов, Г. Н.* Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем / Г. Н. Саркисов // *УФН.* — 1999. — Т. 169. — С. 625–642.
 47. *Kontogeorgis, G.* Thermodynamic Models for Industrial Applications. From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories / G. Kontogeorgis, G. Folas. — Chichester: Wiley, 2010.
 48. *Wertheim, M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics / M. S. Wertheim // *J. Stat. Phys.* — 1984. — Vol. 35. — P. 19–34.
 49. *Wertheim, M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations / M. S. Wertheim // *J. Stat. Phys.* — 1984. — Vol. 35. — P. 35–47.
 50. *Wertheim, M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites / M. S. Wertheim // *J. Stat. Phys.* — 1986. — Vol. 42. — P. 459–476.
 51. *Wertheim, M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization / M. S. Wertheim // *J. Stat. Phys.* — 1986. — Vol. 42. — P. 477–492.
 52. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids / W. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz // *Fluid Phase Equilib.* — 1989. — Vol. 52. — P. 31–38.
 53. *Economou, I. G.* Statistical associating fluid theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures / I. G. Economou // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2002. — Vol. 41. — P. 953–962.
 54. *Смирнова, Н.* Статистические теории ассоциированных растворов /

- Н. Смирнова // Химия и термодинамика растворов / Под ред. А. В. Сторонкина. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. — Т. 2. — С. 3–42.
55. *Пригожин, И. Р.* Молекулярная теория растворов / И. Р. Пригожин. — М.: Металлургия, 1990. — С. 360.
56. *Barker, J. A.* Orientation effects in solutions of alcohols / J. A. Barker // *J. Chem. Phys.* — 1952. — Vol. 20. — P. 794–801.
57. *Barker, J. A.* Cooperative orientation effects in solutions / J. A. Barker // *J. Chem. Phys.* — 1952. — Vol. 20. — P. 1526–1532.
58. *Barker, J. A.* Statistical thermodynamics of associated solutions / J. A. Barker, F. Smith // *J. Chem. Phys.* — 1954. — Vol. 22. — P. 375–380.
59. *Guggenheim, E. A.* Mixtures / E. A. Guggenheim. — Oxford: The Clarendon Press, 1952.
60. *Смирнова, Н. А.* Расчеты термодинамических свойств жидкостей и растворов на основании дырочной квазихимической модели. I. Формулировка модели / Н. А. Смирнова, А. И. Викторов // *ЖФХ.* — 1986. — Т. 60. — С. 1091–1095.
61. *Smirnova, N. A.* Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model / N. A. Smirnova, A. I. Victorov // *Fluid Phase Equilib.* — 1987. — Vol. 34. — P. 235–263.
62. *Panayiotou, C. G.* Hydrogen bonding in fluids: An equation-of-state approach / C. G. Panayiotou, I. C. Sanchez // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95. — P. 10090–10097.
63. *Missopolinou, D.* On intramolecular and intermolecular hydrogen bonding / D. Missopolinou, C. Panayiotou // *Fluid Phase Equilib.* — 1999. — Vol. 156. — P. 51–56.
64. *Wilson, G. M.* Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing / G. M. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — Vol. 86. — P. 127–130.
65. *Renon, H.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures / H. Renon, J. M. Prausnitz // *AIChE J.* — 1968. — Vol. 14. — P. 135–144.

66. *Abrams, D. S.* Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems / D. S. Abrams, J. M. Prausnitz // *AIChE J.* — 1975. — Vol. 21. — P. 116–128.
67. *Michelsen, M.* Thermodynamics models / M. Michelsen, J. Mollerup. — Tie-Line Publications, 2007.
68. *Дуров, В. А.* Квазихимические модели в физикохимии жидких неэлектролитов / В. А. Дуров // *ЖФХ.* — 1993. — Т. 67. — С. 290–304.
69. *Никифоров, М. Ю.* Молекулярная ассоциация и физико-химические свойства растворов неэлектролитов / М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер // *Растворы неэлектролитов в жидкостях.* — М.: Наука, 1989. — С. 5–35.
70. Investigation of complex formation processes in acetone-chloroform system by NMR spectroscopy / G. A. Alper, M. Y. Nikiforov, A. N. Petrov, G. A. Krestov // *J. Gen. Chem. USSR.* — 1991. — Vol. 61. — P. 837–839.
71. Association in solutions of monoatomic alcohols and their mixtures with water / Y. B. Monakhova, E. M. Rubtsova, T. M. Varlamova, S. P. Mushtakova // *Russ. J. Phys. Chem. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 380–385.
72. Association/hydrogen bonding of acetone in polar and non-polar solvents: NMR and NIR spectroscopic investigations with chemometrics / Y. B. Monakhova, M. V. Pozharov, T. V. Zakharova et al. // *J. Solution Chem.* — 2014. — Vol. 43. — P. 1963–1980.
73. Structurability: A collective measure of the structural differences in vodkas / N. Hu, D. Wu, K. Cross et al. // *J. Agric. Food Chem.* — 2010. — Vol. 58. — P. 7394.
74. Structural basis of the ^1H -nuclear magnetic resonance spectra of ethanol–water solutions based on multivariate curve resolution analysis of mid-infrared spectra / N. Hu, D. Wu, K. Cross, D. W. Schaefer // *Appl. Spectrosc.* — 2010. — Vol. 64. — P. 337–342.
75. *Shilov, I. Y.* Molecular dynamics simulation of dielectric constant and cluster structure of liquid methanol: the role of cluster–cluster dipole correlations / I. Y. Shilov // *Mol. Phys.* — 2015. — Vol. 113. — P. 570–576.

76. *Carman, P. C.* Self-diffusion and interdiffusion in complex-forming binary systems / P. C. Carman // *J. Phys. Chem.* — 1967. — Vol. 71. — P. 2565–2572.
77. *Oishi, Y.* Analysis of interdiffusion in organic binary solutions with molecular association / Y. Oishi, M. Nanba // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 70. — P. 2205–2209.
78. *McKeigue, K.* Effect of molecular association on diffusion in binary liquid mixtures / K. McKeigue, E. Gulari // *AIChE J.* — 1989. — Vol. 35. — P. 300–310.
79. *Leaist, D. G.* Diffusion with molecular association in chloroform + triethylamine and chloroform + dioxane mixtures / D. G. Leaist // *J. Solution Chem.* — 1992. — Vol. 21. — P. 1035–1050.
80. *Obukhovskiy, V.* Interdiffusion in water solution of ethyl alcohol / V. Obukhovskiy, V. Nikonova // *Ukr. J. Phys.* — 2010. — Vol. 55, no. 8. — P. 891–896.
81. *Gorban, A. N.* Quasichemical models of multicomponent nonlinear diffusion / A. N. Gorban, H. P. Sargsyan, H. A. Wahab // *Math. Mod. Nat. Phen.* — 2011. — Vol. 6. — P. 184–262.
82. *Prausnitz, J. M.* *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* / J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo. — 3rd edition. — Prentice Hall, 1999.
83. *Gadre, S. R.* Quantum chemical investigations on molecular clusters / S. R. Gadre, S. D. Yeole, N. Sahu // *Chem. Rev.* — 2014. — Vol. 114. — P. 12132–12173.
84. *Shurvel, H. F.* Spectra-structure correlations in the mid- and far-infrared / H. F. Shurvel // *Handbook of Vibrational Spectroscopy* / Ed. by J. Chalmers, P. Griffiths. — Chichester: Wiley, 2002. — P. 1783–1816.
85. *Weyer, L. G.* Spectra-structure correlations in the near-infrared / L. G. Weyer, S.-C. Lo // *Handbook of Vibrational Spectroscopy* / Ed. by J. Chalmers, P. Griffiths. — Chichester: Wiley, 2002. — Vol. 3. — P. 1817–1837.
86. *Edwards, H. G. M.* Spectra-structure correlations in Raman spectroscopy / H. G. M. Edwards // *Handbook of Vibrational Spectroscopy* / Ed. by J. Chalmers, P. Griffiths. — Chichester: Wiley, 2002. — Vol. 3. — P. 1838–1871.

87. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC technical report) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein et al. // *Pure Appl. Chem.* — 2011. — Vol. 83. — P. 1619–1636.
88. Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein et al. // *Pure Appl. Chem.* — 2011. — Vol. 83. — P. 1637–1641.
89. *Hobza, P.* Blue-shifting hydrogen bonds / P. Hobza, Z. Havlas // *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100. — P. 4253–426.
90. *Иванов, Е. В.* Роль слабых водородных $H_2CH \dots O/N$ -связей в процессах структурной самоорганизации в жидких средах / Е. В. Иванов, С. Я. Криштал, Д. В. Ивлев // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. А. Ю. Цивадзе. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008. — С. 263–340.
91. *Опарин, Р. Д.* Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света / Р. Д. Опарин // Теоретические и экспериментальные методы химии растворов / Под ред. А. Ю. Цивадзе. — М.: Проспект, 2011. — Проблемы химии растворов. — С. 249–303.
92. *Griffiths, P. R.* Beer's law / P. R. Griffiths // *Handbook of Vibrational Spectroscopy* / Ed. by J. M. Chalmers, P. R. Griffiths. — Chichester: Wiley, 2002. — Vol. 3. — P. 2282–2291.
93. *Суцинский, М. М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М. М. Суцинский. — М.: Наука, 1969. — С. 576.
94. *Poling, B. E.* The properties of gases and liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. — New York: McGraw-Hill, 2001. — P. 803.
95. *Bringuier, E.* Anatomy of particle diffusion / E. Bringuier // *Eur. J. Phys.* — 2009. — Vol. 30. — P. 1447–1470.
96. Diffusion in liquids: Experiments, molecular dynamics, and engineering models / C. Peters, L. Wolff, T. J. H. Vlugt, A. Bardow // *Non-equilibrium Thermodynamics with Applications* / Ed. by D. Bedeaux, S. Kjelstrup, J. V. Sengers. — Cambridge: RSC, 2016. — Vol. X of *Experimental Thermodynamics*. — P. 78–104.

97. *Fick, A.* On liquid diffusion / A. Fick // *Phil. Mag. Ser. 4.* — 1855. — Vol. 10. — P. 30–39.
98. *Onsager, L.* Reciprocal relations in irreversible processes. I. / L. Onsager // *Phys. Rev.* — 1931. — Vol. 37. — P. 405–426.
99. *Gaur, R.* Diffusion and transport of molecules in living cells / R. Gaur, L. Mishra, S. K. Sen Gupta // *Modelling and Simulation of Diffusive Processes* / Ed. by S. Basu, N. Kumar. — Dordrecht: Springer, 2014. — P. 27–49.
100. *Вольперт, А. И.* О положительности решений уравнений многокомпонентной диффузии и химической кинетики / А. И. Вольперт, В. С. Посвянский // *Химическая физика.* — 1984. — Т. 3. — С. 1200–1205.
101. *Cussler, E. L.* Multicomponent Diffusion / E. L. Cussler. — Amsterdam: Elsevier, 1976. — P. 176.
102. *Schreiner, E.* Om anvendelsen av bjerrums elektrolytiske teori paa elektrolyt-diffusjonen og diffusjonpotensialet / E. Schreiner // *Tidsskr.Kemi Bergvaesen.* — 1922. — Vol. 2. — P. 151–153.
103. *Hartley, G. S.* Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes / G. S. Hartley, J. Crank // *Trans. Farad. Soc.* — 1949. — Vol. 45. — P. 801–818.
104. *Li, J.* A mutual-diffusion-coefficient model based on local composition / J. Li, H. Liu, Y. Hu // *Fluid Phase Equilib.* — 2001. — Vol. 187-188. — P. 193–208.
105. *Carman, P. C.* Self-diffusion in mixtures. Part 1. Theory and its application to a nearly ideal binary liquid mixture / P. C. Carman, L. H. Stein // *Trans. Farad. Soc.* — 1956. — Vol. 5. — P. 629–627.
106. *Caldwell, C. S.* Diffusion in ideal binary mixtures / C. S. Caldwell, A. L. Babb // *J. Phys. Chem.* — 1956. — Vol. 60. — P. 51–56.
107. *Van Geet, A. L.* Prediction of diffusion coefficients for liquid n-alkane mixtures / A. L. Van Geet, A. W. Adamson // *Ind. Eng. Chem.* — 1965. — Vol. 57. — P. 62–66.
108. *Rathbun, R. E.* Empirical method for prediction of the concentration dependence of mutual diffusivities in binary mixture of associated and nonpolar liquids /

- R. E. Rathbun, A. Babb // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* — 1966. — Vol. 5. — P. 273–275.
109. Prediction of the mutual diffusivity in acetone–chloroform liquid mixtures from the tracer diffusion coefficients / C. D’Agostino, J. Stephens, J. Parkinson et al. // *Chem. Eng. Sci.* — 2013. — Vol. 95. — P. 43–47.
110. *Moggridge, G. D.* Prediction of the mutual diffusivity in binary liquid mixtures containing one dimerising species, from the tracer diffusion coefficients / G. D. Moggridge // *Chem. Eng. Sci.* — 2012. — Vol. 76. — P. 199–205.
111. *Yan, J.* Phenomenological models of diffusivities based on local composition / J. Yan, S. Le, X. Luo // *Advances in Natural Science.* — 2008. — Vol. 1. — P. 24–38.
112. *Powell, R. E.* Diffusion, thermal conductivity, and viscous flow of liquids / R. E. Powell, W. E. Roseveare, H. Eyring // *Ind. Eng. Chem.* — 1941. — Vol. 33. — P. 430–435.
113. *He, C.* Prediction of the concentration dependence of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures / C. He // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1995. — Vol. 34. — P. 2148–2153.
114. *Hsu, Y.-D.* A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures / Y.-D. Hsu, M. Tang, Y.-P. Chen // *Fluid Phase Equilib.* — 2000. — Vol. 173. — P. 1–21.
115. *Stearn, A. E.* A theory of diffusion in liquids / A. E. Stearn, E. M. Irish, H. Eyring // *J. Phys. Chem.* — 1940. — Vol. 44. — P. 981–995.
116. *Cullinan, H. T.* Concentration dependence of binary diffusion coefficient / H. T. Cullinan // *Ind. Eng. Chem. Fund.* — 1966. — Vol. 5. — P. 281–283.
117. *Shapiro, A. A.* Evaluation of diffusion coefficients in multicomponent mixtures by means of the fluctuation theory / A. A. Shapiro // *Physica A.* — 2003. — Vol. 320. — P. 211–234.
118. *Galliero, G.* Molecular dynamics simulations of the penetration lengths: application within the fluctuation theory for diffusion coefficients / G. Galliero, O. O. Medvedev, A. A. Shapiro // *Physica A.* — 2005. — Vol. 350. — P. 315–337.

119. *Medvedev, O. O.* Modeling diffusion coefficients in binary mixtures of polar and non-polar compounds / O. O. Medvedev, A. A. Shapiro // *Fluid Phase Equilib.* — 2005. — Vol. 236. — P. 111–124.
120. *Medvedev, O. O.* Modeling diffusion coefficients in binary mixtures / O. O. Medvedev, A. A. Shapiro // *Fluid Phase Equilib.* — 2004. — Vol. 225. — P. 13–22.
121. *Acree, W. E.* Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions / W. E. Acree. — Orlando: Academic Press, 1984. — P. 312.
122. *Anderson, D. K.* Mutual diffusion in non-ideal liquid mixtures ii. diethyl ether - chloroform / D. K. Anderson, A. L. Babb // *J. Phys. Chem.* — 1961. — Vol. 65. — P. 1281–1283.
123. *Anderson, D. K.* Mutual diffusion in non-ideal liquid mixtures III. Diethyl ethyl ketone-carbon tetrachloride and acetic acid-carbon tetrachloride / D. K. Anderson, A. L. Babb // *J. Phys. Chem.* — 1962. — Vol. 66. — P. 899–901.
124. *Carman, P. C.* Interdiffusion and self-diffusion in urea solutions / P. C. Carman // *J. Phys. Chem.* — 1966. — Vol. 70. — P. 3355–3356.
125. *Gürkan, T.* Note to editor / T. Gürkan // *AIChE J.* — 1987. — Vol. 33. — P. 175–176.
126. Mutual diffusion in concentrated liquid solutions: A new model based on cluster theory / A. Kamgar, A. Bakhtyari, S. Mohsenpour et al. // *J. Mol. Liq.* — 2017. — Vol. 232. — P. 516–521.
127. *Cullinan, H. T.* An explicit formulation of the theory of cluster diffusion / H. T. Cullinan // *AIChE J.* — 1985. — Vol. 31. — P. 1740–1741.
128. *Rollins, D. K.* Applicability of Cullinan's equation for liquid binary diffusivities / D. K. Rollins, K. S. Knaebel // *AIChE J.* — 1991. — Vol. 37, no. 3. — P. 470–474.
129. *Wolff, L.* The optimal diffusion experiment / L. Wolff, H.-J. Koß, A. Bardow // *Chem. Eng. Sci.* — 2016. — Vol. 152. — P. 392–402.
130. *Heitjans, P.* Diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models / P. Heitjans, J. Kärger. — Berlin: Springer, 2005.

131. Булавін, Л. А. Нейтронна діагностика рідкого стану речовини / Л. А. Булавін. — Ч.: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. — С. 532.
132. Sanni, S. Diffusivities and densities for binary liquid mixtures / S. Sanni, P. Hutchison // *J. Chem. Eng. Data.* — 1973. — Vol. 18. — P. 317–322.
133. Тун, М. Т. Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems / М. Т. Тун, W. F. Calus // *J. Chem. Eng. Data.* — 1975. — Vol. 20. — P. 310–316.
134. van de Ven-Lucassen, I. M. J. J. Fast and convenient implementation of the Taylor dispersion method / I. M. J. J. van de Ven-Lucassen, F. G. Kieviet, P. J. A. M. Kerkhof // *J. Chem. Eng. Data.* — 1995. — Vol. 40. — P. 407–411.
135. Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K / Z. J. Derlacki, A. J. Easteal, A. V. J. Edge et al. // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 5318–5322.
136. Hao, L. Binary mutual diffusion coefficients of aqueous alcohols. methanol to 1-heptanol / L. Hao, D. G. Leaist // *J. Chem. Eng. Data.* — 1996. — Vol. 41. — P. 210–213.
137. Diffusion coefficients for the liquid system acetone-cyclohexane at 298.15 K / A. Tasic, B. Djordjevic, S. Serbanovic, D. Grozdanic // *J. Chem. Eng. Data.* — 1981. — Vol. 26. — P. 118–120.
138. Kearns, E. R. Thermodynamic studies of the system: Acetone—chloroform. II. The relation of excess mixing functions to association complexes / E. R. Kearns // *J. Phys. Chem.* — 1961. — Vol. 65. — P. 314–316.
139. Apelblat, A. Thermodynamics of acetone-chloroform mixtures / A. Apelblat, A. Tamir, M. Wagner // *Fluid Phase Equilib.* — 1980. — Vol. 4. — P. 229–255.
140. Дуров, В. А. Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов. Система ацетон-хлороформ / В. А. Дуров, И. Ю. Шилов // *ЖФХ.* — 1994. — Т. 68. — С. 483–491.
141. Durov, V. A. Molecular structure and physicochemical properties of acetone-chloroform mixtures / V. A. Durov, I. Y. Shilov // *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* — 1996. — Vol. 92. — P. 3559–3563.

142. *Domonkos, L.* Determination of the equilibrium constants of association from ir-studies in the acetone-chloroform system / L. Domonkos, F. Ratkovics // *Monatsh. Chem.* — 1985. — Vol. 116. — P. 437–442.
143. *Jalilian, M.* Spectra and structure of binary azeotropes I. Acetone–chloroform / M. Jalilian, L. Alibabaei // *Spectrochim. Acta, Part A.* — 2005. — Vol. 62. — P. 322–325.
144. Hydrogen-bond dynamics of C-H...O interactions: The chloroform-acetone case / P. D. Vaz, M. M. Nolasco, F. P. S. C. Gil et al. // *Chem. Eur. J.* — 2010. — Vol. 16. — P. 9010–9017.
145. *Pasco, N.* Complex formation in ether-chloroform systems: Comparison of thermodynamic and spectroscopic results / N. Pasco, D. Fenby, L. Hepler // *Can. J. Chem.* — 1974. — Vol. 52. — P. 2139–2149.
146. *Howard, B. B.* Association constants and NMR association shifts for several chloroform-base hydrogen-bonded complexes / B. B. Howard, C. F. Jumper, M. Emerson // *J. Mol. Spectrosc.* — 1963. — Vol. 10. — P. 117–130.
147. *Iwasaki, K.* Associated complex formation in a binary solution and the concentration fluctuations: The chloroform - diethyl ether system / K. Iwasaki, Y. Katayanagi, T. Fujiyama // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1976. — Vol. 49. — P. 2988–2944.
148. Characterization of methanol-water and acetonitrile-water association using multivariate curve resolution methods / S. Nigam, A. de Juan, R. J. Stubbs, S. C. Rutan // *Anal. Chem.* — 2000. — Vol. 72. — P. 1956–1963.
149. *Katz, E. D.* Methanol-water association and its effect on solute retention in liquid chromatography / E. D. Katz, C. H. Lochmueller, R. P. W. Scott // *Anal. Chem.* — 1989. — Vol. 61. — P. 349–355.
150. *Nomen, R.* Detection and characterisation of water alcohol hydrates by on-line FTIR using multivariate data analysis / R. Nomen, J. Sempere, K. Aviles // *Chem. Eng. Sci.* — 2001. — Vol. 56. — P. 6577–6588.
151. *Zhao, Z.* Detection and identification of a methanol-water complex by factor analysis of infrared spectra / Z. Zhao, E. R. Malinowski // *Anal. Chem.* — 2000. —

Vol. 72. — P. 1956–1963.

152. *Alam, M. K.* Elucidation of species in alcohol-water mixtures using near-IR spectroscopy and multivariate statistics / M. K. Alam, J. B. Callis // *Anal. Chem.* — 1994. — Vol. 66. — P. 2293–2301.
153. *Guillaume, Y. C.* Participation of cluster species in the solvation mechanism of a weak polar solute in a methanol/water mixture over a 0.2-0.7 water fraction range: High-performance liquid chromatography study / Y. C. Guillaume, C. Guinchard // *Anal. Chem.* — 1998. — Vol. 70. — P. 608–615.
154. Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution / S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon et al. // *Nature.* — 2002. — Vol. 416. — P. 829–832.
155. Molecular structure of alcohol-water mixtures / J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson et al. // *PRL.* — 2003. — Vol. 15. — P. 157401.
156. *Scott, R. P. W.* The thermodynamic properties of methanol–water association and its effect on solute retention in liquid chromatography / R. P. W. Scott // *Analyst.* — 2000. — Vol. 125. — P. 1543–1547.
157. The water-methanol complexes. I. A matrix isolation study and an *ab initio* calculation on the 11 species / N. Bakkas, Y. Bouteiller, A. Loutellier et al. // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 99. — P. 3335–3342.
158. The water-methanol complexes. Matrix induced structural conversion of the 1-1 species / N. Bakkas, Y. Bouteiller, A. Loutellier et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 232. — P. 90–98.
159. *Fileti, E. E.* Calculated infrared spectra of hydrogen-bonded methanol-water, water-methanol, and methanol-methanol complexes / E. E. Fileti, S. Canuto // *Int. J. Quantum Chem.* — 2005. — Vol. 104. — P. 808–815.
160. *Kirschner, K. N.* Quantum mechanical study of the nonbonded forces in water-methanol complexes / K. N. Kirschner, R. J. Woods // *J. Phys. Chem.* — 2001. — Vol. 105. — P. 4150–4155.
161. *Starzak, M.* Cluster composition of liquid water derived from laser-Raman spectra and molecular simulation data / M. Starzak, M. Mathlouth // *Food Chem.* — 2003. — Vol. 82. — P. 3–22.

162. *Cybulski, H.* On the calculations of the vibrational Raman spectra of small water clusters / H. Cybulski, J. Sadlej // *Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 342. — P. 163–172.
163. Polarized components of Raman spectra of O-H vibrations in liquid water / F. Tukhvatullin, V. Pogorelov, A. Jumabaev et al. // *J. Mol. Liq.* — 2011. — Vol. 160. — P. 88–93.
164. *Boyd, S. L.* A density functional study of methanol clusters / S. L. Boyd, R. J. Boyd // *J. Chem. Theor. Comp.* — 2007. — Vol. 3. — P. 54–61.
165. Associates of methanol molecules: quantum-chemical calculations of structure and vibrational spectra / I. Y. Doroshenko, O. I. Lizengevych, V. E. Pogorelov, L. I. Savransky // *Ukr. J. Phys.* — 2004. — Vol. 49. — P. 540–544.
166. Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol, and 1-propanol / A. Vrhovsek, O. Gereben, A. Jamnik, L. Pusztai // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115. — P. 13473–13488.
167. The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory / K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 7. — P. 3005–3014.
168. *Doroshenko, I. Y.* Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C-O and O-H stretch vibrations / I. Y. Doroshenko // *Low Temp. Phys.* — 2011. — Vol. 37. — P. 604–608.
169. *Reeves, L. W.* Nuclear magnetic resonance measurements of complexes of chloroform with aromatic molecules and olefins / L. W. Reeves, W. G. Schneider // *Can. J. Chem.* — 1957. — Vol. 35. — P. 251–261.
170. *Schneider, W. G.* Direct solute-solvent interactions in benzene solutions / W. G. Schneider // *J. Phys. Chem.* — 1962. — Vol. 66. — P. 2653–2657.
171. *Creswell, C. J.* Thermodynamic constants for hydrogen bond formation in the chloroform-benzene-cyclohexane system / C. J. Creswell, A. L. Allred // *J. Phys. Chem.* — 1962. — Vol. 66. — P. 1469–1472.
172. *Homer, J.* Molecular complexes. Part III. Preliminary investigations and some

- comments on the method of formation of complexes of aliphatic molecules with benzene / J. Homer, M. C. Cooke // *J. Chem. Soc. A.* — 1969. — P. 777–780.
173. *Huntress, Jr., W. T.* Nuclear magnetic resonance study of anisotropic molecular rotation in liquid chloroform and in chloroform-benzene solution / W. T. Huntress, Jr. // *J. Phys. Chem.* — 1969. — Vol. 73. — P. 103–111.
174. *Lin, W.* Nuclear magnetic resonance studies on the intermolecular association in some binary mixtures. I. Chloroform and proton-acceptor solvents / W. Lin, S. Tsay // *J. Phys. Chem.* — 1970. — Vol. 74. — P. 1037–1041.
175. *Wormald, C. J.* Benzene-chloroform association. Excess molar enthalpy of (cyclohexane + chloroform)(g) and (benzene + chloroform)(g) at temperatures from 353.2 to 423.2 K / C. J. Wormald, P. W. Johnson // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1998. — Vol. 94. — P. 1267–1270.
176. *Wormald, C. J.* Benzene–polar fluid association. An analysis of measurements of the vapour phase excess molar enthalpy of mixtures of (cyclohexane, or benzene + polar and non-polar fluids) / C. J. Wormald // *J. Chem. Thermodyn.* — 2000. — Vol. 32. — P. 1091–1112.
177. *Rothschild, W.* Solvation by benzene: molecular dynamics simulation of orientational motion, translational diffusion, and site–site radial distributions of the solutes di- and trichloromethane (chloroform) / W. Rothschild // *Mol. Phys.* — 2007. — Vol. 105. — P. 1003–1011.
178. *Rothschild, W. G.* On complex formation in equimolar chloroform– benzene solution: A revisit by molecular dynamics simulation and orientational correlation states superposition / W. G. Rothschild // *J. Mol. Liq.* — 2009. — Vol. 150. — P. 68–72.
179. *Boule, P.* Dielectric relaxation and complex formation in dilute solutions of chloroform and bromoform in nonpolar solvents / P. Boule // *J. Chem. Phys.* — 1972. — Vol. 57. — P. 5285–5291.
180. *Ma, N.-Y. R.* Thermogravitational thermal diffusion in binary mixtures of chloroform with acetone, benzene, toluene, and mesitylene / N.-Y. R. Ma, A. L. Beyerlein // *J. Phys. Chem.* — 1983. — Vol. 87. — P. 245–250.

181. *Tamres, M.* Aromatic compounds as donor molecules in hydrogen bonding / M. Tamres // *J. Am. Chem. Soc.* — 1952. — Vol. 74. — P. 3375–3378.
182. *Rastogi, R. P.* Thermodynamics of weak interactions in liquid mixtures of chloroform and aromatic hydrocarbons / R. P. Rastogi, J. Nath, R. R. Misra // *J. Chem. Thermodyn.* — 1971. — Vol. 3. — P. 307–317.
183. Thermal and volumetric properties of chloroform + benzene mixtures and the ideal associated solution model of complex formation / J.-P. E. Grolier, G. Roux-Desgranges, Z. S. Kooner et al. // *J. Solution Chem.* — 1987. — Vol. 16. — P. 745–752.
184. *Campbell, A. N.* Phase equilibria in the systems acetone-methanol, acetone-cyclohexane, methanol-cyclohexane, and acetone-methanol-cyclohexane / A. N. Campbell, S. C. Anand // *Can. J. Chem.* — 1972. — Vol. 50. — P. 479–489.
185. *Puri, P. S.* Vapor-liquid equilibria of acetone-cyclohexane and acetone-isopropanol systems at 25 °C / P. S. Puri, J. Polak, J. A. Ruether // *J. Chem. Eng. Data.* — 1974. — Vol. 19. — P. 87–89.
186. *Jalilian, M.* Spectra and structure of binary azeotropes IV. Acetone-cyclohexane / M. Jalilian // *Spectrochim Acta, Part A.* — 2008. — Vol. 69. — P. 812–815.
187. Spectroscopic studies, NBO analysis and dielectric studies on the behaviour of acetone molecules in non-polar solvent environment / G. Arivazhagan, A. Elango-van, R. Shanmugam et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 2015. — Vol. 627. — P. 101–106.
188. *Noda, I.* Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy / I. Noda // *Appl. Spectrosc.* — 1993. — Vol. 47. — P. 1329–1336.
189. *Harrington, P. D. B.* Two-dimensional correlation analysis / P. D. B. Harrington, A. Urbas, P. J. Tandler // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2000. — Vol. 50. — P. 149–174.
190. *Noda, I.* Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. Application in Vibrational and Optical Spectroscopy / I. Noda, Y. Ozaki. — Chichester: Wiley, 2004. — P. 295.

191. *Noda, I.* Close-up view on the inner workings of two-dimensional correlation spectroscopy / I. Noda // *Vib. Spectrosc.* — 2012. — Vol. 60. — P. 146–150.
192. *Noda, I.* Generalized two-dimensional correlation spectroscopy / I. Noda // *Frontiers of Molecular Spectroscopy* / Ed. by J. Laane. — Amsterdam: Elsevier, 2009. — P. 368–381.
193. *Park, Y.* Two-dimensional correlation spectroscopy in polymer study / Y. Park, I. Noda, Y. M. Jung // *Frontiers in Chemistry.* — 2015. — Vol. 3. — P. 14(1–16).
194. *Noda, I.* Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy: Theory and applications / I. Noda // *Appl. Spectrosc.* — 1990. — Vol. 44. — P. 550–561.
195. *Noda, I.* Determination of two-dimensional correlation spectra using the Hilbert transform / I. Noda // *Appl. Spectrosc.* — 2000. — Vol. 54. — P. 994–999.
196. *Morita, S.* Global phase angle description of generalized two-dimensional correlation spectroscopy: 1. Theory and its simulation for practical use / S. Morita, Y. Ozaki, I. Noda // *Appl. Spec.* — 2001. — Vol. 55. — P. 1618–1621.
197. *Morita, S.* Global phase angle description of generalized two-dimensional correlation spectroscopy: 2. Its application to temperature-dependent infrared spectra of a Langmuir–Blodgett film of 2-Dodecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane / S. Morita, Y. Ozaki, I. Noda // *Appl. Spec.* — 2001. — Vol. 55. — P. 1622–1627.
198. *Czarnecki, M. A.* Two-dimensional correlation analysis of hydrogen-bonded systems: Basic molecules / M. A. Czarnecki // *Appl. Spec. Rev.* — 2011. — Vol. 46. — P. 67–103.
199. Advances in molecular structure and interaction studies using near infrared spectroscopy / M. A. Czarnecki, Y. Morisawa, Y. Futami, Y. Ozaki // *Chem. Rev.* — 2015. — Vol. 115. — P. 9707–9744.
200. *Noda, I.* Modified two-dimensional correlation spectra for streamlined determination of sequential order of intensity variations / I. Noda // *J. Mol. Struct.* — 2016. — Vol. 1124. — P. 197–206.
201. *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.

202. *Jiang, J.-H.* Self-modeling curve resolution (SMCR): Principles, techniques and application / J.-H. Jiang, Y. Ozaki // *Appl. Spec. Rev.* — 2002. — Vol. 37, no. 3. — P. 321–345.
203. *Norman, S.* Model-based analysis for kinetic and equilibrium investigations / S. Norman, M. Maeder // *Crit. Rev. Anal. Chem.* — 2006. — Vol. 36. — P. 199–209.
204. *de Juan, A.* Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures. Revisiting latest trends in multivariate resolution / A. de Juan, R. Tauler // *Anal. Chim. Acta.* — 2003. — Vol. 500. — P. 195–210.
205. *Golshan, A.* The reduction of rotational ambiguity in soft-modeling by introducing hard models / A. Golshan, H. Abdollahi, M. Maeder // *Anal. Chim. Acta.* — 2012. — Vol. 709. — P. 32–40.
206. *Тихонов, А. Н.* Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. — М.: Наука, 1979. — С. 284.
207. *Tauler, R.* Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process / R. Tauler, B. Kowalski, S. Fleming // *Anal. Chem.* — 1993. — Vol. 65. — P. 2040–2047.
208. *de Juan, A.* Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: Progress in concepts and applications / A. de Juan, R. Tauler // *Crit. Rev. Anal. Chem.* — 2006. — Vol. 36. — P. 163–176.
209. *Manne, R.* On the resolution problem in hyphenated chromatography / R. Manne // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 1995. — Vol. 27. — P. 89–94.
210. *Akbari, M.* Investigation and visualization of resolution theorems in self modeling curve resolution (SMCR) methods / M. Akbari, H. Abdollahi // *J. Chemom.* — 2013. — Vol. 27. — P. 278–286.
211. *Pomerantsev, A. L.* Chemometrics in Excel / A. L. Pomerantsev. — New York: Wiley, 2014. — P. 333.
212. *Tauler, R.* Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution / R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski // *J. Chemom.* — 1995. — Vol. 9. — P. 31–58.

213. *Abdollahi, H.* Uniqueness and rotation ambiguities in multivariate curve resolution methods / H. Abdollahi, R. Tauler // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2011. — Vol. 108. — P. 100–111.
214. *Esbensen, K. H.* Principal component analysis: Concept, geometrical interpretation, mathematical background, algorithms, history, practice / K. H. Esbensen, P. Geladi // *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis* / Ed. by S. D. Brown, R. Tauler, B. Walczak. — Amsterdam: Elsevier, 2009. — Vol. 2. — P. 211–225.
215. *Jung, Y. M.* Principal component analysis based two-dimensional correlation spectroscopy for noise filtering effect / Y. M. Jung // *Vib. Spectrosc.* — 2004. — Vol. 36. — P. 267–270.
216. *Golub, G. H.* Matrix computations / G. H. Golub, C. F. Van Loan. — 4-th edition. — Baltimore: The Johns Hopkins University Press, 2013. — P. 756.
217. *Keller, H. R.* Evolving factor analysis / H. R. Keller, D. L. Massart // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 1992. — Vol. 12. — P. 209–224.
218. *Maeder, M.* Two-way data analysis: Evolving factor analysis / M. Maeder, A. de Juan // *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis* / Ed. by S. D. Brown, R. Tauler, B. Walczak. — Amsterdam: Elsevier, 2009. — Vol. 2. — P. 261–273.
219. *Windig, W.* Interactive self-modeling mixture analysis / W. Windig, J. Guilment // *Anal. Chem.* — 1991. — Vol. 63. — P. 1425–1432.
220. *Abdollahi, H.* Calculation and meaning of feasible band boundaries in multivariate curve resolution of a two-component system / H. Abdollahi, M. Maeder, R. Tauler // *Anal. Chem.* — 2009. — Vol. 81. — P. 2115–2122.
221. *Rajko, R.* Additional knowledge for determining and interpreting feasible band boundaries in self-modeling/multivariate curve resolution of two-component systems / R. Rajko // *Anal. Chim. Acta.* — 2010. — Vol. 661. — P. 129–132.
222. A review of recent methods for the determination of ranges of feasible solutions resulting from soft modeling analyses of multivariate data / A. Golshan, H. Abdollahi, S. Beyramysoltan et al. // *Anal. Chim. Acta.* — 2016. — Vol. 911. —

P. 1–13.

223. *Leger, M. N.* Dynamic Monte Carlo self-modeling curve resolution method for multicomponent mixtures / M. N. Leger, P. D. Wentzell // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2002. — Vol. 62. — P. 171–188.
224. *Gemperline, P. J.* Computation of the range of feasible solutions in self-modeling curve resolution algorithms / P. J. Gemperline // *Anal. Chem.* — 1999. — Vol. 71. — P. 5398–5404.
225. *Tauler, R.* Calculation of maximum and minimum boundaries of feasible solutions for species profiles obtained by multivariate curve resolution / R. Tauler // *J. Chemom.* — 2001. — Vol. 15. — P. 627–646.
226. *Tauler, R.* Application of non-linear optimization methods to the estimation of multivariate curve resolution solutions and of their feasible band boundaries in the investigation of two chemical and environmental simulated data sets / R. Tauler // *Anal. Chim. Acta.* — 2007. — Vol. 595. — P. 289–298.
227. Soft constraints for reducing the intrinsic rotational ambiguity of the area of feasible solution / M. Sawall, N. Rahimdoust, C. Kubis et al. // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2015. — Vol. 149. — P. 140–150.
228. *Maeder, M.* Model-based data fitting / M. Maeder, N. McCann, S. Norman // *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis* / Ed. by S. D. Brown, R. Tauler, B. Walczak. — Amsterdam: Elsevier, 2009. — Vol. 3. — P. 413 – 434.
229. *Puxty, G.* Tutorial on the fitting of kinetics models to multivariate spectroscopic measurements with non-linear least-squares regression / G. Puxty, M. Maeder, K. Hungerbuehler // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2006. — Vol. 81. — P. 149–164.
230. *Noda, I.* Scaling techniques to enhance two-dimensional correlation spectra / I. Noda // *J. Mol. Struct.* — 2008. — Vol. 883-884. — P. 216–227.
231. *Jaumot, J.* MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications / J. Jaumot, A. de Juan, R. Tauler // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* — 2015. — Vol. 140. — P. 1–12.
232. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt,

- K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al. // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14. — P. 1347–1363.
233. *Gordon, M.* Advances in electronic structure theory: Gamess a decade later / M. Gordon, M. Schmidt // *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years* / Ed. by C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria. — Amsterdam: Elsevier, 2005. — P. 1167–1189.
234. Applied statistics. Classification and reduction of dimensionality / S. A. Aivazyan, V. M. Buchstaber, I. S. Yenyukov, L. D. Meshalkin; Ed. by S. A. Aivazyan. — Moscow: Finansy i statistika, 1989. — P. 607. — [In Russian].
235. *Shimanouchi, T.* Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated / T. Shimanouchi. — National Bureau of Standards, 1972. — Vol. I. — P. 1–160.
236. *Ben-Naim, A.* Molecular Theory of Solutions / A. Ben-Naim. — Oxford: Oxford University Press, 2006. — P. 380.
237. *Aranovich, G. L.* Limitations and generalization of the classical phenomenological model for diffusion in fluids / G. L. Aranovich, M. D. Donohue // *Mol. Phys.* — 2007. — Vol. 105. — P. 1085–1093.
238. *Klimontovich, J. L.* Statistical theory of open systems / J. L. Klimontovich. — Kluwer Academic Publisher, 1995.
239. *Гюльназаров, Е. С.* К вопросу о теории голографической записи на фотополимеризующемся материале / Е. С. Гюльназаров, В. В. Обуховский, Т. Н. Смирнова // *Оптика и спектроскопия.* — 1990. — Т. 69. — С. 178–182.
240. *Обуховский, В. В.* Модель процесса голографической записи на фотополимеризующихся композитах / В. В. Обуховский, Т. Н. Смирнова // *Оптика и спектроскопия.* — 1993. — Т. 74. — С. 778–785.
241. *Karpov, G.* Theory of hologram formation in photopolymer materials with a polymerization diffusive recording mechanism. I. General equations system / G. Karpov, V. Obukhovsky, T. Smirnova // *Opt. Spectrosc.* — 1996. — Vol. 81. — P. 1033–1038.
242. Theory of hologram formation in photopolymer materials with a polymerization diffusive recording mechanism. II. Regularities of the process and criterion

- of holographic recording efficiency / G. Karpov, V. Obukhovsky, T. Smirnova, T. Sarbaev // *Opt. Spectrosc.* — 1997. — Vol. 82. — P. 131–137.
243. Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers / G. Karpov, V. Obukhovsky, T. Smirnova, V. Lemeshko // *Opt. Commun.* — 2000. — Vol. 174. — P. 391–404.
244. *Schmittmann, B.* Statistical Mechanics of Driven Diffusive Systems / B. Schmittmann, R. K. P. Zia; Ed. by C. Domb, J. L. Lebowitz. — New York: Academic Press, 1995.
245. *Leung, K.-t.* Drifting spatial structures in a system with oppositely driven species / K.-t. Leung, R. K. P. Zia // *Phys. Rev. E.* — 1997. — Vol. 56. — P. 308–315.
246. *Hipolito, R. S.* Effects of differential mobility on biased diffusion of two species / R. S. Hipolito, R. K. P. Zia, B. Schmittmann // *J. Phys. A.* — 2003. — Vol. 36. — P. 4963–4975.
247. *Lukyanets, S. P.* Drift effect and “negative” mass transport in an inhomogeneous medium: Limiting case of a two-component lattice gas / S. P. Lukyanets, O. V. Kliushnychenko // *Phys. Rev. E.* — 2010. — Vol. 82. — P. 051111.
248. *Kliushnychenko, O.* Induced long-time correlations in a two-component lattice gas / O. Kliushnychenko, S. Lukyanets // *Eur. Phys. J. Spec. Topics.* — 2013. — Vol. 216. — P. 127–132.
249. *Клюшниченко, А.* Эффект блокады и концентрационное переключение «направления» следа включения в решеточном газе / А. Клюшниченко, С. Лукьянец // *ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 145. — С. 1106–1115.
250. *Schmittmann, B.* Onset of spatial structures in biased diffusion of two species / B. Schmittmann, K. Hwang, R. K. P. Zia // *Europhys. Lett.* — 1992. — Vol. 19. — P. 19–25.
251. *Gorban, A. N.* Macroscopic clusters induced by diffusion in catalytic oxidation reactions / A. N. Gorban, V. I. Bykov, G. S. Yablonskii // *Chem. Eng. Sci.* — 1980. — Vol. 35. — P. 2351–2352.
252. Неоднородные стационарные состояния в реакции окисления окиси углерода

- на платине / В. И. Быков, А. Н. Горбань, Л. П. Каменщиков, Г. С. Яблонский // *Кинетика и катализ*. — 1983. — Т. 24. — С. 618–622.
253. *Karpov, G. M.* Generalized model of holographic recording in photopolymer materials / G. M. Karpov, V.V. Obukhovsky, T.N. Smirnova // *SPQEO*. — 1999. — Vol. 2. — P. 66–70.
254. *Fetter, A. L.* Quantum theory of many-particle systems / A. L. Fetter, J. D. Walecka. — New York: Dover, 2003.
255. *Espenson, J. H.* Chemical kinetics and reaction mechanisms / J. H. Espenson. — 2nd edition. — New York: McGraw-Hill, 1995. — P. 296.
256. *Obukhovsky, V. V.* Nonlinear diffusion in binary solution with formation of complex 1-1 type / V. V. Obukhovsky, V. V. Nikonova, O. O. Ilchenko // *Вісник КНУ. Радіофізика та електроніка*. — 2011. — Т. 16. — С. 41–42.
257. *Lawson, C. L.* Solving Least Squares Problems / C. L. Lawson, R. J. Hanson. — Philadelphia: SIAM, 1995. — P. 337.
258. *Taylor, R.* Multicomponent Mass Transfer / R. Taylor, R. Krishna. — New York: John Wiley and Sons, 1993.
259. *Захаров, А. Ю.* Теория диффузии взаимодействующих частиц / А. Ю. Захаров // Препринт ИТФ-79-60Р. — Киев: ИТФ АН УССР, 1979. — С. 28.
260. *Захаров, М. А.* О кинетике диффузии с учетом объемных эффектов в терминах химических потенциалов / М. А. Захаров // *ЖФХ*. — 2000. — Т. 74. — С. 54–57.
261. *Gavryushenko, D. A.* Calculation of the diffusion flux in a binary solution in the case of a concentration-dependent diffusion coefficient / D. A. Gavryushenko, Y. V. Kulik, V. M. Sysoev // *Russ. J. Phys. Chem.* — 2004. — Vol. 78. — P. 1584–1589.
262. Diffusion measurements in binary liquid mixtures by Raman spectroscopy / R. W. Berg, S. B. Hansen, A. A. Shapiro, E. H. Stenby // *Appl. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 61. — P. 367–373.

263. *Anand, A.* Diffusivity studies of transparent liquid solutions by use of digital holographic interferometry / A. Anand, V. K. Chhaniwal, C. S. Narayanamurthy // *Appl. Opt.* — 2006. — Vol. 45. — P. 904–909.
264. *Ambrosini, D.* Overview of diffusion measurements by optical techniques / D. Ambrosini, D. Paoletti, N. Rashidnia // *Optics and Lasers in Engineering.* — 2008. — Vol. 46. — P. 852–864.

Додаток А

Апробація результатів дисертації

Основні результати дослідження доповідалися на таких всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: VII International Conference “Electronics and applied physics” (Ukraine, Kyiv, October 19-22, 2011; співавтор); 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Ukraine, Lviv, June 3-6 2012; співавтор); XI International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists ‘Shevchenkivska vesna-2013’ (Ukraine, Kyiv, March 8-22, 2013; доповідач); XIII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (Ukraine, Kyiv, June 12-15, 2013; доповідач); 6-th International Conference ‘Physics of Liquid Matter: Modern Problems’ (Ukraine, Kyiv, May 23-27, 2014; доповідач); Scientific and technical conference “Physics, electronics, electrotechnics”(Ukraine, Sumy, April 20-25, 2015; доповідач); IX International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists “Shevchenkivska vesna-2015: Radiophysics, electronics and computer systems” (Ukraine, Kyiv, April 2-3, 2015; доповідач); International conference of students and young scientists “Heureka-2015” (Ukraine, Lviv, May 13-15, 2015; доповідач); International conference of young scientists and post-graduates IEP-2015 (Ukraine, Uzhgorod, May 18-22, 2015; доповідач); 15-та Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та фізики конденсованої речовини, (Україна, Львів, 4-5 червня, 2015; доповідач) ; XV International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (Ukraine, Kyiv, June 10-13, 2015; доповідач); the 8-th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy 2DCOS-8 (Austria, Vienna, July 8-11, 2015; доповідач); 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Austria, Vienna, July 12-17, 2015; співавтор); XXII International School-seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of molecules and crystals”, (Ukraine, Chynadiyovo, September 27 - October 4, 2015; доповідач); XI International Conference “Electronics and applied physics”

(Ukraine, Kyiv, October 21-24, 2015; доповідач); 7-th International Conference 'Physics of Liquid Matter: Modern Problems' (Ukraine, Kyiv, May 27-30, 2016; доповідач); XVI International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Ukraine, Kyiv, June 15-18, 2016; доповідач).

Додаток Б

Список публікацій здобувача

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. Kustyk 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 investigations of complexation processes in water -

methanol solutions / O. Ilchenko, V. Obukhovsky, V. Lemeshko, V. Nikonova, 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. Ilchenko, A.M. Kutsyk, V.V. Lemeshko, V.V. Nikonova, V.V. Obukhovsky // J. Nano-Electron. Phys. - 2014. - Vol. 6. - P. 01002.

11. Ilchenko O. 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. Ilchenko O. 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. Kukharsky // Vib. Spectrosc. - 2016. - Vol. 83. - P. 180-190.

13. Determination of composite complexes concentrations in water-methanol solutions / A. Kutsyk, O. Ilchenko, V. Obukhovsky et al. // 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 benzene-chloroform / 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. 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 acetone-chloroform 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. Obukhovskiy // 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. Obukhovskiy // 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. Obukhovskiy, V. Nikonova // XXII International 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. Obukhovskiy // 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. Obukhovskiy // 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. Obukhovskiy, V. Diffusion in liquid solutions: two approaches / V. Obukhovskiy,

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. Obukhovskiy // Proceedings of XVI International Young Scientists' Conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, June 15-18). - Kyiv: 2016. - P. 177-178.