

~ 1 ~

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

**На правах рукописи**

**УДК 621.375.3**

Каюмов Азизжон Наим угли

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
КИСЛОТ И ФАРМАКОФОРОВ**

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание степени магистра

по специальности 5А312902 – «Технологии светодиодов»

Руководитель:

к.ф.-м.н. Исмаилова О.Б.

Ташкент – 2018

## **АННОТАЦИЯ**

Данная магистерская диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемой литературы.

В введении показана актуальность темы диссертационной работы, цель и задачи исследования, научная и практическая значимость работы, обоснование используемых экспериментальных методов.

В первой главе приведена методика измерения показателя преломления растворов.

Во второй главе приведены экспериментальные данные концентрационные зависимости показателя преломления водных растворов тетрагидрофурана, уксусной кислоты и инулина, и анализ полученных результатов.

В третьей главе приведены инфракрасные спектры водных растворов тетрагидрофурана, уксусной кислоты и инулина и методика измерения спектров, и анализ полученных результатов.

В заключении приводится анализ и результаты проведенных исследований, дается обоснование использованных методов. В конце работы приводится заключение на диссертационную работу и перечень используемой литературы.

## **ANNOTATION**

This master's thesis consists of an introduction, three chapters, a conclusion and a list of used literature.

The introduction shows the relevance of the topic of dissertation work, the purpose and objectives of the study, the scientific and practical significance of the work, the rationale for the experimental methods used.

In the first chapter, a method is given for measuring the refractive index of solutions.

The second chapter presents experimental data on the concentration dependence of the refractive index of aqueous solutions of tetrahydrofuran, acetic acid and inulin, and an analysis of the results obtained.

In the third chapter infra-red spectra of aqueous solutions of tetrahydrofuran, acetic acid and inulin are presented and a technique for measuring the spectra and analysis of the results obtained.

In conclusion, the analysis and results of the conducted studies are given, the justification of the methods used is given. At the end of the work, a conclusion is made for a thesis and a list of used literature.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	5
<b>Глава 1. ОПТИЧЕСКАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ</b>	11
1.1. Экспериментальная часть: оптическая рефрактометрия	14
1.2. Теоретическая часть: метод молекулярной динамики	16
1.3. Приближения для функционала обменно-корреляционной энергии	20
1.4. Приближение локальной плотности	22
<b>Глава 2. ОПТИЧЕСКАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>	27
2.1. Исследование структуры водных растворов тетрагидрофурана	27
2.2. Исследование структуры водных растворов уксусной кислоты	33
2.3. Исследование структуры водных растворов инулина	38
2.4. Используемые материалы и методы	47
2.5. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение	49
<b>Выводы ко второй главе</b>	62
<b>Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИК СПЕКТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>	63
3.1. Исследование структуры водных растворов уксусной кислоты	64
3.2. Исследование структуры водных растворов инулина	67
<b>Заключение</b>	69
<b>Список использованной литературы</b>	71

## **Введение**

Первый этап работы посвящен выполнению измерения показателя преломления водных растворов тетрагидрофурана, уксусной кислоты и сахарозы.

В настоящее время широкое распространение получили водные растворы. Существует широкий круг методов анализа водных систем, позволяющий регистрировать взаимодействия между компонентами. Одним из точных методов позволяющий получить информацию о межмолекулярных взаимодействиях, о строении и свойствах растворов является метод рефрактометрии. Достоинствами рефрактометрии в качестве одного из важнейших физико-химических методов анализа структурного состояния растворов являются высокая точность, простота и быстрота определений параметров веществ. Обычно метод рефрактометрии применяют как для структурного анализа системы, так и для количественного анализа бинарных, тройных и разнообразных сложных систем растворов.

**Актуальность проблемы исследования.** Исследование молекулярной структуры жидкостей и ее межмолекулярных взаимодействий является одной из самых важных и интересных задач. Этот интерес вызван отсутствием единой теории жидкого состояния, способной одновременно описать все молекулы. Отсутствие единой точки зрения о реальной молекулярной структуре жидкостей не позволяет с точностью описать ее трансформации при изменении состава, ее перестройки под воздействием внешних факторов, возможности образования молекулярных ассоциатов и комплексов.

Молекулярная природа взаимодействий, протекающих в жидкостях все еще не ясна. Это обусловлено сложностью и разнообразием протекающих в них процессах, для корректного описания которых необходимы методы, позволяющие регистрировать происходящие в них процессы в широком диапазоне характерных времен - от 10<sup>-14</sup> сек до единиц секунд. Разные

экспериментальные методы позволяют получать информацию о различных молекулярных процессах в жидкостях.

Сравнительный анализ возможностей различных методов при исследовании процессов межмолекулярных взаимодействий в водных растворах показывает, что наиболее универсальными являются метод диэлектрической и инфракрасной спектроскопии.

Диэлектрические свойства водных растворов являются мерой их молекулярной структуры, и могут быть использованы для получения информации о фундаментальных свойствах жидкостей, о молекулярной динамике жидких систем, о процессах молекулярной реориентации.

Исследование диэлектрических спектров дает возможность определить параметры порядка: координационное число, параметр корреляции, изменение которых свидетельствует о структурной перестройке. Параметры порядка связаны со статической  $\epsilon_0$  и оптической  $\epsilon_\infty$  константами и временем релаксации  $\tau$ , которые входят в соотношения, описывающие спектры комплексной диэлектрической проницаемости. Диэлектрические измерения могут дать сведения о реакции системы в равновесии и о процессах установления равновесия после изменения внешних сил, действующих на систему.

В водных растворах происходит динамическое образование молекулярных комплексов, которые оказывают заметное влияние на свойства растворов. Спектры поглощения исследуемых соединений вызваны образованием водородной связи, основным признаком которой является смещение полосы валентного колебания связи в низкочастотную область и уширение полос в ИК спектре. Поэтому для их объяснения необходимо привлекать дополнительную информацию о возможной структуре сложного спектра и форме составляющих его полос, анализ которых стал возможен только с появлением компьютерного моделирования. Современные

исследования комплексов с водородными связями невозможно представить без проведения детальных квантовых расчетов. Только на основе последовательного согласования результатов расчетов с данными спектральных исследований можно установить как качественные, так и количественные закономерности в сложных и разнообразных процессах ассоциации молекул в растворах.

Важно заметить, что водородные связи долгое время рассматривались как вторичные молекулярные взаимодействия с незначительным влиянием на физико-химические свойства жидкостей. Однако число известных молекулярных явлений определяемых водородной связью постоянно растет. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование возможности образования водородных связей в полярных растворителях и их роли в формировании различных типов комплексов.

**Актуальность данной работы** обусловлена острой необходимостью накопления и анализа экспериментальных данных о межмолекулярных взаимодействиях в самоорганизованных наносистемах, поиском методов управления процессами комплексообразования с целью их дальнейшего использования для развития теории растворов и практических применений в технологических процессах, пищевой и энергетической промышленности, в медицине и биологии.

**Цель работы:** исследование водных растворов спиртов и полимеров в широком интервале концентраций компонент с целью установления связи между структурой и процессами молекулярной ассоциации в этих растворах и их оптическими характеристиками.

**Степень изученности проблемы.** Образование кластеров и комплексов в жидкой многокомпонентной дисперсной системе сопровождается переходом от микро- к нано частицам и качественным изменением многих физико-химических свойств компонентов. Это связано с тем, что для частиц,

размеры которых сопоставимы или меньше размера зародыша новой фазы, начинают проявляться размерные эффекты. В таких системах наблюдаются отклонения от законов, описывающих микро- и макроскопические объекты. Отличительной особенностью подобных наносистем является проявление в них необратимых процессов, которые определяют набор свойств получаемых объектов, характеризуют их стабильность. Самопроизвольная организация молекул в жидких системах, радикально изменяющая их взаимное расположение, с точки зрения термодинамики относится к необратимым процессам. Комплексные процессы, сопутствующие самоорганизации наносистемы, сопровождаются появлением у молекулярного ансамбля новых свойств, которые нельзя предвидеть на основании свойств отдельных составляющих структурных единиц. Большинство технологических и биологических процессов протекают в сложных многокомпонентных системах, поэтому растворитель является полноправным участником процесса комплексообразования. Именно поэтому одним из важнейших аспектов исследования самоорганизации молекул в многокомпонентных системах является изучение роли среды/растворителей в формировании различных свойств образующихся надмолекулярных структур. Следует отметить, что на данном этапе в литературе очень мало публикаций по изучению влияния состава и природы бинарных и многокомпонентных растворителей на ассоциацию молекул.

Из вышеизложенного видно, что в литературе данные по влиянию состава и природы водно и спиртовых растворителей на ассоциацию молекул, ограничены, а также отсутствуют систематические данные при варьировании природы исходного растворителя, и их влияния на макроскопические свойства системы. Это обусловлено, в первую очередь, сравнительно небольшим набором имеющихся экспериментальных данных об оптических свойствах растворов в широкой области концентраций, а также значительными трудностями интерпретации межмолекулярных взаимодействий.

### **Основные задачи исследований**

- выявление концентрационных особенностей водных растворов спиртов и полимеров методом рефрактометрии
- изучение динамической структуры различных ансамблей молекул: состав, размер, ориентация молекул, форма ассоциатов, условия самоорганизаций молекул и связь с внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями;
- установление корреляционной функции распределения по размерам агрегатов в растворах с макроскопическими свойствами системы, с ее физическими и химическими параметрами;
- изучение влияние типа растворителя на процессы самоагрегации.

### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

В ходе проведения детальных спектроскопических и электронно-микроскопических исследований основных закономерностей ассоциации поверхностно-активных веществ в различных органических растворителях и их смесях предложены конкретные высокоэффективные методы управления архитектурой ансамблей (агрегатов, кластеров) и процессов самоорганизации молекул.

**Реализация результатов.** Конкретные фундаментальные научные результаты, полученные в результате выполнения диссертационной работы новые не только в Республике Узбекистан, но и в мировой науке. Они позволят нам в ближайшей перспективе разработать и создать принципиально новый научно обоснованный высокоэффективный метод получения наноразмерных ассоциатов. При этом геометрические размеры новых образованных комплексов будут определяться как концентрацией молекул, так и типом растворителя. Данный предлагаемый и развиваемый нами метод получения новых наноразмерных ансамблей имеет прикладное и

фундаментальное значения. Научные результаты, полученные в рамках диссертационной работы, несомненно, важные для дальнейшего развития нанотехнологий в нашей Республике.

## Глава 1. ОПТИЧЕСКАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Оптическая рефрактометрия позволяет изучить особенности влияния синтезируемых в среде молекулярных агрегатов на макроскопические свойства растворов, глубже понять механизмы взаимного растворения различных жидкостей, ориентационную динамику молекул, а также определить механизмы возникновения надмолекулярных и клатратоподобных образований в молекулярных растворах, и др. Среди полярных жидкостей особое место занимают спирты, кислоты и вода, ассоциированные Н-связями.

Рефрактометрия является одним из самых простых физических методов анализа с затратой минимального количества анализируемого вещества и проводится за очень короткое время. Метод, основанный на явлении преломления или рефракции т.е. изменении направления распространения света при переходе из одной среды в другую. Преломление, так же как и поглощение света, является следствием взаимодействия его со средой. Слово рефрактометрия означает измерение преломления света, которое оценивается по величине показателя преломления. Метод этот обладает целым рядом преимуществ, в результате чего он нашел широкое применение, как в химических исследованиях, так и при контроле технологических процессов.

В литературе имеется большое количество работ, посвященных экспериментальному исследованию диэлектрических свойств водно-мало изучены. Особый интерес к исследованию как диэлектрических, так и оптических свойств водных растворов УК в широком интервале концентраций компонент связан с их успешным применением в современных химических технологиях, например, при производстве лекарственных средств (аспирин, фенацетин), ацетатов и малеинового ангидрида, и др.

Анализ диэлектрических спектров органических растворов важен не только для получения конкретных физико-химических данных о

структурных релаксациях системы, но и также для выявления точных механизмов формирования кластерных образований в растворах. В то же время, изучение поведения спектров диэлектрической релаксации системы позволяет определить ряд параметров порядка координационное число, энтропию активации, параметр корреляции, и др. Изменение последних свидетельствует о перестройке структуры в одно- и многокомпонентных жидкостях.

Среди органических жидкостей несомненный интерес представляют УК и ее водные растворы. Они участвуют в цикле трикарбоновых кислот, метаболизме этанола с двумя дегидрогеназами, и т.д. Установление связи между макроскопическими свойствами УК и межмолекулярной Н-связи в ее водных растворах являлось объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований.

Следует отметить важную роль наличия водородной связи в жидкостях. Например, несмотря на близость значений дипольных моментов молекул этанола и УК (~5 Дебай), относительная диэлектрическая постоянная последней ( $\epsilon_A \approx 6.15$ ) значительно меньше чем аналогичный параметр этанола ( $\epsilon_E \approx 24.8$ ). Это объясняется наличием сильной разветвленной Н-связи в УК, приводящей к образованию димеров различных конфигураций [10], существование которых сохраняется и в газовой фазе. В жидкой УК содержится смесь связанных Н-связью димеров и ассоциатов, состоящих из некоторого числа молекул УК. Водородная связь осуществляется между атомами кислорода одной молекулы УК и водородом карбоксильной группы COOH другой молекулы. Однако, молекулы УК образуют не циклические димеры, а цепные структуры.

Таким образом, для определения конкретных условий и механизмов формирования кластеров в водных растворах УК необходимо проведение детальных теоретических и экспериментальных исследований

концентрационной зависимости структурно-чувствительных свойств растворов.

### 1.1. Экспериментальная часть: оптическая рефрактометрия

В данной работе нами теоретически и экспериментально исследованы диэлектрические и рефрактивные свойства водных растворов уксусной кислоты ( $C_2H_4O_2$ ) в широком интервале концентраций компонент (0-1 м.д.). Водные растворы УК готовили гравиметрическим методом. Для этого использовали «уксусную кислоту» ( $\approx 99.8\%$ ) и дважды дистиллированную воду фирмы «SIGMA-ALDRICH», США.

Эксперименты по измерению конкретных значений показателя преломления ( $n$ ) бинарной смеси «УК - вода» при различных концентрациях компонент были проведены с использованием высокочувствительного цифрового рефрактометра марки «PAL=BX/RI» (производитель ATAGO, Япония). При этом ошибка измерения конкретных значений параметра  $n$  в исследованных растворах на длине волны  $D_1$  =линииатома натрия ( $\lambda=589.3$  нм) не превышала  $\Delta n \leq 0.0001$ . Время измерения точных значений показателя преломления и температуры водного раствора УК в реальном масштабе времени при фиксированной концентрации УК не превышало 10 секунд.

Для каждой фиксированной концентрации водного раствора УК ( $C=0 \div 1$  м. д.) производилось не менее трех последовательных измерений значения показателя преломления раствора при комнатной температуре ( $298 \div 0.05$  К), и их усреднение. При этом объем образца раствора, необходимого для проведения одного акта измерения показателя преломления, не превышал 0.5 мл. Хранение растворов УК между отдельными этапами измерения производилось при комнатной температуре в темном помещении.

Избыточный коэффициент преломления  $n^E$  растворов «УК-вода» задавался по следующей формуле:

$$n^E = n_{sol} - [n_w(1-C) + n_A \cdot C], \quad (4)$$

где  $n_w$ ,  $n_A$  и  $n_{sol}$  - коэффициенты преломления чистой воды, УК и водного раствора УК, соответственно.

Согласно электромагнитной теории Максвелла для прозрачных диэлектрических жидкостей, магнитная проницаемость которых близка к единице ( $\mu=1$ ), величина показателя преломления среды связана с диэлектрической проницаемостью среды следующим соотношением  $n \approx \sqrt{\varepsilon}$ , или  $(n^E)^2 \approx \varepsilon^E$  поведение кривых избыточной диэлектрической проницаемости и избыточного показателя преломления растворов подтверждает образование стабильных гетеромолекулярных комплексов в водных растворах уксусной кислоты.

## 1.2. Теоретическая часть: метод молекулярной динамики

В данной главе изложены методы и подходы, применяемые в исследовании молекулярных кластеров и комплексов: теория функционала плотности, приближение для функционала обменно-корреляционной энергии и приближение локальной плотности.

Исследование квантово-механических систем, содержащих большое число электронов, становится практически неосуществимым, когда мы пытаемся включить в рассмотрение взаимодействие между электронами. Однако в ряде случаев можно прийти к разумным результатам, полностью пренебрегая этим взаимодействием или, только учитывая его грубо в среднем, т.е. считая, что электроны движутся более или менее независимо друг от друга в некотором среднем поле. Одним из таких подходов, широко применяемых как в физике, так и в химии, является метод функционала плотности. Вклад теории функционала плотности (ТФП) в теорию многочастичных квантовых систем, включая проблему электронной структуры молекул и конденсированных сред, можно рассматривать в двух аспектах.

Во-первых, это вклад в область фундаментальных представлений. Теоретики – физики и химики, следуя по пути уравнения Шрёдингера, привыкли мыслить в терминах усеченного гильбертова пространства одночастичных орбиталей. Блестящие успехи, достигнутые на этом пути, подтверждают плодотворность такой точки зрения. Однако в тех случаях, когда необходима высокая точность, требуется так много слэтеровских детерминантов (в некоторых расчетах  $\sim 10^9!$ ), что это затрудняет понимание. Теория функционала плотности предлагает альтернативный угол зрения, когда в центре внимания оказываются величины в реальном трехмерном координатном пространстве, главным образом, электронная плотность  $n(r)$  основного состояния. Другие величины, представляющие большой интерес для ТФП: плотность обменно-корреляционной дырки  $n_{xc}(r, r')$ , которая описывает уменьшение полной плотности электронов в точке  $r'$ , вызванное присутствием электрона в точке  $r$ , а также функция линейного отклика

$\chi(r, r', \omega)$ , описывающая изменение полной плотности в точке  $r$ , вызванное возмущающим потенциалом частоты  $\omega$ , приложенным в точке  $r'$ . Эти величины являются физическими независимыми от представления, и легко поддаются визуализации, даже в случае очень больших систем. Осмысление этих физически наглядных величин позволяет получить более ясное и полное представление о природе много частичных систем.

Во-вторых, ТФП вносит практический вклад. В случае систем, содержащих действительно много частиц, традиционные методы, основанные на использовании многочастичных волновых функции, сталкиваются с «экспоненциальной стенкой» - так называют ситуацию, когда число атомов  $N$  превышает некоторую критическую величину  $N_0$ . В настоящее время для достижения «химической точности» в случае системы без симметрии необходимо  $N_0 \approx 10$  (с точностью до множителя порядка 2). Какое-либо серьезное усовершенствование на существующем направлении развития аналитических и/или вычислительных аспектов этих методов приведет лишь к незначительному увеличению  $N_0$ . Следовательно, задачи, требующие одновременного рассмотрения очень большого числа взаимодействующих атомов  $N/N_0 \gg 1$  (например, больших органических молекул, молекул в растворах, лекарственных препаратов, ДНК и т.д.), непосильны для этих методов. Напротив, при использовании ТФП время  $T$ , необходимое для вычислений, с увеличением числа атомов  $N$  растет достаточно медленно – в настоящее время как  $T \sim N^\alpha$ , где  $\alpha \approx 2-3$ , причем происходит постоянное продвижение по направлению к  $\alpha \approx 1$  (так называемый линейный скейлинг). Современный уровень развития приложений теории функционала плотности (ТФР) позволяет рассчитывать системы, содержащие до  $N_0^1 = O(10^2) - O(10^3)$  атомов.

Суть этой теории заключается в следующем. Доказывается, что энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов  $E_{el}$  во внешнем поле (в данном случае в поле протонов) является однозначным

функционалом электронной плотности. Реальное распределение плотности электронов определяется минимумом этого функционала:  $\frac{\delta E_{el}\{n(r)\}}{\delta n(r)} = 0$ .

Энергия  $E_{el}\{n(r)\}$  может быть представлена в виде:

$$E_{el}\{n(r)\} = T_0\{n(r)\} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' + \int n(r)V_{ext}(r)dr + E_{xc}\{n(r)\},$$

где  $T_0\{n(r)\}$  - кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, имеющих ту же плотность, что и рассматриваемая кристаллическая система;  $V_{ext}(r)$  - внешний потенциал, который в случае кристалла, есть не что иное, как сумма потенциалов ядер (протонов):  $V_{ext}(r) = \sum_n V_n(r - R_n)$ . Через  $E_{xc}\{n(r)\}$  обозначен функционал обменно-корреляционной энергии. Точный вид этого функционала в настоящее время неизвестен. В большинстве расчетов используется так называемое локальное приближение. Это означает, что  $E_{xc}\{n(r)\}$  представляется в виде:

$$E_{xc}\{n(r)\} = \int n(r)\varepsilon_{xc}\{n(r)\}dr,$$

где для  $\varepsilon_{xc}\{n(r)\}$  используется выражение, полученное для однородного электронного газа с заданной плотностью. Выражение для  $\varepsilon_{xc}\{n(r)\}$  достаточно хорошо известно. После этого, записывая  $n(r)$  как плотность системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле  $n(r) = \sum_i^{\varepsilon_m} |\psi_i(r)|^2$ , можно получить для волновых функций  $\psi_i(r)$  уравнение Кона-Шэма (КШ):

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r),$$

где эффективный потенциал  $V_{eff}(r)$  имеет вид:

$$V_{eff}(r) = \sum_n V_n(r - R_n) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}\{n(r)\},$$

и где  $V_{xc}\{\rho(r)\} = \frac{\delta E_{xc}\{n(r)\}}{\delta \rho(r)}$ . В рамках заданного локального приближения для

$E_{xc}\{n(r)\}$  все величины в формулах являются хорошо определенными, и задача расчета энергии основного состояния электронов может быть доведена до конца.

Процедура дальнейших расчетов достаточно проста. На первом этапе строится плотность электронов, например по рецепту Маттейса, как суперпозиция атомных плотностей. Она подставляется в выражение для эффективного потенциала. Далее решается уравнение КШ и из его решения определяется новая плотность по формуле. После этого по новой плотности строится новый потенциал  $V_{eff}(r)$  и решается уравнение КШ. Вся эта процедура продолжается до полного самосогласования. В результате, с использованием полученных решений уравнения КШ, по формуле вычисляется энергия основного состояния электронов  $E_{el}$ . Для расчета полной энергии кристалла к  $E_{el}$  добавляется кулоновская энергия ядер

(протонов): 
$$E = E_{el} + \frac{e^2}{2} \sum_{n,n'} \frac{1}{|R_n - R_{n'}|}.$$

Все эти расчеты могут быть проведены для структуры любого типа и для любых межатомных расстояний, что позволяет получить уравнение состояния и найти состояние, отвечающее локальному минимуму энергии.

### 1.3. Приближения для функционала обменно-корреляционной энергии

Вообще говоря, ТФП является как некий математический формализм, предназначенный для описания электронной плотности  $n(r)$ . Его возникновение было вызвано физическими соображениями, однако, для того, чтобы можно было применить его к конкретным случаям, необходимо иметь эффективные приближения для  $E_{xc}[n(r)]$  в формулировке Кона-Шема (КШ). Это приближение отражают физику электронной структуры и формулируются вне рамок ТФП.

Наиболее важные приближения для  $E_{xc}[n(r)]$  имеют квазилокальный вид:

$$E_{xc}[n(r)] = \int e_{xc}(r, [n(\tilde{r})]) n(r) dr, \quad (2.1)$$

где  $e_{xc}(r, [n(\tilde{r})])$  - обменно-корреляционная энергия на одну частицу в точке  $r$ , представляющая собой функционал от распределения плотности  $n(\tilde{r})$ . Он зависит, главным образом, от плотности  $n(\tilde{r})$  в точке  $\tilde{r}$ , близкой к  $r$ ; здесь «близость» означает микроскопическое расстояние, такое как локальная фермиевская длина волны  $\lambda_F(r) \equiv [3\pi^2 n(r)]^{-1/3}$  или длина экранирования ТФ, которая обычно имеет примерно такую же величину. Формула (2.1), представляющая полный функционал  $E_{xc}$  как интеграл по всему пространству от соответствующего подинтегрального выражения, по-своему виду подобна формуле для кинетической энергии в теории Томаса – Ферми. Все компоненты энергии КШ можно выразить через одно- и двух-частичные матрицы плотности взаимодействующей и невзаимодействующей системы  $n_1(r_1, r'_1)$ ,  $n_2(r_1, r_2; r'_1, r'_2)$  и  $n_1^0(r_1, r'_1)$ ,  $n_2^0(r_1, r_2; r'_1, r'_2)$ , которые отвечают одной и той же физической плотности  $n(r)$  и однозначно определяются ею. При вычислении этих компонентов энергии КШ используются функции Грина, в основном, с аргументами  $(r_1; r'_1)$  и  $(r_1, r_2; r'_1, r'_2)$ , микроскопические близкими друг к другу; более того, для данного  $r_1$  эти функции Грина зависят только от вида  $n(\tilde{r})$  в точке  $\tilde{r}$ , близкой к  $r_1$  – в соответствии с упомянутым

выше свойством «близорукости». Отсюда непосредственно следует формула (2.1) для  $E_{xc}[n(r)]$ , где  $e_{xc}$  — «близорукий» функционал от  $n(\tilde{r})$ .

Далее мы кратко обсудим некоторые пути реализации этого квазилокального подхода.

#### 1.4. Приближение локальной плотности

Простейшее и в то же время в высшей степени полезное приближение для  $E_{xc}[n(r)]$  – это так называемое приближение локальной плотности (ПЛП):

$E_{xc}^{LDA} \equiv \int e_{xc}[n(r)]n(r)dr$ , где  $e_{xc}(n)$  – обменно-корреляционная энергия

однородного электронного газа с плотностью  $n$ . Выражение для обменного вклада в атомных единицах записывается следующим образом:

$e_x(n) \equiv -\frac{0.458}{r_s}$ , где  $r_s$  – радиус сферы, приходящейся на один электрон,

определяется как  $(4\pi/3)r_s^3 = n^{-1}$ . Впервые оценка корреляционного вклада

была сделана Е.П. Вигнером [73]:  $\varepsilon_c(n) \equiv -\frac{0.44}{r_s + 7.8}$ , а позднее – Сперли,

который с помощью метода Монте–Карло вычислил его с высокой точностью (около  $(\pm 1\%)$ ).

Изначально ожидалось, что приближение ПЛП (очевидно, точное для однородного электронного газа) окажется полезным только в случае плотностей медленно меняющихся на масштабах порядка локальной фермиевской длины волны  $\lambda_F$  и длины волны ТФ  $\lambda_{TF}$ . В атомных системах это условие редко выполняется и очень часто серьезно нарушается. Выяснилось, однако, что ПЛП дает в высшей степени полезные результаты для большинства приложений. Этому нашлось рациональное объяснение (по крайней мере, частичное), когда было замечено, что ПЛП удовлетворяет правилу сумм, выражающему нормировку обменно-корреляционной дырки. Другими словами, при условии, что данный электрон находится в точке  $r$ , плотность  $n(r, r')$  других электронов уменьшается вблизи  $r$  по сравнению со средней плотностью  $n(r')$ ; разность представляет собой распределение плотности обменно-корреляционной дырки  $n_h(r'; r)$ , интеграл от которого равен 1.

Решение уравнений КШ в приближении локальной плотности лишь немногим более трудоемко, чем решение уравнений Хартри, и гораздо

проще, чем решение уравнения Хартри-Фока. При этом типичная точность расчета обменной энергии КШ – порядка 0 (10 %), в то же время обычно меньшая по величине корреляционная энергия существенно завышается, как правило, примерно в 2 раза. В большинстве случаев обе ошибки частично сокращаются. Из практики расчетов известно, что ПЛП дает энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с точностью 10 – 20 %. Несмотря на это, длины связей и, следовательно, геометрическое строение молекул и твердых тел получаются в ПЛП, как правило, с точностью ~ 1%. Приближение локальной плотности, как и приближение локальной спиновой плотности ((ЛСМ)– обобщение ПЛП для систем с неспаренными спинами), может оказаться непригодным в одном из некоторых случаев, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда эффекты электрон–электронного взаимодействия столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом.

Расчеты выполнялись с помощью программного пакета GROMACS 4.5.3. Структура изученных молекул и плотность внутримолекулярного распределения их зарядов определяли квантово-химическим методом на базе пакета GAUSSIAN.

Межмолекулярные взаимодействия рассчитывались парным потенциалом  $V_{ij}(r_{ij})$ , который представлен в виде суммы Кулоновского потенциала и потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{ij}^{el}(r_{ij}) + V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $q_i$  и  $q_j$  - заряды атомов  $i$  и  $j$ ,  $r_{ij}$  - расстояние между центрами взаимодействия атомов молекулы;  $\sigma_{ij}$  - ван-дер-ваальсовы диаметры атомов  $i$  и  $j$ ,  $\epsilon_{ij}$  - глубина потенциальной ямы атомов  $i$  и  $j$ , соответственно. В случае

парных взаимодействий атомов, параметры  $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{ij}$  определялись правилом Лоренца-Бертелота:

$$S_{ij} = \frac{S_i + S_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}.$$

Для параметров взаимодействия первоначально было использовано силовое поле GROMOS53A6c последующей оптимизацией зарядов атомов кислорода и углерода молекулы УК для воспроизведения экспериментальных значений диэлектрических постоянных компонент растворов.

Расчеты проводились при фиксированных значениях давления и температуры растворов с использованием алгоритмов баростатирования и термостатирования Берендсена в кубическом боксе, заполненном молекулами УК и воды в различных соотношениях. Уравнение движения решалось алгоритмом Верлета с временным шагом 1.0 фемтосекунда. Дальнодействующие кулоновские силы между молекулами рассчитывались методом Эвальда с точностью  $1 \cdot 10^{-6}$  кДж/моль. Равновесное состояние системы «УК-вода» достигалось в течение  $\sim 5$  наносекунд. Данная процедура расчета повторялась в широком интервале концентрации компонент раствора (0-1 мольная доля) при комнатной температуре ( $T=298$  К). Изотермическая сжимаемость воды в расчетах принималась равной  $4.5 \cdot 10^{-6}$  Па<sup>-1</sup>.

Диэлектрические проницаемости растворов «УК-вода» при различных концентрациях компонент рассчитывались методом молекулярной динамики путем усреднения флуктуаций дипольных моментов молекул системы

$$\varepsilon = 1 + \frac{2\pi \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{3Vk_B T}, \quad (2)$$

где  $M$  – суммарный дипольный момент молекул системы;  $T$  и  $V$  – температура и объем системы, соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Значения избыточной диэлектрической проницаемости водных растворов  $\varepsilon^E$  в широком интервале концентраций УК определялись в виде:

$$\varepsilon^E = (\varepsilon_{Sol} - \varepsilon_{Sol \infty}) - [(\varepsilon_W - \varepsilon_{W\infty})(1 - C) + (\varepsilon_A - \varepsilon_{A\infty})C], \quad (3)$$

где  $\varepsilon_W$ ,  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_{Sol}$  - диэлектрические проницаемости воды, УК и водного раствора УК, соответственно;  $\varepsilon_{W\infty}$ ,  $\varepsilon_{A\infty}$  и  $\varepsilon_{Sol \infty}$  - оптические диэлектрические проницаемости чистой воды, УК и водного раствора УК, соответственно;  $C$  - мольная доля УК в водном растворе.

Метод молекулярной динамики позволяет изучить кинетику изменения диэлектрической релаксации бинарных растворов при температурах, выше температуры кристаллообразования. Рассмотрим диполь-дипольную автокорреляционную функцию системы:

$$\varphi(t) = \langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(t) \rangle + \frac{\langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(t) \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(t) \rangle}{\langle \mu_i(0)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(0) \rangle}, \quad (4)$$

где  $\mu(t)$  - дипольный момент молекулы в момент времени  $t$ . Угловые скобки означают усреднение дипольных моментов по ансамблю частиц. Среднее время релаксации системы связано с автокорреляционной функцией выражением: Диэлектрическая константа  $\varepsilon_0$  системы определяется как:

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{2\pi(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{3k_B T V}, \quad (5)$$

где  $T$  - температура,  $V$  - объем,  $M$  - полный дипольный момент системы,  $k_B$  - постоянная Больцмана. Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$  определяется выражением:

$$\frac{\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - \int_0^\infty \phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (6)$$

где  $\omega$  - частота внешнего электромагнитного поля,  $\varepsilon_\infty$  - высокочастотный предел диэлектрической проницаемости системы.

В общем случае, когда процесс релаксации системы описывается не одним, а  $n$ -ым количеством времен релаксации, то комплексная диэлектрическая проницаемость среды может быть представлена в виде:

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}}{1 + \frac{3\varepsilon_n}{2\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}} i\omega \tau_{n+1}}. \quad (7)$$

Для систем с одним временем релаксации, выражение (7) принимает вид:

$$\frac{\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{A}{1 + (i\omega \tau)^2}. \quad (8)$$

Из-за наведенных взаимодействий, вокруг рассматриваемой молекулы возникает эффективное внутреннее поле, которое существенно влияет на релаксационные процессы. По теории Онзагера (8) выражение для действующего поля можно представить в виде:  $G = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + 1} E$ , где  $E$  - напряженность внешнего поля. Таким образом, выражение для времени диэлектрической релаксации принимает вид:

$$\tau^* = \frac{3\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \tau.$$

Учет действующего поля позволяет установить связь между макроскопической диэлектрической проницаемостью среды и характеристиками межмолекулярных взаимодействий.

## 2 ОПТИЧЕСКАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

### 2.1. Исследование структуры водных растворов тетрагидрофурана

Диэлектрическая спектроскопия обладает высокой чувствительностью к структурным и релаксационным изменениям в среде, позволяет глубже понять механизмы взаимного растворения веществ, ориентационную динамику молекул, образования надмолекулярных ассоциатов, клатратных структур, и др.

В данной работе нами изучены диэлектрические свойства водных растворов тетрагидрофурана (ТГФ) и при комнатной температуре 298 К, концентрации ( $x=0\div 1$  м.д.) и давлении 0.1 МПа. Интерес к исследованиям диэлектрических спектров ТГФ вызвано их применением как хороших стабилизаторов молекулярных структур аминокислот и белков. Трактование их спектров представляется важным, поскольку они содержат информацию о различных структурных релаксациях, которые ответственны за доминирующие взаимодействия в жидкостях, в частности, за формирование кластеров. Известно, что молекулы этих жидкостей способствуют образованию клатратных структур в воде, которые рассматриваются как перспективный материал для хранения и использования водорода, углекислого газа и др.

ТГФ в чистом виде не образует кластеры из-за наличия бензольного кольца, однако образует ассоциаты и пространственные структуры в бинарных жидкостях. Молекулы ТГФ в растворах образуют межмолекулярные водородные связи, влияние которых на характер молекулярного упорядочения еще не совсем ясен.

Целью настоящей работы является изучение времен диэлектрической релаксации в растворах тетрагидрофуран–вода и при комнатной температуре и давлении 0.1 МПа.

Диэлектрические свойства ТГФ и его водных растворов были исследованы при значении давления 0.1 МПа и комнатной температуре.

Расчетные значения дипольного момента молекулы и диэлектрической постоянной ТГФ составили 2.2 Д и 7.8 соответственно, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в.

Кривые диполь-дипольных корреляционных функции лучше всего описываются би-экспоненциальной функцией:

В таблице 3 представлены времена релаксации,  $A_1$  и  $A_2$  параметры зависящие от влияния на определенную молекулу окружающих молекул. Видно, что в растворах ТГФ-вода наблюдаются два времени релаксации связанные с взаимодействиями ТГФ-ТГФ и ТГФ – вода (рисунок 1).





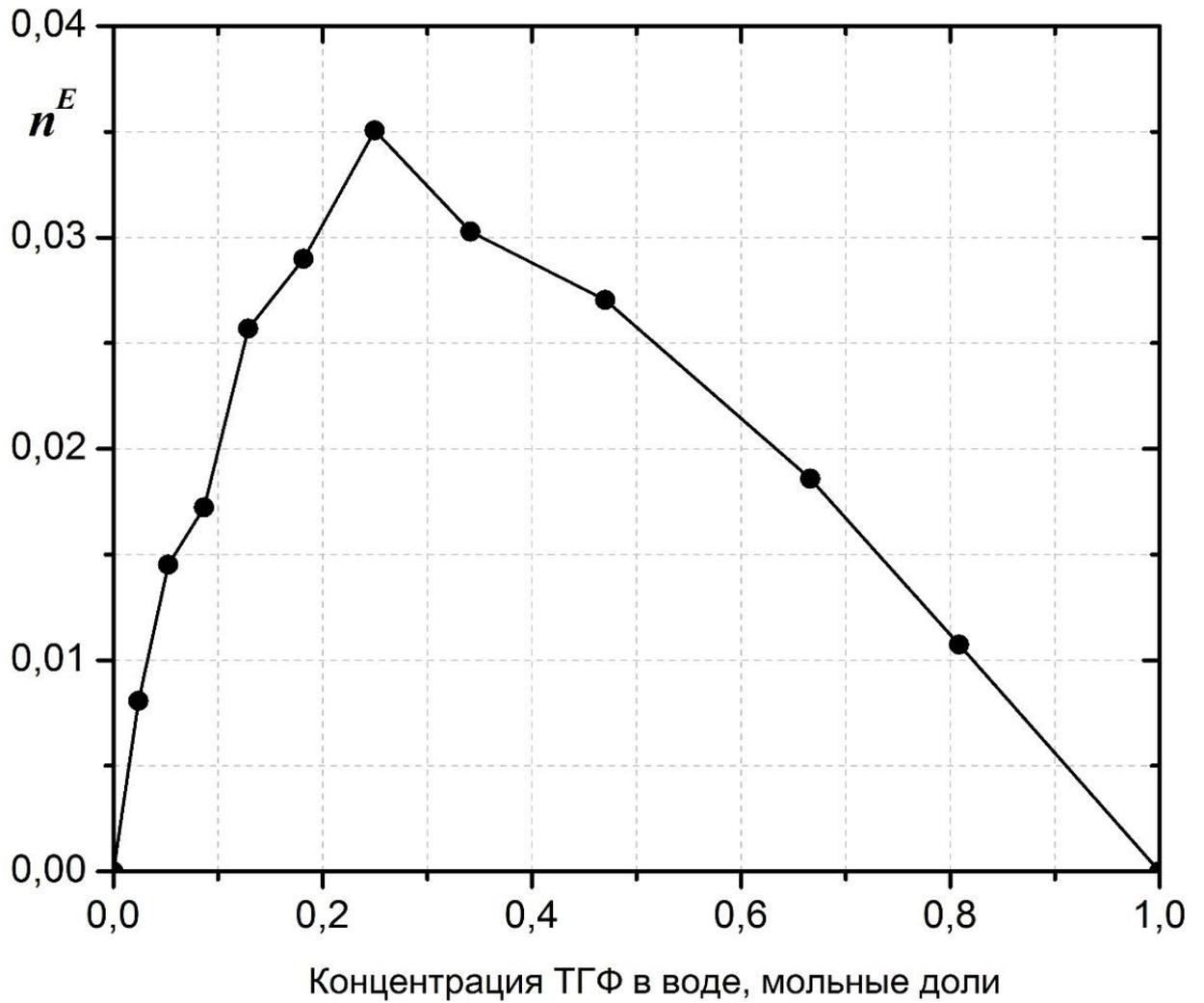


Рисунок 1. Изменение абсолютных значений избыточного показателя преломления  $n^E$  водных растворов тетрагидрофурана при различных исходных концентрациях компонент.

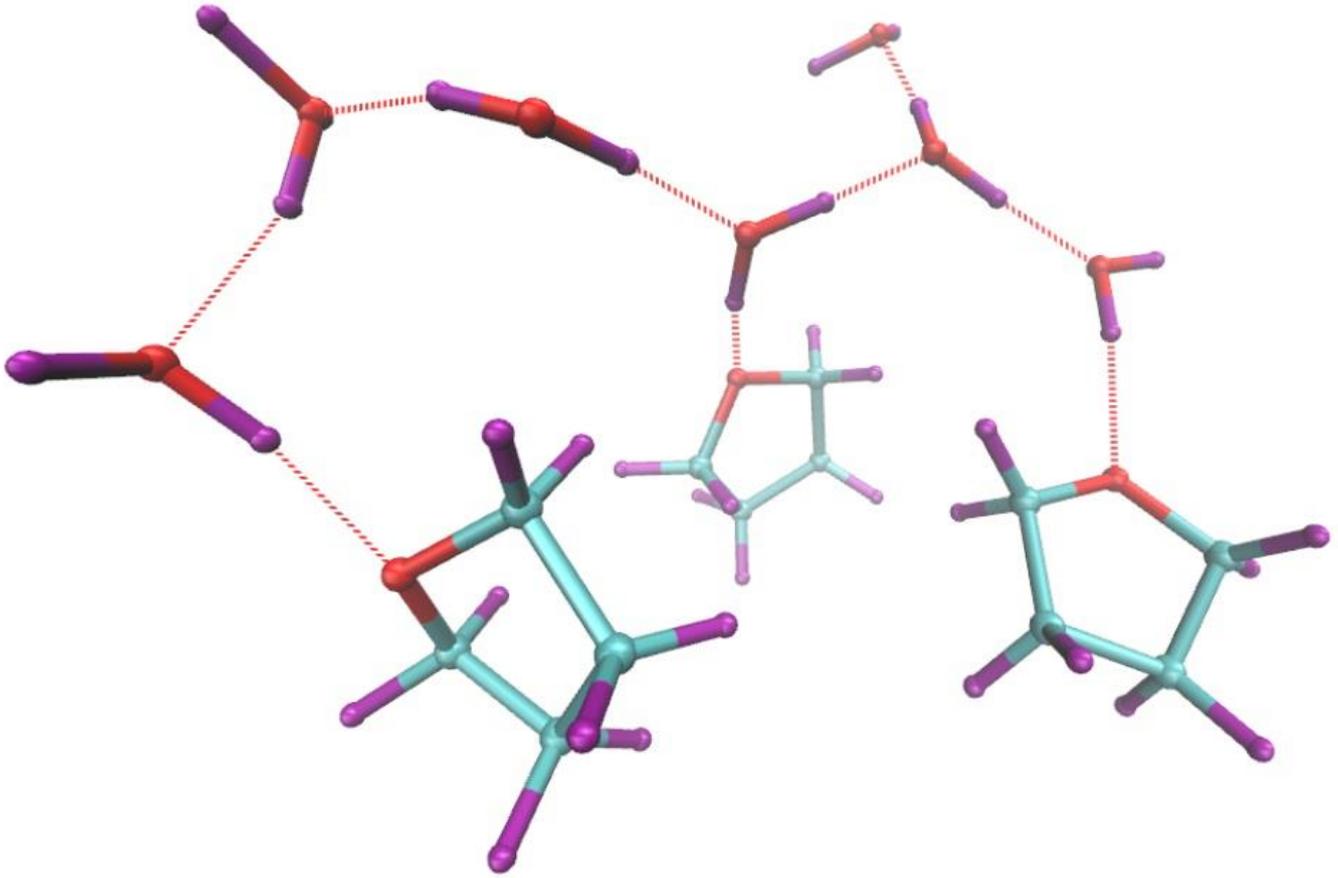


Рисунок 2. Образование гетеромолекулярных структур с Н-связью между молекулами воды и тетрагидрофурана при фиксированной концентрации последней  $\sim 0.3$  м.д. в растворе.

Значение времени диэлектрической релаксации в воде, полученное из автокорреляционной функции, составляет ~9.75 пс, а в чистом ТГФ ~20 пс (Таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные значения концентрации и избыточного показателя преломления водных растворов тетрагидрофурана.

$C$ , Молные доли	$n^E$ ТГФ-вода
1.0000	0.0000
0.7864	0.0119
0.6664	0.0185
0.4703	0.0270
0.3412	0.0302
0.2497	0.0350
0.1816	0.0289
0.1289	0.0256
0.0868	0.0172
0.0525	0.0145
0.0240	0.0080
0.0000	0.0000

Известно, что молекулы ТГФ слабо взаимодействуют между собой и не образуют Н-связи, вследствие чего диэлектрическая релаксация в ТГФ происходит быстрее, чем в ДМФА.

По концентрационной зависимости избыточной диэлектрической проницаемости бинарной жидкости можно судить о структурных особенностях и возникновении гетеромолекулярных связей. Если значение избыточной диэлектрической проницаемости близко к нулю, то смешиваемые

жидкости взаиморастворимы без образования гетеромолекулярных Н-связей.

Избыточная диэлектрическая проницаемость бинарного раствора может быть рассчитана выражением:

$$\epsilon^m = (\epsilon_{sys} - \epsilon_{\infty}) - [(\epsilon_{0w} - \epsilon_{w\infty})(1 - X) + (\epsilon_{0TGF} - \epsilon_{TGF\infty})X] , \quad (2)$$

где  $\epsilon_{sys}$ ,  $\epsilon_{0w}$  и  $\epsilon_{0TGF}$  - диэлектрические проницаемости бинарной смеси, воды и ТГФ соответственно,  $\epsilon_{i\infty}$  - оптическая диэлектрическая постоянная,  $X$  - концентрация ТГФ. Отрицательные значения параметра  $\epsilon^m$  указывают на встраивание молекул “гостей” в пустоты междуузлия сетки Н-связей воды, локально изменяющий структуру воды, и способствующий образованию новых Н-связей. Амплитуда  $\epsilon^m$  пропорциональна количеству образованных межмолекулярных Н-связей. В случае  $\epsilon^E > 0$  молекулы растворенной жидкости способствуют образованию линейных структур или димеров, в противном случае образуются многомерные Н-связи. Молекулы ТГФ не образуют Н-связи между собой, следовательно, с ростом концентрации ТГФ происходит уменьшение значения  $\epsilon^m$  раствора. Во всем изученном концентрационном интервале избыточная диэлектрическая проницаемость смеси ТГФ-вода проявляет нелинейный характер (рис.5), что свидетельствует об образовании Н-связей между молекулами ТГФ и воды. Присутствие молекул ТГФ в растворе приводит к частичному разрушению сетки Н-связей воды, вызывая уменьшение величины диэлектрической проницаемости бинарной смеси. Минимальное значение параметра  $\epsilon^m$ , достигаемое при концентрации  $x=0.3$  моль и атмосферном давлении соответствует оптимальной концентрации, при которой образуются стабильные агрегаты ТГФ-вода со стехиометрическим соотношением молекул 1:2.

Взаимодействие молекул ТГФ и воды приводит к переориентации диполей раствора, увеличивая вероятность образования смешанных агрегатов,



## 2.2. Исследование структуры водных растворов уксусной кислоты

Изменение численных значений параметров  $\varepsilon^E$  и  $n^E$  бинарной смеси «УК-вода» с ростом концентрации одной из компонент (например, уксусной кислоты) позволяет судить о происходящих в растворе структурных изменениях. Отрицательное значение параметра  $\varepsilon^E$  раствора свидетельствует о встраивании молекул УК в пустоты-междоузлия сетки Н-связей воды, локально изменяя при этом структуру среды с образованием новых многомерных Н-связей в растворе [20-22].

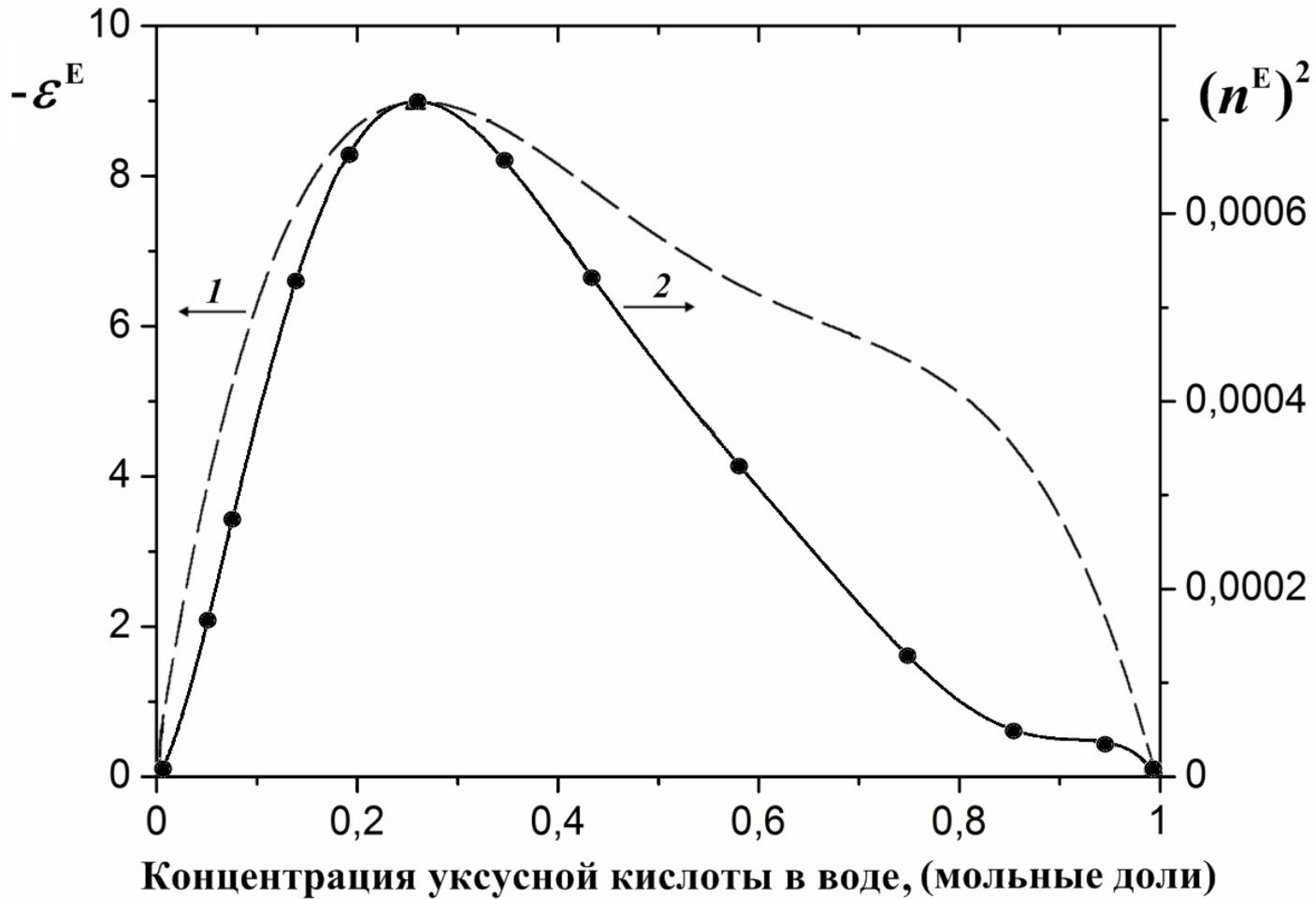
В том случае, когда  $\varepsilon^E > 0$ , молекулы УК образуют линейные структуры или димеры, окруженные молекулами воды. Как в случае  $\varepsilon^E > 0$ , так и в противном случае, значение параметра  $\varepsilon^E$  пропорционально числу образованных межмолекулярных Н-связей в растворе.

Если  $\varepsilon^E = 0$ , то смешиваемые жидкости взаиморастворимы без образования гетеромолекулярных структур с Н-связью.

На рисунок 3 представлены зависимости расчетных значений избыточной диэлектрической проницаемости (кривая 1) и экспериментальных значений избыточного показателя преломления (кривая 2) водных растворов УК в широком интервале концентраций компонент. Экстремальные значения параметров  $\varepsilon^E$  и  $(n^E)^2$  раствора соответствуют значениям концентраций УК, при которых, в бинарной смеси «УК-вода» образуется максимальное количество гетеромолекулярных структур с Н-связью. Видно, что в исследованном интервале концентраций УК, значение параметра  $\varepsilon^E$  раствора отрицательно (см. рисунок 3, кривая 1), что указывает на образование водородных связей между молекулами УК и воды. Минимальное значение параметра  $|\varepsilon^E| \approx 9$ , достигаемое при концентрации УК в растворе, равной  $C = 0.25$  моль, свидетельствует об образовании в растворе стабильных гетеромолекулярных агрегатов «УК-вода» со стехиометрическим соотношением молекул 1:2. Данный результат также подтверждается экспериментальными измерениями избыточных значений

показателя преломления ( $n^E$ ) растворов «УК-вода» на длине волны  $\lambda=589,3$  нм (см. рисунок 3, кривая 2). При этом, максимальное значение избыточного показателя преломления раствора достигается при концентрации УК, равной

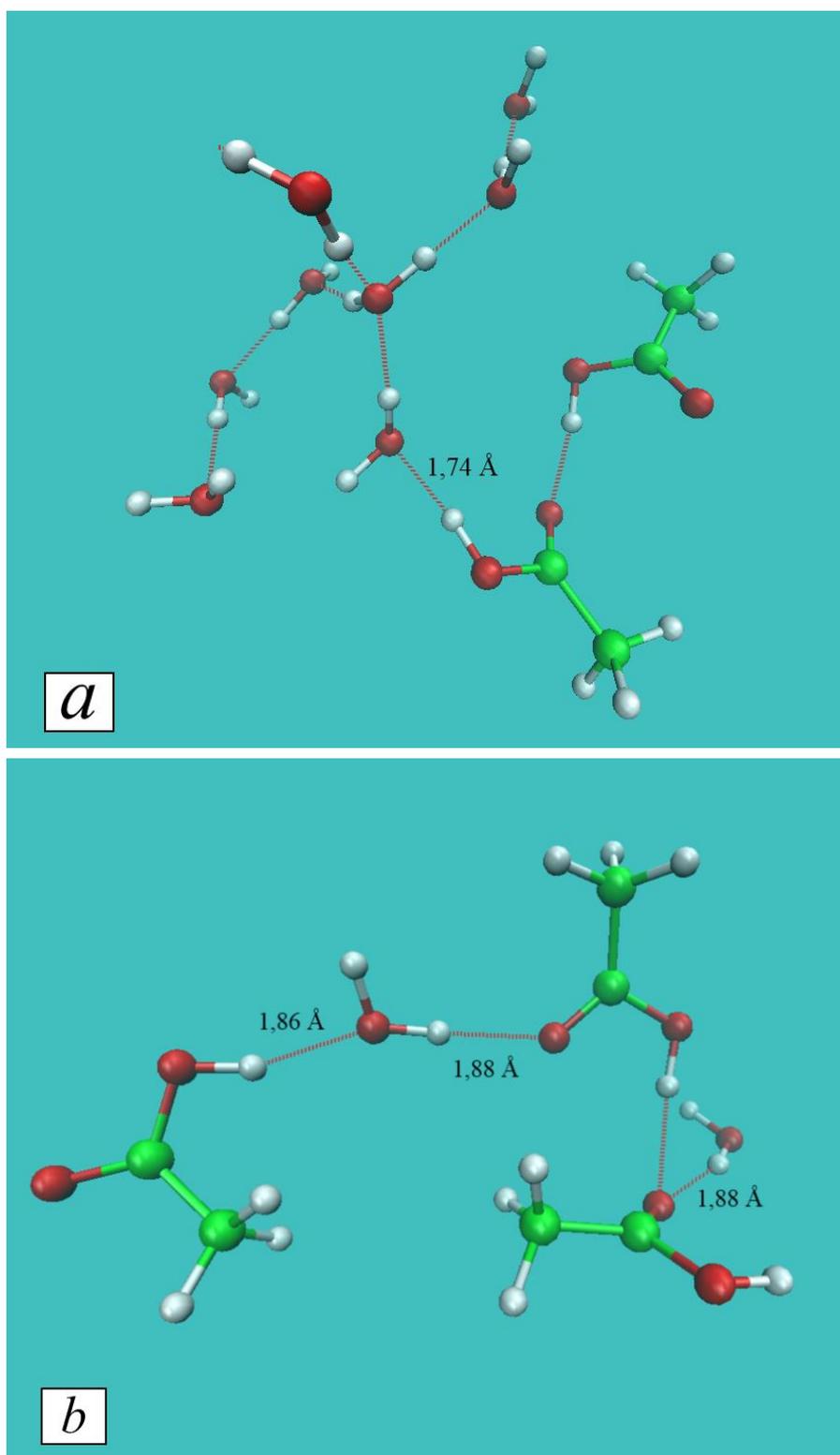
$$C=0.4 \text{ м.д. (см. рисунок 3, кривая 2)}$$



**Рис. 3.** Изменение абсолютных значений избыточной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^E$  (кривая 1) и избыточного показателя преломления  $n^E$  (кривая 2) водных растворов уксусной кислоты при различных исходных концентрациях компонент.

Таким образом, результаты численного моделирования процессов самоорганизации, протекающей в водном растворе УК, показали, что при любых исходных концентрациях УК устанавливается термодинамическое равновесие между различными типами молекулярных ассоциатов, таких как циклические и разомкнутые димеры, агрегаты островного типа, и др.

На рис. 3 показано формирование и эволюция изменения гетеромолекулярных структур, сформированных в растворе «УК-вода». В области низких концентраций УК ( $C \approx 0.3$  м.д.) образуются кольцевые димеры уксусной кислоты и молекулярные ассоциаты «вода-вода» островного типа (см. рисунок 4-а). По истечении  $\sim 10$  наносекунд расчетного времени, происходит перестройка структуры раствора от циклических к открытым димерам с образованием гетеромолекулярных ассоциатов, в которых, две молекулы УК связаны с одной молекулой воды посредством Н-связи (см., например, рисунок 4-б).



**Рисунок 4.** Образование и эволюция изменения гетеромолекулярных структур с Н-связью между молекулами воды и УК при фиксированной концентрации последней  $\sim 0.3$  м.д. в растворе: (a) – через 1 нс расчетов; (b) – через 10 нс расчетов методом молекулярной динамики.

### **2.3. Исследование структуры водных растворов инулина**

Исследование молекулярной структуры жидкостей и ее межмолекулярных взаимодействий является одной из самых важных и интересных задач. Этот интерес вызван отсутствием единой теории жидкого состояния, способной одновременно описать все молекулы. Отсутствие единой точки зрения о реальной молекулярной структуре жидкостей не позволяет с точностью описать ее трансформации при изменении состава, ее перестройки под воздействием внешних факторов, возможности образования молекулярных ассоциатов и комплексов.

Молекулярная природа взаимодействий, протекающих в жидкостях все еще не ясна. Это обусловлено сложностью и разнообразием протекающих в них процессах, для корректного описания которых необходимы методы, позволяющие регистрировать происходящие в них процессы в широком диапазоне характерных времен - от  $10^{-14}$  сек до единиц секунд. Разные экспериментальные методы позволяют получать информацию о различных молекулярных процессах в жидкостях.

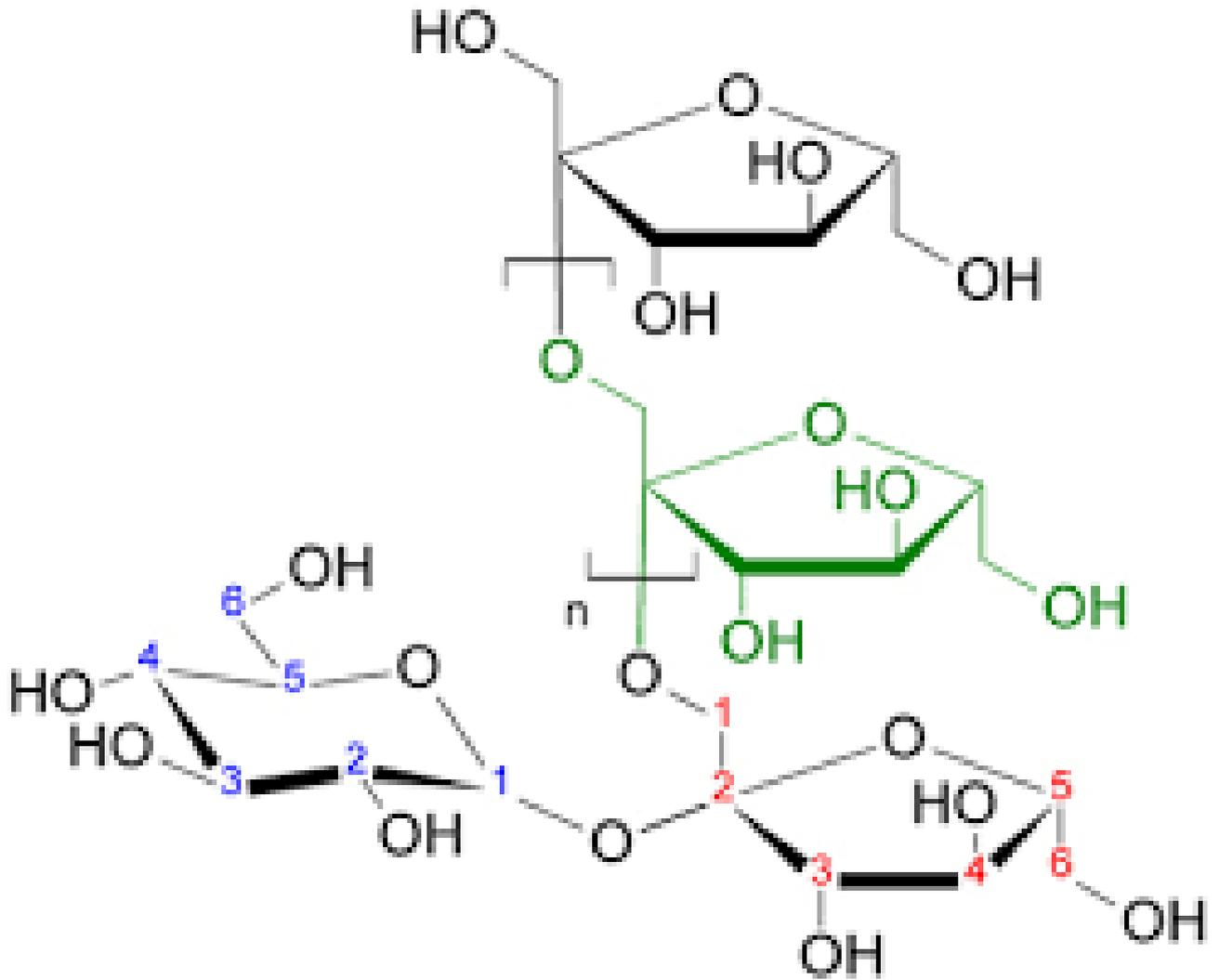


Рисунок 5. Химическая структура молекулы инулина.

Сравнительный анализ возможностей различных методов при исследовании процессов межмолекулярных взаимодействий в водных растворах показывает, что наиболее универсальными являются метод диэлектрической и инфракрасной спектроскопии.

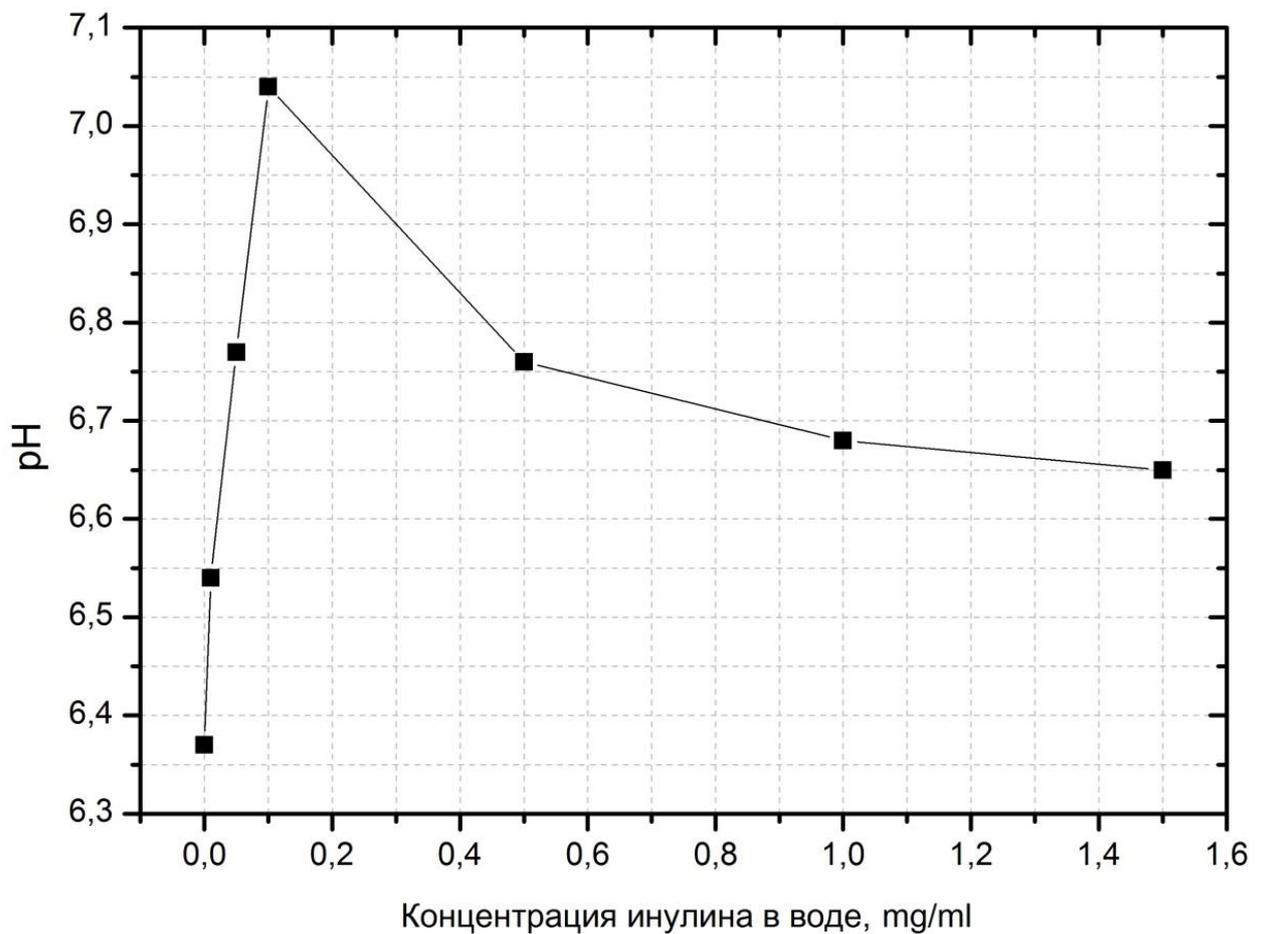


Рисунок 6. Измерения pH водных растворов инулина в зависимости от концентрации.

Диэлектрические свойства водных растворов являются мерой их молекулярной структуры, и могут быть использованы для получения информации о фундаментальных свойствах жидкостей, о молекулярной динамике жидких систем, о процессах молекулярной реориентации.

Исследование диэлектрических спектров дает возможность определить параметры порядка: координационное число, параметр корреляции, изменение которых свидетельствует о структурной перестройке. Параметры порядка связаны со статической  $\epsilon_0$  и оптической  $\epsilon_\infty$  константами и временем релаксации  $\tau$ , которые входят в соотношения, описывающие спектры комплексной диэлектрической проницаемости. Диэлектрические измерения могут дать сведения о реакции системы в равновесии и о процессах установления равновесия после изменения внешних сил, действующих на систему.

Таблица 2. Экспериментальные значения концентрации рН и проводимости водных растворов инулина.

мольные доли инулина	рН	проводимость, mkS/cm
0,00	6,37	200
0,01	6,54	660
0,05	6,77	512
0,10	7,04	550
0,50	6,76	569
1,50	6,68	711
1,50	6,65	823

В водных растворах происходит динамическое образование молекулярных комплексов, которые оказывают заметное влияние на свойства растворов. Спектры поглощения исследуемых соединений вызваны образованием водородной связи, основным признаком которой является смещение полосы валентного колебания связи в низкочастотную область и уширение полос в ИК спектре. Поэтому для их объяснения необходимо привлекать дополнительную информацию о возможной структуре сложного спектра и форме составляющих его полос, анализ которых стал возможен только с появлением компьютерного моделирования. Современные исследования комплексов с водородными связями невозможно представить без проведения детальных квантовых расчетов. Только на основе последовательного согласования результатов расчетов с данными спектральных исследований можно установить как качественные, так и количественные закономерности в сложных и разнообразных процессах ассоциации молекул в растворах.

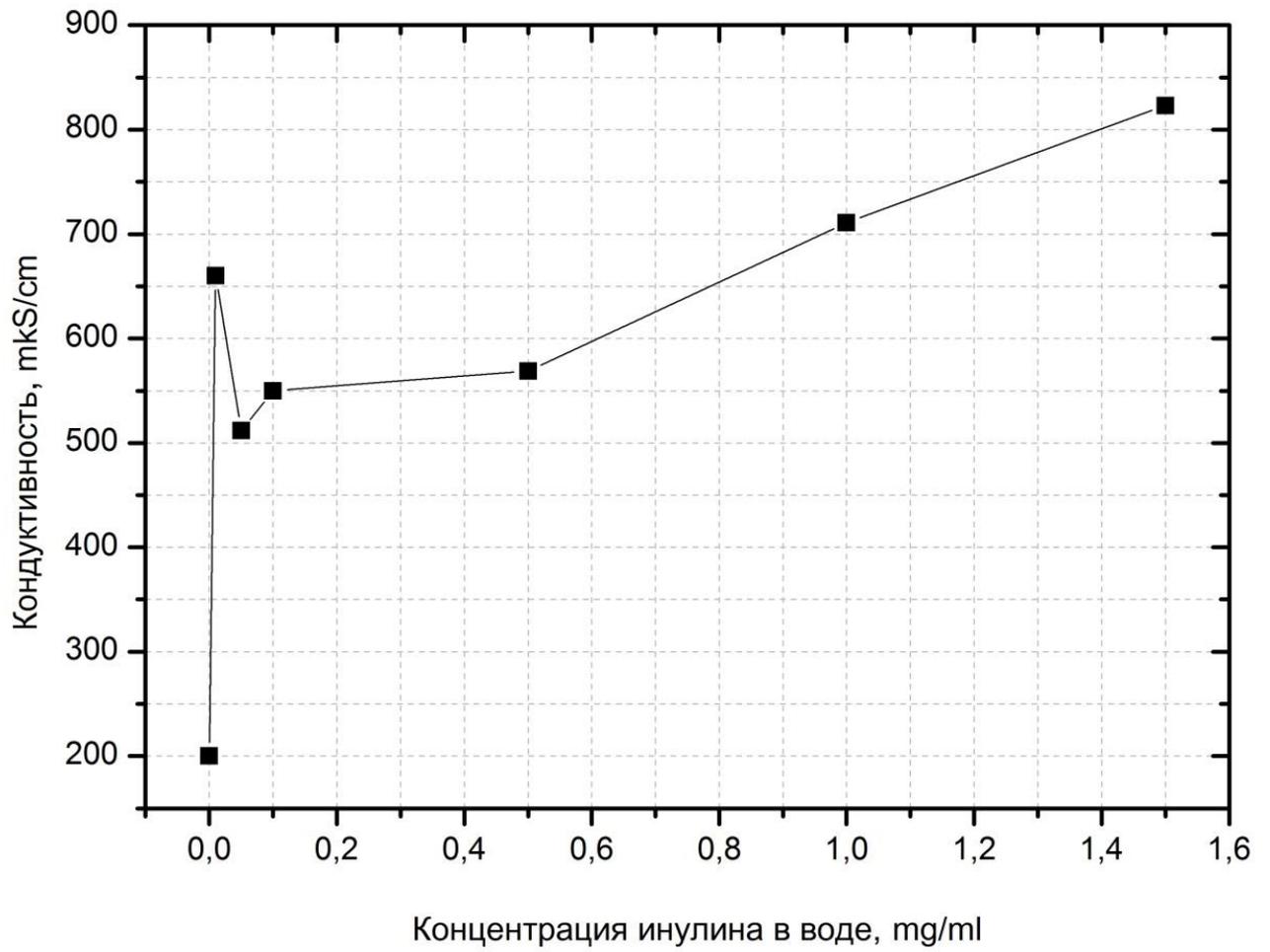


Рисунок 7. Измерения проводимости водных растворов инулина в зависимости от концентрации.



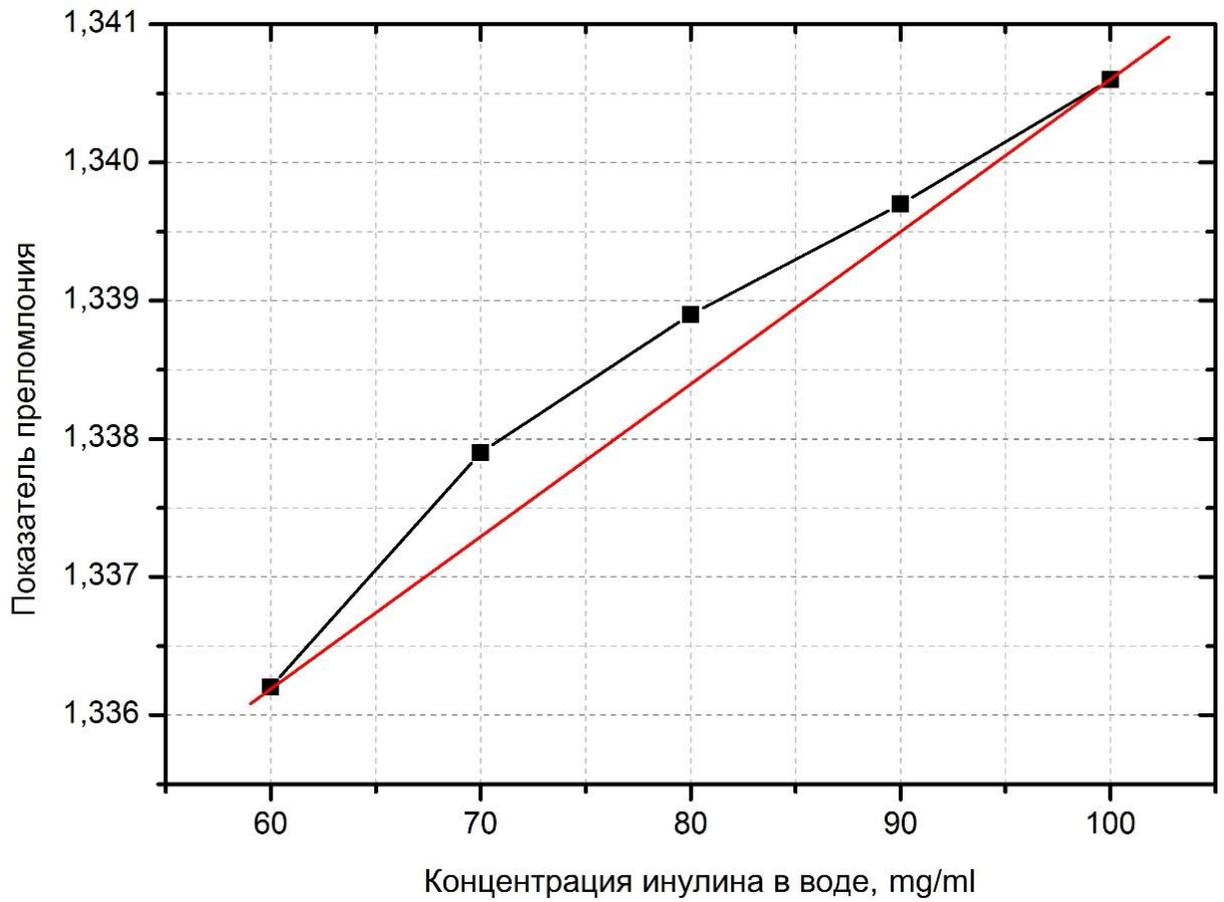


Рисунок 8. Измерения показателя преломления водных растворов инулина.

Важно заметить, что водородные связи долгое время рассматривались как вторичные молекулярные взаимодействия с незначительным влиянием на физико-химические свойства жидкостей. Однако число известных молекулярных явлений определяемых водородной связью постоянно растет. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование возможности образования водородных связей в полярных растворителях и их роли в формировании различных типов комплексов.

## 2.4. Использованные материалы и методы

В экспериментах использовались: тетрагидрофуран ( $C_4H_8O$ ) марки стандарт, массовая доля основного вещества не менее 99,9 масс.%, и N,N-диметилформамид ( $C_3H_7NO$ ), чистота ~99.9 масс.%, полученные от «ReagentPlus», а также этанол ( $C_2H_6O$ ) абсолютированный (~99,9 масс.%) от компании «Sigma-Aldrich» и дважды дистиллированную в лаборатории воду с pH=5.04. Водные растворы ТГФ, ДМФА и ЭС готовили гравиметрическим (т.е. весовым) методом. Для этого использовались высокоточные аналитические весы марки EP 214C (OhausExplorerPro, Швейцария) с погрешностью  $\leq 0.0002$  грамма. Каждый водно-органический раствор заданного состава готовился отдельно и не использовался при подготовке растворов с другой концентрацией составов.

Прецизионные измерения точных значений показателей преломления ( $n$ ) ряда изученных нами чистых однокомпонентных жидкостей (вода, ТГФ, ДМФА, ЭТ), а также водных растворов ТГФ, ДМФА и ЭТ в широком интервале концентраций компонент (т.н. бинарных смесей) проводились на длине волны D<sub>2</sub>-линии атома натрия ( $\lambda=589,0$  нм) при помощи высокочувствительного цифрового рефрактометра марки «**RX-7000 alpha**» с точностью  $\pm 0,0001$  и функцией регистрации температуры (ATAGO, Япония), программно подключенного к персональному компьютеру. Во избежание возможного влияния даже незначительных колебаний температуры как на плотность воды, так и на плотность органического растворителя, следовательно на плотность исследованных нами водно-органических растворов, все приведенные ниже эксперименты проводились в закрытом термостатированном рабочем боксе при фиксированной температуре  $T=20\pm 0.2$  °C и атмосферном давлении. Стабильность температуры в измерительном боксе контролировалась при помощи встроенного

термостата на элементе Пельтье. Длительность измерения показателя преломления каждого образца раствора составляла не более 5 сек.

## 2.5. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные в экспериментах точные значения показателей преломления ( $n_{\text{смесь}}$ ) водно-органических растворов (с точностью до четвертого знака после запятой), соответствующие различным концентрациям ТГФ, ДМФА и ЭС в воде на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре, представлены в таблицах 1–3.

Далее из полученных табличных данных рассчитывались конкретные значения избыточных показателей преломления водно-органических растворов по формуле

$$n^E = n_{\text{смесь}} - (X_1 n_1 + X_2 n_2).$$

Здесь  $X_1$  и  $X_2$  – мольные фракции (доли), а также  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления чистой дистиллированной воды и чистого органического растворителя, соответственно;  $n_{\text{смесь}}$  – измеренные в экспериментах показатели преломления водно-органических смесей в широком интервале концентраций компонент. Полученные нами конкретные значения избыточного параметра  $n^E$  для всех исследованных нами бинарных растворов «ТГФ+вода», «ДМФА+вода» и «ЭС+вода» в широком интервале концентраций компонент представлены в таблицах 1–3.

**ТАБЛИЦА 1.** Экспериментально измеренные значения показателей преломления ( $n_{\text{смесь}}$ ) и избыточных показателей преломления ( $n^E$ ) водных растворов ТГФ при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора  $T=22$  °С.

Избыточные показатели преломления ( $n^E$ ) водных растворов ТГФ на длине волны D <sub>2</sub> - линии атома натрия ( $\lambda = 589$ нм)						
Мольная доля ТГФ	Свежий раствор		После 3-х месяцев хранения раствора		После 6-ти месяцев хранения раствора	
	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$
1,00000	1,4045	0,00000	1,4046	0,00000	1,4046	0,00000
0,80830	1,4014	0,01074	1,4034	0,01274	1,4025	0,01180
0,66641	1,3990	0,01859	1,4024	0,02195	1,4008	0,02032
0,47030	1,3933	0,02704	1,3959	0,02965	1,3961	0,02980
0,34120	1,3872	0,03027	1,3901	0,03320	1,3841	0,02713
0,24978	1,3854	0,03507	1,3886	0,03832	1,3909	0,04054
0,18164	1,3744	0,02899	1,3817	0,03635	1,3763	0,03087
0,12890	1,3673	0,02569	1,3748	0,03327	1,3676	0,02598
0,08686	1,3558	0,01723	1,3722	0,03371	1,3662	0,02762
0,05257	1,3506	0,01450	1,3548	0,01879	1,3451	0,00900
0,02407	1,3421	0,00806	1,3435	0,00956	1,3383	0,00426
0,00000	1,3323	0,00000	1,3322	0,00000	1,3323	0,00000

**ТАБЛИЦА 2.** Экспериментально измеренные значения показателей преломления ( $n_{\text{смесь}}$ ) и избыточных показателей преломления ( $n^E$ ) водных растворов ДМФА при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора  $T=22$  °С.

Избыточные показатели преломления ( $n^E$ ) водных растворов ДМФА на длине волны D <sub>2</sub> - линии атома натрия ( $\lambda = 589$ нм)						
Мольная доля ДМФА	Свежий раствор		После 3-х месяцев хранения раствора		После 6-ти месяцев хранения раствора	
	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$
1,00000	1,4279	0,00000	1,4273	0,00000	1,4276	0,00000
0,81548	1,4243	0,01402	1,4261	0,01633	1,4260	0,01602
0,67673	1,4218	0,02477	1,4243	0,02771	1,4251	0,02837
0,48198	1,4147	0,03627	1,4199	0,04181	1,4207	0,04257
0,35180	1,4093	0,04330	1,4157	0,04998	1,4185	0,05280
0,25866	1,3991	0,04200	1,4105	0,05363	1,4139	0,05710
0,18871	1,3895	0,03908	1,4012	0,05097	1,4101	0,05998
0,13425	1,3761	0,03088	1,3907	0,04565	1,4034	0,05848
0,09065	1,3642	0,02314	1,3740	0,03309	1,3817	0,04094
0,05496	1,3539	0,01625	1,3658	0,02828	1,3769	0,03955
0,02519	1,3448	0,00999	1,3509	0,01621	1,3571	0,02259
0,00000	1,3324	0,00000	1,3323	0,00000	1,3321	0,00000

**ТАБЛИЦА 3.** Экспериментально измеренные значения показателей преломления ( $n_{\text{смесь}}$ ) и избыточных показателей преломления ( $n^E$ ) водных растворов этанола при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора  $T=25$  °С.

Избыточные показатели преломления ( $n^E$ ) водных растворов этанола на длине волны D <sub>2</sub> - линии атома натрия ( $\lambda = 589$ нм)						
Мольная доля этанола	Свежий раствор		После 3 месяцев хранения раствора		После 6 месяцев хранения раствора	
	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$	$n$	$n^E$
1,000000	1,3610	0,00000	1,3610	0,00000	1,3611	0,00000
0,828460	1,3619	0,00581	1,3621	0,00600	1,3599	0,00374
0,735059	1,3618	0,00838	1,3624	0,00892	1,3597	0,00623
0,552188	1,3615	0,01331	1,3634	0,01512	1,3584	0,01020
0,418366	1,3607	0,01633	1,3607	0,01622	1,3556	0,01125
0,316194	1,3591	0,01766	1,3572	0,01562	1,3549	0,01349
0,235631	1,3566	0,01746	1,3536	0,01431	1,3511	0,01201
0,170477	1,3531	0,01582	1,3501	0,01236	1,3482	0,01099
0,116698	1,3479	0,01216	1,3415	0,00559	1,3429	0,00724
0,071553	1,3430	0,00855	1,3388	0,00417	1,3386	0,00424
0,033117	1,3378	0,00445	1,3352	0,00166	1,3358	0,00255
0,000000	1,3324	0,00000	1,3326	0,00000	1,3323	0,00000

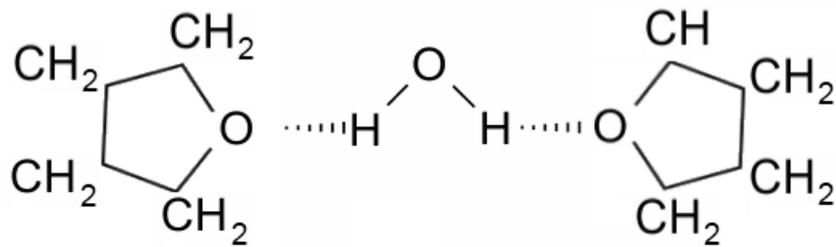
тетрагидрофуран легко образует сетку водородных с водой, и подобно диоксану, смешивается с ней в любых объемных пропорциях (соотношениях).

Естественно, что в системах «ТГФ-вода», «ДМФА-вода» и «ЭС-вода» между компонентами возникают взаимодействия различной силы, что непременно будет отражаться на их физико-химических свойствах. На рисунках 1-3 показаны изотермы концентрационных зависимостей избыточных показателей преломления  $n^E$  свежеприготовленных водных растворов ТГФ, ДМФА и ЭС соответственно, а также эволюция их изменения после 3-х и 6-ти месячного хранения растворов при комнатной температуре.

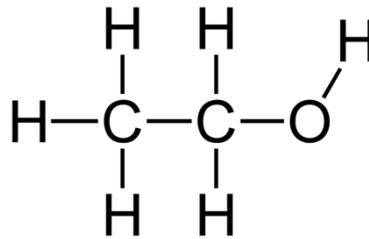
Нетрудно заметить, что экстремальное значение (максимум) избыточного параметра  $n^E$  в свежеприготовленной смеси «ТГФ+вода» возникает при концентрации тетрагидрофурана, равной  $\sim 0.25$  мольная доля, что указывает на **преимущественное** образование в растворе гетеромолекулярных ассоциатов состава «ТГФ+3H<sub>2</sub>O». Эти надмолекулярные гетерообразования в растворе синтезируются со скоростью смешивания реагентов, и в целом, сохраняют свою структурную стабильность даже по истечении 3-х и 6-ти месяцев хранения растворов при комнатной температуре (см. рис. 1, кривые 2-3).

Следует также особо отметить возникновение второго дополнительного максимума в изотерме избыточного показателя преломления  $n^E$  раствора после его 6-месячного хранения при концентрации ТГФ в «водно-тетрагидрофурановой» смеси, равной  $\sim 0.48$  м.д. Последнее указывает на образование в растворе довольно прочной водородной связи между молекулами воды и тетрагидрофурана в пропорции  $\sim 1:1$  (см. рис. 1).

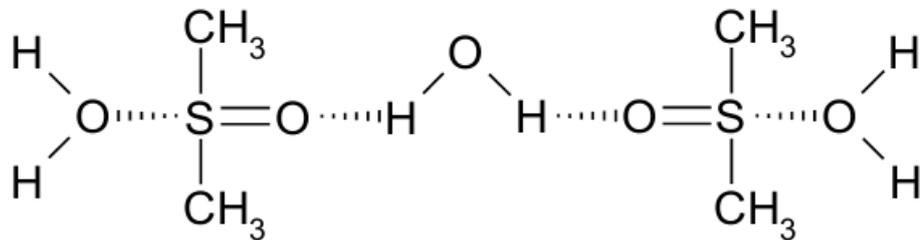
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$  тетрагидрофуран



**Рис. 1. Водородные связи ТГФ-вода.**

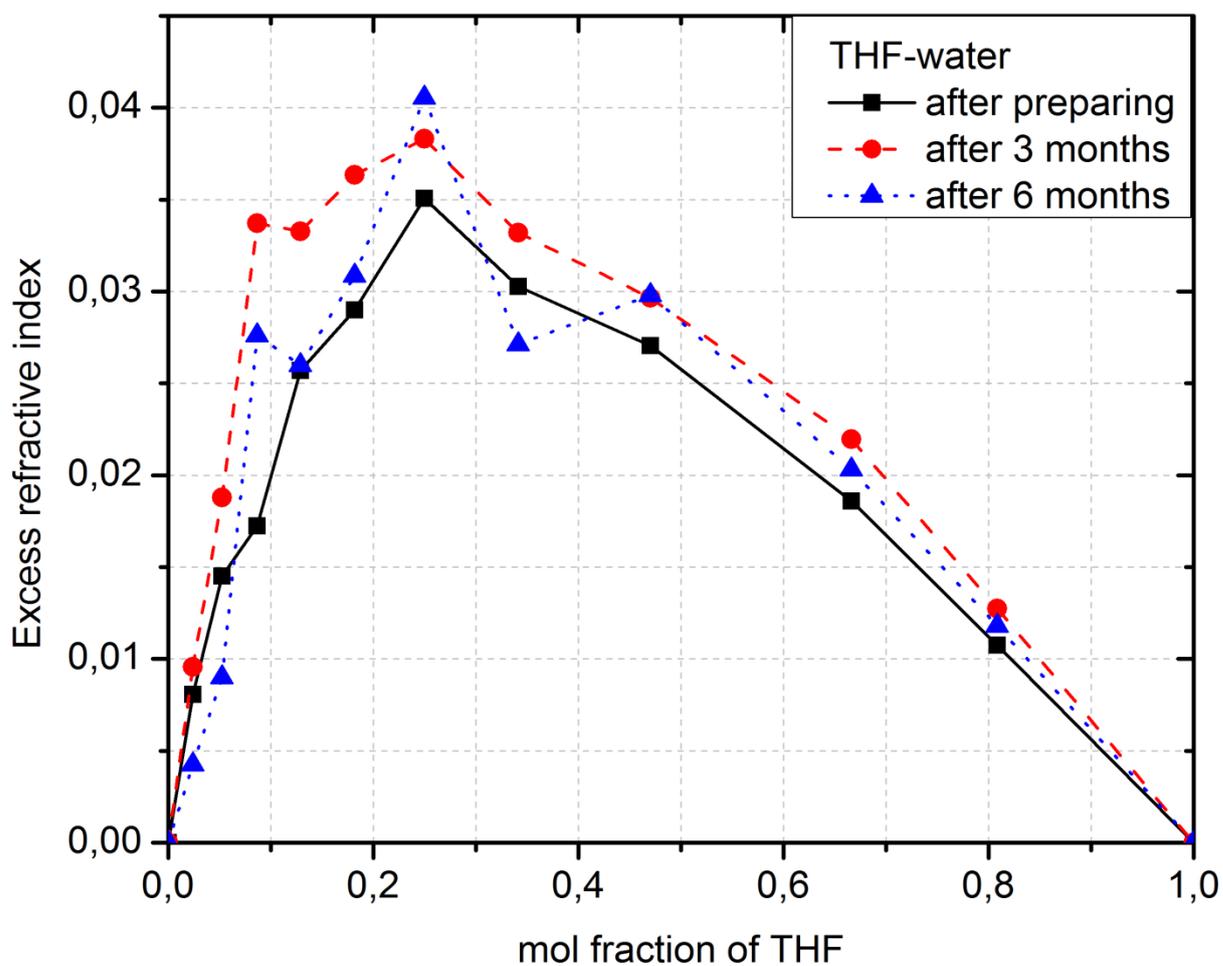


**Этиловый спирт**



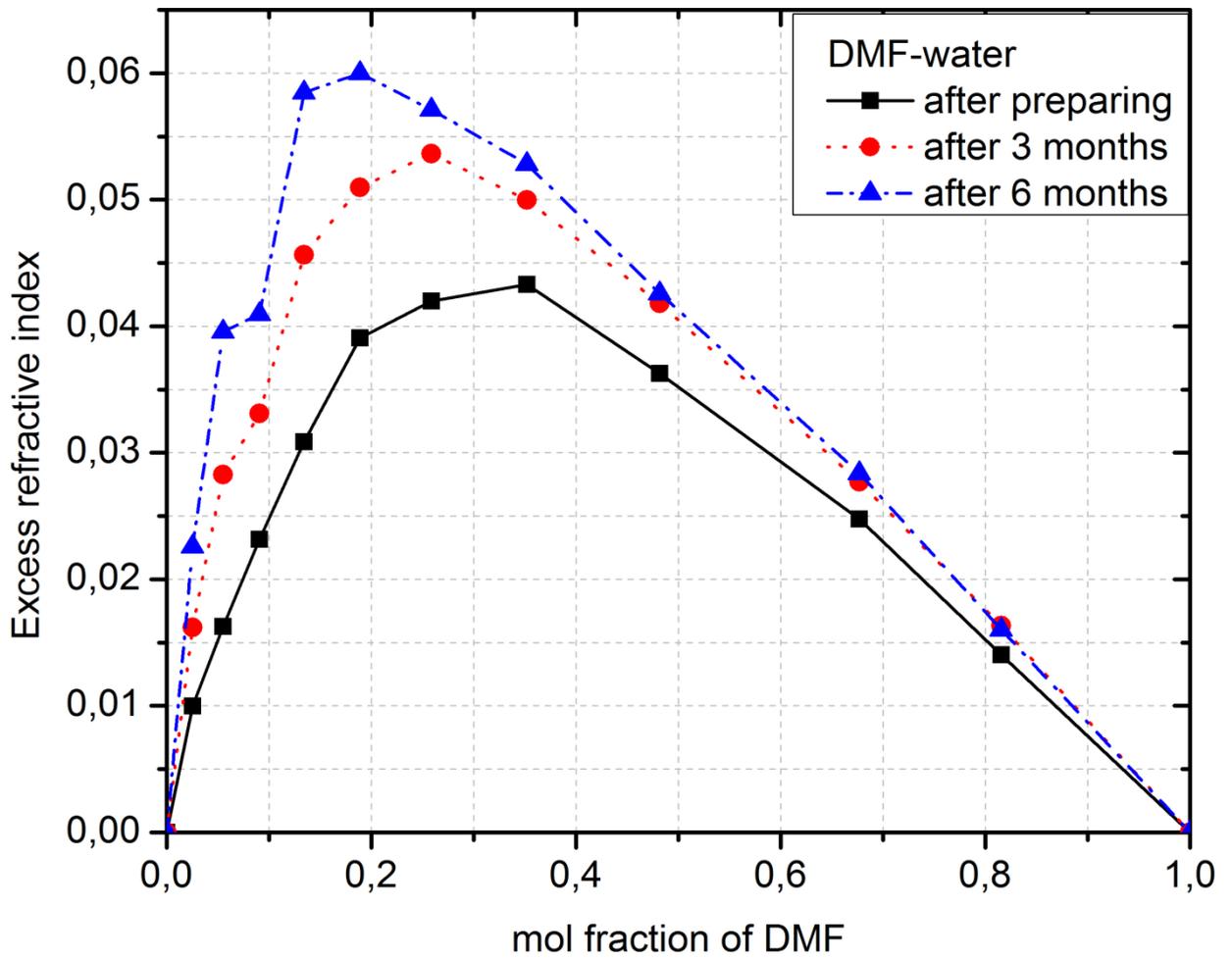
*Рисунок 2. Водородные связи DMSO – вода.*

При дальнейшем увеличении концентрации тетрагидрофурана в растворе (область  $x=0.5\div 1$  м. д.) значение избыточного параметра  $n^E$  плавно (почти линейно) уменьшается и обнуляется в чистом тетрагидрофуране.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости изменения избыточного показателя преломления смеси «тетрагидрофуран–вода» на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре.

В случае же смеси растворителей «ДМФА-вода» (см. рис. 2) экстремально большие значения избыточного показателя преломления раствора  $n^E=0.043$ ,  $n^E=0.053$  и  $n^E=0.06$  наблюдались при концентрациях ДМФ, равных  $C_1 \approx 0.33$ ,  $C_2 \approx 0.25$  и  $C_3 \approx 0.2$  мольных долей соответственно, что подтверждает образование в растворе стабильных гетеромолекулярных ассоциатов следующих составов: «ДМФА+2H<sub>2</sub>O» (сразу же после приготовления раствора), «ДМФА+3H<sub>2</sub>O» (через 3-х месячного хранения раствора при комнатной температуре), а также «ДМФА+4H<sub>2</sub>O» (через 6 месячного хранения раствора при комнатной температуре), соответственно.

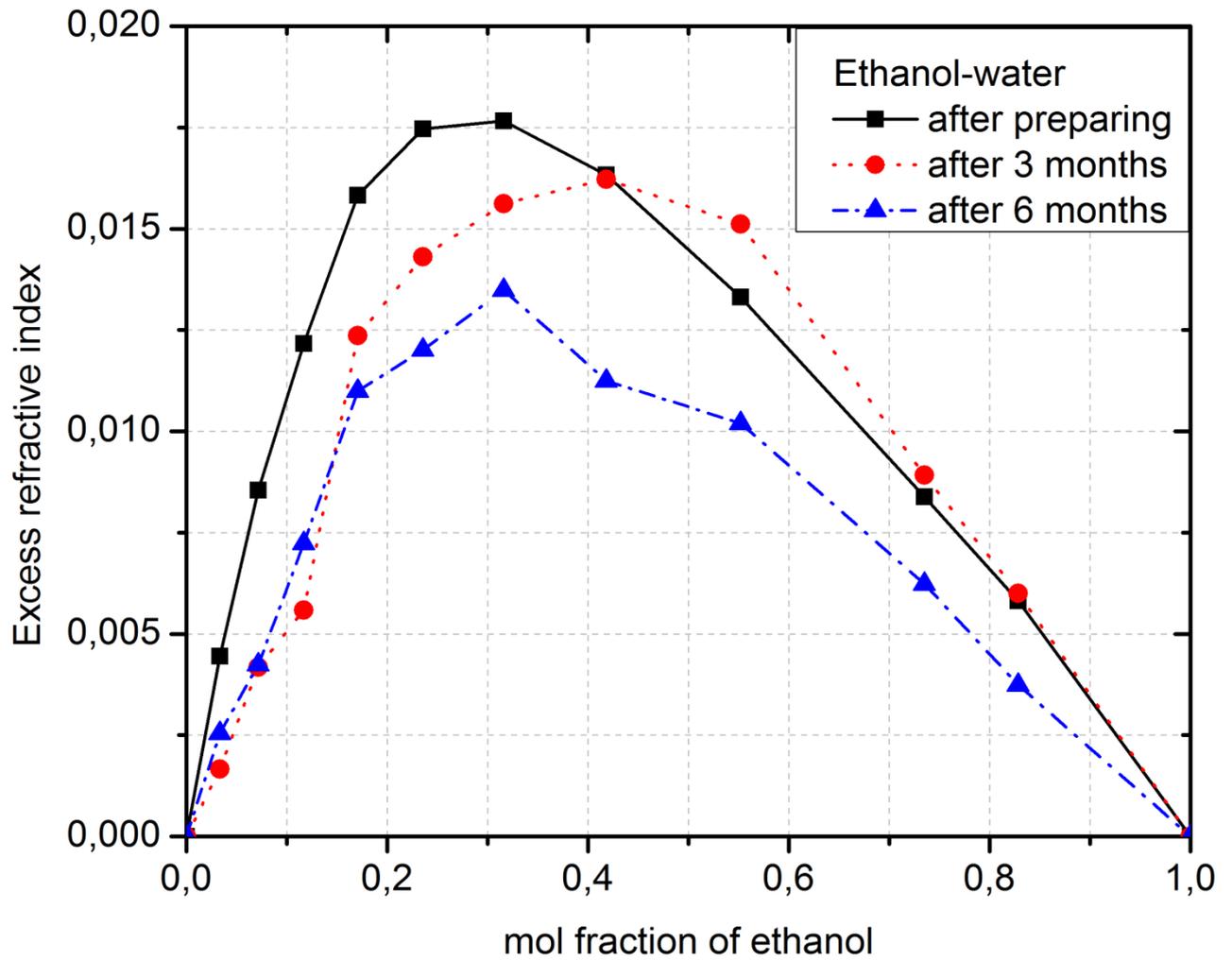


**Рис. 2.** Концентрационные зависимости изменения избыточного показателя преломления смеси «диметилформамид–вода» на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре.

Тот факт, что изотерма концентрационной зависимости экспериментально измеренного избыточного показателя преломления свежеприготовленных смесей «этанол+вода» проявляет максимум в области составов  $x \approx 0.32 \div 0.33$  м.д. этанола на рис.3 указывает на образование в растворе стабильных гетеромолекулярных ассоциатов состава «ЭТ+2Н<sub>2</sub>О».

В отличие от раствора «ДМФ-вода», где величина избыточного ПП раствора  $n^E$  (следовательно, и плотность гетеромолекулярных ассоциатов «ДМФА+2Н<sub>2</sub>О», «ДМФА+3Н<sub>2</sub>О» и «ДМФА+4Н<sub>2</sub>О» в растворе) продолжала медленно расти и в период хранения рабочих растворов (вплоть до 6 месяцев), в растворах «этанол+вода» наблюдалась обратная картина, а именно, резкое (до ~25 %) падение величины избыточного ПП раствора, сопровождаемое аутентичным понижением концентрации гетероассоциатов «ЭТ+2Н<sub>2</sub>О» (см. рис. 3).

Ещё одной удивительной индивидуальной особенностью водно-этанольных смесей в широком интервале концентраций компонент на рис. 3 является смещение положения максимума избыточного ПП раствора ( $n^E$ ) в область более высоких концентраций этанола (~0.41 м.д.) в первые 3-месяца хранения раствора, и последующее его восстановление в область концентраций  $\sim 0.31 \div 0.32$  м.д. этанола при шести месячном хранении раствора.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости изменения избыточного показателя преломления водно-этанольной смеси на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре.

Теперь остановимся на особенностях образования гетеромолекулярных ассоциатов в равновесных растворах «органический растворитель + вода». Тот экспериментальный факт, что максимумы концентрационных зависимостей избыточных показателей преломления растворов «ТГФ+2Н<sub>2</sub>О», «ДМФ+2Н<sub>2</sub>О» и «ЭТ+2Н<sub>2</sub>О» на рисунках 1-3 сильно смещены в область бо'льших концентраций воды, и растут на переднем фронте быстрее, чем на заднем, свидетельствует о «клатрат-гидратной» природе образования наблюдавшихся нами гетероассоциатов.

Клатратные гидраты, как известно представляют собой особую группу надмолекулярных соединений включения, в которых, молекулы гостя (например, в нашем случае тетрагидрофурана, диметилформамида или этанола) несмотря на свои довольно значительные геометрические размеры легко встраиваются в полиэдрические (в основном в тетра-и октаэдрические) пустоты каркаса хозяина, образуемого молекулами воды. Причем гостевые молекулы не образуют с каркасом хозяина (воды) никаких специфических химических или Н-связей, а всего лишь удерживаются относительно слабыми (0.4÷4 кДж/моль) межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, что позволяет им довольно легко оторваться и вновь закрепиться в пустотах каркаса сетки водородных связей воды в другом месте. Следовательно, подобные жидкие системы фактически находятся на грани стабильных и нестабильных структурных образований.

Особо отметим, что в водных растворах тетрагидрофурана, приготовленных неравновесным способом, например под действием т. н. дихотомических марковских шумов, возможно даже формирование стабильной нанок капельной фазы чистого (с концентрацией 100 моль %) тетрагидрофурана со средними размерами капли в диаметре вплоть до ~300 нм. Это подтверждает высокую чувствительность формирования

гетеромолекулярных ассоциатов от особенностей приготовления водно-органических растворов и мобильность «пустот» каркаса вода.

## Выводы

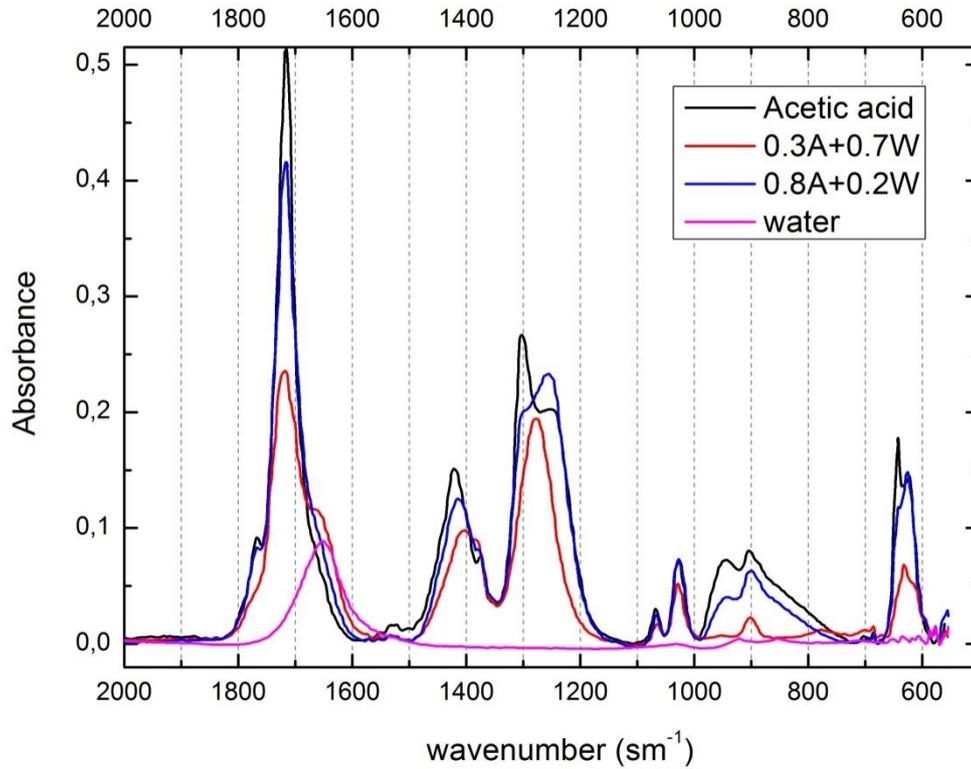
1. Изученные двухкомпонентные смеси «тетрагидрофуран+вода», принадлежат к категории растворов, в которых реализуются не только внутрикомпонентные, но и также межкомпонентные комплексы с Н–связью, приводящие к уплотнению растворов. Последнее подтверждается положительными значениями избыточных показателей преломления всех трёх бинарных смесей во всем интервале изменения концентраций компонент ( $0 < x < 1$ ).
2. Установленные закономерности структурной самоорганизации бинарных растворов могут быть очень полезными как при планировании хроматографических экспериментов с использованием двухкомпонентных водно-органических растворителей в качестве подвижной фазы, так и при проведении анализа полученных при этом результатов.
3. Оптическая рефрактометрия, также как и диэлектрическая спектроскопия, может быть успешно использована в качестве надёжного высокочувствительного инструмента для изучения различных структурных и релаксационных изменений в одно- и многокомпонентных прозрачных растворах.

### Глава 3. Исследование ИК спектров растворов

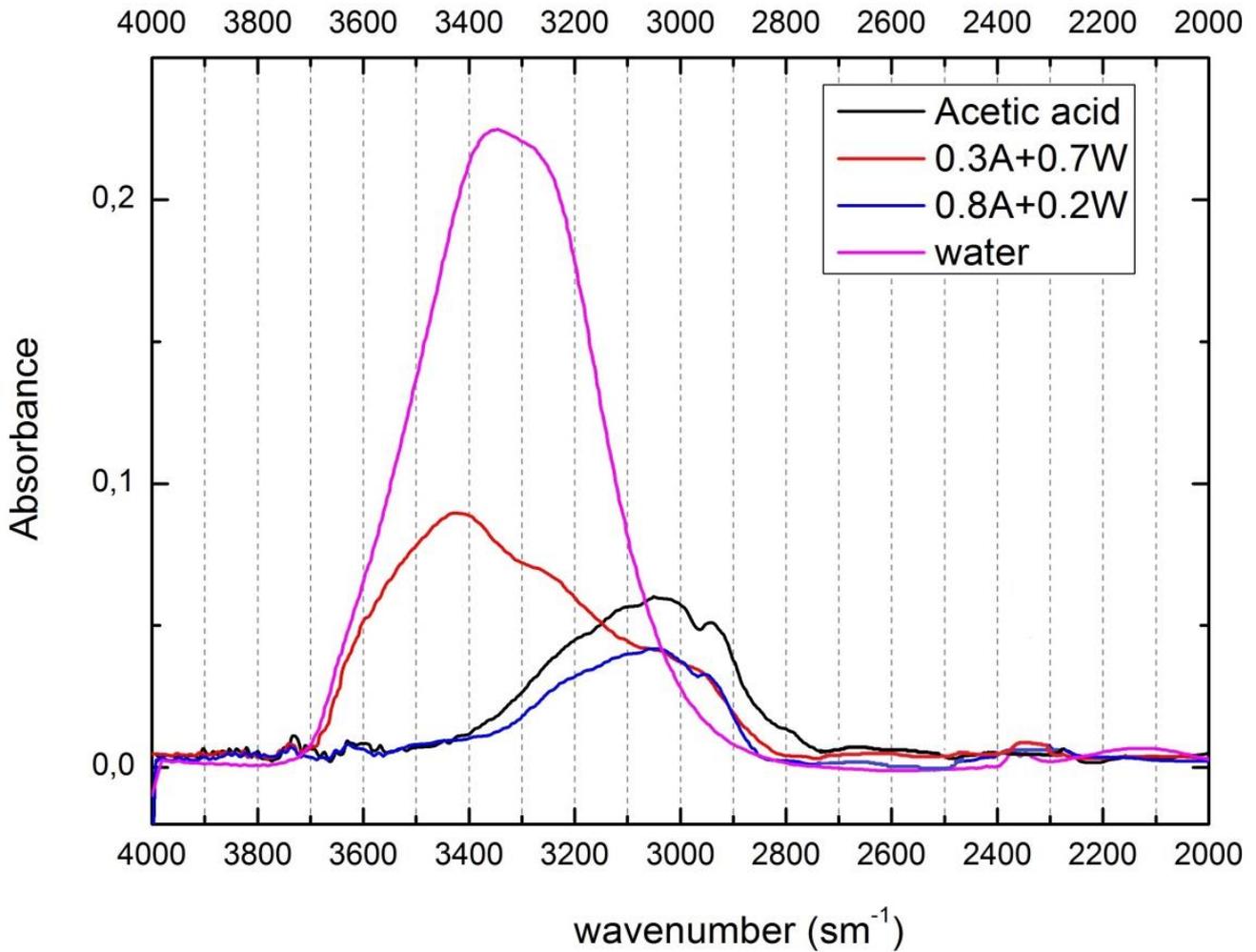
Регистрация спектров проводилась на интерференционном Фурье-спектрометре фирмы VARIAN 3100 FT-IR. Для измерений использовались те же растворы, что и для измерения показателя преломления растворов. Измерены инфракрасные спектры поглощения водных растворов уксусной кислоты для концентраций 0.3 и 0.8 м.д., и для чистой воды и уксусной кислоты в диапазоне 4000-600  $\text{см}^{-1}$ . Спектры получены на ИК-фурье-спектрометре Magna-IR 750 Nicolet. Число сканирований составляло 1024 при разрешении 4  $\text{см}^{-1}$ . Полученные нами спектры воды практически совпадают с полученными другими исследователями. Полученные спектральные зависимости представлены на рис. 1. В спектрах хорошо разделяются полосы, отвечающие внутримолекулярным колебаниям АА (300-400  $\text{см}^{-1}$ ) и межмолекулярным движениям молекул АА и H<sub>2</sub>O (30050  $\text{см}^{-1}$ ). Интенсивность и положение полос меняются при изменении концентрации компонентов.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними и поэтому является широко используемой для изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, например, образование водородных связей. Вода, вследствие своей полярности, обусловленная наличием гидроксильной группы -ОН проявляет сильную поглощательную способность. Присутствие воды вызывало трудности при интерпретации спектров, поэтому одним из методов решения являлось удаление растворителя и исследование спектров уксусной кислоты газообразной и жидкой фазе в других кислотах.

### 3.1. Исследование структуры водных растворов уксусной кислоты



ИК спектры воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты при концентрации 0,3 м.д. и 0,8 м.д. в диапазоне волновых чисел 600-2000см<sup>-1</sup>



ИК спектры воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты при концентрации 0,3 м.д. и 0,8 м.д. в диапазоне волновых чисел 2000-4000 см<sup>-1</sup>

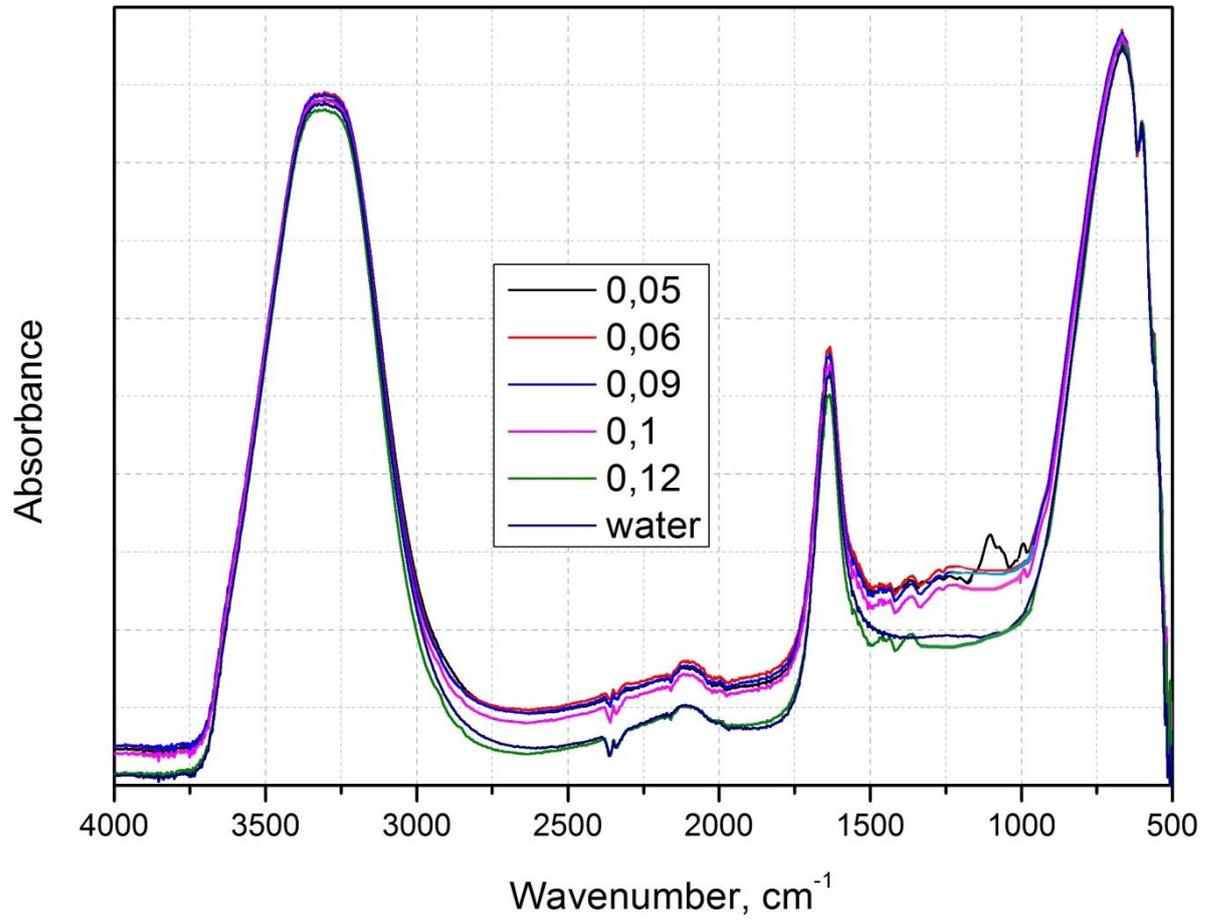
На рисунке представлены ИК спектры чистой воды и уксусной кислоты, и водные растворы уксусной кислоты при концентрациях 0.3 м.д. и 0.8 м.д. Видно, что инфракрасный спектр при концентрации 0.3 мольные доли кислоты воспроизводит частоты как для чистой воды и, так и для чистой уксусной кислоты. Более того, отличительной способностью является то, что в диапазоне частот  $2000-4000\text{см}^{-1}$  интенсивности спектра при концентрации 0.3 м.д. выше, чем при 0.8 м.д., но ниже чистой уксусной кислоты.

В литературе очень много экспериментальных данных по исследованию инфракрасных спектров уксусной кислоты. Для идентификации спектров в зависимости от метода измерения полосы поглощения разбивают на диапазоны [], в каждом из которых проводят локальную нормализацию интенсивностей пиков. Например, ultrafastpump-probestudies резкое уменьшение абсорбции между  $2600$  и  $3100\text{ см}^{-1}$  и  $2050$  и  $2250\text{ см}^{-1}$  для О-Н и О-Д возбуждениями, связанное с наличием циклических димеров различных молекулярных структур. В настоящее время благодаря значительным преимуществам, Фурье-спектроскопия является наиболее широко применяемым методом в спектроскопии.

Фурье-спектрометр отличается от других спектрометров возможностью одновременной регистрации всего исследуемого спектра..

Интенсивность колебаний открытых димеров при 0.3 ниже, чем циклических димеров чистой уксусной кислоты (рис.1). Расположение интенсивностей пиков при 0.8 м.д. расположенных ниже, чем 0.3 м. д., связано с резким уменьшением количества образованных открытых и циклических димеров уксусной кислоты. Более того, при концентрации 0.8 м.д, характер взаимодействий между молекулами воды и уксуса меняется кардинальным образом, и преобладающим взаимодействием является диполь-дипольное взаимодействие между молекулами уксусной кислоты, характеризующего появлением максимума при  $1379\text{ см}^{-1}$  (в литературе с максимумом  $1382\text{ см}^{-1}$   $\text{CH}_3$  s-deform) в области отпечатков «пальцев».

### 3.2. Исследование структуры водных растворов инулин



ИК спектр водных растворов инулина при малых концентрациях в диапазоне волновых чисел 500-4000 см<sup>-1</sup>

Были исследованы спектры комбинационного раствора водных растворов производных инулина при малых концентраций компонент 0,05-0,12 мм. Показано, что при концентрации 0,05 мм полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 500-2000  $\text{см}^{-1}$  имеют максимумы интенсивностей соответствующий искаженным ОН связям. С ростом концентрации максимумы интенсивностей в указанном диапазоне резко падают и появляется полосы поглощения с 2898 и 2913  $\text{см}^{-1}$  характерны  $\text{СН}_2$  колебаниям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На первом этапе выполнения данной работы были получены следующие основные фундаментальные научные результаты:

1. Молекулы этих жидкостей разрушают структуру водородного каркаса воды и образуют гетеромолекулярные водородные связи. Наведенные взаимодействия между молекулами приводят к образованию кластеров.
2. Избыточная диэлектрическая константа  $\epsilon^m$  бинарной жидкости проявляет нелинейный характер во всем концентрационном интервале, что доказывает образование наведенных связей между молекулами воды и ТГФ. При этом образуются такие структуры, которые уменьшают эффективную диэлектрическую константу бинарной жидкости. Предположительно, образуются сферически симметричные многомерные структуры, которые уменьшают эффективный дипольный момент системы.
3. Амплитуда избыточной диэлектрической константы напрямую связана со стабильностью формируемых ассоциатов, и наиболее стабильные гетеромолекулярные комплексы образуются в пределах концентрации 0.2 – 0.4 моль, о чем свидетельствуют большие значения избыточной диэлектрической константы водных растворов ТГФ. Методом молекулярной динамики установлено, что величина избыточной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^E$ ) бинарной смеси «вода-уксусная кислота» в широком диапазоне концентраций компонент (0-1 м.д.) отрицательна, что указывает на образование наведенных Н-связей между молекулами воды и уксусной кислоты. При этом, в растворе преимущественно формируются стабильные во времени циклические димеры уксусной кислоты в каркасе воды.
4. Установлено, что наиболее вероятные длины О-Н связей между молекулах «вода-вода», «вода-уксусная кислота» и «уксусная кислота -

уксусная кислота» в растворе составляют  $\approx 1.74 \text{ \AA}$ ,  $\approx 1.88 \text{ \AA}$  и  $\approx 1.97 \text{ \AA}$ , соответственно.

5. Было исследовано поведение показателя преломления водных растворов инулина в концентрационном диапазоне  $0.01 \div 0.5$  мг/мл. Были получены результаты измерения показателя преломления водных растворах инулина для всех концентрации в интервале концентраций  $0.01 \div 0.5$  мг/мл. По-видимому это связано с тем, что при малых концентрациях не происходит изменения в объеме раствора и молекула инулина при растворении занимает пустоты воды. Усреднённый дипольный момент молекул для всех концентраций остается постоянной величиной.
6. Метод рефрактометрии является высокоточным для структурного анализа и определения концентрационного диапазона, в котором происходит образование межмолекулярных комплексов исходных компонент.

**Основной результат:** Представлена комплексная методика, сочетающая фурье спектроскопию инфракрасных спектров водных растворов органических молекул и рефрактометрический метод для измерения показателя преломления жидкостей, являющиеся взаимодополняющими методами.

## Список использованной литературы

1. Kaznessis Y.N., Hill D.A., Maginn E.J. Molecular dynamics simulations of dielectric relaxation of concentrated polymer solutions // J. Chem. Phys.–1999. –[V. 111](#). – No.3. – P. 1325–1334.
2. Fukasawa T., Sato T., Watanabe J., Hama Y., Kunz W., Buchner R. Relation between dielectric and low-frequency Raman spectra of hydrogen-bond liquids // Phys. Rev. Lett., – 2005. –[V. 95](#). –No.19. –P. 197802/1–197802/4.
3. Kaatze U. Bound water: Evidence from and implications for the dielectric properties of aqueous solutions //J. Mol. Liquids. – 2011. – V. 162.– P.105–112.
4. Krishnamurthi P., Vasavi T. Molecular interactions studies of methanol and ethanol in non-polar solvent system // Intern. Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences. – 2013. – V. 4. – No.1. –P.126–131.
5. Раззоков Ж.И., Исмаилова О.Б., Маматкулов Ш.И., Трунилина О.В., Коххаров А.М. Гетеромолекулярные структуры в водных растворах диметилформамида и тетрагидрофурана по данным молекулярной динамики //Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – №.9. – С. 1339–1346.
6. Dikko A.B., Ahmed A.D., Pascal T., Alkasim A. Variations of excess viscosities of alcohol-water and alcohol-alcohol mixtures with temperature // International Journal of Scientific & Technology Research. – 2014. – V. 3. – No 9. – P. 306–308.
7. Фролов Г.М., Шабуров М.А.. Производство уксусной кислоты. –М.: Лесная промышленность, 1978. – 240 с.
8. Степанов Б.И.. Введение в химию и технологию органических красителей: учебник для вузов. –М.: Химия, 1984. –592 с.
9. Kaatze U., Menzel K., Pottel R. Broad-Band Dielectric Spectroscopy on

- Carboxylic Acid Water Mixtures. Dependence upon Composition // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95, – P. 324–331.
10. Vrbka L., Jungwirth P. Molecular dynamics simulations of freezing of water and salt solutions // J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 134. – P. 64–70.
11. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Джиоев Т.Е. Некоторые особенности структуры бинарных смесей  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  по данным протонной спин-спиновой релаксации // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – № 4. С. 751–754.
12. Органические растворители: Сборник статей. / Под редакцией А. Вайсберга. – М.: Иностранная литература, 1958. – 518 с.
13. Hess B., Kutzner C., Van Der Spoel D., Lindahl E. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation // J. Chem. Theory. Comput. – 2008. – V. 4. – P. 435–447.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., et. al. Gaussian 03. – USA: Wallingford CT, 2009 (electronic – Powles J.G. Dielectric relaxation and the internal field // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 633–637.
15. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian. – Таганрог: Таганрогский технологический институт Южного федерального университета, 2012. – 100 с.
16. Ku H.C., Wang C.C., Tu C.H. Density, viscosity, refractive index and surface tension for binary and ternary mixtures of tetrahydrofuran, 2-propanol and 2,2,4-trimethylpentane // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – V. 53. – No. 2. – P. 566–573.
17. Марьин М.В., Решетников С.М. Экспериментальное исследование структурно-зависимых свойств водных растворов формамида и диметилформамида // Вестник Удмуртского университета. – 2010. – №2. С. 11–21.

18. Oleinikova A., Sasisanker P., Weingärtner H. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 8467.
19. Lei Y., H. Li, H. Pan, and S. Han // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V.107. P. 1574.
20. Hansen C., Stickel F., Berger T., Richert R., Fischer E. W. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 1086.
21. Root J., Berne B. J. // *J. Chem. Phys.* 1997. V 107. P. 4350.
22. Marzke R. F.; Raffaella D. P.; Halvorson, K. E.; Wolf G. H. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. V. 401. P. 172.
23. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 239. P. 35.
24. Reis J.C.R., Iglesias T.P., Douhéret G., Davis M.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V.11. P. 3977.
25. Sengwa R.J., Sankhla S., Khatri V. // *Journal of Molecular Liquids.* 2010. V.151, P. 17.
26. Patchkovskii S., Tse J. S. // *PNAS.* 2003. V.100. P. 14645.
27. Schlapbach L., Züttel A. // *Nature.* 2001. V. 414. P. 353.
28. Shirts M. R., Pande V. S. // *J. Chem. Phys.* 2005, V. 122. P. 134508.
29. Lee H., Lee J. W., Kim D.Y. et al // *Nature.* 2005. V.434. P. 743.
30. Tombari E.; Presto S.; Salvetti G. // *J. Chem. Phys.* 2006, V. 124. P. 154507.
31. Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
32. Pearlman D. A., Case D. A., Caldwell J. W., Ross W. S., Cheatham T. E. III, DeBolt S., Ferguson D., G. Seibel, and Kollman P. // *ComputerPhysicsCommunications* .1995. V. 91. P. 1 .
33. Shirts M. R., Pande V. S. // *J. Chem. Phys.* 2005, V. 122. P. 134508.
34. Adachi, a K., Saizb E and Riandec E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, V. 4, P. 635.
35. Powles J.G. // *J.Chem. Phys.* 1953. V 21. P. 633.
36. Arivazhagan G., Parthipan G. // *Physica B.* 2011, V 406. P. 3731.

37. Kumbharkhane A.C., Puranik S.M., Mehrotra S.C. // Journal of Solution Chemistry. 1993. V 22. P. 219.
38. G. Z. Jia, K.M. Huang, L.J. Yang and X. Q. Yang // Int. J. Mol. Sci. 2009. V. 10, P. 1590.