

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

**Определение индивидуальных параметров модели, отображающей пограничную кривую на фазовой диаграмме расслаивающейся жидкой смеси**Л. А. Благонравов,<sup>а</sup> Т. И. Силина<sup>б</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества.  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Поступила в редакцию 17.02.2020, после доработки 13.04.2020, принята к публикации 27.04.2020.

Исследуются свойства модели, в основе которой лежит аналогия между двойными жидкими смесями с расслаиванием и связанными автоколебательными системами [Благонравов Л. А. // Журнал физической химии. 2002. **76**, № 1. С. 70–75]. В указанной работе ранее было получено выражение, представляющее собой отображение кривой на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы. Отображение пограничной кривой представлено в виде зависимости отношения характеристических частот, приписываемым чистым компонентам, от концентрации смеси. В данной статье в рамках модели также определена зависимость квадрата отношения частот  $(\frac{\nu_a}{\nu_b})^2$  от температуры. Важной стороной модели является то, что зависящие от температуры характеристические частоты  $\nu_a$  и  $\nu_b$  отражают свойства чистых компонентов (не растворов). Ставится задача более подробно разобраться в физических аспектах модели, предложенной в упомянутой работе. В настоящей работе показано, что использование аппроксимаций Паде дает возможность определить характер температурной зависимости для каждой характеристической частоты отдельно на основе полученной из привязки к экспериментальным данным зависимости отношения  $(\frac{\nu_a}{\nu_b})^2$  от температуры.

**Ключевые слова:** бинарные жидкие смеси, фазовая диаграмма, свойства чистого компонента, связанные автоколебательные системы, рациональные функции, аппроксимации Паде.

УДК: 538.9. PACS: 64.70.Ja.

**ВВЕДЕНИЕ**

В работах, посвященных двойным жидким смесям с ограниченной растворимостью, интерес авторов преимущественно сосредоточен на изучении свойств систем в области критической точки расслаивания, а также на изучении спинодального распада [1–3]. В то же время до сих пор не утратила актуальности проблема описания пограничной кривой на фазовой диаграмме. Важным остается такой аспект, как связь пограничной кривой со свойствами чистых компонентов. К описанию этой кривой имеются разные подходы. Довольно продуктивными следует считать подходы, основанные на идее симметризации пограничной кривой, согласно которой чистые компоненты А и В заменяются смесью вида  $A_m B_n$  и  $B_k$ . При этом соответствующим выбором чисел  $m$ ,  $n$  и  $k$  можно симметризовать пограничную кривую [4–6]. Эти способы построения пограничной кривой основаны на определенных структурных моделях контактирующих сред. В настоящей работе речь пойдет о свойствах модели, описанной в [7]. В этой работе предложен альтернативный подход, который опирается на представление о молекулярном тепловом движении как автоколебательном процессе. В основе этого подхода лежит аналогия между двойной жидкой смесью, с одной стороны, и двумя связанными автоколебательными системами — с другой стороны. Получено выражение, представляющее собой отображение пограничной кривой в переменных:  $x_a - \frac{\nu_a}{\nu_b}$ , где  $x_a$  — мольная концентрация компонента  $a$  смеси,  $\nu_a$  и  $\nu_b$  — характеристические

частоты, приписываемые чистым компонентам  $a$  и  $b$  соответственно:

$$\left(\frac{\nu_a}{\nu_b}\right)^2 = \frac{1 - \alpha_1(1 - x_a)/x_a}{1 - \alpha_2 x_a/(1 - x_a)}. \quad (1)$$

В этой формуле  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — безразмерные величины, представляющие собой коэффициенты связи между автоколебательными системами. Для нахождения коэффициентов связи  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  используется привязка в четырех точках на экспериментальной кривой расслаивания (два значения мольной концентрации компонента  $a$  при одной температуре и два — при другой). Это соотношение позволяет осуществлять интерполяцию экспериментальных данных, получаемых для пограничной кривой, а также определять критическую концентрацию смеси с привязкой к данным эксперимента, относящимся к области состояний, далекой от критической точки. Кроме того, формула (1) позволяет при известной функции  $x_a(T)$  установить зависимость отношения  $(\frac{\nu_a}{\nu_b})^2$  от температуры. Предлагаемые в [7] формулы можно рассматривать как полуэмпирические. Тем не менее, согласно рассматриваемой в [7] модели, в поведении двойных расслаивающихся жидких смесей можно ожидать проявления некоторых свойств, которые указывали бы на более глубокое сходство между моделью и жидкой расслаивающейся смесью. Дополнительным аргументом в пользу того, что процесс растворения одного компонента в другом в отсутствие равновесия имеет черты синхронизации, являются результаты экспериментальной работы [8]. В ней показано, что процесс растворения сопровождается медленным движением границы раздела фаз. Методом динамического рассеяния света

<sup>а</sup> E-mail: blagonravovla@mail.ru

<sup>б</sup> E-mail: tatyana.silina.95@mail.ru

показано, что в процессе перехода к равновесному состоянию верхняя и нижняя фазы остаются молекулярными растворами, в объеме которых не образуются заметные зародыши новой фазы, что указывает на определяющую роль молекулярных процессов в непосредственной близости межфазной границы. Идея синхронизма сближает модель, предложенную в [7], с моделью Курамото [9–11]. Математическая модель Курамото представляет собой сеть связанных осцилляторов. Если единый для всей сети глобальный коэффициент связи принимает некое критическое значение, то происходит полная синхронизация всех осцилляторов. Если в начале процесса осцилляторы имели различные частоты и фазы, то после наступления синхронизации они начинают совершать колебания на одной частоте. Правда, при наличии некоторых общих черт модели Курамото и модели, описанной в [7], пока не очень ясно, как первая могла бы быть применена для описания пограничной кривой двойных жидких систем. Как упоминалось выше, в работе [7] рассмотрена связь между отношением  $(\frac{\nu_a}{\nu_b})^2$  и температурой  $T$ . При этом особый интерес представляет то, как каждая частота в отдельности зависит от температуры. Важной стороной модели является то, что зависящие от температуры характеристические частоты  $\nu_a$  и  $\nu_b$  отражают свойства чистых компонентов. Из этого непосредственно следует, что если один и тот же компонент присутствует в двух разных двойных смесях, то температурная зависимость этого компонента, выявляемая из разных систем, но в примерно одинаковых температурных интервалах, должна иметь одинаковый вид.

Авторами было сделано предположение, что температурная зависимость отношения частот (точнее, квадратов частот) может быть представлена такой аппроксимирующей функцией температуры, которая представляет собой рациональную функцию  $\frac{P_L(T)}{Q_M(T)}$ , где  $P_L(T)$  и  $Q_M(T)$  — полиномы степеней  $L$  и  $M$  соответственно. Поэтому представляется довольно естественным применение аппарата аппроксимаций Паде [12] для определения коэффициентов полиномов  $P_L(T)$  и  $Q_M(T)$ . Однако следует учитывать, что решение будет зависеть от выбора степеней полиномов. Поэтому даже качественный вид зависимости характеристической частоты от температуры может сильно отличаться при разных показателях степеней. В рамках данной работы авторами были проанализированы различные виды аппроксимирующей функции, а также приведены аргументы, основывающиеся на которых в предложенном алгоритме расчета аппроксимирующей функции возможно ограничение в первом приближении полиномами первых степеней в числителе  $P_L(T)$  и знаменателе  $Q_M(T)$ .

# **1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ,**

## **ПРИПИСЫВАЕМЫХ ЧИСТЫМ КОМПОНЕНТАМ**

В упомянутой выше работе [7] характеристические частоты введены чисто формально, а не как физические величины. Поэтому для прояснения физического содержания этих величин полезной информацией может послужить температурная зависимость

каждой из частот  $\nu_a$  и  $\nu_b$ . Как было отмечено во введении, если какой-то компонент участвует в нескольких различных смесях, то температурная зависимость частоты этого компонента, выявляемая из свойств смеси, должна иметь одинаковый вид, независимо от того, каким является другой компонент. Проверке этого положения и посвящена предлагаемая работа. Анализируются взятые из литературных источников смеси, в которых хотя бы в двух из них имеется повторяющийся компонент. Трудность состоит в том, что в большом числе случаев смеси, включающие один и тот же компонент, имеют или не перекрывающиеся, или слабо перекрывающиеся температурные интервалы, в которых пограничные кривые известны. Поэтому для анализа были отобраны системы, содержащие в качестве одного из компонентов воду. Рассмотрим подробнее математический алгоритм выявления температурных зависимостей частот, являющихся характеристиками чистых компонентов бинарной смеси.

Для лучшего понимания представленного в следующих абзацах материала, сформулируем еще раз решаемую задачу, оперируя математическими терминами. Перед авторами статьи стояла задача определить возможный вид температурных зависимостей характеристических частот, введенных в рамках исследуемой модели. Из данной модели [7] в процессе построения отображения пограничной кривой двойной расслаивающейся жидкой смеси мы получаем зависимость отношения характеристических частот как функцию температуры:

$$\left(\frac{\nu_a}{\nu_b}\right)^2(T_i) = \frac{1 - \alpha_1(1 - x_a(T_i))/x_a(T_i)}{1 - \alpha_2 x_a(T_i)/(1 - x_a(T_i))} = f(T_i), \quad (2)$$

где  $T_i$  — значения температуры в каждой точке пограничной кривой существования некоторой двойной смеси. Нами было сделано предположение о том, что такую функцию температуры (2) можно интерполировать отношением полиномов целых степеней, или рациональной функцией  $\frac{P_L(T)}{Q_M(T)}$ . В рамках данного предположения требовалось разработать алгоритм, который позволил бы по дискретному набору данных  $\left\{\frac{\nu_a^2(T_i)}{\nu_b^2(T_i)} = f_i(T_i); T_i\right\}$  восстановить вид числителя и знаменателя интерполирующей рациональной функции. Математическим аппаратом, позволяющим провести такую интерполяцию, является многоточечная аппроксимация Паде [12]. Этот вид интерполяции позволяет осуществить привязку ко всем экспериментальным точкам  $T_i$ . Суть метода многоточечной аппроксимации Паде состоит в том, что в каждой точке  $T_i$  записывается условие интерполяции:

$$f(T_i) = \frac{P(T_i)}{Q(T_i)} = \frac{a_0 + a_1 T_i^2 + \dots + a_L T_i^L}{b_0 + b_1 T_i^2 + \dots + b_M T_i^M}, \quad i = 0, 1, \dots, L + M. \quad (3)$$

Система уравнений, подобных выражению (3) и записанных во всех точках  $T_i$ , является системой линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных полиномиальных коэффициентов. Ее решение позволяет однозначно определить вид интересующих нас полиномиальных зависимостей.

Для лучшего соответствия интерполяционной функции реальным экспериментальным точкам  $\left\{ \frac{\nu_a^2(T_i)}{\nu_b^2(T_i)} = f_i(T_i); T_i \right\}$  многоточечная аппроксимация Паде использовалась лишь в качестве нулевого приближения искомой рациональной функции. Далее авторы минимизировали среднеквадратичное отклонение полученной интерполяционной функции и исходных данных методом наименьших квадратов. В данной задаче функционал среднеквадратичной ошибки имеет вид:

$$F = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{P(T_i)}{Q(T_i)} - f(T_i) \right]^2 \rightarrow \min. \quad (4)$$

Для нахождения условного экстремума в методе наименьших квадратов принято вводить функцию Лагранжа:

$$L(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, \lambda) = F(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2) + \lambda(b_0 + b_1 a' + b_2 (a')^2 - 1), \quad (5)$$

где  $\lambda$  — множитель Лагранжа,  $a'$  — значение температуры, при котором выполняется условие нормировки:  $Q(a')$  равен единице. В выражении (5) мы для простоты ограничились второй степенью полиномов числителя и знаменателя. Необходимое условие локального экстремума (4) в таком случае есть равенство нулю частных производных функции Лагранжа по полиномиальным коэффициентам и  $\lambda$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial a_i} = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial b_i} = 0, \quad i = \overline{0, 2}. \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

Решение системы уравнений (6) позволяет найти окончательный вид интерполяционной рациональной функции с условием минимального среднеквадратичного отклонения. Более подробно способ определения полиномиальной формы числителя и знаменателя изложен в [13]. Вернемся теперь к вопросу выбора степеней числителя и знаменателя искомой рациональной функции. Авторами были рассмотрены варианты интерполяции полиномами первой  $\{L = 1; M = 1\}$  (будем далее использовать краткое обозначение:  $[L/M] = [1/1]$ ), второй  $[2/2]$  и третьей степеней  $[3/3]$ , а также промежуточные значения вида  $[1/2]$  и т. д. Стоит отметить, что в ряде случаев выбор все более высоких степеней интерполирующих многочленов может привести к возникновению особых точек у исследуемой рациональной функции. Однако было показано, что при сокращении числителя и знаменателя в соотношении вида  $[2/2]$  и т. д. на множитель  $(T - T_i^*)$ , где  $T_i^*$  — особая точка, приводит к повторению в качественном виде зависимости  $[1/1]$ , что, в свою очередь, говорит о наличии сходимости данного метода интерполяции. Иллюстрацией данной сходимости является рис. 1.

Во избежание упомянутых выше особенностей искомой рациональной функции, а также имея в виду сходимость аппроксимаций более высоких степеней к виду  $[1/1]$ , в данной работе мы ограничились использованием полиномов первых степеней

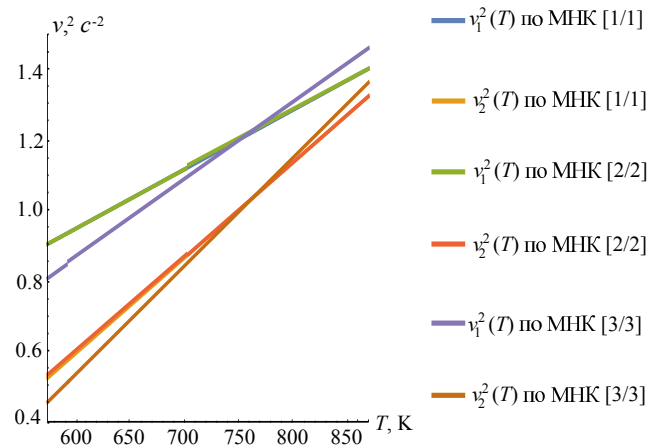


Рис. 1. Сходимость интерполяций  $[2/2]$  и  $[3/3]$  к виду  $[1/1]$  после сокращения числителя и знаменателя на множитель  $(T - T_i^*)$ , где  $T_i^*$  — особая точка рациональной функции

для определения интересующих нас температурных зависимостей характеристических частот каждого компонента смеси.

## 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРВОНАЧАЛЬНО ЗАДАНЫХ ПОЛИНОМОВ (ПРЯМАЯ ЗАДАЧА)

Анализируя полученный ранее алгоритм восстановления температурных зависимостей числителя и знаменателя из данных по их отношению, мы поняли, что следует выработать некоторый критерий проверки данного алгоритма. Естественно это было сделать путем восстановления уже известных полиномов, т. е. путем решения прямой задачи. Алгоритм проверки заключался в следующем. Первоначально задаются два полинома, к примеру, первой степени, которые симулируют искомые температурные зависимости частот компонентов смеси. Далее находится отношение этих полиномов как функции температуры, после этого полученное отношение разбивается на точки через равные интервалы по температуре, поскольку первоначально из эксперимента мы имеем информацию только о наборе точек  $\frac{\nu_a^2}{\nu_b^2}(T_i)$ . Получив набор данных по точкам, мы реализуем описанный ранее алгоритм и восстанавливаем таким образом полиномы числителя и знаменателя. На последней стадии процедуры проверки осуществляется сравнение исходно заданных и восстановленных по алгоритму полиномов. Совпадение пары числителей и знаменателей является критерием корректной работы реализованного алгоритма. Ниже приведена процедура восстановления наперед заданных полиномов числителя и знаменателя для случая полиномов первой степени.

1. Зададим полиномы первой степени, убывающие по мере возрастания температуры:

$$\begin{aligned} p_1(T) &= 2 - 0.1(T - T_0), \\ q_1(T) &= 1.5 - 0.05(T - T_0), \end{aligned}$$

здесь  $T_0$  — точка начала температурного интервала, на котором известны данные по пограничной кривой рассматриваемой смеси.

2. Построим отношение заданных полиномов и разобьем его на 20 точек (рис. 2, 6).

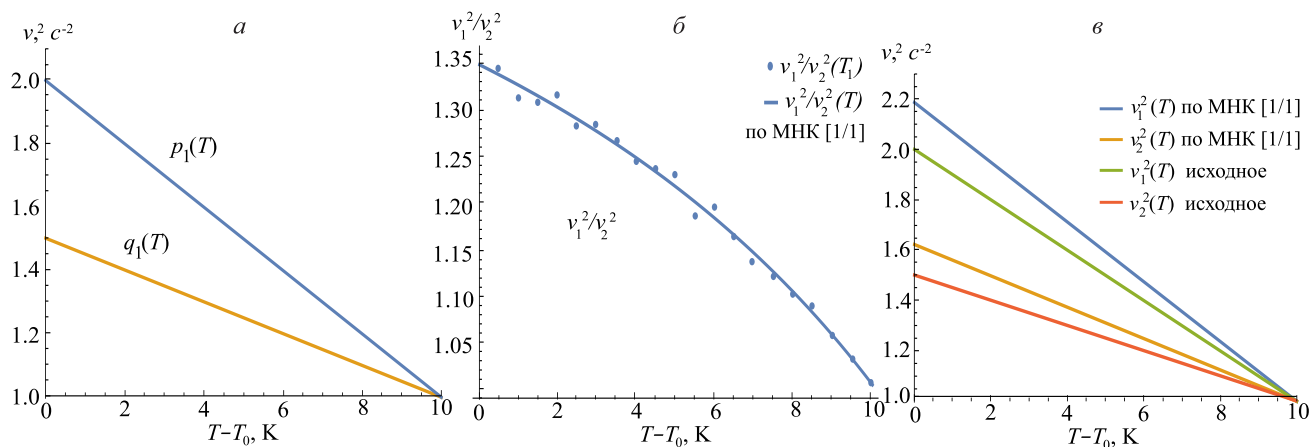


Рис. 2. а — Исходные полиномы  $p_1(T)$  и  $q_1(T)$ , б — отношение полиномов, в — полиномы  $p_1(T)$  и  $q_1(T)$ , восстановленные методом наименьших квадратов

3. Далее реализуем описанный ранее алгоритм, представляющий собой метод наименьших квадратов, где аппроксимирующая функция является отношением двух полиномов первой степени, а в качестве начального приближения берутся многочлены, полученные по методу многоточечной аппроксимации Паде [12]. Нормируем исходные функции и полученные многочлены на одно и то же значение. В данном случае нормируем на значение границы температурного интервала  $T - T_0 = 10$ . После этого строим попарно разности числителей и знаменателей с целью оценить отклонение восстановленных функций от исходно заданных. На рис. 2, в показан вид восстановленных полиномов в сравнении с исходными полиномами (с нормировкой в точке  $T - T_0 = 10$ ). Наблюдаем падающий характер температурной зависимости, как и у исходно заданных функций.

Таким образом, можно сделать вывод, что реализованный алгоритм восстановления температурных зависимостей числителя и знаменателя по данным об их отношении действительно корректно восстанавливает характер интересующих нас зависимостей.

Следует также отметить, что падающий или возрастающий характер температурной зависимости числителя и знаменателя напрямую зависит от вида кривой, отражающей их отношение. Ниже на рис. 3 рассмотрены случаи убывающей температурной зависимости отношения  $\frac{p(T)}{q(T)}$  с учетом всех возможных вариантов выпуклости данной кривой. Полиномы числителя и знаменателя — многочлены первой степени.

Здесь рассмотрен вариант, соответствующий случаю системы с верхней критической точкой расслаивания. Аналогичная картина может быть получена и для систем с нижней критической точкой расслаивания.

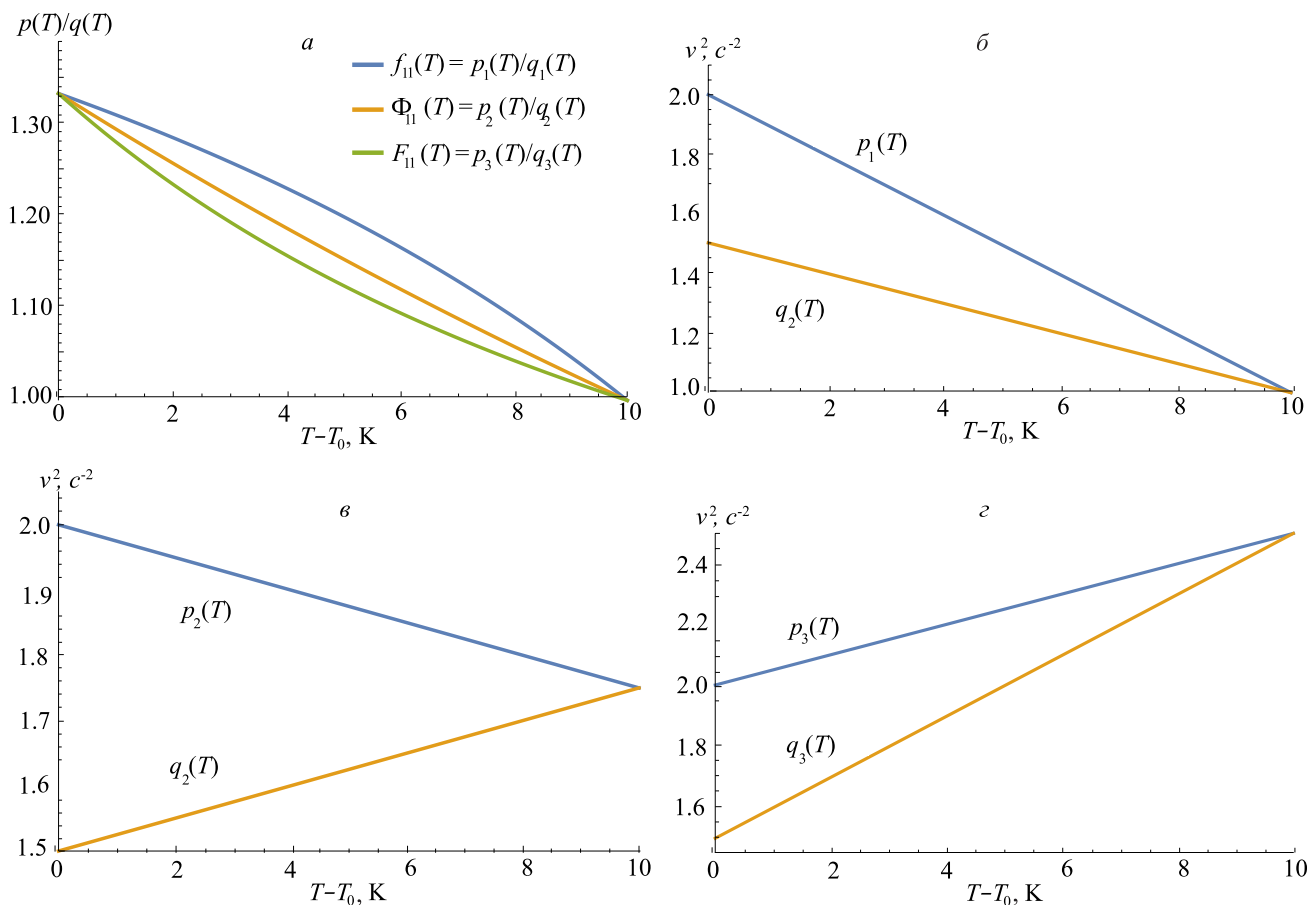
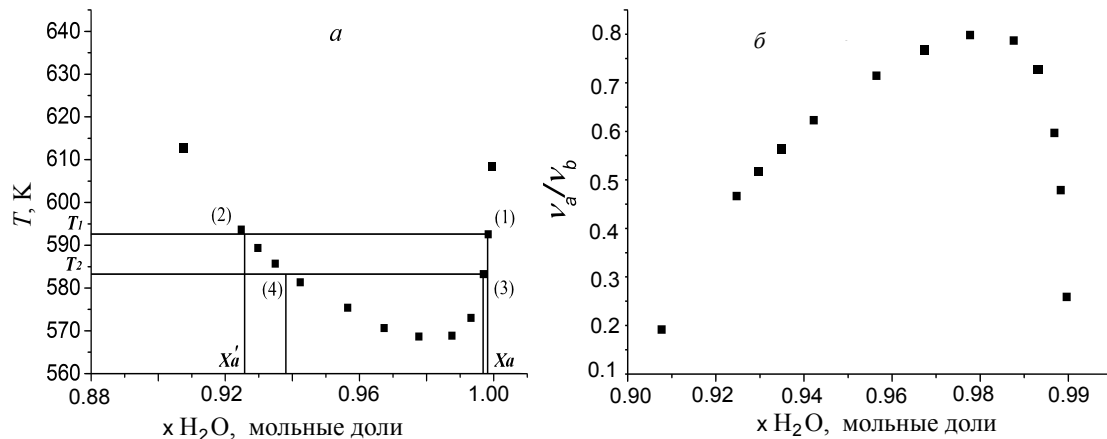
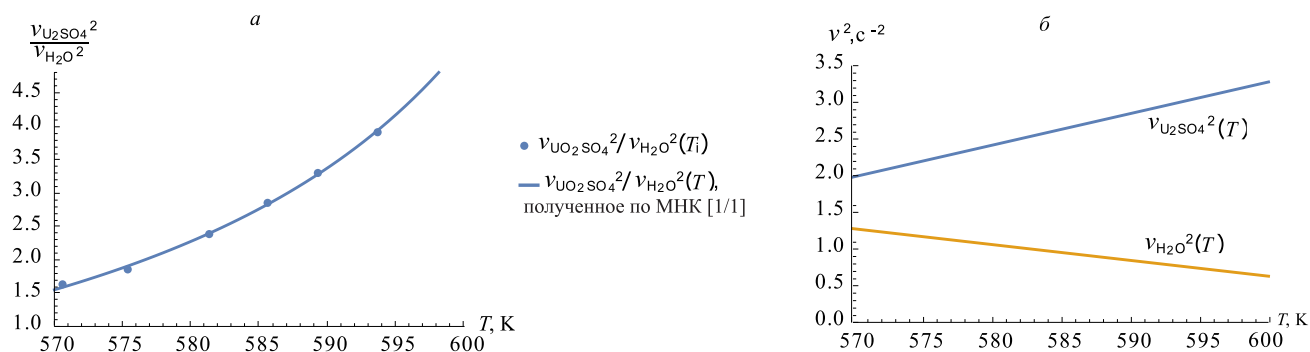
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ.

#### ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВОДУ КАК ПОВТОРЯЮЩИЙСЯ КОМПОНЕНТ

В прежних публикациях одного из авторов [7, 14] рассматривались бинарные системы только с верхней критической точкой расслаивания. Использование упомянутой модели, основанной на аналогии между

жидкими бинарными смесями и связанными автоколебательными системами для получения отображения пограничной кривой смесей с нижней критической точкой имеет некоторую особенность. Дело в том, что нахождение отображения пограничной кривой сопровождается определением двух коэффициентов связи и для систем с верхней критической точкой расслаивания характерным является то, что оба коэффициента имеют значения меньше единицы. В настоящей работе, помимо систем с верхней критической точкой, будут рассмотрены системы с нижней критической точкой расслаивания. Применение модели к системам с нижней критической точкой расслаивания имеет ту особенность, что один из коэффициентов связи имеет значение меньше единицы, а другой оказывается больше единицы. При этом отображение также хорошо передает особенности пограничной кривой. Точка соединения правой и левой ветвей отображения пограничной кривой позволяет довольно точно определять критическую концентрацию смеси. Так, например, для системы уранилсульфат—вода (рис. 4), имеющей нижнюю критическую точку расслаивания, при определении критической концентрации на основе формулы (1) получается значение 0.9819 (в мольных долях); определение этой же величины методом прямолинейного диаметра дает значение 0.9826. Метод прямолинейного диаметра требует знания экспериментальных данных в непосредственной близости к критической точке. Расчет по формуле (1) позволяет определять критическую концентрацию по привязке к экспериментальным точкам, далеким от критики.

Ниже рассматриваются двойные системы, в которых вода является одним из компонентов. Всего было проанализировано четыре системы, содержащие воду. Три из них имеют нижнюю критическую точку, и одна система — вода—изомасляная кислота — верхнюю критическую точку смешения компонентов. Эти системы были выбраны потому, что, по крайней мере, для трех из них имеющиеся данные попадают в перекрывающиеся температурные интервалы. Система уранилсульфат—вода, правда, изучена в температурном интервале, заметно удаленном от области исследования других систем. Но данные по этой системе отличает высокая точность.


 Рис. 3. Варианты возможных видов отношений полиномов  $p(T)/q(T)$ 

 Рис. 4. *a* — Пограничная кривая системы вода—уранилсульфат ( $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2\text{SO}_4$ ) [8], привязка в четырех точках кривой сосуществования. *б* — Отображение кривой сосуществования системы вода—уранилсульфат в координатах  $\nu_a/\nu_b - x_a$ . Компонент *a* — вода, *b* — уранилсульфат

 Рис. 5. *a* — Отношение квадратов характеристических частот в системе вода—уранилсульфат [8], *б* — температурная зависимость эффективных частот уранилсульфата и воды

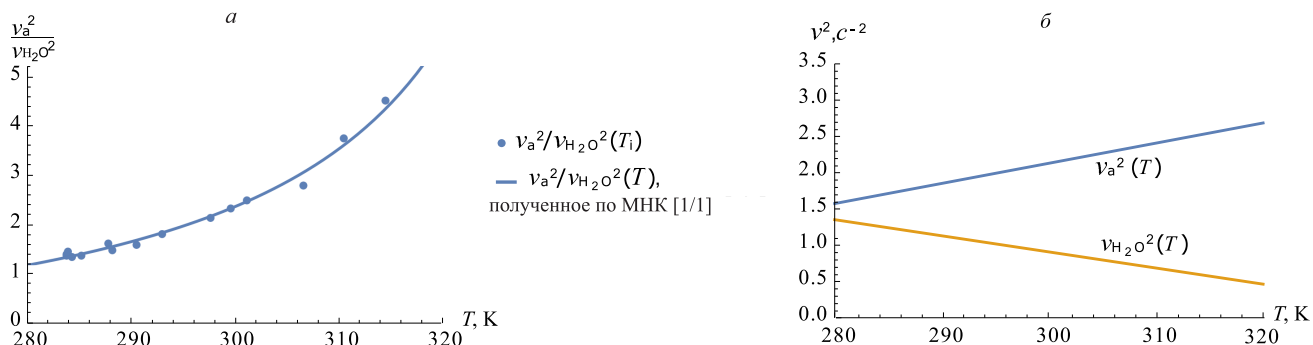


Рис. 6. *а* — Отношение квадратов характеристических частот в системе  $\text{H}_2\text{O}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PO}$  [9], *б* — температурная зависимость характеристических частот компонентов той же системы

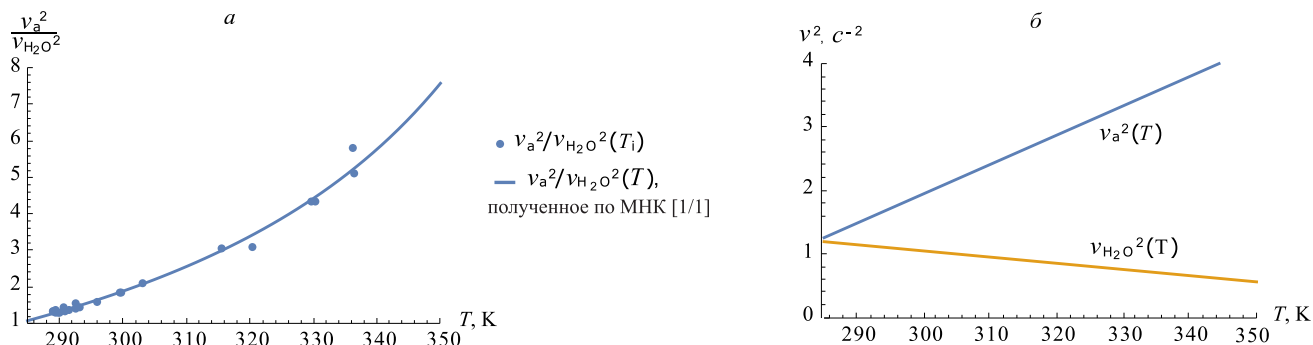


Рис. 7. *а* — Отношение квадратов характеристических частот в системе  $\text{H}_2\text{O}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2](\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$  [9], *б* — температурная зависимость характеристических частот компонентов той же системы

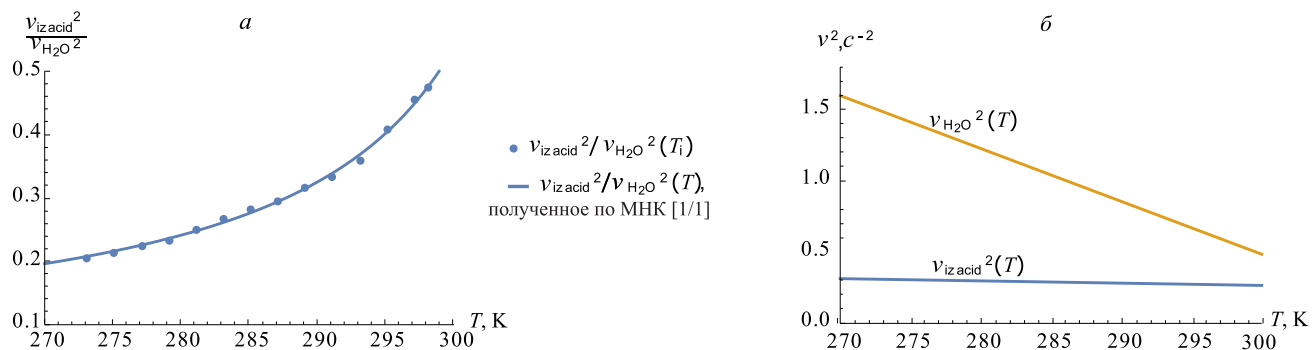


Рис. 8. *а* — Отношение квадратов эффективных частот в системе вода—изомасляная кислота [10], *б* — температурная зависимость эффективных частот воды и изомасляной кислоты

Рис. 5 изображает зависимость от температуры эффективных частот чистых компонентов *а* и *б* для системы вода (*а*) — уранилсульфат ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ) (*б*).

На рис. 6, 7 приведены результаты расчетов для группы систем вода (*а*) — аминотетразамещенные алкилфосфиноксиды (*б*) [16]. Эти графики отражают температурные зависимости частот лишь с точностью до постоянных множителей. Поэтому сравнивать характеристические частоты количественно не представляется возможным. Тем не менее можно проследить качественный характер убывания характеристической частоты воды с ростом температуры во всех представленных двойных системах, что отвечает предположению исследуемой модели, поскольку вода является чистым компонентом, свойства которого должны сохраняться во всех изученных смесях.

Помимо бинарных растворов с нижней критической точкой, также была исследована смесь вода (*а*) — изомасляная кислота (*б*), имеющая верхнюю критическую точку [17]. Данные по ее расчету

приведены на рис. 7. Видно, что в последней системе также наблюдается падающий характер температурной зависимости характеристической частоты воды.

Таким образом, во всех четырех рассмотренных двойных жидких системах, содержащих воду, было показано, что характеристическая частота воды как повторяющегося компонента имеет одинаковый характер температурной зависимости. А именно, убывает с ростом температуры, что подтверждает ожидаемое поведение характеристических частот, следующее из описанной выше модели, поскольку характеристическая частота как свойство чистого компонента, входящего в бинарный раствор, не должна зависеть от того, с каким вторым компонентом она образует смесь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Какой вывод можно сделать на основе результатов, полученных для температурных зависимостей характеристических частот чистых компонентов смесей?

С физической точки зрения следует учитывать, что в конденсированной среде молекулярное тепловое движение представляет собой преимущественно колебательный процесс. Поскольку с ростом температуры плотность веществ падает, то межмолекулярное взаимодействие ослабевает, о чем свидетельствует уменьшение поверхностного натяжения. Можно ожидать, что следствием этого должно стать уменьшение характеристической частоты. С другой стороны, рост температуры означает увеличение средней скорости теплового движения молекул. В условиях постоянного удельного объема это должно было бы привести к росту частоты. Но при постоянном давлении плотность уменьшается, поэтому увеличение средней скорости в плане влияния на характеристическую частоту может быть ослаблено вследствие увеличения среднего межмолекулярного расстояния. Результаты настоящей работы, полученные для ограниченного набора двойных систем, показывают, что температурные зависимости характеристических частот чистых компонентов могут иметь как положительный, так и отрицательный наклоны.

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук Д. Н. Тулякову и кандидату физ.-мат. наук, доценту В. Г. Лысову за помощь в применении техники расчета многоточечных аппроксимаций Паде и последующих приближений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В. П., Скрипов А. В. // УФН. 1979. **128**. С. 193.
2. Бункин Н. Ф., Лебедев А. В., Ляхов Г. А. // УФН. 1997. **167**. С. 1069.
3. Vladimirova N., Malagoli A., Mauri R. // Phys. Rev. E. 1999. **60**, N 6. P. 6968.
4. Haller W., Blackburn D. H., Simmons J. H. // J. Amer. Cer. Soc. 1974. **57**, N. 3. P. 120
5. Mintz D. J. // CALPHAD. 1979. **3**, N 4. P. 259
6. Казаков С. Н., Чернова Н. И. // Журн. физ. химии. 1995. **69**. С. 1113.
7. Благодравов Л. А. // Журн. физ. химии. 2002. **76**, № 1, С. 70. (Blagoravov L. A. // J. of Phys. Chem. 2002. **76**, N 1. P. 59.)
8. Благодравов Л. А., Лаптинская Т. В. // Журн. физ. химии 2019. **93**, № 7. С. 1027. (Blagoravov L. A., Laptinskaya T. V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. **93**, N 7. P. 1270.)
9. Kuramoto Y. Chemical oscillations, Waves and Turbulence // Springer Series in Synergetics, Berlin, 1984.
10. da Fonseca J. D., Abud C. V. // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. 2018. 103204.
11. Garcia-Morales V., Pellicer J., Manzanares J. A. // Annals of Physics (N.Y.) Mar 2008. **323**. P. 1844.
12. Бейкер Дж. мл., Грейвс-Моррис П. Аппроксимации Паде. М.: Мир. 1986.
13. Благодравов Л. А., Силина Т. И. Определение индивидуальных параметров компонентов бинарного раствора: аппроксимация данных рациональной функцией // Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша. 2019. № 62. 24 с.
14. Благодравов Л. А., Букин Д. Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 4. С. 42. (Blagoravov L. A., Bukin D. G. // Mosc. Univ. Phys. Bull. 2007. **62**, N 4. P. 244.)
15. Secoy C. H. // J. American Chemistry Society. 1950. **72**. P. 3343.
16. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука. 1975. Приложение 2, С. 159.
17. Смотров М. П. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология, 2016. **16**, №. С. 22.

#### Determination of Individual Parameters for the Model Mapping of a Boundary Curve in the Phase Diagram of a Stratifying Liquid Mixture

L. A. Blagoravov<sup>a</sup>, T. I. Silina<sup>b</sup>

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>blagoravovla@mail.ru, <sup>b</sup>tatyana.silina.95@mail.ru.

The properties of a model based on the analogy between binary stratifying liquid mixtures and coupled self-oscillating systems is studied. In this paper, an expression representing a curve mapping in the phase diagram of a binary system is derived. The mapping of a boundary curve is presented in the form of the dependence between the ratio of characteristic frequencies assigned to pure components and the mixture concentration. In the framework of this model, the temperature dependence of the squared ratio of frequencies  $(\nu_a/\nu_b)^2$  is also determined. One important aspect of this model is that the temperature-dependent characteristic frequencies  $\nu_a$  and  $\nu_b$  reflect the properties of pure components (instead of solutions). The problem is posed of investigating the physical aspects of the model proposed in this paper in more detail. In the present study, it has been shown that the use of Padé approximants makes it possible to determine the character of the temperature dependence of each characteristic frequency separately on the basis of the temperature dependence derived by linking to experimental data for the ratio  $(\nu_a/\nu_b)^2$ .

**Keywords:** binary liquid mixtures, phase diagram, pure component properties, coupled self-oscillating systems, rational functions, Padé approximants.

PACS: 64.70.Ja.

Received 17 February 2020.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 4. Pp. 363–370.

#### Сведения об авторах

1. Благодравов Лев Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-43-88, e-mail: blagoravovla@mail.ru.

2. Силина Татьяна Игоревна — магистрант; e-mail: tatyana.silina.95@mail.ru.