

1-28-2020

Laser spectroscopy of Mandelstems - Brillian scattering in aqueous nonelectrolyte solutions

L. M. Sabirov
Samarkand State University

D. I. Semenov
Samarkand State University, denis.samarkand@gmail.com

X. S. Xaydarov
Samarkand State University

F. R. Sabirov
Samarkand State University

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu>



Part of the [Physics Commons](#)

Recommended Citation

Sabirov, L. M.; Semenov, D. I.; Xaydarov, X. S.; and Sabirov, F. R. (2020) "Laser spectroscopy of Mandelstems - Brillian scattering in aqueous nonelectrolyte solutions," *Scientific Journal of Samarkand University*. Vol. 2020 , Article 47.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu/vol2020/iss1/47>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific Journal of Samarkand University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

УДК: 535.65

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАНДЕЛЬШТАМ – БРИЛЛЮЭНСКОГО РАССЕЯНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТА

Л.М.Сабилов, Д.И.Семенов, Х.С.Хайдаров, Ф.Р.Исмаилов

Самаркандский государственный университет
denis.samarkand@gmail.com

Аннотация. Разработана методика лазерной спектроскопии исследования смещения спектральной ширины компонент Мандельштама-Бриллюэна тонкой структуры линии Релея, вызванное модуляцией флуктуациями давления. Методика позволяет исследовать характер распространения гиперзвука $\sim 10^9$ Гц. в критической области термодинамически неустойчивости. Анализ совокупности экспериментального материала представленных в настоящей статье позволяет сделать вывод о том, что для водных растворов неэлектролитов критической концентрации изменением температуры приводит к структурной перестройке растворов в целом, происходящий при температуре, соответствующей особой точке состояния «критической точке» раствора в координатах «температура-концентрация»

Ключевые слова. Спектр, концентрация, гиперзвук, критический точка, особой точка, структура, водный раствор, смещения компонента МБ, флуктуация, температура.

Elektrolit bo'lmagan suvli eritmalarda yorug'lik Mandlshtam – Brillyuen sochilishining lazer spekrroskopiyasi

Annotatsiya. Bosim fluktuatsiyasi modulyatsiyasi tufayli Reley nozik strukturasi Mandelshtam-Brillyuen komponentasining spektral kengligining siljishini tadqiq etishning lazer spektroskopiya metodi ishlab chiqildi. Bu metod yordamida termodinamik turg'un bo'lmagan kritik sohada $\sim 10^9$ Gs chastotali gipertovushning tarqalish xarakterini tadqiq qilindi. Ushbu maqolada olib borilgan tadqiqot tahlili shuni ko'rsatadiki, elektrolit bo'lmagan suvli eritmalarning kritik konsentratsiyasida temperatura o'zgarishi bilan eritmaning strukturasi qayta tiklanishi - temperatura konsentratsiya koordinatasidagi "kritik nuqta" ya'ni maxsus nuqta holatiga mos keluvchi nuqtada sodir bo'ladi deb xulasa qilindi.

Kalit so'zlar: Spektr, konsentratsiya, gipertovush, kritik nuqta, maxsus nuqta, struktura, suvli eritma, MB komponentasi siljishi, fluktuatsiya, temperatura.

Laser spectroscopy of Mandelstems - Brillian scattering in aqueous nonelectrolyte solutions

Annotation. In this work we developed a method of laser spectroscopy to study the frequency shift of Mandelshtam-Brillouin components in the fine structure of Reyleigh line, which are origin due to the pressure fluctuations. The method allows to study a character of hypersound ($\sim 10^9$ Hz) propagation in a critical region of a thermodynamic instability. Analysis of a complex of experimental material, presented in the paper, allows one to conclude that in aqueous solutions of non-electrolytes at critical concentration there is a whole structural transformations in solutions at the singular point temperature in "temperature-concentration" coordinates.

Keywords: spectrum, concentration, hypersound, critical point, singular point, structure, aqueous solution, Mandelshtam-Brillouin, shift, fluctuation, temperature.

Хорошо известно, что в среде, состоящей из атомов и молекул, происходит хаотическое тепловое движение частиц среды - брауновское движение.

В результате брауновского движения возникают флуктуации физических величин или малые отклонения физических величин от их среднего значения определяющих термодинамическое состояния среды.

Звуковую волну в простейшем случае можно записать следующим образом:

$$A = A_0 \cos[(2\pi ft - qr) + \varphi] \quad (1)$$

где A_0, f, φ - амплитуда звуковой волны, ее частота и фаза соответственно, простейшем случае эти параметры есть величины постоянные, но в ряде важных случаев они оказываются зависящими от таких переменных как время t и координата r . Здесь $|q| = \frac{2\pi}{\Lambda}$ абсолютная величина волнового вектора, а Λ - длин звуковой волны.

Флуктуация термодинамической величины, такой как флуктуация давления ΔP , означает, что в определенном месте в определенное время собрались в малом объеме молекулы, количество движения

которых больше или меньше, чем среднее по объему.

Флуктуация концентрации бинарного раствора, например, ΔC означает, что в определенном месте гомогенного раствора в малом объемесобралась группа молекул, где преобладают молекулы одного или другого компонента в большей степени, чем в среднем в гомогенном растворе и т.д.

Флуктуации давления, температуры и концентрации предполагаются независимыми друг от друга. Возвращаясь к флуктуации давления следует отметить, что, возникнув, такая флуктуация обладает упругими свойствами не может оставаться на месте, но побежит внутри среды со скоростью звука.

Все эти флуктуации, так же как и все другие, здесь не рассматриваемые возникают и рассеиваются в любом месте и в любое время, постоянно заполняя собой весь объем среды.

Эйнштейн дал вполне современный способ расчета термодинамических флуктуаций, когда он решал задачу о количественном выражении интенсивности света, рассеянного на термодинамических флуктуациях плотности в чистой жидкости и на флуктуациях концентрации в растворах [1].

Двумя годами позже Дебай [2] развивая Эйнштейновскую теорию теплоемкости твердого тела, принял, что все $3N$ степеней свободы связанных атомных осцилляторов твердого тела следует рассматривать как энергию $3N$ нормальных упругих волн (здесь N - общее число частиц во всем образце).

Таким образом, Дебай рассматривает энергию теплового движения частиц твердого тела как энергию упругих волн.

С этой точки зрения флуктуации есть результат суперпозиции (интерференции) дебаевских волн. Упругие дебаевские волны могут быть представлены выражением (1), только их будет $3N$ - огромное количество и у них будут различные и совпадающие A_0 , f , φ и φ . Все эти упругие волны распространяются в самых разных направлениях и поэтому кажется, что выделить и изучить одну какую-нибудь волну из всей этой толчи волн невозможно.

К счастью это не так и оказывается, что можно выделить любую из этих волн и изучить ее поведение, например, при фазовых переходах, что ниже и будет представлено.

Но прежде нужен способ выделения наперед заданной упругой волны которая затем будет изучаться.

«Тепловой» звук

Представим себе, что световая волна с длиной волны λ падает на образец сплошной материальной среды [среда, в которой длина свободного пробега атома или молекулы l много меньше длины волны света ($l \ll \lambda$)].

Если в такой среде возникла стоячая акустическая волна¹, а при огромном количестве дебаевских волн это всегда возможно, то параллельный пучок света падающий на такую решетку, будет дифрагировать как на дифракционной решетке а дифрагированный луч света пойдет в направлении, заданном условием Брегга, именно

$$2n\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda \quad (2)$$

n - показатель преломления.

Таким образом, при наблюдении дифрагированного (рассеянного) света под углом θ «выделяется» акустическая (дебаевская) волна с длиной волны Λ частотой $f = V/\Lambda$ (V - скорость звука), (рис.1).

Из выражения (2) и определения частоты следует, что изменение частоты вследствие модуляции света стоячей волной:

$$\pm \Delta \omega = \pm \Omega = 2\pi f = \pm 2n \frac{V}{c} \omega \sin \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

$$V = \frac{\lambda f}{2n \sin \theta / 2} \quad (4)$$

Ω, ω, c - циклическая частота звука, света и скорость света соответственно.

Из формулы (3) следует, что частота тепловой упругой волны может меняться от нуля при

¹Модуляция света при дифракции на стоячей акустической волне (формула (3)) дает точно такой же результат как если бы изменение частоты происходило вследствие эффекта Доплера при отражении от волны, бегущей со скоростью звука [6]

$\theta = \theta^0$ до $f = \frac{n}{\pi} \cdot \frac{V}{c} \omega$ при $\theta = 180^0$. Самая большая скорость V у алмаза и $f = 6 \cdot 10^{10}$ Гц для $\lambda = 5144$
 $\overset{0}{A}$

Таким образом описанный здесь метод акустических исследований позволяет изучать особенности распространения звука, частота которого не выше $10^{10} - 10^{11}$ Гц, что на три - четыре порядка ниже границы спектра упругих колебаний в твердом теле, но достаточно велика, чтобы обнаружить, например, дисперсию скорости звука. Изучение низкочастотного звука (при $\theta \cong 0$) возможно, но представляет собой трудную экспериментальную работу. Наиболее комфортабельна работа этим способом при углах рассеяния в области $\theta = 90^0$

Эффект модуляции рассеянного света тепловыми волнами предсказали независимо друг от друга Мандельштам [1] и Бриллюэн [5], экспериментально наблюдал Гросс [3] см. также [4].

На рис.2 представлен спектр света, рассеянного в водном растворе в критической концентрации. На нем можно видеть смещенные компоненты Мандельштама-Бриллюэна и несмещенную релеевскую линию, вызванную флуктуациями энтропии.

В ту же линию дает вклад свет, рассеянный на флуктуациях концентрации растворов.

Полная теория явления дает количественное выражение для распределения интенсивности по частотам в компоненте Мандельштама-Бриллюэна [1].

Из этого выражения следует, что полная ширина $\delta\omega$ компоненты (ширина на половине максимальной интенсивности компоненты) определяется выражением:

$$\delta\omega = 2\alpha V \quad (5)$$

Здесь α - амплитудный коэффициент поглощения звуковой волны, V - скорость гиперзвука, определенная по смещению $\Delta\omega$ (рис.2, формула 4)

Таким образом, изучение спектра света молекулярного рассеяния позволяет найти все основные характеристики упругой волны.

При наблюдении рассеянного света под углом $\theta = 90^0$, например, в жидкости могут быть получены акустические характеристики волны частоты $\omega \approx 10^9$ Гц.

Полная информация теоретических и экспериментальных достижений спектрального состава молекулярного рассеяния света представлена в монографии Фабелинского И.Л. [1]

Здесь мы только отметим, что приложена в практику исследования МРС современных источников света - лазеров, позволили существенно увеличить спектр практического применения метода МРС в изучении самых тонких физических процессов в жидкостях в различных термодинамических состояниях

В настоящей работе мы изложим основные результаты измерения характера распространения высокочастотного звука в растворах обладающих минимумом термодинамической стабильности в окрестности особой критической точке.

Остановимся кратко на основных характеристиках и свойством особой точки растворов.

Существуют специфические нерасплаивающиеся бинарные растворы (например, водные растворы неэлектролитов), которые обладают многими свойствами распадающихся растворов. В частности, по мере приближения к определенной концентрации и температуре раствора наблюдается рост флуктуаций. Принято говорить, что эти растворы обладают особой точкой. Этой терминологии мы будем придерживаться и дальше. В настоящее время нет единого мнения о природе этих растворов, обладающих температурным минимумом стабильности. В особой точке или вблизи нее в растворах обнаружены максимумы в интенсивности рассеянного света и в коэффициенте поглощения ультразвука. Предполагается, что растворы, имеющие особую точку, можно уподобить растворам с замкнутой областью распада, полагая, что область распада стянута в точку. Соответственно, предполагается, что особая точка раствора родственна двойной критической точке (ДКТ), а последняя генетически связана с верхней и нижней критическими точками распада бинарного раствора [10,13-14].

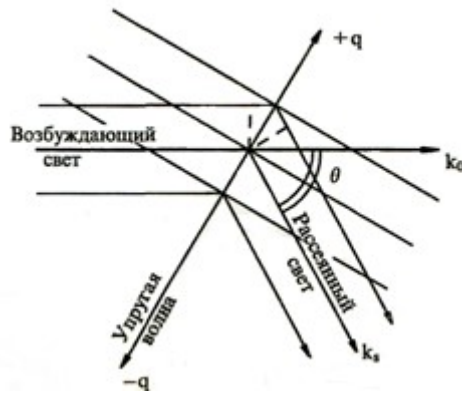


Рис.1. Схема рассеяния (дифракции) света на стоячей упругой тепловой волне. $\pm q$ - волновые вектора тепловых упругих волн, k_0 - волновой вектор возбуждающего света, k_s - волновой вектор рассеянного света, θ - угол рассеяния.

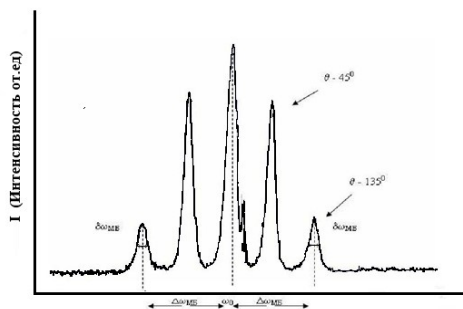


Рис.2. Спектр света рассеянного в ацетоне $\pm \omega = (\pm 2\pi f)$ -смещение компонент Манделъштама-Бриллюена (КМБ) относительно центральной (Релеевской) линии определяемое скоростью звука, частотой звука и углом рассеяния θ (формулы 3,4) $\delta\omega$ - полуширина КМБ, определяемая коэффициентом поглощения тепловой звуковой волны (формула 5).

Механизм, ответственный за образование замкнутой области расслаивания и последующую ее трансформацию в особую точку, был предложен в [8,9], и мы изложим его, следуя этим работам.

Известно, что существует класс бинарных смесей, обладающих верхней критической температурой расслаивания (ВКТР). Они гомогенны только при температурах, превышающих критическую (T_K). Кривая сосуществования в этом случае выглядит так, как изображено на рисунке (рис.3-а). Если бинарный раствор гомогенен только при температурах ниже, чем T_K , то говорят о наличии нижней критической температуры расслаивания (НКТР) с кривой сосуществования, изображенной на рисунке (рис.3-б). Наряду с этим существуют бинарные смеси с замкнутой кривой сосуществования. Такая смесь дважды бывает в гомогенном состоянии: при температурах выше температуры НКТР и ниже температуры ВКТР. Замкнутой кривой сосуществования (рис.3-с) обладают обычно бинарные растворы неэлектролитов, компоненты которых способны при определенной температуре образовывать водородную связь.

И в том, и в другом случае за счет изменения сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия и водородных связей изменяется термодинамическое состояние раствора. Анализ фазовой диаграммы системы метанол-н-гептан [15-16], построенной по изменению теплоемкости, показал, что в результате уменьшения содержания воды область расслаивания смещается. Подобное изменение области расслаивания наблюдается также при наложении избыточного внешнего давления. Ниже, привлекая исследования Шнайдера и др. [21-23], мы покажем, как при изменении давления в растворе происходит «стягивание» замкнутой кривой сосуществования в двойную критическую точку (ДКТ), а затем - трансформация последней в особую точку раствора (точнее, в целую линию особых точек).

Особой точкой обладают растворы, концентрационные и температурные координаты которых хотя и совпадают с соответствующими координатами двойной критической точки $S_{ДКТ}$ и $T_{ДКТ}$, но из-за отличающегося значения давления (существенно большего или меньшего, чем в критическом растворе) пребывающие в ином термодинамическом состоянии.

Следует отметить, что термодинамическим состоянием раствора можно управлять не только изменением давления (P), но и добавлением к раствору третьей компоненты.



Рисунок (рис.4) заимствован нами из [17-19]. Кривые сосуществования в растворах метилпиридинов в воде представлены в этих работах в трехмерном пространстве с координатами T, C, P . Нулевая точка на оси давлений P соответствует нормальному атмосферному давлению P_H . Областью «отрицательных» давлений считается область при $P < P_H$; соответственно, положительными приняты давления $P > P_H$. На рисунке (рис.4) схематически представлена кривая сосуществования для водного раствора 3-метилпиридина (β -пиколина) и ее динамика при изменении давления. С многообразием форм кривых сосуществования в разных растворах можно ознакомиться в работе [13].

Как видно из рисунка, при повышении давления замкнутая область кривой сосуществования растворов метилпиридинов в воде постепенно стягивается в ДКТ. При дальнейшем увеличении давления мы получаем раствор, обладающий особой точкой, точнее - непрерывный ряд растворов, обладающих особой точкой. Дальнейший рост давления приводит к образованию второй ДКТ и области расслаивания при повышенных давлениях. Следует отметить, что для 2-, 3-, 4-метилпиридинов с H_2O , а также для 4-метилпиридина (γ -пиколина) с D_2O «купол расслаивания» (в координатах P, T, C) при низких давлениях смещен в сторону «отрицательных» давлений, и ДКТ расположены в области «отрицательных» давлений.

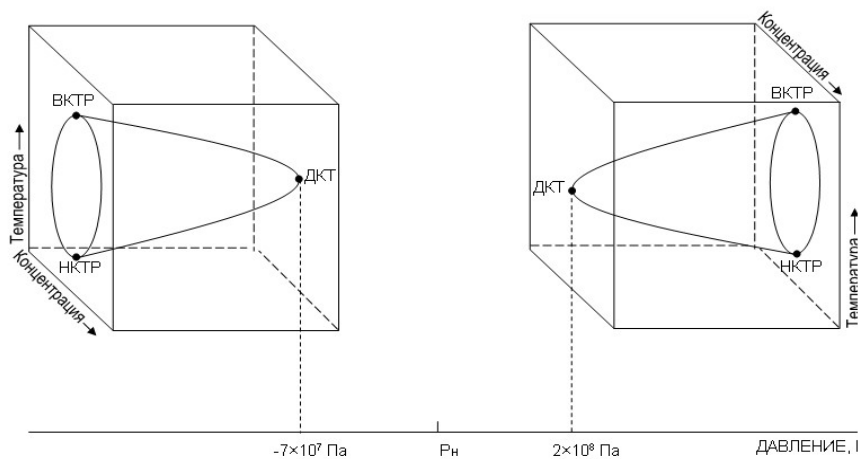


Рис.4 Схема фазовой диаграммы (P, T, C) для растворов β -пиколин-вода

При высоких давлениях ($2 \cdot 10^8 \div 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$) все монометилпроизводные пиридина с H_2O и D_2O образуют второй «купол расслаивания» (рис.4) причем для 3-метилпиридина с D_2O «купола» сливаются, образуя «перемычку» (то есть расслаивание происходит при всех значениях давления); 2-метилпиридин с D_2O образует уже при нормальном давлении замкнутую область расслаивания, которая при небольшом повышении давления стягивается в ДКТ, а при ($P > 2 \cdot 10^8 \text{ Па}$) образуется новая область расслаивания [13].

Кроме того, в [10,13,17,18] показано для растворов монометилпиридинов и пиридина с водой, что при добавлении в растворы солей, в зависимости от типа соли и её концентрации, положение «купола расслаивания» сдвигается по координате давления.

Из всего этого следует, что идентификация растворов, обладающих особыми точками, очень затруднительна даже в нашем частном случае. Дело в том, что изучение растворов методом

светорассеяния требует тщательной очистки жидкости. Наиболее оптически чистые растворы получаются при многократной перегонке раствора под вакуумом. При этом очень трудно в процессе измерений проконтролировать давление в эвакуированной и отпаянной кювете с раствором. Термодинамическое состояние приготовленного раствора метилпиридина с водой может соответствовать любому значению координаты P на линии, соединяющей обе ДКТ. Реальнее всего, по-видимому, эта точка расположена ближе к ДКТ в области «отрицательных» давлений (вследствие эвакуации атмосферного воздуха в процессе подготовки кюветы с раствором).

Известно, что в ультразвуковых и гиперзвуковых экспериментах непосредственно характеристики флуктуаций параметра порядка (в данном случае – флуктуаций концентрации) не измеряются. Однако в результате взаимодействия звукового поля с флуктуациями параметра порядка вблизи ДКТ и особой точки могут наблюдаться аномалии как в поглощении, так и в скорости распространения звука. Ниже мы рассмотрим имеющиеся на настоящий момент экспериментальные данные, касающиеся характеристик распространения звука вблизи ДКТ и особой точки. Необходимо отметить, что данному вопросу посвящено ограниченное число работ, и настоящие спектроскопические исследования помогут значительно восполнить этот пробел.

Таким образом, данные по распространению ультразвука в области ДКТ позволяют сделать вывод, что либо избыточное поглощение ультразвука во всяком случае не превышает значений, наблюдаемых вблизи одинарной критической точки «жидкость-жидкость», либо это поглощение даже меньше. Однако характер избыточного поглощения остается прежним – обусловленным взаимодействием флуктуации параметра порядка со звуковой волной.

Исходя из этого, следует ожидать, что на высоких гиперзвуковых частотах избыточное поглощение звука вблизи особой точки раствора будет пренебрежимо малым. Это обусловлено тем, что типичная для рассеяния Мандельштама-Бриллюэна частота гиперзвука ($4.5 \cdot 10^9$ Гц) очень велика по сравнению с частотой релаксации (10^7 Гц), обусловленной диффузионным механизмом диссипации энергии звука [22-23]. Однако, гиперзвуковые экспериментальные данные в области особой точки, полученные методом Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света [24,25], обнаружили аномалии в поглощении гиперзвука в растворах ацетон-вода и β -пиколин-вода.

В растворе ацетон-вода измерения скорости и поглощения гиперзвука велись одновременно на частотах 6.2 и 2.6 ГГц [25]. В температурной зависимости скорости наблюдалась выделенная область (293 ÷ 303) К, где температурный коэффициент скорости звука $d\varrho/dT = 0$, а выше и ниже её (по температуре) температурные коэффициенты различались по величине.

Если на частоте 6.2 ГГц в зависимости α/f^2 в области температур от 293 до 303 К проявилась небольшая немонотонность, то на частоте 2.6 ГГц наблюдались два четко выраженных максимума в ограниченной области температур (295 ÷ 297.6 К), разделенные минимумом (296.5 ÷ 297 К). При температурах (293 К > T > 299.5 К) поглощение слабо зависит от температуры и частоты. В области минимума значения α/f^2 одинаковы и для частоты ~6.2 ГГц и для ~2.6 ГГц. В пределах ошибок эксперимента дисперсия звука в растворе ацетон-вода в диапазоне частот 2.8 МГц ÷ 6.2 ГГц не обнаружена.

В растворе β -пиколин-вода измерения проводились только на частоте 4.6 ГГц. Был зафиксирован один максимум в зависимости α/f^2 от температуры, но сам ход зависимости $[\alpha/f^2](T)$ указывал на возможность появления второго максимума при более высоких, не исследованных температурах. Температурный коэффициент скорости гиперзвука $d\varrho/dT$ был равен нулю в области максимума поглощения. При этом при температурах выше и ниже области максимума поглощения температурные коэффициенты скорости гиперзвука были отличны от нуля и существенно различались между собой. Температурная кинетика скорости ультразвука, исследованная на частоте 2.8 МГц, в растворе той же концентрации [22], аналогична наблюдавшейся для гиперзвука. Сравнение величин скоростей ультра- и гиперзвука выявило [24] положительную дисперсию скорости в интервале температур 313 ÷ 333 К, исчезающую в пределах ошибок эксперимента при повышении температуры.

Таким образом, природа наблюдавшихся различий температурных коэффициентов скорости и максимумов в поглощении гиперзвука в растворах с особыми точками остается невыясненной и требует дальнейших исследований. Для решения этой проблемы нам кажется целесообразным проведение тщательных температурно-концентрационных исследований частотного смещения компонент Мандельштама-Бриллюэна в таком классе водных растворов в окрестности их особой точки устойчивости.

Достоверные исследования спектрального распределения интенсивности в спектрах тонкой структуры линии Рэля стали возможными лишь благодаря применению лазерных источников света и высококонтрастных интерферометров. Существует большой круг физических задач, для решения которых разрешающая сила достаточна, но не хватает контраста при обычной схеме использования интерферометра Фабри-Перо. Недостаток контраста означает, что нельзя изучать слабые сателлиты линий спектра на фоне спектральных линий большой интенсивности [1]. Такая ситуация возникает и при исследовании смещения компонент Мандельштама-Бриллюэна в критических точках растворов, когда интенсивность центральной компоненты тонкой структуры линии Рэля превышает на 3 и более порядков интенсивность КМБ (критическая опалесценция) [1]. Большая интенсивность на несмещенной частоте приводит к тому, что слабая смещенная линия КМБ маскируется «хвостом» центральной линии и поэтому из-за малого контраста спектральной картины наблюдение КМБ оказывается затруднительным, а в ряде случаев даже невозможным. По этой причине спектральные исследования тонкой структуры в окрестности критических точек до настоящего времени были весьма ограничены.

Один из способов повышения контраста спектрального распределения, получаемого с помощью интерферометра Фабри-Перо, основан на прохождении анализируемого света через интерферометр несколько раз [27].

Существует ряд специфических нереслаивающихся бинарных растворов (водные растворы неэлектролитов), у которых в определенной области концентраций и температур поведение ряда их физических характеристик (интенсивность рассеяния света, поглощение ультразвука, теплоемкость C_p , взаимная диффузия и др.), имеет немонотонный характер с выраженными максимумами (минимумами). Эти особенности объясняются рядом авторов наличием в этих растворах развитых флуктуаций концентрации. По мере приближения к некоторой определенной концентрации x_0 и температуре t_0 в растворе имеет место рост флуктуаций концентрации, сопровождающийся увеличением радиуса корреляции этих флуктуаций [11,30,31].

Однако, не все экспериментальные факты, известные для водных растворов неэлектролитов, могут быть объяснены таким образом. Показательными в этом плане являются исследования интенсивности рассеяния света. Известно, например, что некоторые водные растворы неэлектролитов обнаруживают два максимума на концентрационной зависимости интенсивности светорассеяния (на это впервые обратил внимание М.Ф. Вукс). К таким растворам относятся, в частности, растворы спиртов в воде.

Увеличение температуры раствора приводит к росту флуктуаций концентрации и, соответственно, к росту интенсивности светорассеяния.

Наличие дополнительного, сравнительно узкого, максимума светорассеяния в области малых ($0.03 \div 0.05$) концентраций ТБС в воде вызвало оживленную дискуссию относительно природы наблюдаемого явления. Необычно температурное поведение этого максимума: с увеличением температуры раствора интенсивность светорассеяния уменьшается*.

Поведение интенсивности рассеянного света в водных растворах метилпиридинов в зависимости от концентрации и температуры раствора качественно может быть объяснено ростом флуктуаций концентрации. Однако, в такую трактовку результатов измерений оптических характеристик растворов существенным диссонансом входит ряд результатов исследований их ультразвуковых параметров, анализ которых позволяет предположить проявление эффекта увеличения «жесткости» структуры растворов в области малых концентраций.

Как видно из вышесказанного, даже такой частный вопрос о физических процессах, обуславливающих аномальное поведение интенсивности светорассеяния при изменении концентрации и температуры водных растворов неэлектролитов, в настоящее время остается открытым.

Водные растворы третичного бутилового спирта – предмет интенсивных исследований различными методами, что объясняется многочисленностью особенностей их физических характеристик. Например, наблюдается рост длины корреляции флуктуаций, как при повышении, так и при понижении температуры, причем положение минимума длины корреляции меняется с концентрацией [20]; два максимума в концентрационной зависимости интенсивности рэлеевского рассеяния света на концентрациях $0.03 \div 0.05$ м.д. и $0.17 \div 0.2$ м.д. ТБС [32], имеющие различные температурные зависимости; максимумы в температурной зависимости теплоёмкости, которые изменяют положение по шкале температуры с изменением концентрации раствора [20,33]. Предполагается [20], что все эти экспериментальные факты являются признаками близости фазового перехода «жидкость-жидкость», которые проявляются как при высоких, так и при низких температурах. Есть предположение (впервые на это обратил внимание М.А. Анисимов [20]), что могут

* По этой причине максимум в интенсивности рассеяния света в водных растворах неэлектролитов в области малых концентраций часто называют аномальным максимумом.

осуществляться фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» в жидкостях, имеющих квазикристаллическую структуру, когда ближний кристаллический порядок захватывает, по меньшей мере, несколько межмолекулярных расстояний. В таких жидкостях возможны фазовые переходы, связанные с перестройкой структуры в пределах масштаба, который соответствует ближнему кристаллическому порядку. Наконец, в работе [20] развита концепция существования в таких растворах целой линии переходов.

Наши температурные и частотные исследования в водных растворах ТБС с концентрацией* 0.19 м.д. и 0.04 м.д., в сочетании с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными другими авторами, дают основание предположить качественную картину наблюдаемых явлений, подтверждающую вышеуказанную интерпретацию.

На график 5а и 5б представлены полученные нами температурные зависимости величины смещения $\Delta\nu$ КМБ для угла рассеяния света 90° в растворе ТБС-вода с «критическими» концентрациями 0.19 и 0.04 м.д., при которых наблюдается максимум интегральной интенсивности спектрально неразложенного света [30].

Как видно из представленных на график 5а результатов, в зависимости $\Delta\nu(t)$ как для концентрации 0.04 м.д., так и для концентрации 0.19 м.д. можно выделить как минимум два температурных интервала, в которых изменение величины $\Delta\nu$ имеет различный характер.

Для раствора с концентрацией 0.04 м.д. увеличение температуры от 25 до 43°C приводит к уменьшению $\Delta\nu$. Поведение $\Delta\nu$ в этом интервале температур хорошо описывается линейной зависимостью от t с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -0.9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. При температуре $\sim 43^\circ\text{C}$ происходит скачкообразное уменьшение величины $\Delta\nu$. В интервале температур от 44 до 82°C поведение $\Delta\nu$ также хорошо описывается линейной зависимостью от t , но уже с другим температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -1.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Таким образом, для раствора с концентрацией 0.04 м.д. при температуре около 43°C имеет резкое изменение характера температурного поведения смещения КМБ. При этом происходит скачкообразное изменение как самой величины смещения $\Delta\nu$, так температурного коэффициента зависимости $\Delta\nu(t)$.

Похожая картина наблюдается и для раствора с концентрацией 0.19 м.д. Увеличение температуры от 6 до 33°C приводит к уменьшению $\Delta\nu$. Поведение $\Delta\nu$ в этом интервале температур хорошо описывается линейной зависимостью от t с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -7.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. В интервале температур от 33 до 41°C величина $\Delta\nu$ слабо изменяется с температурой. Температурный коэффициент смещения в этом интервале близок к нулю. В интервале температур от 41 до 85°C поведение $\Delta\nu$ также хорошо описывается линейной зависимостью от t , но температурный коэффициент этой зависимости уже другой $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -4.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Таким образом, изменение температурного хода смещения КМБ $\Delta\nu(t)$ в растворе ТБС-вода при переходе из области низких температур в область высоких наблюдается как для концентрации 0.04 м.д., так и для концентрации 0.19 м.д. Однако, характер изменения $\Delta\nu(t)$ для этих растворов заметно отличается. Для раствора с концентрацией 0.04 м.д. при понижении температуры происходит скачкообразное уменьшение величины смещения КМБ при температуре $\sim 43^\circ\text{C}$, сопровождающееся уменьшением температурного коэффициента смещения $\frac{d(\Delta\nu)}{dt}$ приблизительно в 1.7 раза. Для раствора с концентрацией 0.19 м.д. картина повторяется с точностью до наоборот: температурный коэффициент смещения $\frac{d(\Delta\nu)}{dt}$ при переходе от области низких температур к области высоких увеличивается приблизительно в 1.7 раза. Скачкообразного изменения величины смещения, как в случае концентрации 0.04 м.д., не происходит, но в небольшом интервале температур (от 33 до 41°C)

* Здесь и далее для краткости под концентрацией раствора подразумевается концентрация неэлектролита в воде.

температурный коэффициент смещения близок к нулю, и величина смещения КМБ в этом интервале практически не зависит от температуры.

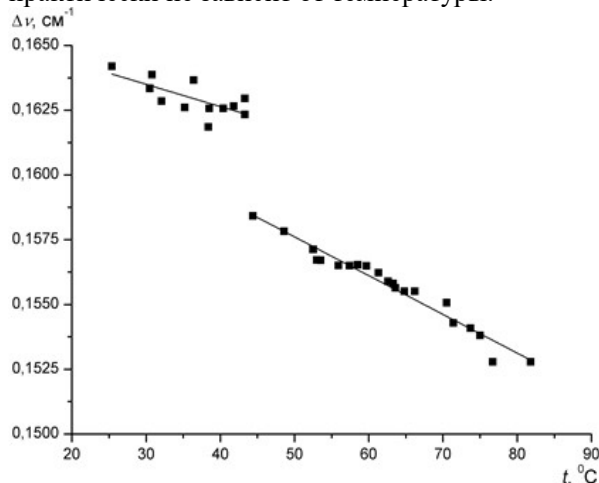


Рис. 5a Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе ТБС-вода (0.04 м.д. ТБС) для угла рассеяния 90°

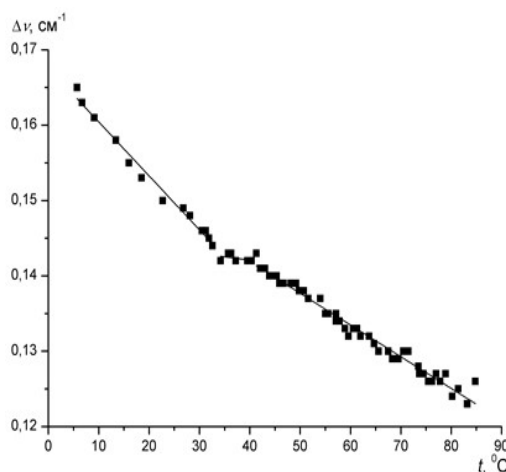


Рис.5d Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе ТБС-вода (0.19 м.д. ТБС) для угла рассеяния 90° .

Общая картина поведения величины смещения при изменении температуры отличается для этих растворов также и тем, что в области низких температур отношение температурных коэффициентов смещения КМБ в растворах с концентрациями 0.19 и 0.04 м.д. равно 8 (т.е. величина температурного коэффициента смещения КМБ в растворе 0.19 м.д. в 8 раз меньше, по сравнению с раствором 0.04 м.д.), в то время как в области высоких температур это же отношение равно 2.8 (т.е. величина температурного коэффициента смещения КМБ в растворе 0.19 м.д. в 2.8 раз меньше, по сравнению с раствором 0.04 м.д.).

Наконец, к этому качественному и количественному различию в температурной зависимости величины смещения КМБ следует добавить то, что температура, при которой происходит переход («особая» точка) от зависимости $\Delta\nu(t)$ с одним температурным коэффициентом к зависимости $\Delta\nu(t)$ с другим температурным коэффициентом является разной для растворов различающихся концентраций. Другими словами каждый раствор обладает своей температурой «особой» точки: $\sim 43^\circ\text{C}$ для раствора с концентрацией 0.04 м.д. и $\sim 37^\circ\text{C}$ для раствора с концентрацией 0.19 м.д. Для раствора с концентрацией 0.19 м.д. «особая» точка несколько «размазана» по температуре.

Перечисленные экспериментальные факты указывают на то, состояния растворов в низкотемпературной и высокотемпературной областях существенно отличаются друг от друга. Это справедливо как для раствора с концентрацией 0.04 м.д., так и для раствора с концентрацией 0.19 м.д.

Более того, немонотонное изменение величины температурного коэффициента смещения КМБ $\frac{d(\Delta\nu)}{dt}$ при переходе от одного температурного интервала к другому (скачком от -0.9 до -1.5 для раствора с концентрацией 0.04 м.д., и скачками -7.2 до нуля, а затем от нуля до -4.2, для раствора с концентрацией 0.19 м.д.), указывает на то, что состояние растворов при таком переходе также изменяется скачкообразным образом.

Здесь мы можем сделать качественный вывод. Существование тонкой структуры линии Рэля обусловлено наличием в жидкости адиабатических флуктуаций давления, распространяющихся в среде в виде упругих (гиперзвуковых) волн. Эффект модуляции рассеянного света этими волнами (предсказанный, независимо друг от друга, Мандельштамом и Бриллюэном) приводит к изменению (сдвигу) частоты рассеянного света $\Delta\nu$, которое, в свою очередь, определяется скоростью распространения гиперзвуковой волны в среде (формула (4)), т.е. таким параметром среды, как ее адиабатическая сжимаемость β_s .

Скачкообразное изменение как самой величины адиабатической сжимаемости раствора, так и ее температурного поведения могут однозначно трактоваться как изменение структуры раствора. Соответственно, изменение величины смещения КМБ $\Delta\nu$ и характера ее температурной зависимости $\Delta\nu(t)$ служат прямым указанием на проявление в спектрах рассеянного света процессов, связанных со структурной перестройкой раствора.

Анализ особенностей температурного поведения величины смещения КМБ, экспериментально зарегистрированный нами в растворах ТБС-вода с концентрациями 0.04 и 0.19 м.д., позволяет с уверенностью утверждать, что:

1. При фиксированной концентрации структура раствора существенно различна в температурных интервалах выше и ниже температуры особой точки. На это указывает скачкообразное изменение величины температурного коэффициента смещения КМБ при переходе от области низких температур к области высоких температур (от -0.9×10^{-4} к -1.5×10^{-4} $\text{см}^{-1}/^\circ\text{C}$ в растворе с концентрацией 0.04 м.д., и от -7.2×10^{-4} к -4.2×10^{-4} $\text{см}^{-1}/^\circ\text{C}$ в растворе с концентрацией 0.19 м.д.);

2. В фиксированном температурном интервале структура растворов различна для растворов отличающихся концентраций. На это указывает различие в величинах температурных коэффициентов смещения КМБ в области низких и высоких температур при переходе от одного раствора к другому (в области низких температур -0.9×10^{-4} и -7.2×10^{-4} $\text{см}^{-1}/^\circ\text{C}$ для растворов с концентрациями 0.04 и 0.19 м.д., соответственно; в области высоких температур -1.5×10^{-4} и -4.2×10^{-4} $\text{см}^{-1}/^\circ\text{C}$ для растворов с концентрациями 0.04 и 0.19 м.д., соответственно);

3. На координатной плоскости $T-C$ (T – температура, C – концентрация) существует, по-видимому, целая линия «особых» точек, которая разделяет состояния растворов, характеризующихся различной структурой. Переход от раствора с одной структурой в раствор с другой структурой может происходить как при изменении температуры раствора (для раствора с фиксированной концентрацией), так и при изменении его концентрации (для растворов с фиксированной температурой).

Обратимся к имеющимся в литературе результатам исследований водных растворов ТБС различными физическими методами, которые выявили ряд интересных явлений: рост длины корреляции флуктуации концентрации, как при повышении, так и при понижении температуры, причем положение минимума длины корреляции меняется с концентрацией [34]; два максимума в концентрационной зависимости интенсивности рэлеевского рассеяния света на концентрациях 0.03–0.05 м.д. и 0.17–0.2 м.д. ТБС [35], которые по-разному ведут себя при изменении температуры раствора; максимум в температурной зависимости теплоемкости C_p для растворов с концентрациями 0.07–0.1 м.д. при понижении температуры в области температур 0–10 $^\circ\text{C}$, а также рост теплоемкости при повышении температуры для концентрации 0.2 м.д. [20,36,37]. Предполагается, что все эти экспериментальные факты являются признаками проявления фазового перехода «жидкость-жидкость» как при высоких, так и при низких температурах растворов.

Как уже упоминалось, несмотря на то, что растворы, обладающие особой точкой, не расслаиваются, при определенной температуре раствора и концентрации неэлектролита в них имеют особенности, которыми обладают расслаивающиеся растворы вблизи критической точки расслаивания. Выявленный факт сдвига наблюдаемых эффектов по концентрации, а также зарегистрированные нами ранее особенности в характере изменения дисперсии скорости звука и максимум в зависимости коэффициента поглощения от температуры и концентрации, могут иметь место в случае, когда интервалы концентраций, в которых расположены предполагаемые области расслаивания, сдвинуты друг относительно друга.

Можно, таким образом, сделать предположение о том, что при изменении температуры раствора и концентрации неэлектролита в воде состояние раствора может изменяться от состояния, близкого к предполагаемой нижней критической точке расслаивания (при высоких температурах), к состоянию, близкому к предполагаемой верхней критической точке расслаивания (при низких температурах). Соответственно, при таком изменении состояния раствора должно иметь место и изменение его структуры.

Подтверждение этому служат результаты подробных температурных исследований длины корреляции ξ флуктуаций концентрации для водных растворов ТБС различных концентраций [34]. Исследования проводились для растворов с концентрациями 0.07, 0.13, 0.20 и 0.26 м.д. ТБС в воде. Для каждой из изученных концентраций авторы зарегистрировали наличие минимума длины корреляции в температурной зависимости $\xi(t)$.

Переход от одной структуры раствора к другой, по-видимому, происходит в температурной области, где наблюдается минимум длины корреляции.

Для наглядности на рис.6 мы представили данные по длинам корреляции флуктуаций концентрации ξ из работы [34] в виде зависимости температуры минимума длины корреляции от концентрации раствора.

Незакрашенные точки на рис.6 представляют собой результаты, полученные в работе [34]. Пунктирной линией показан ход зависимости температуры, на которую приходится минимум длины корреляции, от концентрации раствора. Эта зависимость экстраполирована в область концентраций, меньших 0.07 м.д.

На этом же рисунке закрашенная точка представляет собой результат, полученный нами в настоящей работе для раствора с концентрацией 0.04 м.д. ТБС. Координата этой точки по шкале температуры соответствует той температуре (~ 43 °C), на которую приходится скачкообразное изменение как самой величины смещения КМБ $\Delta\nu$, так и его температурного коэффициента $\frac{d(\Delta\nu)}{dt}$

(Рис.5а) Как видно из рисунка, наша точка отлично ложится на кривую, характеризующую положение минимума длины корреляции флуктуаций концентрации в растворе ТБС-вода в зависимости от температуры раствора и его концентрации.

Таким образом, полученные нами результаты для температурного поведения смещения КМБ $\Delta\nu$ не только подтверждаются результатами независимых измерений температурно-концентрационного поведения длины корреляции ξ но и в значительной степени дополняют картину поведения положения минимума длины корреляции в растворах ТБС-вода при изменении температуры и концентрации.

Согласованность результатов наших исследований смещения КМБ $\Delta\nu$ и радиуса корреляции ξ служат также дополнительным подтверждением нашего предположения о том, при определенной температуре и концентрации в растворе ТБС-вода происходит процесс структурной перестройки, причем переход от раствора с одной структурой в раствор с другой структурой характеризуется минимумом длины корреляции флуктуаций концентрации.

Для раствора с концентрацией 0.19 м.д. ситуация несколько сложнее. Как видно из, (рис.6) для этой концентрации минимум длины корреляции приходится на температуру ~ 5 °C. Изменение же температурного коэффициента смещения КМБ (рис. 5b) имеет место при более высоких температурах.

Подобное расхождение может иметь вполне естественное объяснение. Неконтролируемое давление в кювете с образцом в процессе приготовления оптически чистого раствора и последующей запайки содержащей его кюветы может сместить положение особой точки как по температуре, так и по концентрации.

Вместе с тем, нельзя пренебрегать возможностью того, что в области средних концентраций температура, при которой происходит структурная перестройка раствора, может, по ряду причин, не совпадать с температурой минимума длины корреляции флуктуаций концентрации. На это, в частности, могут служить указанием качественные различия в температурном поведении величины смещения КМБ для растворов с концентрациями 0.04 и 0.19 м.д. (рис.5а). Некоторые экспериментальные результаты непосредственно для раствора с концентрацией 0.19 м.д. будут приведены ниже.

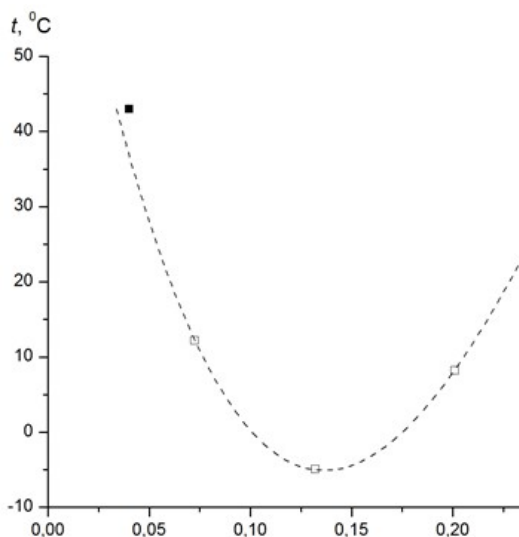


Рис.6 Положение минимума длины корреляции в растворе ТБС-вода: γ – результаты, взятые из [38], ● – результат настоящей работы.

Обсуждаемая концепция согласуется с теоретическими представлениями о существовании в водных растворах неэлектролитов недостижимых критических точек расслаивания, развиваемыми в работах [38,39]. Согласно этим представлениям, в водных растворах неэлектролитов малых и средних концентраций предполагается существование двух предкритических состояний - с верхней и нижней критическими температурами расслаивания, соответственно. В растворах малых

концентраций это связано с гидрофобными эффектами молекул неэлектролита на фоне пространственной тетраэдрической сетки водородных связей (Н-связей) между молекулами воды; в растворах средних концентраций - с существованием пространственной сетки Н-связей между молекулами воды и неэлектролита. Однако, эти критические точки расслаивания являются недостижимыми, ввиду того, разрушение сетки водородных связей является ограничивающим фактором при попытке достижения этих критических точек по концентрации.

В работах [38,39] поведение сетки Н-связей рассматривается в зависимости от концентрации. Однако, изменение температуры, по крайней мере, для области концентраций от малых до средних значений, также может привести к развалу пространственной сетки Н-связей одного типа и образованию пространственной сетки Н-связей другого типа. Это подтверждается как одинаковым характером температурной зависимости длин корреляции для растворов с концентрациями 0.07-0.26 м.д. ТБС [35], так и температурным поведением теплоемкости в зависимости от концентрации [20,38,39].

Перестройку пространственной сетки Н-связей раствора одной природы в пространственную сетку другой природы при изменении температуры можно отождествить со структурным фазовым переходом [39].

Наши исследования особенностей температурного поведения смещения КМБ в растворах ТБС-вода позволяют, в совокупности с результатами экспериментальных и теоретических работ других авторов, уверенно говорить о проявлении в спектрах Манделъштам-Бриллюэновского рассеяния света процессов, связанных со структурной перестройкой этих растворов как в области малых, так и в области средних концентраций.

Остановимся на характере структур, образующихся в водных растворах ТБС. На основании исследований температурной и концентрационной зависимостей коэффициента взаимной диффузии и концентрационной зависимости среднеквадратичных значений флуктуации концентрации в работе [40] сделан вывод о том, что молекулы воды образуют многогранники клатратной структуры с заключенными в них молекулами ТБС. С ростом температуры многогранники образуют агрегаты, движущиеся как одно целое. При этом повышение температуры (до 63°C в [40]) приводит к росту размера агрегата. Так как многогранники в агрегатах сохраняют собственные грани, состоящие из воды, то рост агрегата вызывает образование фазы, обогащенной водой. При понижении температуры происходит ассоциирование многогранников, т.е. они объединяются, приобретая общие грани. При этом высвобождаются молекулы воды, и раствор опять приближается к состоянию фазового расслоения.

Экспериментальные исследования гипер акустических параметров водных растворов ТБС [40] выявили наличие максимума в поглощении гиперзвука на частоте ~ 4.5 ГГц. Зависимость коэффициента поглощения, отнесенного к квадрату частоты звука из [41] приведена рис.7(a) для раствора с концентрацией 0.19 м.д. Положение максимума поглощения по температуре соответствует, по-видимому, температуре перехода многогранников от агрегированного к ассоциированному состоянию. Такой переход можно отождествить со структурным фазовым переходом на масштабах, соответствующих ближнему кристаллическому порядку [21].

При температуре раствора $t < 20^{\circ}\text{C}$, как видно из рисунка (рис. 7b) наблюдается сильный рост скорости гиперзвука с понижением температуры. Если следовать выводам работы [40], то с понижением температуры происходит рост ассоциатов, уподобляемых в [40] твердым соединениям включения, которые, естественно, малосжимаемы. По-видимому, зависимость скорости от температуры здесь может быть и нелинейной, так как происходит непрерывное изменение сжимаемости среды, связанное с изменением ассоциатов. В этой области температурный коэффициент скорости гиперзвука dv/dt может изменяться с температурой раствора.

Таким образом, в разбавленных водных растворах ТБС в определенной области концентраций при понижении температуры раствор переходит из предкритического состояния с недостижимой нижней критической точкой расслаивания в предкритическое состояние с недостижимой верхней критической точкой. Две предкритические области разделены структурным фазовым переходом. По-видимому, подобная картина может наблюдаться и в других водных растворах неэлектролитов.

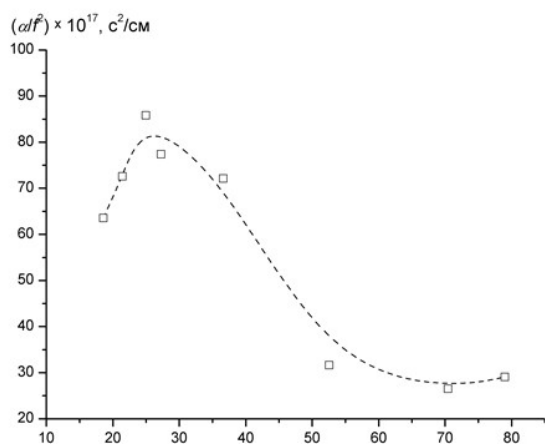


Рис. 7а ТБС-вода (0.19 м.д.) поглощение гиперзвука

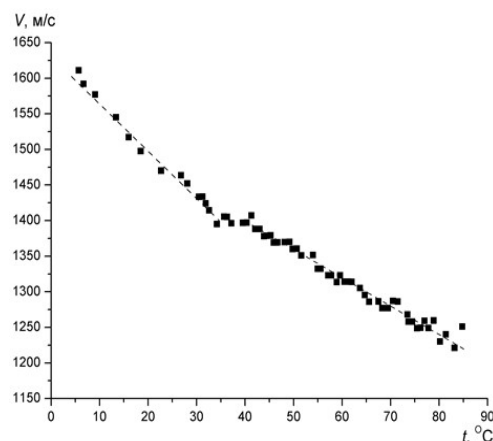


Рис.7б ТБС-вода (0.19 м.д.) скорость гиперзвука

По данным Вукса и Лиснянского [30,32] в концентрационной зависимости интенсивности изотропного рассеяния света для водных растворов метилпиридинов (α -, β - и γ -пиколинов) наблюдается максимум при концентрациях метилпиридинов 0.06-0.08 м.д.. Интенсивность рассеяния выше всего в растворах 3-метилпиридина (β – пиколина). Концентрационная зависимость функции флуктуаций концентрации, рассчитанной из термодинамических данных [11] по избыточному потенциалу Гиббса, также характеризуется максимумом в той же области концентраций. При повышении температуры интенсивность рассеяния в этих растворах растет немонотонно, проходя через максимум (при 60 °С для пиридина и при 70÷80 °С для пиколинов). Для α – и γ – пиколинов интенсивность возрастает в 2-3 раза, для β – пиколина - в 6÷15 раз.

В [11] отмечается, что водный раствор β – пиколина с концентрацией 0.06 м.д. в точке инверсии температурной зависимости концентрационного рассеяния света (~ 75 °С) очень близок к состоянию расслаивания. При этой концентрации значительно возрастает время релаксации анизотропии [30] от значения 5×10^{-12} с в чистом пиколине до 15×10^{-12} с в растворе.

К аналогичному выводу приходят авторы работ [12,30], исследуя угловую зависимость интенсивности рассеяния света в этом растворе. Рассматривая раствор β – пиколин–вода как систему, находящуюся на границе устойчивости (вторая производная термодинамического потенциала близка к нулю), они предполагают, что раствор должен отличаться высоким уровнем флуктуаций концентрации. Основываясь на теории критической опалесценции Орнштейна–Цернике–Дебая, в такой системе можно ожидать асимметрию индикатрисы рассеяния света. Исследования температурной

зависимости отношения интенсивностей света, рассеянного под двумя углами $\frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}} = Z$, показали,

что для раствора состава ~ 0.07 м.д. β – пиколина при температуре, близкой к 69.48 °С, соответствующей максимуму кривой интенсивности $I(t)$, асимметрия рассеяния Z достигает величины 1.5, будучи равной единице при всех других температурах. Область температур, где $Z > 1$, простирается всего лишь на 0.3-0.4 °С.

Таким образом, концентрация x_0 и температура t_0 особой точки для раствора β – пиколин-вода, согласно данным различных авторов, находятся в пределах $x_0 \approx 0.1 \div 0.06$ м.д. и $t_0 \approx 60 \div 80$ °С.

В настоящей работе исследование величины смещения КМБ и интенсивности центральной несмещенной линии Рэлея в растворе с концентрацией 0.06 м.д. β – пиколина в воде было выполнено для трех углов рассеяния (135°, 90° и 45°) в относительно широком интервале изменения температуры раствора в окрестности температуры особой точки t_0 .

В предварительном исследовании, опубликованном в работе [24], из-за ограниченного числа измерений и температурного интервала, а также использования излучения лазера ЛГ-159, не стабилизированного по интенсивности, нам не были зарегистрированы заметные особенности поведения интенсивности рассеяния в особой точке раствора. Расширение температурного интервала исследования и использование в качестве источника возбуждающего излучения стабилизированного по частоте и интенсивности лазера выявило ряд интересных особенностей в поведении интенсивности центральной компоненты рэлеевского триплета в окрестности температуры особой точки. Для иллюстрации на (рис.8) приведена температурная зависимость максимальной интенсивности

центральной компоненты для угла рассеяния $\theta=90^\circ$ (с учетом изменения интенсивности излучения лазера). Наблюдаемая картина необычна.

По мере приближения по температуре к области особой точки интенсивность монотонно возрастает, проходит через максимум при $t \approx 58^\circ\text{C}$. Ошибки измерения интенсивности (по повторяемости результатов) при этом не превосходят 11%. Аналогичная картина, имеет место в высокотемпературной области с соответствующим максимумом интенсивности при $t \approx 72^\circ\text{C}$ (ошибки порядка 13%).

В промежуточной области изменение интенсивности с температурой неоднозначно: максимумы чередуются с минимумами. Несмотря на то, что ошибки измерения относительно малы ($\sim 24\%$), говорить о какой-либо закономерности в поведении интенсивности в интервале температур $59 \div 71^\circ\text{C}$ трудно.

Такое поведение интенсивности при изменении температуры раствора характерно не только для центральной компоненты триплета. Подобным образом ведут себя и интенсивности компонент тонкой структуры. Очевидно, наблюдаемая картина объясняется тем, что раствор находится в состоянии неустойчивого равновесия в довольно протяженном интервале температур $\Delta t \approx 12^\circ\text{C}$, и по этой причине незначительное внешнее воздействие, вносимое излучением лазера, условиями термостатирования и другими факторами, приводит к значительным отклонениям состояния раствора от равновесного, что и проявляется в наблюдаемой картине поведения интенсивности светорассеяния. Следует отметить, что до настоящего исследования обычно изучалась суммарная интенсивность рассеяния без спектрального разложения с относительно большим температурным интервалом между двумя измерениями. Не исключено, что по этой причине в работах [11,42] отмеченные в наших исследованиях особенности не наблюдались.

На рисунках (рис.9, 10,11) приведены результаты исследования температурных зависимостей смещения КМБ $\Delta\nu(t)$, которые выявили ряд особенностей. Прежде всего, характер изменения величины смещения при изменении температуры раствора различен для разных углов рассеяния.

Для излучения, рассеянного под углом $\theta = 135^\circ$ к направлению возбуждающего лазерного излучения (рис. 11) температурное поведение смещения КМБ можно аппроксимировать двумя линейными зависимостями $\Delta\nu$ от t с различными температурными коэффициентами (т.е. с различными наклонами относительно оси температуры). При повышении температуры раствора от 23 до $\sim 60^\circ\text{C}$ величина смещения $\Delta\nu$ линейно уменьшается с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -1.6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. В области температур от ~ 60 до 81°C наблюдается также линейное

уменьшение величины смещения, но уже с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -3.3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Аналогичная картина поведения $\Delta\nu(t)$ наблюдается и для света, рассеянного под углом 90° (рис.10). С ростом температуры раствора от 13 до $\sim 55^\circ\text{C}$ величина смещения линейно уменьшается с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -1.3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. В интервале температур от ~ 55 до 84°C величина смещения линейно уменьшается, но уже с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -2.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$.

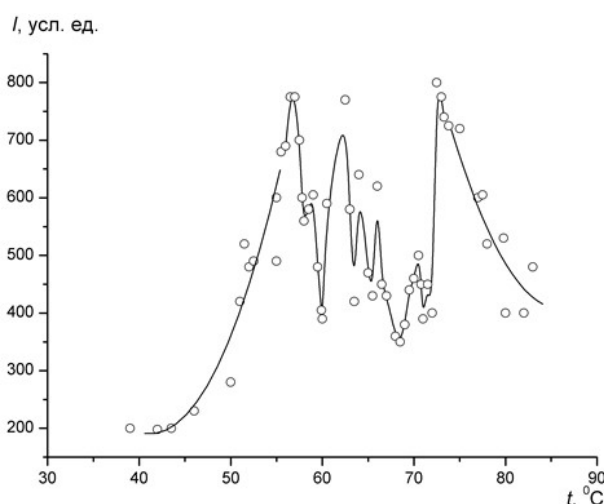


Рис.8 Интенсивность центральной компоненты рэлеевского триплета в растворе β – пиколин-вода (угол рассеяния 90°).

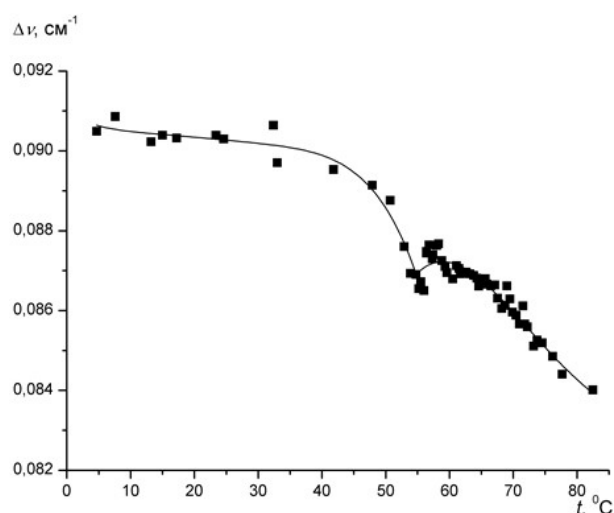


Рис.9 Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе β – пиколин-вода (0.06 м.д.) для угла рассеяния 45° .

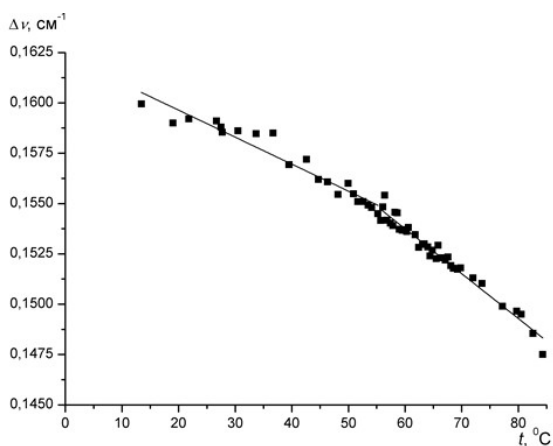


Рис.10 Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе β – пиколин-вода (0.06 м.д.) для угла рассеяния 90° .

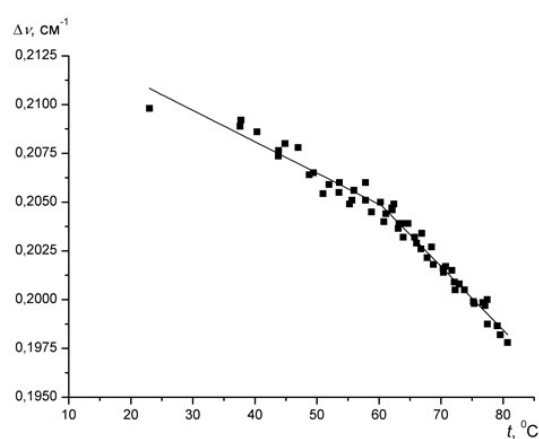


Рис.11 Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе β – пиколин-вода (0.06 м.д.) для угла рассеяния 135° .

Таким образом, изменение температурного коэффициента смещения КМБ, обнаруженное нами на температурной зависимости $\Delta\nu(t)$ происходит при температуре ($\sim 55-60^\circ\text{C}$), которая приблизительно одинакова для разных углов рассеяния света. Для угла рассеяния 135° величина температурного коэффициента смещения уменьшается приблизительно в 2.1 раза при переходе из низкотемпературной области в высокотемпературную. Соответствующий переход для угла рассеяния 90° сопровождается уменьшением температурного коэффициента в ~ 1.7 раза.

Температура, при которой происходит изменение величины температурного коэффициента смещения КМБ, совпадает с температурой особой точки раствора, при которой наблюдается максимум интенсивности центральной компоненты рэлеевского триплета.

Картина температурного поведения величины смещения КМБ в растворе β – пиколин-вода с концентрацией 0.06 м.д., очень похожа на ту, которую мы наблюдали в водном растворе ТБС с концентрацией 0.04 м.д. Как в водном растворе ТБС (0.04 м.д.), так и в растворе β – пиколина (0.06 м.д.) имеет место изменение характера поведения величины смещения КМБ при изменении температуры раствора. Температура особой точки (своя для каждого раствора) разделяет два температурных интервала, в которых зависимость величины смещения КМБ $\Delta\nu(t)$ характеризуется различными температурными коэффициентами. Переход от низкотемпературной (по отношению к температуре особой точки) области в высокотемпературную сопровождается немонотонным (скачкообразным) уменьшением температурного коэффициента зависимости $\Delta\nu(t)$ в 1.7-2 раза.

Как уже обсуждалось выше, совокупность экспериментальных данных, полученных как в настоящей работе, так и другими авторами, позволяют сделать вывод о структурной перестройке раствора ТБС-вода, происходящей в окрестности температуры особой точки. При этом, выше и ниже температуры особой точки структура раствора существенно различна, что, в частности, и проявляется в особенностях температурного поведения величины смещения КМБ.

Качественное совпадение характера изменения ΔV с температурой в водных растворах ТБС и β -пиколина при концентрациях, соответствующих особым точкам, позволяет сделать предположение, что в случае водного раствора β -пиколина (0.06 м.д.) физические механизмы, обуславливающие особенности температурного хода величины смещения КМБ, такие же, как и в водном растворе ТБС (0.04 м.д.). А именно, немонотонное изменение температурного коэффициента смещения КМБ является следствием структурной перестройки раствора в окрестности температуры особой точки. При этой температуре раствор находится в состоянии неустойчивого термодинамического равновесия (минимум термодинамической стабильности) [43]. Значительное различие в величине температурного коэффициента смещения в области высоких и низких температур служит указанием на то, что структура раствора существенно различна выше и ниже температуры особой точки.

В связи со сказанным заслуживают подробного анализа экспериментальные результаты, полученные в водном растворе β -пиколина (0.06 м.д.) для угла рассеяния 45° (рис.9).

В целом, картина поведения величины смещения КМБ для этого угла рассеяния аналогична той, которую мы наблюдали для больших углов: температурный коэффициент смещения КМБ сильно отличается в области низких и высоких температур, причем имеет место значительное уменьшение температурного коэффициента смещения (приблизительно в 9 раз) при переходе из низкотемпературной области в высокотемпературную. Однако характер изменения величины температурного коэффициента оказывается достаточно сложным. В интервале температур от 5 до $\sim 40^\circ\text{C}$ величина смещения довольно слабо меняется с температурой. При повышении температуры раствора в этом интервале смещение КМБ уменьшается, температурный

коэффициент зависимости $\Delta V(t)$ составляет $\frac{d(\Delta V)}{dt} \approx -0.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. В интервале температур от 65 до 82°C зависимость $\Delta V(t)$ также может быть аппроксимирована линейной зависимостью ΔV от t , но уже с температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta V)}{dt} \approx -1.8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. В области температур от 40

до 65°C наблюдается немонотонный ход зависимости $\Delta V(t)$, причем в интервале температур в окрестности температуры особой точки ($55 \div 65^\circ\text{C}$) температурный коэффициент смещения практически равен нулю. Немонотонное поведение величины смещения в интервале температур от 55 до 40°C обуславливает также немонотонное изменение величины температурного коэффициента смещения в этом интервале.

Такое поведение как самой величины смещения КМБ, так и температурного коэффициента зависимости $\Delta V(t)$ является необычным и требует своего осмысления, которое будет сделано далее.

В ходе выполнения настоящего исследования нами была изучена также и температурная зависимость величины смещения КМБ в водном растворе γ -пиколина.

В водных растворах γ -пиколина, согласно работе [42], в концентрационной зависимости интенсивности изотропного рассеяния света наблюдается максимум при концентрации 0.06 м.д. γ -пиколина в воде. Согласно термодинамическим расчетам [11] по избыточному потенциалу Гиббса, на концентрационном поведении функции, характеризующей уровень флуктуаций концентрации в водных растворах γ -пиколина, имеет место максимум, приходящийся на концентрацию 0.06 м.д. γ -пиколина. Нами были выполнены исследования температурной зависимости интенсивности центральной линии рэлеевского триплета и величины смещения КМБ в спектрально разложенном рассеянном свете в растворе с этой концентрацией.

Как и следовало ожидать максимум интенсивности, измеренной по центральной компоненте тонкой структуры линии Рэлея, расположен при температуре $\sim 70^\circ$ (рис.12). Рост интенсивности незначителен. Относительная высота максимума намного меньше, чем для интенсивности рассеяния в растворе β -пиколин – вода. Поведение смещения КМБ для раствора γ -пиколин-вода в зависимости от температуры изображено на (рис.13). Как видно из рисунка, температурный ход смещения КМБ может быть описан линейной зависимостью ΔV от t с

температурным коэффициентом $\frac{d(\Delta\nu)}{dt} \approx -1.6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$, имеющим, в пределах ошибок измерений,

постоянное значение во всем исследованном интервале температур.

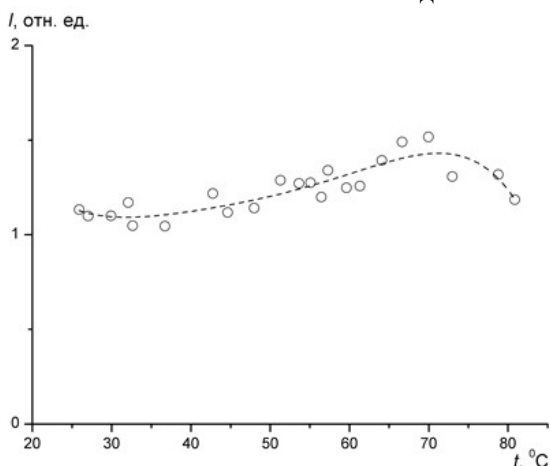


Рис.12 Интенсивность центральной компоненты рэлеевского триплета в растворе γ -пиколин-вода

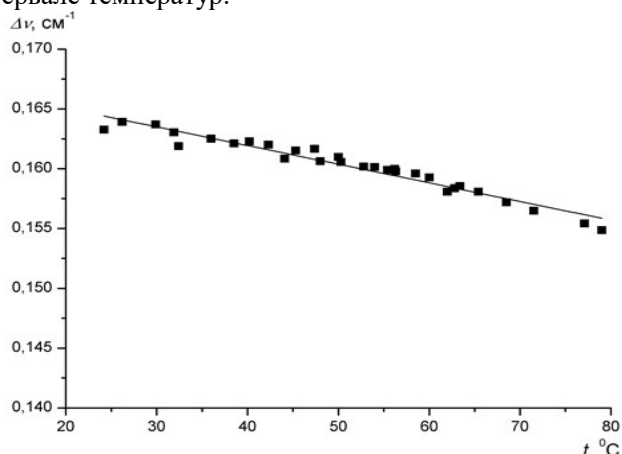


Рис.13 Зависимость $\Delta\nu$ от t в растворе γ -пиколин-вода (0.06 м.д.) для угла рассеяния 90° .

Картина поведения величины смещения КМБ при изменении температуры раствора, как видно, заметно отличается от того, что мы наблюдали в растворе β -пиколина. Подобное расхождение может быть качественно объяснено следующим образом.

В работе [36] было показано, что состояние раствора γ -пиколин-вода является термодинамически более удаленным по координате давления от двойной критической точки по сравнению с раствором β -пиколина-вода. По этой причине авторы работы [11] считают, в растворах γ -пиколина уровень флуктуаций концентрации гораздо ниже, чем в водных растворах β -пиколина.

Может, таким образом, оказаться, что в водных растворах γ -пиколина структурная перестройка происходит в несколько другом интервале температур и концентраций. Для выяснения этого предположения нами были проведены исследования поведения величины смещения КМБ в широком интервале изменения температуры раствора и концентрации γ -пиколина в воде. Результаты этих исследований представлены в следующей главе настоящей работы.

Вернемся к раствору β -пиколин-вода. Необычное температурное поведение величины смещения КМБ при концентрации 0.06 м.д. для угла рассеяния 45° (рис.9) заслуживает проведения более тщательного анализа. Как показывают результаты исследований, температурную зависимость $\Delta\nu(t)$, полученную для этого угла рассеяния света, можно условно разделить на четыре области.

В первой, достаточно протяженной области от 5 до 35°C величина смещения КМБ очень слабо меняется с температурой (температурный коэффициент смещения мал; по крайней мере, не меньше $-0.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$).

Увеличение температуры раствора от 30 до 55°C (вторая температурная область) приводит к значительному уменьшению величины смещения КМБ. Температурный коэффициент смещения $\frac{d(\Delta\nu)}{dt}$ в этой области заметно уменьшается с ростом температуры. При температуре порядка 55°C величина смещения проходит через небольшой минимум, глубина которого по величине превышает ошибки эксперимента. Прохождение смещения КМБ через минимум сопровождается инверсией знака температурного коэффициента смещения (знак меняется с отрицательного на положительный).

В третьей области температур, примерно от 55 до 65°C поведение смещения КМБ достаточно сложно. В пределах ошибок эксперимента можно полагать, что в этом температурном интервале величина смещения остается практически неизменной. Однако, картина положения экспериментальных точек на графике очень напоминает такой ход зависимости $\Delta\nu(t)$, при

котором величина смещения несколько возрастает, проходя через максимум при температуре около 60°C . Прохождение через максимум сопровождается инверсией знака температурного коэффициента смещения (с положительного на отрицательный).

В области температур от 65 до 82°C величина смещения монотонно убывает с ростом температуры. Температурный коэффициент смещения в этой области постоянен и равен приблизительно $-1.8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/^{\circ}\text{C}$.

Перечисленные характерные особенности в поведении смещения КМБ, а также наличие выраженных максимумов в температурной зависимости интенсивности рассеяния света, очевидно, обусловлены процессом структурной перестройки раствора при изменении его температуры.

Экспериментальные факты, полученные нами для водного раствора β -пиколина с концентрацией 0.06 м.д., по-видимому, нельзя считать случайными. Они имеют вполне реальную физическую основу. А именно, в температурном интервале, расположенном между двумя максимумами интенсивности рассеяния света, (рис.8) свойства чистой воды и раствора наиболее близки друг к другу и практически неразличимы.

С учетом наличия двух максимумов интенсивности рассеяния света состояние раствора в этой области температур можно рассматривать как микрогетерогенное. Другими словами, в растворе в интервале от 55 до 70°C присутствуют микрообласти со структурой, близкой к структуре компонент раствора.

Предположение о возможности существования микрогетерогенного состояния в водных растворах было высказано Даниловым с соавторами [44] при исследовании углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворе ацетон-вода. Ими были обнаружены на кривой интенсивности рассеяния отчетливый максимум 2.95 \AA , характерный для чистой воды, и максимумы, близкие по положению к максимумам чистого ацетона. На примере растворов воды с целым рядом органических соединений возможность микрогетерогенного состояния раствора можно считать доказанной [44].

Согласно современным представлениям [45], сложившимися из рентгенографических и термодинамических исследований, водные растворы неэлектролитов относятся к веществам, называемым соединениями включения, которые образуются в результате внедрения одной или нескольких молекул одного вида вполость клатратной структуры молекул другого вида. Перемещение внедренной молекулы затруднено. Ван-дер-вальсовы силы, действующие на внедренную молекулу сравнительно малы. Тем не менее, энергия связи внедренной молекулы может оказаться в среднем равной $5-10$ ккал/моль из-за того, что одна молекула окружена многими молекулами включающего вещества (растворителя).

Далее, известно, что устойчивость соединений включения зависит от концентрации растворимого вещества: при больших концентрациях молекулы растворенного вещества разрушают сложившиеся структуры. В противоположность этому при малых концентрациях структура соединения упрочняется, приобретая более плотную упаковку. Процесс структурирования обладает высокой чувствительностью к внешнему давлению, что проявляется в смещении по температуре области существования структуры.

Дестабилизирующее действие также оказывает процесс нагревания системы. В этом случае в растворе имеется небольшой температурный интервал, в котором переход от одной структуры к другой заметно выражен.

Изучаемый раствор β -пиколин-вода, по-видимому, также может быть отнесен к соединениям включения. Соответственно, наблюдаемую картину температурного поведения как самой величины смещения ΔV , так и температурного коэффициента зависимости $\Delta V(t)$ можно объяснить следующим образом.

В низкотемпературной области реализуется плотная упаковка раствора, при которой молекулы пиколина, внедренные в междоузлия рыхлой льдоподобной (тетраэдрической) структуры воды, между собой почти не взаимодействуют, а упрочняют структуру воды. Из малости величины температурного коэффициента смещения КМБ и его постоянства в области температур от 5 до 35°C следует, что процесс дестабилизирующего действия температуры раствора на его структуру существенным образом компенсируется противоположным процессом образования более плотной упаковки за счет высвобождающихся из тетраэдрической полости не связанных молекул воды [46]. Трансляционная диффузия молекул пиколина сравнительно затруднена и практически не зависит от температуры, что согласуется с исследованием Чайкова [47] температурной зависимости коэффициента взаимной диффузии в растворе β -пиколин- вода при той же самой концентрации пиколина. Ориентационное движение молекул пиколина также затруднено: согласно

исследованиям Лиснянского и Вукса [30, 48] время релаксации анизотропии при растворении пиколинов в воде увеличивается в три раза.

При дальнейшем повышении температуры раствора - вторая температурная область - энергия водородной связи молекул воды недостаточна для образования устойчивой тетраэдрической структуры, т.е. для образования соединений включения. Если для чистой воды этот процесс приводит к дальнейшему упрочнению ее структуры (уменьшение сжимаемости), то для раствора дестабилизация структуры направлена в сторону разрыхления (увеличение сжимаемости, обуславливающее, например, уменьшение скорости высокочастотного звука [49]). Значительное ослабление межмолекулярного взаимодействия легко прослеживается спектральными эффектами поведения полос поглощения О-Н связи воды в ИК области.

Перечисленные экспериментальные факты, а также рост интенсивности светорассеяния и коэффициента поглощения звука [50] позволяют предположить, что в этом температурном интервале происходит структурная перестройка раствора. Так как способность молекул пиколина к самоассоциации сохраняется, то перестройка структуры раствора, вероятно сопровождается образованием комплексов раздельно взятых компонент, что, естественно, приводит к возрастанию уровня флуктуаций и коэффициента диффузии [47].

В промежуточной области температур между двумя максимумами поглощения [49] и интенсивности (рис.8) состояние раствора нельзя назвать гомогенным по сравнению с низкотемпературной областью. Переход от одной структуры раствора в другую, похоже, происходит не мгновенно при строго определенной температуре, а растягивается на некоторую протяженную область температур (что и демонстрирует (рис.8), внутри которой две компоненты структуры (или несколько) сосуществуют вместе в виде некой суспензии мелких фрагментов структур. Раствор в этом температурном интервале, как это видно по поведению интенсивности, находится в состоянии неустойчивого равновесия. Это предположение подтверждается экспериментально наблюдаемым минимумом в температурной зависимости коэффициента диффузии [47].

В заключение следует отметить, что разбиение на четыре температурные области возможно только для зависимости $\Delta V(t)$, полученной из рассеяния света под углом $\theta = 45^\circ$.

При регистрации спектров под этим углом, как видно из, (рис.8) особенности температурного поведения смещения КМБ выражены наиболее ярко. Для других углов рассеяния особенности в зависимости $\Delta V(t)$ проявляются менее отчетливо.

Таким образом, для всех исследованных растворов критической концентрации в окрестности температуры особой точки (температуры минимума термодинамической стабильности [43]) поведение величины смещения КМБ с температурой имеет характерные особенности, отличающиеся для различных растворов. Помимо этого, вид зависимости $\Delta V(t)$ различен также и для различных углов рассеяния света.

Выводы

Представленные в настоящей главе экспериментальные результаты о поведении частотного смещения в водных растворах ТБС, β -пиколина и γ -пиколина позволяют сделать некоторые качественные выводы, которые объединяют эти растворы:

- Прежде всего, характер изменения величины смещения КМБ при изменении температуры раствора различен в температурных интервалах, расположенных выше и ниже температуры особой точки раствора. Температурные коэффициенты зависимости $\Delta V(t)$ значительно различаются по разные стороны от температуры особой точки;

- Температура, при которой происходит изменение величины температурного коэффициента зависимости $\Delta V(t)$, совпадает с температурой особой точки, при которой наблюдается максимум интенсивности рассеяния света и максимум в величине коэффициента поглощения высокочастотного звука

- Переход от области температур, характеризующейся одним значением температурного коэффициента смещения КМБ $\frac{d(\Delta V)}{dt}$, к области температур, характеризующейся другим значением

$\frac{d(\Delta V)}{dt}$, разделен небольшим температурным интервалом, в котором $\frac{d(\Delta V)}{dt} \approx 0$. Ширина этого интервала и его положение по шкале температур различны для разных растворов;

- Анализ совокупности экспериментальных результатов, представленных в настоящем разделе диссертации, позволяет сделать вывод о том, что для водных растворов неэлектролитов «критических» концентраций изменение температуры приводит к структурной перестройке

раствора, происходящей при температуре, соответствующей особой точке состояния раствора в координатах «температура-концентрация».

Перечисленные особенности не в полной мере отражают физическую картину процессов структурной перестройки в исследованных нами растворах ввиду того, что для их описания одних только температурных исследований недостаточно. Структурообразующим параметром является не только температура раствора, но и его концентрация, т.е. количество компонент и их соотношение в растворе. По этой причине, целесообразно иметь полную картину поведения величины частотного смещения компонент тонкой структуры рассеянного света при изменении в широком интервале как температуры раствора, так и концентрации неэлектролита в воде. Такого рода исследования были выполнены нами для водных растворов γ -пиколина.

References

1. Fabelinskiy I.L. Molekulyarnoye rasseyaniye sveta. – M. Nauka, 1965,
2. P.Debya J.Appl. Phys. 39. 789, 1012
3. G.S.Landsberg UFN 36, 284, 1948
4. L.I.Mandelstam. JRFKO 58, 381, 1926. Polnoye sobraniye trudov T1. (M-L Izd vo AN SSSR 1947).
5. I.Brillouin Amid Phys/ (Paris) 17, 88.1926
6. E.F.Gross. Zs f. Phys. 63, 685, 1930
7. Fabelinskiy I.L.. UFN, 170, 93, 2000.
8. Anisimov M.A, Issledovaniye kriticheskix yavleniy v jidkostyax. – UFN, 1974, T. 114, №2, s. 249-294.
9. Landau L.D. Lifshits Ye.M. Mexanika sploshnix sred. – M.: Gostexizdat, 1953, 788 s.
10. Kovalenko K.V., Krivoxija S.V., Chaykov L.L., Chaban I.A. Obnaruzheniye razlichnix faz v jidkostyax po skorosti i zatuxaniyu giperzvuka vblizi zamknutix oblastey rasslaivaniya rastvorov. JETF, 2008 tom 133 v.2 st.330-338.
11. Vuks M.F. Rasseyaniye sveta v gazax, jidkostyax i rastvorax. L., Izd-vo Leningrad., 1977, 320 s.
12. Eskin V.Ye., Nesterov A.Ye. Anomalnoye rasseyaniya sveta v nerasslaivayushixsya rastvorax i uroven fluktuatsiy. // Ukr. fiz. jur. 1964. t.9.№5. s.540-543.
13. Schneider G. Phaseng Leich gewichte in Flussigen systemen bei hohen drucken. // Ber. Bunsenges Phys. Chem-1966-70, №5,- p 497-519.
14. Harada J. Pseudo – Critical dynamics in binary fluids // bussey kinky –1981. –37, №2-122p.
15. Saidov A.A., Palchikova L.V., Karabayev M.K. Molekulyarnaya struktura vodnix rastvorov i butanol. //Izv. AN UzSSR.-1986.-№2.-s.83-85.
16. Saidov A.A., Xabibullayev P.K., Atabayev O.M., Tursunov Sh.O., Tajibayev P. Neravnovesniy fazoviy perexod, obuslovlenniy vneshnim vozdeystviyem v sistemi metanol-n-geptan. //DAN. SSSR. -1990.-№47-T. s. 889-891.
17. Schneider G.M Phase behavior and critical phenomenes in fluid mixtures under pressure // Ber. Bunsenges. Phys. Chem-1972.-76 ¾- p 325-331.
18. Schneider G.M., Russo C. Druskeinfluss auf die Entmischung flussigen system V . salzeffekte auf die Entmischung bei 1-Propanol -H₂O, Butanol-H₂O und Pyridin-H₂O bis 6000 bar // Tbid. -1966 - 70, №9-p. 1008-1014.
19. Schneider G.M., Novak J.R., Druckeinfluss auf die Entmischung flussigen susteme VII . salzeffekte auf die Entmischung bei Alkohol - wasser und pyridin-wasser bis 3500 bar// Tbid 1968-72, №7-p791-798-1014.
20. Anisimov M.A. Kriticheskiye yavleniya v jidkostyax i jidkix kristallax. -M.: Nauka, 1987.-271 s.
21. Larsen G.A., Sorensen G.M. Light scattering and viscosity studies of a ternary mixture with a double critical point // J. Chem. Phys.-1985-89, №4-P.1985-19842.
22. Fixman M. Density correlations critical opalescence and the Free energy of nonuniform – fluids// J. Chem. Phys. – 1960 – 33/ - P. 1357 – 1362.
23. Fixman M. Absorption and dispersion of sound in critical mixtures// I bid. – 1962 – 36. № 8 – P. 1961 – 1964.
24. Krivoxija S.V., Sabirov L.M., Turakulov Ya., Utarova T.M. Izucheniye spektra rasseyaniya sveta i rasprostraneniya ultra i giperzvuka v rastvore β - pikolin – voda. // Pisma JETF. – 1980. – 31. №12. – s 746-749.
25. Ismailov E., Sabirov L.M., Turakulov Ya., Utarova T.M. Temperaturnaya zavisimost skorosti i koeffitsiyenta poglosheniya giperzvuka i rastvore atseton – voda. // Fizika jidkogo sostoyaniya. – Kiyev, 1985. - №13 – s. 99 – 96.
26. Chaban I.A. Obshaya teoriya rasprostraneniya zvuka i rasseyaniya sveta v rastvorax s silnimi fluktuatsiyami konsentratsii// Akusticheskiy jurnal. – 1983. – 28. Vip.5. – s. 685-692.

27. Sandercock I.R., Some recent developments in Brillouin scattering-RCA Rev., 1975, v. 36, p. 86-107.
28. Tolojskiy S. Spektroskopiya visokoy razreshayushey sili. – M.: I. L, 1955, 436 s.
29. Fabelinskiy I.L., Chistiy I.L. Spektroskopiya visokoy razreshayushey sili. – UFN, 1976, t. 119, №3, s. 487-524.
30. Lisnyanskiy L.I. Issledovaniye intensivnosti svetorasseyaniya i vremeni oriyentatsionnoy relaksatsii v rastvorax s silnim mejmolekulyarnim vzaimodeystviyem – Dis.... Kand. Fiz.-mat. Nauk – Leningrad, 1962. 172 s.
31. Eskin V.Ye. Rasseyaniye sveta rastvorami polimerov. – M.: Nauka, 1973.
32. L.I. Lisnyanskiy, M.F. Vuks, Ukr. Fiz. Jurnalı 7(7), 778 (1962).
33. J. Kentavaa, E. Tommila, M. Martti, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, Chimie 93,1(1959).
34. Enliss Q.W., Sore use n CM. Dynamic light scattering, studies of concentration fluctuations in aqueous t-butyl alcohol solutions / J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 10. P. 4767-4773.
35. Byks M.F. Rasseyaniye sveta v gazax, jidkostyax i rastvorax. L.: Izd. LGU, Leningrad. 1985. 178 c.
36. Malomuzh N.P., Slinchak E.L., Abnormal increase of the Landau-Placzek ratio near the pseudospinodal in diluted aqueous-alcoholic solutions, Ukr. J. Phys., 2008, v.53, N.10, pp. 966-970.
37. Malomuzh N.P., Pankratov K.N., Slinchak E.L., Self-diffusion processes in diluted aqueous-alcoholic solutions, Ukr. J. Phys., 2008, v.53, N.1, pp. 1080-1085.
38. Rodnikova M.N., Lanshina L.V., Chaban I.A. Nedostijimaya kriticheskaya tochka rasslaivaniya razbavlennix vodnix rastvorov neelektrolitov / DAN SSSR. 1990. T. 315. № 1. S 148-152.
39. Lanshina L.V., Rodnikova M.N., Chaban I.A. Sushestvovaniye nedostijimoy kriticheskoy točki rasslaivaniya v vodnix rasporax neelektrolitov JFX. 1992. T. 66. Vii. 1. S. 204-208.
40. Nubuyuki Iio, Tadashi Kato. Tsunetake Fujiyama Determination of local structure and moving unit formed in binary solution of t-butyl alcohol and water / Bull. Chem.Soc. Japan. 1981. V. 54. № 9. P. 2573-2578.
41. Kashayeva L.M, Omonova N.Sh, Sabirov L.M, Sabirov R.L, Turakulov Ya.T, Utarova T.M. Akusticheskiy jurnal. 1996, tom 42 №5 s 639-643.
42. Vuks M.F., Lisnyanskiy L.I. Mejmolekulyarnoye vzaimodeystviye i rasseyaniye sveta v rastvorax piridina i α -pikolina v vode. – V kn.: Kriticheskiye yavleniya i fluktuatsii v rastvorax. M., 1960, s 27.
43. Andon R.I. L. Cox J. O. Herington E.F.G. Phase relationships in the pyridine series Pt. 6. The thermodynamics properties of mixtures of pyridine and of three its homologues with water// Trons. Foraday. Soc 1957. -53. Pt. -410-425.
44. Skrishevskiy A.F. – Strukturniy analiz jidkostey i amorfniy tel. – M.: V.Sh., 1980 s. 298 – 301.
45. Kramer F. – Soyedineniye vklyucheniya – M.: 1958.
46. Samoylov O.Ya. – Struktura vodnix rastvorov neelektronov i gidratatsiya ionov – M.:1957.
47. Chaykov L.A. – Pisma v JETF, 1984, T. 34. №4, S.45.
48. Vuks M.F., Lisnyanskiy L.I. – V sb.: Vodorodnaya svyaz; M.: Nauka, 1964.
49. Sabirov L.M. dissertatsiya doktora «Spektri molekulyarnogo rasseyaniya sveta i rasprostraneniye giperzvuka v jidkostyax i rastvorax». 1984g.
50. Sabirov L.M., Semenov D.I., Haydarov H.S., “Temperature and Concentration Dependences of the Frequency Shift of the Rayleigh Line Fine-Structure Components in Aqueous Solutions of γ -Picoline”, Optics and Spectroscopy, 2007, v.103, #3, pp.490-495).