

Частотное смещение компонент тонкой структуры линии Рэлея в водном растворе 4-метилпиридина в зависимости от температуры, концентрации и угла рассеяния света

Н.Ф.Бункин, В.С.Горелик, Л.М.Сабилов, Д.И.Семенов, Х.С.Хайдаров

Исследовано частотное смещение компонент тонкой структуры линии рэлеевского рассеяния света $\Delta\nu$ в водных растворах 4-метилпиридина в диапазоне концентраций 1–0.1 мольной доли и температур 10–80 °С. Закономерности изменения $\Delta\nu$ для различных углов рассеяния света обсуждены с позиций структурной перестройки раствора при изменении температуры и концентрации неэлектролита в воде. Экспериментально подтверждено существование непрерывной сетки водородных связей в растворах в определенном диапазоне температур и концентраций.

Ключевые слова: рэлеевское рассеяние, тонкая структура линии, водный раствор 4-метилпиридина.

1. Введение. Постановка задачи

Изучение линейно поляризованного спектрально неразделенного света в некоторых нерасслаивающихся растворах показало, что существуют бинарные растворы, в которых интенсивность рассеяния сильно возрастает при приближении к определенной концентрации и температуре (см. [1] и цитируемую там литературу). К таким растворам относятся, например, водные растворы пиридина и его метилпроизводных (пиколинов). Максимум на концентрационной зависимости интенсивности светорассеяния расположен в области малых концентраций неэлектролита (~ 0.1 мольной доли (м.д.) для пиридина и 0.06 – 0.09 м.д. для метилпиридинов). С повышением температуры интенсивность рассеяния в растворах таких концентраций меняется не монотонно, а проходит через максимум (~ 60 °С для пиридина, ~ 70 °С для 4-метилпиридина и ~ 80 °С для 3-метилпиридина). Индикатриса рассеяния в растворе 3-метилпиридин–вода характеризуется заметной асимметрией [2] для концентрации 0.06 м.д. при температуре около 70 °С. Предполагается, что при этих концентрациях и температурах водные растворы пиридина и метилпиридинов наиболее близки к критической точке расслоения, и рост интенсивности светорассеяния обусловлен развитыми флуктуациями концентрации [1]. Это предположение согласуется, в частности, с тем фактом, что замена части молекул H_2O на D_2O [3–5], изменение давления [6] или добавление небольшого количества $NaCl$ [7] приводит к появлению в этих растворах замкнутой области расслаивания.

Исследования ультразвуковых параметров водных растворов метилпиридинов [8–10] показали, что изотер-

мы адиабатической сжимаемости этих растворов пересекаются в области концентраций ~ 0.04 м.д. Подобная температурная независимость сжимаемости растворов при определенных концентрациях объясняется авторами увеличением «жесткости» структуры раствора при внедрении молекул метилпиридина в сетку водородных связей, образованную молекулами воды. При изучении гипер-акустических параметров водного раствора 3-метилпиридина (0.06 м.д.) было обнаружено уменьшение скорости звука в узкой области гиперзвуковых частот [11], что дало основание авторам предположить возможность упрочнения структуры раствора за счет образования кла-тратоподобных ассоциатов. Возможность образования молекулярных ассоциатов в этих растворах подтверждают результаты исследований рассеяния нейтронов под малыми углами [12, 13], квазиупругого рассеяния нейтронов и ЯМР [14], а также результаты квантовохимических расчетов [15] и компьютерного моделирования [16]. Представляется вполне естественным предположение о том, что особенности строения водных растворов неэлектролитов определяются в значительной мере структурой чистой воды и особенностями взаимодействия ее молекул с молекулами растворенного в ней вещества. Способность молекул воды образовывать непрерывную трехмерную сетку водородных связей [17, 18] является тем фактором, который обуславливает проявление целого ряда интересных физических явлений в водных растворах при небольших (не выше 0.1 м.д.) концентрациях неэлектролита в воде. Существенную роль структура воды должна играть и при больших концентрациях неэлектролита. Однако в области средних концентраций раствора связь структуры воды с различными физическими свойствами растворов менее выражена и значительно хуже исследована.

Рассеяние света в настоящее время остается одним из наиболее информативных методов изучения самых тонких процессов, происходящих в жидкостях [19]. Закономерности изменения интегральной интенсивности рассеяния света в водных растворах метилпиридинов детально изучены [1, 20, 21]. Однако информация о спектральных характеристиках рассеянного света в этих растворах в широком диапазоне температур и концентраций практически отсутствует. Целью настоящей работы явилось

Н.Ф.Бункин. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 117942 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@kapella.gri.ru

В.С.Горелик. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru
Л.М.Сабилов, Д.И.Семенов, Х.С.Хайдаров. Самаркандский государственный университет им. А.Навои, Узбекистан, 140104 Самарканд, Университетский бульвар, 15

Поступила в редакцию 12 мая 2010 г.

изучение температурных зависимостей смещения компонент тонкой структуры линии рэлеевского рассеяния света (компонент Мандельштама–Бриллюэна, КМБ) $\Delta\nu$ в водных растворах 4-метилпиридина (4МП) при различных концентрациях неэлектролита.

2. Описание эксперимента

Спектры рассеянного света регистрировались при помощи экспериментальной установки с двухпроходным интерферометром Фабри–Перо. Угол рассеяния составлял 135° и 90° . Ошибка при выставлении угла рассеяния не превышала 0.2° . Область дисперсии интерферометра равнялась 0.714 и 0.625 см^{-1} при 135° и 90° соответственно, контраст интерференционной картины составлял 5×10^4 . В качестве источника излучения использовался He–Ne-лазер (длина волны излучения 632.8 нм , мощность 15 мВт). Ошибка в измерении частотного смещения КМБ не превышала 0.5% . Для приготовления растворов использовался образец 4МП марки «ч». Оптически чистые компоненты раствора получались путем трехкратной перегонки. Образцы растворов запаивались в стеклянные цилиндрические кюветы при давлении ниже атмосферного. Кювета с образцом помещалась в термостат, электронная схема которого позволяла стабилизировать температуру с погрешностью не более $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Спектры рассеяния для чистого 4МП и его водных растворов с концентрациями $x = 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ и 0.1 м. д. изучались в области температур $T = 10\text{--}80^\circ\text{C}$.

Для угла рассеяния 135° во всем исследованном диапазоне концентраций наблюдается линейная (в пределах экспериментальных ошибок) зависимость смещения $\Delta\nu$ от температуры T , измеряемой в градусах Цельсия, при фиксированной концентрации раствора x . При понижении температуры $\Delta\nu$ увеличивается независимо от концентрации раствора, однако скорость роста $\Delta\nu$ (температурный коэффициент смещения) различается для растворов разных концентраций. Подобная картина поведения $\Delta\nu$ наблюдается и для угла рассеяния света 90° . На рис.1 приведены результаты измерений $\Delta\nu$ для растворов с концентрациями 0.8 и 0.1 м. д. для углов рассеяния света 90° и 135° . Как видно из рисунка, уменьшение концентрации 4МП в воде приводит к тому, что температурная зависимость смещения КМБ становится менее выраженной. Температурный коэффициент смещения, оставаясь величиной отрицательной и постоянной во всем диапазоне температур для раствора каждой концентрации, умень-

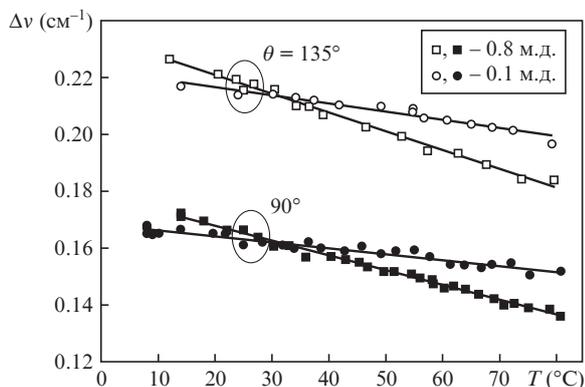


Рис.1. Зависимость смещения КМБ от температуры для концентраций растворов 0.8 и 0.1 м. д. и углов рассеяния света 90° и 135° .

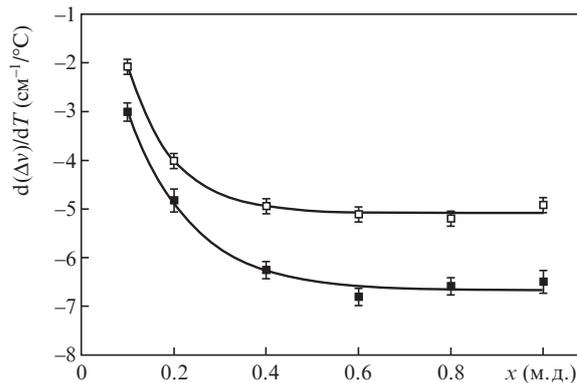


Рис.2. Зависимость температурного коэффициента смещения КМБ от концентрации 4МП в воде для углов рассеяния 90° (■) и 135° (□).

шается (по абсолютной величине) по мере уменьшения концентрации неэлектролита в воде. С ростом угла рассеяния света частотное смещение КМБ увеличивается для всех исследованных растворов. Так, для растворов с концентрациями 0.8 и 0.1 м. д. отношение $\Delta\nu_{135}/\Delta\nu_{90} \sim 1.3$ остается постоянным во всем исследованном диапазоне температур.

На рис.2 показаны зависимости температурного коэффициента смещения КМБ $d(\Delta\nu)/dT$ от концентрации для углов рассеяния 90° и 135° . Величина температурного коэффициента смещения КМБ зависит как от концентрации раствора (при фиксированном угле рассеяния света), так и от угла рассеяния (при фиксированной концентрации). Отношение температурных коэффициентов для углов рассеяния 135° и 90° равно ~ 1.3 во всем исследованном нами диапазоне концентраций. Зависимость температурного коэффициента смещения $d(\Delta\nu)/dT$ от концентрации раствора x хорошо описывается выражением

$$\frac{d(\Delta\nu)}{dT} = A_1 \exp\left(-\frac{x}{B_1}\right) + C_1, \quad (1)$$

где

$$A_1 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град}; B_1 = 9.67 \times 10^{-2} \text{ м. д.};$$

$$C_1 = -5.1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град для угла рассеяния } 90^\circ$$

$$\text{и } A_1 = 7.7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град}; B_1 = 13.8 \times 10^{-2} \text{ м. д.};$$

$$C_1 = -6.7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град для угла рассеяния } 135^\circ.$$

В обоих случаях $\Delta\nu$ измеряется в см^{-1} , x – в мольных долях.

Известно, что существование тонкой структуры линии Рэля обусловлено присутствием в жидкости адиабатических флуктуаций давления, распространяющихся в среде в виде тепловых упругих (дебаевских) волн [19]. Эффект модуляции рассеянного света этими волнами (предсказанный независимо друг от друга Мандельштамом и Бриллюэном) приводит к изменению частоты рассеянного света $\Delta\nu$, которое может быть записано [19] в виде

$$|\Delta\nu| = 2\nu_0 \frac{V}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2)$$

где ν_0 – частота возбуждающего света; n – показатель преломления; V – скорость звука; c – скорость света в вакууме; θ – угол рассеяния. Согласно (2), изменение смещения КМБ с температурой может быть обусловлено как температурным ходом показателя преломления, так и скорости

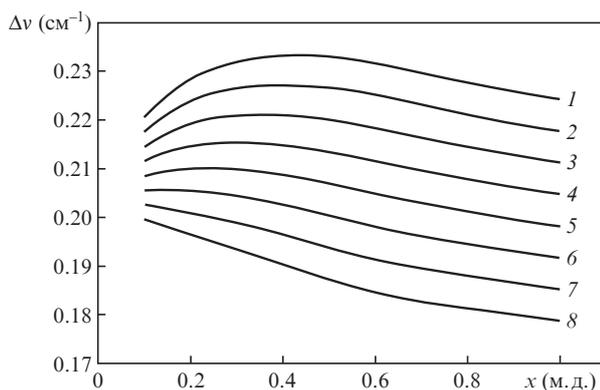


Рис.3. Изотермы зависимости смещения КМБ от концентрации 4МП в воде для угла рассеяния $\theta = 135^\circ$ при температуре $T = 10$ (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 70 (7) и 80°C (8).

распространения звука в среде. При фиксированной концентрации x зависимость $n(T)$ раствора одинакова для экспериментов, проводимых при любом угле рассеяния. Следовательно, обнаруженное нами различие в температурных коэффициентах смещения КМБ для углов рассеяния 90° и 135° свидетельствует о различном температурном ходе скорости звука на частотах, соответствующих этим углам рассеяния (~ 4 и 6 ГГц соответственно). Таким образом, выявленные закономерности изменения температурного коэффициента смещения КМБ позволяют предполагать существование в исследованном нами диапазоне температур и концентраций зависимости скорости распространения звука от его частоты (дисперсии скорости звука).

Параметры линейной аппроксимации экспериментальных зависимостей $\Delta\nu(T)$ при различных концентрациях мы использовали для построения изотерм зависимости $\Delta\nu(x)$ (рис.3). На рис.4 для сравнения приведены изотермы $\Delta\nu(x)$ для углов рассеяния 90° и 135° при температуре 20°C . Как видно из рисунка, вид зависимости $\Delta\nu(x)$ одинаков для исследованных углов рассеяния света.

Из (2) следует, что при фиксированной температуре и концентрации раствора отношение смещений $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ для двух углов рассеяния света θ_1 и θ_2 определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2} = \frac{V_1 \sin(\theta_1/2)}{V_2 \sin(\theta_2/2)},$$

где V_1 и V_2 – скорости распространения звука на частотах, соответствующих углам рассеяния света θ_1 и θ_2 . Для

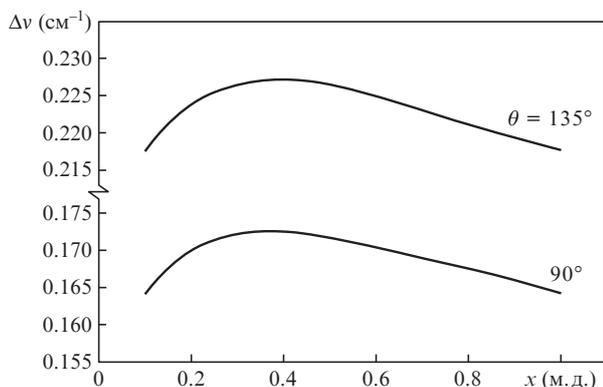


Рис.4. Изотермы зависимости смещения КМБ от концентрации 4МП в воде для углов рассеяния $\theta = 90^\circ$ и 135° при температуре 20°C .

углов рассеяния света 135° и 90° отношение смещений КМБ можно записать в виде

$$\frac{\Delta\nu_{135}}{\Delta\nu_{90}} = 1.3066 \frac{V_{135}}{V_{90}}.$$

В отсутствие дисперсии скорости звука ($V_{135} = V_{90}$) отношение смещений КМБ должно равняться 1.3066. При наличии в среде положительной дисперсии скорости звука ($V_{135} > V_{90}$) это отношение будет больше 1.3066; соответственно, при отрицательной дисперсии ($V_{135} < V_{90}$) оно должно быть меньше 1.3066. Анализ экспериментальных данных показывает, что значения отношений $\Delta\nu_{135}/\Delta\nu_{90}$ в исследованных нами растворах лежат в диапазоне 1.312–1.332, что позволяет сделать вывод о наличии положительной дисперсии скорости гиперзвука в области частот 4–6 ГГц во всем исследованном диапазоне температур и концентраций.

Дисперсия скорости звука $\Delta V/V$ (где $\Delta V = V_{135} - V_{90}$ и $V = (V_{135} + V_{90})/2$) связана с частотным смещением КМБ формулой

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{(\Delta\nu_{135}/\Delta\nu_{90}) - 1.3066}{(\Delta\nu_{135}/\Delta\nu_{90}) + 1.3066}.$$

Расчеты показывают, что значение дисперсии зависит как от температуры раствора, так и от концентрации неэлектролита и изменяется в пределах от 0.4% до 1.9%. Наличие дисперсии скорости гиперзвука в водных растворах 4МП, а также закономерности ее изменения в зависимости от температуры и концентрации представляют самостоятельный интерес. Однако детальное исследование и обсуждение этого явления выходит за рамки настоящей работы.

Из рис.3 следует, что вид зависимости $\Delta\nu(x)$ существенно меняется с температурой. В области низких температур по мере уменьшения концентрации 4МП в воде $\Delta\nu$ изменяется немонотонно, проходя через максимум при некоторой концентрации x_{max} раствора. При увеличении температуры положение этого максимума смещается в область более низких концентраций, а сам максимум становится менее выраженным. Наконец, при высоких температурах максимум на изотермах $\Delta\nu(x)$ исчезает и наблюдается монотонный рост смещения КМБ с уменьшением концентрации раствора. На рис.5 приведены значения кон-

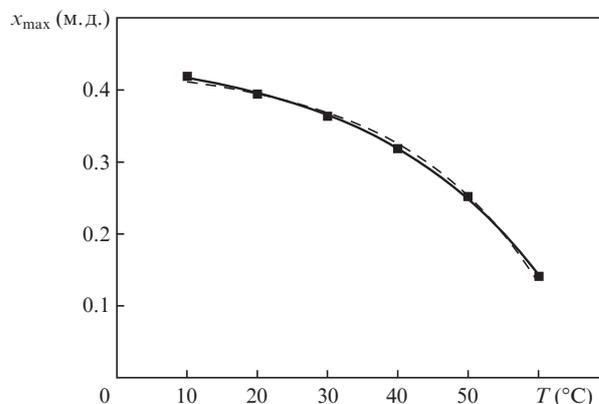


Рис.5. Зависимость концентрации 4МП, на которую приходится максимум смещения КМБ, от температуры: экспериментальные результаты для угла рассеяния 135° (■), расчетная зависимость для углов рассеяния 135° (сплошная линия) и 90° (пунктирная линия).

центрации x_{\max} для различных температур. Вид зависимости $x_{\max}(T)$ хорошо описывается выражением

$$x_{\max} = A_2 \exp\left(-\frac{T}{B_2}\right) + C_2, \quad (3)$$

где $A_2 = -0.0258$ м. д.; $B_2 = -24.05^\circ\text{C}$; $C_2 = 0.4554$ м. д. Согласно (3), для чистой воды ($x_{\max} = 0$) максимум смещения КМБ должен приходиться на температуру $T \sim 69^\circ\text{C}$.

3. Обсуждение результатов

Экспериментальные исследования акустических параметров воды указывают на отсутствие дисперсии скорости звука во всем диапазоне ультразвуковых частот, а также в диапазоне гиперзвуковых частот вплоть до частоты $\sim 10^{10}$ Гц [19, 22]. Соответственно, формула (2) может быть использована для расчета смещения КМБ в воде на основе хорошо известных значений скорости распространения ультразвука. Используя табличные значения для скорости звука и показателя преломления воды [23], нами по формуле (2) рассчитано смещение КМБ для угла рассеяния 135° и частоты возбуждающего излучения, соответствующего длине волны He-Ne-лазера (632.8 нм), в диапазоне температур 10–80°C. Анализ зависимости $\Delta v(T)$ для воды показывает, что смещение Δv проходит через максимум при температуре $T = 68.5^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется со значением, полученным с помощью (3).

Заслуживающим внимания фактом является совпадение положений максимумов на изотермах зависимости $\Delta v(x)$ для углов рассеяния 135 и 90° (рис.5). Такое совпадение явно не случайно и свидетельствует о том, что спектры тонкой структуры линии Рэля, снятые при различных углах рассеяния, несут информацию об одном и том же процессе, природа которого обусловлена закономерностями изменения структурной организации компонентов раствора при изменении концентрации и температуры.

В растворе с некоторой концентрацией x неэлектролита смещение КМБ (при фиксированном угле рассеяния и частоте возбуждающего излучения) определяется показателем преломления и скоростью распространения гиперзвука (2). Используя выражение для адиабатической сжимаемости $\beta_s = (\rho V^2)^{-1}$, можно переписать (2) в виде

$$\Delta v(x) = \frac{2v_0}{c} \sin \frac{\theta}{2} \frac{n(x)}{\sqrt{\rho(x)} \sqrt{\beta_s(x)}}, \quad (4)$$

где ρ – плотность вещества. В соответствии с имеющимися литературными данными [10], плотность чистого 4МП при 20°C равна 954 кг/м^3 , показатель преломления составляет 1.499. При разбавлении водой до концентрации неэлектролита 0.1 м. д. плотность раствора монотонно возрастает до 995 кг/м^3 , а показатель преломления падает до 1.399. Согласно (4), смещение КМБ при этом должно монотонно возрасти приблизительно на 10%. Следовательно, наблюдаемый максимум на изотерме $\Delta v(x)$ (рис.4) может быть объяснен только наличием минимума на изотерме $\beta_s(x)$. Сдвиг максимума на изотермах $\Delta v(x)$ с ростом температуры в область более низких концентраций (рис.5) обусловлен соответствующим сдвигом минимума на изотермах адиабатической сжимаемости.

При температуре 20°C для чистой воды $\rho = 998.2 \text{ кг/м}^3$, скорость ультразвука $V = 1484 \text{ м/с}$ [23] и, соответственно,

адиабатическая сжимаемость $\beta_s = 4.6 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$. Из-за отсутствия дисперсии скорости это значение сжимаемости справедливо и в области гиперзвуковых частот. Для чистого 4МП расчет по формуле (4) дает для угла рассеяния 135° (звук с частотой $\sim 6 \text{ ГГц}$) $\beta_s = 4.7 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$. Таким образом, в области гиперзвуковых частот адиабатическая сжимаемость воды и 4МП при температуре 20°C практически одинакова. Тогда для этой температуры общая картина поведения сжимаемости раствора при изменении концентрации 4МП выглядит следующим образом. Постепенное добавление воды к чистому 4МП ($\beta_s = 4.7 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$) приводит к монотонному уменьшению сжимаемости раствора; оно продолжается до тех пор, пока концентрация 4МП не достигнет некоторого критического значения, при котором раствор характеризуется наименьшей сжимаемостью по сравнению с растворами более высоких и более низких концентраций. Дальнейшее уменьшение концентрации 4МП в воде приводит к монотонному увеличению сжимаемости раствора вплоть до уровня чистой воды ($\beta_s = 4.6 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$).

Ввиду вышеизложенного необходимо сделать два замечания. Во-первых, из-за ограниченного диапазона исследованных концентраций наши результаты не позволяют детализировать поведение сжимаемости в растворах с концентрацией 4МП меньше 0.1 м. д. Во-вторых, для растворов при одной и той же температуре положения максимума на зависимости $\Delta v(x)$ и минимума на зависимости $\beta_s(x)$ очевидно разнесены по шкале концентрации. На основании приведенных выше оценок вкладов в характер зависимости смещения Δv от концентрации со стороны показателя преломления и плотности растворов можно утверждать, что минимум адиабатической сжимаемости сдвинут в область более низких концентраций относительно максимума смещения КМБ. Таким образом, результаты, представленные на рис.5, лишь качественно отражают температурную зависимость концентрации, на которую приходится минимум адиабатической сжимаемости раствора. Точное определение этой зависимости требует проведения температурно-концентрационных измерений показателя преломления и плотности растворов.

4. Заключение

Можно предположить, что выявленные нами закономерности температурно-концентрационного поведения смещения КМБ (и, соответственно, адиабатической сжимаемости) обусловлены той существенной ролью, которую структура чистой воды играет в водных растворах. Необычные свойства воды связаны со структурными особенностями ее молекулы и спецификой межмолекулярных взаимодействий. К сожалению, полной ясности в отношении последних до сих пор нет [24, 25], поэтому мы приведем лишь несколько общих качественных соображений по поводу наблюдаемых в наших экспериментах закономерностей.

При фиксированной температуре, когда интенсивность теплового движения молекул остается неизменной, постепенное увеличение концентрации, т. е. внедрение молекул неэлектролита в полости сетки водородных связей воды, приводит к упрочнению последней и, как следствие, к уменьшению сжимаемости раствора. Уменьшение сжимаемости будет происходить до тех пор, пока сохраняется трехмерная целостность сетки водородных связей, т. е. до

определенной критической концентрации молекул неэлектролита в воде. Переход за критическую концентрацию приводит к тому, что непрерывная сетка водородных связей начинает разрушаться (фрагментироваться). Дальнейшее увеличение концентрации неэлектролита приводит к все большей фрагментации сетки и, как следствие, к монотонному росту сжимаемости раствора.

Повышение температуры ведет к увеличению интенсивности теплового движения как молекул воды, так и молекул 4МП, и, соответственно, процесс разрушения целостности сетки начинается при меньших концентрациях. По этой причине критическая концентрация, на которую приходится минимум сжимаемости раствора, при повышении температуры сдвигается в область более низких концентраций. Этот сдвиг и отражается на наблюдаемом в наших экспериментах температурно-концентрационном поведении максимума смещения КМБ (рис.5).

Линия на рис.5, показывающая смещение максимума Δv в координатах температура – концентрация, отражает в этих же координатах и изменение положения минимума адиабатической сжимаемости раствора. Таким образом, эта линия может рассматриваться как граница раздела растворов с существенно различающимися структурными организациями. Ниже этой линии при любой температуре и концентрации сетка водородных связей в растворе сохраняет свою трехмерную целостность, а выше – в той или иной степени является фрагментированной. Степень фрагментации сетки зависит как от температуры раствора, так и от его концентрации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №08-02-90252-Узб_а и 10-02-00377-а) и Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан (проект М-Р-32).

1. Вукс М.Ф. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977).
2. Эскин В.Е., Нестеров А.Е. *Укр. физ. журн.*, **9** (5), 540 (1964).
3. Andon R.J.L., Cox J.D. *J. Chem. Soc. (London)*, **1952**, 4601 (1952).
4. Andon R.J.L., Cox J.D. *J. Chem. Soc. (London)*, **1952**, 4606 (1952).
5. Рошина Г.П., Антонова М.Г., Ищенко Э.Д. *Укр. физ. журн.*, **12** (2), 315 (1967).
6. Schneider G.M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 325 (1972).
7. Jacob J., Kumar A., Asokan S., Sen D., Chitra R., Mazumder S. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 180 (1999).
8. Ernst S., Marczak W. *Bull. Pol. Acad. Sci. – Chem.*, **43** (3), 259 (1995).
9. Ernst S., Marczak W. *Bull. Pol. Acad. Sci. – Chem.*, **46** (4), 375 (1998).
10. Ernst S., Marczak W. *Bull. Pol. Acad. Sci. – Chem.*, **40** (4), 307 (1992).
11. Кашаева Л.М., Сабиров Л.М. Сидиков Ш., Утарова Т.М., Туракулов Я.Т. *Акустический журнал*, **44** (3), 369 (1998).
12. Almasy L., Cser L., Jancso G. *Physica B*, **276–278**, 446 (2000).
13. Almasy L., Jancso G. *J. Mol. Liq.*, **113** (1–3), 61 (2004).
14. Almasy L., Banki P., Bellissent-Funel M.C., Bokor M., Cser L., Jancso G., Tompa K., Zanotti J.M. *Appl. Phys. A.*, **74** [Suppl.], S516 (2002).
15. Papai I., Jancso G. *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 2132 (2000).
16. Sinoti A.L.L., Politi J.R.S., Freitas L.C.G. *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 133 (1996).
17. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. *Журн. структурн. хим.*, **18** (3), 587 (1977).
18. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. *Журн. структурн. хим.*, **47** [Прил.], S154 (2006).
19. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965).
20. Вукс М.Ф., Лиснянский Л.И. В кн.: *Критические явления и флуктуации в растворах* (М.: Изд-во АН СССР, 1960, с.27).
21. Лиснянский Л.И., Вукс М.Ф. *Вестник Ленингр. ун-та.*, №4, 67 (1962).
22. Тиганов Е.В. *Письма в ЖЭТФ*, **4**, 385 (1966).
23. *Таблицы физических величин. Справочник*. Под ред. И.К.Кикоина (М.: Атомиздат, 1976).
24. Зацепина Г.Н. *Физические свойства и структура воды* (М.: Изд-во МГУ, 1998).
25. Маленков Г.Г. *Журн. структурн. хим.*, **47** [Прил.], S5 (2006).