

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

БІЛОУС ОКСАНА ІВАНІВНА

УДК 538.9:62-404.5:534-14:
534-8:534.222:534.286

**АНОМАЛЬНІ ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ
В ОКОЛІ ЇХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК**

Спеціальність 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ-2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Науковий консультант:

доктор фізико-математичних наук, професор
академік НАН України
БУЛАВІН Леонід Анатолійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри молекулярної фізики.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
КЛЕПКО Валерій Володимирович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
заступник директора,

доктор фізико-математичних наук, професор
РУДЕНКО Олександр Пантелеймонович,
Полтавський національний педагогічний університет
імені В. Г. Короленка,
завідувач кафедри загальної фізики і математики,

доктор фізико-математичних наук, доцент
ГОЦУЛЬСКИЙ Володимир Якович,
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
доцент кафедри загальної та хімічної фізики.

Захист відбудеться “30” травня 2017 р. о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, пр. Глушкова 4, к.1, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58 або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням <http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий “ 27 ” квітня 2017р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д.26.001.08,
доктор фізико-математичних наук, доцент

О.П.Дмитренко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вплив температури, концентрації, тиску та інших термодинамічних параметрів на властивості речовин, що знаходяться в околі їхніх особливих точок, протягом майже двох століть є предметом багатьох як експериментальних, так і теоретичних досліджень. Відкрите Каньяр де Ла-Туром ще у 1822 р. таке фізичне явище як критичний стан стало широко відомим, увійшло в усі довідники та підручники ймовірно тому, що демонструє несподівані, суперечливі чинним теоріям залежності. Визнанням важливості та актуальності досліджень критичного стану є численні Нобелівські премії, остання з яких була присуджена в 2016 р. за теоретичні відкриття топологічних фазових переходів та топологічних фаз речовини.

Виникнення та бурхливий розвиток технологій, що припадає на 80-90 рр. ХХ ст., які ґрунтуються на використанні унікальних і, разом з тим, універсальних властивостей речовин в околі їхніх особливих точок, без перебільшення можна назвати часом другого народження інтересу до критичного стану речовини. Нині універсальні властивості критичного стану речовини застосовуються більше ніж у 80 галузях господарства. Всебічний розвиток критичних флюїдних технологій, розвинений у Німеччині, США, Індії, Китаї та інших країнах, стимулював створення наукових часописів, повністю зосереджених на дослідженнях цього унікального стану речовини. Так, з 1998 р. почав видаватися «The Journal of Supercritical Fluids», а з 2006 р. - журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика».

Перелік систем, що досліджуються в межах критичних явищ, вражає: це рідини, рідкі кристали, магнітні системи, карбонні нанотрубки, пористі середовища, біомембрани, везикули, синаптичні щілини, тощо. В останні десятиліття список систем, у яких була спостережувана унікальна поведінка, що притаманна неперервним фазовим переходам, був розширений завдяки відкриттю переходу рідина-рідина у воді, водних розчинах спиртів та інших гомогенних системах. Вода, яка знаходиться у рідкому стані, і досі є найунікальнішою речовиною на Землі, оскільки має аномальну поведінку в околі принаймні чотирьох особливих точок: 1) добре відомий структурний фазовий перехід поблизу особливої точки $T_{1s}=276\text{ K}$ ($t_{1s}=4^{\circ}\text{C}$); 2) менш відомий динамічний фазовий перехід поблизу особливої точки, за температури $t_{2s}=315\text{ K}$ ($T_{2s}=42^{\circ}\text{C}$), який пов'язаний зі структурними змінами (поліморфними явищами) у системах з Н-зв'язками у воді і водних розчинах. Ще два фазові переходи води пов'язують із виникненням флуктуаційних явищ поблизу критичних точок двох типів: 3) високотемпературна критична точка при $T_{1c}=647\text{ K}$ ($t_{1c}=374^{\circ}\text{C}$), результати дослідження якої наведено в численних статтях; 4) друга низькотемпературна критична точка переохолодженої води при $T_{2c}=228\text{ K}$ ($t_{2c}=45^{\circ}\text{C}$), яка була прогнозована завдяки експериментальним дослідженням та комп'ютерному моделюванню.

На відміну від досліджень рівноважних властивостей бінарних розчинів в околі критичної точки розшарування [1*], які визначали інтерес фізиків протягом тривалого часу, структурні фазові переходи в бінарних гомогенних

розчинах на сьогодні вивчені менше. Дійсно, дослідження унікальних властивостей бінарних розчинів, що знаходяться в околі критичної температури розшарування, досягли значних успіхів завдяки розвитку флуктуаційної теорії фазових переходів, використанню нових фундаментальних ідей скейлінгу, теорії ренормгрупи, методу колективних змінних, модельних розрахунків, а також використанню різноманітних сучасних експериментальних методів. Були одержані рівняння стану рідин як поблизу критичної точки, так і в її широкому околі термодинамічних параметрів. Значною мірою ці дослідження стосувалися вивчення рівноважних властивостей рідинних систем.

Експериментальних і теоретичних досліджень динамічних властивостей рідинних систем, кінетики встановлення їхньої рівноваги в критичному стані суттєво менше. У той же час, дослідження кінетичних властивостей речовини поблизу критичної точки розшарування, зокрема дослідження в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку являють окремий інтерес. Згідно динамічної теорії критичних явищ в'язкість та коефіцієнт поглинання звуку при наближенні до критичної точки мають необмежено зростати, а швидкість поширення звуку – прямувати до нуля. Разом з тим, аналіз експериментальних даних для бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок свідчить про скінченність величини в'язкості, неуніверсальність коефіцієнта поглинання звуку у високочастотному ($\omega \tau_{ri} \gg 1$) діапазоні та про збільшення швидкості поширення звуку при наближенні до їхніх особливих точок.

Незважаючи на прискіпливу увагу багатьох дослідників, на сьогодні немає остаточної відповіді на питання, що саме визначає унікальні властивості критичного стану речовини. Водночас, розуміння того, що відбувається у цьому стані, надзвичайно важливо для інтерпретації глобальних природних явищ та усвідомленого вибору параметрів сучасних технологічних процесів.

Таким чином, зазначене вище зумовлює **актуальність** комплексних експериментальних та теоретичних досліджень аномальних динамічних властивостей бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок: критичної точки розшарування та в околі точки переходу рідина-рідина.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною наукових досліджень, які проводяться на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках комплексної наукової програми «Конденсований стан – фізичні основи новітніх технологій». Зміст роботи був узгоджений з планами роботи за держбюджетною темою «Конденсований стан (рідинні системи, наноструктури, полімери, медико-біологічні об'єкти) – фундаментальні дослідження молекулярного рівня організації речовини» (№ ДР 0114U003475).

Мета і завдання дослідження. *Метою* є встановлення фізичної природи аномальних властивостей в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку в бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування та поблизу структурного переходу рідина-рідина у водних розчинах спиртів.

Для досягнення мети дисертації необхідно було вирішити наступні *завдання*.

1. Виявити та систематизувати закономірності аномальної поведінки швидкості, коефіцієнта поглинання звуку та динамічної в'язкості бінарних розчинів поблизу їхньої критичної температури розшарування.

2. Визначити співвідношення між релаксаційними та флуктуаційними частинами всіх динамічних коефіцієнтів як в околі критичної точки розшарування, так і особливої точки структурного фазового переходу рідина-рідина.

3. Сформулювати уявлення про причини аномальної поведінки коефіцієнта поглинання звуку вздовж різних термодинамічних напрямків досліджуваних систем.

4. Встановити походження особливих точок у водно-спиртових розчинах, а також залежність термодинамічних координат (концентрації та температури) цих точок від характеру міжмолекулярної взаємодії та молекулярних параметрів компонентів розчину.

5. Дослідити акустичні та реологічні властивості бінарних розчинів в околі особливих точок і проаналізувати зміну вказаних властивостей від ступеня наближення системи до критичного стану.

6. Оцінити внесок аномального розсіяння звуку в загальну величину ефективного коефіцієнта поглинання звуку при його поширенні в бінарних розчинах поблизу їхніх особливих точок.

7. Виявити фізичну природу неуніверсальних частотних залежностей коефіцієнта поглинання звуку у високочастотному діапазоні.

8. Дослідити співвідношення між часами встановлення рівноваги водних розчинів спиртів в околі структурного фазового переходу та бінарних розчинів із критичною температурою розшарування.

9. Встановити умови, за яких досліджувані динамічні величини можуть бути використані як загальні термодинамічні характеристики критичної області системи рідина-рідина.

Об'єкт дослідження — рівноважні та нерівноважні процеси в бінарних розчинах поблизу критичної температури розшарування та структурного фазового переходу рідина-рідина водних розчинів спиртів.

Предметом дослідження є фізична природа аномальних властивостей динамічних величин в околі особливих точок бінарних розчинів.

Методи дослідження. У роботі, яка є продовженням тематики кафедри молекулярної фізики у галузі рідин, фазових переходів та критичних явищ використовувались акустичні та реологічні експериментальні методи дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в такому.

1. Вперше проведені експериментальні дослідження рівноважних і динамічних властивостей (швидкості поширення та коефіцієнта поглинання звуку, динамічної в'язкості) молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок.

2. Для йонно-електронних бінарних розчинів уперше проаналізовані температурні та концентраційні залежності флуктуаційної частини та ентропійного параметру регулярної частини в'язкості вздовж трьох граничних напрямків: критичних ізоконцентрати та ізотерми, межі поділу фаз.

3. Доведено ефективність застосування удосконаленого рівняння Фіксмана, що враховує просторову дисперсію системи, для аналізу аномальних

експериментальних даних динамічної в'язкості молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних розчинів, як у флуктуаційній, так і кросоверній області вздовж різних термодинамічних напрямків.

4. Для бінарних розчинів запропоновано методику знаходження температурної залежності часу життя флуктуацій концентрацій при підході до критичної точки розшарування з боку гомогенного стану.

5. Встановлено, що теорія релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи лише у флуктуаційній області ($\omega \tau_{фл} \gg 1$) бінарних розчинів описує аномальну поведінку коефіцієнта та швидкості поширення звуку, яка пов'язана з флуктуаціями концентрацій чи структурними мікронеоднорідностями.

6. Запропоновано методику, що дозволяє оцінити внесок розсіяння звуку в ефективний коефіцієнт його поглинання при довжинах хвиль, які співрозмірні з радіусом флуктуацій концентрацій чи радіусом мікронеоднорідностей. Вперше показано, що для досліджених бінарних розчинів розсіяння на мікронеоднорідностях в околі переходу рідина-рідина є більшим за розсіяння на флуктуаціях концентрацій в околі критичної точки розшарування.

7. Використовуючи акустичні дані вперше оцінено розміри та час життя мікронеоднорідностей, що виникають у водних розчинах спиртів в околі їхніх особливих точок.

8. Вперше показано, що час встановлення рівноваги в околі структурного фазового переходу рідина-рідина значно більший за час встановлення рівноваги розчинів із критичною температурою розшарування.

9. За акустичними та реологічними даними вперше визначені координати особливих точок у спиртово-водних розчинах. Критична температура визначена як температура, при якій перетинаються температурні залежності швидкості поширення, або коефіцієнта поглинання, або динамічної в'язкості за різних концентрацій. Критична концентрація визначена як концентрація, за якої перетинаються ізотерми швидкості поширення, або коефіцієнта поглинання, або динамічної в'язкості за різних температур.

10. Вперше показано, що концентрації екстремумів досліджених аномальних динамічних властивостей водних розчинів спиртів відрізняються від концентрацій їхніх особливих точок.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонований метод обчислення критичної температури та термодинамічних параметрів особливих точок структурних фазових переходів може бути корисним для розрахунку критичної температури розчинів та однокомпонентних речовин у випадку, коли експериментальне дослідження усієї кривої співіснування практично неможливе (високі критичні температури). Отримані результати можуть бути використані для аналізу поведінки нових синтезованих речовин, особливо у випадку нових речовин із фактором стисливості $z_k > 1/3$, унікальні властивості яких можуть знайти своє практичне використання у новітніх технологіях. Застосування запропонованого у роботі підходу, заснованого на теорії динамічного скейлінгу, дає можливість більш точно визначити регулярні та флуктуаційні складові усіх динамічних коефіцієнтів бінарних розчинів. Проведені дослідження рівняння стану, динамічної в'язкості, коефіцієнта

поглинання звуку бінарних розчинів різної фізичної природи ініціюють загальнонауковий інтерес до проблеми фазових переходів. Отримані результати можуть бути застосовані у харчовій, фармацевтичній, нафтохімічній промисловості як платформа для розширення необхідних технологічних розрахунків. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані в навчальному процесі при проведенні спецкурсів з фізики фазових переходів, при виконанні бакалаврських та магістерських робіт.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У роботах, опублікованих у співавторстві, особистий внесок дисертантки є визначальним і полягає в тому, що нею здійснювалася постановка завдання, планування та проведення моделювання, а більшість результатів були отримані та оброблені особисто здобувачем, нею особисто зроблено більшість доповідей на конференціях. Вибір проблематики, постановка мети та завдань дослідження здійснено разом із науковим консультантом академіком НАН України, д.ф.-м.н., професором Л. А. Булавиним та д.ф.-м.н., професором О. Д. Альохініним на початковій стадії виконання роботи.

У роботах [1-3] особистий внесок здобувача полягав у плануванні методики проведення експерименту та первинній обробці отриманих експериментальних акустичних даних коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку для бінарних розчинів із критичною температурою розшарування. У роботах [4-8, 10, 17, 20], здобувачем було виконано усі розрахунки, побудовані аналітичні залежності та доведена можливість застосування запропонованої проф. Альохініним О. Д. формули для розрахунку та аналізу флуктуаційної частини динамічної в'язкості як для молекулярних [5-7, 10, 20], так і для йонно-електронних [4, 8, 17] бінарних розчинів, що належать до 3-вимірної моделі Ізінга. У [12 - 14] дисертанткою було проведено комп'ютерну обробку та розрахунки амплітуд рівняння стану речовини уздовж граничних критичних напрямків, амплітуд параметричного рівняння стану та їхнього зв'язку з фактором стисливості речовини, а також інтерпретація фізичного значення одержаних величин. У [9, 11, 15, 19] брала участь у вдосконаленні підходів розрахунків та формулюванні висновків. Брала участь в апробації критерію вибору критичного параметра порядку для конкретних речовин та розраховувала критичні параметри різних розчинів [16, 18]. Проводила [21] розрахунки польових та температурних залежностей структурних характеристик критичного флюїду радіуса кореляції та числа флуктуацій параметра порядку, побудувала фазові діаграми.

У роботах [23 - 25] усі розрахунки та побудова тривимірних поверхонь одержаних експериментальних даних зроблені особисто дисертанткою, нею особисто запропоновано методику дослідження аномалій температурних залежностей часу життя флуктуацій концентрацій. Спільно з науковим консультантом академіком НАН України, професором Булавиним Л.А. запропоновано методику, яка дозволяє оцінити внесок розсіяння звуку у ефективний коефіцієнт поглинання звуку на довжинах, співрозмірних із радіусом флуктуацій концентрацій чи мікронеоднорідностей. Методика визначення температури та концентрації особливої точки водних розчинів 1,2-пропілових спиртів, наведена у роботі [28], розроблена особисто здобувачем. Шляхом

узагальнення методів, відомих для бінарних розчинів із критичною температурою розшарування, дисертантка запропонувала методіку для визначення внеску розсіяння на мікронеоднорідностях в ефективний коефіцієнт поглинання звуку водних розчинів 1,2-пропілових спиртів. Роботи [22, 26, 27] виконані одноосібно.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційних досліджень були представлені та опробовувались на конференціях: матеріали конференції “Фізика фазових переходів” (Махачкала, 2003, 2004, 2005, 2007, 2010, 2012 pp.); Academic council on problem of liquid state physics at the presidium of national academy of sciences of Ukraine (UPhS. Kyiv, 2005 p.); Optics and High Technology Material Science, SPO (Kyiv, Ukraine, 2009, 2010, 2011, 2013 pp.); 8th Liquid Matter Conference (Wien, Austria, 2011 p.); 9th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates (Kiev, Ukraine, 2012 p.); XII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених (Львів, Україна, 2012 p.); ISSF (San Francisco, USA, 2012 p.); XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska Spectroscopy of Molecules and Crystals" (Beregove, Ukraine, 2013 p.); (RCTP-14) (Kazan, October 15-17, 2014); VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation (2015); International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems PLMMP (Kyiv, Ukraine, 2010, 2014, 2016 pp.) та ін.

Публікації. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 68 наукових робіт, зокрема 28 статей у наукових журналах [1 - 28], усі у фахових виданнях, три одноосібні, 40 матеріали та тези міжнародних конференцій, найвагоміші з яких наведено у авторефераті.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних джерел із 527 найменувань. Дисертація містить 115 рисунків. Повний обсяг дисертації складає 359 сторінки, обсяг основного тексту – 285 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об’єкт і предмет дослідження. Засвідчено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Визначено особистий внесок здобувача у наукові публікації і наведено інформацію щодо апробації результатів досліджень.

У першому розділі розглянуто основні результати динамічної теорії критичних явищ та фазових переходів поблизу їхніх особливих точок (неперервних і структурних фазових переходів) та розглянуто структурно-флуктуаційні характеристики критичного стану речовини (**п. 1.1**). Бурхливий розвиток теорії критичних явищ (неперервних фазових переходів), що розпочався ще з часів Гіббса, Ван-дер-Ваальса було продовжено в роботах Орнштейна-Церніке, Онзагера, Ізінга, Гугенгейма. Перша динамічна теорія критичних явищ була запропонована Халатніковим, у рамках якої було вперше передбачено аномальне поглинання звуку, яке було зафіксовано експериментально численними дослідниками. У рамках цих теорій можна було описати до певної міри експериментально спостережувані аномалії коефіцієнта поглинання та швидкості

поширення звуку [2*]. Пояснити ж розбіжність кінетичних коефіцієнтів вперше вдалося Фіксману, який базувався на уявленнях про дальнодіючий характер флуктуації, що раніше був запропонований у роботах Орнштейна-Церніке.

Подальший розвиток теорії динамічних критичних явищ (гіпотези масштабної інваріантності) продовжили Каданов Л., Кавасаки К., Феррел Р., Паташинський О. З., Покровський В. Л., Бхатачарджи Д. К. в рамках скейлінгу. Засновники теорії скейлінгу опиралися на міркування про масштабну подібність флуктуацій різних розмірностей. Згідно флуктуаційної теорії фазових переходів критичний стан речовини за своєю структурою є флуктуаційно-дисперсною системою – газом флуктуацій параметра порядку, розмір яких визначається радіусом кореляції системи R_c (п. 1.2). При цьому флуктуаційна частина термодинамічного потенціалу такої системи поблизу критичної точки визначається співвідношенням, подібним до рівняння енергії ідеального газу [21]

$$F_{\Phi}^* = \frac{F_{\Phi}}{P_k V_k} = \frac{N_{\Phi} k T_k}{P_k V_k} = \frac{R T_k}{P_k V_k} \frac{N_{\Phi}}{N_A} = \frac{N_{\Phi}}{Z_k N_A} = C_0 R_c^{-3}. \quad (1)$$

На відміну від рівняння ідеального газу, у формулі (1) $N_{\Phi} \sim R_c^{-3}$ – не число молекул речовини, а кількість флуктуацій параметра порядку в одному молі системи, N_A – число Авогадро, R – універсальна газова стала, k – стала Больцмана, $Z_k = P_k V_k / R T_k$ – критичний фактор стисливості речовини.

Окрім радіуса кореляції R_c , динамічні явища характеризуються також часом релаксації чи часом «життя» флуктуацій параметру порядку τ_{Φ} . Враховуючи, що саме ці флуктуаційно-структурні характеристики критичного стану речовини визначають його кінетичні властивості (наприклад, динамічну в'язкість $\eta_s \sim R_c^{x_{\eta}}$, об'ємну в'язкість $\eta_v \sim R_c^{x_{\eta}}$, коефіцієнт поглинання звуку α/f^2) спершу детально зупинимося на особливостях поведінки саме цих характеристик. У теорії динамічного скейлінгу зміна часу релаксації флуктуацій при наближенні до критичної точки за температурою t , де $t = (T - T_{кр}) / T_{кр}$, а $T_{кр}$ – критична температура розшарування, задається формулою

$$\tau_{\Phi} = \tau_0 t^{-z_{\eta} \nu}, \quad (2)$$

де τ_0 – амплітуда температурної залежності часу релаксації флуктуацій концентрацій; $z_{\eta} = d + x_{\eta}$ – динамічний критичний показник, який залежить від розмірності простору d та x_{η} – показника температурної залежності динамічної в'язкості; ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції R_c

$$R_{cI} = R_{0I} t^{-\nu}, \quad (3)$$

де R_{0I} – амплітуда температурної залежності радіуса кореляції флуктуацій концентрацій.

У динамічній теорії критичних явищ існує зв'язок між часом релаксації флуктуацій концентрацій та радіусом кореляції [24, 25]

$$\tau_{\Phi} = \frac{6\pi\eta_0 R_c^{z_{\eta}}}{k_B T}, \quad (4)$$

де η_0 – амплітуда температурної залежності динамічної в'язкості $\eta_s = \eta_0(T)(q_1 R_0)^{x\eta} (t)^{-vx\eta}$, яку для досліджуваних розчинів була визначена експериментально за допомогою капілярного віскозиметра; q_1 – параметр, що має розмірність хвильового вектора.

З рівнянь (1)–(3) отримано вираз для знаходження амплітуди τ_0 температурної залежності часу релаксації флуктуації концентрації [25]

$$\tau_0 = \frac{3\pi\eta_0 R_0^3}{k_B T} \quad (5)$$

Використовуючи рівняння параметричного скейлінгу було побудовано тривимірні поверхні динамічної в'язкості та коефіцієнта дифузії [11 -14] (рис. 1).

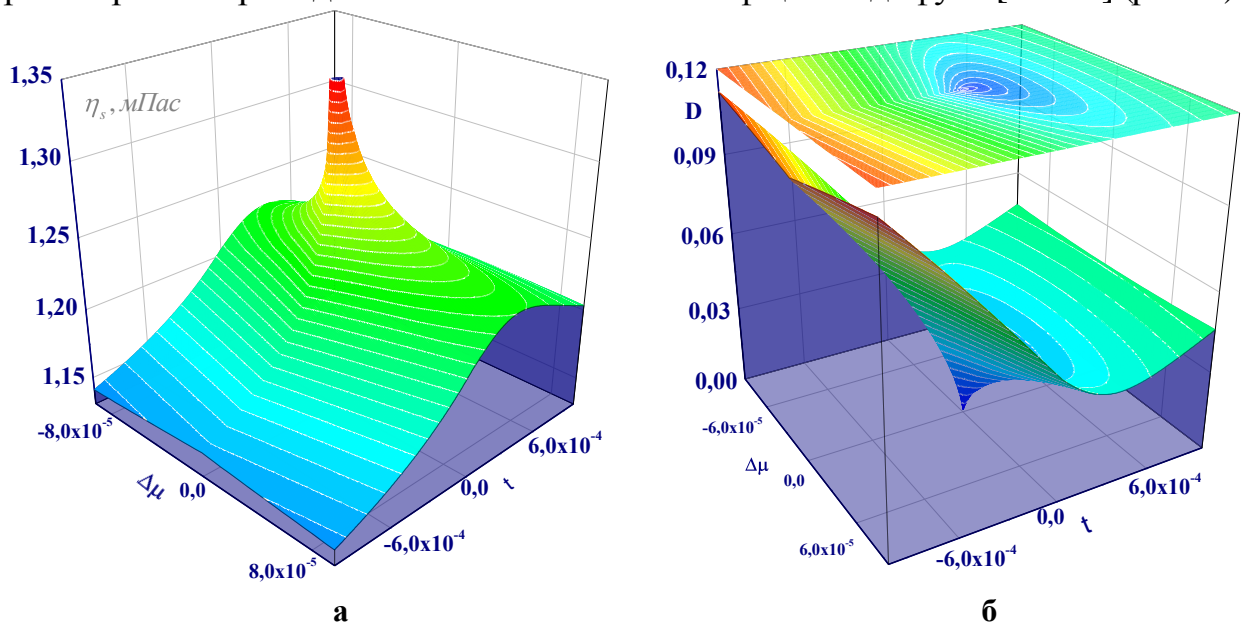


Рис. 1. Температурні та концентраційні залежності динамічної в'язкості (а) та коефіцієнта дифузії (б), які побудовані з використанням рівняння параметричного скейлінгу [21]

Аналіз поверхонь (п. 1.3), наведених на рис. 1, показує, що згідно динамічної теорії критичних явищ у близькому околі критичної точки величина динамічної в'язкості (рис. 1 а) необмежено зростає, а коефіцієнт дифузії прямує до нуля (рис. 1 б), що суперечить кінцево-розмірній теорії масштабних перетворень та усім існуючим експериментальним даним для бінарних розчинів [5, 10, 37].

Останні роки увагу дослідників привертає структурний фазовий перехід рідина-рідина (п. 1.4), що спостерігається у різних гомогенних системах: фосфорі, кремнії, селені, кобальті, воді в нанопорах, у металевих розчинах, але найдосліджуванішою з таких систем залишаються вода та водні розчини спиртів. Ретельний аналіз існуючих як експериментальних, так і теоретичних робіт показав, що питання визначення температури, концентрації особливої точки та фізичних механізмів гідрофобної взаємодії, що, можливо, є відповідальною за наявну мікронеоднорідну структуру водних розчинів спиртів, лишаються дискусійними.

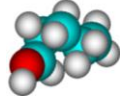
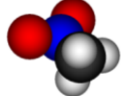
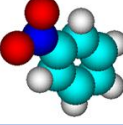
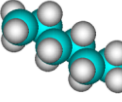
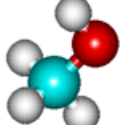
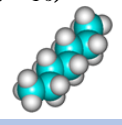
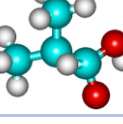
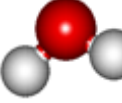
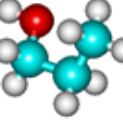
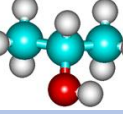
У другому розділі наведено аргументацію щодо вибору досліджуваних бінарних розчинів, експериментальних методів дослідження та

запропоновано метод визначення як критичних параметрів, так і універсальних критичних показників відомих степенених залежностей у рамках теорії динамічного скейлінгу. Для експериментальних досліджень було обрано різні за своєю природою бінарні розчини з критичною точкою розшарування, які належать до одного класу універсальності 3-вимірної моделі Ізінга та особливою точкою рідина-рідина (п. 2.1).

Відповідно до класифікації, запропонованої авторами роботи [3*], у таблиці наведено перелік досліджуваних розчинів та їхні характеристики.

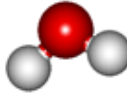
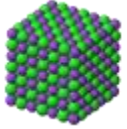
Таблиця

Характеристики досліджуваних розчинів

Розчин	Об'ємне зображення молекул компонентів розчину		Склад досліджених розчинів (x-мольні доли першого компоненту)	Критичні параметри особливих точок розчинів		
1	2		3	4		
Молекулярні розчини						
Н-пентанол $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ - нітрометан CH_3NO_2	$C_5H_{11}OH$ 	CH_3NO 	(0; 0,2; 0,3; 0,615; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)	$T_{кр} = 300,9 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,615 \pm 0,005$		
Нітробензол $C_6H_5NO_2$ - гексан C_6H_{14}	$(C_6H_5NO_2)$ 	(C_6H_{14}) 	(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)	$T_{кр} = 294,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,400 \pm 0,005$		
Метанол CH_3OH - гексан C_6H_{14}	(CH_3OH) 				(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,51; 0,6; 0,7; 0,8; 1)	$T_{кр} = 314,8 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,510 \pm 0,005$
Метанол CH_3OH - гептан $CH_3(CH_2)_5CH_3$		(C_7H_{16}) 	(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,616; 0,7; 0,8; 1)	$T_{кр} = 326,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,616 \pm 0,005$		
Ізомасляна кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ - вода [4*]	$(C_4H_8O_2)$ 	(H_2O) 	(0; 0,2; 0,3; 0,38; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)	$T_{кр} = 300,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,380 \pm 0,005$		
1-пропіловий спирт $CH_3(CH_2)_2OH$ - вода					(0; 0,03; 0,06; 0,13; 0,15; 0,18; 0,25 0,5; 0,7; 0,8; 1)	$T_s = 312,9 \pm 0,2$ $x_s = 0,036 \pm 0,005$
2-пропіловий спирт - вода	(C_3H_8O) 					$T_s = 313,9 \pm 0,2$ $x_s = 0,03 \pm 0,005$

Таблиця (продовження)

Характеристики досліджуваних розчинів

1	2	3	4
2-пропіловий спирт C_3H_8O -важка вода D_2O	(D_2O) 		$T_s = 316,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,036 \pm 0,005$
Йонно-молекулярні розчини			
2-пропіловий спирт-вода+KCl		(0; 0,03; 0,06; 0,15; 0,18; 0,25; 0,5; 0,7; 0,8; 1)	$T_s = 316,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,040 \pm 0,005$
1-пропіловий спирт-вода+KCl		$x_{io} = (0,01; 0,015;$ 0,03; 0,04)	$T_s = 315,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,040 \pm 0,005$
Йонно-електронні розчини [1*]			
Ga-Pb	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 888,68 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,515 \pm 0,005$
Bi-Ga	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 535,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,300 \pm 0,005$
Pb-Zn	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 1078,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,300 \pm 0,005$
Pb-Bi	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,44; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 435,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,440 \pm 0,005$
In-Se-Te	-	атомні частки халькогену (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9)	$T_{кр} = 901,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,800 \pm 0,005$ $x_{кр}(Se) = 0,160 \pm 0,005$

Окрім аналізу власних експериментальних даних було проведено аналіз масиву літературних даних [5*] для систем: триметилперидин + важка вода (ЗМП- D_2O), ЗМП- D_2O +NaCl. Дослідження в'язкості, швидкості поширення та поглинання звуку в розчинах поблизу критичної температури розшарування проводили на зразках із похибкою термостатування $\varepsilon(T) = 1 \div 2 \%$. Для приготування розчинів із різними концентраціями в інтервалі (0,03÷0,9) їхніх мольних часток використовували індивідуальні компоненти марки ХЧ.

Експериментальні дослідження коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку, були проведені за допомогою імпульсно-фазового методу на установках, створених професором Сперкачем В.С. [6*] на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (п. 2.2). У діапазоні частот (5-150) МГц використовували імпульсний методи змінної відстані та резонансного збудження п'єзокристалу кварцу, а в діапазоні частот (300-2800) МГц – метод нерезонансного збудження монокристалу ніобата літію. Залежно від умов експерименту відносні похибки вимірювань динамічної в'язкості, швидкості та

коефіцієнта поглинання звуку становили $\varepsilon(\alpha, c) = 2 \div 5 \%$. Особливості температурної та концентраційної залежностей коефіцієнта кінематичної в'язкості ν_s (**п. 2.3**) молекулярних розчинів поблизу особливих точок досліджували з використанням капілярного віскозиметра.

До розгляду аномалій динамічних величин були знайдені числові значення амплітуд параметричного рівняння стану $a(z_k^*)$ та $k(z_k^*)$ [14], що були виражені через фактор стисливості речовини $z_k = P_k V_k / (RT_k)$ широкого класу діелектричних рідин, які належать до класу універсальності 3-вимірної моделі Ізінга (**п. 2.4**). Проведені розрахунки дозволяють визначити такі важливі характеристики критичного стану речовини як температурні та польові

залежності радіуса кореляції $R_c(\Delta\mu, t) = \left(A^{-1} \frac{d\rho}{d\mu} \right)^{\frac{1}{2-\eta}}$ та флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу Гіббса $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3} \left(\Delta\mu, t \right)$, ($C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$) у всій флуктуаційній області поблизу критичної точки [11 - 13].

Важливим висновком проведеного аналізу критичного стану речовини є те, що вплив гравітаційного ефекту на всі досліджувані динамічні властивості не перевищує похибку експерименту, отже це надає підставу не враховувати його при подальшому вивченні аномальних динамічних властивостей в околі особливих точок бінарних розчинів.

Використовуючи феноменологічний підхід, описаний у **п. 2.5**, оцінено величини критичних показників універсальних степеневих залежностей, які характеризуються двома складовими: регулярною та флуктуаційною [15, 19]. Флуктуаційні складові відповідають за флуктуаційні процеси в системі поблизу критичної точки.

Відомо, що амплітуди рівнянь стану G_0, B_0, D_0 лінійно пов'язані з фактором стисливості речовини $z_k = P_k V_k / RT_k$ [7*]. Тобто для визначення амплітуд G_0, B_0, D_0 необхідні значення величини фактора стисливості z_k , а отже і критичних параметрів речовини P_k, V_k, T_k . Саме тому в дисертації запропоновано метод визначення критичних параметрів, який було апробовано на експериментальних даних інтенсивності розсіяного світла поблизу критичної точки [16, 18] (**п. 2.6**).

У третьому розділі досліджуються особливості аномальної поведінки динамічної в'язкості молекулярних бінарних розчинів із критичною температурою розшарування уздовж різних термодинамічних напрямків: межі поділу фаз, критичних ізоконцентрат та ізотерм.

Теоретична частина застосованого підходу при аналізі особливостей просторової дисперсії коефіцієнта динамічної в'язкості наведена у **п. 3.1**. Так, згідно теорії динамічного скейлінгу аномалії в'язкості поблизу критичної точки розшарування описуються співвідношенням з визначеним показником степені x_η

$$\eta_s(T, x) = \eta_{pez}(T, x) \left(1 + \frac{\eta_{fl}}{\eta_{pez}} \right) = \eta_{pez}(T, x) q_1 R_c^{-x_\eta} > 1 \quad (6)$$

Рівняння (6) було отримано у динамічній теорії критичних явищ за умови, що при підході до критичної температури розшарування ($t \rightarrow 0$) параметр $q_1 R_c \gg 1$, тобто $\eta_{\text{фл}}(T, x) / \eta_{\text{pez}}(T, x) \gg 1$. При цьому величина динамічної в'язкості мала б необмежено зростати, що суперечить існуючим експериментальним даним [7, 10] та кінцево-розмірній теорії масштабних перетворень. Окрім того, аналіз існуючих експериментальних даних $\eta_s(T, x)$, зокрема, уздовж критичної ізоконцентрати $x = x_{\text{кр}}$, свідчить про скінченність величини в'язкості у критичній точці розшарування [5 - 7].

Рівняння для залежності динамічної в'язкості від концентрації та температури у різних термодинамічних напрямках, враховуючи просторову дисперсію поблизу критичної точки ($q_2 R_c \neq 0$), можна записати у вигляді

$$\eta_{S_2}(T, x) = \eta_{\text{pez}}(T, x) + \eta_{\text{фл}}(T, x). \quad (7)$$

Тут, як і в (6), $\eta_{\text{pez}}(T, x)$ та $\eta_{\text{фл}}(T, x)$ - відповідно, регулярна та флуктуаційна складові динамічної в'язкості. Із врахуванням просторової дисперсії вдосконалений вираз для флуктуаційної частини в'язкості вздовж різних термодинамічних напрямків записуємо [5 - 7] як

$$\eta_{\text{фл}}(T, x) = \frac{\Delta \eta_0 R_c(T, x)}{\left[1 + q_2 R_c(T, x)^2\right]^{\frac{1}{2} (1-\eta)}}. \quad (8)$$

У цій моделі параметр, що має розмірність хвильового вектора, $q_2 \neq q_1$ (8), η – критичний показник універсальної залежності кореляційної функції. Тут величина радіуса кореляції $R_c(T, x)$ уздовж різних термодинамічних напрямків (межі поділу фаз, критичних ізоконцентрат та ізотерми) задається співвідношеннями

$$R_{c1} = R_{01} t^{-\nu}, R_{c2} = R_{02} |t|^{-\nu}, R_{c3} = R_{03} |\Delta x|^{-\nu/\beta}, \quad (9)$$

де η , ν , β – критичні показники флуктуаційної теорії фазових переходів; $\Delta x = (x - x_{\text{кр}}) / x_{\text{кр}}$ – параметр порядку бінарних розчинів. Із співвідношення (8) випливає, що в'язкість системи у критичній точці ($t = 0$, $\Delta x = 0$) є скінченною ($\eta_{\text{pez}}(R_c \rightarrow \infty) = \Delta \eta / q_2 = \text{const}$), що узгоджується із розрахунками Фіксмана М. [8*].

Детальному аналізу молекулярних механізмів, відповідальних за поведінку регулярної частини в'язкості (7), присвячено **п. 3.2**. Частина в'язкості, яка визначається фізико-хімічними особливостями бінарних розчинів і не пов'язана з наближенням системи до критичною точки розшарування, визначалася як

$$\eta_{\text{pez}}(T) = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\#}}{RT}\right) = \chi^{-1} \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\#}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{\eta}^{\#}}{R}\right), \quad (10)$$

де χ – трансмісійний коефіцієнт; h – стала Планка; N_A – число Авогадро; V – мольний об'єм; $\Delta G_{\eta}^{\#}$ – вільна енергія активації в'язкої течії ($\Delta G_{\eta}^{\#} = \Delta H_{\eta}^{\#} - T \Delta S_{\eta}^{\#}$), $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ – відповідно, ентальпія та ентропія активації в'язкої течії.

Одночасне застосування рівняння в'язкості (6), отримане в рамках сучасної динамічної теорії критичних явищ, і рівняння (8), що якісно узгоджується із теоретичними розрахунками М. Фіксмана [8*], дає можливість за даними $\eta_s(T, x)$ розрахувати параметри, які характеризують флуктуаційну частину в'язкості (8) для різних молекулярних розчинів поблизу критичної точки розшарування (п. 3.3), а саме: амплітуди й критичні показники радіуса кореляції та в'язкості; а також визначити значення в'язкості в критичній точці [5, 10].

Особливості температурних та концентраційних залежностей флуктуаційної частини в'язкості описані у п. 3.3. Було побудовано тривимірні поверхні як динамічної в'язкості $\eta_s(x, T)$ (п. 3.4), так і регулярної та флуктуаційної частин, які для одного з розчинів зображено на рис. 2.

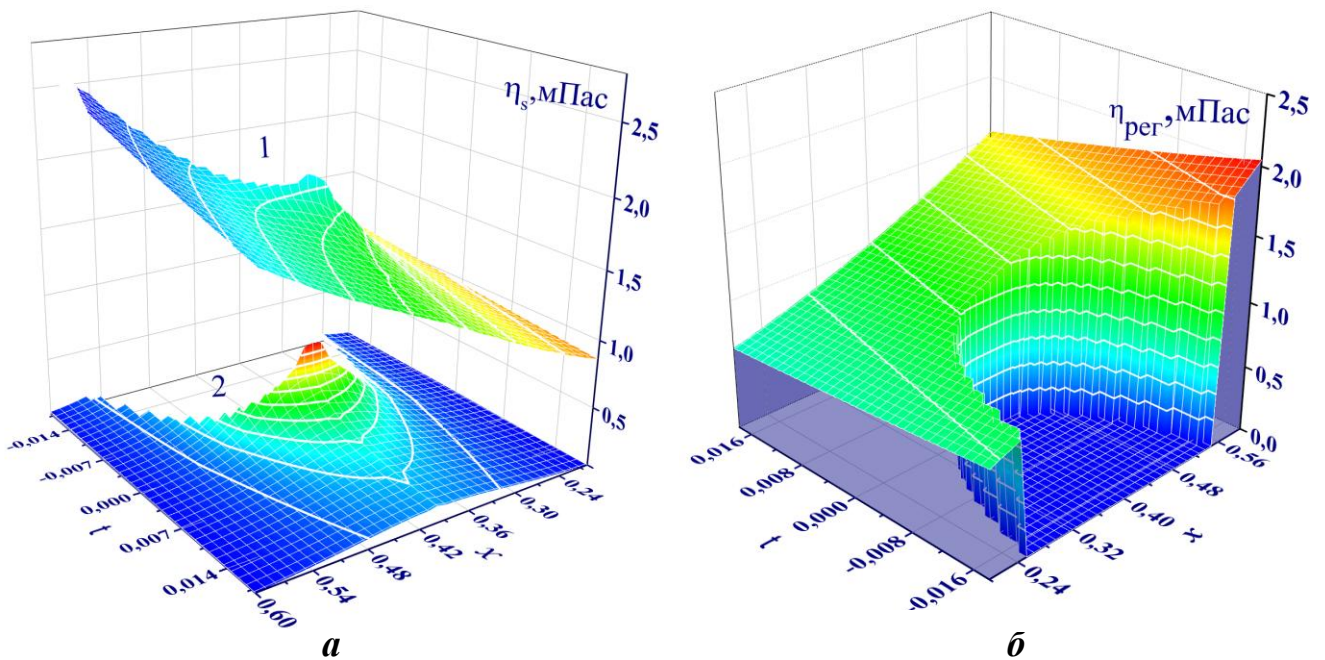


Рис. 2. Тривимірні поверхні: повної $\eta_s(x, T)$ - крива 1(а) (7), флуктуаційної $\eta_{фл}(x, T)$ - крива 2(а) (8) та регулярної частин (б) динамічної в'язкості бінарного розчину н-пентанол-нітрометан, що відповідають отриманим експериментальним даним

Побудовані залежності одержано із використанням підходу (7) - (9), отриманого на підставі теорії динамічного скейлінгу.

Аналіз тривимірної поверхні $\eta_{фл}(T, x) = \eta_s - \eta_{рег}$ показав, що розрахована флуктуаційна складова в'язкості розчину, що описується рівнянням (8), в якому врахована просторова дисперсія системи, у межах похибок експерименту в усьому дослідженому діапазоні температур $t = 0 \div 10^{-2}$ та концентрацій $x = 0 \div 1$ корелює з отриманими експериментальними даними $\eta_{фл}(T, x)$ (рис. 2 а, крива 2). Водночас, вигляд поверхні флуктуаційної частини в'язкості, побудованої на основі динамічної теорії критичних явищ (6), узгоджується з експериментальними даними лише у вузькому діапазоні температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ при критичній концентрації розчину $x = x_{кр}$.

Наведений у п. 3.5 детальний порівняльний аналіз рівняння (6) та рівняння (8) динамічної в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати показав, що при $T=T_{кр}$ в'язкість набуває значення $\eta_{флс}(T=T_{кр}, x=x_{кр}) = const$ [5-7] (рис. 2). Цей результат підтверджується аналізом експериментальних даних для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів (таблиця) [10]. Для двох досліджуваних розчинів результати проведеного аналізу приведено на рис. 3. На рис. 3 а лініями зображено: 1 - температурна залежність регулярної частини в'язкості (10); 2 – апроксимація формулою (6); 3 – апроксимація формулами (7) - (9).

Аналіз цих даних переконливо демонструє коректність запропонованого підходу при обробці отриманих експериментальних даних у широкому діапазоні температур, особливо у близькому околі критичної температури розшарування.

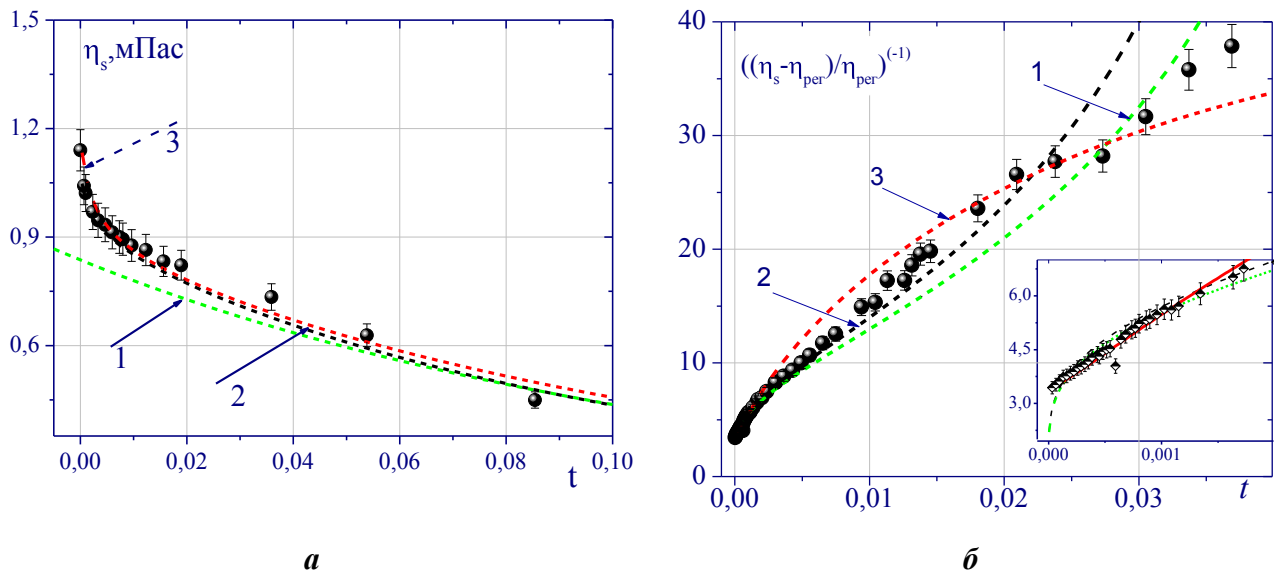


Рис. 3. Температурні залежності в'язкості уздовж критичної ізоконцентрати для розчину н-аміловий спирт-нітрометан (а), та близький окіл відношення

$$\eta_{фл} / \eta_{рег}^{-1} \text{ для розчину ЗМП-Д}_2\text{О (б)}$$

Аналіз температурних залежностей відношення $\eta_{фл} / \eta_{рег}^{-1}$ для розчину з нижньою критичною температурою розшарування ЗМП-Д₂О (рис. 3 б) показує, як введення кросоверної функції $\Phi(x)$ суттєво розширює температурний діапазон узгодження експериментальних даних у порівняно з формулою (6)

$$\eta_{фл} / \eta_{рег}^{-1} = [q_1 r_0^{-z_\eta} t^{-vZ_\eta} \Phi(x) - 1]^{-1} = [q_1 r_0^{-z_\eta} t^{-vZ_\eta} (1 + Ct^v) - 1]^{-1}, \quad (11)$$

На рис. 3 б лініями зображено: 1 – апроксимацію за допомогою формули (11); 2 – використання формули (6); 3 – апроксимація формулами (7)-(9) з урахуванням просторової дисперсії. Аналогічні залежності мають усі досліджувані молекулярні та молекулярно - йонні розчини з критичною температурою розшарування [5, 10].

Проведені дослідження температурних залежностей динамічної в'язкості молекулярних бінарних розчинів із критичною температурою розшарування уздовж критичної ізоконцентрати дозволили зробити висновок, що рівняння

для флуктуаційної частини в'язкості (8), яке узгоджується з теоретичними розрахунками Фіксмана М. та враховує просторову дисперсію системи, описує існуючі експериментальні дані у широкому діапазоні температур $t=10^{-2} \div 10^{-5}$, включаючи скінченне значення в'язкості при $t=0$ [5-7, 10].

Разом із тим, рівняння в'язкості (6), яке отримано в наближенні мультиплікативного характеру в'язкості за умови $\eta_{\text{фл}}/\eta_{\text{рез}} \gg 1$, може бути використане лише в близькому околі критичної точки $t \leq 10^{-5}$. При віддаленні від критичної температури в область температур $t=10^{-4} \div 10^{-2}$ для узгодження теорії (6) з експериментом необхідно використовувати кросоверну функцію $\Phi(x)$, із урахуванням якої рівняння (6) набуває вигляду (11) [5].

У п. 3.6 представлено аналіз асимптотик флуктуаційної частини динамічної в'язкості молекулярних бінарних розчинів із критичною концентрацією. У флуктуаційній області ($t \rightarrow 0$, $qR_c \rightarrow \infty$) на основі рівняння (8) знаходимо

$$\eta_{\text{фл}}^{-1} = \frac{qr_0}{\Delta\eta_0} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{t^\nu}{qr_0} \right)^2 \right] = a_0 + a_1 t^{2\nu}, \quad a_0 = \frac{qr_0}{\Delta\eta_0}, \quad a_1 = \frac{1}{2(qr_0)\Delta\eta_0}. \quad (12)$$

У протилежному граничному випадку, а саме у гідродинамічній області ($qR_c \ll 1$), з (8) маємо

$$\eta_{\text{фл}}^{-1} = \Delta\eta_0 t^{-\nu} + \frac{(qr_0)^2}{2} \Delta\eta_0 t^\nu = \Delta\eta_0 t^{-\nu} + \frac{\eta_{\text{ФК}}^{-2}}{2} \Delta\eta_0 t^{-\nu} = b_0 t^\nu + b_1 t^{-\nu}. \quad (13)$$

Аналіз асимптотик дозволив визначити амплітуди радіуса кореляції уздовж критичної ізоконцентрати, що ґрунтується на отриманих експериментальних даних динамічної в'язкості. Знайдено фізичний зміст параметрів q_2 та q_1 , що мають розмірність хвильового вектора та визначають флуктуаційну частину в'язкості (8) та (6), відповідно. Так, обернене значення параметру q_1 визначає величину радіуса кореляції на межі гідродинамічної області ($t \geq 10^{-2}$) $q_1^{-1} = R_{c1} = (30 \div 50) \text{ \AA}$, а параметр $q_2^{-1} = R_{c2} = (300 \div 500) \text{ \AA}$ – на межі флуктуаційної області ($t \leq 10^{-3}$) [5, 10, 30].

Важливому питанню визначення часу встановлення рівноваги в бінарних розчинах поблизу критичної температури розшарування присвячено п. 3.7. Показано [35], що час встановлення рівноваги в усіх досліджених молекулярних бінарних розчинах становить (4÷5) годин, що узгоджується з даними, які були отримані в рамках теорії динамічних критичних явищ іншими авторами.

У п. 3.8 описана методика визначення величини критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості за експериментальними даними температурної залежності в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати ($T > T_{\text{кр}}$, $x = x_{\text{кр}}$). Для молекулярних та йонно-молекулярних бінарних розчинів знайдена величина становить $x_\eta = 0.06 \pm 0.005$ [29, 31, 32].

Четвертий розділ присвячено дослідженню особливостей аномальної поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних розчинів (див. *таблицю*)

уздовж різних термодинамічних напрямків: критичної ізоконцентрати [4, 8, 17], критичної ізотерми та межі поділу фаз [27].

Спочатку, базуючись на підході (7)-(10), побудовано тривимірні поверхні температурної та концентраційної залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ для усіх досліджених розчинів (п. 4.1). Для цього були використані експериментальні дані в'язкості йонно - електронних бінарних розчинів [1*] у широкій області температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) та концентрацій $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$, включаючи їхні критичні значення $T_{кр}$, $x_{кр}$.

На рис. 4 наведено температурні залежності динамічної в'язкості та її частин для одного з досліджуваних розчинів, а саме Ga-Pb [27]. Наведені дані демонструють притаманні для критичної області аномалії температурної залежності динамічної в'язкості (рис. 4 б), які не можна описати за допомогою рівняння (10).

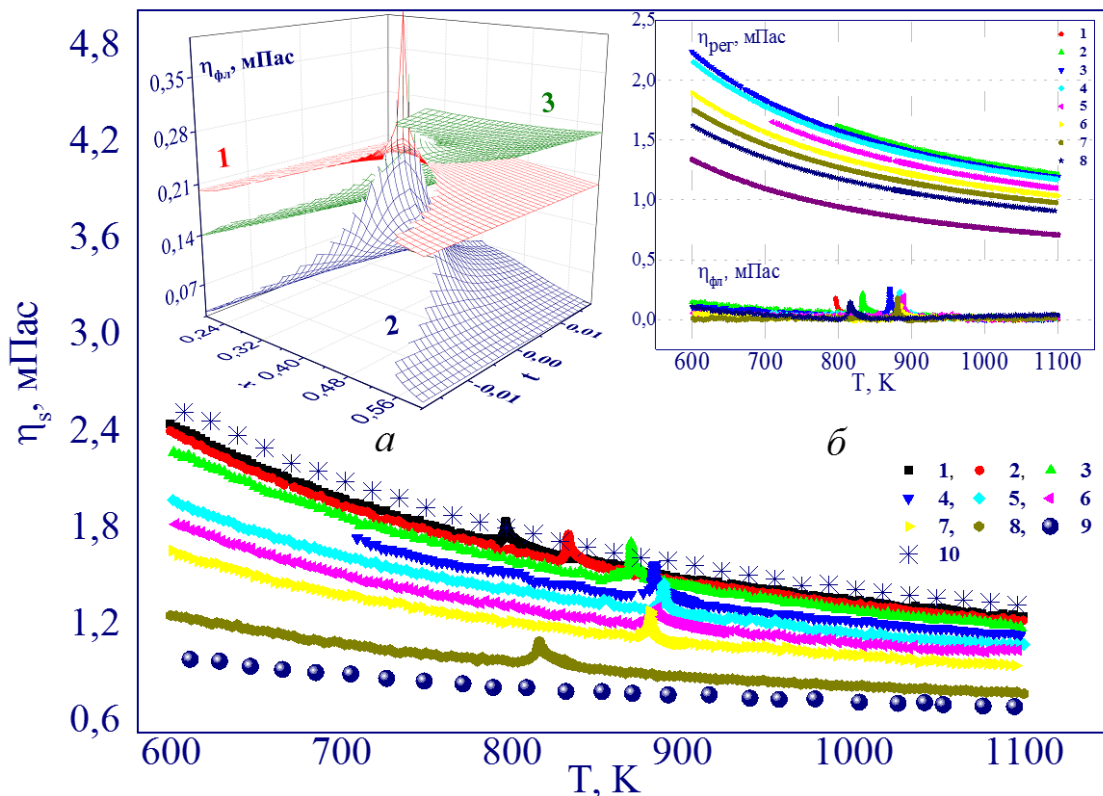


Рис. 4. Температурні залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ розчину Ga-Pb [1*] уздовж різних напрямків: 1 – Ga₁₅Pb₈₅, 2 – Ga₂₀Pb₈₀, 3 – Ga₃₀Pb₇₀, 4 – Ga₄₀Pb₆₀, 5 – $x=x_{кр}$ (Ga₅₁Pb₄₉) критичної ізоконцентрати, 6 – Ga₆₀Pb₄₀, 7 – Ga₇₀Pb₃₀, 8 – Ga₉₀Pb₁₀, 9 – Ga 10 – Pb (а - поверхні $\eta_{фл}$ T, x , б - $\eta_{рег}$ T та $\eta_{фл}$ T)

На рис. 4 а зображено поверхні $\eta_{фл}(T, x)$, отримані за динамічною теорією критичних явищ (7) - (9): 1 – симетризована поверхня, отримана із використанням рівнянь (6) та (9); 2 – поверхня, яку отримано з використанням підходу (7)-(9), де вираз для флуктуаційної частини в'язкості враховує

просторову дисперсію; 3 – поверхня, отримана на підставі динамічної теорії критичних явищ з асиметричними доданками (6).

Аналіз експериментальних даних для усіх досліджених йонно-електронних бінарних розчинів показав, що як і для бінарного розчину ізомасляна кислота-вода [4*], поведінка в'язкості є різною в різних термодинамічних напрямках. Це зумовлено тим, що флуктуаційна частина динамічної в'язкості (8) визначається радіусом кореляції, поведінка якого є різною вздовж межі поділу фаз, критичних ізоконцентрати та ізотерми (9).

Обов'язковою частиною дослідження були розрахунки та ґрунтовний аналіз вигляду регулярної частини в'язкості та її параметрів (10), про що йдеться у п. 4.2. Температурні залежності як регулярної частини динамічної в'язкості, так і її параметрів (10) уздовж межі поділу фаз для йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb мають вигляд, наведений на рис. 5.

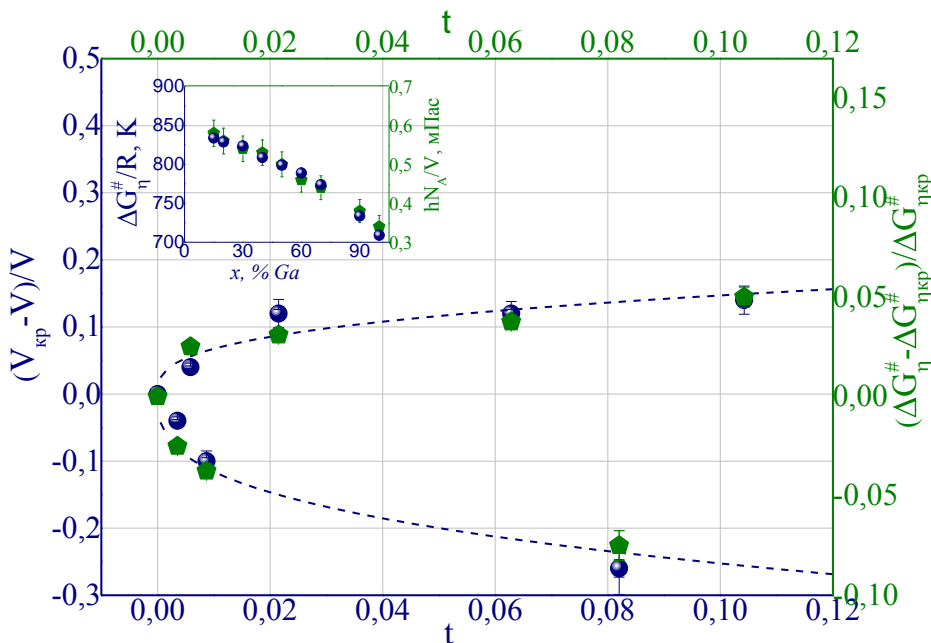


Рис. 5. Температурна та концентраційна (вставка) залежності відносних значень енергії активації в'язкої течії та мольного об'єму динамічної в'язкості (10) уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз для розчину Ga-Pb

Проведений аналіз розрахованих величин свідчить, що характер поведінки динамічної в'язкості вздовж межі поділу фаз, у першу чергу, зумовлений величиною її регулярної частини.

Для аналізу наведених на рис. 5 температурних залежностей було використано рівняння кривої співіснування $\Delta\eta_s(t) = \pm \eta_0 |t|^\beta \pm \eta_1 |t|^{\beta+0.5}$, де $\Delta\eta(t) = (\eta_s(t) - \eta_{\max})/\eta_{\max}$. Такий підхід дозволив для кожного випадку ($t < 0$ та $t > 0$) знайти величину асимптотичної амплітуди η_0 та критичного показника кривої співіснування [19] для усіх досліджуваних йонно-електронних бінарних розчинів. Аналіз залежностей, наведених на рис. 6, свідчить, що саме при використанні розрахованого значення $\beta = 0,338 \pm 0,002$ [19] отримуємо задовільне узгодження з експериментом [27].

Як показали результати аналізу, поведінка розрахованих параметрів регулярної частини динамічної в'язкості, уздовж межі поділу фаз є однаковою для різних досліджуваних йонно-електронних бінарних розчинів. Встановлено, що вільна енергія активації в'язкої течії лінійно зменшується зі збільшенням

концентрації, що призводить до збільшення мольного об'єму (див. вставку на рис. 5). Інша картина спостерігається для молекулярних бінарних розчинів, для яких зменшення мольного об'єму супроводжується зменшенням вільної енергії активації в'язкої течії [4*]. Це свідчить, що динамічна в'язкість $\eta_s(T, x)$ не може бути використана як одна з термодинамічних характеристик узагальнених критичних явищ бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок.

Для усіх досліджуваних йонно - електронних розчинів було проведено порівняння залежностей флуктуаційної частини в'язкості від концентрації на межі поділу фаз та на критичній ізотермі з використанням різних підходів (п. 4.3). Як випливає з отриманих результатів, концентраційна залежність флуктуаційної частини в'язкості на межі поділу фаз і на критичній ізотермі описується степеневими законами з однаковими критичними показниками, але з різними амплітудами. Амплітуда концентраційної залежності флуктуаційної частини динамічної в'язкості для межі поділу фаз менша за відповідну амплітуду на критичній ізотермі, що узгоджується з висновками теорії динамічного скейлінгу.

Одержані експериментальні дані концентраційної та температурної залежностей флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{fl}(x, T)$ усіх йонно-електронних розчинів підтверджують вигляд рівняння в'язкості (8), що враховує просторову дисперсію системи в усій досліджуваній області температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ та концентрацій $x = 0 \div 1$.

Зазначимо, що як і для усіх молекулярних бінарних розчинів величина флуктуаційної частини в'язкості йонно-електронних розчинів є меншою, ніж її регулярна частина ($\eta_{fl}(x, T) < \eta_p(x, T)$), а отже в експерименті не виконується припущення, до якого вдаються автори теорії динамічного скейлінгу $\eta_{fl}(x, T) \gg \eta_{reg}(x, T)$ (п. 4.4).

Проведений детальний порівняльний аналіз залежностей динамічної в'язкості молекулярних та йонно-електронних розчинів в околі їхніх критичних точок розшарування вздовж критичної ізотерми та ізоконцентрати, межі поділу фаз показав, що флуктуаційна частина динамічної в'язкості може бути використана як одна з характеристик узагальнених критичних явищ.

У п'ятому розділі роботи досліджується аномальна поведінка ефективного коефіцієнта поглинання звуку у діапазоні частот $5 \div 2800$ МГц поблизу верхньої критичної точки розшарування молекулярних бінарних розчинів з критичною температурною розшарування. Дослідження проводили для різних концентрацій в інтервалі температур $0,1K \leq T - T_{KP} \leq 350K$ вздовж їхніх ізоконцентрат. У п. 5.1 розглянуто основи класичної теорії поширення звуку у розчинах в околі їхніх особливих точок. Для цього у рівнянні Нав'є-Стокса для варіації густини та швидкості були враховані нескінченно довгі значення радіуса кореляції R_c .

З огляду на те, що довжина звукової хвилі при частотах $f \approx 10^9$ Гц стає співрозмірною із радіусом кореляції в досліджуваному розчині поблизу критичної точки розшарування, на нашу думку, слід аналізувати не лише поглинання, але й розсіяння звукової хвилі. Тоді, окрім рівняння, що описує

процес поглинання звуку, повинне виконуватися подібне йому рівняння, де коефіцієнтом пропорційності буде вже не коефіцієнт поглинання α , а переріз розсіяння звукової хвилі σ . Це приведе до того, що в рівнянні для зміни тиску при поширенні звукової хвилі крізь пружне середовище з'явиться новий показник експоненти $(\alpha + \sigma)x$. Тому, аналізуючи результати послаблення звуку при проходженні його крізь рідинне середовище, зважатимемо на ефективний коефіцієнт поглинання $\alpha_{\text{ЕФ}}$, який враховує як саме поглинання, так і розсіяння звуку при проходженні розчину [23 - 25].

Аналіз спостережених аномалій ефективного коефіцієнта поглинання звуку проводився в рамках теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи [9*] для коефіцієнта поглинання звуку з критичними параметрами, що детально описано в п. 5.2.

Методика обробки експериментальних даних ефективного поглинання звуку в досліджуваних бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування полягала в такому. Коефіцієнт поглинання звуку з урахуванням теорії динамічного скейлінгу є сумою регулярної та флуктуаційної складових

$$\alpha_{\text{ЕФ}} f^{-2} T, x = \alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2} (T, x) + \alpha_{\text{ФЛ}} f^{-2} T, x, \quad (14)$$

де $(\alpha_{\text{ЕФ}} f^{-2})$ - експериментальні дані поглинання звуку уздовж ізоконцентрат та ізотерм, які є функцією частоти; $\alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2}$ - регулярна (релаксційна) складова поглинання, що пов'язана з структурними особливостями досліджених розчинів без врахування флуктуацій; $\alpha_{\text{ФЛ}} f^{-2}$ - флуктуаційна складова поглинання, яка пов'язана з процесами, що відбуваються у розчині при наближенні його до критичної температури розшарування $T_{\text{кр}}$. Обидві складові є функціями як температури, так і концентрації дослідженого розчину (рис. 6).

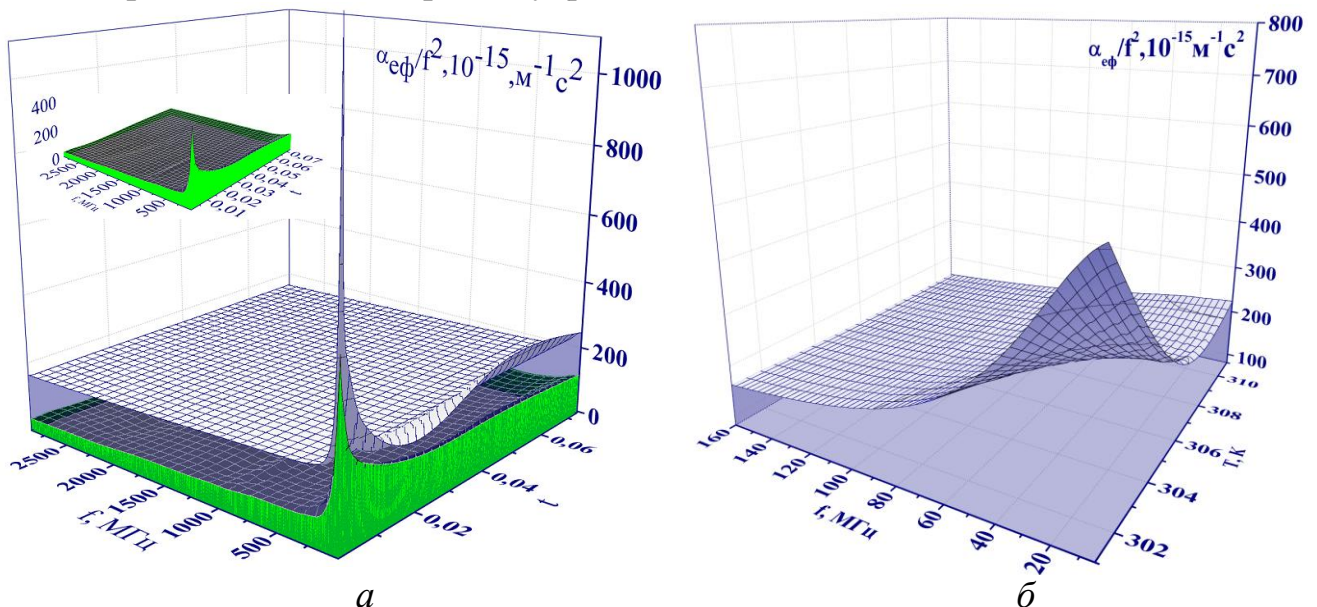


Рис. 6. Тривимірні поверхні коефіцієнта поглинання звуку як функції температури та частоти розчину н-пентанол-нітродетан з мольною концентрацією н-пентанолу:

$a - x = x_{\text{кр}} = 0,615$, $b - x = 0,700$ [22, 23]

Наявність широкого масиву експериментальних даних ефективного коефіцієнта поглинання звуку дозволила побудувати тривимірні поверхні $\alpha_{\text{эф}} f^2(f, T)$ бінарних розчинів, про що детально йдеться у п. 5.3. Для прикладу на рис. 6 наведені поверхні ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{ЕФ}}/f^2$ як функція частоти та концентрації за різних температур бінарного розчину н-пентанол-нітрометан. На вставці (рис. 6) наведена залежність від частоти та температури регулярної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2} f, t$.

У п. 5.4. розглянуті молекулярні механізми регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку [1 - 3]. Теоретично для опису регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку може бути застосована модель з урахуванням функції Хілла, яка враховує наявність у системі двох областей релаксації

$$\alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2} = \left[A_1 / (1 + (\omega \tau_{p1})^{2s})^{\frac{m+n}{2s}} + A_2 / (1 + (\omega \tau_{p2})^{2s})^{\frac{m+n}{2s}} \right] + B, \quad (15)$$

де $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота, τ_{p1} та τ_{p2} – часи релаксації низько- та високочастотній областях релаксації; $f_1 = 2\pi \tau_{p1}^{-1}$, $f_2 = 2\pi \tau_{p2}^{-1}$ – частоти релаксації; A_1, A_2 – амплітуди поглинання звуку у відповідних областях релаксації; $\lim_{f \rightarrow \infty} \alpha \cdot f^{-2} = B$ – високочастотна границя величини $\alpha_{\text{ЕФ}} \cdot f^{-2}$. Показники m, n, s , введені Хіллом для врахування колективних процесів, що відбуваються на молекулярному рівні в розчині, і які дорівнюють 0 або 1, $s \neq 0$. Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що для досліджуваних молекулярних бінарних розчинів $m = n = s = 1$.

Для детального аналізу величини коефіцієнта поглинання звуку $\alpha/f^2(T_{\text{кр}}, f)$ вздовж критичної ізоконцентрації та ізотерми ($T=T_{\text{кр}}, x=x_{\text{кр}}$) було використано вираз [9*]

$$\alpha_{\text{КР}} f^{-2} T_{\text{КР}}, x_{\text{КР}} = S_{\text{ФБ}} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{Z_{\eta V}}\right]}, \quad (16)$$

де α_t, V – критичні показники температурних залежностей ізохорної теплоємності та радіуса кореляції, Z_{η} – динамічний критичний показник, $S_{\text{ФБ}}$ – величина, що визначається індивідуальними властивостями досліджуваного розчину, яку можна розрахувати за формулою [9*]

$$S_{\text{ФБ}} = \frac{\pi^2 \alpha_t C_{pc}}{2ZV T_{\text{кр}}} \cdot \left(\frac{\Omega_{1/2}}{2\pi \tau_0} \right)^{\frac{\alpha_t}{Z_{\eta V}}} \cdot \frac{c_s g^2}{C_{pr}^2}. \quad (17)$$

Тут g – адіабатична константа зв'язку, $\Omega_{1/2}$ – константа, яка визначається з кросоверної функції, $c_{s,c}$ – швидкість звуку при $T=T_{\text{кр}}$, яка згідно теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи для бінарних розчинів набуває скінченного значення; C_{pr} – регулярна частина питомої теплоємності за сталого тиску, C_{pc} – питома теплоємність при $T=T_{\text{кр}}$ [9].

Вираз (16) використовується при аналізі флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку (п. 5.5). Скориставшись формулою (14) та знаючи величину регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку,

отримали величину флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку. Виокремлену частину проаналізовано за формулою

$$\langle \epsilon_{\text{эф}} f^{-2} \rangle_{\text{фл}} = S_{\text{фб}} \cdot f^{-2} \left[1 + \frac{\alpha_i}{Z_{\text{гв}}} \right] F(\Omega) \quad (18)$$

де $F(\Omega)$ – кросоверна функція відносної частоти $\Omega = 2\pi f \tau_{\text{фл}}$, де $\tau_{\text{фл}}$ – час релаксації флуктуацій концентрації. Визначене значення цього критичного показника становить $\alpha_i = 0,091$ [19].

У п. 5.6 йдеться про експериментальне визначення та детальний аналіз кросоверної функції для коефіцієнта поглинання звуку. Як впливає з теорії релаксуючої теплоємності [8*], кросоверну функцію $F(\Omega, T)$ можна визначити як відношення флуктуаційної частини поглинання до критичного поглинання звуку при $T = T_{\text{кр}}$

$$F(\Omega, T) = \frac{\langle \epsilon f^{-2} \rangle_{\text{фл}}(f, T)}{\langle \epsilon f^{-2} \rangle_{\text{с}}(f, T_{\text{кр}})} \quad (19)$$

Значення флуктуаційної частини поглинання $\langle \epsilon f^{-2} \rangle_{\text{фл}}(f, T)$ знаходимо за формулою (14) як різницю експериментальних даних та розрахованої регулярної частини $\langle \epsilon f^{-2} \rangle_{\text{рег}}(f, T)$ (15). Далі, користуючись формулою (19) за експериментальними даними, була побудована кросоверна функція поглинання звуку $F = F(\Omega)$. Результати такої апроксимації, для деяких молекулярних бінарних розчинів, наведено на рис. 7. Природньо, при збільшенні температури, як і при зміщенні частоти у гіперзвуковий діапазон ($f \geq 1000$ МГц), спостерігається суттєве відхилення розрахованих за (19) точок від теоретичних кривих (рис. 7), що є свідченням переходу у гідродинамічну область.

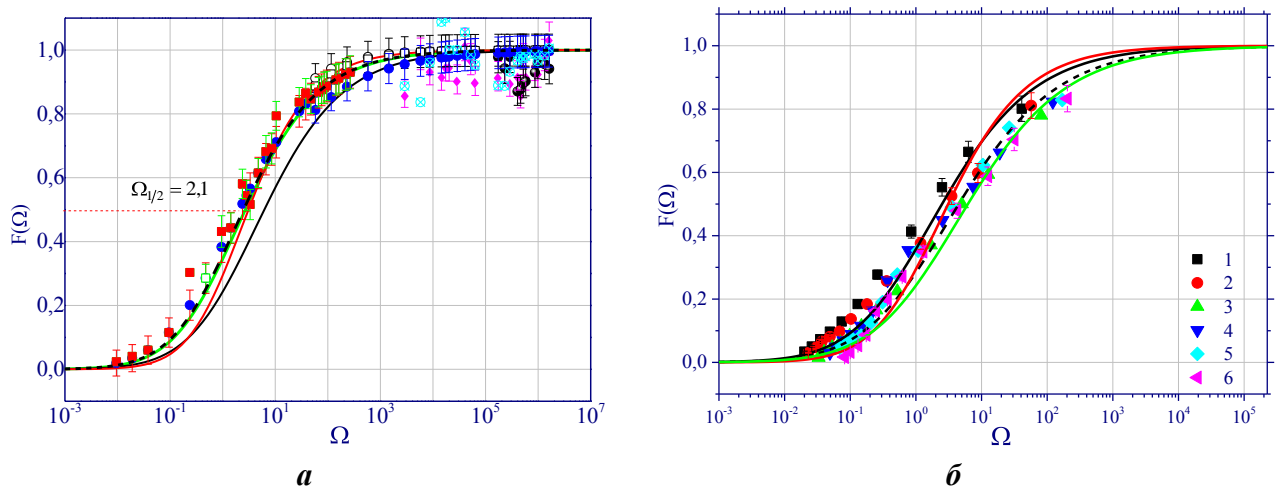


Рис. 7. Залежність кросоверної функції для ефективного коефіцієнта поглинання звуку $F(\Omega)$ від приведеної частоти Ω для розчинів: н-пентанол-нітрометан (а), метанол-гексан (б), де експериментальні значення відповідають різному наближенню до $T_{\text{кр}}$: \square – 0,1K, Δ – 0,2K, \bullet – 0,3K, \otimes – 0,4K; чи для різних частот (б): 1 – $f = 5$ МГц, 2 – $f = 7$ МГц, 3 – $f = 10$ МГц, 4 – $f = 15$ МГц, 5 – $f = 20$ МГц, 6 – $f = 25$ МГц; лінії відповідають теоретичним розрахункам $F(\Omega)$ за формулою (20) [23, 24]

З урахуванням виразу для кросоверної функції

$$F_{\Omega} = \left[1 + 0,414 \cdot \Omega_{1/2} / \Omega^n \right]^{-2}, \quad (20)$$

формула (18) набуває вигляду

$$\alpha_{ef} f^{-2} = S_{\Phi B} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{2\eta v}\right]} \left[1 + 0,414 \Omega_{1/2} / 2\pi f \tau_{\Phi L}^n \right]^{-2}, \quad (21)$$

що дозволяє за експериментальними даними про ефективний коефіцієнт поглинання звуку у досліджуваних бінарних розчинах для різних температур поблизу критичної точки розшарування знайти час релаксації флуктуації концентрації $\tau_{\Phi L}$ [25].

Обробка експериментально отриманих даних (19) (рис. 7) за допомогою формули (20), отриманої у рамках феноменологічної теорії релаксуючої теплоємності, дозволила знайти значення параметрів формули (20): $n = 0,53 \pm 0,03$ та $\Omega_{1/2} = 2,50 \pm 0,05$ (пунктирна лінія на рис. 7). Ці результати найкраще узгоджуються з розрахунками Феррела-Бхатачарджи: $n = 0,5$ та $\Omega_{1/2} = 2,1$ (зелена лінія на рис. 7). Червона лінія – це апроксимація формулою (20) з використанням параметрів: $n = 0,63$ та $\Omega_{1/2} = 3,1$, що були отримані Фолком-Мозером; чорна лінія – теоретичні розрахунки Онукі, який показав, що $n = 0,5$ та $\Omega_{1/2} = 6,2$.

В п. 5.7 описано дослідження частотної залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж критичної ізоконцентрати. З урахуванням отриманих виразів для регулярної (15) та флуктуаційної (21) складових коефіцієнта поглинання маємо загальну формулу для розрахунку ефективного коефіцієнта поглинання звуку у розчині

$$\alpha_{E\Phi} f^{-2} = \frac{S_{\Phi B} \cdot \left[1 + 0,414 \cdot (\omega_{1/2} / 2\pi f \tau_{\Phi L})^n \right]^{-2} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{2\eta v}\right]}}{(\alpha f^{-2})_{\Phi L}} + \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{\left[1 + (\omega \tau_i)^{2s} \right]^{\frac{m+n}{2s}}}}{(\alpha f^{-2})_{REG}} + B \quad (22)$$

Для розчинів з некритичною концентрацією перший доданок прямує до нуля і тоді (22) перетворюється на формулу (15).

Для перевірки справедливості формули (22) на основі отриманих даних для швидкості поширення звуку c_s , було побудовано частотну залежність $\alpha_{E\Phi} \lambda = \alpha_{E\Phi} f^{-2} \cdot c_s f$ одну з яких, наведено на рис. 8. Тут α_{ef} – ефективний коефіцієнт поглинання, а λ – довжина хвилі звуку в розчині нітробензол-гексан при температурі $T=294,1$ К. Точки відповідають експерименту; а наведені криві – теоретичним розрахункам. Так, крива 1 – розрахована величина $\alpha_{E\Phi} \lambda$ за формулою (20); крива 2 – апроксимація за формулою (16); крива 3 – величина флуктуаційної складової поглинання $(\alpha \lambda)_{\Phi L}$ (18); 4 – розрахована за допомогою формули (15) величина регулярної складової поглинання $(\alpha \lambda)_{REG}$; крива 5 – розрахована регулярна складова величини для частот $f > 300$ МГц, крива 6 – розрахована регулярна складова величини $(\alpha \lambda)_{pe2}$ для частот $5 \text{ МГц} < f < 300 \text{ МГц}$.

Аналіз наведених на рис. 8 даних свідчить про узгодження отриманих експериментальних даних та проведених розрахунків, що є свідченням

адекватності обраної теорії релаксуючої теплоємності для опису аномальних залежностей коефіцієнта поглинання звуку у різних термодинамічних напрямках.

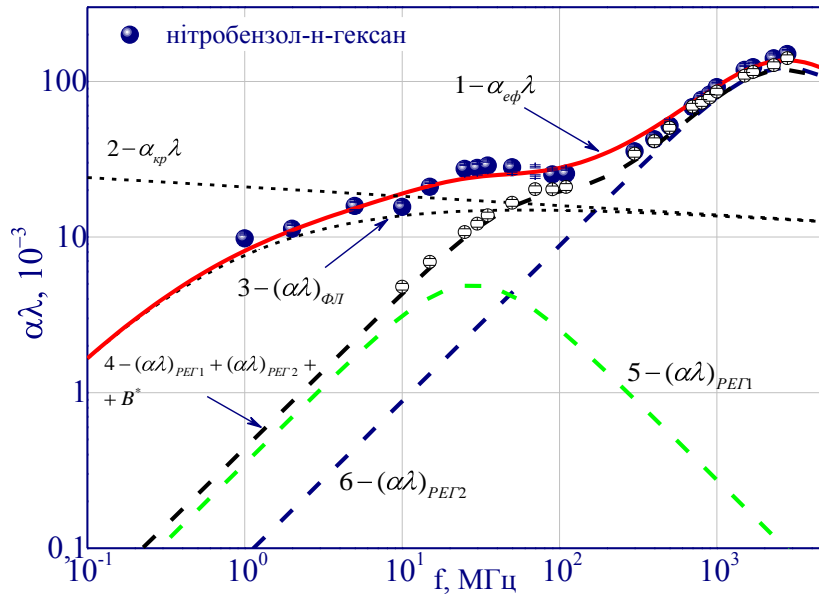


Рис. 8. Частотна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{ef}}\lambda$ для розчину нітробензол-гексан з критичною концентрацією при $\Delta T=0,1$ К

Важливим аспектом проведених досліджень є можливість визначення значення часів релаксації у досліджуваних системах. При чому, базуючись лише на експериментальних даних частотних залежностей коефіцієнта поглинання звуку було запропоновано два способи визначення часу релаксації флуктуацій концентрацій, про що йдеться у п. 5.8.

На рис. 9 а представлено знайдені двома способами часи життя флуктуації концентрації $\tau_{\text{фл}}$ в розчині н-пентанол-нітрометан. Розглянемо пропоновані методики знаходження часів життя флуктуацій концентрацій. У першому випадку для знаходження $\tau_{\text{фл}}$ скористаємося отриманою нами в рамках теорії релаксуючої теплоємності формулою для флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку (21), що дозволяє за експериментальними даними ефективного коефіцієнта поглинання звуку для різних температур поблизу критичної точки розшарування знайти час релаксації флуктуації концентрації в досліджуваному розчині [25].

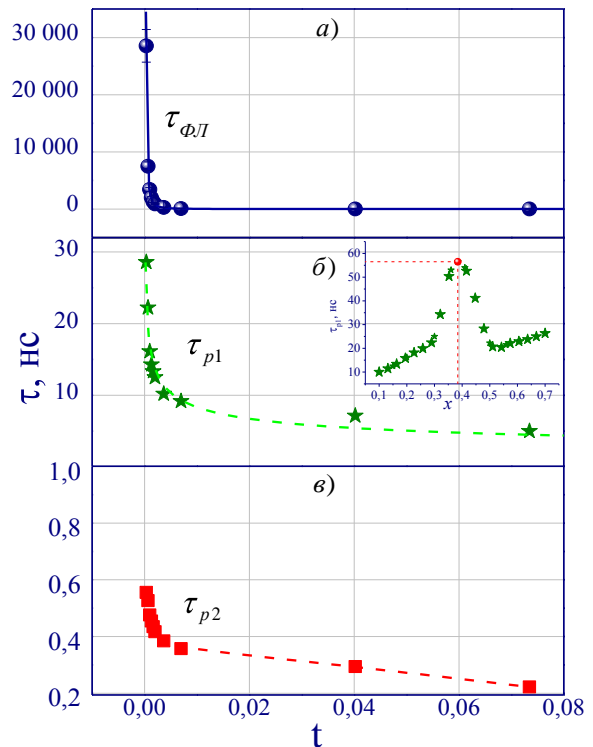


Рис. 9. Температурні залежності часу життя флуктуацій концентрацій $\tau_{\text{фл}}$ та часів релаксації τ_{p1} , τ_{p2} для розчину н-пентанол-нітрометан з $x_{\text{кр}}=0,385$

Для порівняння на рис. 9 б, рис. 9 в наведено залежність двох інших часів релаксації, що пов'язані з молекулярними процесами утворення та розпаду комплексів, асоціатів, які було визначено з формули (15) для регулярної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку.

Детальний аналіз даних, наведених на рис. 9 показав, що час життя флуктуацій концентрацій стрімко зростає при наближенні до критичної температури розшарування та описується критичним показником, що є відмінним від температурних залежностей інших часів релаксації τ_{p1} , τ_{p2} .

Окрім того, апроксимуючи криву (рис. 9 а) за допомогою відомого співвідношення (2) було знайдено значення динамічного критичного показника $z_\eta = d + \chi_\eta = 3,065 \pm 0,005$ [24, 25].

Другий спосіб знаходження величини часу життя флуктуацій концентрацій – графічний. Для цього побудуємо залежність флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання від $\ln \left(f \left[1 + \frac{\alpha_z}{z_\eta \nu} \right] \right)$ для декількох температур

(див. рис. 10). Аналіз даних наведених на рис. 10 свідчить, що при збільшенні частоти звуку спостерігається майже лінійне зменшення ефективного коефіцієнта поглинання звуку від низьких частот до певної «порогової» частоти $f_{пор}$. При подальшому збільшенні частоти характер залежності суттєво змінюється, а саме: коефіцієнт поглинання звуку зменшується, але вже не так стрімко, утворюючи майже прямолінійну залежність, але вже з іншим кутом нахилу.

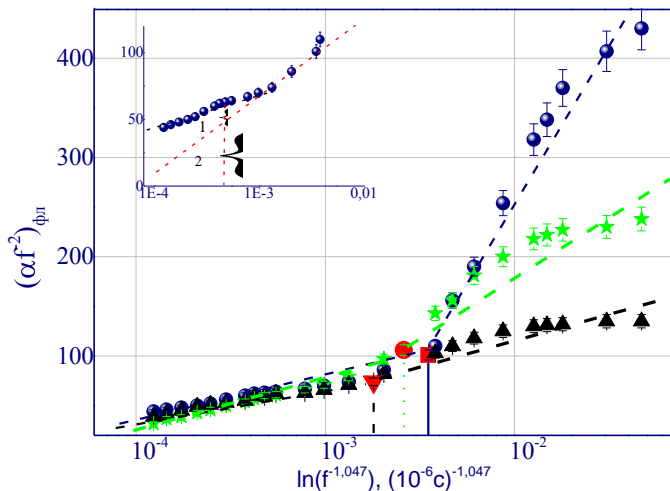


Рис. 10. Залежність флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку розчину н-пентанол-нітрометан з критичною концентрацією від $\ln f^{-1,047}$ для різних температур: • - 301,1 К, * - 302 К, Δ - 313 К [23]

Таке явище можна пояснити тим, що за певного значення порогової частоти довжина хвилі звуку стає співрозмірною з максимальним значенням радіуса кореляції флуктуації концентрації, який характерний для даної температури поблизу критичної точки. Подальше збільшення частоти в експерименті призводить до того, що радіус кореляції інших флуктуацій поблизу критичної точки за умови певного розподілу за розмірами стає співрозмірним з довжиною хвилі звуку.

Такий підхід дає можливість оцінити максимальне значення флуктуацій в їхньому розподілі за величиною кореляційної довжини. Так, для температури $T=301,1$ К $R_c=25$ нм, маючи ці дані про радіуси кореляції поблизу критичної

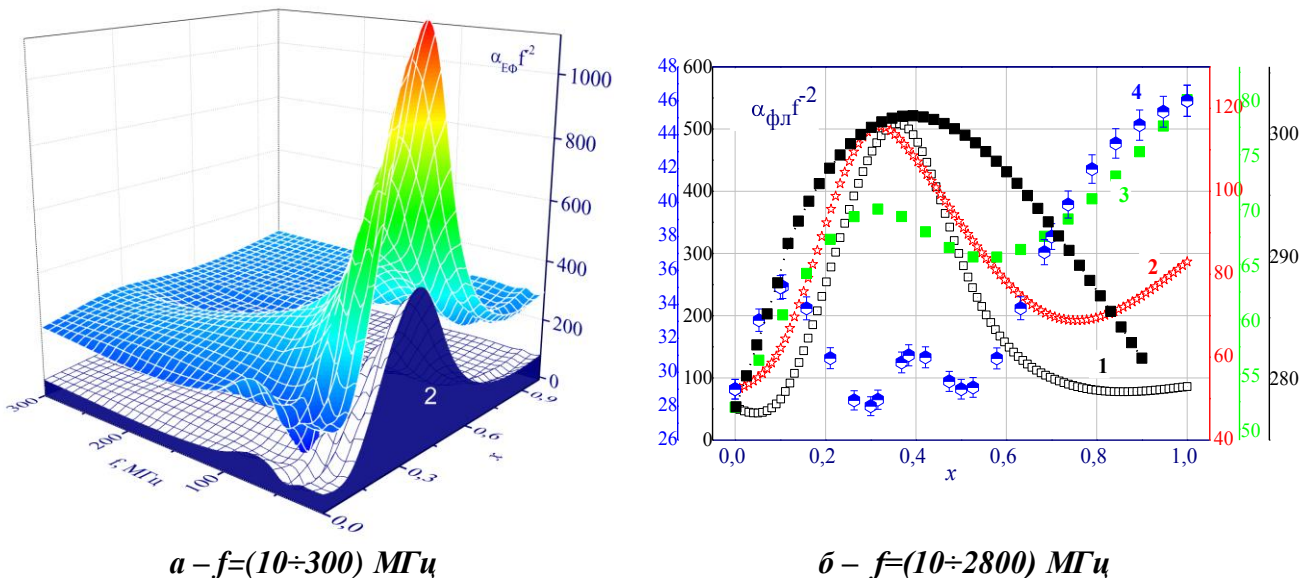
точки, далі за формулою (2) можемо визначити час релаксації флуктуацій концентрацій (рис. 9 а).

У п. 5.9 описується запропонований спосіб визначення внеску розсіяння у загальний ефективний коефіцієнт поглинання звуку. У спостережуваному в експерименті ефективному коефіцієнті поглинання звуку $(\alpha_{\text{еф}} f^{-2})_{\text{фл}}$, який віддзеркалює послаблення звуку при проходженні його крізь досліджуваний розчин від джерела до детектора, окрім власне поглинання звуку $(\alpha f^{-2})_{\text{фл}}$ можна виокремити ще один доданок, який пов'язаний із розсіянням звуку на флуктуаціях концентрацій B_p , тобто

$$\alpha_{\text{еф}} f^{-2}_{\text{фл}} = \alpha f^{-2}_{\text{фл}} + B_p \quad (23)$$

Співвідношення між доданками у формулі (23) можна оцінити, аналізуючи вставку рис. 10. На вставці (рис. 10) наведені складові ефективного коефіцієнта поглинання звуку: 1 – внесок, пов'язаний із розсіянням звуку на флуктуаціях концентрації; 2 – власне коефіцієнт поглинання звуку пронормований на квадрат частоти. Так, на частоті 150 МГц розсіяння звуку на флуктуаціях концентрації в розчині н-пентанол-нітрометан при температурі $T=301,1$ К, що перевищує критичну температуру на 0,1 К, складає 8 % від ефективного коефіцієнта поглинання звуку, тобто на такій частоті істинне поглинання звуку складає $(100-8)\%$ ефективного коефіцієнта поглинання, а при $f=2800$ МГц частка розсіяння збільшується і становить вже 28 % у той же час коли поглинання складає 72% [23 - 25].

Важливим результатом проведених досліджень є спостереження аномальних частотних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку. На нашу думку така неуніверсальна поведінка коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм та ізоконцентрат в першу чергу пов'язана з розсіянням на флуктуаціях концентрацій на високих частотах ($f \geq 1000$ МГц), про що детально йдеться в п. 5.10.



а – $f=(10 \div 300)$ МГц

б – $f=(10 \div 2800)$ МГц

Рис. 11. Концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку в бінарному розчині н-аміловий спирт-нітрометан при температурі $\Delta T=0,1$ К за різних частот:

(а): 2 – флуктуаційна частина $(\alpha_{\text{еф}} f^{-2})_{\text{фл}}$;

(б): 1 – 10 МГц, 2 – 110 МГц, 3 – 400 МГц, 4 – 2800 МГц

На рис. 11 наведено залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку від концентрації уздовж критичної ізотерми. З концентраційних залежностей, наведених на рис. 11 *a*, випливає, що концентрації на яку припадає максимум ефективного коефіцієнта поглинання звуку, зміщується з критичної в бік менших концентрацій при збільшенні частоти звуку. Тобто для ефективного коефіцієнта поглинання звуку маємо аналог лінії Відома. Для діапазону частот вищих за 300 МГц аномальні концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку демонструють неуніверсальність (рис. 11 *б*).

Важливо, що відношення $\frac{(\alpha f^{-2})_{\text{фл}}(f, T)}{(\alpha f^{-2})_{\text{рег}}(f, T)} \gg 1$ (рис. 11 *a*), отримане у рамках динамічної теорії критичних явищ, підтверджено тільки для вузького діапазону досліджуваних частот $f=(2,5 \div 30)$ МГц.

У п. 5.11 показано як використовуючи методи акустичної спектроскопії та реологічні методи дослідження можна визначити значення величини критичного динамічного показника поглинання звуку $z_{\eta}=3,063 \pm 0,005$ [32].

У шостому розділі наведено результати акустичних досліджень швидкості поширення звуку вздовж різних термодинамічних напрямків у бінарних розчинах з критичною температурою розшарування в інтервалі частот $f=(5 - 2800)$ МГц та температур $T=(294 \div 350)$ К (п. 6.1).

Показано, що згідно з теорією динамічного скейлінгу результати дослідження швидкості поширення звуку слід аналізувати окремо в трьох динамічних областях: $\omega \tau_{\text{фл}} \ll 1$; $\omega \tau_{\text{фл}} \gg 1$; $\omega \tau_{\text{фл}} \sim 1$, роль флуктуацій в яких, відповідно, або відсутня, або суттєва, або знаходиться на межі визначення [24, 25] (п. 6.2).

Визначення часу релаксації флуктуацій концентрацій за температурними залежностями швидкості поширення звуку (рис. 12) в кросоверній області присвячено п. 6.3.

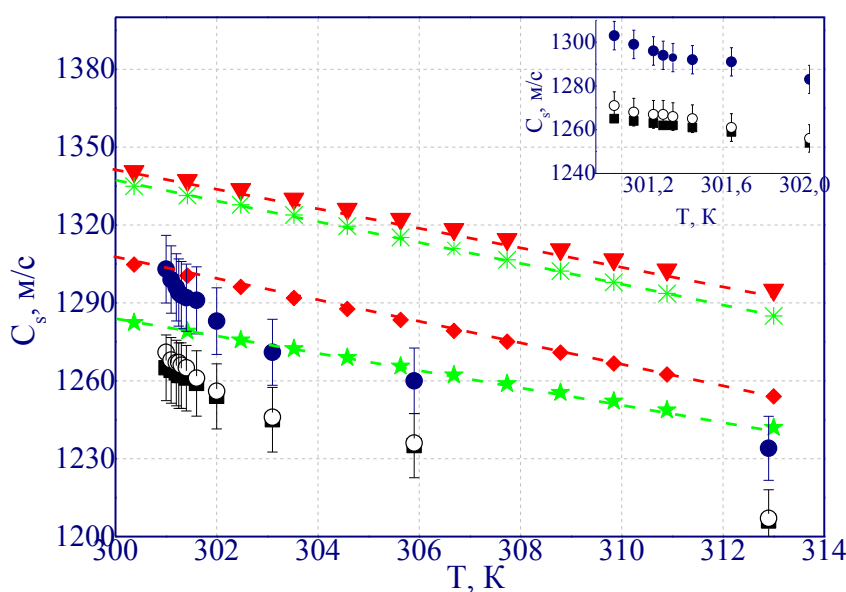


Рис. 12. Температурна залежність швидкості поширення звуку в розчині н-пентанол-нітрометан з концентрацією $x_{\text{кр}}=0,385$ для частот: $f_1 = 5$ МГц - \bullet ; $f_2 = 350$ МГц - \circ ; $f_3 = 2800$ МГц - \blacktriangledown ; також температурні залежності швидкості поширення звуку в компонентах розчину: в пентанолі (зелений колір) при частотах $f_1 = 5$ МГц - \star ; $f_3 = 2800$ МГц - $*$ та в нітрометан (червоний) при частотах: $f_1 = 5$ МГц - \diamond ; $f_3 = 2800$ МГц - ∇

Як бачимо, для частоти $f_1 = 5$ МГц швидкість звуку в розчині н-пентанол-

нітрометан із критичною концентрацією ($x_{кр}=0,385$) при збільшенні температури зменшується майже лінійно. На відміну від цього за частоти $f_2=150$ МГц у тому ж розчині при наближенні до критичної температури розшарування спостерігається відхилення від вказаної лінійної залежності. Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про збільшення відхилення від вказаної лінійної температурної залежності при збільшенні частоти. Так, при частоті $f_3=2800$ МГц у проведеному експерименті зафіксовано максимальне відхилення від такої лінійної залежності.

Лінійна залежність $c_s=c_s(T)$ для певної частоти свідчить про те, що за такої частоти величина швидкості поширення звуку в досліджуваному розчині «не відчуває» наближення його до критичного стану, тобто відповідно до теорії динамічного скейлінгу $\omega\tau_0 \ll 1$. Іншими словами, отримана лінійна залежність $c_s=c_s(T)$ підтверджує, що в дослідженій області параметрів ω - T - X працює теорія середнього поля. Відхилення від прямолінійної залежності $c_s=c_s(T)$, яке спостерігається при $f_2=1000$ МГц свідчить про перехід умов проведення експерименту в кросоверну область, де $\omega\tau_{фл} \sim 1$. Суттєве відхилення від лінійної залежності при підході до критичної температури в експерименті спостерігається на частоті $f_3=2800$ МГц, що свідчить про те, що умови експерименту відповідають флуктуаційній області теорії динамічного скейлінгу. Такий аналіз температурної залежності швидкості поширення звуку дозволяє оцінити значення амплітуди часу релаксації флуктуацій концентрацій в розчині н-пентанол-нітрометан при підході його до критичної точки розшарування на відстань 0,1 К. За нашими оцінками амплітудне значення часу релаксації флуктуацій концентрацій в розчині н-пентанол-нітрометан за 0,1 К вище критичної точки розшарування, який оцінюємо згідно співвідношення $\omega\tau_0 \approx 1$, складає $\tau_0 \approx 10^{-11}$ с [25].

Детальному аналізу аномалій динамічних властивостей водних розчинів 1,2-пропілових спиртів присвячено **7 розділ** дисертації. Результати розрахунків з використанням формули (10) дозволили побудувати тримірну поверхню (рис. 13), яка відображає залежність величини динамічної в'язкості від концентрації та температури у широкій термодинамічній області, яка містить і особливу точку розглядуваних розчинів (**п. 7.1**).

Аналіз даних, наведених на рис. 13, засвідчує, що залежності коефіцієнта динамічної в'язкості уздовж ізотерм є немонотонні, відтак, зафіксовані екстремуми відповідають значенням $x_{max1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$ мольних долей 2-пропілового спирту. Ні додавання йонів KCl, ні зміна спирту на 1-пропіловий не змінює показника температурної залежності, змінюється лише мольний об'єм та енергію активації в'язкої течії (10) (див. вкладку на рис. 13), що є ознакою структурного фазового переходу рідина-рідина [26]. Зазначмо, що на відміну від бінарних розчинів з критичною концентрацією, для яких динамічна в'язкість описується двома складовими уздовж різних термодинамічних напрямків (7), для аналізу аномальної поведінки динамічної в'язкості водних розчинів спиртів уздовж ізоконцентрат, в околі їхньої особливої точки, достатньо скористатися формулою (10).

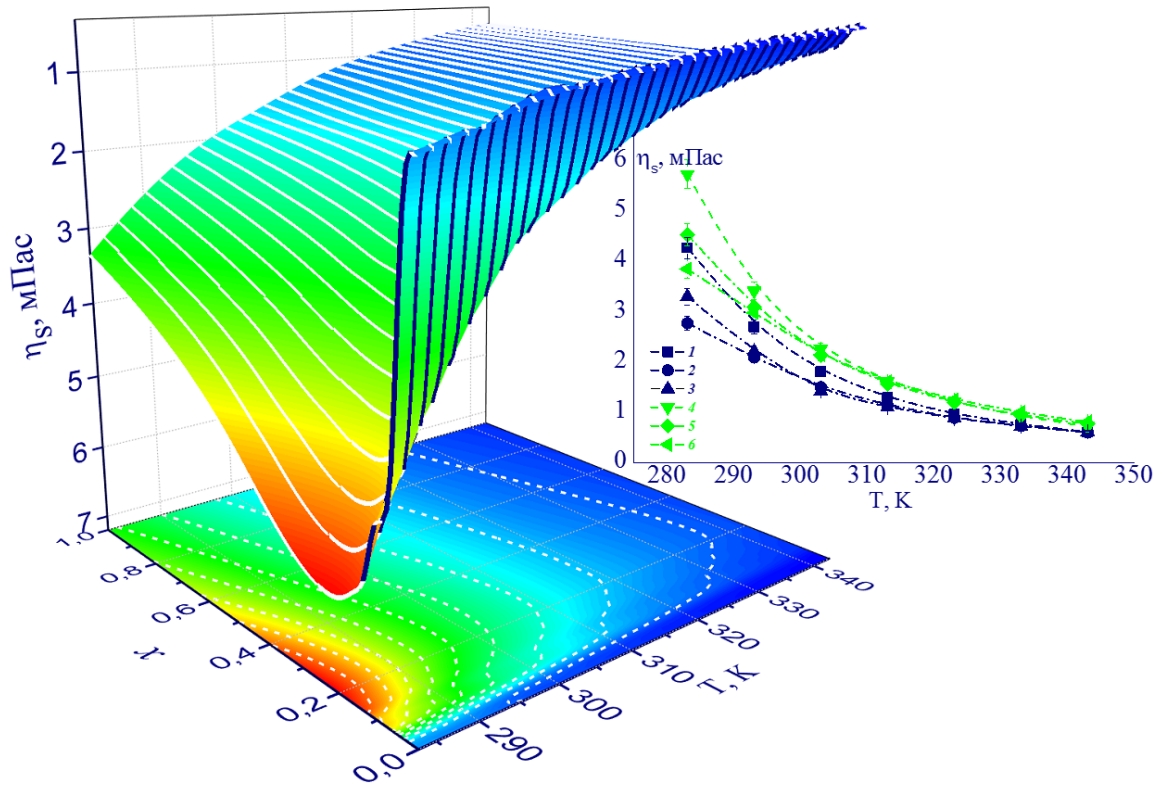


Рис. 13. Поверхня динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ водного розчину 2-пропілового спирту з концентраціями: 1 – $x(C_3H_8O)=0,06$, 2 – $x(C_3H_8O)(0,06)+x_{ion}(KCl)0,02$, 3 – $x(C_3H_8O)(0,06)+x_{ion}(KCl)0,03$; 4 – $x(C_3H_8O)=0,13$, 5 – $x(C_3H_8O)(0,13)+x_{ion}(KCl)0,02$, 6 – $x(C_3H_8O)(0,13)+x_{ion}(KCl)0,03$

Всебічний аналіз аномальних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізоконцентрат та ізотерм (п. 7.2) дозволив визначити концентрацію та температуру особливої точки для усіх досліджуваних водних розчинів [28].

В області концентрацій $x_{\max 3}(c_0)_{C_3H_8O} = (0.050 \div 0.060)$ величина швидкості звуку проходить через максимум (п. 7.3). Зазначимо, що концентраційні залежності швидкості звуку є несиметричними (рис. 14, 15). Такий хід залежності швидкості поширення звуку для водних розчинів спиртів зумовлено структурними перебудовами, що відбуваються в околі фазового переходу рідина-рідина.

Подібна тенденція залишається практично незмінною для усіх досліджуваних частот. Цей результат має неабияку цінність, оскільки показує, що існування особливої точки водних розчинів проявляється також на гіперзвукових частотах, тобто не має чисто термодинамічного походження. Очевидно, що наявність максимуму $c_{s0}(x)$ вказує на те, що фазовий перехід рідина-рідина, спостерігається у водно-спиртових розчинах за певної концентрації та температури.

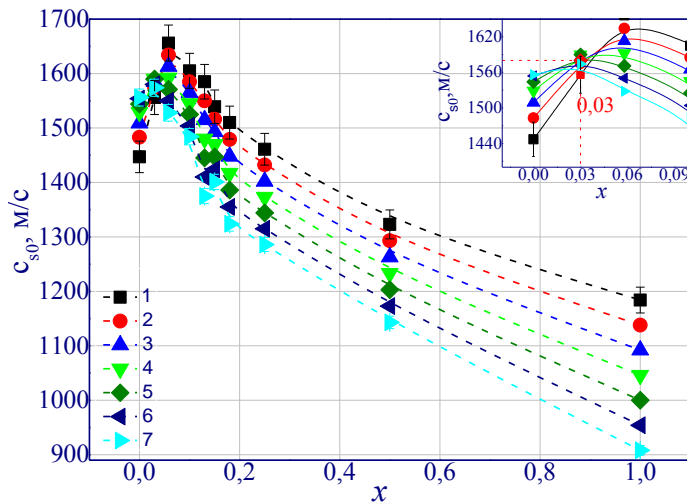


Рис. 14. Залежність низькочастотного значення c_{s0} швидкості поширення звуку водного розчину 2-пропілового спирту уздовж ізотерм: 1– $T=283$ К, 2– $T=293$ К, 3– $T=303$ К, 4– $T=313$ К, 5– $T=323$ К, 6– $T=333$ К, 7– $T=343$ К

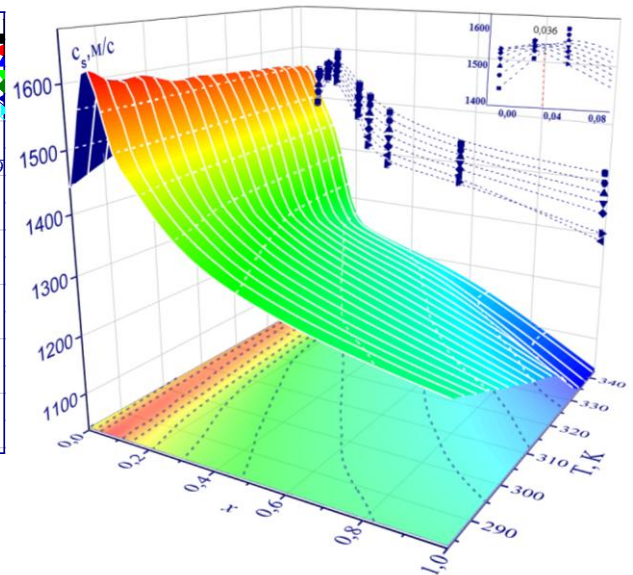


Рис. 15. Тримірний поверхня $c_{s0}(x, T)$ водного розчину 1-пропанолу

Особливість структурного фазового переходу в системах 1,2-пропілового спирту-вода є те, що густина води змінюється у мікронеоднорідностях, що утворюються навколо молекули спирту. У нанорозмірних структурах, що утворюються навколо молекул n-пропанолу кількість молекул води задовольняє співвідношення $Z_w > 19$ в інтервалі концентрацій $0 < x < 0,05$, що і збігається з визначеною нами концентрацією особливої точки $x_s = (0,03 \pm 0,01)$. Цей результат узгоджується з оцінкою числа молекул води в мономолекулярному шарі, що оточує одну молекулу пропанолу у водних розчинах пропанолу поблизу його особливої точки. Проте, така мономолекулярна структура води з більш низькою. Подібне утворення є метастабільним, тобто піддається впливу сильних флуктуацій, а отже, з великою ймовірністю призведе до утворення нанорозмірних водно-спиртових кластерів. Розміри таких мікронеоднорідностей у водних розчинах 1,2-пропілових спиртів в околі їхніх особливих точок, за нашими розрахунками, можуть варіюватися у діапазоні $(100 \div 150)$ нм, а час життя $-(10^{-5} \div 10^{-6})$ с [26].

Пояснити концентраційні максимуми вдалося у п. 7.4, завдяки проведеному дослідженню впливу додавання йонів KCl, та заміни води на важку воду, чи зміни 2-пропілового на 1-пропіловий спирт. Аналіз експериментальних даних показав, що додавання KCl у водні розчини пропілових спиртів змінює величину концентрації, на яку припадає максимум зсувної в'язкості, у бік менших концентрацій пропілового спирту. При додаванні до розчину йонів концентрацією $x_{ion} = 0,02$ положення цього максимуму вже становить $x_{max}(\eta_s) = 0,13$ (див. рис. 16). Серед усіх розведених досліджуваних розчинів в області концентрацій ($x < 0,10$) 1,2-пропілових спиртів максимальне значення вільної енергії активації в'язкої течії має розчин з концентрацією $x_{KCl} = 0,030$.

Відмінними є як концентраційна, так і температурні залежності значень енергії активації в'язкої течії $\Delta G_{\eta}^{\#}$ та мольного об'єму V (10) водних розчинів

1,2-пропілових спиртів. До речі, концентрація максимуму не збігається з концентрацією за якої було зафіксовано максимальне значення динамічної в'язкості $x_{\max 1}(\eta_s) = (0,25 \div 0,05)$. Не притаманні для бінарних розчинів з критичною точкою розшарування асиметричні концентраційні залежності, зображені на рис. 16 для водних розчинів 1,2-пропілового спирту, можна пояснити тим, що залежні н-пропілові спирти мають вираженими гідрофобні та гідрофільні властивості.

Дійсно, у воді такі спирти дисоціюють з утворенням іонів H^+ та групи $(CH_3)_2COO^-$. Отже, можна припустити, що зафіксоване зростання енергії активації при додаванні KCl зумовлене збільшенням стійкості мікрогетерогенних структур, що утворюються навколо іонів в околі їхніх особливих точок.

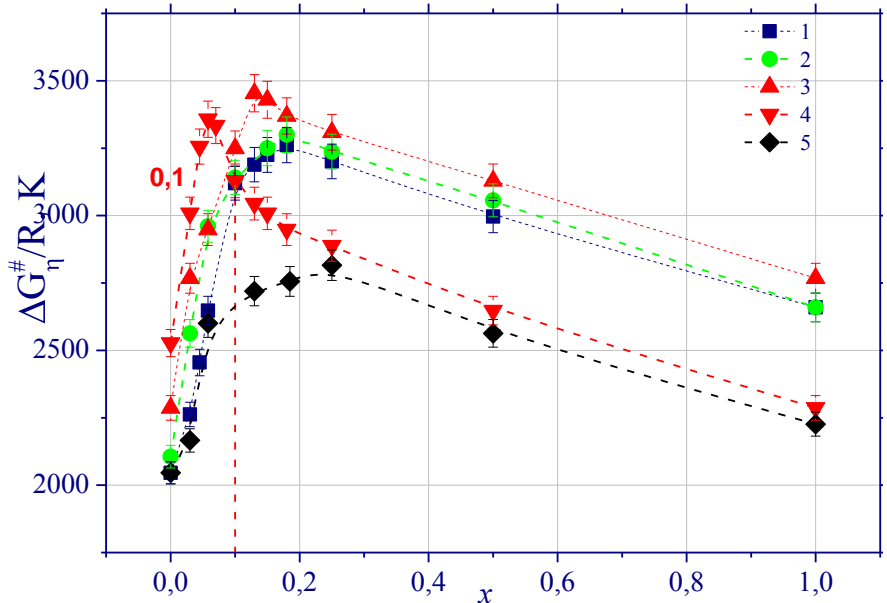


Рис. 16. Концентраційні залежності енергії активації в'язкої течії (10) досліджуваних водних розчинів: 1 – $H_2O + C_3H_8O$, 2 – $D_2O + C_3H_8O$, 3 – $H_2O + C_3H_8O + 0,02 KCl$; 4 – $H_2O + C_3H_8O + 0,03 KCl$, 5 – $H_2O + C_3H_7OH$

Аналіз даних, наведених на рис. 16, показує, що збільшення концентрації спирту у діапазоні ($x > 0,15$), для усіх досліджуваних розчинів, не змінює характер залежності, змінюючи лише концентрацію ($x_{KCl} = 0,02$) за якої спостерігалися максимальні значення величини ентальпії в'язкої течії. Аналіз температурної залежностей динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів з різною концентрацією іонів KCl дозволив визначити температуру особливої точки (див. таблицю), як перетин отриманих ізоконцентрат.

На рис. 17 приведені температурні залежності коефіцієнта поглинання звуку за різної частоти для дослідженої системи. Аналіз даних (рис. 17) показує, що додавання іонів, як і зміна води на важку воду, призводить до збільшення величини ефективного коефіцієнта поглинання звуку, що є свідченням збільшення як розмірів, так і часу життя мікронеоднорідностей в околі особливих точок. Додавання іонів $x_{KCl} = 0,03$ за частоти 10 МГц призводить до аномалій температурних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку. Справді, починаючи з температури 309,65 К величина коефіцієнта поглинання звуку, не притаманно, починає зростати зі збільшенням температури (рис. 17). Концентрація екстремума коефіцієнта поглинання звуку відрізняється від максимуму динамічної в'язкості $x_{\max 2}(\alpha) = (0,13 \div 0,15) \neq x_{\max 1}(\eta_s)$ мольних часток

1,2-пропілового спирту. Але тенденція лишається, оскільки, як і для в'язкості, додавання йонів зменшує концентрацію зафіксованих максимумів. Так при додаванні йонів концентрацією $x_{ion} = 0,02$ цей максимум уже становить $x_{max2}(\alpha) = (0,11 \div 0,13)$.

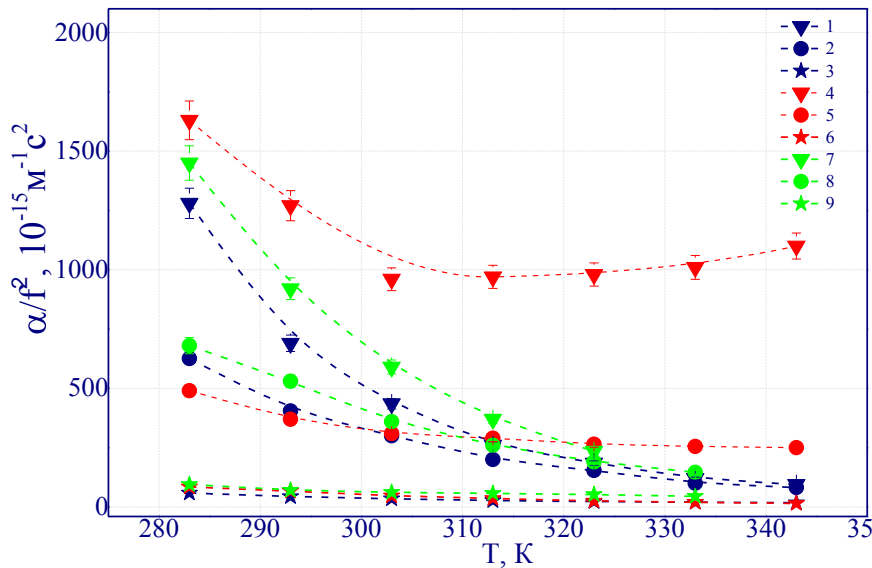


Рис. 17. Залежності коефіцієнта поглинання звуку розчинів з концентрацією $x_{max2} = 0,13$ за різних значень частоти. Для розчину $H_2O+C_3H_8O_2$: 1 – $f=10$ МГц, 2 – $f=70$ МГц, 3 – $f=1800$ МГц; $H_2O+C_3H_8O_2+0,03 KCl$: 4 – $f=10$ МГц, 5 – $f=70$ МГц, 6 – $f=1800$ МГц; $D_2O+C_3H_8O_2$: 7 – $f=10$ МГц, 8 – $f=70$ МГц, 9 – $f=1800$ МГц

Встановлено, що розсіяння на мікронеоднорідностях в околі переходу рідина-рідина є більшим за розсіяння на флуктуаціях концентрацій в околі критичної точки розшарування. Окрім того, представлені дослідження водного розчину 1,2-пропілового спирту в інтервалі температур (293 ÷ 343) К та частот (10 ÷ 2800) МГц дозволили вперше визначити температуру особливої точки системи вода-спирт, як точку перетину, за різних концентрацій, температурних залежностей чи концентрацію особливої точки, як точку перетину концентраційних залежностей вздовж ізотерм динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання чи швидкості поширення звуку.

ВИСНОВКИ

Основні результати та висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень.

1. Доведено ефективність застосування моделі для опису аномальної поведінки динамічної в'язкості та коефіцієнта поглинання звуку в молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних бінарних розчинах, що належать до одного класу універсальності – 3-вимірної моделі Ізінга, як суми регулярної та флуктуаційної частин досліджуваних динамічних властивостей.
2. Показано, що вздовж критичної ізоконцентрати флуктуаційна частина як динамічної в'язкості, так і коефіцієнта поглинання звуку є меншою за їхню регулярну частину, а отже в експериментальних умовах, доступних для спостереження, не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу.
3. Підтверджено висновок кінцево-розмірної теорії масштабних перетворень щодо скінченного значення в'язкості та коефіцієнта поглинання звуку за критичних значень концентрації та температури. Доведено ефективність застосування удосконаленого рівняння Фіксмана, що враховує просторову

дисперсію системи при аналізі аномальних експериментальних даних динамічної в'язкості молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних розчинів, як у флуктуаційній, так і в кросоверній області вздовж різних термодинамічних напрямків.

4. Аналіз даних про динамічну в'язкість дозволив запропонувати метод визначення радіуса кореляції для йонно-електронних розчинів на кривій співіснування, критичній ізотермі та ізоконцентраті.

5. Розроблено метод визначення внеску у ефективний коефіцієнт поглинання звуку, який спричинений аномальним розсіянням звуку на мікронеоднорідностях, що утворюються у водних бінарних розчинах поблизу їхніх особливих точок чи на флуктуаціях концентрацій поблизу критичної точки розшарування.

6. Встановлено, що лише у флуктуаційній області $\omega \tau_{ф.л} \gg 1$ теорія релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачаржи адекватно описує аномалії коефіцієнта та швидкості поширення звуку. При цьому збільшення частоти, як і відхід температури чи концентрації розчинів від їхніх критичних значень переводить систему в кросоверну, або навіть гідродинамічну область.

7. Знайдено, що час встановлення рівноваги у водних розчинах спиртів в околі точки структурного фазового переходу рідина-рідина значно більший за час встановлення рівноваги у бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування, що і є ключовою динамічною відмінністю мезомасштабного структурного фазового переходу рідина-рідина від критичного розшарування у бінарних розчинах.

8. Аналіз температурних залежностей швидкості поширення та коефіцієнта поглинання звуку при підході за температурою до критичної точки з боку гомогенного стану дозволив запропонувати метод, що дозволяє оцінити час життя флуктуацій концентрацій у досліджуваних бінарних розчинах.

9. Знайдено, що в досліджуваних водних розчинах 1,2-пропілових спиртів структурний фазовий перехід рідина-рідина відбувається в околі 42⁰С, що зумовлено температурними залежностями водневих зв'язків компонентів розчину.

10. Вперше, з експериментальних даних визначено температуру особливої точки системи вода-спирт, як точку перетину, за різних концентрацій, температурних залежностей та концентрацію особливої точки, як точку перетину концентраційних залежностей за різних температур динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку.

11. Оцінені розміри та часи життя мікронеоднорідностей, що виникають в околі структурного фазового переходу у водних розчинах спиртів.

12. Доведено, що положення максимумів досліджуваних аномальних динамічних властивостей водних розчинів спиртів за концентрацією не відповідають значенню концентрацій їхніх особливих точок.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сперкач В. С. Акустичні властивості рідинних систем поблизу критичної температури / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, О. І. Білоус // УФЖ. — 2004. — Т. 49, № 7. — С. 655-659.

2. Сперкач В. С. Акустичні властивості рідинних систем поблизу критичної температури / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // УФЖ. — 2004. — Т. 49, № 10. — С. 976-978.
3. Сперкач В. С. Поглинання звуку в розчинах поблизу критичної температури розшарування / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Національного авіаційного університету. — 2005. — № 1. — С. 74-76.
4. Plevachuk Yu. Experimental studies of phase equilibria in high-temperature ternary immiscible metallic melts / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, **O. Bilous**, L. Bulavin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — №353. — P. 3310–3313.
5. Альохін О. Д. Поведінка в'язкості рідинних систем поблизу критичної температури розшарування / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // УФЖ. — 2007. — Т. 52, № 8. - С. 795 – 799.
6. Альохін О. Д. Експериментальна перевірка рівняння критичної в'язкості / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус**, Ю. В. Подкур // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2007. — № 2. — С. 308 – 310.
7. Альохін О. Д. Порівняльний аналіз рівнянь в'язкості рідин поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2007. — № 3. — С. 263 — 265.
8. Plevachuk Yu. Investigation of the critical region in monotectic systems by viscosity measurements / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, L. Bulavin, **O. Bilous** // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — V. 98. — P. 022007.
9. Альохін О. Д. Теплоємність наносистем поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, Б. Ж. Абдикаримов, Є. Г. Рудніков, **О. І. Білоус**, Ю. П. Склярів // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2009. — № 1. — С. 223 - 227.
10. Алехин А. Д. Анализ уравнений вязкости двойных растворов вблизи критической температуры / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус**, Б. Т. Елеусинов, Абдикаримов Б. Ж. // Вестник КазНУ: Серия Физическая. — 2008. — № 27. — С. 10 – 19.
11. Рудніков Є.Г Застосування симетричної алгебри флуктуюючих величин до Ван-дер-Ваальсової моделі газу флуктуацій параметру порядку / Є. Г. Рудніков, Ю. Л. Остапчук, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико—математичні науки. — 2011. — № 3. — С. 273 - 278.
12. Алехин А. Д. Связь амплитуд параметрического уравнения состояния с критическим фактором сжимаемости вещества / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Мониторинг. Наука и технологии. — 2012. — № 1(10). — С. 68 - 73.
13. Алехин А. Д. Параметрическое представление гравитационного эффекта в критическом флюиде / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус**, Е. Г. // Мониторинг. Наука и технологии. — 2012. — № 3(12). — С. 82 - 88.
14. Альохін О. Д. Розрахунки амплітуд параметричного рівняння стану різноманітних речовин поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2012. — № 1. — С. 305 - 306.

15. Альохін О. Д. Аналіз величин критичних показників визначених різними теоретичними та емпіричними методами / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2013. — № 1. — С. 275 - 278.
16. Альохін О. Д. Визначення критичних температур речовини за даними критичної опелесценції / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус**, А. М. Репула // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2014. — № 1. — С. 253 - 256.
17. Plevachuk Yu. Viscosity of liquid binary Pb-Zn alloys in the miscibility gap region / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, **O. Bilous** // Journal of Non-Crystalline Solids — 2014. — V. 391. — P. 12 - 16.
18. Алехин А. Д. Метод определения критических параметров вещества по данным критической опалесценции и кривой сосуществования / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус**, А. В. Войтешенко // Мониторинг. Наука и технологии. — 2014. — № 3(20). — С. 60 - 66.
19. Алехин А. Д. Феноменологический подход к оценке величин критических показателей критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус** // ТВТ. — 2015. — Т. 53, вып. 2. — С. 204 – 211.
20. Альохін О. Д. Зіставлення рівнянь критичної в'язкості на основі теорії динамічного скейлінгу з урахуванням просторової дисперсії системи / О. Д. Альохін, А. В. Войтешенко, Є. Г. Рудніков, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2015. — № 1. — С. 199 - 202.
21. Alekhin A.D. A Critical Fluid in the Earth's Gravity Field / A.D.Alekhin, **O. I. Bilous** // Russian Journal of Physical Chemistry B. — 2015. — V. 9, № 7. — P. 1–8.
22. **Білоус О. И.** Аномалии коэффициента поглощения ультразвука бинарных сверхкритических флюидов / **О.И. Білоус** // Мониторинг. Наука и технологии. — 2016. — № 1(26). — С. 71 - 76.
23. Булавін Л. А. Аномальне послаблення ультразвуку поблизу критичної точки розшарування розчину н-пентанол-нітрометан / Л. А. Булавін, **О. І. Білоус**, О. С. Свечнікова // УФЖ. — 2016. — Т. 61, № 5. — С. 383 - 388.
24. Булавін Л. А. Швидкість та поглинання звуку в розчині нітробензол-н-гексан поблизу критичної температури розшарування / Л. А. Булавін, **О. І. Білоус**, О. С. Свечнікова // ДАН України. — 2016. — № 8. — С. 53 - 62.
25. Булавін Л. А. Час життя флуктуацій концентрацій поблизу критичної точки розшарування бінарного розчину н-пентанол-нітрометан / Л. А. Булавін, **О. І. Білоус**, О. С. Свечнікова // УФЖ. — 2016. — Т. 61, № 10. — С. 885 - 891.
26. **Білоус О. І.** Вплив додавання КСІ на динамічні властивості водних розчинів 1,2 - пропілового спирту в околі особливої точки / **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2016. — № 3. — С. 135 – 138.
27. **Білоус О. І.** Визначення радіусу кореляції на окремих гілках кривої співіснування за даними динамічної в'язкості бінарного розчину Ga-Pb / **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2016. — № 4. — С. 78 - 81.

28. Bulavin L. A. Anomalous propagation and scattering of ultrasound in 2-propanol water solution near its singular point / L. A. Bulavin, A. V. Chalyi, **O. I. Bilous** // Journal of Molecular Liquids.— [Электронный ресурс]: Available online 16 January 2017. — Режим доступа до журналу: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.040>.
29. Сперкач В. С., Исследование коэффициента поглощения звука систем вблизи критической температуры / В. С. Сперкач, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** // Мат-лы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, 2003. – С. 43 - 46.
30. Алехин А. Д. Вязкость растворов и расплавов вблизи критической температуры расслоения / А.Д. Алехин, Л.А. Булавин, **О.И. Билоус**, Ю. А. Плевачук, В. М. Склярчук // Сб. трудов международной конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, 2004. – С. 219 - 222.
31. Сперкач В. С., Визначення критичного динамічного показника поглинання звуку для бінарних розчинів / В. С. Сперкач, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** // Тезиси докладов XXII научной конференции стран СНГ “Дисперсные системы”. – Одесса, Украина, 2006. – С. 312 - 313.
32. Сперкач В. С. Поглинання звуку поблизу критичної температури розшарування розчину нітробензол-гексан / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, А. К. Дорош, **О. І. Білоус**, Т. О. Утеченко // Технологія та техніка друкарства, Київ: НТУУ КПІ. – 2007. – С. 76 – 82.
33. Alekhin A. D. Equation of state for nano-systems / A. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, Yu. Podkur // IX International Young Scientists Conference SPO, October 23-26, 2008. Optics and High Technology Material Science. Scientific Works. – Kyiv, 2008. – P. 36.
34. Абдикаримов Б. Ж. Коэффициент диффузии раствора метанол-гексан вблизи критической температуры расслоения / Б. Ж. Абдикаримов, А. Д. Алехин, С. Г. Неделько, С. Г. Остапченко, Л. В. Поперенко, **О. И. Билоус** // Сборник трудов междуна. конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах". – Махачкала, 2010. – С. 371 - 374.
35. Рудніков Є. Г. Термодинамічні потенціали та термодинамічні характеристики речовини поблизу критичної точки / Є.Г. Рудніков, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус**, Ю.Л.Остапчук, О.Т. Шиманська. // XXIV научная конференция стран СНГ "Дисперсные системы". – Одеса, 2010. – С. 246 - 247.
36. Alekhin O. D. Analysis of equations of the viscosity for substance at the critical state and the region of their application / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, B. T. Yeleusinov, Yu. Ostapchuk, E. Rudnikov, L. Garkusha, A. Kulinich, O. Pysmenna // Abstr. of the 5th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 21-24, 2010). – Kyiv, 2010. – P. 156.
37. Алехин А. Д. Параметрическое представление уравнения состояния критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус**, Е. Г. // XXV международная научная конференция "Дисперсные системы" (17-21 сентября, 2012). – Одесса, 2012. – С. 20-21.
38. Алехин А. Д. Зависимость амплитуд параметрического скейлинга от фактора сжимаемости широкого класса жидкостей / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Сб. трудов II Всерос. школы-семинара молодых ученых «Физика фазовых переходов», посвященная 55-летию создания института и 105-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Х.И. Амирханова. – Махачкала, 2012. – Р. 205 –208.

39. Alekhin A. D. 3-Dimensional surfaces of correlation and thermal characteristics of homogeneous and inhomogeneous molecular liquids under the earth gravity / A. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E.G. Rudnikov // XXI Galyna Puchkovska Intern. School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals» (22-29 September, 2013). – Beregove, 2013. – P. 60.
40. Alekhin O. D. Correlation and thermal characteristics of liquids in the field of gravitation of the earth near the critical point / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E. G. Rudnikov // Abstract of the 6th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 23-27, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 240.
41. Войтешенко А. В. Критическая вязкость растворов вдоль различных термодинамических направлений / А. В. Войтешенко, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус**, Е.Г. Рудников, Ю.Л. Остапчук, Б.Ж. Абдыкаримов, Е.Т. Шиманская. // XXVI международная научная конференция "Дисперсные системы" (22-26 сентября, 2014). – Одесса, 2014. – С. 35 - 36.
42. Алехин А. Д. Флуктуационно-структурные характеристики критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Материалы конференции «РКТС-14» с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (15-17 октября, 2014). – Казань, 2014. – Т. 2. – С. 86 - 89.
43. Alekhin A. D. Regular and fluctuation components of critical indices of a critical fluid / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous** // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation" Book of Abstracts (14-19 September, 2015). – Zelenogradsk, 2015. – P. 275 - 277.
44. Alekhin A. D. Experimental verification equation for a critical viscosity on basis of the theory of dynamic scaling and allowance for spatial dispersion system / O. D. Alekhin, E. G. Rudnikov, A. V. Voiteshenko, **O. I. Bilous**, Yu.L. Ostapchuk // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation" Book of Abstracts (14-19 September, 2015). – Zelenogradsk, 2015. – CR-3, P. 278 - 279.
45. **Bilous O.I.** Behavior of viscosity and the speed of sound of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points / **O. I. Bilous**, A. V. Chalyi // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – 9-5. P. 197.
46. **Bilous O.I.** Temperature and concentration dependence of sound absorption of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points / **O. I. Bilous** // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – P. 197. 9-4. P.197.
47. Bulavin L. A. Dynamical anomalies near liquid-liquid phase transition / L. A. Bulavin, A. V. Chalyi, **O. I. Bilous** // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – PL-5. – P. 6.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1*] Булавін Л.А. Критичні явища розшарування в рідинах на землі та в космосі / Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук. – К.: Наукова думка, 2011. – 278 с.

- [2*] Halperin B. I. Scaling Laws for Dynamic Critical Phenomena / B. I. Halperin, P. C. Hohenberg // Phys. Rev. – 1969. – V. 177. – P. 952 – 971.
- [3*] Адаменко І. І. Фізика рідин та рідинних систем / І. І. Адаменко, Л. А. Булавін. – К.: АСМІ, 2006. – 650 с.
- [4*] Алехин А. Д. Температурная зависимость вязкости раствора изомаляная кислота-вода вдоль критической изоконцентраты и границы раздела фаз / А. Д., Алехин, Ю. Л. Остапчук, Е. Г. Рудников и др. // Физика Аэродисперсных систем. – 2014. – Т. 51. – С. 18-26.
- [5*] Oleinikova A. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity/ A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich // J. Chem. Phys. Lett. - 1997. - V. 278. - P. 121 - 126.
- [6*] Сперкач В. С. Механізми акустическої релаксації в жидкостях: дисс...докт. фіз.-мат. наук: 01.04.14 / Сперкач Володимир Савелійович. – Ташкент, 1990. – 340 с.
- [7*] Альохін О. Д. Критичний стан речовини в полі гравітації Землі / О. Д., Альохін, А. К. Дорош, Є. Г. Рудников. – Київ: Політехніка, 2013. – 402 с.
- [8*] Fixman M. Viscosity of critical mixtures / M. Fixman // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – P. 310 – 318.
- [9*] Ferrell R. A. Dynamic universality and the critical sound velocity in a binary liquid / R. A. Ferrell, J. K. Bhattacharjee // Physical Review B. – 1981. – V. 24, № 7. – С. 4095 – 4097.

АНОТАЦІЯ

Білоус О.І. Аномальні динамічні властивості бінарних розчинів в околі їх особливих точок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2017.

У дисертації досліджуються аномальні залежності динамічної в'язкості, ефективного коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку в різних термодинамічних напрямках: межі поділу фаз, критичної ізотерми та изоконцентраты. Досліджувалися бінарні розчини поблизу різних особливих точок: критичної точки розшарування молекулярних, йонно-електронних бінарних розчинів; та водних розчинів 1,2-пропілових спиртів в околі структурного фазового переходу. Такий вибір об'єктів дозволив встановити, що спостережуваний структурний фазовий перехід рідина-рідина зумовлений Н-зв'язками і не може бути пояснений флуктуаційною природою, яка зумовлює аномалії в околі критичної температури розшарування. Проведені акустичні дослідження у широкому діапазоні частот, (5 - 2500) МГц, вперше дозволили запропоновано метод оцінювання внеску в ефективний коефіцієнт поглинання звуку, який пов'язаний із аномальним розсіянням звуку як на флуктуаціях концентрацій, так і на мікронеодорідностях. Визначено температуру та концентрацію особливих точок водних розчинів 1,2-пропілових спиртів. Встановлено, що збільшення частоти, як і відхід від критичної температури чи концентрації виводить систему у кросоверну чи навіть гідродинамічну область.

Ключові слова: критична точка розшарування, структурний фазовий перехід, динамічна в'язкість, динамічна теорія критичних явищ, швидкість та коефіцієнт поглинання звуку, флуктуації концентрації, мікронеоднорідності

АННОТАЦИЯ

Билоус О.И. Аномальные динамические свойства бинарных растворов в окрестности их особых точек. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

В диссертации исследуются аномальные зависимости динамической вязкости, эффективного коэффициента поглощения и скорости распространения звука в различных термодинамических направлениях: границе раздела фаз, критической изотермы и изоконцентрации. Исследовались бинарные растворы вблизи различных особых точек: критической точки расслоения молекулярных, ионно-электронных бинарных растворов; и водных растворов 1,2-пропилового спиртов в окрестности структурного фазового перехода. Такой выбор объектов позволил установить, что наблюдаемый структурный фазовый переход жидкость-жидкость обусловлен Н-связями и не может быть объяснен флуктуационными природой, обуславливающей аномалии в окрестности критической температуры расслоения. Проведенные акустические исследования в широком диапазоне частот, (5-2500) МГц, впервые позволили предложен метод оценки вклада в эффективный коэффициент поглощения звука, который связан с аномальным рассеянием звука как на флуктуациях концентрации, так и на микронеоднородностях. Определены температура и концентрация особых точек водных растворов 1,2-пропилового спиртов. Показано, что возрастание частоты, как и удаленность от критической температуры или концентрации переводит систему в кросоверную или даже гидродинамическую область.

Ключевые слова: критическая точка расслоения, структурный фазовый переход, динамическая вязкость, динамическая теория критических явлений, скорость и коэффициент поглощения звука, флуктуации концентрации, микронеоднородности

SUMMARY

Bilous O.I. Anomalous dynamic properties of binary solutions near their singular points. - Manuscript.

Thesis for the Doctor's of Physical and Mathematical Sciences Degree by specialty 01.04.14 - thermophysics and molecular physics. - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis studies anomalous dependence of dynamic viscosity, effective absorption coefficient and sound propagation in different thermodynamics areas: phase transition, critical isotherm and isoconcentration. Here with binary solutions were studied near different singular points: phase separation of molecular, ion-molecular, ion-electronic binary solutions; and 1,2-propanol-water alcohols solutions

near structural phase transition. Contrary to the existing assumptions of dynamic scaling theory, available to monitor experimental conditions showed that fluctuation part is less than the regular one for the value of dynamic viscosity and sound absorption coefficient. The conclusion of scaling transformations finite-size theory on finite viscosity value and sound absorption coefficient at critical values of $x=x_c$ concentration and $T=T_c$ temperature is confirmed. The conducted acoustic research in a wide range of frequencies, (5-2500) MHz, for the first time allowed to propose the method of evaluation the contribution to effective sound absorption coefficient, which is connected with anomalous scattering of sound at concentrations fluctuations both near the critical point of phase separation and singular point of water-alcohol solutions. It is shown that H-bonds are responsible for the observed water and aqua structural phase transition. In the studied 1,2-propanol–water the transition occurs in the vicinity of 42⁰C when water changes its structure. Temperature and concentration of water solutions singular point is defined as the intersection point of corresponding curves of temperature or concentration dependence of sound velocity and absorption coefficient. Based on the analysis of temperature dependences of sound propagation velocity and absorption coefficient, the method allowing to estimate lifetime of concentrations fluctuations in the studied binary solutions with critical concentration when approaching the critical point of homogeneity is proposed. It is determined that the time of equilibrium establishing in water-alcohol solutions in the vicinity of liquid-liquid structural phase transition is much more then the time of equilibrium establishing in binary solutions with the phase separation critical temperature. This is the key difference of mesoscale liquid-liquid structural phase transition from the critical phase separation in binary solutions. It is found that theory of dynamic critical phenomena describes sound coefficient and propagation velocity anomalies connected with concentrations fluctuations or structural changes only in fluctuation area of $\omega \tau_{fl} \gg 1$ frequencies. Increase of frequency as well as deviation from critical temperature or concentration brings the system to crossover or even hydrodynamic area.

Key words: the phase separation of a binary fluid, liquid-liquid phase transition, theory of dynamic critical phenomena, dynamic viscosity, sound velocity and absorption coefficient, concentration fluctuations, microinhomogeneities