

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 554.351

УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ
С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

© 2019 г. Л. А. Благонравов^{а,*}, Т. В. Лаптинская^{а,**}

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

* e-mail: blagonravovla@mail.ru

** e-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2018 г.

После доработки 19.10.2018 г.

Принята к публикации 13.11.2018 г.

Рассмотрен процесс установления равновесных концентраций в двойной жидкой системе, имеющей ограниченную растворимость. Обсужден процесс движения межфазной границы в системе, находящейся в неравновесном состоянии. Отмечено, что процесс взаимного растворения совершался естественно, без перемешивания. Установлено, что время достижения равновесных концентраций при этих условиях составляет несколько месяцев. Динамика микроскопических процессов, сопровождающих процесс взаимного растворения компонентов, изучена методом динамического рассеяния света. Сделан вывод, что неоднородности субмикронных размеров наблюдались в нижней фазе первые два часа после приготовления образца в случае, когда нижняя фаза была смесью жидкостей. Если же нижняя фаза была чистой жидкостью, то такие неоднородности сохранялись более двух суток. Затем нижняя и верхняя фазы оставались микроскопически однородными, несмотря на то, что граница продолжала двигаться в течение долгого времени.

Ключевые слова: фазовые переходы, двойные жидкие смеси, динамическое рассеяние света

DOI: 10.1134/S0044453719070045

В исследованиях кинетики фазовых переходов авторы чаще обращаются к процессам, связанным со спиноподобным распадом [1–3]. В то же время интерес представляют процессы установления равновесия в жидких системах вдали от критической области.

Если две чистые жидкости, находящиеся одна над другой в высокой пробирке, имеют общую границу раздела, то процесс установления равновесной концентрации будет определяться их взаимной растворимостью. Пусть находящиеся в контакте жидкости имеют неограниченную растворимость (например, этиловый спирт с водой). В этом случае процесс установления равновесной концентрации в условиях отсутствия принудительного перемешивания будет сопровождаться постепенным размыванием границы раздела. Если же контактирующие жидкости имеют ограниченную растворимость, то граница раздела будет оставаться отчетливой и, в зависимости от температуры и соотношения объемов жидкостей, будет перемещаться либо вверх, либо вниз. Этот факт в определенной степени способствовал формированию модели, описанной в статье [4]. В той работе был предложен способ построения отображения пограничной кривой на фазовой диаграм-

ме двойной жидкой смеси с ограниченной растворимостью. В основе такого построения лежит аналогия, обнаруживаемая в свойствах двойных жидких смесей — с одной стороны и в свойствах двух связанных автоколебательных систем — с другой. Эта модель позволяет пограничную кривую, получаемую обычно в переменных концентрация c_a — температура T , представить в виде отображения в переменных концентрация c_a — отношение частот ν_a/ν_b , где ν_a и ν_b — некоторые характеристические частоты, приписываемые чистым компонентам a и b соответственно.

Отображение какой-либо конкретной системы получается путем привязки отображаемой кривой к пограничной кривой при двух температурах в четырех точках (в двух точках на пограничной кривой при одной температуре и в двух точках — при другой). Привязка позволяет определить два безразмерных коэффициента связи, значения которых однозначно определяют аналитическую кривую, представляющую собой отображение пограничной кривой в переменных $c_a - \nu_a/\nu_b$. Это полуэмпирическое соотношение позволяет осуществлять интерполяцию экспериментальных данных, получаемых для пограничной кривой, а также определять критическую

концентрацию смеси с привязкой к данным эксперимента, относящимся к области состояний, далекой от критической точки [4, 5].

Несмотря на отмеченные в работе [4] полезные практические следствия, модель не может считаться полностью теоретически обоснованной. Предлагаемые в [4] формулы можно рассматривать как полуэмпирические. Тем не менее согласно рассматриваемой в [4] модели в поведении двойных расслаивающихся жидких смесей можно ожидать проявления некоторых свойств, которые указывали бы на более глубокое сходство между автоколебательной моделью и жидкой расслаивающейся смесью. Проверке такого предположения посвящена предлагаемая работа. В чем конкретно можно видеть подтверждение этого предположения? В том, что процесс установления равновесия в системе с расслаиванием происходит таким образом, что при движении межфазной границы растворы, образующиеся выше и ниже границы, остаются молекулярными растворами. В то же время не исключается возможность того, что процесс установления равновесия сопровождается флуктуациями концентрации в виде образования зародышей достаточно большого размера [6], которые можно было бы наблюдать с помощью метода динамического рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа содержит две части. В первой части изучался процесс движения межфазной границы в системе уксусный ангидрид–пентан. Схема опыта довольно простая. Стеклообразная пробирка длиной 40 см заполняется сначала пентаном с образованием столба жидкости длиной 35 см. Затем с помощью шприца, снабженного капилляром (с внутренним диаметром 0.5 мм) из нержавеющей стали длиной 45 см, вводится уксусный ангидрид. Открытый конец капилляра опускается сквозь слой пентана до дна пробирки, затем движением поршня шприца уксусный ангидрид вытесняет пентан, поднимая столб верхней фазы на несколько сантиметров и освобождая пространство для нижней фазы. Пробирка жестко закрепляется рядом со шкалой. Движение межфазной границы жидкость–жидкость происходит настолько медленно, что регистрация нового положения осуществляется через временной интервал порядка недели. Таким образом, можно было отмечать значимые различия в положении межфазной границы.

Вторая часть работы связана с постановкой вопроса: сопровождается ли процесс установления равновесия образованием зародышей, которые можно было бы наблюдать с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). Приготовление образцов осуществлялось так же, как и в экспериментах первой части. Также использовались

два вида образцов, один из которых представлял собой смесь чистого уксусного ангидрида с чистым пентаном, второй – равновесный раствор пентана в уксусном ангидриде (концентрация 15 об. %) с чистым пентаном. Ожидалось, что при указанном способе приготовления образцов граница между жидкостями будет возмущена, при этом часть пентана окажется в нижней фазе в виде капель. Для проверки этого предположения и измерения времени жизни наведенных неоднородностей мы использовали метод динамического светорассеяния (ДРС).

Эксперименты по светорассеянию проведены на гониометре-корреляторе AVL-CGS-6010 (Германия, Ланген). Источником когерентного излучения является HeNe лазер с мощностью 23 мВ и длиной волны 632.8 нм. Коррелятор имеет 250 каналов, соответствующие им времена задержки расположены по логарифмической шкале; время выборки – 125 нс, минимальное время задержки – 250 нс, максимальное – 4 с. Интенсивность сигнала рассеяния измеряется счетчиками фотонов как среднее число фотоимпульсов за 1 с, в данной работе мы полагаем 1 Гц = 1 фотон в секунду. Время усреднения интенсивности для измерения сигнала статического светорассеяния выбирается произвольно и может составлять от нескольких секунд до нескольких часов.

Метод ДРС основан на явлении квазиупругого рассеяния света на флуктуациях диэлектрической проницаемости взвеси, вызванных броуновским движением частиц.

В эксперименте измеряется корреляционная функция (КФ) интенсивностей рассеянного света:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle / \langle I(t) \rangle \langle I(t + \tau) \rangle,$$

где t – момент фотоотсчета, τ – время задержки между перемножаемыми сигналами. Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение. Время накопления корреляционной функции выбирается, в зависимости от “шума” от нескольких минут до часов [7–9].

В случае наличия частиц КФ представляет собой сумму экспонент с временами релаксации τ_i , соответствующими движению частиц разных сортов. Для определения из корреляционной функции времен τ_i использовался пакет программ CONTIN, основанный на методе регуляризации по Тихонову [10]. Каждому τ_i соответствует коэффициент трансляционной диффузии $D_i = (1/\tau_i)q^{-2}$, где $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния для данного угла θ , n – коэффициент преломления раствора, λ_0 – длина волны облучающего света лазера. Гидродинамический радиус частицы определяется по формуле Стокса–Эйнштейна из коэффициентов диффузии.

При построении КФ в нашей установке используется следующая нормировка:

$$G_2(\tau) = [g_2(\tau) - g_2(\infty)]/g_2(\infty) = g_2(\tau)/g_2(\infty) - 1,$$

где $g_2(\infty)$ равно квадрату средней интенсивности сигнала при больших (порядка нескольких минут) временах задержки [11]. В соответствии с теорией рассеяния света [12]), если бы рассеяние от растворителя не учитывалось, $G_2(\tau)$ должно было бы изменяться от единицы при нулевом времени задержки ($G_2(\tau)|_{\tau \rightarrow 0} = 1$) до нуля при бесконечной задержке. Если интенсивность рассеяния на частицах сравнима с интенсивностью от растворителя, то это отражается на контрасте корреляционной функции (ККФ), т.е. измеряемой в эксперименте $G_2(\tau)|_{\tau \rightarrow 0}$. Рассеянию на молекулярно однородном растворе соответствует ККФ, равное нулю; КФ при этом является знакопеременной во всем диапазоне измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Движение межфазной границы

Эксперимент, связанный с изучением движения межфазной границы, выполнялся в двух вариантах одновременно. Были установлены две одинаковые пробирки (т.е. имели одинаковые внутренние диаметры). Одна пробирка заполнялась двухкомпонентной смесью так, чтобы в исходном состоянии верхняя фаза представляла собой чистый пентан, нижняя (меньшая) фаза – чистый уксусный ангидрид. Во втором варианте отличие состояло в том, что нижняя фаза представляла собой раствор пентана в уксусном ангидриде. Концентрация раствора в нижней фазе равна равновесному значению, соответствующему комнатной температуре, при которой выполнялся весь эксперимент. (15 об. %). Небольшие колебания температуры влияли одинаковым образом на оба образца.

Опыт по наблюдению за движением межфазной границы велся на протяжении нескольких месяцев. На рис. 1 представлен график зависимости положения мениска от времени. Верхняя кривая отражает движение мениска в смеси, в которой верхняя фаза представляет собой чистый пентан, а нижняя – раствор пентана в уксусном ангидриде. Нижняя кривая представляет движение мениска в неравновесной двухфазной системе, в которой верхняя фаза представляет собой также чистый пентан, а нижняя фаза – чистый уксусный ангидрид. Из графика видно, что характер движения мениска в обоих пробирках примерно одинаковый. Экспоненциальная функция при этом хорошо аппроксимирует движение межфазной границы в обоих случаях. Верхняя аппроксимационная кривая представляет функцию: $y = 15.67 \exp(-0.013x)$, нижняя аппроксимационная кривая описывается функцией: $y = 13.76 \exp(-0.018x)$.

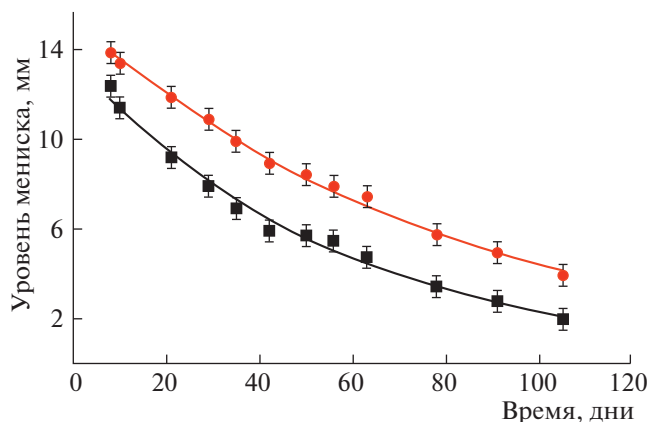


Рис. 1. Движение межфазной границы в системе уксусный ангидрид–пентан в процессе установления равновесия. Верхняя кривая соответствует системе, состоящей из чистого пентана (верхняя фаза), и раствора пентана в уксусном ангидриде (нижняя фаза). Нижняя кривая соответствует системе, состоящей из чистого пентана (верхняя фаза) и чистого уксусного ангидрида (нижняя фаза).

Можно отметить, что характерные времена установления равновесия оказываются довольно близкими. Между тем есть различия в характере процессов установления равновесных концентраций в образцах, приготовленных различными способами. Здесь важно отметить, что в первом и во втором случаях процесс движения межфазной границы будет протекать по-разному. В случае, когда фазы представляют собой чистые компоненты, процесс установления равновесия будет осуществляться путем встречной диффузии молекул чистых компонентов. Во втором случае, поскольку концентрация раствора в нижней фазе уже соответствует равновесному значению, то процесс установления равновесия всей системы в целом будет протекать как процесс растворения приграничного слоя нижней фазы в верхней фазе. Этот процесс будет сопровождаться преимущественно переходом из приграничного слоя молекул уксусного ангидрида, являющегося растворителем в нижней фазе, в объем верхней фазы.

Изучение перехода неравновесной двухфазной системы в равновесное состояние методом динамического рассеяния света

Как сказано выше, вторая часть работы заключалась в изучении структуры фаз методом динамического рассеяния (ДРС) в процессе установления равновесной концентрации изначально неравновесной системы.

В первом эксперименте по рассеянию раствор пентана в уксусном ангидриде (концентрация 15 об. %), взятый из нижней части (из нижней фазы) равновесно расслоившейся смеси, помещал-

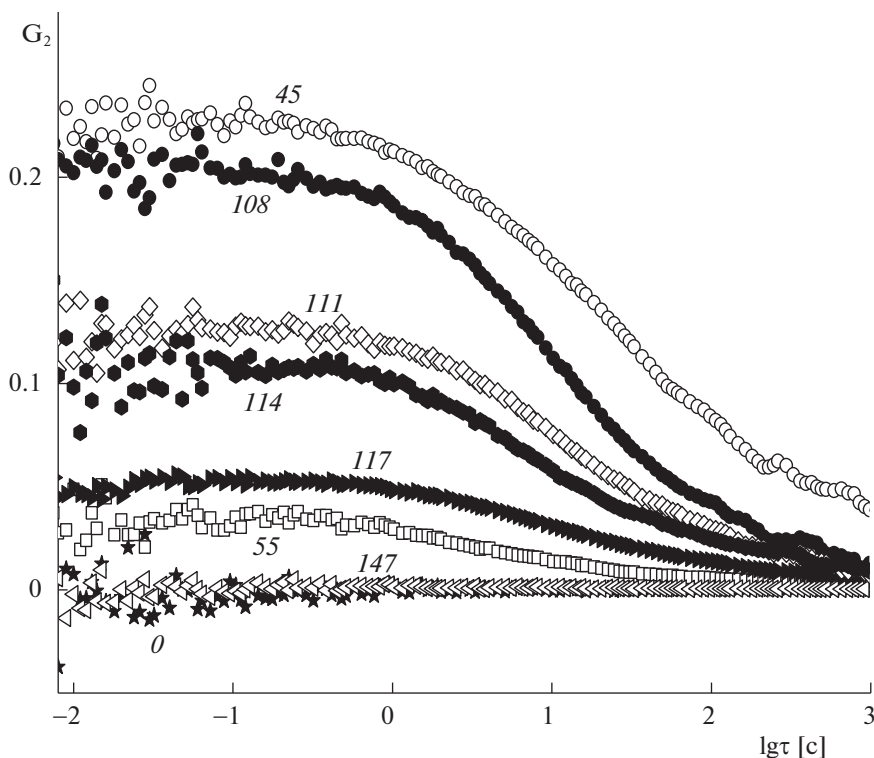


Рис. 2. Первый эксперимент по ДРС. Корреляционные функции (КФ) рассеяния света в центре кюветы. На соответствующих кривых указано время окончания накопления ДРС, прошедшее после приготовления образца, в минутах. Кривая 0 – КФ исходной смеси. Время накопления для КФ 117 составляло 60 мин, для кривых 108, 111, 114 – 3 мин, остальных кривых – 10 мин.

ся под столб пентана. Предварительное исследование показало, что этот раствор пентана в уксусном ангидриде (нижняя фаза) представляет собой

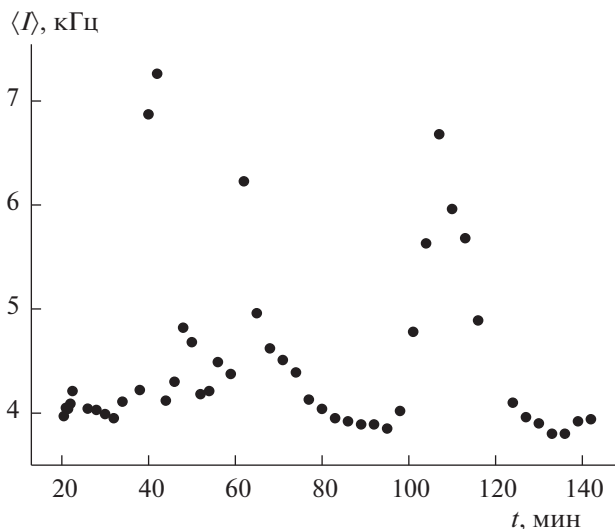


Рис. 3. Первый эксперимент по ДРС. Средняя интенсивность рассеяния. Измерения начаты через 15 мин после приготовления образца. Время усреднения интенсивности для каждой точки составляет 3 мин.

молекулярный раствор, т.е. не содержит “крупных” частиц. Об этом свидетельствует знакопеременная КФ на рис. 2 (кривая 0); средняя интенсивность рассеяния от этого раствора была равна 3.88 ± 0.01 кГц. В первый день наблюдения мениск установился на высоте 18 мм, на 5 мм выше лазерного луча, таким образом, мы наблюдали нижнюю фазу расслаивающейся смеси. Изменение средней интенсивности рассеяния после приготовления образца можно проследить на рис. 3 (для каждой точки время усреднения равно 3 мин). Измерения были начаты через 15 мин после приготовления. В следующие 15 мин КФ была знакопеременной, а средняя интенсивность рассеяния составляла 4.1 ± 0.1 кГц. Это означает, что в объем рассеяния не попало достаточное количество коллоидных частиц.

Визуально в лазерном луче, в период примерно с 30-й по 70-ю минуты, наблюдались светящиеся точки, интенсивность менялась нерегулярно, примерно в два раза, также сильно и нерегулярно изменялись КФ (пример – кривая 45, которая имеет большое “плечо”). На 102-й минуте КФ приобрела экспоненциальный вид, имела максимальный контраст на 108-й минуте. Некоторые КФ, полученные в этот период наблюдения, представлены на рис. 2.

Рядом с каждой кривой указано время окончания измерения, прошедшее после приготовления образца. Кривая 117 копилась в период роста интенсивности рассеяния: от 57-й до до 117-й минуты (60 мин), кривые 108, 111, 114 – 3 минуты. Для остальных кривых время накопления составляет 10 минут.

Через 130 мин после начала наблюдения средняя интенсивность снизилась до 3.9 кГц, а ККФ опустилась до значений КФ исходного раствора пентана в уксусном ангидриде. Измерение следующей КФ было закончено через 187 мин, она совпала с предыдущей (с кривой 147).

Рассчитанные из полученных КФ радиусы капель находились в диапазоне примерно от 500 до 1000 нм. Средние радиусы, вычисленные из КФ117, составляют 970 ± 100 нм.

В последующие дни КФ оставалась знакопеременной, а интенсивность рассеяния была равна 3.8 ± 0.05 кГц. Мениск опускался и достиг высоты луча через 21 день. Через 41 день высота мениска составляла 10 мм, что позволило исследовать как нижнюю фазу, так и верхнюю. Интенсивность составила: в нижней фазе – 4 ± 0.1 кГц, в верхней – 5.00 ± 0.5 . Последнее измерение было проведено через 100 дней (мениск находился на высоте 7 мм), интенсивности рассеяния от нижней и верхней фазы не изменялись. Таким образом, в данном эксперименте мы наблюдали коллоидные частицы только в промежутке между 35-й и 130-й минутой после приготовления образца, а затем раствор пентана в уксусном ангидриде оставался молекулярным раствором в течение 100 дней.

Во втором эксперименте система представляла собой столб жидкости в длинной пробирке. В нижней части кюветы помещался чистый уксусный ангидрид, поверх его был загружен пентан. Использовалась та же жидкость, из которой готовилась ранее равновесная смесь для первого опыта.

Граница между фазами примерно в течение минуты установилась на расстоянии 20 мм от дна кюветы, то есть, на 7 мм ниже луча лазера. В первые минуты после установления мениска на пути луча лазера внутри кюветы визуально наблюдались слабые медленно движущиеся неоднородности (длина пути лазерного луча внутри измерительной кюветы – 9 мм, ширина ~ 0.15 мм). Первое измерение было начато примерно через 40 мин после приготовления образца, когда изменения интенсивности на пути луча лазера уже не были видны глазом. Вначале средняя интенсивность составляла примерно 12 кГц, затем плавно понизилась до 4.3 кГц в течение 7 мин, и оставалась приблизительно на таком же уровне в течение следующих 13 мин. Следующее измерение было начато на 130-й минуте при интенсивности рассеяния 3.7 кГц. Интенсивность стала повы-

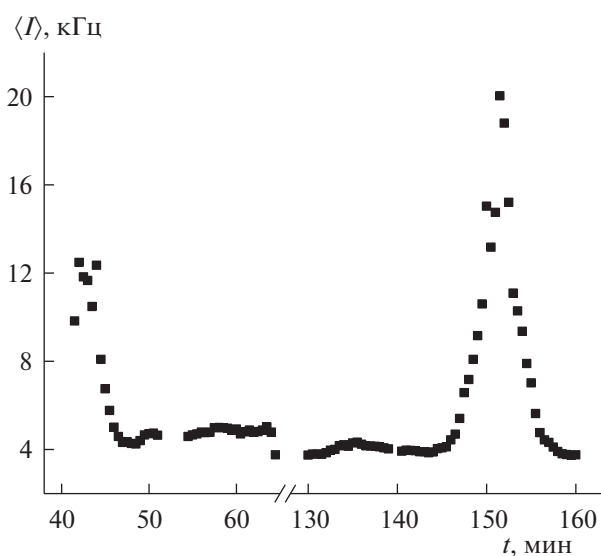


Рис. 4. Второй эксперимент. Изменение интенсивности (усреднено по интервалам 30 с) от 40-й до 160-й мин после приготовления образца.

шаться на 147-й минуте и снизилась до начального значения через 10 мин (рис. 4).

Как и в первом эксперименте, КФ изменялась сильно и нерегулярно в первые 10 мин. Нерегулярность свидетельствует о немономонном изменении концентрации коллоидных частиц в фиксированном рассеивающем объеме, много меньшем, чем кювета. На рис. 5 представлены изменения КФ в течение первых часов наблюдения и через несколько дней.

Обработка КФ, накопленных за 10 мин, дает значения корреляционной длины в основном максимуме от 200 до 370 нм. Кроме того, существуют также неоднородности с микронными и субмиллиметровыми корреляционными длинами, которые могут быть потоками жидкости. Рассеивающий объем в нашей установке имеет поперечник 150 мкм, поэтому определение точного размера неоднородностей, больших 5 мкм, было бы некорректным. Однако с уверенностью можно сказать, что в это время в жидкости преобладают кластеры нанометровых размеров, так как в спектре корреляционных длин соответствующие этим неоднородностям пики имеют большую высоту, а при оценке концентрации частиц в методе ДРС необходимо учитывать, что вклад в соответствующий пик пропорционален кубу диаметра частицы.

Как видно из рис. 5, раствор содержал устойчивые неоднородности не только в первый день, но и через двое суток после наблюдения, их радиус составлял около 140 нм. На шестой день мы обнаружили, что раствор стал однороден, так как КФ стала знакопеременной. Средняя интенсивность рассеяния в нижней фазе составляла

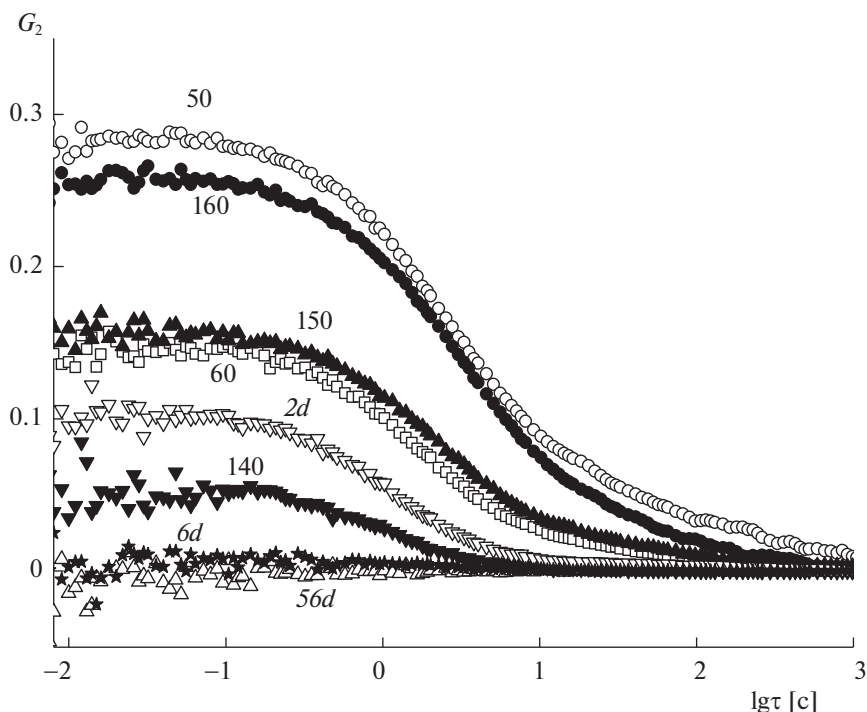


Рис. 5. Второй эксперимент. Корреляционные функции (КФ) рассеяния света в центре кюветы через 50, 60, 140, 150 и 160 мин после приготовления образца (на соответствующих кривых указано время, прошедшее после приготовления образца, в минутах). Кривая *2d* получена через день и через 2 дня, кривые *6d* и *56d* – на 6-й и 56-й дни наблюдения. Время накопления каждой КФ составляло 10 мин.

3.7 кГц и впоследствии не изменялась, что может свидетельствовать о том, что концентрация раствора была постоянной. Мениск медленно двигался вниз, достиг высоты лазерного луча через 83 дня после начала эксперимента и продолжал опускаться. Измерения были также проведены почти через 5 месяцев (147 дней) после начала эксперимента и в верхней, и в нижней фазах смеси (в последнем случае кювету поднимали относительно луча). Обе эти фазы были однородны (КФ – знакопеременные). Средняя интенсивность рассеяния в верхней фазе (пентан с небольшой примесью уксусного ангидрида) составляла 4.5 кГц. Еще через полтора месяца (через 195 дней после начала эксперимента), когда мениск опустился до высоты 7 мм, она несколько повысилась, до 4.8 кГц. Это может быть следствием изменения концентрации раствора в верхней фазе (средняя интенсивность рассеяния от чистого пентана составляет 5.6 кГц).

Таким образом мы обнаружили, что после введения небольшого количества заранее приготовленного равновесного, молекулярно однородного раствора пентана в уксусном ангидриде под высокий слой чистого пентана в нижней фазе расслоившей смеси появлялись неоднородности субмикронных и микронных размеров, а средняя интенсивность рассеяния увеличивалась пример-

но в два раза. Они существовали только в первые 2 ч после приготовления образца, а затем в нижней фазе устанавливалось состояние молекулярно однородного раствора. Когда таким же образом под слой чистого пентана вводили чистый уксусный ангидрид, то неоднородности существовали не менее двух суток, а средняя интенсивность рассеяния в первый день наблюдений увеличивалась примерно в пять раз.

Причину различий можно объяснить следующим образом. Мы использовали уксусный ангидрид “чистый для анализа” согласно ГОСТу, который может содержать до 1% примесей (вода и уксусная кислота). Эти примеси могут служить центрами, вокруг которых внутри уксусного ангидрида попавший при изготовлении образца пентан формирует коллоидные частицы. Эти частицы движутся случайным образом, но, оказавшись вблизи границы раздела, захватываются ею (это происходит потому, что в таком случае энергия границы раздела понижается). Когда все коллоидные частицы захватываются границей, в нижней фазе образуется молекулярно однородный раствор. Для первого эксперимента мы использовали раствор, уже “очищенный” в процессе разделения на фазы. Количество центров для образования коллоидных частиц в нем значительно меньше, поэтому они перешли на границу

в течение всего двух часов. В верхней фазе (раствор уксусного ангидрида в пентане) мы не находили коллоидных частиц ни в одном эксперименте. Из этого следует, что движение границы между фазами вниз происходит за счет перехода молекул уксусного ангидрида в верхнюю фазу “по отдельности”. Причиной могут служить тепловые флуктуации поверхности (поверхностные волны): у молекул ангидрида, оказавшихся случайно выше границы, есть возможность увеличить энтропию, уйдя вверх, а вероятность вернуться в нижнюю фазу гораздо меньше.

Таким образом, можно отметить, что в обоих экспериментах после установления регулярного режима движения системы к равновесию и верхняя и нижняя фазы представляют собой молекулярные растворы. Т.е. отсутствуют признаки зародышеобразования новой фазы в объеме фаз.

Опыт, в котором при начальных условиях нижняя фаза представляла собой равновесный раствор пентана в уксусном ангидриде, можно рассматривать как контрольный эксперимент по отношению к опыту, в котором приводились в контакт чистые компоненты, а именно пентан и уксусный ангидрид. Поскольку нижняя фаза представляет раствор, имеющий равновесную концентрацию при температуре эксперимента, то последний, можно предположить, априори представляет собой молекулярный раствор. То, что на начальной стадии эксперимента по динамическому рассеянию света обнаруживаются в нем кластеры большого размера, объясняется влиянием небольшого перемешивания верхней и нижней фаз в результате их соединения. Способ их соединения, безусловно, не является идеальным. Но по истечении определенного периода и выхода процесса на регулярную стадию эти кластеры пропадают, и поэтому раствор можно рассматривать как молекулярный, поскольку изменение концентрации нижней фазы осуществляется вблизи границы раздела. Другую картину можно было ожидать во втором эксперименте, когда во взаимодействие вступают чистые компо-

ненты. Если бы процесс взаимного растворения осуществлялся благодаря взаимной диффузии через границу раздела, то можно было бы ожидать образования зародышей новой фазы в объеме той и другой фаз. Но наблюдается другая картина. На начальной стадии эксперимента по рассеянию света также обнаруживаются большие кластеры, которые являются следствием несовершенного соединения фаз. После завершения переходного процесса исследуемая смесь представляет собой молекулярный раствор. Процесс формирования новых фаз осуществляется, по-видимому, также вблизи границы раздела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скрипов В.П., Скрипов А.В.* // УФН. 1979. Т. 128. С. 193.
2. *Бункин Н.Ф., Лобеев А.В., Ляхов Г.А.* // Там же. 1997. Т. 167. С. 1069.
3. *Vladimirova N., Malagoli A., Mauri R.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 6. P. 6968.
4. *Благодравов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 70.
5. *Благодравов Л.А., Букин Д.Г.* // Вестн. МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2007. № 4. С. 50.
6. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
7. *Dynamic Light Scattering. The method and some applications / Ed. by W. Brown.* Oxford, 1993. P. 177–240.
8. *Камминс Г., Пайк Э.* Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. М.: Наука, 1978. 584 с.
9. *Chu B.* Laser Light Scattering. Basic principles and practice. New York: Dover Publications, 1991. 343 p.
10. *Provencher S.W.* // Computer Physics Communication. 1982. V. 27. P. 229.
11. *Есакова А.С., Литманович Е.А., Лаптинская Т.В.* // Вестн. МГУ. Сер. Физика. Астрономия. 2010. № 2. С. 50.
12. *Клышко Д.Н.* Фотоны и нелинейная оптика М.: Наука, 1980. 259 с.