**Обнаружение долговременной релаксации растворов**

Впервые аномально большие значения времен корреляции и пространственных масштабов неоднородностей наблюдались в курсовой и дипломной работах В.Е.Чечко в 1985 году. Информация об этих работах и полученных масштабах распространялась и по факультету и, в частности, по кафедре теоретической физики, руководителем этих работ Валентиной Григорьевной Зарембой. Однако, полученные результаты встречались настороженно. Почему? Такие масштабы были характерными для состояний системы в окрестности критической точки, где возникала критическая опалесценция. В случае водно-спиртовых растворов подобная опалесценция не наблюдалась, хотя интенсивность рассеяния возрастала в 10 и больше раз. Возникало подозрение, что эксперимент выполнялся не в непосредственной окрестности «критической» точки. При этом стандартная критическая точка смешения растворов обычно наблюдалась при мольных концентрациях спиртов, превышающих (0.1-0.2) мольных долей. Аномальное возрастание интенсивности имело место при значительно меньших концентрациях, (0.03-0.06), когда, казалось, свойства растворов должны быть близкими к свойствам идеального раствора. Кроме того, что в водных растворах глицерина и этиленгликоля при температурах, исследовавшихся в Лаборатории, расслоение не возникало.

Неоднократно возникало подозрение, что аномальное возрастание интенсивности вызывается рассеянием на пузырьках или примесях. К этому подталкивала также плохая воспроизводимость результатов экспериментов в Лаборатории, а также в лабораториях других исследователей. У С.В.Кузьмина и Н.П.Маломужа, которые в это время активно занимались выяснением физической природы тонкой структуры пика деполяризованного рассеяния света, было даже опасение, что необычные полученные результаты являются следствием неопытности В.Г.Зарембы и В.Е.Чечко в проведении этих экспериментов. Они были начаты для изучения особенностей аномального рассеяния света в лаборатории сравнительно недавно, в 1983 году. Это было несправедливо, поскольку аномальное возрастание интенсивности наблюдалось в работах многих других исследователей и, кроме того, в Лаборатории молекулярное рассеяние света использовалось с начала 70-х годов. Исследование интегральной интенсивности МРС использовалось для изучения процессов зарождения новой фазы в пересыщенных растворах. Этим вопросом занимались В.Г.Заремба, ее дочь Е.Б.Солдатова, В.Б.Рольщиков, Л.С.Реут и др. С помощью спектроскопии Фабри-Перо исследовались скорость гиперзвука в высокомолекулярных растворах (вода-полиэтиленгликоль) и эффект Фредерикса и флуктуации директора в жидких кристаллах. Здесь особенно большой успех сопутствовал В.И.Сидорову (выпускнику физфака ОГУ 1972 года). В Лаборатории был создан коррелометр, который был одним из первых и лучших в СССР. Здесь определяющую роль сыграл Б.И.Солдатов, который владел современными ему радиотехническими методами исследования релаксационных процессов. Поэтому для В.Е.Чечко было естественным изучать характерные времена флуктуаций интенсивности рассеянного света для водно-спиртовых растворов и полученные им результаты были первыми в области исследований аномального пика.

Публичное представление полученных результатов, вызывавших беспокойство и некоторые сомнения у их авторов, состоялось только в 1992 году в Черноморке на конференции, посвященной «Природе водородной связи». Эта конференция проводилась по инициативе Галины Александровны Пучковской и Николая Дмитриевича Соколова. В те годы между Г.А.Пучковской и одесской группой – В,Г.Зарембой, Т.В.Локотош и Н.П.Маломужем – поддерживались очень тесные научные и человеческие контакты. Природа водородной связи и ее проявления в водно-спиртовых растворах были объектом обсуждения на частых чаепитиях, которые проводились и в Киеве, в ИФ АН УССР, и в Одессе, в Лаборатории или на квартире сестры Галины Александравны – Пучковской Надежды Александровны, академика и выдающегося офтальмолога. Было очевидно, что водородные связи играли важнейшую роль в формировании свойств водно-спиртовых растворов. Очень большие времена корреляции, несвойственные обычным молекулярным растворам, вызывали замешательство и у Галины Александравны – известного оптика-спектроскописта. Из-за отсутствия ясности в причинах появления столь больших характерных времен корреляции и пространственных масштабов, а также в силу непростых личных обстоятельств, в работе возник перерыв до осени 1995 года.

Характеризуя ситуацию тех лет, В.Я.Гоцульский удивлялся лишь одному: «Неужели за столько лет мы были первыми, кто обратил внимание на медленную релаксацию водно-спиртовых растворов». И действительно, не первыми, кто ее заметил, но первыми, кто не побоялся опубликовать эти результаты. Сомнений в правильности полученных результатов, ни у кого из сотрудников Лаборатории не было. Было отсутствие их понимания.

Следует особо остановиться на отношение к полученным результатам В.Г.Зарембы.

После публикации этой работы в JML 2001 ее и последующие результаты докладывались на нескольких конференциях и семинарах. К сожалению, почти всегда работу сопровождали унылые вопросы «Не связаны ли наблюдаемые явления с влиянием газовых и механических включений?». Отрадным было только то, что в Phys.Rev. появляется ссылка на эту работу. Явное уныние было и в одесских рядах. Н. П. Маломуж прямо заявлял – «что он вообще отказывается обсуждать эти вопросы до тех пор, пока при этих же концентрациях и температурах не будут обнаружены какие-либо особенности поведения термодинамических величин или кинетических коэффициентов. Крайне желательным было бы обнаружение каких-либо особенностей в поведении плотности растворов». Работы М.А.Анисимова по теплоемкости растворов вода-*трет*-бутанол, казалось бы, указывали на существование термодинамических особенностей или структурных превращений в системе. Действительно, в особой точке наблюдался острый пичок теплоемкости, однако, его высота была небольшой. По сравнению со значением теплоемкости вдали от особой точки ее приращение в точке максимума не превышало 20%. Это означало, что никакого сходства с критическими явлениями этот эффект не имеет. Кроме того, теплоемкость является непростой характеристикой системы в том смысле, что она отражает температурную зависимость возможных структурных превращений, почти не указывая на природу этих превращений. Не добавляли оптимизма и данные Л.В.Ланшиной по обнаружению точки пересечения концентрационных изотерм адиабатической сжимаемости. Здесь также речь шла о поведении производных от термодинамических потенциалов. Так продолжалось до весны 2011 года.

Однако, несмотря на громкие заявления и чувства неуверенности, «ковыряние» в проблеме все же продолжалось. В конце 90-х – начале 2000-х тысячных возникло предположение, что возникновение аномального рассеяния света в водно-спиртоваых растворах отражает не столько специфику межмолекулярных взаимодействий, сколько специфику взаимодействия между водно-спиртовыми кластерами. Было выдвинуто предположение, что при определенных концентрациях элементарные кластеры могут образовывать перколяционные кластеры нано- и макроскопических размеров. Кроме того, рассмотрение системы как совокупности движущихся и взаимодействующих элементарных кластеров позволило заключить, что при определенных концентрациях система элементарных кластеров становится неустойчивой и она переходит в другое кластерное состояние. Линия, разделяющая различные устойчивые кластерные состояния, получила название псевдо-спинодали. Статья пяти авторов (В.Я.Гоцульского, В.Г.Зарембы, Т.В.Локотош, Н.П.Маломужа и В.Е.Чечко) предлагала последовательное качественное объяснение результатов МРС, однако основные посылки статьи оставались экспериментально не доказанными. Количественное развитие этого подхода было выполнено в последующие годы в диссертации Е.Л.Слинчак. Согласие результатов количественных расчетов и экспериментальных данных было весьма обнадеживающим. Статьи снова-таки были замечены и на них появились ссылки в Phys.Rev. Но отсутствие **прямых** экспериментальных свидетельств о наличие в системе структурных превращений по-прежнему обескураживало и тормозило выполнение как теоретических, так и экспериментальных исследований.

Но, наконец, в один из весенних дней 2011 года В.Гоцульским и В.Чечко были обнаружены и обработаны очень детальные данные по плотности водно-этаноловых растворов при разных концентрациях и температурах. Было построено семейство концентрационных зависимостей контракции (изменения объема раствора при смешении компонентов) при разных температурах. Поразительной особенностью этих кривых было их самопересечение в точке, координаты которой практически точно совпадали с положением максимумов интенсивности рассеянного света. Этот график породил шоковое ощущение. В тот же день эти результаты были показаны всем заинтересованным лицам. Эффект, произведенный на Т.В.Локотош и Н.П.Маломужа, был ошеломляющим. Стало совершенно очевидным, что в растворе, действительно, происходят структурные превращения в окрестности особой точки. Фактически, именно в тот момент стало ясно, что на фазовой диаграмме водно-спиртового раствора имеется точка с нетривиальными свойствами, которые отсутствуют в идеальном растворе. Тогда же стало ясно, и в молекулярном рассеянии света, и в поведении теплоемкости и адиабатической сжимаемости, наблюдается проявление свойств раствора в окрестности его особой точки. На следующий день мы приступили к написанию статьи, которая через год была опубликована в ЖФХ. В следующие четыре года был выполнен цикл из десяти работ, в которых были обнаружены новые факты поведения релаксационных свойств растворов, а также особенности поведения диэлектрических и оптических свойств растворов.

К величайшему сожалению, Валентина Григорьевна не дожила до этого дня, она умерла летом 2002 года. Не смогла присоединиться к этим исследованиям очень активная и изобретательная Татьяна Владимировна Локотош. В эти годы она тяжело заболела (болезнью Паркинсона).

В 2001 году на конференции по физике жидкого состояния в Киеве произошла запомнившаяся встреча с Юрием Фельдманом из Израиля. В то время он активно изучал свойства водно-глицериновых растворов (диэлектрические и ЯМР). Он был одним из слушателей доклада В. Я. Гоцульского. По его словам, в кулуарах конференции, ему стало понятны причины разброса данных в спектрах ЯМР и диэлектрической релаксации в первые сутки после приготовления раствора. По возвращению в Израиль он собирался перепроверить представленные на конференции данные. В то же время, некоторые другие исследователи восприняли эти результаты скептически. Несколько позже об этих результатах узнал М.А.Анисимов, который является одним из ведущих исследователей этой проблематики, начиная с 70-х годов. Его первым впечатлением было удивление, что процессам установления равновесия в водно-спиртовых растворах до сих пор уделялось недостаточно внимания.

В начале 2000-х В. Е. Чечко обратил внимание на работу Г. П. Рощиной, в которой был описан процесс очень медленного установления равновесия (недели) в спиртовых растворах электролитов. К сожалению, в тот момент истинный смысл этой работы понят не был.

В те же годы эти работы попали и в поле зрения Л.А.Булавина. Первые впечатления были очень осторожными. Но в последующие годы он всегда интересовался прогрессом в изучении водно-спиртовых растворов, которые всегда были в области интересов кафедры молекулярной физики Киевского университета. В 2011 году Леонид Анатольевич поинтересовался состоянием дел в этой работе. Хотя Н. П. Маломуж в тот год порекомендовал В. Гоцульского для поступления в докторантуру к Л.А.Булавину, Леонид Анатольевич, проявляя осторожность, отложил принятие решения, как минимум, на год. Через год прогресс в этой проблематике позволил Леониду Анатольевичу принять положительное решение. В. Я. Гоцульский начал работу в докторантуре. Л.А.Булавин инициировал очень активные и разноплановые исследования. Получаемые результаты немедленно выставлялись на семинары кафедры молекулярной физики Киевского университета для всестороннего обсуждения. Без преувеличения можно сказать, что защита В. Я. Гоцульским докторской диссертации спустя 3,5 года была прямой заслугой Леонида Анатольевича. Без него процесс выполнения работ, формулировки и «переваривания» идей мог затянуться на много лет.

Необходимо отметить, что работа Г.П.Рощиной по медленной релаксации так и не была включена в ее докторскую диссертацию. По-видимому, и тогда, в 60-70-е годы, это обстоятельство встречало ожесточенное сопротивление. Вспоминая атмосферу тех дней, Леонид Анатольевич отмечал: «Нас, молодых специалистов, Галина Петровна приглашала в лабораторию, чтобы мы убедились на опыте, что водные растворы спиртов спустя неделю существенно отличаются от свежеприготовленных».