



UDK: 534.8

**Мухриддин А. ХАСАНОВ,**

Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

E-mail: [muxriddin19951031@gamil.com](mailto:muxriddin19951031@gamil.com), ORCID: 0009-0000-1869-8847

**Леонард М. САБИРОВ,**

Доктор физико-математических наук, профессор, Самаркандский государственный университет Самарканд, Узбекистан

**Йулчи Т. ЖУРАЕВ,**

PhD, доцент, Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан

**Хумоюн Ш. ОМОНОВ,**

Докторант (PhD)

Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

На основе рецензии профессора СПбГЭТУ, д.ф.-м.н. В.Венедиктова

### INVESTIGATION OF THE ACOUSTIC PROPERTIES OF AQUEOUS $\gamma$ -PICOLINE SOLUTIONS BY TANDEM MANDELSTAM-BRILLOUIN SPECTROSCOPY

Annotation

This paper presents the results of a study on the acoustic and elastic properties of aqueous  $\gamma$ -picoline solutions in the concentration range from 0.005 to 0.10 mole fractions using tandem Mandelstam-Brillouin spectroscopy. Analysis of the experimental data shows that the addition of  $\gamma$ -picoline leads to a non-linear increase in hypersonic velocity and bulk modulus, accompanied by a decrease in adiabatic compressibility.

**Key words:** Adiabatic compressibility, Hydrophobic hydration, Hypersound, Concentration fluctuations, Mandelstam-Brillouin spectroscopy, Structural relaxation,  $\gamma$ -picoline.

### TANDEM MANDELSTAM-BRILLYUEN SPEKTROSKOPIYASI YORDAMIDA $\gamma$ -PIKOLIN SUVLI ERITMALARINING AKUSTIK XOSSALARINI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Mazkur ishda tandem Mandelstam-Brilyuen spektroskopiyasi yordamida  $\gamma$ -pikolin suvli eritmalarining 0,005 dan 0,10 mol ulushigacha bo'lgan konsentratsiya oralig'idagi akustik va elastik xossalari tadqiq qilingan. Eksperimental ma'lumotlarning tahlili shuni ko'rsatadiki,  $\gamma$ -pikolinning qo'shilishi gipertovush tezligi va hajmiy elastiklik modulining nohiziqli o'sishiga, shu bilan birga adiabatik siqilish koeffitsiyentining kamayishiga olib keladi.

**Kalit so'zlar:** Adiabatik siqilish, Gidrofob gidratlanish, Gipertovush, Konsentratsion flyukuatsiyalar, Mandelstam-Brilyuen spektroskopiyasi, Strukturaviy relaksatsiya,  $\gamma$ -pikolin.

### ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $\gamma$ -ПИКОЛИНА МЕТОДОМ ТАНДЕМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МАНДЕЛЬШТАМА-БРИЛЛЮЭНА

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования акустических и упругих свойств водных растворов  $\gamma$ -пиколина в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,10 мольных долей методом тандемной спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна. Анализ экспериментальных данных показывает, что введение  $\gamma$ -пиколина приводит к нелинейному росту скорости гиперзвука и модуля объемной упругости при одновременном снижении адиабатической сжимаемости. Установлено, что данные изменения обусловлены гидрофобной гидратацией и формированием более жесткого молекулярного каркаса раствора за счет образования водородных связей.

**Ключевые слова:** Адиабатическая сжимаемость, Гидрофобная гидратация, Гиперзвук, Концентрационные флуктуации, Спектроскопия Мандельштама-Бриллюэна, Структурная релаксация,  $\gamma$ -пиколлин

**Введение.** Водные растворы низкомолекулярных гетероциклических соединений представляют значительный интерес для физической химии и молекулярной биофизики, так как они позволяют исследовать фундаментальные механизмы гидратации, структурной организации воды и релаксационных процессов в жидкой фазе. Особое внимание к таким системам обусловлено их ролью в качестве модельных сред для описания поведения биологически активных молекул, фармацевтических препаратов и амфифильных агентов в водной среде [1-4]

Метод тандемной спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна (МБ) является высокочувствительным инструментом для изучения акустических и термодинамических характеристик жидкостей [5,6].

Экспериментальная методология. В данной работе акустические и термодинамические свойства системы вода –  $\gamma$ -пиколлин были исследованы методом спектроскопии рассеяния света Мандельштама-Бриллюэна.

Спектральный анализ рассеянного света проводился с помощью шестипроходного тандемного сканирующего интерферометра Фабри-Перо TFP-2 НС. Расстояние между зеркалами интерферометра составляло  $L = 8$  мм. Тандемная

конфигурация обеспечила эффективное подавление «паразитных» пиков и достижение контраста, превышающего  $10^9$ , что необходимо для анализа затухания гиперзвука в водных растворах [7-9].

Все измерения проводились при фиксированной температуре  $t = 20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Термостатирование образцов осуществлялось с помощью жидкостной термостатной бани. Растворы  $\gamma$ -пиколина были приготовлены в диапазоне мольных долей ( $c$ ) от 0,005 до 0,10. Эксперименты проводились в геометриях рассеяния под углом  $90^\circ$ .

Суммарная погрешность определения скорости гиперзвука не превышала 0,5%, в то время как погрешность измерения коэффициента затухания составляла 5–8%, что подтверждает высокую достоверность полученных экспериментальных данных.

Результаты и обсуждение. Для детального анализа молекулярной динамики в таблице -1 представлены первичные экспериментальные данные и параметры, рассчитанные на их основе. В ходе эксперимента была изучена концентрационная зависимость частотного смещения  $\nu$  Манделъштама-Бриллюэна ( $\nu$ ) в водных растворах  $\gamma$ -пиколина.

Концентрация раствора $c$ (мольные доли)	Смещения КМБ $\nu$ (ГГц)	Полуширина КМБ $\Delta\nu$ (ГГц)	Скорость звука $v$ (м/с)	Коэффициент адиабатической сжимаемости $\beta$ $10^{10}(\text{Па}^{-1})$	Модуль объемной упругости $K$ $10^9(\text{Па})$	Коэффициент затухания звука $\alpha$ $10^5(\text{м}^{-1})$
0,005	5,5413	0,2494	1541	4,2150	2,3725	5,07
0,015	5,6219	0,2795	1583	3,9960	2,5025	5,54
0,050	5,9029	0,3623	1655	3,6720	2,7223	6,87
0,060	5,8745	0,4256	1645	3,7184	2,6894	8,12
0,100	5,9798	0,4458	1666	3,6284	2,7561	8,40

Таблица 1. Термодинамические и акустические параметры системы вода –  $\gamma$ -пиколин ( $\theta = 90^\circ$ )

В исследованном интервале (0,005–0,10 мол. долей) не наблюдается явного снижения величины  $\nu$  нелинейность проявляется в уменьшении наклона кривой при более высоких концентрациях. Этот эффект указывает на ослабление структурирующего влияния растворенного вещества и начало частичного разрушения сетки водородных связей воды. В данной области концентраций вклад объемных и межмолекулярных взаимодействий между молекулами  $\gamma$ -пиколина становится сопоставим с эффектами гидрофобной гидратации, что приводит к снижению эффективной жесткости среды [10].

Представленный 1- рисунок отображает зависимость частотного смещения Манделъштама-Бриллюэна от мольной доли гамма-пиколина. Смещение напрямую связано со скоростью гиперзвука в среде согласно формуле Бриллюэна [11].

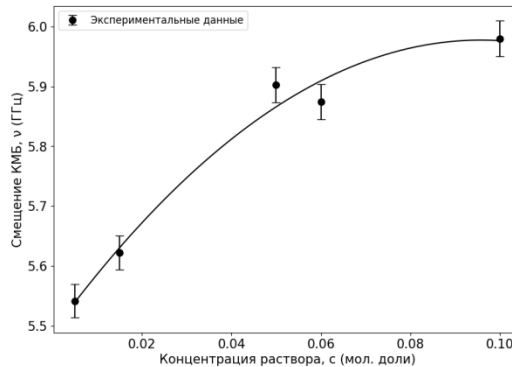


Рисунок 1. Зависимость сдвига КМБ ( $\nu$ ) от концентрации раствора ( $c$ ).

(■-величина сдвига для  $90^\circ$ )

С увеличением концентрации пиколина до 0.10 мол. доли наблюдается нелинейный рост смещения (от  $\sim 5.54$  ГГц до  $\sim 5.98$  ГГц). На рисунке-1 заметно, что экспериментальная точка при  $c \approx 0.06$  лежит ниже линии аппроксимации и ниже значения при  $c \approx 0.05$ . Наблюдаемое отклонение экспериментальных данных в районе  $c \approx 0.05$ -0.06 мольной доли коррелирует с известными данными о максимуме затухания звука и аномалиях в подобных системах, что связано с развитием крупномасштабных концентрационных флуктуаций [4]. Метод КМБ-спектроскопии подтверждает высокую чувствительность к микроструктурным изменениям в водных растворах неэлектролитов [5].

Научный анализ зависимости полуширины КМБ от концентрации. Полуширина спектральной линии КМБ ( $\Delta\nu$ ) является ключевым индикатором диссипативных процессов в среде. Она напрямую связана с коэффициентом затухания гиперзвука ( $\alpha$ ) следующей зависимостью:

$$\Delta\nu = \frac{\alpha v}{\pi} \quad (1)$$

где  $v$  - скорость звука.

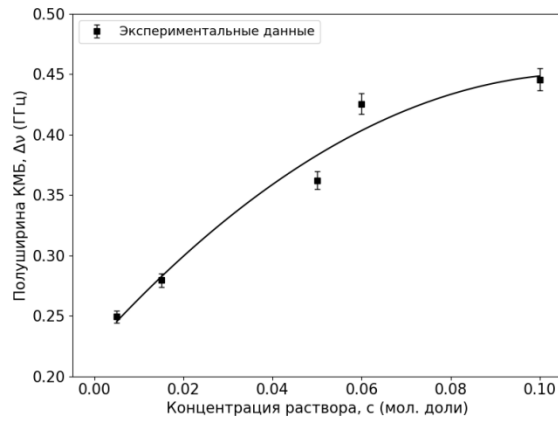


Рисунок 2. Зависимость полуширины КМБ ( $\Delta\nu$ ) от концентрации раствора ( $c$ ).  
(■-величина полуширины КМБ для  $90^\circ$ )

Рост полуширины на рисунке-2 указывает на усиление поглощения акустической энергии при прохождении волны через раствор. На графике наблюдается значительное увеличение полуширины от  $\sim 0.25$  ГГц до  $\sim 0.45$  ГГц. На основе первичных спектральных данных, полученных методом КМБ-спектроскопии, были рассчитаны ключевые акустические параметры системы, такие как скорость гиперзвука ( $\vartheta$ ) и коэффициент затухания ( $\alpha$ ).

Переход от спектральных величин к акустическим позволяет глубже интерпретировать физико-химические изменения, происходящие в структуре раствора. Скорость распространения гиперзвуковых волн рассчитывалась на основе частотного смещения Мандельштама-Бриллюэна.

$$\vartheta = \frac{v\lambda}{2n\sin(\theta/2)} \quad (2)$$

где  $v$  - частотное смещение,  $\lambda = 532$  нм - длина волны лазера,  $n$  - коэффициент преломления,  $\theta$  — угол рассеяния.

На рисунке-3 виден рост скорости звука с  $\sim 1541$  м/с до  $\sim 1666$  м/с. Это свидетельствует о том, что при добавлении гамма-пиколина свободный объем воды уменьшается, а структура становится более жесткой из-за образования водородных связей между азотом пиколина и протонами воды.

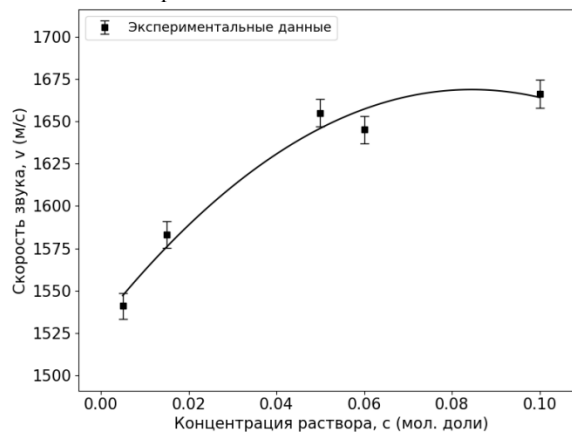


Рисунок 3. Зависимость скорости звука ( $\vartheta$ ) от концентрации раствора ( $c$ ).  
(■-величина скорости звука для  $90^\circ$ )

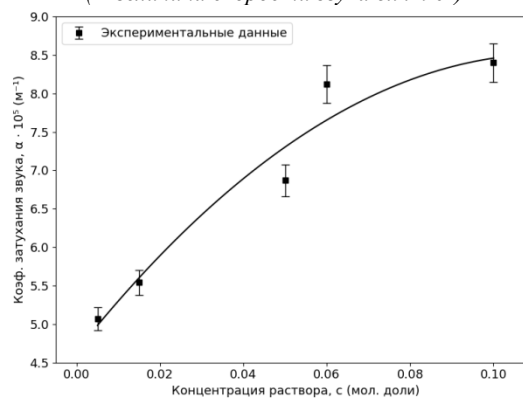


Рисунок 4. Зависимость коэффициента затухания звука ( $\alpha$ ) от концентрации раствора ( $c$ ).  
(■-величина коэффициента затухания звука для  $90^\circ$ )

Коэффициент затухания звука ( $\alpha$ ) характеризует потерю энергии акустической волны при её распространении в среде. В жидкостях затухание определяется вязкостью (сдвиговой и объемной) и теплопроводностью. В рамках КМБ-спектроскопии затухание напрямую связано с полушириной линии ( $\Delta\nu$ ):

$$\alpha = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\vartheta} \quad (3)$$

где  $\vartheta$  – скорость гиперзвука.

На рисунке - 4 наблюдается значительное увеличение  $\alpha$  от  $\sim 5.07$  до  $\sim 8.40$  ( $10^5 \text{ м}^{-1}$ ). Это указывает на резкое усиление диссипации энергии при увеличении содержания гамма-пиколина. Экспериментальное значение при 0.06 мол. доли существенно превышает линию аппроксимации. Это критическая точка, соответствующая максимуму флуктуаций концентрации. В этой области энергия звуковой волны активно расходуется на "раскачку" крупномасштабных структурных неоднородностей (кластеров). Рост  $\alpha$  свидетельствует о том, что время структурной релаксации воды в присутствии пиколина увеличивается [13-15].

#### Выводы

1. Смещение КМБ в растворе вода- $\gamma$ -пиколин задаёт упругий отклик, а полуширина — интенсивность вязкоупругой диссипации и времена релаксации. Их концентрационные аномалии при малых мольных долях отражают структурную перестройку воды и гидрофобную гидратацию  $\gamma$ -пиколина, связанную с появлением микрогетерогенной фазовой структуры.

2. Рост полуширины Бриллюэновской линии при добавлении  $\gamma$ -пиколина к воде можно надёжно интерпретировать как усиление гиперзвукового поглощения, связанного с ростом объёмной вязкости и релаксационных процессов перестройки водородной сети.

3. Аномальный максимум в окрестности  $c=0,06$  мол. долей отражает область максимальных концентрационных флуктуаций и микрогетерогенности, хорошо согласующуюся с ранее выявленной сингулярной концентрацией и минимальной сжимаемостью в родственных водно-гетероциклических системах.

4. Рост коэффициента затухания с концентрацией  $\gamma$ -пиколина, особенно аномальный пик при  $c \approx 0.06$ , указывает на то, что наряду с увеличением упругих модулей (рост  $\vartheta$ ) система приобретает выражено вязкоупругий характер. Энергия гиперзвуковой волны активно диссипируется на структурную релаксацию и концентрационные флуктуации в микрогетерогенной водной матрице, что делает  $\alpha$  наиболее чувствительным индикатором этих аномалий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurmaz S. V., Fadeeva N., Ignat'ev V. M., Kurmaz V. A., Kurochkin S. A., Emel'yanova N. Structure and State of Water in Branched N-Vinylpyrrolidone Copolymers as Carriers of a Hydrophilic Biologically Active Compound // *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 23. Article 5653. doi.org/10.3390/molecules25246015
2. Zborowski K. K., Poater J. Pyrrole and pyridine in the water environment—effect of discrete and continuum solvation models // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, no. 37. P. 24197–24208. DOI: 10.1021/acsomega.1c03437
3. Bunkin N., Sabirov L., Semenov D., Ismailov F., Khasanov M. Nanoscale Structural Phase Transitions in Aqueous Solutions of Organic Molecules // *Condensed Matter*. 2023. Vol. 8, no. 3. Article 64. DOI: 10.3390/condmat8030064
4. Serwicka K., Marczak W. Association in dilute aqueous solution of pyridine and its methyl derivatives studied by cryoscopic method // *International Journal of Thermophysics*. 2011. Vol. 32, no. 4. P. 815–828. DOI 10.1007/s10765-010-0792-y
5. Shimizu M., Shirota H. Charge Effects of Aromatic Side Group on Intermolecular Dynamics in Aqueous Solutions of Anilinium Chloride, Sodium Phenoxide, and 4-Methylpyridine // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2026. Vol. 130, no. 5. P. 1234–1246. doi/10.1021/acs.jpcc.5c08080#
6. Bunkin N., Sabirov L., Semenov D., Jurayev Y. T., Kadirov S., Umarova G. N. Dynamic light scattering in aqueous solutions of  $\gamma$ -picoline // *Uzbek Journal of Physics*. 2024. Vol. 26, no. 4. P. DOI: 10.52304/1025-8817.v26i3.542
7. Pochylski M. Full-Field Brillouin Microscopy with a Scanning Fabry–Perot Interferometer // *ACS Photonics*. 2025. doi/10.1021/acsp Photonics.5c02390
8. Salzenstein P., Wu T. Y. Uncertainty estimation for the Brillouin frequency shift measurement using a scanning tandem Fabry–Pérot interferometer // *Micromachines*. 2023. Vol. 14, no. 7. Article 1320. https://doi.org/10.3390/mi14071429
9. Mock R., Hillebrands B., Sandercock R. Construction and performance of a Brillouin scattering set-up using a triple-pass tandem Fabry-Perot interferometer // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1987. Vol. 20, no. 6. P. 656–659. DOI: 10.1088/0022-3735/20/6/017
10. Spencer S. J., Ranganathan V. T., Yethiraj A., Andrews G. T. Concentration Dependence of Elastic and Viscoelastic Properties of Aqueous Solutions of Ficoll and Bovine Serum Albumin by Brillouin Light Scattering Spectroscopy // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, no. 40. P. 14121–14133. DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c02967
11. Hanlon D. F., Heravi S., Booth V., Andrews G. T. Brillouin light scattering studies of aqueous E. coli cell lysate: Viscoelastic properties of a multimacromolecular solution // (preprint). 2023. 14 p. doi.org/10.48550/arXiv.2311.05761
12. Koestel D., Walther T. The Brillouin linewidth in water as a function of temperature and salinity: the missing empirical relationship // *Applied Physics B*. 2024. Vol. 130. Article 114. doi.org/10.1007/s00340-024-08189-x
13. Yamaguchi T. Volume viscosity and ultrasonic relaxation of ethanol-water mixtures studied by molecular dynamics simulations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24, no. 18. P. 11052–11060. DOI: 10.1039/d2cp00856d
14. L.M. Sabirov, Sh.A. Kadirov, Sh.E. Qarshibayev, and M.A. Khasanov., Dispersion of the sound speed in water-organic // *Uzbek Journal of Physics* (2022, 24(4):305-309) DOI: 10.15863/TAS.2022.10.114.24
15. M.K. Binkar, R.B. Ramteke, J.N. Ramteke. Ultrasonic investigation of binary liquid mixture's excess thermodynamic characteristics at various temperatures// *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis, Volume 20*, doi.org/10.1016/j.ctta.2025.100223