На правах рукописи

ЧЕРКАСОВ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Курск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент,
Игнатенко Николай Михайлович

Официальные оппоненты: **Головнев Юрий Филиппович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей и теоретической физики Тульского государственного педагогического университета им. Л.Н. Толстого (г. Тула)

Ларионов Алексей Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник Военно-воздушного центра МО РФ Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина (г. Воронеж)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Защита диссертации состоится « 26 » апреля 2018 г. в 13 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Юго-Западный государственный университет» по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ФГБОУ ВО « Юго-Западный государственный университет» https://www.swsu.ru

Автореферат разослан: « » марта 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.105.04 Рослякова Людмила Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы научного исследования. Диссертационная работа посвящена изучению особенностей формирования кластерных систем органических жидкостей. Существованию кластерных систем в различных конденсированных средах и взаимосвязь их структуры с физическими параметрами конденсированных систем посвящены работы многочисленных Российских и международных научных центров, например: Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ), Институт физики СО РАН (Нижегородский филиал РАН), Институт Макса Планка (Gottingen, Germany) и др. Важное место в исследовании кластерных систем занимают спектроскопические методы, в частности, методы Раман и ИК-спектроскопии.

Принципиальное решение задач диссертационной работы возможно на основе строгих статических теорий, например, в теории коррелятивных функций, однако система математических соотношений в рамках таких теорий в настоящее время не поддается строгому решению и поэтому возникают трудности для их практического использования [1 – 4]. Развитие мощной вычислительной техники стимулирует развитие традиционных численных методов и машинных экспериментов (методы молекулярной динамики МД, метод Монте-Карло МК, методы на основе уравнения Орнштейна-Цернике ОЦ) в изучении конденсированного состояния, в частности жидкостей. Достигнуты значительные успехи в этой области, однако, это справедливо только для простых жидкостей и систем с ограниченным числом частиц в моделируемой динамической системе.

Данное исследование посвящено выявлению особенностей кластерных систем в органических жидкостях – установлению взаимосвязи между термодинамическими, микроструктурными и релаксационными свойствами вещества и проявлению этих свойств в спектроскопических характеристиках веществ и материалов, в частности, в раман и инфракрасной области спектров. Учитывая широкое использование органических жидкостей не только в народно-хозяйственном комплексе, но и в различных технических устройствах двойного назначения, решение обозначенной проблемы является весьма актуальной [4,5].

В работах авторов [6] было отмечено наличие кластерных образований и в плазменных струях ракетных двигателей. Результаты исследований подобных двигателей отображены в патентах сотрудников ЮЗГУ (С.Г. Емельянов, Л.М. Червяков, Н.М. Игнатенко, Н.С. Кобелев, Е.Н. Черкасов). Выявление природы кластеров в плазменных потоках является отдельной задачей, не входящей в представленную диссертацию, и требует дальнейших исследований.

Существующий уровень разработанности темы исследования свидетельствует о недостаточности проработанности вопроса связанного с экспериментальным и теоретическим исследовании особенностей формирования кластерных систем в органических жидкостях и их галогенозамещенных.

Целью диссертационной работы является экспериментальное и теоретическое исследование особенностей формирования кластерных систем в органических жидкостях и их галогенозамещенных методами термодинамики и Раман-спектроскопии.

Объект исследования: органические жидкости, представляющие собой ряд технически важных циклических углеводородов (бензол, толуол, о-ксилол, этилбензол) и их галогенозамещенные (хлорбензол, бромбензол, фторбензол).

Предмет исследования: особенности формирования кластерных систем в органических жидкостях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Обоснованно выбрать и апробировать экспериментальные установки для исследования Раман-спектров органических жидкостей в области частот от 15 до 1500 $см^{-1}$ и динамической вязкости в температурном интервале 20-120^{0}C;

2. Провести измерения Раман-спектров выбранных органических жидкостей и их динамической вязкости;

3. Выявить особенности формирования кластерных систем в исследуемых органических жидкостях в рамках кластерных моделей вещества;

4. Установить взаимосвязи параметров кластерных образований с частотами Раман-спектров исследуемых объектов, рассчитать энергию активации вязкого течения жидкостей и определить энергию образования димеров в структуре кластеров.

Методология и методы исследования. В работе, опирающейся на кластерное строение жидкосей, были применены методы: экспериментальный метод Раман-спектроскопии и метод ламинарного протекания жидкости через капилляр; теоретический метод, опирающийся на фундаментальные законы статистической термодинамики, математической статистики и современные кластерные модели.

Научная новизна работы.

1. Получены экспериментальные данные по Раман-спектрам ряда технически важных органических жидкостей – углеводородов и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол) в области частот 15 – 1500 $см^{-1}$;

2. В рамках кластерной модели жидкостей проведены расчеты основных параметров ближнего порядка (первого координационного числа, радиуса первой координационной сферы, коэффициента молекулярной упаковки, наиболее вероятного числа частиц в кластерах) на основании которых разработана перспективная методика прогнозирования частот спектральных линий Раман-спектров органических жидкостей;

3. Определена взаимосвязь параметров ближнего порядка в жидкостях и параметров, характеризующих кластерные образования (число частиц в кластере, радиус кластера, энергию связи димерных образований);

4. Разработанные методы расчета средней энтальпии образования димерных конфигураций и глубины потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия в структуре наиболее вероятного кластера, на основе измерений динамической вязкости жидкости, позволили теоретически оценить частоты в Раман-спектрах жидкостей и тем самым установить взаимосвязь спектроскопических и вязкостных свойств жидкостей;

5. Выявлены особенности формирования кластерных систем, проявляющихся в характере распределения кластерных образований по их составу в органических жидкостях – углеводородах и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол) и их взаимосвязь с Раман-спектрами и динамической вязкостью.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Создана база данных значений частот Раман-спектров ряда органических жидкостей, которая может быть использована при оперативном контроле чистоты жидкостей, используемых в технических процессах.

Показана возможность применения кластерной модели для выявления особенностей строения неупорядоченных конденсированных сред на примере ряда органических жидкостей и их галогенозамещенных.

Обоснованы и предложены методы прогнозирования частот и особенностей расположения спектральных полос Раман–спектров жидкостей в рамках кластерной модели, согласно которой спектральные серии в области частот 15 – 1500 $см^{-1}$, обусловлены вращательно-либрационными движениями димеров в структуре кластеров.

Разработаны методики расчета упругих параметров жидкостей на базе экспериментальных данных по плотности, скорости ультразвука, изобарной теплоемкости в рамках кластерной модели, массив вязко–упругих, структурных и спектроскопических свойств для исследуемых жидкостей.

Результаты исследований представляют научный и практический интерес в физике конденсированного состояния, они важны для понимания физических

процессов, происходящих в жидких конденсированных средах, и могут быть использованы при конструировании технологических систем.

Предложенные модели, разработанные методы и алгоритмы расчета могут быть использованы в учебном процессе при изучении раздела «Молекулярная физика».

Основные положения, выносимые на защиту.

1**.** Результаты экспериментального исследования Раман-спектров в области частот 15 – 1500 $см^{-1}$ и динамической вязкости ряда технически важных органических жидкостей (углеводородов и их галогенозамещенных).

2. Сформированную базу данных по Раман-спектрам, в области частот 15 – 1500 $см^{-1}$, и вязко-упругих свойств исследуемых жидкостей – углеводородов и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол).

3**.** Принципы и критерии использования кластерной модели для объяснения закономерностей в Раман-спектрах неупорядоченных конденсированных сред на примере ряда органических жидкостей и их галогенозамещенных.

4**.** Методы и алгоритмы прогнозирования частот и особенностей в расположении спектральных полос Раман-спектров жидкостей в рамках кластерной модели, согласно которой спектральные серии в области частот 15 – 300 $см^{-1}$, обусловлены вращательно-либрационными движениями димеров в структуре кластеров.

5. Выявленные особенности формирования кластерных систем в органических жидкостях – углеводородах и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол) заключаются в том, что наиболее устойчивые кластерные образования должны содержать определенное «магическое» число частиц.

Достоверность результатов диссертации определяется надежностью экспериментальных установок ведущих мировых производителей, их метрологической поверкой, обоснованностью используемых экспериментальных методов, методов расчета, воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием фундаментальных термодинамических соотношений и соответствующего математического аппарата, не противоречивостью традиционным моделям, апробацией полученных результатов на международных и всероссийский конференциях.

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы были представлены на следующих всероссийских и международных научных семинарах, сессиях и конференциях:

IV Международной научно-практической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (г. Курск, 2014 г.); XXVII сессии

Российского акустического общества (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Курск, 2014 г.); 4-й Международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» (г. Курск, 2014 г.); XII Международной научно-технической конференции «Распознавание - 2015» (г. Курск, 2015 г.); V Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век - 2015» (г. Курск, 2015 г.); 5-ой Международной научно-практической конференции «Техника и технологии: пути инновационного развития» (г. Курск, 2015 г.); 4-й Международной молодежной научной конференции «Поколение будущего: Взгляд молодых ученых - 2015» (г. Курск, 2015 г.); 2 Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (г. Курск, 2015 г.); 11-th international scientific conference on radiation-thermal effects and processes in inorganic materials 2015, RTEP 2015 (г. Томск, 2015 г.); VI Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век - 2016» (г. Курск, 2016 г.); III Международной научной конференции «Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии» (г. Тула, 2016 г.); III Международной молодежной научной конференции «Юность и Знания - Гарантия Успеха» (г. Курск, 2016 г.); XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Курск, 2016 г.); IX всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (г. Москва, 2017 г.); XIII международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», РК: Ялта, 2017 г.; XIII Международной научно-технической конференции «Распознавание - 2017» (г. Курск, 2017 г.); III Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (г. Курск, 2017 г.).

Реализация результатов работы. Полученные результаты могут быть использованы при оперативном анализе чистоты технически важных органических жидкостей методами Раман-спектроскопии и в синтезе жидкостей с наперед заданными структурными и термодинамическими свойствами, а так же в учебном процессе, при подготовке аспирантов и специалистов в области физики и нанотехнологий.

Личный вклад автора состоит в аргументированном выборе и подготовке экспериментальных установок для исследования Раман-спектров заявленного класса жидкостей в дальней области частот и динамической вязкости жидкостей, проведении контрольных и запланированных измерений, а также в интерпретации и обобщении полученных результатов, написании статей и

подготовке докладов по теме исследований. Результаты, представленные в диссертации, получены при непосредственном участии соискателя.

Публикации. Результаты диссертационного исследования полностью опубликованы в открытой печати. По теме диссертации опубликовано 26 научных работ, 3 из которых входят в список рецензируемых изданиях ВАК, 6 в базу данных Scopus и 17 публикаций в материалах международных и всероссийских научно-практических конференций и других изданиях.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационные исследования соответствует по пунктам 1, 2, 6 в части, касающейся «теоретического и экспериментального изучения физической природы свойств органических соединений в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» (1), «теоретического и экспериментального исследования физических свойств неупорядоченных органических систем» (2), разработке экспериментальных методов изучения физических свойств материалов (6) паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений в таблицах приложений, списка литературы из 190 наименований и 2 приложения. Работа изложена на 131 странице, содержит 10 рисунков и 14 таблиц.

Содержание работы

Первая глава посвящена краткому историческому обзору классических и современных кластерных моделей строения жидкостей. Сделан вывод, что изучение малых кластеров в структуре жидкостей является ключевой задачей в теории кластерных систем и связано, в конечном счете, с законами формирования «мощных» кластеров и нано частиц и определяет теоретическую основу современных нано технологий и процессов самоорганизации в конденсированных средах [5].

В настоящее время успешно развиваются новые методы экспериментального исследования кластерных систем, в том числе методы Раман и ИК-спектроскопии [7 – 9], которые положены в основу изучения кластеров в структуре жидкостей в редлагаемой диссертационной работе.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов исследования кластерных систем в структуре жидкостей. Проведено обоснование метода Раман-спектроскопии и описание экспериментальной установки для исследования Раман-спектров жидкостей [3, 8, 9] (см. рисунок 1).

На рисунке 2 представлены результаты измерений Раман-спектров для некоторых жидкостей.

В работе используется модуль спектрометрии комбинационного рассеяния на базе оптоволоконного двухканального спектрометра AvaSpec-2048FT-2-TEC, позволяющий проводить измерение с высоким спектральным разрешением (4 – 6 см $^{-1}$) тонкоструктурных спектров испускания объектов при возбуждении зелёной (532 нм) и красной (785 нм) линиями излучения лазерных источников.

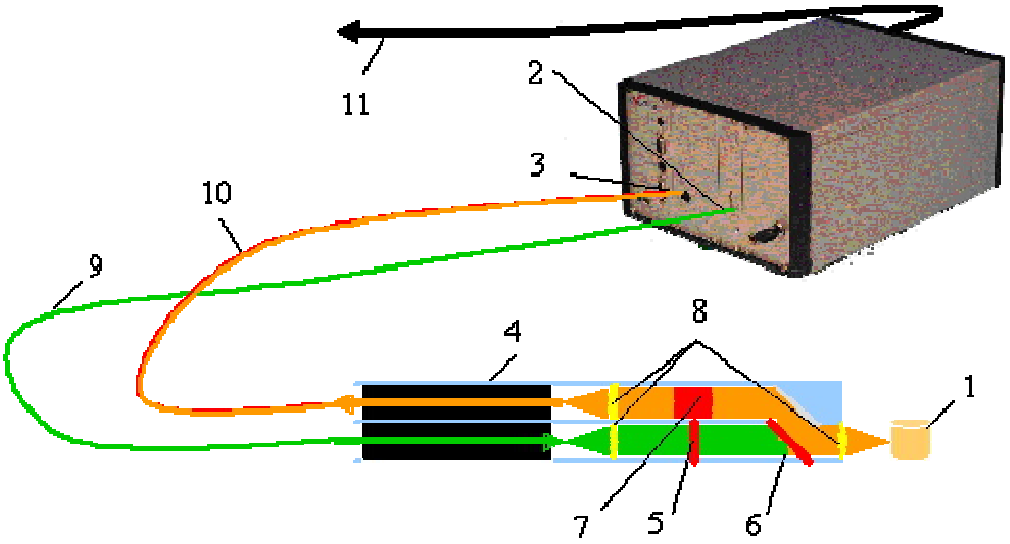
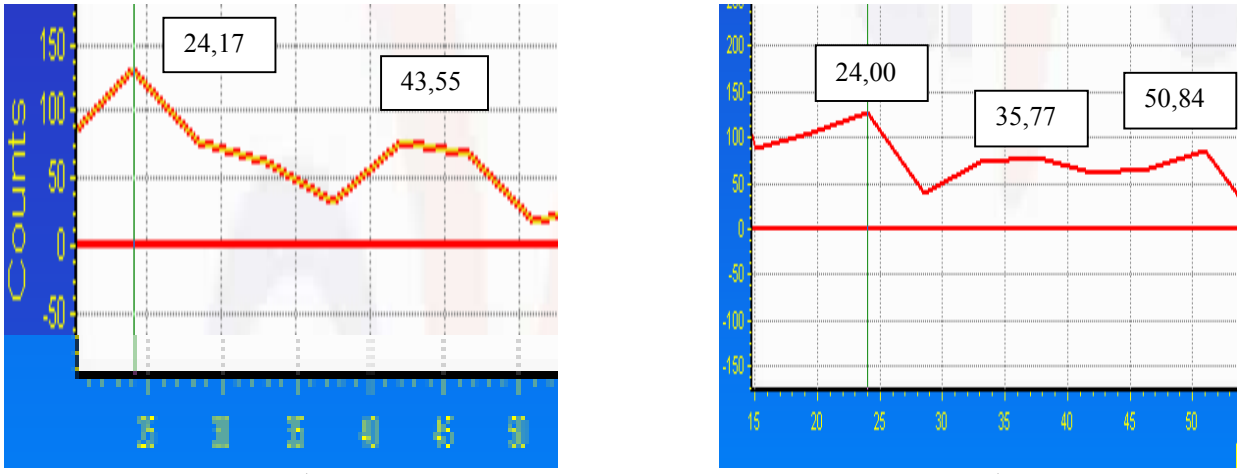


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для измерений спектров комбинационного рассеяния света [13, 14]:
1 – исследуемый образец; 2 – оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048FT-2-TEC; 3 – лазерный источник оптического возбуждения; 4 – рамановский пробник, содержащий широкополосный фильтр (5), дихроичное зеркало (6), узкополосный ночь-фильтр (7) и систему согласующих коллимационных линз (8); 9, 10 – оптоволоконные кабели; 11 – кабель USB-соединения с персональным компьютером



а) б)

Рисунок 2. Раман-спектры (см$^{-1}$) органических жидкостей при температуре 295 К: толуола (а), о-ксилола (б)

Для измерения динамической вязкости в жидкостях применен метод капиллярного истечения жидкости, который позволяет проводить исследования вязкости большого класса жидкостей в широком интервале температур с хорошей

точностью, что как раз и предусматривается физическими задачами в различных исследованиях.

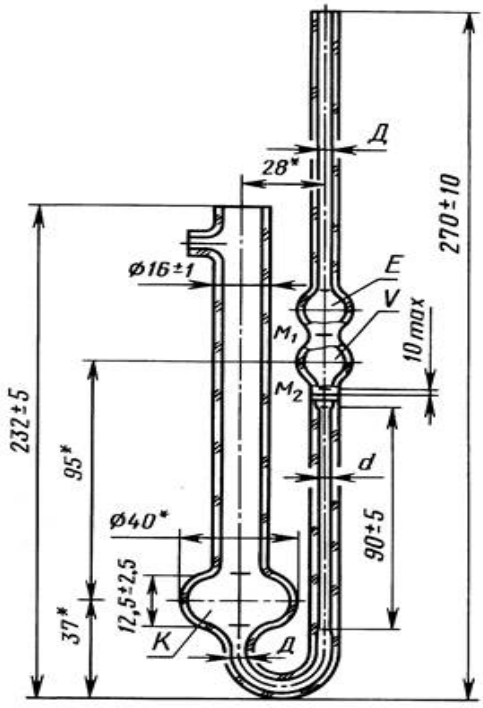


Рисунок 3. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4

Теория Гагена-Пуазейля приводит к следующему выражению для расчета динамической вязкости жидкостей:

$$\eta_S = \frac{\pi(P_1 - P_2)r_1^4}{8\upsilon l}\tau - \frac{m\rho\upsilon}{8\pi l}\frac{1}{\tau} = \rho\left(A\cdot\tau - \frac{B}{\tau}\right), \quad (1)$$

где m – заключено в пределах 1,10 ÷ 1,16, где ρ – плотность исследуемой жидкости, τ — время протекания ее через капилляр, A и B – постоянные данного вискозиметра.

Для экспериментального исследования вязкости органических жидкостей при атмосферном давлении был выбран вискозиметр промышленного производства типа ВПЖ-4, который может иметь диаметр капилляра от 0,37 мм до 1,55 мм и изготовлен из тугоплавкого кварцевого либо медицинского стекла. На рисунке 3 представлен чертеж используемого капиллярного вискозиметра, в таблице 1 приведены результаты контрольных измерений. Оценка погрешностей измерений динамической вязкости дает значение порядка 2-5%.

Проведенные контрольные измерения Раман-спектров и динамической вязкости с толуолом, о-ксилолом и хлорбензолом показали соответствие полученных результатов с заявленной точностью экспериментальных установок.

Таблица 1. Результаты контрольных измерений динамической вязкости в некоторых жидкостях при атмосферном давлении ($\eta_s \cdot 10^7$, $Па\,с$)

T, ^{0}C	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Толуол											
[31, 34]	5860	-	4660	-	3811	-	3190	-	2711	-	2310
[35]	5966	-	4751	-	3811	-	3186	-	2708	-	2352
Автор	5910	5250	4680	4200	3810	3480	3190	2930	2710	2480	2320
о-Ксилол											
Автор	8070	7090	6230	5600	5000	4530	4140	3760	3450	3180	2940
Хлорбензол											
Автор	8000	7100	6400	5700	5200	4750	4350	4000	3700	3450	3200

Третья глава посвящена анализу молекулярного строения и результатам исследования термодинамических свойств ряда органических жидкостей. Для решения физических задач об изучении упругих, калорических, вязкостных и Раман-спектров конденсированных сред был выбран ряд жидкостей, относящихся к циклическим углеводородам, в основе молекулярного строения которых лежит бензольное кольцо. В таблице 2 приведены основные термодинамические характеристики исследуемых жидкостей.

Таблица 2. Некоторые характеристики исследованных циклических углеводородов

№ п/п	*Жидкость и химическая формула*	ρ_{20}, *кг/м*^{3}	$\rho_{кр}$, *кг/м*^{3}	$n_{20}^{Д}$	$t_{кип}$, ^0C	$t_{пл}$, ^0C	$t_{кр}$, ^0C
1.	Бензол C_6H_6	879,2	304	1,5010	79,6	5,51	389,45
2.	Толуол C_7H_8	866,9	290	1,4966	109,7	-95,01	320,8
3.	о-Ксилол о-C_8H_{10}	875,1	287	1,5023	142,8	-25,18	358,44
4.	Этилбензол C_8H_{10}	866,7	290	1,4959	135,8	-94,98	346,4
5.	Фторбензол C_6H_5	1020,4	357	1,4662	85,0	-41,2	286,7
6.	Хлорбензол C_6H_5Cl	1106,2	365	1,5246	132,0	-45,58	359,2
7.	Бромбензол C_6H_5Br	1494,8	485	1,5602	156,2	-30,82	397,0

Упругие свойства исследованного класса жидкостей рассчитаны на основе акустических измерений и термодинамических данных, опубликованных в работе [10] в температурном интервале 20-120^{o0}C и позволяют выявить особенности в поведении упругих коэффициентов в зависимости от температуры и плотности.

Адиабатическая сжимаемость исследуемого класса жидкостей рассчитывалась по акустическим измерениям по формуле

$$\beta_s = \left(\rho C_0^2\right)^{-1}, \qquad (2)$$

где C_0 – скорость ультразвука, ρ – плотность жидкости.

Изотермическая сжимаемость исследуемых жидкостей рассчитывается на основе экспериментальных данных по скорости ультразвуковых волн C_0, плотности ρ, изобарической теплоемкости C_P согласно термодинамическому соотношению

$$\beta_T = \beta_S + \frac{\alpha_P^2 T}{\rho C_P} \quad , \qquad (3)$$

где α_P – изобарный коэффициент теплового расширения, T – температура жидкости.

Акустические исследования вещества, обладающие высокой точностью и знание изобарной теплоемкости C_P, позволяют вычислить коэффициент Пуассона на основе термодинамической формулы:

$$\gamma_A = 1 + \frac{\left(\alpha_F C\right)^2 T}{C_P}, \tag{4}$$

где C – скорость ультразвуковых волн, α_P – изобарный коэффициент теплового расширения, T – температура в жидкости. Погрешность расчета коэффициента Пуассона по формуле (4) составляет около 5%.

Изохорная теплоемкость для исследуемых жидкостей на линии равновесия жидкость-пар была рассчитана на основе экспериментальных данных по термодинамическому соотношению:

$$C_V = \frac{C_P}{\gamma} = \frac{C_P}{1 + \left(\alpha_V C\right)^2 T C_P^{-1}}, \tag{5}$$

где сохранены общепринятые обозначения физических величин и их размерностей.

В диссертационной работе показано, что в исследованном интервале температур 20–120 ^{0}C для выбранного класса жидкостей зависимость динамической вязкости от температуры можно описать соотношением

$$\eta_S = C_1 \sqrt{T} \exp\left[\frac{\Delta \bar{H}_{act.}}{kT}\right], \tag{6}$$

где C_1 – эмпирическая постоянная, $\Delta \bar{H}_{act.}$ – средняя энтальпия активации вязкого течения.

На основе полученных экспериментальных данных, с помощью термодинамических соотношений рассчитаны основные термодинамические параметры исследуемого ряда жидкостей на линии равновесия жидкость-пар. Выявлены особенности в поведении упругих и динамических свойств жидкостей на линии насыщения в зависимости от параметров состояния, молекулярного и надмолекулярного строения вещества.

Располагая массивом термодинамических свойств для жидкостей различной молекулярной и надмолекулярной структуры, появляется возможность комплексной проверки любой теории или модели для неупорядоченной конденсированной системы, в частности жидкостей различной физической природы.

В четвертой главе на основе полученных экспериментальных данных и расчетов по строгим термодинамическим соотношениям для упругих и калорических свойств исследуемого класса жидкостей проведен расчет

микроструктурных характеристик и частот в Раман-спектрах в рамках теории Френкеля и кластерной модели жидкостей.

В рамках теории Френкеля получены соотношения для расчета [1, 10]:
первого координационного числа Z_1

$$Z_1 = Z_0 \cdot \left[1 + \exp\left\{ -\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\upsilon}{\upsilon_f} - 1 \right) \right\} \right]^{-1}, \qquad (7)$$

где υ и $\upsilon_f = k\beta_T / \alpha_P$ – объем и свободный объем, приходящиеся на одну молекулу в жидкости, $Z_0 = 12$ – максимально возможное координационное число при плотной упаковке частиц;
радиуса первой координационной сферы:

$$R_{1ж} = \left[\frac{Z_1}{Z_0} + x \right]^{1/3} \cdot \upsilon^{1/3}, \qquad (8)$$

коэффициента молекулярной упаковки:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\rho}{\rho_C} \right) + x \right] \qquad (9)$$

где ρ *и* ρ_C – плотность и критическая плотность жидкости.

Коэффициента молекулярной упаковки η в органических жидкостях может меняться от 0,60–0,70 вблизи температуры плавления до значения 0,17–0,40 в критической области. Эти выводы подтверждаются независимыми методами определения величины η по вандерваальсовским радиусам и эффективным диаметрам молекул.

В рамках кластерной модели жидкостей [11] проведен расчет наиболее вероятного числа частиц в структуре кластера в зависимости от параметров состояния жидкости $(m = 4)$

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta = \frac{3\pi^2}{4} \eta \exp(\eta) \qquad (10)$$

Проведена оценка времени жизни наиболее вероятного кластера в жидкости:

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\tau_{\dim}}{\sqrt{(\hat{Z} - 1)}} \cdot \qquad (11)$$

Время жизни малых кластеров оценивается различными методами и заключено в пределах от $10^{-11} - 10^{-12}$ с. Оценки показывают, что такого времени

жизни кластеров достаточно для того, чтобы прилегающие слои жидкости обменялись своими молекулами, несущими соответствующие импульсы движения.

Установлено правило последовательного формирования кластеров в структуре жидкости, на основе которого получены соотношения для расчета частот в Раман-спектрах жидкости

$$\omega_{ij} = 0,387627... \sqrt{\frac{2\Delta H_{\text{dim.i}}}{J_{\text{dim.i}}}} \cdot \sqrt{F_j} \qquad (12)$$

$$\omega_{\min,i} = 0,387627 \sqrt{\frac{2\Delta H_{\text{dim,i}}}{J_{\text{dim,i}}}} \qquad (13)$$

где $\omega_{\min,i}$ – минимальная (граничная) частота либрационных колебаний для $i-ой$ конфигурации димера, $\Delta H_{\text{dim.i}}$ – энтальпия образования димерной конфигурации, $J_{\text{dim.i}}$ – момент инерции димерной конфигурации, $F_j = 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ...$ – числа Фибоначчи.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Проведен научно обоснованный выбор объектов исследования, представляющих собой циклические углеводороды (бензол, толуол, о-ксилол, этилбензол) и их галогенозамещенные (хлорбензол, бромбензол, фторбензол), позволяющий решить поставленные в работе задачи.

2. Получены Раман-спектры ряда технически важных органических жидкостей – углеводородов и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол) в области частот 15 – 1500 $см^{-1}$ и результаты измерения динамической вязкости этих жидкостей в интервале температур 20 – 120 ^{0}C.

3. Разработана методика расчета упругих параметров жидкостей на базе экспериментальных данных по плотности, скорости ультразвука, изобарной теплоемкости в рамках кластерной модели, массив вязко–упругих, структурных и спектроскопических свойств для исследуемых жидкостей.

4. Выявлена взаимосвязь параметров ближнего порядка в жидкостях и параметров, характеризующих кластерные образования (число частиц в кластере, радиус кластера, энергию связи димерных образований).

5. Выявлены закономерности в расположении спектральных полос Раман-спектров исследуемых жидкостей и взаимосвязь их с наиболее вероятным числом молекул в кластере.

6. Установлена закономерность в расположении спектральных линий Раман-спектра, которая заключается в том, что положение и интенсивность спектральных линий, обусловленых вращательно-либрационным движениями димеров в структуре кластеров, определяется числом частиц в наиболее устойчивых кластерах с определенным «магическим» числом частиц.

7. Предложен метод расчета средней энтальпии образования димерных конфигураций и глубины потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия в структуре наиболее вероятного кластера на основе измерений динамической вязкости жидкости, что позволило теоретически оценить частоты в Раман-спектрах жидкостей, тем самым установить взаимосвязь спектроскопических и вязкостных свойств жидкостей.

8. Выявлены особенности формирования кластерных систем в органических жидкостях – углеводородах и их галогенозамещенных (бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, о-ксилол, этилбензол, фторбензол) заключающиеся в том, что наиболее устойчивые кластерные образования должны содержать определенное «магическое» число частиц.

9. Показана принципиальная возможность определения кластерной структуры жидкостей по расположению линий Раман-спектров с учетом выявленных особенностей кластерных систем в органических жидкостях и их галогенозамещенных.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из перечня ВАК РФ российских рецензируемых научных журналов

1. Игнатенко, Н.М. Исследование Раман-спектров углеводородов и их галогенозамещенных в области частот 15–1500 $см^{-1}$ [Текст] / Н.М. Игнатенко, Г.А. Мельников, Е.Н. Черкасов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Техника и технологии. – 2017. – Т. 7, № 3(24). – С. 147-157.

2. Мельников, Г.А. Время жизни кластерных образований в жидкостях [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Апалькова // Известия Юго-западного государственного университета. – 2014. – № 3(54). – С. 111-117.

3. Мельников, Г.А. ИК-спектры и магические числа в кластерных системах [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Апалькова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. – 2014. – № 4. – С. 96-101.

Статьи в реферируемых международных изданиях (Scopus, Web of Science)

4. Melnikov, G. Cluster melting in effective potential model / G. Melnikov, S. Yemelianov, N. Ignatenko, E. Cherkasov, O. Manzhos [Electronic resource] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 168, № 1. – 012021 (6 pp). – Режим доступа**:** http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/168/1/012021/meta. Дата обращения: 20.11.2017.

5. Melnikov, G. Formation of cluster systems in condensed matter and IR spectra of liquids [Electronic resource] / G. Melnikov, N. Ignatenko, P. Krasnych, V. Melnikov, E. Cherkasov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. – P. 012064 (6 pp). – Режим доступа**:** http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012064/meta. Дата обращения: 20.11.2017.

6. Melnikov, G.A. The melting of cluster systems and nanoparticles models pair potential with an effective potential well (Article) [Text] / G.A. Melnikov, N.M. Ignatenko, V.G. Melnikov, E.N. Cherkasov, O.A. Manzhos // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. –. V. 8, № 3. – P. 03006-1 - 03006-4.

7. Melnikov, G.A. Some specific features of spectral bands location in the infrared spectra of crystals and liquids [Electronic resource] / G.A. Melnikov, N.M. Ignatenko, V.G. Melnikov, E.N. Cherkasov // IOP Conf. Ser: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81, № 1. – P. 12032 (6 pp). – Режим доступа**:** http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/81/1/012032/meta. Дата обращения: 20.11.2017.

8. Melnikov, G.A. The structure of small clusters and IR spectrum condensed matters [Text] / G.A. Melnikov, N.M. Ignatenko, V.G. Melnikov, E.N. Cherkasov, O.A. Manzhos // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. –. V. 7, № 4. – P. 04087-1 - 04087-3.

9. Melnikov, G.A. Elastic and caloric properties of cluster systems and nanoparticles [Text] / G.A. Melnikov, N.M. Ignatenko, V.G. Melnikov, E.N. Cherkasov, O.A. Apalkova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. . – V. 6, № 3. – P. 03016-1 - 03016-4.

Патенты на изобретение

10. Пат. 2551140 Российская Федерация, МПК F03H 1/00. Электрический ракетный двигатель [Текст] / С.Г Емельянов, Л.М. Червяков, Н.М. Игнатенко, Н.С. Кобелев, Е.Н. Черкасов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮЗГУ». – № 2013143444/06; заявл. 25.09.2013; опубл. 20.05.2015 Бюл. № 14.

11. Пат. 2612312 Российская Федерация, МПК B64G 1/24, B64G 1/40, F03H 1/00. Искусственный спутник [Текст] / С.Г Емельянов, Л.М. Червяков, Н.М. Игнатенко, Н.С. Кобелев, Е.Н. Черкасов; заявитель и патентообладатель

ФГБОУ ВО «ЮЗГУ». – № 2015148836; заявл. 13.11.2015; опубл. 06.03.2017 Бюл. № 7.

12. Пат. 2618636 Российская Федерация, МПК F03H 1/00. Электрический ракетный двигатель [Текст] / С.Г Емельянов, Л.М. Червяков, Н.М. Игнатенко, Н.С. Кобелев, Е.Н. Черкасов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮЗГУ». – № 2015140085; заявл. 22.09.2015; опубл. 05.05.2017 Бюл. № 13.

Публикации в других изданиях

13. Мельников, Г.А. Алгоритмы Фибоначчи формирования кластерных систем в конденсированных средах [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов // Материалы XIII Международная научно-технической конференции «Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации "Распознавание - 2017", Курск, 16 - 19 мая 2017. – С. 247-250.

14. Мельников, Г.А. Квазикристаллическое строение кластерных систем и наночастиц [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии Сборник материалов III Международной научной конференции, Тула, 2016. – С. 43-48.

15. Мельников, Г.А. Критерий плавления линдемана для кристаллов, наночастиц и кластеров в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии Сборник материалов III Международной научной конференции, Тула, 2016. – С. 49-54.

16. Мельников, Г.А. Плавление кластерных систем и наночастиц в модели парного потенциала с эффективной потенциальной ямой / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения. Труды XIII Международной конференции. Часть I, Курск, 2016. – С. 217-225.

17. Мельников, Г.А. Плавление кристаллов с плотной упаковкой [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Молодежь и XXI век-2016. Материалы VI Международной молодежной научной конференции, Тула, 25-26 февраля 2016. – Т.4. – С. 57-59.

18. Мельников, Г.А. Скорость звука в жидкостях в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.Н. Черкасов, О.А. Апалькова // Труды XXVII сессии Российского акустического общества, посвященная памяти ученых-акустиков. ФГУП «Крыловский государственный научный центр» А.В. Смольякова и В.И. Попкова, Санкт-Петербург, 16-18 апреля 2014. – С. 1-10.

19. Мельников, Г.А. Расчет параметров димеров в простых жидкостях на основе уравнения состояния [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. Сборник научных трудов по материалам III Международной научно-практической конференции. Часть II, Белгород, 2014. – С. 14-20.

20. Игнатенко, Н.М. Анализ качества воды и жидких систем в кластерной модели ИК-спектроскопии в дальней области спектра [Текст] / Н.М. Игнатенко, Г.А. Мельников, Е.Н. Черкасов // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. Материалы Крымской международной научно-практической конференции «Энерго-ресурсосбережение и экологическая безопасность», Курск, 2014. – № 3(7). – С. 68-72.

21. Мельников, Г.А. Упругие и к кие свойства кластерных систем и наночастиц [Текст] / Г.А. Мельни .М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Апалькова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Труды XI Международной конференции. Часть II, Курск, 2014. – С. 21-25.

22. Мельников, Г.А. Особенности димерных образований в конденсированных средах [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Перспективное развитие науки, техники и технологий сборник научных статей материалы IV Международной научно-практической конференции, Курск, 2014. – С. 217-219.

23. Мельников, Г.А. Особенности ИК-спектров жидкостей и золотое правило в расположении спектральных линий [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.Н. Черкасов // Необратимые процессы в природе и технике. Труды восьмой Всероссийской конференции. Часть III, Москва, 27-29 января 2015. – С. 21-25.

24. Мельников, Г.А. Энергия активации и вязкость жидкостей в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Молодежь и XXI век - 2015. Материалы V Международной молодежной конференции, Курск, 26-27 февраля 2015. – Т.3. – С. 23-27.

25. Игнатенко, Н.М. Распознавание жидкостей по их ИК-спектрам в рамках кластерной модели [Текст] / Н.М. Игнатенко, Г.А. Мельников, Э.И. Ватутин, Е.Н. Черкасов // Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации. Сборник материалов XII Международной научно-технической конференции, Курск, 2015. – С. 150-152.

26. Игнатенко, Н.М. Индексы Миллера и числа Фибоначчи в структуре кубических кристаллов и кластерных систем [Текст] / Н.М. Игнатенко,

Г.А. Мельников, Э.И. Ватутин, Е.Н. Черкасов // Техника и технологии: пути инновационного развития Сборник научных трудов 5-ой Международной научно-практической конференции, Курск, 2015. – С. 152-160.

27. Мельников, Г.А. Кластерные образования в структуре жидкостей [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых - 2015. Сборник научных статей 4-й Международной молодежной научной конференции: в 4-х томах, Курск, 2015. – С. 41-46.

28. Мельников, Г.А. Распределение малых кластеров по количественному составу в конденсированных средах. [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Физика и технология наноматериалов и структур. Сборники научных статей 2-й Международной научно-практической конференции: в 2-х томах, Курск, 2015. – С. 225-231.

29. Мельников, Г.А. Структура малых кластеров и ИК-спектры конденсированных сред [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Физика и технология наноматериалов и структур. Сборники научных статей 2-й Международной научно-практической конференции: в 2-х томах. Курск, 2015. –С. 231-236.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов [Текст] / Я.И. Френкель. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Т.3. – 458 с.

[2]. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей [Текст] / Дж. Гиршфельдер, С. Кертисс, Р. Берд. – М.: ИЛ., 1961. – 929 с.

[3]. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел [Текст] / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

[4]. Фейнман, Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики [Текст] / Р.Ф. Фейнман // Рос. хим. журнал. – 2002. – № 46(5). – С. 4-6.

[5]. Суздалев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст] / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

[6]. Востриков, А.А. Генерация кластеров при свободном расширении молекулярных газов в вакуум [Текст] / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 125, Вып. 2. – С. 222-232.

[7]. Bertie, J.E. Infrared intensities of liquids XXIV: optical constants of liquid benzene-h6 at 25 C extended to 11.5 cm^{-1} and molar polarizabilities and integrated intensities of benzene-h6 between 6200 and 11.5 cm^{-1} [Text] / J.E. Bertie, C.D. Keefe // Journal of Molecular Structure. – 2004. – № 695, 696. – P. 39-57.

[8]. Андреев, А.И. Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система [Электронный ресурс] / А.И. Андреев, С.В. Мухин, В.В. Некрасов, В.А. Никитенко, А.В. Пауткина. – Москва. – 2008. – Режим доступа**:** http://www.avantes.ru/articles/up1/index.php. Дата обращения: 01.03.2017.

[9]. Смирнов, С.В. Методы и оборудование контроля параметров технологических процессов производства наногетероструктур и наногетероструктурных монолитных интегральных схем [Текст] / С.В. Смирнов – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2010. – 97 с.

[10]. Игнатенко, Н.М. Взаимосвязь показателя преломления и теплофизических свойств органических жидкостей в рамках кластерной модели [Текст] / Н.М. Игнатенко, Г.А. Мельников, А.В. Полянский – Курск: ЮЗГУ, ЗАО «Университетская книга», 2016. – 143 с.

[11]. Мельников, Г.А. Кластерная теория и релаксационные процессы в жидкостях [Текст] / Г.А. Мельников. – Курск: КГУ, 2010. – 160 с.

Подписано в печать Формат 60х84/16. Печать офсетная.
Усл. печ.л. 1.0, Тираж 100 экз. Заказ
Отпечатано в издательстве ЮЗГУ
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.