

Полянский Андрей Владимирович

***Исследование взаимосвязи показателя преломления и
термодинамических свойств органических жидкостей в рамках
дырочной теории и кластерной модели***

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Курск 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Юго-Западный государственный университет»
на кафедре общей и прикладной физики

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

Официальные оппоненты: **Голев Игорь Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор,
Российский государственный торгово-
экономический университет (Воронежский
филиал), заведующий кафедрой социально-
гуманитарных и естественнонаучных дисциплин
Шахов Андрей Викторович
кандидат физико-математических наук, доцент,
Курский государственный университет, доцент
кафедры общей физики и нанотехнологий

Ведущая организация: Белгородский государственный университет,
г. Белгород

Защита состоится 4 декабря 2013 г. в 13³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета.

Автореферат разослан « » октября 2013 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, ЮЗГУ, учёному секретарю дисс. совета Д 212.105.04 Росляковой Л.И., факс 8(4712)50-48-00.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.105.04, кандидат
физико-математических наук



Л.И. Рослякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органические жидкости нашли широкое применение в народном хозяйстве. Имеется острая необходимость в получении новых жидкостей, обладающих уникальными заданными свойствами. Для разработки новых эффективных технологических процессов синтеза жидкостей с заданными свойствами необходимо знание широкого круга их термодинамических, структурных и оптических свойств в зависимости от параметров состояния.

Значительный научный и практический интерес представляют всесторонние исследования подобных по структуре органических жидкостей, отличающихся величиной и природой межмолекулярных сил (*н-алканы, н-спирты и циклические углеводороды и др.*), что позволяет выявить влияние структурных особенностей строения молекул жидкостей на термодинамические и оптические свойства жидкостей, и создает предпосылки для разработки физически обоснованных моделей для прогнозирования этих свойств в зависимости от температуры и плотности. Оптические параметры, в частности показатель преломления, несут важную информацию о составе, строении молекул и свойствах образованных на их основе жидкостей.

Существенный вклад в теоретические и экспериментальные исследования оптических процессов в жидкостях внесли известные ученые: Н.А. Lorentz [1], L. Onsager [2], С.Ј.В. Böttcher [3], Я.И. Френкель, А.И. Губанов [4], Б.В. Иоффе [5], В.П. Фронтасьев, Л.С. Шрайбер [6], О.Г. Боков, Н.К.Сидоров [7]. В теоретическом плане изучение взаимосвязи оптических, микроструктурных и термодинамических свойств вещества сводится к построению определенной модели эффективного электрического поля, действующего на молекулу в среде, и исследованию зависимости поляризуемости молекул от свойств эффективного поля и параметров состояния вещества. Поляризуемость молекул позволяет установить связь с показателем преломления, который характеризует свойства среды в целом. Одним из эффективных и оперативных методов измерения показателя преломления является рефрактометрический метод, который получил широкое практическое применение в различных отраслях промышленности для проведения количественного, структурного анализа и идентификации химических соединений.

Цель диссертационного исследования

На основе экспериментальных измерений показателя преломления жидкостей разработать методы расчета его температурной зависимости в широком интервале температур в рамках дырочной теории и кластерной модели.

Задачи исследования

- создание экспериментальной установки для изучения зависимости показателя преломления жидкостей от температуры;
- формирование массива данных о термодинамических и оптических свойствах исследуемых жидкостей (*н-алканы, н-спирты и циклические углево-*

дороды) для широкой области температур по результатам экспериментальных измерений, необходимых для проведения теоретических расчетов;

- формирование таблиц данных по микроструктурным характеристикам исследуемых жидкостей, рассчитанных на основе дырочной теории и кластерной модели;

- исследование зависимости эффективной поляризуемости и куба онсагеровского радиуса от температуры и свободного объема для жидкостей различной молекулярной структуры;

- изучение взаимосвязи термодинамических, включая упругие, свойств органических жидкостей с их структурными и оптическими свойствами на основе дырочной и кластерной моделей;

- анализ полученных результатов расчета показателя преломления в рамках дырочной теории и кластерной модели в сравнении с экспериментальными данными.

Предмет и объект исследований Объектом исследований являются органические жидкости: *н-алканы*, *н-спирты* и циклические углеводороды. Предметом исследования – показатель преломления в зависимости от термодинамических и структурных свойств жидкостей.

Научная новизна работы

- разработан метод расчета показателя преломления в зависимости от параметров состояния в рамках дырочной теории, с использованием формулы Онсагера-Беттхера;

- рассчитана эффективная поляризуемость для многоатомных молекул линейной и циклической структуры в рамках кластерной модели и исследована ее зависимость от температуры в интервале: от точки плавления до температуры кипения;

- в рамках кластерной модели с использованием формулы Френкеля-Губанова получено аналитическое выражение, позволяющее рассчитать значение показателя преломления в зависимости от параметров состояния;

- установлено, что для расчета показателя преломления жидкостей в рамках дырочной теории необходимо иметь информацию о ее термодинамических характеристиках, включая упругие, в зависимости от параметров состояния. В рамках кластерной модели, для достижения поставленной цели, достаточно иметь информацию о плотности и критических параметрах жидкости.

Теоретическая и практическая значимость

Установлена взаимосвязь показателя преломления и термодинамических свойств органических жидкостей и разработаны методы расчета температурной зависимости показателя преломления в рамках дырочной теории и кластерной модели.

Сформирован массив теплофизических, оптических и структурных характеристик 15 исследованных органических жидкостей (*н-алканы*, *н-спирты* и *циклические углеводороды*) от температуры плавления до температуры кипения, который может быть использован в научных, инженерных и химико-технологических расчетах.

Создана рефрактометрическая установка для измерения показателя преломления в зависимости от температуры, которая может использоваться как в производстве, так и в учебном процессе.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты измерений показателя преломления жидкостей в области температур 20-60⁰С.

2. Массив термодинамических, структурных и оптических характеристик исследованных жидкостей, рассчитанный на основе экспериментальных данных в рамках дырочной теории и кластерной модели в интервале температур от температуры плавления до температуры кипения.

3. Методы и результаты расчетов температурной зависимости показателя преломления в рамках дырочной теории Френкеля с использованием формулы Онсагера-Беттхера.

4. Методы и результаты исследования температурной зависимости показателя преломления в рамках кластерной модели с использованием формулы Френкеля-Губанова.

Достоверность результатов экспериментальных исследований подтверждается использованием стандартного поверенного оборудования, серией контрольных измерений, и сравнением полученных экспериментальных и теоретических результатов с данными других авторов и сопоставлением результатов, полученных в рамках различных моделей.

Личный вклад автора Состоит в экспериментальном измерении показателя преломления, в формировании массива оптических, термодинамических и структурных характеристик исследованных жидкостей от температуры плавления до температуры кипения, в разработке методов расчета показателя преломления в рамках дырочной теории и кластерной модели, в подготовке научных публикаций по теме диссертационной работы.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности В соответствии с областью исследования специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния диссертация включает в себя исследование взаимосвязи показателя преломления и термодинамических свойств органических жидкостей в рамках дырочной теории и кластерной модели. Полученные результаты соответствует пунктам 1 и 5 паспорта специальности в части касающейся теоретического и экспериментального изучения зависимости оптических и термодинамических свойств органических жидкостей и создания методов прогнозирования показателя преломления органических жидкостей в зависимости от температуры.

Апробация результатов исследования Основные материалы и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на I Международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики» (Курск, 2009), на 39 Winter School on Wave and Quantum Acoustics (SZCZYRK 2010), на XXII сессии Российского Акустического Общества, Сессии Научного Совета РАН по Акустике (Москва, 2010), на XVIII Российской научно-технической конференция с международным участием «Мате-

риалы и упрочняющие технологии», (Курск 2010), на VI Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва 2011) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложения. Содержание работы изложено на 151 странице, из них 116 страниц основного текста, включая 36 рисунков, 17 таблиц и библиографического списка из 142 наименований, приложение состоит из 3 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цель и задачи, которые необходимо решить для достижения цели исследования, обозначена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлена структура диссертационной работы.

В первой главе дается краткий обзор современного состояния теории поляризации. Рассмотрены наиболее важные теоретические соотношения, связывающие оптические свойства конденсированных сред с их термодинамическими и структурными свойствами. На основе анализа существующих подходов к расчету температурной зависимости показателя преломления жидкостей сделан вывод о возможности разработки методов его расчета на основе известных физических моделей.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования и приведены их некоторые термодинамические и структурные характеристики (см. табл. 1).

Таблица 1

№ п/п	Жидкость	ρ_{20} , кг/м ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	$t_{кр}$, °C	n_{20}^D
1	н-гексан C ₆ H ₁₄	659,1	-95,3	68,7	234,7	1,3751
2	н-гептан C ₇ H ₁₆	683,7	-90,6	98,4	267,1	1,3878
3	н-октан C ₈ H ₁₈	702,5	-56,8	152,2	295,4	1,3977
4	н-нонан C ₉ H ₂₀	717,8	-53,5	150,6	321,4	1,4054
5	Бензол C ₆ H ₆	879,2	5,51	79,6	389,45	1,5010
6	Толуол C ₇ H ₈	866,9	-95,01	109,7	320,8	1,4966
7	о-Ксилол о-C ₈ H ₁₀	875,1	-25,18	142,8	358,44	1,5023
8	п-Ксилол п- C ₈ H ₁₀	860,9	-13,26	136,8	345,0	1,4957
9	м-Ксилол м- C ₈ H ₁₀	864,6	-47,87	138,4	346,0	1,4973
10	Хлорбензол C ₆ H ₅ Cl	1106,2	-45,58	132,0	359,2	1,5246
11	Метанол CH ₃ OH	791,3	-98	64,7	240	1,3289
12	Этанол C ₂ H ₅ OH	789,3	-114,5	78,3	243,1	1,3616
13	Пропанол-1 C ₃ H ₇ OH	803,5	-126	97,8	263,7	1,3847
14	Бутанол-1 C ₄ H ₉ OH	809,6	-89,5	117,6	288	1,3990
15	Пентанол-1 C ₅ H ₁₁ OH	814,4	-78,8	137,3	588,5	1,4096

Третья глава посвящена получению и анализу экспериментальных данных, необходимых для достижения поставленной в диссертационной работе цели.

Экспериментальные данные о показателе преломления жидкостей, представленные в справочной и научно-технической литературе, имеют недостаточные интервалы температур изменения этой величины, что приводит к необходимости создания установки для измерения значений показателя преломления в зависимости от температуры в более широком интервале.

Для измерений показателя преломления жидкостей была создана рефрактометрическая установка, основой которой служит рефрактометр типа Пульфриха ИРФ - 23. В качестве источника излучения, дающего линейчатый спектр, выбран He-Ne лазер ЛГИ-201 ($\lambda = 623,8 \text{ нм}$). Температура жидкости поддерживалась постоянной с помощью циркуляционного термостата и измерялась поверенным ртутным термометром с погрешностью $0,1^\circ\text{C}$.

Блок-схема экспериментальной установки для измерения температурной зависимости показателя преломления представлена на рис. 1.

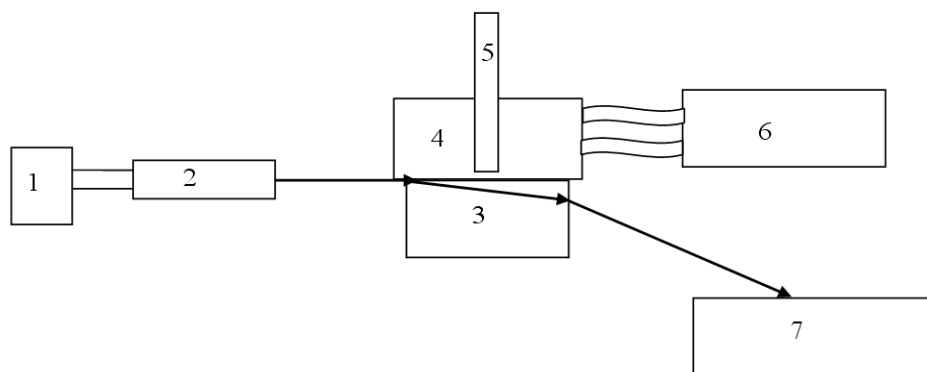


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для измерения температурной зависимости показателя преломления:

- 1 – блок-питания, 2 – лазер ЛГИ-201, 3 – измерительная призма,
4 – нагреватель с ребристой поверхностью, 5 – ртутный термометр,
6 – циркуляционный термостат, 7 – отсчетное устройство

Показатель преломления рассчитывался по формуле:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi},$$

где n – показатель преломления жидкости, N – показатель преломления материала призмы, φ – угол выхода луча.

Измерения показателя преломления проведены для всех исследованных жидкостей в температурном интервале 20°C - 60°C .

Абсолютная погрешность измерений показателя преломления при температурах 20°C - 40°C составляла $3 \cdot 10^{-5}$, при температурах, близких к 60°C , ошибка достигала $2 \cdot 10^{-4}$ и была вызвана несовершенством системы термостатирования.

Проведенная серия контрольных измерений и сравнение с данными других авторов подтверждает высокую надежность экспериментальной установки в указанной области температур и возможность ее применения для измерения температурной зависимости показателя преломления других жидкостей.

Систематизированы имеющиеся экспериментальные данные различных авторов по скорости звука, плотности и изобарной теплоемкости, необходимые для проведения расчетов в интервале температур от точки плавления до точки кипения.

В четвертой главе рассматривается применение дырочной теории и кластерной модели для расчета температурной зависимости показателя преломления.

В рамках дырочной теории Френкеля разработан метод расчета онсагеровского радиуса и показателя преломления в зависимости от параметров состояния для жидкостей с разной молекулярной структурой.

В рамках дырочной теории первое координационное число в жидкости (число ближайших соседей), связано с первым координационным числом в кристалле соотношением [8]:

$$Z_1 = Z_0 \left[1 + \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left(\frac{v}{v_f} - 1 \right) \right\} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где Z_0 – первое координационное число в кристалле ($Z_0=12$ для циклических углеводородов, $Z_0=6$ для линейных углеводородов и спиртов), v_f – свободный

объем, $v = \frac{\mu}{\rho N_A}$ – объем, приходящийся на одну частицу, μ – молярная масса,

ρ – плотность, N_A – число Авогадро.

Свободный объем определялся по формуле:

$$v_f = \frac{k\beta_T}{\alpha_p}, \quad (2)$$

где β_T – изотермическая сжимаемость, α_p – коэффициент теплового расширения жидкости, k – постоянная Больцмана.

Изотермическая сжимаемость рассчитывалась по известному термодинамическому соотношению:

$$\beta_T = \beta_s \left(1 + \frac{\alpha_p^2 C^2 T}{C_p} \right), \quad (3)$$

в котором $\beta_s = (\rho C^2)^{-1}$ – адиабатическая сжимаемость, C – скорость ультразвука в жидкости, C_p – изобарная теплоемкость, T – температура жидкости.

На рисунке 3 представлена зависимость первого координационного числа от температуры.

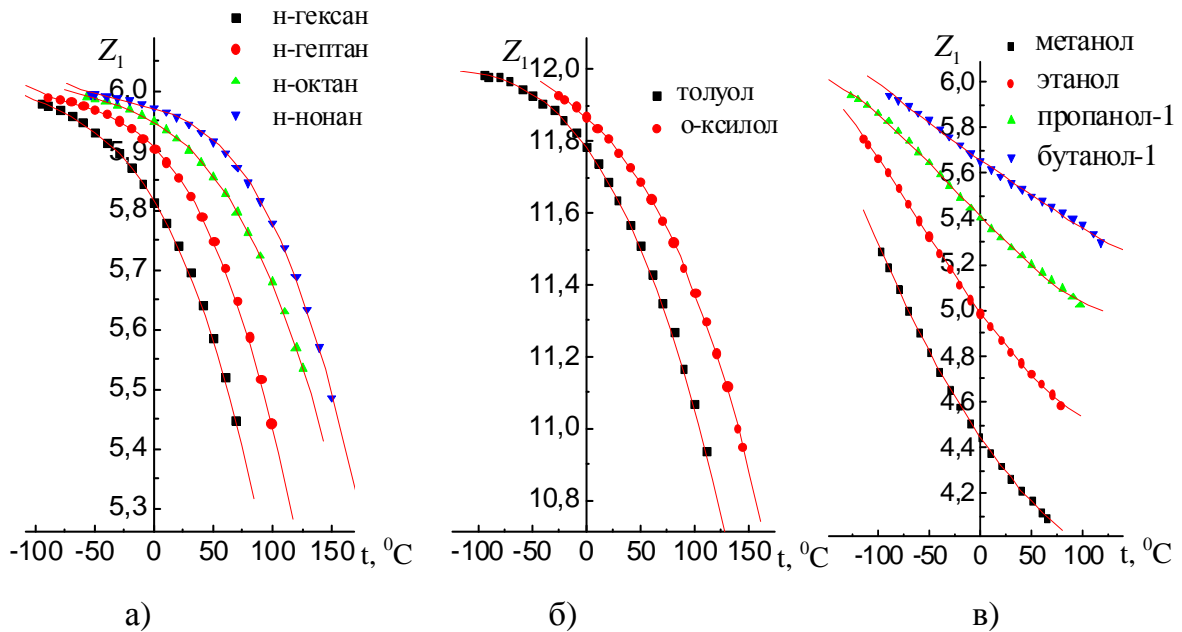


Рис. 4. Зависимость радиуса первой координационного числа от температуры для некоторых а) н-алканов, б) циклических углеводородов, в) н-спиртов

Структура благородных газов, простых органических жидкостей и циклических углеводородов моделируется ГЦК решеткой, и радиус первой координационной сферы рассчитывается по формуле [8]:

$$R_{1.жс} = \left[\frac{Z_1}{Z_0} + \chi \right]^{1/3} \cdot v^{1/3}, \quad (4)$$

где $\chi = 0.4144$ – структурный фактор ГЦК решеткой, которой определяется по предельному переходу из жидкости в кристалл.

Для линейных углеводородов радиус первой координационной сферы рассчитывался по формуле:

$$R_1 = 2 \cdot \left(\frac{v}{\pi \cdot l_{мол}} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

$$\text{Длина молекулы н-парафина: } l_{мол} = [(n-1) \cdot l_{C-C} + 2 \cdot l_{C-H}] \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (6)$$

$$\text{длина молекул н-спирта: } l_{мол} = [(n-1) \cdot l_{C-C} + 2l_{C-H}] \sin \frac{\alpha}{2} + l_{C-O} \sin \frac{\gamma}{2}, \quad (7)$$

где n – номер гомолога в ряду, $l_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$, $l_{C-H} = 1.096 \text{ \AA}$ и $l_{C-O} = 1.43 \text{ \AA}$ – длины соответствующих связей, α – валентный угол между связями $C-C-C$ и $H-C-H$ (среднем 109°) и γ – валентный угол между связью $C-O-H = 110^\circ$.

Зависимость радиуса первой координационной сферы от температуры представлена на рис. 4.

Проведенные вычисления показали, что значения Z_1 и R_1 согласуются с результатами рентгенографических, оптических и спектроскопических измерений, что указывает на возможность использования рассмотренных аналитических выражений для расчета для оценки особенностей структуры исследованных жидкостей.

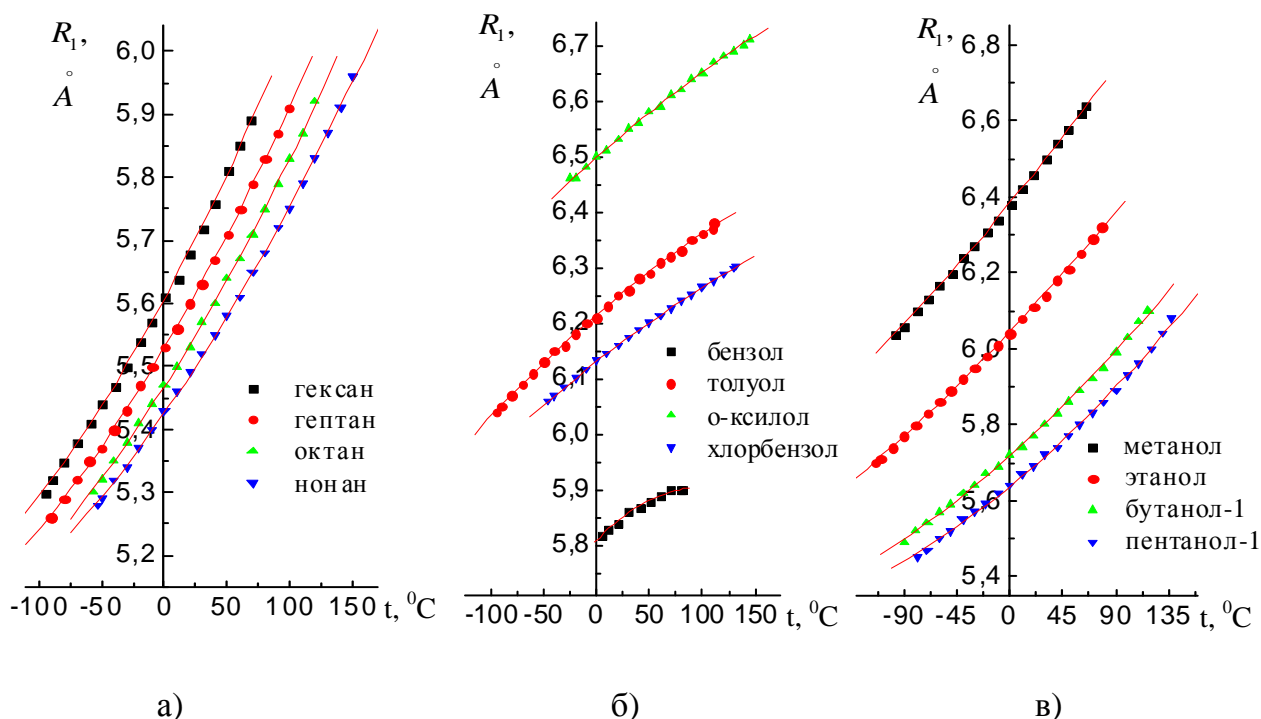


Рис. 4. Зависимость радиуса первой координационной сферы от температуры для некоторых а) н-алканов, б) циклических углеводородов, в) н-спиртов

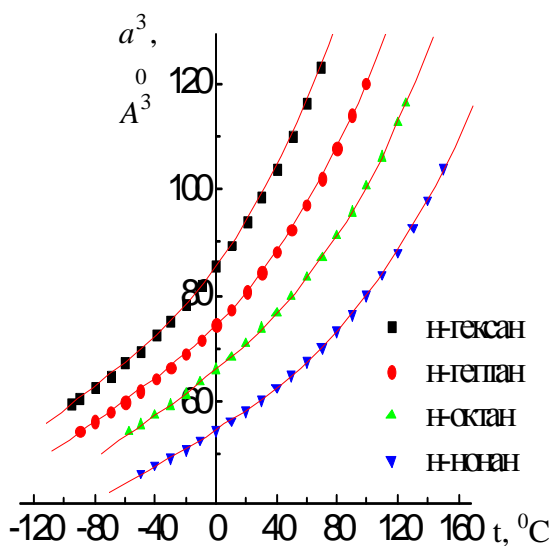


Рис.5. Зависимость a^3 от температуры для некоторых н-алканов

По формуле Бокова [7] проведен расчет куба онсагеровского радиуса как функции параметров ближнего порядка в жидкости R_1 , и Z_1 :

$$a^3 = \frac{R_1^6}{1,15Z_1(\alpha_0 + a_0^3)}, \quad (8)$$

где $a_0^3 = (4\pi N_0/3)^{-1}$, N_0 – число частиц в единице объема, α_0 – средняя поляризуемость молекулы. Зависимость a^3 от температуры (от температур плавления до кипения) для н-алканов представлена на рис.5. Аналогичный вид имеет зависимость a^3 от температуры для циклических углеводородов и н-спиртов.

На основе формулы Онсагера-Беттхера [2, 3] проведен расчет

$$\frac{12\pi N_0 n^2}{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \quad (9)$$

показателя преломления в зависимости от параметров состояния. По известным значениям показателя преломления n и кубу онсагеровского радиуса a^3 для заданной температуры была рассчитана поляризуемость молекулы α . Полагая поляризуемость молекулы постоянной, вычислив величину a^3 по формуле (8) при других температурах и решив нелинейные уравнения (9), были определены показатели преломления n в более широком температурном интервале.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных, показало, что для исследованных жидкостей наблюдается хорошее согласие величины n с экспериментальными значениями (отличие до 0,1%) (рис.7). Расхождение с экспериментом, по-видимому, связано с возможными изменениями поляризуемости молекул α с температурой.

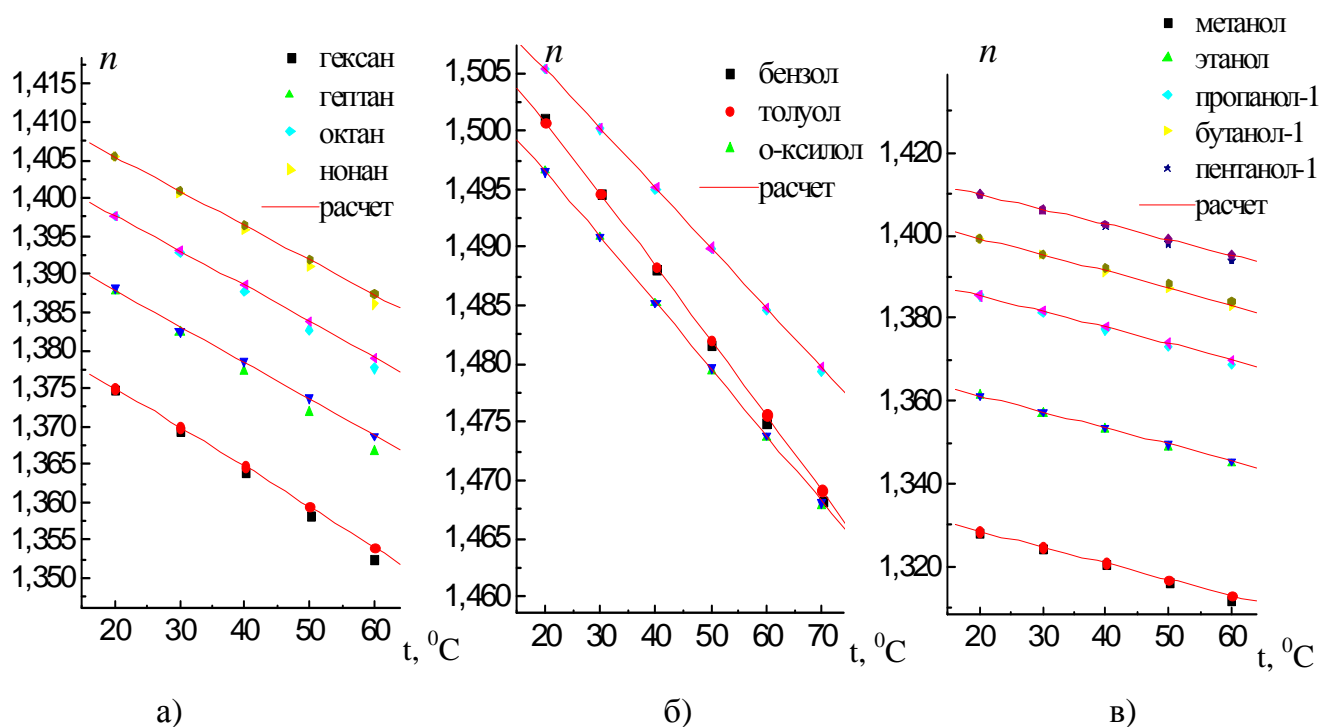


Рис. 7. Сравнение экспериментальных данных по показателю преломления n с расчетными для а) n-алканов, б) циклических углеводородов, в) n-спиртов

В результате проведенного анализа было выявлено, что для расчета показателя преломления в зависимости от параметров состояния на базе дырочной модели необходимо располагать данными о термодинамических характеристиках жидкостей, включая упругие, в зависимости от параметров состояния и значением показателя преломления вещества при одной температуре.

В рамках кластерной модели показана возможность применения формулы Френкеля-Губанова [4] для расчета значений показателя преломления в зависимости от параметров состояния:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{v} \alpha_{эфф} \quad (10)$$

Получено соотношение для расчета эффективной поляризуемости молекул жидкости в зависимости от параметров состояния:

$$\alpha_{eff} = \alpha_0 \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\bar{Z}}{Z_{max}} \right), \quad (11)$$

где $Z_{max}=13$ –максимально возможное число частиц в малом кластере, \bar{Z} - среднее число частиц в кластере.

В рамках кластерной модели среднее число частиц в кластере \bar{Z} рассматривается в качестве характеристики ближнего порядка в жидкостях и используются для прогнозирования теплофизических и оптических свойств кластерных систем в зависимости от параметров состояния.

Среднее число частиц в кластере \bar{Z} рассчитывается по правилам математической статистики. Если в качестве функции плотности распределения выбрать распределение Эрланга с параметром $m = 4$, среднее число частиц в кластере определяется выражением [9]:

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z \cdot f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)! \lambda} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = 10\eta(1+\eta), \quad (12)$$

где η – коэффициент молекулярной упаковки.

Коэффициент молекулярной упаковки рассчитывается по формуле:

$$\eta = 0.74 \cdot \frac{\mu P_c V_c}{RT_c} \cdot \rho_*, \quad (13)$$

в которой P_c, T_c, V_c – давление, температура и объем в критической точке жидкость – пар, $\rho_* = (\rho / \rho_c)$ – приведенная плотность вещества.

С учетом выражения для среднего числа частиц в кластере эффективную поляризуемость молекул в зависимости от параметров состояния можно рассчитывать по формуле:

$$\alpha_{eff} = \alpha_0 \left[1 + \frac{1}{3Z_{max}} \left\{ 7.4 \frac{\mu P_c V_c}{RT_c} \rho_* \left(1 + 0.74 \frac{\mu P_c V_c}{RT_c} \rho_* \right) \right\} \right] \quad (14)$$

По формуле (14) были рассчитаны значения эффективной поляризуемости молекул для жидкостей, не обладающих и обладающих собственным дипольным моментом. Показано, что температурная зависимость α_{eff} для исследованных жидкостей не обнаруживает никаких особенностей, исключение составляет только вода с сильными водородными связями. Поэтому не представляется возможным в эффективной средней поляризуемости выделить в отдельности электронную поляризуемость α_e и поляризуемость, связанную с собственным дипольным моментом молекул α_{dip} . Зависимость приведенной поляризуемости α_{eff} / α_0 от приведенной температуры T/T_c для жидкостей с различной структурой молекул представлена на рис. 8.

Соотношение (14) можно использовать и для расчета значений эффективной поляризуемости в парообразном состоянии. На рис. 9. представлены результаты расчета электронной поляризуемости атомов аргона на линии равновесия жидкость-пар в зависимости от температуры для жидкой и паровой фаз.

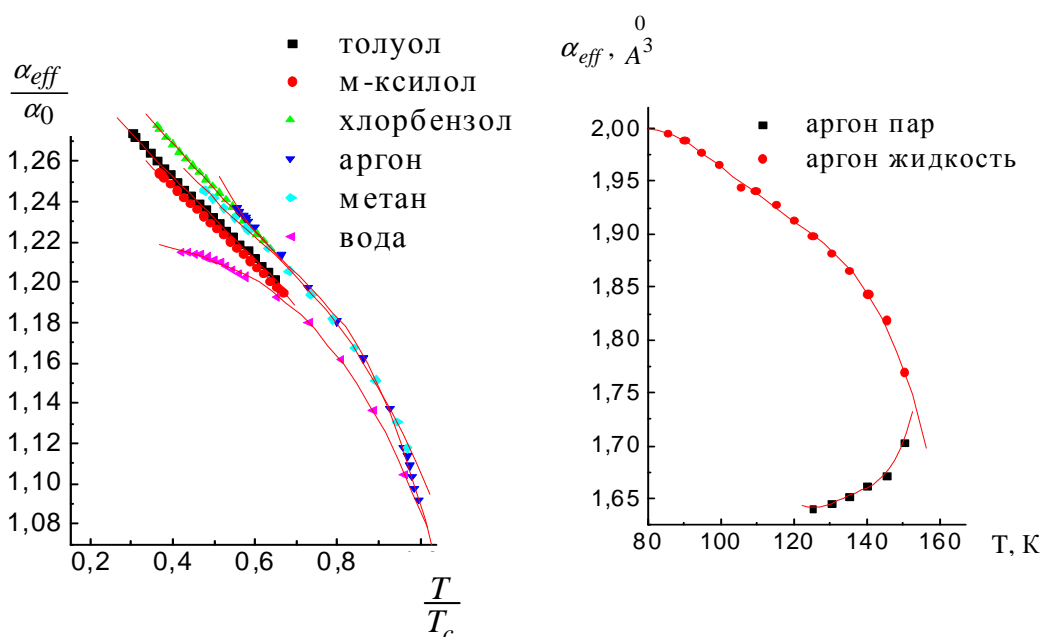


Рис. 8. Зависимость приведенной эффективной поляризуемости молекул от приведенной температуры на линии насыщения

Рис. 9. Зависимость эффективной поляризуемости атомов аргона вдоль линии насыщения

С учетом формулы Френкеля - Губанова (10) и соотношения (14) для расчета значений показателя преломления в зависимости от параметров состояния вещества получаем формулу:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{v} \alpha_0 \left[1 + \frac{10 \cdot A \cdot \rho_* (1 + A \cdot \rho_*)}{3Z_{\max}} \right], \quad (15)$$

где $A = 0.74 \cdot \frac{\mu P_c V_c}{RT_c}$ - постоянный коэффициент для данной жидкости.

Правая часть соотношения (15) является функцией плотности вещества, величина которой определяется экспериментально с высокой точностью и хорошо известна для многих веществ при различных температурах, средняя поляризуемость молекулы α_0 может быть определена по известному значению показателя преломления вещества при какой-либо температуре, в том числе и по данным в газовом или кристаллическом состоянии.

Отличие значений показателя преломления, рассчитанных по формуле (15) и экспериментальных данных составляет до 0,8%.

В таблице 2 приведено сравнение результатов расчета показателя преломления с экспериментальными данными для некоторых исследованных жидкостей, полученные в рамках дырочной и кластерной моделей.

Таблица 2

$t, ^\circ C$	$n_{\text{эксп}}$	$n_{\text{расч}}$		$\delta, \%$	
		дырочная	кластерная	дырочная	кластерная
Гексан					
20	1,37499	1,37499	1,37499	0,000	0,000
30	1,36949	1,36905	1,36941	0,032	0,006
40	1,36399	1,36288	1,36377	0,008	0,016
50	1,35834	1,35834	1,35805	0,051	0,021
60	1,35260	1,35229	1,35225	0,023	0,026
Октан					
20	1,39770	1,39770	1,39770	0,000	0,000
30	1,39290	1,39311	1,39273	0,015	0,012
40	1,38804	1,38848	1,38773	0,032	0,022
50	1,38312	1,38379	1,38268	0,048	0,032
60	1,37813	1,37904	1,37757	0,066	0,041
Бензол					
20	1,50111	1,50071	1,50111	0,026	0,000
30	1,49462	1,49465	1,49502	0,002	0,028
40	1,48812	1,48840	1,48879	0,018	0,040
50	1,48158	1,48206	1,48244	0,032	0,061
60	1,47497	1,47563	1,47598	0,045	0,067
70	1,46825	1,46913	1,46943	0,060	0,001
О-ксилол					
20	1,50531	1,50529	1,50534	0,001	0,000
30	1,50018	1,50020	1,50027	0,001	0,001
40	1,49502	1,49511	1,49519	0,006	0,002
50	1,48984	1,48999	1,49010	0,010	0,002
60	1,48463	1,48485	1,48497	0,015	0,011
70	1,47940	1,47968	1,47981	0,019	0,012
Хлорбензол					
20	1,52480	1,52470	1,52480	0,007	0,000
30	1,51932	1,51932	1,51943	0,000	0,000
40	1,51384	1,51396	1,51407	0,008	0,000
50	1,50836	1,50859	1,50871	0,015	0,008
60	1,50287	1,50322	1,50333	0,023	0,011
Этанол					
20	1,36130	1,36130	1,36130	0,000	0,000
30	1,35720	1,35745	1,35711	0,019	0,007
40	1,35317	1,35356	1,35287	0,029	0,022
50	1,34906	1,34962	1,34857	0,042	0,036
60	1,34483	1,34558	1,34419	0,056	0,048

В заключительной части диссертации приводится список цитируемой литературы, таблицы значений оптических, термодинамических и микроструктурных характеристик исследованных жидкостей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований решена задача расчета температурной зависимости показателя преломления в широком интервале температур для многоатомных органических жидкостей в рамках дырочной теории и кластерной модели, имеющая существенное значение для развития теории жидкого состояния.

2. Создана модернизированная экспериментальная установка на базе рефрактометра ИРФ-2, с помощью которой получены экспериментальные данные для 15 исследованных жидкостей (*н-алканы, н-спирты и циклические углеводороды*) в интервале температур 20-60⁰С.

3. Обобщены и систематизированы результаты экспериментальных исследований различных авторов по скорости ультразвука, плотности, изобарной теплоемкости выбранных жидкостей для интервала температур: от температуры плавления до температуры кипения, на базе которых впервые сформирован массив термодинамических данных.

4. Впервые рассчитаны микроструктурные характеристики исследованных органических жидкостей (первое координационное число, радиус первой координационной сферы, среднее число частиц в кластере) от температуры плавления до температуры кипения в рамках дырочной теории и кластерной модели. Результаты расчета представлены в виде таблиц параметров ближнего порядка.

5. Показано, что куб онсагеровского радиуса в теории Онсагера-Беттхера является функцией температуры и свободного объема.

6. Получены аналитические выражения в рамках кластерной модели, позволяющие рассчитать эффективную поляризуемость многоатомных молекул жидкости в зависимости от температуры.

7. Установлено что, для расчета показателя преломления органических жидкостей в зависимости от параметров состояния в рамках дырочной теории на основе формулы Онсагера-Беттхера необходимо располагать данными о температурной зависимости скорости ультразвука, плотности, изобарной теплоемкости и значением показателя преломления вещества при одной температуре.

8. Получены соотношения для расчета показателя преломления в зависимости от параметров состояния в рамках кластерной модели. Показано, что для расчета значений показателя преломления достаточно располагать данными о критических параметрах жидкости, плотности в зависимости от температуры, и значением показателя преломления при одной температуре.

9. Проведен сравнительный анализ исследуемых моделей, который показал, что кластерная модель и дырочная теория строения жидкостей дополняют друг друга и расширяют возможности при исследовании показателя преломления многоатомных жидкостей.

Цитируемая литература

1. Лоренц Г.А. Теория электронов и ее изменения к явлениям света и теплового излучения. - Л., 1934. - 472 с.
2. Onsager L. Electric moments of molecules in liquids // J. Amer. Chem. Soc., 1936. – V.58. – №8. p. 1486-1493.
3. Böttcher C.J.F.: Theory of Electric Polarisation. Amsterdam: Elsevier, 1973, V.1, p. 377.
4. Френкель Я.И., Губанов А.И.: Современное состояние теории поляризации. УФН, № 24 (1940), с. 68-121.
5. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л., 1983. – 350 с.
6. Фронтасьев В.П., Шрайбер Л.С. Исследование рефракции и электронной поляризуемости молекул некоторых органических жидкостей в широком интервале температур. // Журнал физической химии. – 1969. Т. XLIII. №2. с. 425-434.
7. Боков О.Г., Сидоров Н.К. Структурные характеристики простых жидкостей и оптические свойства молекул. // Физика жидкого состояния. 1991. – Киев: КГУ. – Вып.19. с. 98-108.
8. Отпущенников Н.Ф., Мельников Г.А. Вязкостные и структурные свойства жидкостей в рамках дырочной теории // Физика жидкого состояния. Киев: КГУ, 1985. Вып.13. С.71–81.
9. Мельников Г.А. Кластерная теория и релаксационные процессы в жидкостях. Курск: КГУ, 2010. 160 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

В рецензируемых научных журналах и изданиях:

1. Мельников, Г.А. Поляризуемость молекул в рамках кластерной модели вещества [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, А.В. Полянский // Известия Курского государственного технического университета (ЮЗГУ). – Курск: Изд-во ЮЗГУ. – 2010. – №4 (33). – С. 17–24.
2. Melnikov, G.A. Thermophysical and Acoustic Liquid Properties in the Framework of Cluster Theory. [Текст] / G.A. Melnikov, V.N. Verveiko, A.V. Polyansky // Int. J. Thermophys. – 2011. – V32. – №4. – PP. 901–911.
3. Мельников, Г.А. Кластерная модель и ИК спектры жидкостей [Текст] / Г.А. Мельников, В.Н. Вервейко, А.В. Полянский [и др.] // Вестник Московского Государственного Технического Университета имени Н.Э. Баумана. – Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2011. – №3 (42). – С.108–124.
4. Мельников, Г.А. Зависимость эффективной поляризуемости молекул органических жидкостей от длины световой волны [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, А.В. Полянский // Известия Юго-Западного государственного университета. – Курск: Изд-во ЮЗГУ. – 2011. – №3 (36). – С. 17–24.
5. Мельников, Г.А. Теплоемкость и упругие характеристики одноатомных и органических жидкостей с учетом образования кластеров [Текст] / Г.А. Мель-

ников, В.Н. Вервейко, А.В. Полянский [и др.] // Теплофизика высоких температур. Изд-во Наука. – 2011. – Том 50. – №2. – С.222–233.

6. Мельников, Г.А. Теплоемкость жидкостей в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, А.В. Полянский [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – Курск: Изд-во ЮЗГУ. – 2011. – №5 (38). – Ч. 1. – С. 38-43.

7. Полянский, А.В. Прогнозирование температурной зависимости показателя преломления с помощью формулы Онсагера-Бетхера [Текст] / А.В. Полянский, Ю.А. Неручев // Научные ведомости БелГУ. – 2012. – №11 (130). – Вып. 27. – С. 175-181.

8. Серебровский, В.В. Использование простых моделей для прогнозирования температурной зависимости показателя преломления жидкостей [Текст] / В.В. Серебровский, А.В. Полянский // Известия Юго-Западного государственного университета. – Курск: Изд-во ЮЗГУ. – 2012. – №4 (43). – Ч. 2. – С. 27-31.

В других журналах и изданиях:

9. Губарев, Р.А. Изучение температурной зависимости показателя преломления некоторых органических жидкостей [Текст] / Р.А. Губарев, А.А. Гуламов, А.В. Полянский [и др.] // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – Курск: Изд-во КГПУ. – 1998. – С. 67 – 71.

10. Мельников, Г.А.. Исследование теплоемкости жидкости при высоких параметрах состояния методом периодического нагрева [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – Курск: Изд-во КГПУ. – 2002. – С. 83–87.

11. Мельников, Г.А. Акустические, оптические и структурные характеристики в ряду линейных углеводородов [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – Курск: Изд-во КГУ. – 2005. – С. 66–75.

12. Мельников, Г.А. Структурные характеристики и оптические свойства органических жидкостей [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Ученые Записки КГУ, Серия Естественные науки и техника – Курск 2006. – №1(3). – С. 77–85.

13. Мельников, Г.А. Исследование оптических и микроструктурных характеристик жидкостей методами термодинамики [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. научных трудов: вып. 36: материалы I международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики». – Курск: Изд-во КГУ – 2009. – С. 181–186.

14. Мельников, Г.А., Акустические, структурные и оптические свойства жидкостей в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский, В.Н. Вервейко // НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. На-

норазмерные структуры в физике конденсированного состояния: сб. трудов II научно-практической конференции с международным участием. – Улан-Уде: Изд-во БГУ. – 2009. – С. 76–82.

15. Буторин, В.М. Оптические свойства жидкостей в рамках теории Онсагера-Беттхера и кластерной теории [Текст] / В.М. Буторин, Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации. / Материалы VII Международной научно-технической конференции. – Курск: Изд-во КГТУ 2010. – С. 312–322.

16. Мельников, Г.А. Исследование акустических и теплофизических свойств в рамках кластерной теории [Текст] / Г.А. Мельников, В.Н. Вервейко, А.В. Полянский [и др.] // Сборник трудов XXII сессии Российского Акустического общества. Сессия научного совета по акустике РАН. – Москва: ГЕОС. – 2010. – С. 62–66.

17. Мельников, Г.А. Структурные и оптические свойства циклических углеводородов в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, А.В. Полянский // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. научных трудов. – Курск: Изд-во КГУ. – 2010. – Вып. 37. – С. 125–133.

18. Мельников, Г.А. Масштаб времени и ИК-спектры в кластерных системах [Текст] / Г.А. Мельников, В.Н. Вервейко, А.В. Полянский // Необратимые процессы в природе и технике. Труды VI Всероссийской конференции 26-28 января 2011 г. – М.: МГТУ им. Баумана. – 2011. – Ч. III. – С. 38–42.

19. Мельников, Г.А. Поглощение ультразвуковых волн в рамках кластерной теории [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Применение инновационных технологий в научных исследованиях. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. – Курск: Изд-во ЮЗГУ. – 2010. – С. 302–306.

20. Мельников, Г.А. Поляризуемость линейных углеводородов и спиртов в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, А.В. Полянский // Материалы и упрочняющие технологии. /сб. Материалов XVII Рос. научн.-техн. конф. с международным участием. – Курск: Изд-во КГТУ, 2010. – Ч. 2. – С. 44–49.

21. Мельников, Г.А. Масштаб времени в кластерных системах [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, А.В. Полянский // Материалы и упрочняющие технологии. /сб. Материалов XVII Рос. научн.-техн. конф. с международным участием. – Курск: Изд-во КГТУ, 2010. – Ч. 2. – С. 38–43.

Подписано в печать . Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. Л. 1.0.

Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ.

Юго-Западный государственный университет

Отпечатано в Юго-Западном государственном университете

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

