

УДК 54-145:544.35.03

ГАЛОГЕН-АГРЕГАЦИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРБЕНЗОЛ—*o*-ДИХЛОРБЕНЗОЛ

Е.С. Алексеев, Т.В. Богдан

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия
E-mail: chemist2014@yandex.ru

Статья поступила 17 октября 2015 г.

С доработки — 19 ноября 2015 г.

Методом классической молекулярной динамики исследована жидкая система хлорбензол (ХБ)—*o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ) во всей области концентраций. Структура растворов охарактеризована с помощью функций радиально-углового распределения для расстояний между плоскостями бензольных колец и углом между ними; функций радиального распределения для расстояний между атомами хлора; рассчитаны коэффициенты самодиффузии, локальные дипольные моменты. Проведен анализ галоген-агрегации в чистых компонентах и растворах. Получено, что в чистом ХБ наиболее вероятно образование хлор-агрегатов, состоящих из четырех-десяти молекул. С увеличением содержания *o*-ДХБ размеры хлор-агрегатов увеличиваются, и при содержании *o*-ДХБ 0,50—1,00 м.д. образуется протяженная система контактов хлор—хлор. В чистом *o*-ДХБ в систему хлор-агрегации включено 99 % молекул модельной системы. Исследована агломерация молекул растворенного вещества в области разбавленных растворов ($x < 0,1$ м.д.).

DOI: 10.15372/JSC20160811

Ключевые слова: растворы хлорбензол—*o*-дихлорбензол, молекулярно-динамическое моделирование, локальная структура, галоген-агрегация, функция радиально-углового распределения, функция радиального распределения, коэффициенты самодиффузии, локальные дипольные моменты.

Ранее выполненные исследования методом молекулярной динамики бинарных растворов ароматических веществ (бензол—толуол [1], бензол—хлорбензол (ХБ) [2], хлорбензол—*o*-хлортолуол [3, 4]) показали, насколько полезны данные моделирования для корректной интерпретации экспериментальных данных. В частности, были описаны специфические межмолекулярные взаимодействия, ответственные за микрогетерогенность (образование агломератов) в исследованных растворах: контакты бензольных колец, способствующие преимущественно параллельной и/или перпендикулярной ориентациям молекул в ближнем окружении [1—5]; хлор-агрегация (при наличии в качестве заместителей в бензольном кольце атомов хлора) [2—4]; контакты между атомом хлора и метильной группой Cl...Me (в растворах ХБ—*o*-хлортолуол [3, 4]).

В ходе экспериментальных исследований бинарных растворов ХБ—*o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ) были обнаружены нетривиальные концентрационные зависимости плотности, скорости ультразвука, коэффициента деполяризации и интенсивности молекулярного светорассеяния, а также избыточных величин (молярного объема, адиабатической сжимаемости, изотропной и анизотропной частей интенсивности молекулярного светорассеяния) [6]. Молекулы ХБ и *o*-ДХБ содержат в качестве заместителей в бензольном кольце атомы хлора, поэтому в их растворах, кроме универсальных взаимодействий, должны проявляться и специфические: галоген-агрегация и контакты бензольных колец.

Т а б л и ц а 1

Молекулярные и физико-химические параметры ХБ и *o*-ДХБ [8]

Соединение	Молекулярная масса M , г/моль	Молярный объем V_M , см ³ /моль	Вязкость η , сП	Средняя поляризуемость α , 10 ²⁴ ·см ³	Дипольный момент μ , Д
Хлорбензол	112,56	102,56	0,799	12,34	1,65
<i>o</i> -Дихлорбензол	147,01	112,34	1,32	14,50	2,25

Факты изменения ряда макроскопических параметров при переходе от ХБ к *o*-ДХБ (табл. 1) и разное физико-химическое поведение данных растворителей* свидетельствуют, что их структура неодинакова.

С целью интерпретации экспериментальных данных в настоящей работе проведено молекулярно-динамическое моделирование растворов ХБ—*o*-ДХБ во всей области концентраций. Были охарактеризованы локальные структуры чистых компонентов и изменение окружения молекул при образовании растворов. Подробно исследована галоген-агрегация в чистых компонентах и в растворах.

Следует заметить, что система ХБ—*o*-ДХБ является весьма удобным объектом для выявления значения хлор-агрегации в жидкой фазе, поскольку обе молекулы чистых компонентов в качестве заместителей при бензольном кольце содержат только атомы хлора.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Получение молекулярно-динамических траекторий. Молекулярно-динамическое моделирование ХБ, *o*-ДХБ и их растворов проводили с использованием программного пакета GROMACS [9], параметры внутримолекулярных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий задавали потенциалом OPLS-AA [10]. Для учета кулоновского взаимодействия использовали заряды на атомах из работы [11], где значения получены неэмпирическими методами: в случае ХБ — DFT/B3LYP/RHF/MP2/6-31G**, для *o*-ДХБ — MP2/RHF/6-31G**.

Количество молекул в расчетных ячейках с разной концентрацией компонентов приведены в табл. 2. Первоначально строили ячейки низкой плотности со случайным расположением молекул. Далее плотность ячеек приводили к заданной экспериментальной плотности [12] путем приложения внешнего давления. Энергию полученных ячеек минимизировали методом скорейшего спуска с шагом 0,01 нм с помощью программного пакета GROMACS. Минимизацию энергии проводили до тех пор, пока значение силы, действующей на один атом, превышало 100 кДж·моль⁻¹·нм⁻¹.

Моделирование проводили при наложении периодических граничных условий в *NPT*-ансамбле при температуре 298,0 К и давлении 1 атм. Для интегрирования уравнений движения использовали алгоритм leap-frog с шагом интегрирования 0,001 пс. Для поддержания постоянных температуры и давления использовали термостат Нозе—Гувера и баростат Парринелло—Рамана. Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали алгоритм PME (Particle-Mesh Ewald) с радиусом отсечения 10 Å. Радиус отсечения ван-дер-ваальсовых взаимодействий

Т а б л и ц а 2

Характеристики расчетных ячеек: N — число молекул, a — длина ребра

x , м.д. <i>o</i> -ДХБ	0,00	0,03	0,05	0,10	0,25	0,50	0,80	0,90	0,97	1,00
N	1000	2700	2700	1250	2048	2000	2560	1250	2700	1000
a , Å	55,364	78,186	77,244	59,860	70,933	70,979	77,826	61,482	79,656	57,264

* Например, растворимость фуллеренов увеличивается в 4 раза при переходе от ХБ к *o*-ДХБ (от 7 до 27 г/л) [7].

был 10 \AA . Для анализа были получены молекулярно-динамические траектории длиной 500 пс с записью точек траектории каждые 0,5 пс.

Обработка траекторий. Для характеристики структуры растворов и отдельных компонентов были рассчитаны *функции радиально-углового распределения* $G(r, \theta)$ (ФРУР) расстояний между центрами масс бензольных колец молекул и углов между ними для каждой концентрации:

$$G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \left(\sum_{ij} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \right), \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между центрами масс бензольных колец молекул i и j ; θ_{ij} — угол между плоскостями бензольных колец; $\rho(r, \theta) = (N/V) \cdot 2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$ — числовая плотность молекул в сегменте, ограниченном расстоянием Δr и углом $\Delta \theta$. ФРУР дает сведения о радиальных и угловых корреляциях в окружении молекул. Максимумы ФРУР отвечают наиболее вероятному взаимному расположению молекул. Анализ положения максимумов позволяет сделать выводы о локальной структуре жидкости (о ближайшем окружении молекул) и об агрегации молекул посредством специфических взаимодействий бензольных колец.

Для характеристики изменений, происходящих при образовании раствора, были рассчитаны *разностные ФРУР*:

$$\Delta G(r, \theta, x) = G(r, \theta, x) - G(r, \theta, 0), \quad (2)$$

где $G(r, \theta, x)$ — значение ФРУР для расстояния r и угла θ при заданной концентрации x ; $G(r, \theta, 0)$ — значение ФРУР для чистого ХБ при соответствующих параметрах r и θ .

Для исследования хлор-агрегации были рассчитаны *функции радиального распределения расстояний* (ФРР) между атомами хлора:

$$g(r) = \frac{\left(\sum_{ij} \delta(r - r_{ij}) \right)}{4\pi r^2} \Delta r, \quad (3)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами хлора; ρ — плотность молекул в интервале расстояний Δr .

Исходя из полученных ФРР, было рассчитано *координационное число* (КЧ) k атома хлора:

$$k = \frac{1}{V} \int_0^R 4\pi r^2 g(r) dr, \quad (4)$$

где V — объем ячейки.

Для чистых компонентов и растворов были определены среднее количество молекул в хлор-агрегате. Для выделения молекул, связанных в хлор-агрегат, мы использовали в качестве геометрического критерия расстояние между атомами хлора, равное $4,35 \text{ \AA}$, что на $0,5 \text{ \AA}$ больше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов хлора при используемом потенциале взаимодействия. Этот критерий также использовался в работах [2—4, 13]. Кроме того, для каждой концентрации определяли максимальный размер хлор-агрегата и количество молекул, не участвующих в хлор-агрегации.

Для характеристики ближайшего окружения молекул в каждой системе случайным образом были выбраны 700 молекул. Вокруг выбранных молекул строили сферу радиусом $9,0 \text{ \AA}$ и подсчитывали число и сорт молекул, атомы которых попадали в данную сферу. Молекулу учитывали даже в том случае, если в сферу попадал только один ее атом. Данные по количеству и сорту молекул, попавших в сферу, были усреднены по всей выборке.

Для каждой из выбранных 700 сфер были рассчитаны *локальные дипольные моменты* μ (ЛДМ) по следующей формуле:

$$\mu = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} q_i r_{ij}, \quad (5)$$

где q_i — заряд атома i ; r_{ij} — координаты i -го атома j -ой молекулы; n_j — число атомов в молеку-

ле j ; N — число молекул, атомы которых попали в сферу радиусом $9,0 \text{ \AA}$. Значения ЛДМ усредняли по всей траектории.

Коэффициенты самодиффузии были определены, исходя из среднеквадратичных смещений центров масс молекул, по аппроксимации:

$$D = \lim \frac{1}{6Nt} \left(\sum_N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right), \quad (6)$$

где $r_i(t)$ — координата центра масс i -ой молекулы в момент времени t ; N — общее число молекул в системе. Для аппроксимации использовали данные по среднеквадратичным смещениям молекул на участках траекторий от 50 до 450 пс.

Для исследования процессов *гомомолекулярной агрегации* растворенного вещества в области разбавленных растворов была использована программа `g_clustsize`, реализованная в пакете GROMACS. Программа объединяет молекулы в агрегат, если расстояние от любого атома исходной молекулы до, по крайней мере, одного из атомов другой молекулы меньше заданного радиуса отсечения. Выбранный радиус отсечения составлял $3,5 \text{ \AA}$ и, таким образом, можно было обнаружить контакты между атомами растворенных молекул и оценить размер гомомолекулярных агрегатов без учета типа взаимодействия (универсальные, контакты бензольных колец, галоген-агрегация).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура хлорбензола. ФРУР для ХБ в трехмерном виде и в проекции приведена на рис. 1, *а, б*. Максимумы ФРУР при 0 и 90° в области $4\text{--}7 \text{ \AA}$ указывают на преобладание параллельных и перпендикулярных ориентаций между плоскостями молекул. При этом вероятность параллельных контактов молекул в первой координационной сфере в $1,5\text{--}2$ раза выше, чем ортогональных. На расстояниях, больших 6 \AA , теряется предпочтительная ориентация молекул, все контакты становятся равновероятными. Менее выраженный максимум ФРУР при $10\text{--}11 \text{ \AA}$ отвечает второй координационной сфере при ортогональном положении молекул и третьей координационной сфере при их параллельном расположении. На больших расстояниях корреляции слабо выражены (значение ФРУР близко к единице), что говорит об отсутствии протяженных агрегатов, стабилизированных специфическими взаимодействиями бензольных колец. Исходя из положения максимумов ФРУР и толщины бензольного кольца $3,6 \text{ \AA}$, можно предположить существование агрегатов из $3\text{--}4$ молекул с параллельным и перпендикулярным расположением бензольных колец.

ФРР для расстояний между атомами хлора приведена на рис. 2, *а*. Данная функция для ХБ имеет характерный вид, который воспроизводится в растворах ХБ с другими ароматическими компонентами [$2\text{--}4$]: имеются максимумы в области $3,5\text{--}4$ и $7\text{--}8 \text{ \AA}$, также наблюдается менее выраженный максимум в области 6 \AA . Анализ топологии галоген-агрегатов показывает, что образуются хлор-агрегаты преимущественно цепочечного строения (подробный анализ приведен в работе [13]). Получено, что в ХБ наиболее вероятны хлор-агрегаты, состоящие из $4\text{--}10$ молекул (см. рис. 2, *в*). При этом около 18% молекул не участвуют в галоген-агрегации. Максимальный размер хлор-агрегата, который наблюдался в ходе моделирования, был 80 молекул.

Структура *o*-дихлорбензола. ФРУР для *o*-ДХБ в трехмерном виде и в проекции приведена на рис. 1, *в, г*. В области углов, близких к 0° , наблюдаются максимумы при $4\text{--}5$, $7\text{--}8$ и $10\text{--}12 \text{ \AA}$. В области углов, близких к 90° , наблюдается максимум при $5\text{--}7$ и $9\text{--}11 \text{ \AA}$. В первой координационной сфере ($4\text{--}7 \text{ \AA}$) число параллельных контактов больше, чем ортогональных, в 2 раза (см. рис. 2, *в*), что указывает на преимущественно параллельную взаимную ориентацию молекул ближайшего окружения. Корреляции ФРУР на расстояниях, больших $10\text{--}12 \text{ \AA}$, слабо выражены. Таким образом, судя по положениям максимумов ФРУР и с учетом толщины бензольного кольца, мы можем предположить, что в агрегатах, связанных специфическими взаимодействиями бензольных колец, будет $2\text{--}3$ молекулы, ориентированные преимущественно параллельно.

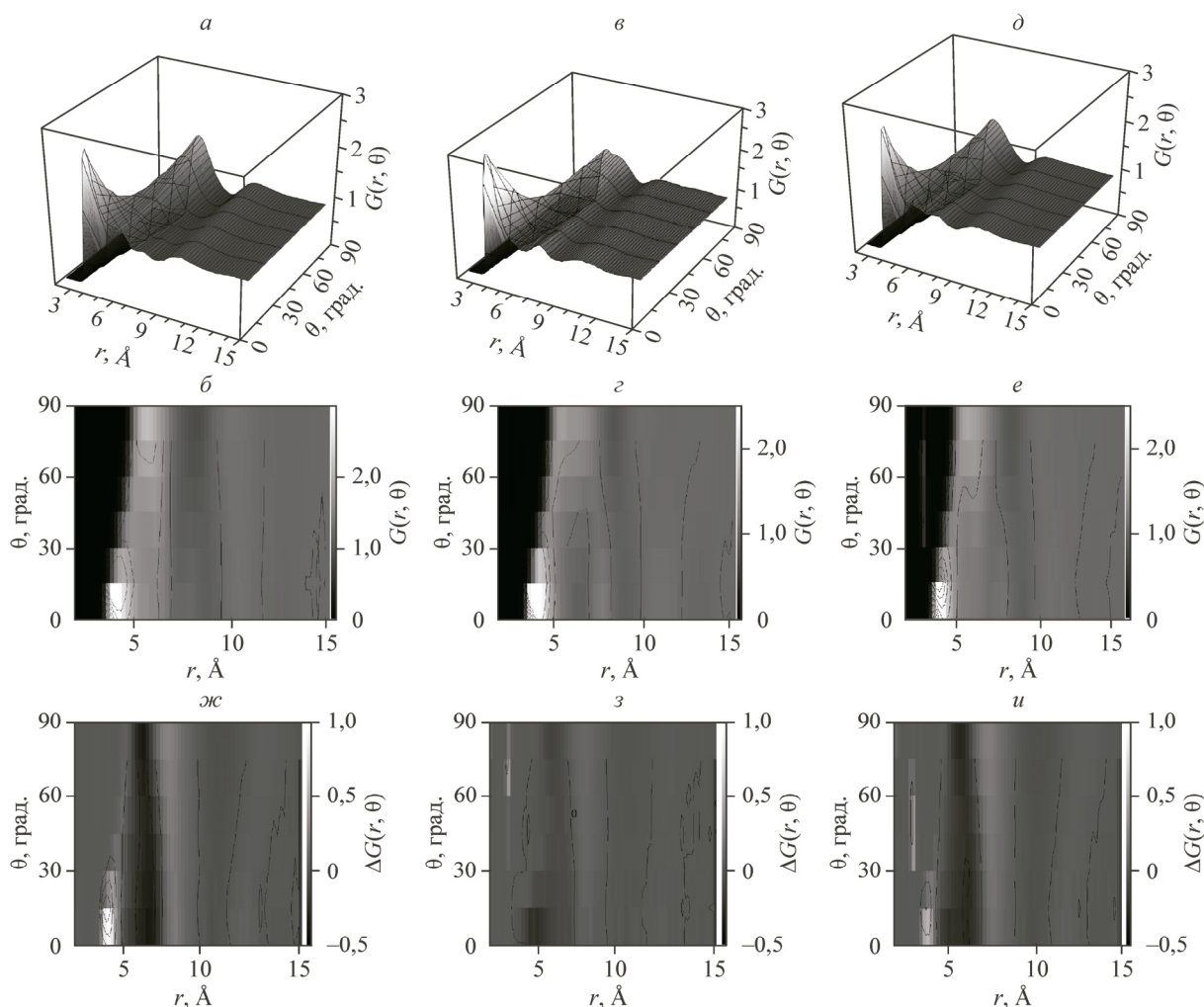


Рис. 1. Функции радиально-углового распределения расстояний между центрами масс бензольных колец и углов между плоскостями молекул для чистого ХБ в трехмерном виде (а) и в проекции (б); для чистого *o*-ДХБ в трехмерном виде (в) и проекции (з); суммарная ФРУР для раствора при концентрации 0,5 м.д. в трехмерном виде (д) и в проекции (е); проекции разностных функций радиально-углового распределения (вычиталась ФРУР для чистого ХБ): для чистого *o*-ДХБ (ж), для растворов 0,25 м.д. *o*-ДХБ (з) и 0,80 м.д. *o*-ДХБ (и)

Разностная ФРУР для ХБ и *o*-ДХБ (см. рис. 1, ж) показывает максимумы в области расстояний 4—5 (и углов 0—30°) и 7—8 Å и минимум при 5—6 Å для всех значений углов, что иллюстрирует увеличение доли параллельных ориентаций в ближайшем окружении молекул в *o*-ДХБ по сравнению с ХБ.

Первый максимум ФРР для расстояний между атомами хлора в *o*-ДХБ (см. рис. 2, а) соответствует внутримолекулярным контактам хлор—хлор. Данный максимум имеет плечо в области 4,0 Å, которое отвечает ближайшим межмолекулярным контактам атомов хлора. Второй максимум находится в области 7—8 Å. Высота плеча первого и второго максимумов практически одинакова, что позволяет предположить в жидком *o*-ДХБ существование протяженной системы межмолекулярных контактов хлор—хлор (см. рис. 2, б). Анализ показал, что для *o*-ДХБ, действительно, существует тенденция к образованию протяженного хлор-агрегата, включающего 99 % молекул расчетной системы.

Структура растворов. Анализ локальной структуры. При изменении состава растворов наблюдается постепенное изменение ФРУР — от вида, характерного для чистого ХБ, к виду,

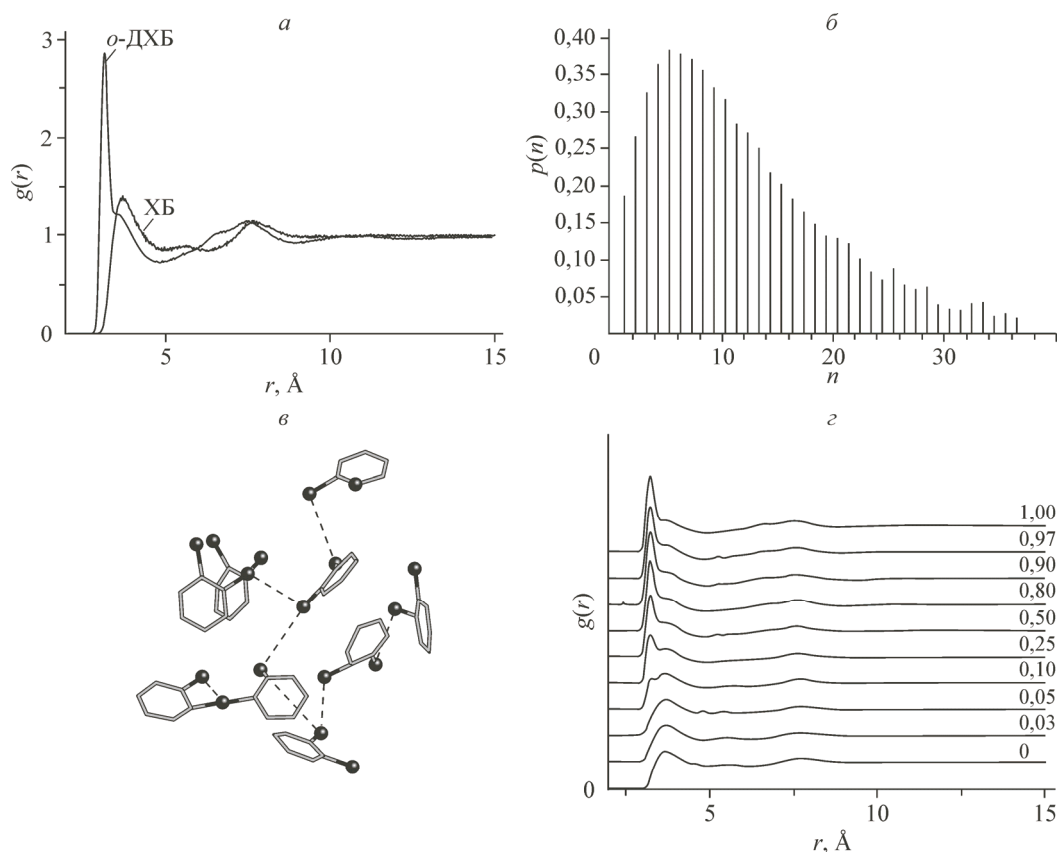


Рис. 2. Функции радиального распределения расстояний хлор—хлор для чистых ХБ, *o*-ДХБ (а); фрагмент протяженного хлор-агрегата в *o*-ДХБ (б); вероятность обнаружения молекул ХБ в хлор-агрегате из n молекул в чистом ХБ (в); функции радиального распределения расстояний хлор—хлор для растворов ХБ—*o*-ДХБ (г)

характерному для чистого *o*-ДХБ. Детали изменений при образовании растворов более заметны на разностных ФРУР (см. рис. 1). При $x = 0,5$ м.д. отдельная ФРУР для каждого из компонентов выглядит как ФРУР для чистых компонентов (см. рис. 1, а, в), а общая ФРУР и ее проекция соответствует их сумме (см. рис. 1, д, е). Эта тенденция наблюдается и в области концентраций $0,25 < x < 0,80$, что свидетельствует о существовании протяженных гомомолекулярных фаз в растворе. При этом, начиная с концентрации $x > 0,5$ м.д. *o*-ДХБ, структура растворов более похожа на структуру чистого *o*-ДХБ.

Об изменении окружения молекул в растворах позволяет судить анализ состава и ЛДМ сфер, описанных вокруг молекул (рис. 3, а). Получено, что в среднем число молекул в сферах всегда порядка 14. Во всей области концентраций ближайшее окружение молекул преимущественно включает молекулы того же сорта, что и центральная молекула. Полученные зависимости носят монотонный характер — при увеличении концентрации компонента его содержание в сферах увеличивается. Таким образом, во всей области концентраций проявляется тенденция к *гомомолекулярной агломерации*. Небольшое отклонение от линейной зависимости наблюдается в областях малых концентраций. Увеличение доли молекул *o*-ДХБ в гомомолекулярном окружении при $0,03$ — $0,05$ м.д. *o*-ДХБ говорит о проявлении агломерации молекул *o*-ДХБ. С другой стороны, при содержании ХБ $0,1$ м.д. ($0,9$ м.д. *o*-ДХБ) увеличена доля молекул ХБ в гетеромолекулярном окружении, что свидетельствует о способности молекул ХБ встраиваться в систему контактов в *o*-ДХБ.

Рассмотрим изменение электрических свойств моделируемых систем. Для чистых ХБ и *o*-ДХБ рассчитанные значения ЛДМ равны $4,5$ и $8,0$ Д соответственно. С ростом concentra-

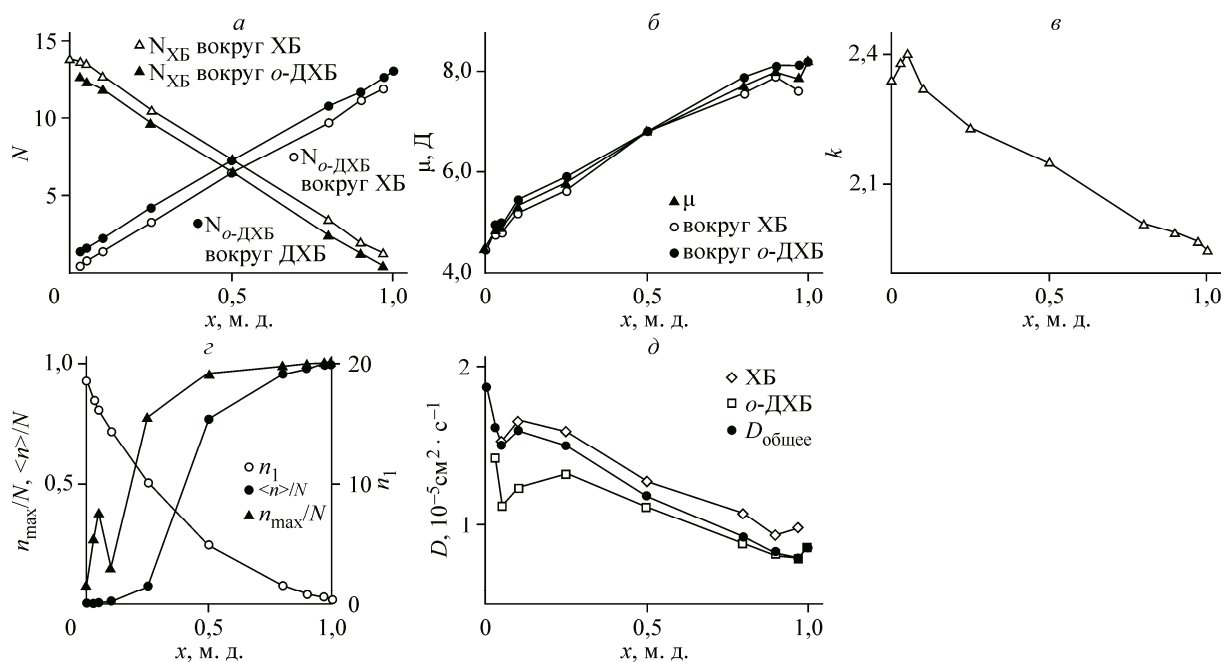


Рис. 3. Концентрационные зависимости: количество молекул и их сорта в сферах радиусом $9,0 \text{ \AA}$, описанных вокруг молекул (а); локальные дипольные моменты сфер (см. выше) (б); координационные числа атома хлора, рассчитанные из функций радиального распределения (в); n_1 — доли молекул, не связанных в хлор-агрегат (одиночные молекулы); $\langle n \rangle$ — среднее число молекул в хлор-агрегате и n_{max} — максимальное число молекул в хлор-агрегате, нормированные на число молекул в элементарной ячейке N (г); коэффициенты самодиффузии (д)

ции о-ДХБ в растворах происходит закономерное увеличение ЛДМ окружения молекул (см. рис. 3, б). Однако в области разбавленных растворов со стороны одного и другого компонентов ($0 < x < 0,1$) наблюдаются отклонения от линейной зависимости: резкое увеличение дипольного момента при добавлении о-ДХБ в ХБ (0,03—0,05 м.д. о-ДХБ) и заметное уменьшение при добавлении ХБ в о-ДХБ (0,9—1,0 м.д. о-ДХБ). Таким образом, анализ состава и ЛДМ сфер свидетельствует о локальных перестройках структуры растворителя в области малых концентраций одного и второго компонента.

Хлор-агрегация в растворах. При увеличении содержания о-ДХБ наблюдается постепенный переход от ФРР, соответствующей чистому ХБ, к ФРР, соответствующей чистому о-ДХБ (см. рис. 2, г) — как это наблюдается и в случае ФРУР.

Концентрационная зависимость КЧ атома хлора приведена на рис. 3, в, ход зависимости коррелирует с изменением ЛДМ. Для чистого ХБ значение КЧ равно 2,35; при добавлении о-ДХБ до концентрации 0,05 м.д. наблюдается рост КЧ до 2,4, а затем при 0,10 м.д. о-ДХБ КЧ уменьшается до 2,3. Далее, с увеличением содержания о-ДХБ КЧ почти линейно убывает до значения 1,95, соответствующего чистому о-ДХБ. Увеличение КЧ атома хлора при добавлении о-ДХБ в ХБ (0—0,05 м.д.) свидетельствует о перестройке системы хлор-агрегации в ХБ вследствие вовлечения в нее отдельных молекул о-ДХБ (гетеромолекулярная хлор-агрегация). Следует отметить, что подобного эффекта с обратной стороны концентрационной зависимости — в области концентраций 0,90—1,00 м.д. о-ДХБ — мы не наблюдаем, что говорит о постепенном встраивании молекул ХБ в систему галоген-агрегации в о-ДХБ.

На рис. 3, г приведены зависимости доли одиночных молекул (не входящих в хлор-агрегаты), среднего и максимального количества молекул в агрегате, нормированные на число молекул в элементарной ячейке. Видно, что с ростом содержания о-ДХБ число одиночных молекул монотонно уменьшается, а среднее и максимальное число молекул в хлор-агрегате возрастают. Однако в области 0,05 м.д. о-ДХБ наблюдается аномальный ход зависимости для

среднего и максимального числа молекул в хлор-агрегате, что означает увеличение числа контактов хлор—хлор. (Напомним, что в этой точке также наблюдается аномальный ход концентрационных зависимостей КЧ атома хлора и ЛДМ.) При концентрации 0,50 м.д. *o*-ДХБ обнаружено образование хлор-агрегата, включающего в среднем 80 % молекул в ячейке. При дальнейшем увеличении концентрации *o*-ДХБ проявляется тенденция к образованию хлор-агрегата, включающего все молекулы в расчетной ячейке, как и в чистом *o*-ДХБ.

В области $0,25 < x < 0,80$ ФРР отдельных компонентов в растворах сохраняют особенности чистых веществ (см. рис. 2), мы также отмечаем этот факт при рассмотрении вида ФРУР. Это означает, что в растворах существует протяженная система гомомолекулярных контактов.

Зависимость коэффициента самодиффузии (см. рис. 3, *d*) имеет два локальных минимума в области 0,03—0,05 и 0,90—0,97 м.д. *o*-ДХБ, что свидетельствует об образовании относительно устойчивых структур. Ранее, на основании анализа хлор-агрегации, мы предполагали, что при этих концентрациях имеет место *гетеромолекулярная* хлор-агрегация, обусловленная встраиванием молекул растворенного вещества в систему контактов хлор—хлор в растворителе.

Общая агломерация молекул растворенного вещества. Полученные результаты позволяют выделить области разбавленных растворов ($0 < x < 0,1$) со стороны одного и другого компонентов, где наблюдается аномальный ход рассчитанных величин. Причины этих явлений связаны с разными процессами, сопровождающими образование растворов: попадание молекул растворенного вещества в пустоты структуры растворителя, или гомомолекулярная агломерация молекул растворенного вещества, или встраивание молекул растворенного вещества в систему контактов в растворителе (гетеромолекулярная агломерация).

Информацию о процессах, происходящих с молекулами растворенного вещества, можно выявить путем анализа гомомолекулярной агломерации на каждом шаге траектории (табл. 3) и сопоставить эти данные с рассчитанными характеристиками.

Получено, что при $x = 0,03$ м.д. только около 25 % молекул растворенного вещества входят в состав гомомолекулярных агломератов, при этом в случае *o*-ДХБ максимальный размер агломерата составляет 7 молекул, в случае ХБ — 5. Таким образом, мы отмечаем существование гомомолекулярной агломерации в области малых концентраций, при том, что 75 % молекул находятся в гетеромолекулярном окружении, что неудивительно, исходя из общего содержания растворенного вещества. В этой области мы отмечаем, что молекулы *o*-ДХБ проявляют большую склонность к агломерации, чем молекулы ХБ. Однако с увеличением концентрации растворенного вещества до $x = 0,10$ м.д. разница между растворами со стороны одного и другого компонента возрастает: максимальный размер агломерата из молекул *o*-ДХБ увеличивается до 27 молекул, а в случае ХБ — до 17.

При концентрации $x = 0,25$ м.д. *o*-ДХБ среднее количество молекул в гомомолекулярных агломератах из молекул *o*-ДХБ составляет порядка 300, количество мономеров составляет 6 %, а наблюдаемый агломерат максимального размера включает практически все молекулы *o*-ДХБ в расчетной ячейке, т.е. при данной концентрации имеет место гомомолекулярная агломерация *o*-ДХБ.

При содержании ХБ 0,20 м.д. ($x = 0,80$ м.д. *o*-ДХБ) наблюдаемый агломерат максимального размера содержит 218 молекул ХБ (что составляет около 40 % молекул ХБ в расчетной ячейке),

Т а б л и ц а 3

Характеристика общей агрегации растворенного вещества при $x < 0,25$ м.д.

Параметр	Малое содержание <i>o</i> -ДХБ				Малое содержание ХБ		
	0,03	0,05	0,1	0,25	0,2	0,1	0,03
Концентрация растворенного компонента x , м.д.	0,03	0,05	0,1	0,25	0,2	0,1	0,03
Концентрация раствора x , м.д. <i>o</i> -ДХБ	0,03	0,05	0,1	0,25	0,8	0,9	0,97
Количество мономеров N_1 , %	74,2	60,0	36,3	6,3	13,9	45,9	78,6
Среднее количество молекул в агломерате $N_{\text{сред}}$	1,4	1,7	3,2	296,3	19,6	2,4	1,3
Максимальное количество молекул в агломерате N_{max}	7	10	27	469	218	17	5

при среднем размере агломерата 20 молекул, при этом 14 % молекул не участвуют в гомомолекулярной агломерации. Таким образом, для ХБ протяженная система гомомолекулярных контактов также существует, но она менее выражена, чем в случае *o*-ДХБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе экспериментальных исследований растворов ХБ—*o*-ДХБ были выделены области концентраций, отличающиеся разной структурой: 0,00—0,05, 0,05—0,60, 0,60—1,00 м.д. *o*-ДХБ [6, 12]. В ходе моделирования, выполненного в данной работе, удалось охарактеризовать структурные особенности каждой области. Локальную структуру чистых компонентов и их растворов определяют специфические контакты бензольных колец, приводящие к преимущественно параллельной и перпендикулярной ориентации молекул ближайшего окружения, и галоген-агрегация — агломераты из молекул с короткими расстояниями между атомами хлора. В ближайшем окружении молекул преобладают параллельные ориентации молекул, ортогональных ориентаций в ХБ в 1,5 раза меньше, чем параллельных, в ДХБ — в 2 раза. В чистом ХБ среднее количество молекул в хлор-агрегате равно 6. В растворах с ростом концентрации *o*-ДХБ размеры хлор-агрегатов увеличиваются. Свойства растворов ХБ—*o*-ДХБ в области концентраций 0,50—1,00 м.д. *o*-ДХБ определяются существованием протяженных хлор-агрегатов, включающих большую часть молекул расчетной системы. В чистом *o*-ДХБ наблюдается образование галоген-агрегата, включающего до 99 % молекул модельной системы. Во всей области концентраций гомомолекулярные контакты оказываются предпочтительнее гетеромолекулярных. Тенденции к гомомолекулярной агломерации более выражена в случае *o*-ДХБ по сравнению с ХБ. Аномальный ход концентрационных зависимостей при $x < 0,1$ м.д. позволяет предположить существование областей, в которых молекулы растворенного вещества встраиваются в систему контактов хлор—хлор в растворителе. Для *o*-ДХБ этот процесс происходит при 0,03—0,05 м.д., для ХБ — при 0,03—0,1 м.д. ХБ (0,90—0,97 м.д. *o*-ДХБ). Сопоставление данных об общей агломерации молекул с данными по хлор-агрегации позволяет сделать вывод, что именно контакты между атомами галогена являются структурообразующими для ХБ и *o*-ДХБ и их растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богдан Т.В., Ланишина Л.В., Исаева Е.В. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 8. – С. 1442.
2. Богдан Т.В., Алексеев Е.С. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 98.
3. Богдан Т.В., Исаева Е.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 669.
4. Абрамович А.И., Алексеев Е.С., Богдан Т.В., Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 686.
5. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Богдан Т.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 541.
6. Abramovich A.I., Lanshina L.V. // Abstracts 5th Internat. Conf. Phys. Liquid Matter: Modern Problems. May 21—24, 2010. – Kyiv. – P. 137.
7. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. – 1998. – **168**, № 11. – С. 1197.
8. Haynes W.M., Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. – Boca Raton, Fla: CRC, 2010.
9. Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. – 1995. – **91**. – P. 43.
10. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 11225.
11. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase National Institute of Standards and Technology. <http://cccbdb.nist.gov/>
12. Абрамович А.И., Ланишина Л.В. // Частные сообщения.
13. Алексеев Е.С., Богдан Т.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 6. – С. 1202.