

УДК 544.3:544.022

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ХЛОРБЕНЗОЛА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293—363 К

Е.С. Алексеев, Т.В. Богдан

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

Статья поступила 14 августа 2015 г.

Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование жидкого хлорбензола в температурном интервале 293—363 К. Рассчитаны функции радиально-углового распределения для расстояний между плоскостями бензольных колец и углом между ними; функции радиального распределения для расстояний между атомами хлора; коэффициенты самодиффузии, локальные дипольные моменты и диэлектрическая проницаемость. Во всем интервале температур молекулы объединяются в агломераты посредством контактов между атомами хлора (галоген-агрегация) и благодаря специфическим взаимодействиям бензольных колец, приводящим к их преимущественно параллельной и перпендикулярной ориентациям в первой координационной сфере. Молекулы в агломератах преимущественно организованы по 1D мотиву: цепочки из атомов хлора и стопки из бензольных колец. С ростом температуры происходит перестройка структуры агломератов, наиболее заметны изменения в температурных интервалах 293—298, 313—323 и 343—353 К.

DOI: 10.15372/JSC20160612

Ключевые слова: жидкий хлорбензол, структура жидкости, молекулярно-динамическое моделирование, температурная зависимость, агломераты, галоген-агрегация, функции радиально-углового распределения, функции радиального распределения, коэффициент самодиффузии, локальный дипольный момент, диэлектрическая проницаемость.

Экспериментальные исследования жидкого хлорбензола (ЖХБ) в температурном интервале 293—403 К указывают, что с ростом температуры происходят структурные перестройки [1—3]. Зависимости коэффициентов светорассеяния и функции парных угловых корреляций (ФУК) имеют сложный вид с минимумами в области 323 К [1]. На температурной зависимости времени ориентационной релаксации при 323 К наблюдается излом, что, по мнению авторов, связано с переориентацией молекул вследствие малоугловой вращательной диффузии [3]. При переходе от 293 к 383 К времена колебательной релаксации молекул хлорбензола постепенно уменьшаются.

Для бинарных растворов хлорбензола с другими ароматическими веществами были обнаружены нетривиальные зависимости коэффициентов молекулярного светорассеяния, скорости звука, избыточного молярного объема, адиабатической сжимаемости, показателя преломления [4—6]. Результаты молекулярно-динамического моделирования данных растворов [7—9] указывают, что эти изменения связаны с вариациями структуры и размера молекулярных агломератов, существующих в жидкой фазе.

В настоящей работе методом классической молекулярной динамики исследованы строение и свойства ЖХБ в температурном интервале 293—363 К. Целью работы было объяснение экс-

периментальных закономерностей, особое внимание уделялось изучению свойств, обусловленных микрогетерогенностью системы (существованием агломератов). Выбор температурного интервала обусловлен доступностью экспериментальных данных по свойствам системы в данной области [1—3, 10].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Получение молекулярно-динамических траекторий. Молекулярно-динамическое моделирование ЖХБ проведено с использованием программного пакета GROMACS [11] с наложением периодических граничных условий в *NPT*-ансамбле при давлении 1 атм и при температурах 293, 298, 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363 К. Плотность расчетных ячеек из 1000 молекул задана в соответствии с литературными данными [10]*. Для описания внутримолекулярных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий для всех пар атомов взяты параметры потенциала OPLS-AA [12]. Заряды на атомах взяты из работы [13], где они были рассчитаны неэмпирическим методом DFT/B3-LYP/RHF/MP2/6-31G**. Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали алгоритм PME (Particle-Mesh Ewald). Радиус отсечения для кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий составил 10 Å. Энергия систем была минимизирована по алгоритму Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно с ограниченным использованием памяти (I-BFGS). Минимизацию энергии проводили до тех пор, пока значение силы, действующей на один атом, не превышало 10 кДж·моль⁻¹·нм⁻¹. Для интегрирования уравнений движения использовали алгоритм leap-frog с шагом интегрирования 0,001 пс; ограничения и координаты атомов рассчитывались дважды на каждом шаге интегрирования. Для поддержания температуры и давления использовали термостат Нозе—Гувера и баростат Парринелло—Рамана. Для каждой температуры получены молекулярно-динамические траектории длиной 500 пс с записью точек траектории каждые 0,5 пс.

Обработка траекторий. Для каждой температуры рассчитаны функции радиально-углового распределения $G(r, \theta)$ (ФРУР) для расстояний между центрами масс бензольных колец молекул хлорбензола и углов между ними:

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

где r_{ij} — расстояние между центрами масс бензольных колец молекул i и j ; θ_{ij} — угол между плоскостями бензольных колец; $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$ — числовая плотность молекул в сегменте, ограниченном расстоянием Δr и углом $\Delta \theta$.

Для температур, отличных от 293 К, рассчитаны разностные ФРУР:

$$\Delta G(r, \theta, T) = G(r, \theta, T) - G(r, \theta, 293), \quad (2)$$

где $G(r, \theta, T)$ — значение ФРУР для расстояния r и угла θ при заданной температуре T ; $G(r, \theta, 293)$ — значение ФРУР при температуре 293 К и соответствующих параметрах r и θ .

Функции радиального распределения (ФРР) для расстояний между атомами хлора рассчитаны следующим образом:

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

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

Для температур, отличных от 293 К, были рассчитаны разностные ФРР по формуле:

$$\Delta g(r, T) = g(r, T) - g(r, 293), \quad (4)$$

где $g(r, T)$ — ФРР при заданной температуре T и расстоянии r ; $g(r, 293)$ — значение ФРР при температуре 293 К и данном значении r .

* Например, при температуре 298 К экспериментальная плотность составляет 1,106 г/мл, а длина ребра расчетной ячейки равна 55,364 Å.

Для характеристики локальной структуры ЖХБ были определены локальные дипольные моменты μ (ЛДМ). Для этого вокруг каждой молекулы с шагом $2,5 \text{ \AA}$ строили сферы радиуса от $7,5$ до $22,5 \text{ \AA}$. Молекула считалась попавшей в сферу, если хотя бы один ее атом был внутри данной сферы. По каждой сфере был рассчитан дипольный момент μ , значения ЛДМ усреднялись по всей траектории.

Дипольный момент рассчитывался по определению:

$$\mu = \langle \left\| \sum_{\|r_i - r_0\| \leq r} q_i r_{ij} \right\| \rangle, \quad (5)$$

где q_i — заряд атома i ; r_{ij} — координаты i -го атома j -й молекулы; r_0 — координаты центра масс центральной молекулы сферы; r — заданный радиус сферы.

Дополнительно рассчитаны относительные диэлектрические проницаемости расчетных ячеек по формуле, предложенной Ньюманом [14]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{3\varepsilon_0 V k T} (\mu^2) - (\mu)^2, \quad (6)$$

где V — объем ячейки; μ — дипольный момент всей ячейки, усредненный по траектории; k — постоянная Больцмана; ε_0 — электрическая постоянная.

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

$$D = \lim \frac{1}{6Nt} \langle \sum_N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (7)$$

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [8] при обсуждении результатов моделирования структуры ЖХБ при 298 K были выделены два фактора, приводящие к агрегации молекул: специфические взаимодействия бензольных колец и хлор-агрегация (такое расположение молекул, при котором реализуются короткие расстояния между атомами хлора).

Специфические взаимодействия бензольных колец, способствующие их определенной ориентации, ранее описаны для кристаллов ароматических соединений [15]. В обзоре [16], посвященном исследованиям структуры жидкого бензола, отмечается мнение многих исследователей, что в жидкой фазе параллельные и перпендикулярные ориентации молекул бензола являются наиболее вероятными. Сведения об агрегации молекул посредством такого рода специфических взаимодействий можно получить из анализа ФРУР, максимумы которой отвечают наиболее вероятному взаимному расположению молекул.

Явление хлор-агрегации, прежде описанное для кристаллических структур хлоросодержащих соединений [17], также изучали в жидкой фазе на примере ряда хлоросодержащих ароматических жидкостей и их бинарных растворов с помощью молекулярно-динамического моделирования [7–9]. ФРР для расстояний между атомами хлора в чистых жидкостях имеют характерный вид, который воспроизводится в растворах в широкой области концентраций.

Функции радиально-углового распределения. ФРУР для температуры 293 K приведена на рис. 1, а, б. Максимумы ФРР в области $4\text{--}5 \text{ \AA}$ указывают на преобладание параллельных и перпендикулярных контактов бензольных колец в первой координационной сфере. Вероятность параллельных ориентаций в первой координационной сфере выше, чем ортогональных в $1,5\text{--}2$ раза. (Значения ФРУР при углах, близких к 0° , составляют $2,5\text{--}3,0 \text{ \AA}$, а при углах, близких к 90° , равны $1,5\text{--}2,0 \text{ \AA}$.)

Известно, что для жидкого бензола, согласно данным моделирования (см. обзор [16]), перпендикулярные и параллельные контакты молекул в первой координационной сфере практиче-

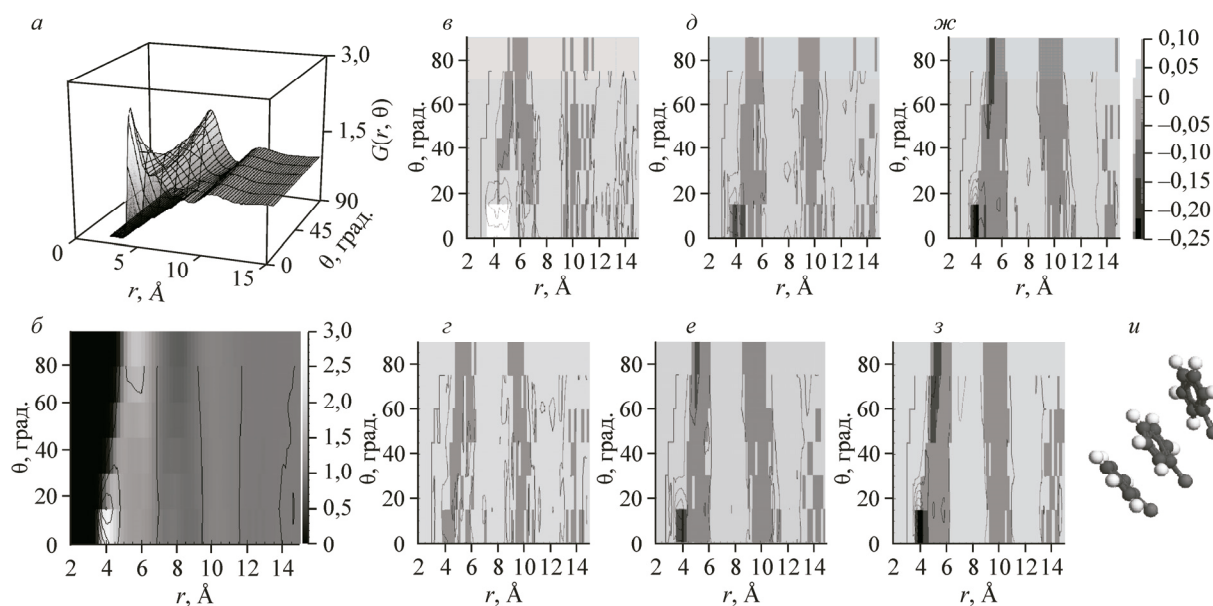


Рис. 1. Локальная структура хлорбензола при разных температурах: ФРУР расстояний $G(r, \theta)$ между центрами бензольных колец и углами между плоскостями молекул при температуре 293 К (а) и ее проекция при 293 К (б); проекции разностных ФРУР $\Delta G(r, \theta, T)$ относительно 293 К: 298 К (в), 303 К (г), 313 К (д), 323 К (е), 333 К (ж), 343 К (з); пример расположения молекул хлорбензола в "стопочном" агрегате (и)

ски равновероятны. Вероятно, преимущественно параллельная ориентация молекул ЖХБ в первой координационной сфере связана с наличием заместителя в бензольном кольце (атома хлора) и появлением дипольного момента у молекулы хлорбензола.

Максимум ФРУР при 10—12 Å (менее выражен, чем при 4—5 Å) отвечает второй координационной сфере при ортогональном положении молекул и третьей координационной сфере при их параллельном расположении. Исходя из толщины бензольного кольца 3,6 Å и положений максимумов ФРУР, мы можем предположить устойчивость агрегатов из 3—4 молекул (см. рис. 1, в). Во второй и третьей координационной сфере теряется предпочтительность параллельных и ортогональных контактов бензольных колец: значения ФРУР для всех углов составляют 1,3—1,4. На расстояниях, больших 12 Å, корреляции слабо выражены и значение ФРУР близко к единице, что говорит о неустойчивости более протяженных агрегатов (образованных специфическими взаимодействиями бензольных колец).

Вид ФРУР для других температур сохраняет особенности, существующие при 293 К: выраженная первая координационная сфера с предпочтительными параллельными и перпендикулярными контактами бензольных колец; менее выраженная вторая координационная сфера, в которой все углы между бензольными кольцами становятся равновероятными, и на больших расстояниях — слабые корреляции. Следует заметить, что в случае бензола корреляции во взаимном положении молекул отмечаются до 20—25 Å [16].

С ростом температуры происходит постепенное уменьшение высоты и увеличение ширины максимумов ФРУР, что более заметно по виду разностных ФРУР (см. рис. 1, г и д). При переходе от 293 К к 298 К наблюдается небольшое (около 5 %) увеличение максимума в области расстояний 4—4,5 Å и углов 0°—15°, что свидетельствует об увеличении доли параллельных ориентаций между молекулами. При 313 К доли параллельных и перпендикулярных контактов в первой координационной сфере выравниваются. После 323 К теряется предпочтительность параллельных и перпендикулярных ориентаций молекул в первой координационной сфере, и все конфигурации становятся равновероятны, что свидетельствует об ослаблении специфических взаимодействий между бензольными кольцами. Кроме того, происходит уменьшение раз-

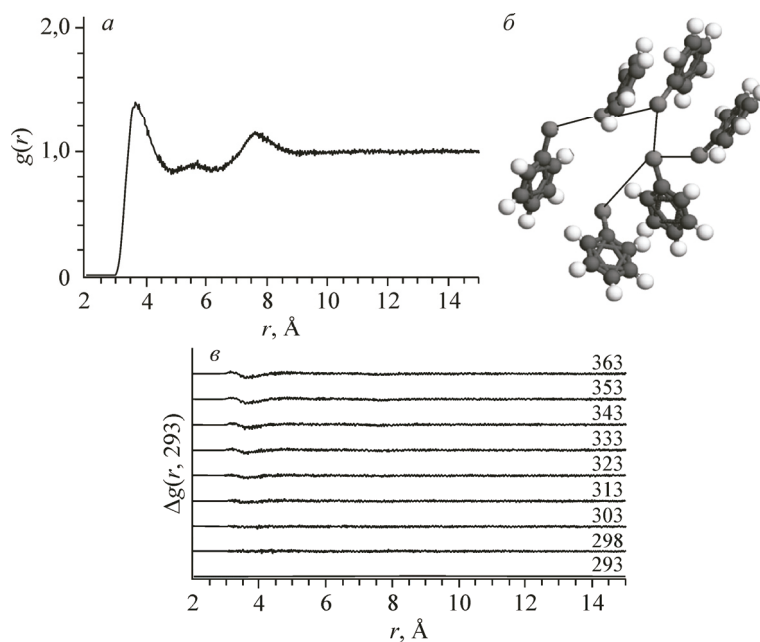


Рис. 2. ФРР $g(r)$ между атомами хлора при температуре 293 К (*a*); пример расположения молекул хлорбензола в цепочечном хлор-агрегате (*б*); разностные функции радиального распределения $\Delta g(r, T)$ для температур 298—363 К (*в*) относительно 293 К

мера агломератов, на что указывает уменьшение разностных ФРУР при 10—12 Å (см. рис. 1, *e—з*).

Хлор-агрегация. ФРР для расстояний между атомами хлора при всех температурах имеют похожий вид. На рис. 2 приведена ФРР для температуры 293 К: имеется максимум в области 4 Å, соответствующий первой координационной сфере (высота 1,4—1,5), и максимум в области 8 Å (высота 1,2). Также наблюдается, хотя и менее выражен, максимум в области 6 Å, который, по-видимому, отвечает расстоянию между атомами хлора при ортогональной ориентации пары молекул хлорбензола.

С увеличением температуры вид ФРР существенно не изменяется, что свидетельствует о сохранении хлор-агрегации во всем исследованном температурном интервале. Однако разностные ФРР отражают процессы изменения структуры хлор-агрегатов с увеличением теплового движения (рис. 2, *б*): при температурах выше 323 К происходит уменьшение интенсивности и увеличение ширины максимумов.

Мы проанализировали размеры и строение хлор-агрегатов. Для выделения молекул, связанных в хлор-агрегат, мы использовали в качестве геометрического критерия расстояние между атомами хлора, равное 4,35 Å, что на 0,5 Å больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов хлора при используемом потенциале взаимодействия.

Вероятности нахождения молекулы в хлор-агрегате $p(n)$ от его размера n (количество молекул в агрегате) для разных температур приведены на рис. 3, *a*. Для всех температур зависимости близки, но с ростом температуры среднее число молекул в хлор-агрегате постепенно уменьшается (см. рис. 3, *б*). Отклонение от линейного хода наблюдается при переходе от 293 к 298 К и от 313 к 323 К и, менее выраженное, при переходе от 343 к 353 К.

При 293 К среднее число молекул в агрегате равно 7, и около 18 % молекул не связаны в хлор-агрегат. В интервале 298—313 К среднее число молекул в хлор-агломерате составляет 6—7 молекул. В интервале 323—343 К среднее число молекул уменьшается до 5—6. При дальнейшем увеличении температуры средний размер хлор-агрегата составляет 4—5 молекул.

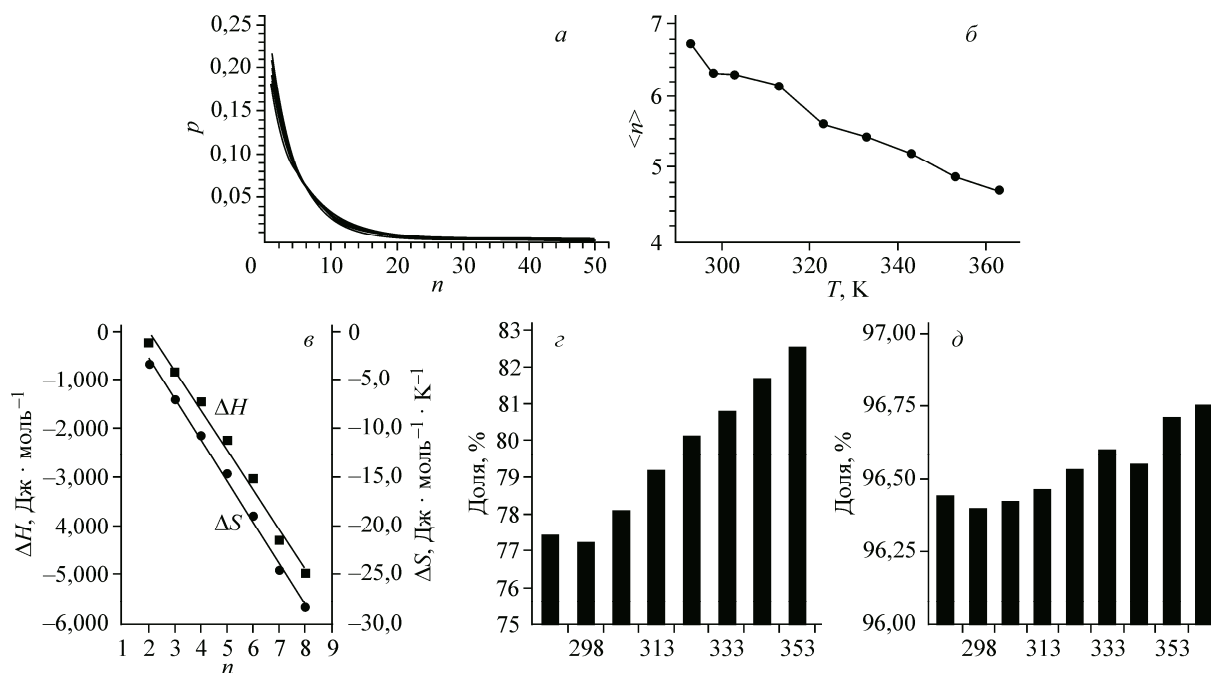


Рис. 3. Температурные параметры галоген-агрегации: зависимость вероятности $p(n)$ нахождения молекулы в хлор-агрегате от числа входящих в него молекул n (а); температурная зависимость среднего числа молекул, входящих в хлор-агрегат (б); зависимости энтальпии и энтропии хлор-агрегации от числа молекул, входящих в хлор-агрегат (в); доли цепочечных (разветвленных и неразветвленных) хлор-агрегатов в исследованных системах (г); доли разветвленных хлор-агрегатов в исследованных системах (д)

Если зависимость вероятности нахождения молекулы в хлор-агрегате от его размера (см. рис. 3, а) описать в рамках равновесия Больцмана:

$$p(n) / p(1) = \exp[-b(n-1)],$$

$$\ln[p(n) / p(1)] = -b(n-1) = -\frac{\Delta G}{RT}(n-1) = \left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)(n-1), \quad (8)$$

где ΔG , ΔH , ΔS — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия хлор-агрегации соответственно; $b = \Delta G/RT$, то при заданном размере агрегата n можно рассчитать путем линеаризации полученных зависимостей в координатах $\ln[p(n)/p(1)] - 1/T$ термодинамические параметры: энтальпию и энтропию агрегации.

Рассчитанные значения энтальпии и энтропии агрегации от числа молекул в агрегате n представлены на рис. 3, в. Линейное уменьшение энтропии при присоединении новой молекулы можно интерпретировать так, что присоединение молекулы к агрегату всегда вызывает уменьшение допустимых конфигураций в фиксированное число раз. С другой стороны, линейное уменьшение энтальпии агрегации также свидетельствует, что при переходе от агрегата из $n-1$ молекул к агрегату из n молекул всегда образуется одна межмолекулярная связь хлор-хлор. Это возможно только в том случае, если происходит последовательное присоединение молекул к хлор-агрегату. Другими словами, эти зависимости свидетельствуют, что хлор-агрегаты имеют преимущественно цепочечное строение.

Анализ топологии хлор-агрегатов показал, что агрегаты цепочечного, а не циклического строения преобладают при всех температурах. Например, при 293 К количество цепочечных агрегатов составляет порядка 77,5 % от общего числа агрегатов, при этом 95 % из них составляют разветвленные цепочки (см. рис. 3, г, д). При 298 К по сравнению с 293 К наблюдается небольшое уменьшение числа цепочечных агломератов. При дальнейшем росте температуры количество цепочечных хлор-агрегатов постепенно увеличивается и при 363 К достигает 83 %.

Общая тенденция такова, что приобретение молекулами дополнительной кинетической энергии способствует увеличению количества разветвленных цепочечных хлор-агрегатов. По-видимому, увеличение энтропийного вклада с ростом температуры компенсируется уменьшением энтальпии при образовании межмолекулярных связей в разветвленных цепочечных агрегатах. Однако число разветвленных цепочек также изменяется немонотонно: наблюдаются минимумы при 298 и 343 К и максимум при 333 К.

Мы сопоставили данные по агрегации молекул хлорбензола посредством специфических взаимодействий между бензольными кольцами (ФРУР) и хлор-агрегации (ФРР). При переходе от 293 к 298 К имеет место увеличение количества стопочных конфигураций между бензольными кольцами, что свидетельствует о возрастании роли взаимодействия π -систем бензольных колец. Увеличение параллельных ориентаций молекул в первой координационной сфере сопровождается уменьшением среднего размера хлор-агрегата (от 7 до 6 молекул) и уменьшением количества разветвленных цепочечных хлор-агрегатов.

В температурном интервале 313—323 К относительное количество параллельных и перпендикулярных ориентаций в первой координационной сфере выравнивается. Хлор-агрегаты в данной области содержат 5—6 молекул хлорбензола. При дальнейшем повышении температуры все взаимные ориентации молекул становятся равновероятны, наблюдается общая тенденция ослабления специфических взаимодействий между бензольными кольцами. Этот процесс сопровождается уменьшением количества разветвленных хлор-агрегатов при 343 К. Выше 343 К средний размер хлор-агломерата уменьшается до 4—5 молекул. При переходе от 333 к 343 К и далее растет изотермическая сжимаемость [1], что также можно связать с уменьшением размера агломератов.

Проведенный анализ топологии агломератов мы дополнили расчетами локальных дипольных моментов, коэффициентов самодиффузии и диэлектрической проницаемости.

Локальные дипольные моменты. На рис. 4, а приведены результаты расчета локальных дипольных моментов (ЛДМ). При интерпретации результатов мы руководствовались тем, что ЛДМ должны зависеть от радиуса сфер r , для которых они рассчитаны (см. формулу (5)), следующим образом:

- 1) $\mu \sim r^0$ — отсутствует предпочтительная ориентация молекул;
- 2) $\mu \sim r^1$ — молекулы образуют преимущественно линейные агрегаты (1D структуры);
- 3) $\mu \sim r^2$ — молекулы образуют надмолекулярные 2D структуры;
- 4) $\mu \sim N \sim r^3$ — дипольный момент линейно зависит от числа молекул в сфере и в структуре жидкости наблюдается образование сеток (3D структуры).

Для всех исследованных систем полученные зависимости ЛДМ в области расстояний, меньших 16 \AA , носят линейный характер. Данный результат свидетельствует о предпочтительном образовании одномерных структур (1D мотив) во всем исследованном интервале температур. Этот вывод согласуется с заключением о предпочтительном образовании "стопочных" агломератов из молекул хлорбензола (с параллельной ориентацией бензольных колец) и цепочеч-

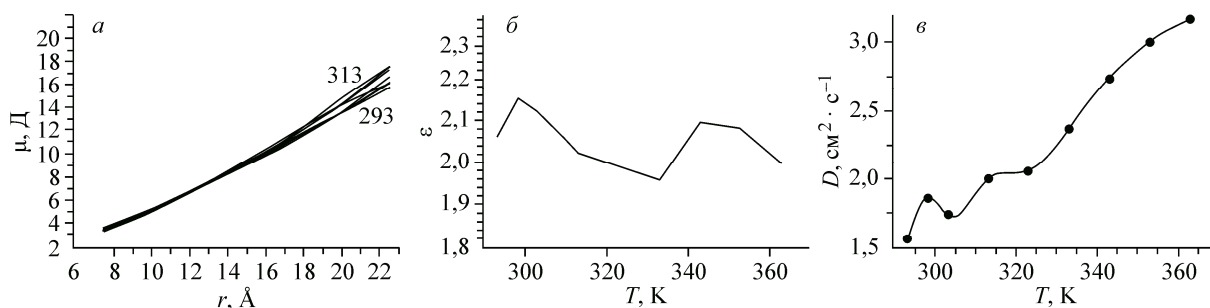


Рис. 4. Температурные зависимости свойств жидкого хлорбензола: зависимость локального дипольного момента μ от радиуса сфер r , для которых он рассчитан (а); рассчитанная относительная диэлектрическая проницаемость ϵ (б); коэффициент самодиффузии D (в)

ных хлор-агрегатов. В области расстояний $> 20 \text{ \AA}$ заметно отклонение от линейной зависимости, что свидетельствует об отсутствии предпочтительной ориентации молекул. С учетом "толщины" молекулы хлорбензола (порядка 4 \AA), можно сделать вывод, что стопочные агрегаты преимущественно содержат не более четырех молекул хлорбензола. (Данное заключение соответствует выводу, сделанному нами ранее при анализе ФРУР.)

Диэлектрическая проницаемость. При общей тенденции к снижению диэлектрической постоянной (ДП) с ростом температуры полученная зависимость носит сложный характер: максимальные значения отвечают температурам 298 К и 343—353 К, минимальное — 333 К (рис. 4, б)*. В интервале 293—298 К возрастает роль π — π -взаимодействий между бензольными кольцами, изменение ориентации молекул приводит к более компактной упаковке. Отсутствие предпочтительной ориентации молекул в первой координационной сфере вследствие увеличения теплового движения и возрастание количества разветвленных хлор-агрегатов при 333 К отвечает минимуму диэлектрической проницаемости. Возрастание ДП при 343—353 К, по-видимому, объясняется общим уменьшением размера агрегатов. Следует заметить, что подобно ведет себя функция парных угловых корреляций, характеризующая взаимную ориентацию молекул, минимум которой приходится на область 333 К [1].

Коэффициент самодиффузии. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры носит сложный характер (см. рис. 4, в), что свидетельствует об изменении размера диффундирующих частиц (агрегатов). При переходе от 293 к 298 К коэффициент самодиффузии увеличивается от $1,56 \cdot 10^{-5}$ до $1,86 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, и далее при 303 К уменьшается до $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Отметим, что область локального минимума при 303 К характеризуется преобладанием стопочных контактов в первой координационной сфере молекул (при дальнейшем повышении температуры параллельная ориентация молекул не является преобладающей) при сохранении среднего размера хлор-агрегата 6 молекул. Вероятно, совместное действие π — π -взаимодействий бензольных колец и хлор-агрегации при 303 К приводит к укрупнению агрегатов и микростабилизации структуры. Область 313—323 К отвечает переориентации молекул в первой координационной сфере, неизменность значения коэффициента самодиффузии свидетельствует, что при этом размер агрегатов не изменяется. При дальнейшем повышении температуры коэффициент самодиффузии монотонно растет, что отвечает уменьшению размера агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование ЖХБ в температурном интервале 293—363 К с шагом от 5 до 10 градусов. Рассчитаны функции радиально-углового распределения для расстояний между плоскостями бензольных колец и углом между ними; функции радиального распределения для расстояний между атомами хлора; коэффициенты самодиффузии, локальные дипольные моменты и диэлектрическая проницаемость. Во всем интервале температур молекулы объединяются в агрегаты посредством контактов между атомами хлора (галоген-агрегаты) и благодаря специфическим взаимодействиям бензольных колец, приводящим к их преимущественно параллельной и перпендикулярной ориентации в первой координационной сфере. Вне зависимости от типа взаимодействия в жидком хлорбензоле преимущественно образуются 1D структуры: цепочечные хлор-агрегаты и стопки из бензольных колец. Изменение структуры и размера хлор-агрегатов происходит при переходе от 293 к 298 К и от 313 к 323 К. В интервале 298—313 К размеры хлор-агрегатов не меняются. Изменения в структуре хлор-агрегатов сопровождаются сменой взаимного расположения молекул. При переходе от 293 к 298 К в первой координационной сфере молекул растет доля параллельных контактов. Область 303 К, где сохраняется преобладание параллельных ориентаций молекул в первой координационной сфере и не меняется средний размер хлор-агрегата, отвечает микростабилизации структуры, проявляющейся в минимуме коэффициента самодиффу-

* Полученные нами значения значительно меньше, чем экспериментальные, однако того же порядка: например, при 298 К расчетное значение 2,2 против экспериментального 5,6 [18].

зии. В температурном интервале 313—323 К происходит перестройка структуры агломератов, образованных специфическими взаимодействиями бензольных колец, уменьшается разница между количеством параллельных и перпендикулярных ориентаций в первой координационной сфере молекул и увеличивается доля промежуточных конфигураций. Минимум расчетной диэлектрической проницаемости при 333 К мы объясняем отсутствием предпочтительной ориентации молекул в первой координационной сфере. В области 333—353 К происходит уменьшение размеров агломератов вследствие теплового движения.

Следует заметить, что в жидком бензоле, по результатам молекулярно-динамического моделирования [19], утрата предпочтительной ориентации бензольных колец наблюдается при 333 К. Более высокая температура структурной перестройки в случае незамещенного бензола, вероятно, связана с большей устойчивостью агломератов, образованных специфическими взаимодействиями бензольных колец в незамещенном бензоле, по сравнению с замещенными производными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1084. (*Lanshina L.V. // J. Struct. Chem. – 2002. – 43, N 6. – P. 1006.*)
2. Yang C., Xu W., Ma P. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – **49**. – P. 1802.
3. Перельгин И.С., Тучков С.В., Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**. – 1794. (*Perelygin I.S., Tuchkov S.V., Lanshina L.V. // Rus. J. Phys. Chem. – 2002. – 76. – P. 1625.*)
4. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 11. – С. 2062. (*Lanshina L.V., Abramovich A.I. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2008. – 82, N 11. – P. 1851.*)
5. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 2. – С. 239. (*Lanshina L.V., Abramovich A.I. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2007. – 81, N 2. – P. 187.*)
6. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 4. – С. 711. (*Lanshina L.V., Abramovich A.I. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2005. – 79, N 4. – P. 608.*)
7. Абрамович А.И., Алексеев Е.С., Богдан Т.В., Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 686. (*Abramovich A.I., Alekseev E.S., Bogdan T.V., Lanshina L.V. // J. Struct. Chem. – 2014. – 55, N 4. – P. 651.*)
8. Богдан Т.В., Алексеев Е.С. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 98. (*Bogdan T.V., Alekseev E.S. // J. Struct. Chem. – 2012. – 53, N 3. – P. 93.*)
9. Богдан Т.В., Исаева Е.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 669. (*Bogdan T.V., Isaeva E.V. // J. Struct. Chem. – 2009. – 50, N 4. – P. 640.*)
10. *Physical Constants of Organic Compounds*, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005 / ed. R. David Lide, HYPERLINK "<http://www.hbcpnetbase.com/>" <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
11. Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. – 1995. – **91**. – P. 43.
12. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 11225.
13. *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* National Institute of Standards and Technology. <http://cccbdb.nist.gov/>
14. Neumann M. // Mol. Phys. – 1983. – **50**. – P. 841.
15. Zorky P.M., Zorkaya O.N. // Adv. Mol. Struct. Res. – 1997. – **3**. – P. 147.
16. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Богдан Т.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 541. (*Zorkii P.M., Lanshina L.V., Bogdan T.V. // J. Struct. Chem. – 2008. – 49, N 3. – P. 524.*)
17. Гринева О.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 1. – С. 19. (*Grineva O.V., Zorkii P.M. // J. Struct. Chem. – 2001. – 42, N 1. – P. 16.*)
18. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1972.
19. Богдан Т.В., Исаева Е.В. XIII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 19—23 июня 2006 г. – Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – С. 118.