

УДК 54-14

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЖИДКИХ СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА С ХЛОРБЕНЗОЛОМ**

© 2012 Т.В. Богдан*, Е.С. Алексеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет**Статья поступила 1 февраля 2011 г.*

Методом молекулярной динамики проведено моделирование жидких смесей бензола и хлорбензола разных концентраций. Структура чистых компонентов и смесей была проанализирована с помощью функций радиально-углового распределения (ФРУР) для расстояний между плоскостями бензольных колец и углом между ними. В чистом хлорбензоле самый высокий максимум ФРУР отвечает стопочным конфигурациям молекул при расстоянии между центрами масс бензольных колец порядка 4 Å, при 5–7 Å количество стопочных контактов значительно меньше, чем при 4 Å, и при этом сопоставимо с количеством ортогональных. В жидком бензоле в интервале расстояний от 4 до 7 Å стопочные и ортогональные конфигурации равновероятны. ФРУР для бензола указывает на протяженные области корреляции, что свидетельствует о присутствии агломератов, объединенных специфическими взаимодействиями между бензольными кольцами. Для хлорбензола подобные агломераты не характерны, но наличие максимумов на функции радиального распределения для расстояний между атомами хлора указывает на существование хлор-агрегации. Рассмотрено влияние галоген-агрегации на структуру смесей бензол–хлорбензол. Проведено сопоставление полученных результатов с данными молекулярного светорассеяния.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, функция радиально-углового распределения, жидкий бензол, жидкий хлорбензол, жидкие смеси бензол–хлорбензол, хлор-агрегация.

ВВЕДЕНИЕ

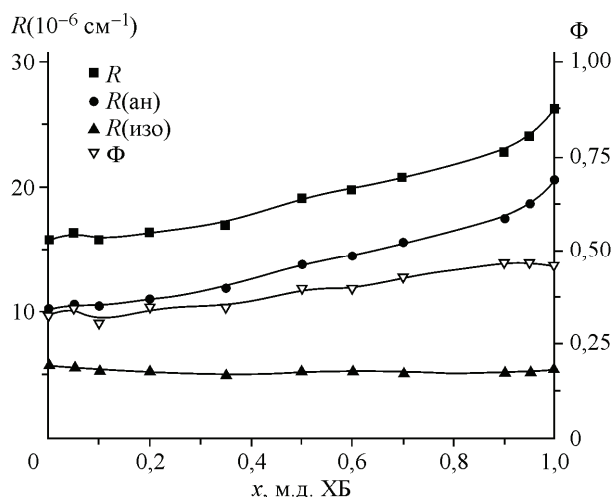
Ранее проведенное молекулярно-динамическое моделирование жидких смесей ароматических растворителей бензол–толуол [1], хлорбензол–*орто*-хлортолуол [2], бензол–гексафторбензол, бензол–1,3,5-трифторбензол, гексафторбензол–1,3,5-трифторбензол [3] показало, насколько полезным могут быть эти исследования в интерпретации физико-химических свойств таких систем. В этом отношении представляют интерес жидкие смеси бензол–хлорбензол, поскольку их известные термодинамические параметры интерпретируются противоречиво: в работе [4] их относят к категории идеальных систем, тогда как авторы [5–7] отмечают отрицательные значения энтальпии смешения и избыточных мольного объема и адиабатической сжимаемости. Кроме того, есть сведения, что в области малых концентраций того или другого компонента коэффициенты активности больше единицы [8]. В работе [9] были исследованы концентрационные зависимости параметров молекулярного светорассеяния (МС), при этом особое внимание уделялось областям малых концентраций.

Данные МС (концентрационные зависимости коэффициентов рассеяния на флуктуациях плотности и анизотропии, а также угловая функция корреляции) для смесей бензол–хлорбен-

* E-mail: chemist2014@yandex.ru

Рис. 1. Графики концентрационной зависимости параметров МС для жидкой смеси бензол—хлорбензол [4].

R — общий коэффициент светорассеяния; $R(\text{ан})$ — коэффициент анизотропного светорассеяния; $R(\text{изо})$ — коэффициент изотропного светорассеяния; Φ — функция парных угловых корреляций



зол [9] приведены на рис. 1. Было получено, что наибольший вклад в общий коэффициент рассеяния света дают флуктуации анизотропии поляризуемости, тогда как изотропные флуктуации концентрации и плотности очень малы, что указывает на одинаковый размер агломератов во всей области концентраций. Анизотропные вклады в рассеяние $R(\text{ан})$ (см. рис. 1) для чистых бензола и хлорбензола (ХБ) заметно отличаются, поскольку поляризуемости молекул разные. При концентрации 0,05 м.д. ХБ на кривой $R(\text{ан})$ появляется небольшой максимум, а при концентрациях, больших 0,8 м.д. ХБ, график функции $R(\text{ан})$ проходит более круто, чем в области меньших концентраций. Функция угловых корреляций Φ указывает, что при смешивании компонентов имеет место структурная перестройка жидкости. Был сделан вывод, что в области малых концентраций взаимодействие между молекулами одного сорта выше, чем между разными, а в области концентраций 0,1—0,9 м.д. растворы ведут себя как идеальные системы. Это заключение подтверждается другими экспериментальными исследованиями этой смеси [6, 7]. При этом сходство температурных зависимостей параметров молекулярного светорассеяния жидких бензола и хлорбензола дает основания предполагать, что в них есть агломераты одинаковой структуры [10].

В настоящей работе перед молекулярно-динамическим моделированием были поставлены вопросы: какие изменения происходят в структуре жидкости при смешивании компонентов и какие факторы определяют структуру смеси.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Численный эксперимент проводили методом молекулярной динамики с помощью компьютерной программы ПУМА, разработанной в лаборатории Н.К. Балабаева в Институте математических проблем биологии РАН [11]. Для поддержания температуры в программе реализован столкновительный термостат, для интегрирования уравнений движения — алгоритм Верле 2-го порядка. Шаг интегрирования был 0,0005 пс.

Для внутримолекулярных взаимодействий расчеты были проведены с использованием системы потенциальных функций AMBER [12]. Потенциал межмолекулярных взаимодействий для всех пар атомов состоял из потенциалов Леннард-Джонса и Кулона. Параметры потенциала Леннард-Джонса приведены в таблице. Заряды на атомах были рассчитаны методом MNDO. Радиус отсечения для межмолекулярных взаимодействий составлял 10,5 Å.

Моделирование проводили для смесей следующих концентраций: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9 и 0,95 м.д. ХБ. Все расчеты были выполнены при температуре 298 К для кубических ячеек с наложе-

Параметры потенциала Леннард-Джонса

$$U(r) = \varepsilon[(r_{\min} / r)^{12} - 2(r_{\min} / r)^6]$$

Тип атома	ε , ккал/(моль·Å ²)	r_{\min} , Å
Cl	0,265	1,9948
C ароматический	0,080	1,9500
H	0,038	1,3750

нием периодических граничных условий. Чистые компоненты моделировали в ячейке из 540 молекул бензола и 343 молекулы ХБ. Расчетная ячейка смесей 0,25 и 0,75 м.д. ХБ состояла из 288 молекул, 0,5 м.д. ХБ — 432 молекул. Для концентраций 0,03; 0,05; 0,1 и 0,95 м.д. ХБ моделирование проводили для 800 молекул. Сначала были построены ячейки с низкой плотностью, содержащие заданное число молекул, случайный порядок в расположении молекул достигали посредством задания высокой начальной температуры (700 К), далее путем приложения давления плотность в системе приводили к экспериментальному значению и уравнивали в NVE -ансамбле в течение 150—200 пс. После релаксации происходила запись траектории длиной 150 пс с шагом 0,5 пс.

Функции радиального распределения (ФРР) и функции радиально-углового распределения (ФРУР) рассчитывали путем усреднения по всем точкам траектории по формулам:

$$g(r) = \frac{\langle \delta(|r_{ij}| - r) \rangle}{4\pi\rho \cdot r^2} \Delta r,$$

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

r_{ij} — расстояние между атомами хлора (для ФРР) или центрами бензольных колец (для ФРУР) молекул i, j ; θ_{ij} — угол между плоскостями бензольных колец; $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$ — число молекул в элементе объема.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Структура чистых компонентов. ФРУР для чистых бензола и ХБ приведены на рис. 2, *a* и *б*. По виду ФРУР можно сделать вывод, что структура этих жидкостей разная.

Для бензола максимумы ФРУР, отвечающие стопочным конфигурациям при расстояниях между молекулами порядка 4—5 Å и ортогональным контактам при 5—6 Å, одинаковы по высоте, из чего следует, что в области близких расстояний между молекулами (4—7 Å) количество стопочных и ортогональных контактов одинаково. Этот вывод согласуется с предыдущими экспериментальными и теоретическими исследованиями структуры жидкого бензола [13, 14]. ФРУР для ХБ показывает, что количество стопочных конфигураций молекул ХБ при расстояниях между центрами масс бензольных колец 4—5 Å значительно (в 3 раза) превышает количество ортогональных контактов в области 5—7 Å, но при 5—7 Å стопочных контактов столько же, сколько и ортогональных. Полученные данные согласуются с выводом экспериментальной работы [8] о наличии агломератов сходной структуры, поскольку для обеих жидкостей в области 4—7 Å заметно предпочтение параллельных и перпендикулярных ориентаций между бензольными кольцами. Область расстояний характеризует только локальную структуру жидкости.

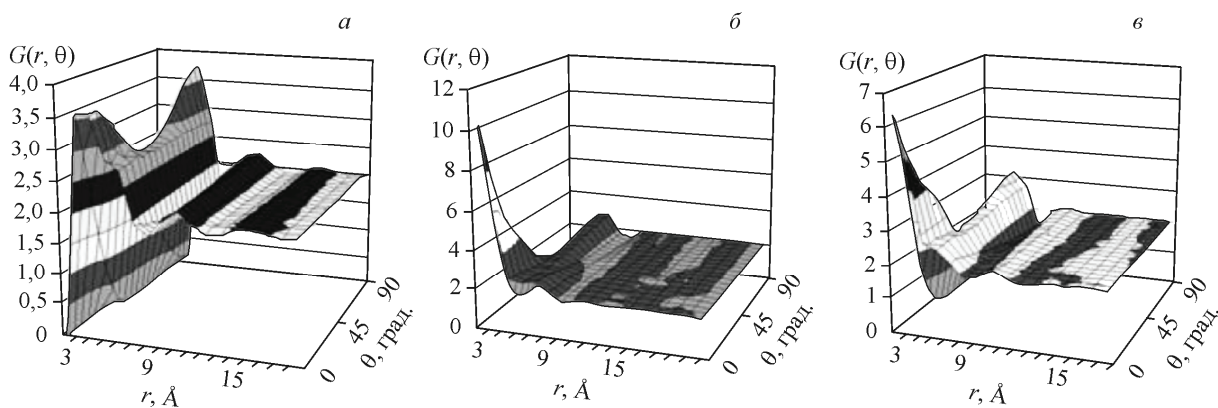
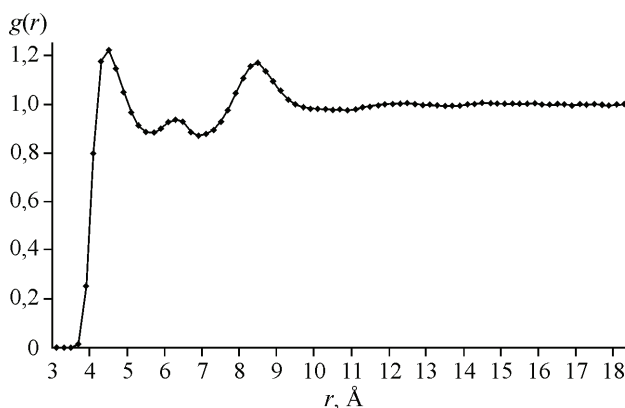


Рис. 2. ФРУР между центрами масс бензольных колец молекул и углом между их плоскостями: в жидком бензоле (*a*), в жидком хлорбензоле (*б*), в жидкой смеси бензол—хлорбензол концентрации 0,5 м.д. хлорбензола (*в*)

Рис. 3. Радиальная функция распределения расстояний Cl—Cl в жидком хлорбензоле



При расстояниях, больших 10 \AA , на ФРУР бензола существуют выраженные области корреляции, тогда как на ФРУР хлорбензола они проявляются слабо. Это свидетельствует о том, что агломерация бензольных колец в жидком бензоле должна быть выражена сильнее, чем в ХБ. Наличие максимумов при $4, 6$ и $8,5 \text{ \AA}$ на ФРР для расстояний между атомами хлора (рис. 3) указывает

на существование хлор-агрегации, что также отмечалось в работах [2, 15, 16], но и эти корреляции проявляются на расстояниях, меньших 10 \AA . Таким образом, в жидком бензоле агломерация молекул выражена сильнее, чем в ХБ, и при этом даже одинаковые по размеру агломераты могут иметь разную структуру.

Анализ ФРУР для смесей и отдельных компонентов в них. Как и в предыдущих работах по моделированию структуры жидких смесей ароматических веществ [1, 2], было получено, что в области концентраций $0,5$ м.д. ХБ структура отдельных компонентов в смеси сохраняет индивидуальные особенности, найденные для чистых компонентов, а суммарная ФРУР для смеси имеет усредненный вид по сравнению с чистыми компонентами: перпендикулярных ориентаций в ближайшем окружении молекул больше, чем в ХБ, но меньше, чем в бензоле; стопочных конфигураций меньше, чем в ХБ, но больше, чем в чистом бензоле (см. рис. 2, в). В смесях концентрации $0,05; 0,1; 0,25; 0,75; 0,9$ и $0,95$ м.д. ХБ ФРУР для преобладающего компонента и суммарная похожи на соответствующие функции для чистых веществ (см. рис. 2, а и б). Для этих смесей были построены ФРУР, характеризующие взаимное расположение молекул растворителя и растворенного вещества. Оказывается, при добавлении малого количества ХБ ($0,05$ и $0,1$ м.д.) в бензол локальная структура растворителя вокруг растворенного вещества напоминает чистый ХБ — с преобладанием параллельных ориентаций в ближайшем окружении молекул, а при добавлении малого количества бензола в ХБ ($0,9$ и $0,95$ м.д. ХБ) замечено увеличение доли перпендикулярных ориентаций во взаимном расположении молекул (примерно в 2 раза по сравнению с чистым ХБ). Изменение структуры растворителя вокруг молекул растворенного вещества отражается в функции парных угловых корреляций, которая имеет точки перегиба в области малых концентраций, что свидетельствует о переориентации молекул. Следовательно, при внедрении молекул растворенного вещества имеет место локальная перестройка структуры растворителя, которая не заметна при рассмотрении суммарных ФРУР. (Эта особенность также была обнаружена для разбавленных растворов ХБ — *орто*-хлортолуол [2].) Таким образом, при низкой концентрации растворенного вещества возникают области неоднородности, связанные с разной локальной структурой растворителя и растворенного вещества. Это объясняет данные молекулярного светорассеяния по увеличению флуктуаций ориентации в этой области концентраций, но не согласуется с выводом работы [9] о преимущественных взаимодействиях между молекулами одного сорта в разбавленных растворах. По-видимому, преимущественные взаимодействия между молекулами одного сорта реализуются благодаря хлор-агрегации.

Анализ галоген-агрегации. Экспериментальные данные свидетельствуют, что флуктуации плотности в смеси бензол—ХБ неизменны во всей области концентраций [10], что говорит об одинаковом размере агломератов. Мы получили, что агломераты, в которые объединяются молекулы бензола и ХБ посредством специфических контактов между бензольными кольцами, могут быть сходной структуры, но при этом в бензоле существует тенденция к образованию более крупных агломератов по сравнению с ХБ. Кроме того, молекулы ХБ могут объединиться

в агломераты также благодаря хлор-агрегации. В литературе это явление объясняют "плотной упаковкой" атомов несферической формы [17]. С другой стороны, к образованию коротких контактов между атомами хлора, по-видимому, приводит "выталкивание" атомов хлора из зоны дисперсионных взаимодействий. Это явление давно известно в твердой фазе (см., например, [18, 19]). В жидкой фазе агрегация атомов хлора обуславливает характерный вид ФРР для состояний хлор—хлор в чистом хлорбензоле (см. рис. 3). Подобный вид ФРР воспроизводится в смесях концентраций 0,25; 0,5 и 0,75 м.д. ХБ. При малых концентрациях растворенного вещества в рассматриваемых смесях бензол—ХБ галоген-агрегация может способствовать более эффективному взаимодействию молекул ХБ между собой, чем с молекулами другого сорта, на что указывают экспериментальные данные [8, 9].

Для топологического анализа галоген-агрегации в жидком ХБ и смесях бензол—ХБ использовали компьютерную программу, алгоритм которой изложен в работе [20]. Программа позволяет проводить топологический анализ мгновенных снимков молекулярно-динамической траектории и по геометрическому критерию определять связи между молекулами. В работе [16] было установлено, что в зависимости от критерия связывания (расстояния между атомами хлора, при котором хлор-агрегацию считали существующей) для хлорбензола мы можем получить различные результаты. В частности, если принять, что хлор-агрегация существует при расстоянии между атомами хлора $5,00 \text{ \AA}$, то на отдельных шагах траектории мы можем получить непрерывную сетку из молекул ХБ, объединенных в единый хлор-агрегат.

В настоящей работе, как и в работе [16], мы приняли, что связанными в агрегат будут молекулы, для которых расстояния между атомами хлора меньше $4,55 \text{ \AA}$. При данном критерии связывания 85 % молекул в чистом хлорбензоле объединены в хлор-агрегаты из двух и более молекул, при этом порядка 50 % молекул находятся в агломератах, содержащих до 10 молекул. Кроме того, в анализе мы использовали понятие максимального размера хлор-агрегата. Следует отметить, что вероятность обнаружения в системе хлор-агрегата максимального размера менее 1 %, но с увеличением концентрации ХБ в его смесях с бензолом было обнаружено закономерное увеличение максимального размера хлор-агрегата и уменьшение числа одиночных молекул, т.е. не участвующих в галоген-агрегации.

При концентрации 0,05 и 0,1 м.д. ХБ в смесях 85—95 % молекул ХБ в агрегаты не связаны, однако для остальных 5—15 % молекул ХБ обнаружены димерные и тримерные агломераты, что подтверждает вывод о существовании взаимодействий между молекулами одного сорта в разбавленных растворах [8, 9]. При увеличении концентрации ХБ с 0,05 до 0,25 м.д. характер хлор-агрегации меняется незначительно — преимущественно встречаются димеры и тримеры, размер хлор-агрегата не превышает 5 молекул ХБ. Эта область отвечает незначительному изменению параметров анизотропного МС, т.е. галоген-агрегация в ХБ не разрушает существующую структуру растворителя. При концентрации 0,25—0,75 м.д. ХБ все характеристики смеси меняются постепенно, что согласуется с выводом работ [4, 9] о том, что в промежуточной области концентраций смесь бензол—ХБ является идеальным раствором. При добавлении бензола в ХБ (уменьшение содержания ХБ до 0,75 м.д.) происходит резкое уменьшение максимально возможного размера хлор-агрегата: от 100 в чистом ХБ до 30, — что мы трактуем как разрушение системы хлор-агрегации. Это также коррелирует с данными МС (см. рис. 1): в этой области концентраций рассеяние снижается, т.е. структура смеси становится более однородной. Проведенный выборочный анализ строения галоген-агрегатов показал, что для них характерно большое структурное разнообразие: это могут быть цепочки — разветвленные и неразветвленные, циклы и их сочетание (рис. 4). Таким образом, хлор-агрегация является важным фактором, способствующим микрогетерогенизации смеси: наряду с агломератами, образованными бензольными кольцами, появляются рассеивающие центры, образованные скоплениями атомов хлора. Добавление бензола в ХБ способствует появлению однородных по размеру и структуре агломератов, образованных благодаря специфическим взаимодействиям между бензольными кольцами.

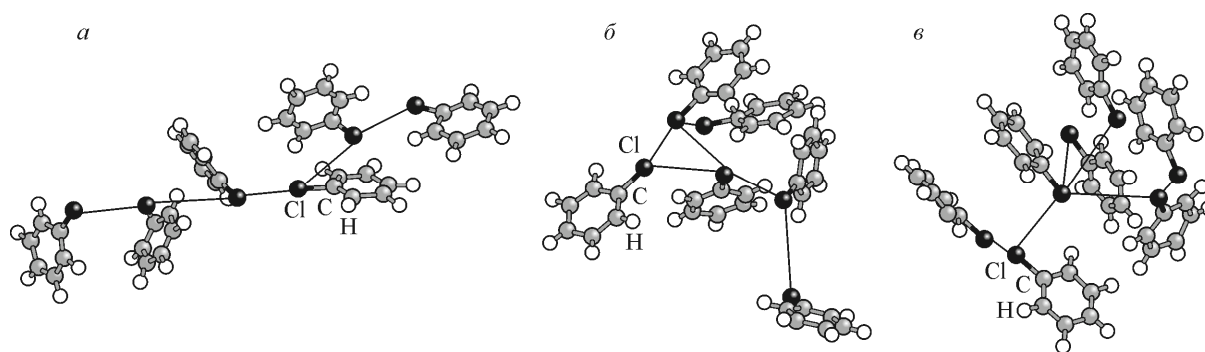


Рис. 4. Строение выбранных случайным образом галоген-агрегатов: неразветвленная цепочка из 6 молекул хлорбензола (а), образование 3-членного цикла в агломерате из 6 молекул хлорбензола (б), появление атома хлора с координационным числом 4 в хлор-агрегате из 7 молекул хлорбензола (в).

Тонкие линии соединяют атомы хлора с расстоянием $\leq 4,55 \text{ \AA}$

ВЫВОДЫ

Локальная структура жидкого ХБ характеризуется предпочтением стопочных конфигураций между бензольными кольцами, и этим отличается от структуры жидкого бензола, для которого как параллельные, так и перпендикулярные контакты в ближайшем окружении молекул практически равновероятны. В жидком бензоле существуют протяженные агломераты, образованные благодаря специфическим взаимодействиям между бензольными кольцами, для ХБ подобные агломераты не характерны. Но благодаря хлор-агрегации (скоплению молекул с короткими расстояниями между атомами хлора) в жидком ХБ могут образовываться агломераты, сравнимые по размерам с существующими в чистом бензоле. Появление областей микрогетерогенности при добавлении ХБ в бензол до 0,25 м.д. связано как с разной локальной структурой компонентов, так и с образованием хлор-агрегатов, содержащих от 2 до 5 молекул ХБ. В этой области галоген-агрегация существенно не влияет на структуру жидкого бензола и изменение параметров анизотропного МС незначительное. При добавлении бензола в ХБ (до концентрации ХБ 0,8 м.д.) происходит разрушение системы галоген-агрегации в ХБ и смесь становится более однородной по размеру рассеивающих центров, что коррелирует с данными МС — в этой области концентраций рассеяние уменьшается. При содержании 0,25—0,75 м.д. ХБ происходит постепенное сокращение числа молекул, не участвующих в галоген-агрегации, что проявляется в плавном изменении характеристик МС. Таким образом, наши результаты указывают на то, что хлор-агрегация является важным фактором, определяющим структуру растворов бензол—хлорбензол. Эти выводы коррелируют с данными молекулярного рассеяния света и хорошо объясняют концентрационные зависимости термодинамических свойств исследованной системы.

Авторы выражают благодарность Л.В. Ланшиной за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00571.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богдан Т.В., Ланшина Л.В., Исаева Е.В. // Журн. физ. химии. — 2005. — **79**, № 8. — С. 1442.
2. Богдан Т.В., Исаева Е.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 4. — С. 669.
3. Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 10712.
4. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Техн-теор. литература, 1956.
5. Emmerich W., Inglese A., Grolier J.-P., Kehiaian H.V. // Thermochim. Acta. — 1979. — **31**. — P. 83.
6. Belsare N.G., Akhare V.P., Deogaonkar V.S. // Acoustics Lett. — 1990. — **14**, N 2. — P. 37.
7. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. — М.-Л.: Наука, 1966. — **2**. — С. 638.

8. *Harris K.R., Dunlop P.J.* // J. Chem. Thermodyn. – 1970. – **2**. – P. 813.
9. *Lanshina L.V.* // Suppl. Rus. J. Phys. Chem. – 2001. – **75**. – P. 126.
10. *Ланишина Л.В.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1084.
11. Программный комплекс ПУМА для моделирования молекулярной динамики полимеров и биополимеров. – ИМПБ РАН, техническая документация.
12. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 5179.
13. *Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Богдан Т.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 541 – 566.
14. *Bogdan T.V.* // Rus. J. Phys. Chem. – 2006. – **80**, Suppl. 1. – P. S14.
15. *Богдан Т.В., Ланишина Л.В., Исаева Е.В.* // I Сб. тезисов. V Национальная кристаллохимическая конференция. – Черноголовка, 26—30 июня 2006 г. – С. 278.
16. *Богдан Т.В., Алексеев Е.С., Хондарь Г.О., Толмачев А.М.* // Тез. XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Петрозаводск, 14—18 июня 2010 г. – С. 157.
17. *Price S.L., Stone A.J., Lucas J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**. – P. 4910.
18. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 4. – С. 714.
19. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937.
20. *Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М. и др.* // Коллоид. журн. – 2009. – **71**, № 6. – С. 844 – 851.