

ОБЗОРЫ

УДК 54–14

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА© 2008 **П.М. Зоркий**, Л.В. Ланшина, Т.В. Богдан**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**Статья поступила 18 июля 2007 г.*

Проведен критический анализ результатов дифракционных исследований и компьютерного моделирования строения жидкого бензола. Показано, что до последнего времени изучение структуры в основном сводилось к изучению особенностей ближайшего окружения молекул, но и эти сведения не являются надежными и окончательными. Рассмотрены современные подходы к более глубокому изучению жидкостей, предложена модель строения жидкого бензола.

Ключевые слова: жидкий бензол, структура, моделирование, молекулярная динамика, рентгенография, нейтронография.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

I. Ранние рентгенографические исследования жидкого бензола

II. Моделирование структуры жидкого бензола на основе RISM-теории

III. Использование методов Монте-Карло и молекулярной динамики; работы 70–80 гг.

IV. Исследования жидкого бензола методом дифракции нейтронов

V. Современное состояние проблемы

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Первую рентгенограмму жидкости получили в 1916 г. Дебай и Шеррер, и этой жидкостью был бензол. Но лишь в 20-е и в начале 30-х годов стали появляться подтвержденные рентгенографическими экспериментами сведения о структуре простых жидкостей** (аргон, ртуть). В 1934 г. Кацов [1] опубликовал первые сведения о строении жидкой воды и жидкого бензола, однако сведения эти были очень бедными и ненадежными. Такое положение дел, несмотря на настойчивые усилия многих исследователей, сохранилось и в последующие годы.

Сообщая об успехах в изучении твердых тел — на основе квантовой механики и рентгеноструктурного анализа кристаллов, — Вигнер пишет в 1936 г.: "Не будь этих средств, проблемы изучения свойств твердых тел представлялись бы нам такими же безнадежными, какой мы считаем проблему строения жидкостей, где рентгеноструктурные исследования пока не увенчались сколько-нибудь заметным успехом" [2].

* E-mail: bogdantv@phys.chem.msu.ru

** Простыми (или атомарными) называют жидкости, в которых присутствуют атомы лишь одного элемента, причем они не образуют между собой ковалентных связей; это сжиженные инертные газы и многие металлы. Жидкости, в которых атомы объединены ковалентными связями в молекулы, называются молекулярными.

Достаточно пессимистической была оценка достижений в изучении строения жидкостей и в 1943 г.; Вайнштейн и Порай-Кошиц сообщают*: "Вопрос о структуре жидкости, одно время казавшийся близким к своему разрешению на основе теории Ван-дер-Ваальса, рассматриваемой жидкость как сильно конденсированный газ, в настоящий момент принадлежит к числу наименее изученных и весьма запутанных проблем теории. Отчасти это вызвано трудностями применения к жидкости основного метода определения структуры вещества — рентгеновского анализа" [3].

Как показывает материал настоящего обзора, возможности рентгенографического и нейтронографического исследования более или менее сложных молекулярных жидкостей остаются весьма скромными и поныне. Более перспективными оказались расчетные методы, в основном компьютерное моделирование, базирующееся на численном эксперименте, но и они в лучшем случае дают гипотетические (более или менее вероятные) сведения о ближайшем окружении молекулы в жидкости.

Однако, по нашему мнению, главная проблема, с которой сталкивается структурная химия жидких систем, кроется не в слабости экспериментальных методов (применительно к жидкости) и не в ограниченности разработанных расчетных алгоритмов, а в колоссальной сложности самого объекта исследования, с которым имеет дело эта область физической химии. Отсутствие периодичности, нестабильность, внутренняя динамика (кроме колебательного движения немалую роль играют самодиффузия и дрейф, т.е. кооперативные движения большого числа частиц) — все это значительно затрудняет не только интерпретацию, но и описание структуры такого сложнейшего объекта, каким является жидкость. Нередко, говоря о структуре жидкости, авторы ограничиваются очень неточными и поверхностными суждениями; дается характеристика отдельных фрагментов жидкой фазы, при этом сколько-нибудь полное представление о структуре жидкого вещества не создается и, более того, этот вопрос оказывается вне круга интересов исследователей. Обращаясь к изучению структуры жидкости, исследователи часто не отдают себе отчета в том, какую именно конкретную информацию они хотят получить.

В подавляющем большинстве исследований конечный итог сводится к построению радиальных и ориентационных парных функций распределения, из которых делают выводы о ближайшем окружении молекулы в жидкости (*локальная структура*)** . В рамках так называемого "квазикристаллического" приближения (согласно которому ближайшее окружение молекулы подобно таковому в кристаллическом веществе, а более далекое окружение является хаотическим) этим и исчерпывается описание структуры жидкости.

Однако сходство ближайшего окружения молекулы в жидкости и кристалле лишь постулируется и его фактически никогда не удается (для молекулярных систем) доказать однозначно, во-вторых, для существования такого сходства, вообще говоря, нет оснований***, а в-третьих, есть основания полагать, что во многих жидкостях (не только в воде, но и в бензоле) имеется средний и дальний порядок, т.е. существует *тотальная структура*, характеризующаяся важными особенностями, которые, несомненно, влияют на свойства вещества.

В настоящем обзоре рассмотрены и проанализированы результаты исследований жидкого бензола, полученные дифракционными методами (рентгенография, нейтронография) и с помощью компьютерного моделирования (RISM-теория, молекулярная динамика). Оказалось, что те или

* В обзоре Э.А. Вайнштейна и Е.А. Порай-Кошица [3] читатель найдет обстоятельное изложение истории возникновения и развития рентгенографии жидкостей в первые 25 лет ее существования. Полезные исторические сведения об этой области научных знаний имеются также в книге: Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — М.: Высшая школа, 1980.

** Во многих работах термин "ближайшее окружение" подменяется словами "ближний порядок", что следует считать неудачным: понятие *ближнего порядка* в каноническом смысле означает лишь, что в данной системе *дальнего порядка* нет, т.е. корреляционная длина мала.

*** Устойчивость молекулярной кристаллической структуры определяется не локальным окружением молекул, а всей совокупностью межмолекулярных взаимодействий, из которой оптимальное локальное окружение во многом вытекает как следствие. При отсутствии периодической в трех измерениях структуры молекулярное окружение, реализующееся в кристалле, вообще говоря, не должно быть стабильным.

иные методы были популярны в определенные годы, и это позволило нам придерживаться хронологического порядка (более или менее строгого) в изложении материала. Кроме того, рассмотрены современные подходы к изучению строения бензола на основе динамических моделей.

I. РАННИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА

Широкое применение дифракции рентгеновских лучей и нейтронов для исследования структуры жидкостей началось после появления теоретических работ Дебая (1925, 1927 г.) и Цернике и Принса (1927 г.). Созданная этими учеными теория дает возможность с помощью Фурье-преобразования переходить от угловой зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния к радиальной функции распределения частиц $g(r)$. Эта функция определяет вероятность нахождения второй молекулы в шаровом слое радиуса r и толщины dr , описанном около первой молекулы: $g(r)dV = 4\pi r^2 g(r)dr$.

Для простых жидкостей формула для интенсивности рассеянных рентгеновских лучей с учетом $g(r)$ имеет вид

$$I(s) = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \right\}, \quad (1)$$

здесь $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$; λ — длина волны рентгеновского излучения; 2θ — угол рассеяния; f — атомный фактор рассеяния; N — число атомов в рассеивающем объеме.

Нахождение $g(r)$ из экспериментальных данных решается с помощью Фурье-преобразования кривой $I(s)$ и приводит к следующему соотношению:

$$4\pi r^2 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} i(s) \sin sr dr, \quad (2)$$

ρ_0 — количество атомов в единице объема, числовая плотность жидкости; $i(s)$ — приведенная интенсивность, которая определяется как результат вычитания из общей когерентной интенсивности $I^{\text{coh}}(s)$ той части, которая обусловлена вкладом в рассеяние изолированных атомов:

$$i(s) = (I^{\text{coh}}(s) - Nf(s)^2) / Nf(s)^2 \quad (3)$$

(в нейтрографическом эксперименте f не зависит от угла рассеяния).

Приведенные соотношения (2) и (3) корректны лишь для простых жидкостей. Для молекулярных жидкостей уравнения (1) и (2) усложняются, и общую когерентную интенсивность можно представить суммой двух вкладов:*

$$I^{\text{coh}}(s) = I_{\text{intra}}^{\text{coh}}(s) + I_{\text{inter}}^{\text{coh}}(s).$$

Первое слагаемое есть внутримолекулярный вклад в интенсивность. Второе слагаемое обусловлено структурой жидкости и зависит от межмолекулярных расстояний.

При известной молекулярной структуре $I_{\text{intra}}^{\text{coh}}(s)$ можно рассчитать. После вычитания вклада $I_{\text{intra}}^{\text{coh}}(s)$ из полной интенсивности $I^{\text{coh}}(s)$ с помощью Фурье-преобразования оставшейся части интенсивности определяют радиальную функцию распределения, обусловленную структурой жидкости $g_{\text{inter}}(r)$.

В общем случае функция $g(r)$ для молекулярных жидкостей представляет собой линейную комбинацию соответствующих атом-атомных функций распределения $g_i(r)$. Для бензола и других углеводородов эта формула имеет следующий вид:

$$g(r) = a_{\text{CC}}g_{\text{CC}}(r) + a_{\text{CH}}g_{\text{CH}}(r) + a_{\text{HH}}(r)g_{\text{HH}}(r),$$

где a_i — весовые коэффициенты (определяются соответствующими атомными факторами рассеяния). Поскольку рентгеновские лучи почти не рассеиваются на атомах водорода, то вкладами $g_{\text{CH}}(r)$ и $g_{\text{HH}}(r)$ в рентгенографии часто пренебрегают. В нейтронографическом эксперименте из-за большой интенсивности некогерентного рассеяния атомом против используют полностью

* Это разделение справедливо, когда внутримолекулярные расстояния короче, чем межмолекулярные.

дейтерированные соединения и, в отличие от рентгенографии, вклад $g_{CC}(r)$ в общую функцию $g(r)$ уменьшается примерно до 25 %.

Первые попытки структурной интерпретации рентгенографических дифракционных данных для жидкого бензола были предприняты в 1929 г.: Стюарт (Stewart G.W.), полагая, что первый максимум на кривой $I(s)$ соответствует расстоянию между параллельно расположенными молекулами бензола, получил в качестве толщины бензольного кольца величину 4,7 Å; Кац (Katz J.R.) предположил, что это расстояние соответствует второму максимуму на кривой $I(s)$ (что с современных позиций дает гораздо более реалистичное значение толщины бензольного кольца 3,6 Å), а первый максимум функции $I(s)$ был интерпретирован им как результат случайной упаковки.

Примечательный результат был получен Истманом (Eastman, 1924) при сравнении дифракционной картины жидкого бензола и кристаллического порошка. Существенного сходства при этом найдено не было. Заметно различались как положение сильнейших пиков на кривой $I(s)$, так и вид дифракционной кривой в целом.

В работе [1] дифракционные данные были получены при 8 и 65 °С по улучшенной методике: образец в виде струйки, монохроматизация излучения с помощью пластинки NaCl. При интерпретации результатов использовали предположение, согласно которому ближайшее окружение молекулы в жидком бензоле аналогично таковому в кристаллической структуре (речь шла о структуре ромбического бензола, установленной Коксом (Cox E.G., 1932)). Это предположение позволило рассчитать теоретическую кривую $\rho(r)$, на которой обнаружились максимумы при $r = 4,0$ и $5,5$ Å, а затем теоретическую кривую $I(s)$ (в работе [1] эта функция называется E -кривой), хорошо согласующуюся с экспериментальной. Интерпретация зависимостей $\rho(r)$ и $E(s)$ проведена с учетом наблюдаемых в кристалле межмолекулярных расстояний C...C, заключенных в диапазоне от 3,85 до 4,35 Å. Автор отмечает, что наличие довольно большого числа межатомных векторов C...C длиной $\sim 4,0$ Å объясняет первый пик $\rho(r)$; второй пик обусловлен совокупностью более длинных расстояний C...C.

Согласно резюме работы [1], автор считает установленным (на основании сходства экспериментальной кривой $I(s)$ и вычисленной кривой $E(s)$), что в жидком бензоле и при 8, и при 65 °С "примыкающие друг к другу молекулы располагаются приблизительно так, как в кристалле, хотя во всех прочих отношениях их расположение является случайным". С этим выводом, однако, нельзя согласиться. Во-первых, в работе [1] рассмотрен лишь один вариант окружения молекулы, близкий к наблюдаемому в кристалле, но не показано, что никакой другой разумный способ размещения контактирующих молекул не даст согласия с экспериментальной кривой $I(s)$. Во-вторых, невозможно представить себе такое расположение молекул, в котором каждая молекула (или большинство молекул) окружена (окрыжены), как в кристаллическом бензоле, а вся тотальная структура является случайной (неупорядоченной), то есть не похожа на кристаллический бензол. Указанное противоречие дискредитирует заключения о строении жидкого бензола.

В исследовании [4] автор попытался улучшить обработку кривой рентгеновской интенсивности, полученной в работе [1]. Полное рассеяние он разделил на две части: рассеяние, обусловленное определенным расположением атомов в каждой молекуле (газовое рассеяние), и избыточное рассеяние, возникающее в результате наличия частичной упорядоченности в расположении молекул. Первый из названных вкладов можно рассчитать, поскольку геометрия молекулы бензола известна. Расчет осуществлялся в предположении, что рассеивающими центрами являются группы СН. После вычитания из общей экспериментальной интенсивности вклада, обусловленного газовым рассеянием, проводилось Фурье-преобразование интенсивности избыточного рассеяния. Полученная таким образом функция радиального распределения имела, как и функция $\rho(r)$, вычисленная в работе [1] на основе аналогии с кристаллическим бензолом, два пика в области 4—7 Å (при $r \approx 4,3$ и $6,1$ Å). Однако, как указывает автор [4], при ближайшем рассмотрении результаты работ [1] и [4] оказываются существенно различными, и это дает основания отвергнуть аналогию с кристаллическим бензолом. В итоге исследователь

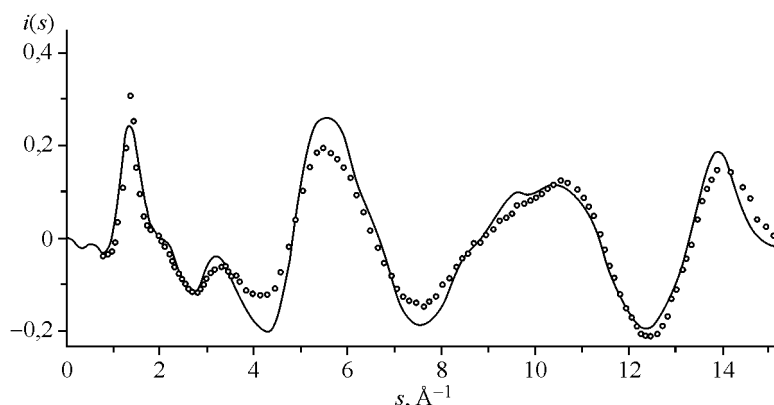


Рис. 1. Экспериментальная (ооо) и рассчитанная (—) кривые приведенной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $i(s)$, полученные Нартеном [5]

"не чувствует, что разрешение, достигаемое при рассеянии рентгеновских лучей на жидкости, достаточно для того, чтобы сделать определенное заключение о единственности какой-либо структуры" [4]. При этом он отмечает, не приводя конкретных расчетных данных, что полученная им кривая радиального распределения находится в прекрасном согласии с предположением, согласно которому ближайшее окружение молекулы в жидком бензоле сходно с наблюдаемым в кристаллической структуре гексаметилбензола, а именно: исходная плоская молекула окружена шестью молекулами, лежащими в той же плоскости, с расстоянием между центрами $\sim 6,7 \text{ \AA}$; образующиеся плоские слои отстоят друг от друга на $3,7 \text{ \AA}$.

Примечательно, что авторы работ [1] и [4] оказались более прозорливыми, чем их предшественники и многие авторы последующих работ, поскольку ясно понимали невозможность (некорректность) прямого сравнения положения экстремумов на кривых типа $\rho(r)$ с какими-либо конкретными параметрами предлагаемой геометрической модели, например, с расстояниями между центрами молекул. Им было ясно, что сопоставлению с экспериментальным распределением подлежат лишь распределения, соответствующие некоторому ансамблю молекул (фактически в этих работах речь идет о кластере, содержащем 13 молекул). Они избежали весьма типичного для последующих работ ошибочного представления о молекулярной жидкости как о совокупности димеров с определенными конфигурациями. Вместе с тем, предложенные ими модели (аналогия с кристаллами бензола или гексаметилбензола) были весьма наивными и не отвечают современным данным и представлениям.

По-видимому, работы [1] и [4], с одной стороны, достаточно ярко продемонстрировали весьма ограниченные возможности экспериментального рентгенографического изучения структуры жидкости типа бензола; с другой стороны, обстоятельность этих работ как будто бы не давала оснований для попыток повторения таких экспериментов или углубления их интерпретации. Поэтому следующий шаг в этой области исследований был сделан лишь через 30 с лишним лет: появилась капитальная работа Нартена [5], которую впоследствии многократно цитировали и долгие годы считали основным источником экспериментальной информации о строении жидкого бензола.

В работе [5] измерения проводили на специально сконструированном дифрактометре для изучения жидкостей; была усовершенствована методика обработки экспериментальных данных, в частности, использовали приведенную интенсивность $i(s)$ (см. формулу (3)) (рис. 1). Такая кривая в отличие от кривой $E(s)$ в работе [4] дает возможность получить радиальное распределение, содержащее сведения о внутримолекулярных расстояниях. Было найдено, что длина связи С—С в жидком бензоле $1,41 \text{ \AA}$. Важное методическое новшество (по сравнению с работами [1] и [4]) заключалось в том, что при расчете кривой $i(s)$ использована формула, содержащая температурный фактор, который учитывает тепловое движение атомов.

Как и в работе [1], Нартен использовал в качестве пробной модели кластер, включающий исходную молекулу и 12 ее соседей, расположенных так же, как в кристаллическом бензоле

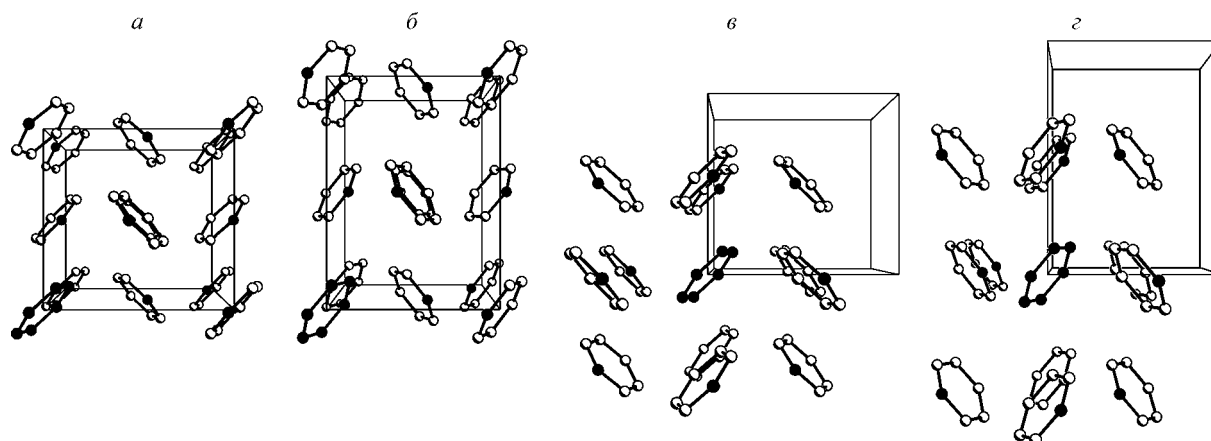


Рис. 2. Сравнение структуры кристаллического и жидкого бензола: *a* — расположение молекул в ячейке кристалла; *b* — гипотетическая ячейка, соответствующая структуре жидкого бензола при 25 °С; *в* — окружение молекулы в кристаллической структуре; *г* — окружение молекулы в жидком бензоле. Рисунки *a* и *b* заимствованы из работы [5]; рисунки *в* и *г* построены авторами настоящей работы

[6, 7] (см. рис. 2). Предполагалось, что более удаленные молекулы расположены хаотически и соответствующая часть распределения межатомных расстояний хорошо описывается континуальным распределением. Однако, в отличие от автора [1], для Нартена эта модель служила лишь начальным приближением и подвергалась оптимизации, в ходе которой предполагалось, что расположение молекул в гипотетической ячейке соответствует действию операций симметрии, входящих в пространственную группу кристаллического бензола. При постоянном объеме ячейки варьировали параметры ячейки (*a*, *b*, *c*) и три эйлеровых угла, характеризующих ориентацию исходной молекулы. Это соответствует пяти независимым параметрам, в качестве которых использовали пять межмолекулярных расстояний С—С. К этому добавляли: значения теплового фактора для каждого из трех типов молекул, входящих в окружение исходной молекулы; параметр, фиксирующий радиус области, вне которой распределение межатомных расстояний считалось континуальным; и четыре параметра внутримолекулярных расстояний. Сначала был проведен подбор разумных значений параметров (с использованием, в частности, данных газовой электронографии [8]). Заключительное уточнение привело к удовлетворительному согласию экспериментальной и вычисленной кривых $i(s)$ и соответствующего радиального распределения, хотя в конечном итоге количественного совпадения добиться не удалось.

Сравнение исходной (кристаллической) и полученной ("жидкостной") ячеек бензола представлено на рис. 2; количественные характеристики этих двух структур приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Сравнение орторомбической кристаллической и "жидкостной" ячеек бензола [5]

Состояние вещества, температура	Параметры ячейки, Å			Расстояние между центрами масс молекул ближайшего окружения r_{xx} , Å	Угол между плоскостями бензольных колец в ближайшем окружении ψ, φ, θ , град.	Отнесение контакта
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Кристалл, 270 К	7,46	9,67	7,03	6,11	90	0—1
				5,98	26	0—2
				5,13	84	0—3
Жидкость, 298 К	6,75	9,74	9,03	5,92	79	0—1
				6,64	41	0—2
				5,63	64	0—3

Анализируя межмолекулярные контакты в этих структурах, Нартен [5] выделяет сцепление исходной молекулы 0 с молекулой 1, что напоминает, по выражению авторов [6], сцепление шестеренок (Γ -образный контакт). С помощью таких контактов, указывает Нартен, — и в кристалле, и в жидкости молекулы объединены в гофрированные слои. При этом лишь незначительная роль отводится контактам молекул 0 и 3, которые в кристалле имеют T-образную форму (это и есть "ортогональные бензольные контакты", которым впоследствии придавалось столь большое значение [9, 10]). В жидком бензоле, по данным Нартена [5], эти контакты перестают быть ортогональными (угол между плоскостями бензольных колец примерно 64°), расстояние между центрами колец существенно увеличивается. Впрочем, выводы Нартена легко подвергнуть критике. Если Γ -образные контакты 0—1 не являются эффективными (дающими значительный вклад в энергию структуры), а T-образные контакты 0—3 обладают высокой эффективностью, то почему при плавлении Γ -образные контакты сохраняются, а T-образные исчезают?

Нартен заключает [5], что "среднее молекулярное расположение в жидком бензоле удивительно похоже на расположение молекул в твердом бензоле". С этим, однако, трудно согласиться. Представим себе, что, стремясь получить модель структуры жидкого бензола, мы взяли достаточно большой, содержащий несколько сотен или тысяч молекул фрагмент кристалла и осуществили небольшие (скажем, до 20°) повороты вокруг случайно выбранных осей и смещения (до $0,5$ — 1 \AA) в произвольных направлениях. Возникла бы неупорядоченная структура, в которой молекулы имели бы различное и мало похожее на окружение молекул в кристаллическом бензоле расположение, но которая в целом (в среднем) была бы похожа на кристаллическую структуру бензола. У Нартена рассмотрена совсем другая модель, где лишь локальное окружение каждой молекулы сходно с таковым в твердом бензоле (хотя и деформировано), а тотальная структура аппроксимируется хаотическим расположением молекул. Такая структура в целом не похожа на структуру твердого бензола.

В действительности обе описанные модели нереальны. С одной стороны, не видно никаких физических причин для того, чтобы по-разному окруженные молекулы сохраняли постоянство тотальной структуры. Кроме того, о тотальной псевдокристаллической структуре не может быть и речи, поскольку жидкий бензол не обнаруживает анизотропии макросвойств и не дает соответствующей дифракционной картины. С другой стороны, невозможно реально представить себе модель, в которой каждая (или почти каждая) молекула сохраняет с достаточным постоянством структуру своего ближайшего окружения, а расположение более далеких молекул является полностью хаотическим.

Таким образом, к выводам Нартена [5] в полной мере относятся замечания, сделанные в отношении работ [1] и [4], из которых главное заключается в том, что ни один из названных авторов даже не ставит вопрос об уникальности предлагаемой модели. Добавим к этому, что существование в жидком бензоле сколько-нибудь устойчивых образований типа тех, которые рассматривали в работах [1], [4], [5], маловероятно. Пожалуй, самым ценным результатом этих работ является сама экспериментальная кривая $i(s)$, которая может быть использована как критерий достоверности тех или иных суждений о строении жидкого бензола.

II. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ RISM-ТЕОРИИ

Поскольку попытки прямого рентгенографического определения структуры жидкого бензола, описанные в предыдущем разделе, привели к весьма скромным результатам, в 1974 г. начались работы, в которых исследователи стремились получить сведения о строении жидкого бензола путем численного эксперимента — компьютерного моделирования.

Первоначально исследования такого рода были связаны с использованием так называемой модели связанных центров взаимодействия (RISM — the reference interaction site model), описывающейся на три постулата [11].

1. Потенциал взаимодействия двух молекул 1 и 2 рассматривается как сумма взаимодействий между всеми силовыми центрами (сайтами), один из которых i считается исходным, а второй j представляет собой точку с "текущими" координатами. В случае простых жидкостей сай-

ты i и j относятся к двум взаимодействующим молекулам, для молекулярных жидкостей они, как правило, представляют собой атомы, входящие в состав молекулы:

$$U_{(1,2)} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m u_{ij}(r),$$

где r — расстояние между сайтами i и j .

2. Теория корреляционных функций Орнштейна—Цернике (1914), которую успешно применяли для изучения простых жидкостей [12], может быть использована и для молекулярных жидкостей. В этой теории вводится прямая корреляционная функция $c(\mathbf{r})$, которая связана с парной корреляционной функцией $h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1$ соотношением

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \rho \int c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

где \mathbf{r} — вектор, соединяющий произвольно выбранные атомы 1 и 2; \mathbf{r}' — вектор, соединяющий атом 2 и некоторый произвольно выбранный атом 3; $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ — вектор, соединяющий атомы 2 и 3; ρ — числовая плотность. Или в матричной форме:

$$H(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r})C(\mathbf{r})W(\mathbf{r}) + \rho W(\mathbf{r})C(\mathbf{r})H(\mathbf{r}).$$

Здесь $H(\mathbf{r})$ и $C(\mathbf{r})$ — матрицы, элементами которых являются парциальные корреляционные функции $h_{ij}(\mathbf{r})$ и $c_{ij}(\mathbf{r})$; ρ — число частиц в единице объема; $W(\mathbf{r})$ — матрица внутримолекулярных корреляций.

3. С помощью уравнения Перкуса—Йефика [13] устанавливается связь между корреляционными функциями $c(\mathbf{r})$ и $h(\mathbf{r})$ и потенциалом взаимодействия:

$$c(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r})[1 - \exp(U/RT)].$$

С помощью итерационной процедуры можно численно решить систему вышеприведенных уравнений.

Описанная схема была применена к жидкому бензолу в работе [14], где молекула бензола аппроксимирована шестью жесткими перекрывающимися сферами (сферы, относящиеся к разным молекулам, не перекрывались). Центры этих сфер (сайты) располагались на атомах углерода. Расстояние С—С принимали равным 1,397 Å, а параметр σ_{CC} варьировали от 2,97 до 3,77 Å (с шагом 0,2 Å). По мнению авторов, наилучшие результаты получаются при значении $\sigma_{CC} = 3,37$ Å, что близко к обычно принимаемому в настоящее время удвоенному ван-дер-ваальсову радиусу атома С 3,43 Å [15].

Решение системы RISM-уравнений существенно упрощалось благодаря использованию "прямоугольного" потенциала, описывающего взаимодействие жестких сфер:

$$\begin{aligned} U_{ij}(r) &= \infty && \text{при } r < \sigma_{ij}, \\ U_{ij}(r) &= 0 && \text{при } r \geq \sigma_{ij}, \end{aligned}$$

где $\sigma_{ij} = (1/2)(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$, а σ_{ii} и σ_{jj} — диаметры соответствующих сфер.

В результате уравнение Перкуса—Йефика заменяется простым соотношением:

$$\begin{aligned} h_{ij}(r) &= -1 && \text{при } r < \sigma_{ij}, \\ c_{ij}(r) &= 0 && \text{при } r \geq \sigma_{ij}. \end{aligned}$$

Эти соотношения применяли для нахождения функции $c_{ij}(r)$ в области $r < \sigma_{ij}$ и функции $h_{ij}(r)$ для $r \geq \sigma_{ij}$. RISM-уравнение использовали в форме:

$$H(k) = W(k)C(k)[1 - W(k)C(k)]^{-1}W(k),$$

где k — волновой вектор ($|k| = 4\pi \sin\theta/\lambda$); матрицы $H(k)$, $C(k)$ и $W(k)$ представляют собой Фурье-образы матриц $H(\mathbf{r})$, $C(\mathbf{r})$ и $W(\mathbf{r})$ (точнее, элементы первой тройки матриц являются результатом Фурье-преобразования элементов второй тройки матриц), что дает возможность записать структурный фактор (статическую функцию когерентного рассеяния) в форме:

$$S(k) = \left(\sum_{i=1}^m f_i^2 \right)^{-1} \sum_{i,j=1}^m f_i f_j [w(k) + \rho h(k)].$$

Вычисленную таким образом функцию $S(k)$ сопоставляли с экспериментальной $i(s)$ [5]. По мнению авторов [14], обе кривые достаточно хорошо согласуются.

Для получения структурной информации были вычислены функции распределения расстояний С—С и Х—Х, где Х обозначает центр масс молекул. Анализ функции $g_{CC}(r)$ не привел к выявлению предпочтительных расстояний углерод—углерод, а функция $g_{XX}(r)$ содержала четко выраженный пик при 5,3 Å. По мнению авторов, из функции $n_{XX}(r)$, получающейся в результате интегрирования выражения $4\pi r^2 g_{XX}(r)$ и обозначающей число молекул, находящихся на данном расстоянии от исходной, следует, что в сфере радиусом 5,3 Å вокруг исходной молекулы находятся 4 молекулы бензола. Значение 5,3 Å близко к расстоянию между опорной молекулой и четырьмя ее ближайшими соседями в кристалле. На этом основании авторы считают, что они подтвердили вывод Нартена [5] о сходстве ближайшего окружения молекулы в кристаллическом и жидком бензоле. С этим, однако, как будет показано ниже, нельзя согласиться. Исследование [14] не получило одобрения и со стороны Нартена [16], который счел модель, использованную авторами, неадекватной.

В 1977 г. Нартен [16] использовал RISM-теорию для интерпретации своего рентгеновского эксперимента [5]. Он несколько изменил обработку экспериментальных данных, предположив, что полное рассеяние рентгеновских лучей можно рассматривать как сумму вкладов рассеяния от СН-групп, а не от атомов С и Н, как это было сделано им ранее. Структурный фактор был представлен в виде суммы

$$S(k) = S_s(k) + S_m(k) + S_d(k),$$

где $S_s(k)$ — вклад в рассеяние от независимых "атомов", выражаемый формулой:

$$S_s(k) = 6 f_{CH}^2(k);$$

$S_m(k)$ — молекулярная часть рассеяния, которая не зависит от относительной ориентации молекул, этот член зависит лишь от межатомных внутримолекулярных расстояний и легко вычисляется; $S_d(k)$ — вклад в рассеяние, обусловленный корреляциями между парами атомов, относящихся к разным молекулам, т.е. преобладанием некоторых особых взаимных ориентаций контактирующих молекул. Величина $S_d(k)$, представляющая наибольший интерес, имеет следующее выражение:

$$S_d(k) = 6 f_{CH}^2(k) \rho h_{CC}(k).$$

Определив $S_d(k)$, можно найти корреляционную функцию $h_{CC}(r)$ и парную радиальную функцию $g_{CC}(r)$ (рис. 3).

Нартен использовал 12-центровую модель молекулы бензола*; 6 центров (сфер) находились на атомах углерода и имели диаметр $\sigma_{CC} = 3,4$ Å, а другие 6 сфер с диаметром $\sigma_{HH} = 2,58$ Å располагались на атомах водорода**. Исходя из полученных распределений $g(r)$ Нартен считает возможным говорить о существовании в жидком бензоле межмолекулярных контактов***, имеющих L-образные (ранее их обозначали Г-контакты) [6], S-(стопочные, параллельные) и Т-конфигурации. Преобладающая роль L-контактов, по его мнению, подтверждается наличием острых пиков на кривых $g_{HH}(r)$ и $g_{CH}(r)$ при $r = \sigma_{HH}$ и $r = \sigma_{CH}$ соответственно****, а также максимумов, соответствующих расстояниям С...С ~ 4 Å, С...Н ~ 4,5 Å, Х...С ~ 5,5 Å, Х...Х ~ 6 Å.

* Сопоставление 6-сферной модели, использованной авторами [14], с 12-сферной убедило Нартена, что последняя модель имеет явные преимущества.

** Удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома Н, принятый в настоящее время, равен 2,33 Å [15].

*** Напомним, что межмолекулярным контактом мы называем пару соприкасающихся молекул, и наряду с этим рассматриваем при необходимости атом-атомные межмолекулярные контакты.

**** Нартен пишет, что L-конфигурация — это единственное расположение молекул, при котором реализуются одновременно атом-атомные контакты Н...Н и С...Н [16]. Однако это утверждение вряд ли можно считать правильным — нетрудно представить себе и другие конфигурации с одновременно присутствующими контактами Н...Н и С...Н. Кроме того, точно такие же особенности радиальных распределений должны наблюдаться, если контакты Н...Н содержатся в межмолекулярных контактах одного типа, а контакты С...Н в межмолекулярных контактах другого типа.

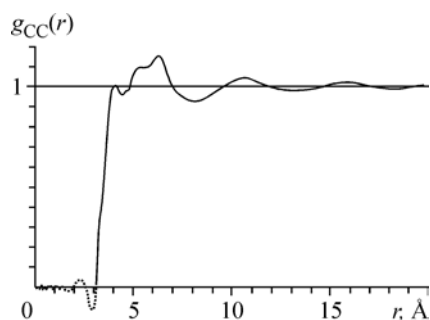


Рис. 3. Радиальная функция $g_{CC}(r)$, полученная Нартеном [16] при обработке рентгеновского эксперимента [5]

Наличие плеча вблизи $r \sim 3,5 \text{ \AA}$ на кривой $g_{CC}(r)$ и плеча вблизи $r \sim 3,7 \text{ \AA}$ на кривой $g_{XX}(r)$ Нартен трактует как свидетельство присутствия некоторого количества пар молекул, образующих S-контакт. Небольшое плечо, наблюдаемое справа от главного максимума на кривой $g_{XH}(r)$, а также на кривой $g_{XC}(r)$, Нартен считает проявлением T-контактов.

На основании вышеизложенного сделано заключение о том, что проведенный расчет подтверждает результаты экспериментального исследования [5], согласно которому имеется сходство структур жидкого и кристаллического бензола. При этом Нартен считает необходимым предупредить читателя о том, что указанные соответствия необходимы, но сами по себе не являются достаточными для доказательства рассматриваемой модели. Он отмечает в качестве недостатка своей работы [16] и работы [14] использование потенциала твердых сфер, который не может использоваться для изучения температурной зависимости какого-либо свойства вещества, и не вполне понятно, насколько точно он отражает его структуру.

Нартен, с одной стороны, полагает, что лучшие результаты можно было бы получить с помощью более реалистичного потенциала Леннард-Джонса: $U_{ij}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, но, с другой стороны, он утверждает, что полученные им результаты [16] на основе RISM-теории практически совпадают с результатами моделирования структуры жидкого бензола методом Монте-Карло, где был использован данный потенциал (работа [17], будет обсуждаться ниже), что, по его словам, также подтверждает сходство жидкого и твердого бензола.

Потенциал Леннард-Джонса в сочетании с RISM-теорией был использован в работе [18] для интерпретации полученных нейтронографических исследований жидкого бензола. Однако авторы [18] утверждают, что этот потенциал позволяет получить функции распределения "столь же точные", как и те, что получаются с помощью потенциала жестких сфер. Кроме того, была отмечена близость полученных распределений [18] к результатам моделирования [17].

Разумеется, отказ от совершенно условного потенциала жестких сфер — это существенный шаг вперед. Но, по-видимому, это усовершенствование не может компенсировать недостатки RISM-теории, ориентированной исключительно на корреляционные функции, из которых, как мы уже отмечали, в лучшем случае можно извлечь некоторые сведения о локальной структуре; однако реально эти сведения оказываются смутными и недостоверными.

Подводя итоги компьютерного моделирования структуры жидкого бензола на основе RISM-теории [14, 16, 18], приходится констатировать, что никаких существенных дополнений к экспериментально полученной к 1970 г. весьма скудной информации в этих работах не появилось. По сути дела речь ведется лишь о подтверждении модели, предложенной Нартеном в 1968 г. [5]. По мнению авторов настоящего обзора, эта неправдоподобная модель не может служить основой для плодотворного обсуждения структуры жидкости.

Добавим, что в работе [14] главным аргументом в пользу "кристаллоподобного" ближайшего окружения молекулы в жидком бензоле считается вид кривой $g_{XX}(r)$ с ярко выраженным максимумом при $r = 5,3 \text{ \AA}$, что близко к расстоянию X...X для T-образного контакта в кристаллическом бензоле. Но наряду с T-контактами имеются в таком же точно количестве и L-контакты, и Ob-контакты (параллельно-смещенные, искаженные S-контакты)*, которым соответствуют расстояния X...X, равные 5,98 и 6,11 Å соответственно. Между тем на полученной кривой $g_{XX}(r)$ виден лишь один максимум при 5,3 Å, а при $r \approx 6 \text{ \AA}$ величина g_{XX} существенно уменьшается.

* Для более подробной информации о классификации взаимного расположения бензольных колец см. работу [10].

Представляется важным обратить внимание на следующее существенное обстоятельство. В более ранних работах, посвященных жидкому бензолу [1, 4], авторы сопоставляли экспериментальные радиальные распределения не с отдельными контактами молекула—молекула, наблюдаемыми в кристаллическом бензоле, а со всем ближайшим окружением молекулы в целом. И такой подход, конечно, является единственно правильным. Этой логике следовал и Нартен в своей работе 1968 г. [5]. Но позже (в 1977 г. [16]) четкость анализа была им утрачена, и дело свелось к сопоставлению отдельных особенностей радиальных функций распределения (теперь уже не экспериментальных, а вычисленных) с отдельными контактами молекула—молекула в кристаллической структуре. К сожалению, этот по сути дела некорректный подход доминировал и во многих последующих работах.

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МОНТЕ-КАРЛО И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ; РАБОТЫ 70—80-х ГГ.

Как уже отмечалось во Введении, появление в арсенале исследователей методов численного эксперимента, в принципе позволяющих получить информацию и о локальной, и о тотальной структуре жидкости, давало основание надеяться на быстрый прогресс в этой области физической химии. В табл. 2 приведены данные о работах [17, 19—37], посвященных моделированию структуры жидкого бензола методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), а также приведены ссылки на используемые потенциалы [38—56]. Однако в итоге исследования свелись преимущественно к определению функций радиального распределения.

В работах 70—80-х гг. в основном решали следующие проблемы: 1) способы представления молекулы бензола в компьютерном эксперименте; 2) выбор потенциала, наилучшим образом описывающего свойства жидкого бензола; 3) особенности реализации компьютерного эксперимента; 4) полученные результаты (в основном разнообразные функции радиального распределения) и способы их интерпретации. Ниже мы остановимся на каждом из этих пунктов.

Прежде всего, отметим, что практически все исследователи обращались к расчету термодинамических свойств жидкого бензола, а иногда к априорному определению структуры кристаллического бензола с целью проверки работоспособности используемых потенциалов; при этом часто получали весьма обнадеживающие результаты. Собственно говоря, получаемое согласие вычисленных и экспериментальных характеристик является необходимым условием правомерных суждений о строении жидкого бензола. Дело в том, что структурная информация о жидкости (если ее удавалось получить) до самого последнего времени не могла быть непосредственно сопоставлена с экспериментальными данными (мы уже говорили выше о неинформативности дифракционного эксперимента).

В первую очередь авторы, естественно, обращаются к такой наиболее доступной для расчета и при этом фундаментальной характеристике жидкого бензола, как его внутренняя энергия $U_{\text{внутр}}$. Поскольку обычно моделирование системы проводят при постоянном числе частиц, объеме и температуре (NVT -ансамбль), то внутреннюю энергию системы при постоянном объеме удобно сравнивать с экспериментально определяемой теплотой испарения. В исследовании [21] значение внутренней энергии оценили с помощью уравнения Клазиуса—Клапейрона по зависимости давления насыщенного пара от температуры. Полученное значение 31,94 кДж/моль в хорошем согласии с экспериментальным 30,77 [57]. Расчеты, выполненные разными учеными [19—22, 26] с использованием ряда модельных потенциалов, хорошо воспроизводят эту величину.

В работах [25, 27] определяли конфигурационную внутреннюю энергию $U_{\text{внутр}}/nkT$, которая является приведенной величиной и вводится через приведенные параметры температуры и плотности. Приблизительные параметры потенциала сначала находят из известной зависимости второго вириального коэффициента от температуры, а затем используют для расчета приведенной плотности при нулевом давлении, далее полученные значения температуры и плотности, в свою очередь, применяют для уточнения параметров потенциала. В исследовании [25] значения конфигурационной энергии были определены в интервале температур от 280 до 460 К (перегретый бензол) для разных потенциалов. Кроме того, было исследовано, как различные

Т а б л и ц а 2

Работы по компьютерному моделированию жидкого бензола

Авторы, год публикации	Ме- тод	Модель молекулы ^a	Потенциал ^b	<i>T</i> , К	ρ , кг/м ³	Число мо- лекул, <i>N</i>	Рассчитанные величины и функции ^c	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Evans & Watts, 1976 [17]	МК	6S	6-12 [38]	298	858	108	$g_{xx}(r), g_{xs}(r), g_{ss}(r),$ $\bar{\lambda}_i(r), \bar{\lambda}_j(r), \bar{\lambda}_{ij}(r)$	
				328	821			
Steinhauser, 1982 [19]	МД	6S	6-12 [38]	288	804	216	$g_{xx}(r), g_{cc}(r), g_{ch}(r), g_{hh}(r),$ $D(t), \langle \Phi_{00}^{202} \rangle, \langle \Phi_{00}^{220} \rangle, \langle \Phi_{00}^{224} \rangle$	
Classens et al., 1983 [20]	МД	6S	6-12 [38]	301	874	64	$g_{xx}(r), g_{cc}(r),$ $\bar{\lambda}_i(r), \bar{\lambda}_j(r), \bar{\lambda}_{ij}(r)$	
		6S (6C)	6-12 [20]	298				
			6-12 + <i>Q</i> [20]	302				
Adan et al., 1984 [21]	МК	6S	6-12 [21]	298	874	125	$g_{xx}(r), g_{ss}(r),$ $\bar{\lambda}_i(r), \bar{\lambda}_j(r), \bar{\lambda}_{ij}(r), F(r, \theta)$	
Linse, 1984 [22]	МК	6C + 6H	1-4-6-9-12 [39]	308	864	108	$g_{xx}(r), g_{cc}(r), g_{ch}(r), g_{hh}(r),$ $g(r), \lambda_i(r), \lambda_j(r), \lambda_{ij}(r), S(k)$	
348				819				
Linse et al., 1985 [23]	МД			312	864	108		$D(t), c(t)$
				340	819			
Anderson et al., 1986 [24]	МД	6C + 6H	6-exp [40] + <i>U</i> _{intra} [41]	305	874	32	$g_{xx}(r), g_{cc}(r), g_{ch}(r), g_{hh}(r),$ $D, S_s, c(t), \omega$	
Gupta et al., 1988 [25]	МД	6S	6-12 [20] 6-12 [20] + <i>Q</i>	280	~900	256	$g_{cc}(r), U/nkT(T), B(T)$	
		6S (6C)	6-12 [20] 6-12 [20] + <i>Q</i>					
		(<i>x, y, z, \varphi,</i> θ) _{xx}	6-12 + <i>Q</i> + χ [42]	460	~680			
Yashonath et al., 1988 [26]	МК	6S	6-exp + <i>Q</i> [26]	300	–	72	$g_{xx}(r), g_{cc}(r), g_{ch}(r), g_{hh}(r),$ $\langle \Phi_{00}^{202} \rangle, \langle \Phi_{00}^{220} \rangle, \langle \Phi_{00}^{224} \rangle$	
			6-exp + <i>Q</i> [43]					
		6C + 6H	6-exp + <i>q</i> [44]					
Baranyai & Evans, 1990 [27]	МД	6S	6-12 [20, 38, 45] 6-12 + <i>Q</i> [20] 6-12 [46]	298	874	72	$U/nkT, p$ $g_{xx}(r), \lambda_{ij}(r)$	
Smith & Jaffe, 1996 [28]	МД	6S	6-12 [20, 38] 6-12 + <i>Q</i> [20]	298	–	150	$g_{cc}(r), D, B(T)$	
		6C + 6H	6-exp [47] 6-exp + <i>q</i> [28, 48]					
Cabaco et al., 1997 [29] Tassaing et al., 2000 [30]	МД	6C + 6H	6-exp + <i>q</i> [44, 48]	300	872	256	$g_{xx}(r), g_{inter}(r), G(r, \theta),$ $(d\sigma/d\Omega)_{inter}, D$ $g_{cc}(r), g_{ch}(r), g_{hh}(r)$	
Nakagawa et al., 1999 [31]	МД	6C+6H	6-12 [49] + <i>U</i> _{intra} [50]	298	874	125	$D(T), c(t)$	
				323	848			
				353	816			
Зоркий и др., 2000 [32]	МК	(<i>x, y, z, \varphi,</i> θ, ψ) _{xx}	6-12 [51] + <i>q</i>	298	519–635	512–608	$G(r, \theta)$	

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Chelli et al., 2000 [33], 2001 [34]	МД	6С+6Н	6-12 + $q+U_{\text{intra}}$ [52]	298	873	500	$g_{\text{xx}}(r), G(r, \theta), S(k), c(t), \omega$
			6-exp + q [53] 6-12 + q [54]	278 298	874		
Kim & Lee, 2002 [35]	МД	6С+6Н	6-12 + q	293	879	120	$g_{\text{xx}}(r), g_{\text{cc}}(r), D, c(t)$
Lorenz et al., 2003 [36]	МК	($x, y, z,$ φ, θ) _{xx}	6-12 + $Q+\chi$ [55]	300	870	125 512 1024	$g_{\text{xx}}(r), g_{\text{cc}}(r), G(r, \theta)$
Богдан и др., 2005 [37]	МД	6С+6Н	6-12 + $q+U_{\text{intra}}$ [56]	300	874	540	$g_{\text{xx}}(r), G(r, \theta)$

^a Обозначения см. в тексте.

^b Обозначения потенциалов (6-12), (1-4-6-9-12), (6-exp) — см. в тексте; Q — учет электростатических взаимодействий через квадрупольные взаимодействия; q — через точечные заряды на атомах; χ — модель, учитывающая анизотропную форму молекулы. U_{intra} — потенциал, описывающий внутримолекулярные взаимодействия (для нежестких моделей).

^c Обозначения функций $g_{\text{xx}}(r), g_{\text{xs}}(r), g_{\text{ss}}(r), g_{\text{cc}}(r), g_{\text{ch}}(r), g_{\text{hh}}(r), \lambda(r)$ и $\Phi, F(r, \theta), G(r, \theta)$ — см. в тексте; $S(k)$ — статический структурный фактор; $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inter}}$ — сечение когерентного рассеяния; S_s — динамический структурный фактор; $c(t)$ — автокорреляционная функция скорости; $D, D(t)$ — коэффициент самодиффузии; $B, B(T)$ — второй вириальный коэффициент; ω — частоты гармонических колебаний.

потенциалы отражают экспериментальную зависимость плотности от температуры. Было показано, что можно подобрать такие потенциалы, которые воссоздадут эту зависимость в широком температурном интервале. Однако не все используемые потенциалы правильно отображают давление насыщенного пара, а только те из них, которые были параметризованы под воспроизводство поведения кривой p — V — T (в частности, силовые поля [20, 53, 54], используемые в работах [20] и [34]).

Менее удачно, но все же вполне удовлетворительно в ряде работ [17, 20, 22, 26] удалось воспроизвести количественные характеристики кристаллической структуры бензола (обычно речь идет об орторомбической модификации, но в работе [26] рассмотрен и моноклинный бензол)*. Вопросы, связанные с описанием термодинамических параметров жидкого бензола и кристаллической фазы бензола разными потенциалами, более полно рассмотрены в обзоре [60].

Первоначально, как видно из табл. 2, молекулу бензола аппроксимировали совокупностью шести силовых центров (сайтов) (модель 6S). Сайты были расположены в вершинах правильного жесткого шестиугольника, в ряде случаев их положение совпадало с положением атомов углерода (модель 6C), а иногда они находились на линии связи С—Н (анизотропные объединенные атомы). С развитием компьютерной техники стало возможным перейти к более реальной с физической точки зрения 12-центрковой модели (модель 6С+6Н), в которой положения сайтов совпадают с положением атомов углерода и водорода**. 12-Центровые модели молекулы бен-

* Здесь речь идет только о компьютерных исследованиях жидкого бензола. Наряду с этим известны работы, специально посвященные расчетному воспроизведению кристаллической структуры как орторомбического, так и моноклинного бензола; среди них выделяется серия наиболее обстоятельных и вполне успешных исследований А.В. Дзябченко [58, 59].

** В исследованиях по молекулярной динамике кроме пространственного расположения силовых центров имеет также значение распределение масс. В ранних работах [17, 19] использована весьма условная модель центров масс, расположенных по вершинам треугольника; в последующих исследованиях учитывали массы атомных ядер.

зола могут быть как жесткими, так и гибкими, последнее достигается введением соответствующего потенциала U_{intra} , учитывающего внутримолекулярные взаимодействия: растяжение связей, деформацию валентных и торсионных углов, что позволяет изучать колебательную динамику [24, 31, 33, 35]. В ряде работ задавали координаты центров масс молекул x, y, z и взаимную ориентацию бензольных колец с помощью углов Эйлера φ, θ, ψ (модель $(x, y, z, \varphi, \theta, \psi)_{\text{XX}}$). Вращение молекулы в плоскости, совпадающей с плоскостью бензольного кольца, в работе [36] не учитывали (модель $(x, y, z, \varphi, \theta)_{\text{XX}}$).

Электростатические взаимодействия между молекулами учитывали через взаимодействия точечных зарядов q , расположенных на 6 или 12 сайтах, или квадрупольей Q , расположенных в центре молекулы. В ряде исследований электростатические взаимодействия не учитывали совсем. Например, авторы [17] полагали, что смещение силового центра от атома углерода в используемой ими 6-центрковой модели может компенсировать пренебрежение электронными эффектами.

Понятно, что ряд моделей страдает отсутствием разумной физической интерпретации. Например, 6-центрковая модель рассматривает группы СН как единый фрагмент и, следовательно, не может объяснить стерические факторы, связанные с существованием атомов водорода. Кроме того, такой подход не дает возможности рассчитать атом-атомные функции корреляции $g_{\text{CC}}(r)$, $g_{\text{CH}}(r)$ и $g_{\text{HH}}(r)$ и, следовательно, не дает возможности определить структурный фактор $S(k)$, который далее можно было бы сравнить с экспериментальным значением, получаемым в дифракционных экспериментах. Использование центрального квадрупольного момента не учитывает размер и форму молекул бензола.

Важным вопросом в исследованиях, посвященных компьютерному моделированию, был выбор математической формы и параметров атом-атомных потенциалов. В первых работах взаимодействие сайтов описывались парным потенциалом Леннарда-Джонса (6-12) [20, 21, 38, 45, 46]. В ряде работ описано, как параметризация данного потенциала влияет на результаты моделирования. Оказалось, что термодинамические свойства бензола воспроизводятся хорошо [60]. Однако было замечено, что модель жидкости, построенная с помощью потенциала (6-12), характеризуется наличием в ближнем окружении значительного количества параллельно расположенных молекул (стопочные S-конфигурации, в которых молекулы находятся одна над другой). Поскольку квадрупольное взаимодействие дестабилизирует стопочную конфигурацию, то его учет приводит к образованию T-образных конфигураций в ближнем окружении молекул. По этой причине в некоторых работах сочли целесообразным учесть электростатические взаимодействия между молекулами. Авторы [20] при расчете энергетических характеристик моноклинной и орторомбической модификаций кристаллического бензола с разными потенциалами отмечают преимущество модели, которая учитывает квадрупольные взаимодействия, и делают вывод, что при моделировании свойств бензола в конденсированном состоянии необходимо учитывать электростатические взаимодействия. Таким образом, вероятность того, что потенциал Леннарда-Джонса без учета электростатического взаимодействия будет корректно описывать структуру конденсированного состояния, не слишком велика. Не случайно в ранних работах с его использованием отмечалось заметное увеличение доли S-конфигураций в ближайшем окружении молекул, о чем судили по наличию плеча или максимума на графике функции $g_{\text{XX}}(r)$ при $\sim 4 \text{ \AA}$, тогда как позднее, благодаря использованию более совершенных моделей потенциала, этого не наблюдалось.

Усилия ряда ученых были направлены на создание потенциалов, которые воспроизводили бы свойства бензола как в газообразном, так и в конденсированных состояниях. В работах [23, 24] использовали аддитивный потенциал (1-4-6-9-12), для параметризации которого взяты данные квантовомеханических расчетов для димеров бензола [39]:

$$U = \sum_i A_i(1/r_i) + B_i(1/r_i^6) + C_i(1/r_i^6) + D_i(1/r_i^9) + E_i 1/r_i^{12},$$

где суммирование проводится по всем межатомным расстояниям С—С, С—Н и Н—Н; A, B, C, D и E — константы, имеющие разные значения для каждого из трех типов взаимодействий. Этот потенциал хорошо воспроизводит геометрию димеров бензола, параметры элементарной

ячейки и ориентацию молекул в кристаллическом бензоле. Однако использование потенциала (1-4-6-9-12) для отображения температурной зависимости второго вириального коэффициента бензола в газовой фазе показало большие расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями в температурной области 350—500 К.

Часть исследователей [26, 28, 43, 44, 47, 48, 53] использовала потенциальную функцию Букингема (6-exp) с включением или без включения кулоновского взаимодействия:

$$U_{ij} = A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}.$$

Потенциал (6-exp), предложенный в работах [44, 47, 48], хорошо воспроизводит свойства кристаллической фазы бензола. Кроме того, он показал свою пригодность для исследования свойств бензола при переходе от нормального к сверхкритическому состоянию [30]. В работе [28] был также предложен потенциал типа (6-exp), воспроизводящий термодинамические свойства бензола в широком температурном интервале, а также экспериментальную температурную зависимость второго вириального коэффициента $B(T)$. Однако зависимость $B(T)$ также хорошо отражают потенциалы (6-12) и (6-12+Q), предложенные в работе [20], и типа (6-exp) и (6-exp+q) [44, 47]. Но поскольку коэффициент $B(T)$ является оценкой энергии взаимодействия между двумя молекулами в газовой фазе, усредненной по всем расстояниям и ориентациям, а благодаря анизотропной форме молекул бензола сила взаимодействия между ними сильно зависит от взаимной ориентации, то хорошее согласие усредненных рассчитанных и экспериментальных величин еще не доказывает, что все эти потенциалы точно представляют геометрию и энергетику отдельных парных взаимодействий. Авторы [28] показали, что именно разработанный ими потенциал наряду с зависимостью $B(T)$ воспроизводит результаты квантово-механических расчетов для димеров бензола.

В связи с тем, что молекула бензола отличается сильно выраженной пространственной анизотропией, в ряде работ авторы использовали анизотропные потенциалы, которые учитывают форму молекулы бензола. Потенциал (6-12+ χ) [42] представляет собой анизотропный вариант потенциала (6-12), в котором введена зависимость параметров σ и ϵ от взаимной ориентации молекул и расстояния между ними. Для исследования жидкого бензола потенциал (6-12+ χ) был усилен квадрупольным взаимодействием, причем величина квадрупольного момента также зависела от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации [25]. С применением этого потенциала исследовали термодинамические свойства жидкого бензола. В работе [55] описана дополнительная параметризация потенциала (6-12+ χ) для лучшего воспроизводства свойств газофазных димеров бензола.

Как отмечалось выше, одним из основных результатов анализируемых работ было построение радиальных функций распределения $g_{xx}(r)$, $g_{xs}(r)$, $g_{ss}(r)$, $g_{cc}(r)$, $g_{ch}(r)$, $g_{hh}(r)$ — для расстояний между центрами масс молекул, между центрами масс и силовыми центрами (сайтами), между сайтами, между атомами углерода, между атомами углерода и водорода, между атомами водорода соответственно в зависимости от выбранной модели молекулы.

Вид кривых $g_{xx}(r)$, $g_{xs}(r)$, $g_{ss}(r)$, полученных в работе [17], приведен на рис. 4. Функция $g_{xx}(r)$, в сопоставлении с гистограммой расстояний X—X, наблюдаемых в кристалле, показана на рис. 5. По мнению авторов, максимумы $g_{xx}(r)$ при $r \approx 5,3$ и $6,4$ Å соответствуют расстояниям 5,13, 5,98, 6,11 Å, найденным рентгенографически для кристалла (предполагается, что пики, соответствующие близким расстояниям 5,98 и 6,11 Å не разрешаются). Отсюда якобы вытекает сходство строения жидкого и кристаллического бензола. Из сопоставления кривой и гистограммы не удалось объяснить лишь "плечо" на кривой вблизи 4 Å; оно приписывается парам молекул, образующих в жидкости S-конфигурацию типа "стэкинг", — в кристалле такая конфигурация не наблюдается. Как считают авторы [17], S-конфигурации в кристалле отсутствуют по двум причинам: из-за стерических эффектов ближайших соседних молекул и, отчасти, из-за меньшей стабильности S-конфигураций по сравнению с ортогональными. Такое заключение подтверждается температурными исследованиями. Действительно, с повышением температуры (328 К) максимум при 4 Å в $g_{xx}(r)$ уменьшается. Максимум на кривой $g_{xs}(r)$ при $r \sim 5$ Å истолкован как кратчайшее расстояние X—S в ортогональных бензольных контактах, что под-

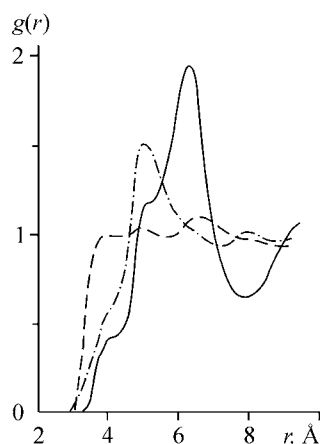


Рис. 4. Радиальные функции распределения при 298 К: $g_{xx}(r)$ (—), $g_{ss}(r)$ (---), $g_{xs}(r)$ (-·-·-) [17]

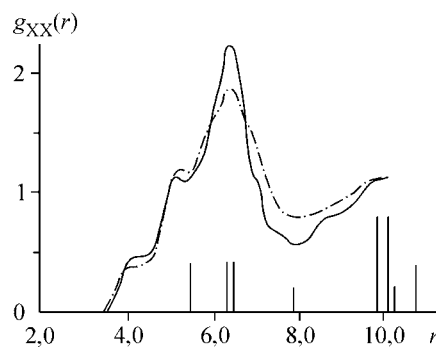


Рис. 5. Вид функций $g_{xx}(r)$ при 298 К (—) и 328 К (-·-·-) в сравнении с положением молекул в перемасштабированной кристаллической ячейке (вертикальные линии) [17]

тверждает анализ радиальной функции $g_{xx}(r)$. Функцию $g_{ss}(r)$ авторы [17] нашли малоинформативной: она быстро возрастает до $3,5 \text{ \AA}$, а выше 4 \AA мало изменяется. Следует заметить, что функция $g_{ss}(r)$ по физическому смыслу подобна функции $g_{cc}(r)$, полученной Нартеном [16] из эксперимента [5]. Очень близкие по форме кривые $g_{xx}(r)$ и $g_{ss}(r)$ были описаны и в работе [20] (кривую $g_{xs}(r)$ там не рассматривали).

В работе [20] для трех потенциалов типа 6-12 рассчитывали функцию $g_{cc}(r)$. Никаких особенностей структуры на кривой $g_{cc}(r)$ не обнаружено: все три потенциала дают функции, подобные экспериментальной [16], которая имеет вид, близкий к $g_{ss}(r)$ [17] (см. рис. 3, 4). Авторы [20] подтверждают вывод Нартена [16] о том, что $g_{cc}(r)$ дает слишком мало информации, чтобы с ее помощью анализировать различные модели локальной структуры жидкого бензола.

В работе [22] функции $g_{xx}(r)$, $g_{cc}(r)$, $g_{ch}(r)$, $g_{hh}(r)$ были рассчитаны для трех температур: 259, 308 и 348 К. По мнению автора, функции $g_{cc}(r)$, $g_{ch}(r)$, $g_{hh}(r)$ также не дают существенной информации для жидкого бензола (в отличие от кристалла), поскольку все они бедны характеристическими деталями, на основании которых можно говорить о локальной структуре.

Остановимся подробнее на функции $g_{xx}(r)$, поскольку по сравнению с прочими корреляционными функциями она имеет наиболее наглядный, четкий смысл и, при условии воспроизводимости, могла бы считаться важной характеристикой исследуемой жидкости. Действительно, в работах [17, 19—21] 1976—1983 гг. кривые $g_{xx}(r)$ имели очень похожий вид, обнаруживая следующие характерные особенности:

- 1) наличие главного наиболее высокого пика при r , близком к $6,3 \text{ \AA}$;
- 2) наличие плеча или максимума при $r \approx 5,2—5,4 \text{ \AA}$;
- 3) в трех из четырех названных исследований (кроме [20]) обнаружено плечо или низкий максимум при $r \approx 4 \text{ \AA}$ и в трех работах (кроме [19]) отчетливо виден максимум при $r \approx 10 \text{ \AA}$.

Однако в 1984—1988 гг. исследования [22, 24, 26] не подтвердили этого результата. В этих работах на кривых $g_{xx}(r)$ по сути дела был обнаружен лишь один широкий максимум при $r \approx 5,5 \text{ \AA}$. Автор [22] предположил, что широкий максимум около $5,5 \text{ \AA}$ и первый минимум около $7,5 \text{ \AA}$ — это типичная картина для любой жидкости. Этому максимуму соответствует 11,9 молекул. Близкие значения координационного числа получили в работах [20] и [24] — 12,5 и 12 соответственно.

Таким образом, функция распределения $g_{xx}(r)$, как и $g_{xs}(r)$, $g_{ss}(r)$, $g_{cc}(r)$, $g_{ch}(r)$, $g_{hh}(r)$, фактически не дает никакой определенной информации о структуре жидкого бензола. Однако авторы работ [17, 20—22] большее значение в структурном отношении придавали функциям, описывающим ориентационные корреляции, поэтому представляется поучительным сообщить о способе интерпретации кривых $g_{xx}(r)$. Как видно из табл. 2, в этих исследованиях, кроме радиальных функций распределения, были проанализированы функции $\langle \lambda_i(r) \rangle$, $\langle \lambda_j(r) \rangle$, $\langle \lambda_{ij}(r) \rangle$, ха-

рактически, хотя и неоднозначно, среднее относительное расположение двух молекул бензола, находящихся на расстоянии r .

Если \mathbf{a}_i и \mathbf{a}_j — единичные векторы, перпендикулярные плоскости бензольного кольца, а \mathbf{a}_{ij} — единичный вектор, направленный вдоль расстояния r , то $\lambda_i = |\mathbf{a}_i \mathbf{a}_{ij}| = |\cos\theta_i|$, $\lambda_j = |\mathbf{a}_j \mathbf{a}_{ij}| = |\cos\theta_j|$, $\lambda_{ij} = |\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j| = |\cos\theta_{ij}|$. Средние значения этих функций, обозначаемые $\langle\lambda_i(r)\rangle$, $\langle\lambda_j(r)\rangle$, $\langle\lambda_{ij}(r)\rangle$, называли по-разному: "ориентационные корреляционные функции" [17], "функции углового распределения" [21], функции, описывающие "среднюю ориентацию двух молекул, находящихся на расстоянии r " [20], "структурные параметры" [22]. Действительно, углы θ_i , θ_j , θ_{ij} при данном расстоянии r в совокупности показывают не только взаимную ориентацию, но и конфигурацию рассматриваемой пары молекул (в предположении дискоидной формы молекулы бензола). Из статистической механики следует, что, если на данном расстоянии r все ориентации и конфигурации молекул i и j равновероятны, средние значения функций λ_i , λ_j , λ_{ij} равны $1/3$, $2/3$, $1/2$ соответственно.

Графики функций $\langle\lambda_i(r)\rangle$, $\langle\lambda_j(r)\rangle$, $\langle\lambda_{ij}(r)\rangle$, построенных авторами [17], представлены на рис. 6. Прежде всего, можно отметить, что при $r \approx 4 \text{ \AA}$ $\langle\lambda_i\rangle \approx \langle\lambda_j\rangle \approx \langle\lambda_{ij}\rangle \approx 1$, т.е. $\theta_i \approx \theta_j \approx \theta_{ij} \approx 0$. Этот естественный и вполне разумный результат подтверждает очевидный и уже отмеченный выше факт: на таком коротком расстоянии для соприкасающихся молекул возможна лишь S- или близкая к ней конфигурация, но никакой новой нетривиальной информации это не дает. Далее отмечается, что на расстоянии $5,4 \text{ \AA}$ (второе "плечо" на графике $g_{xx}(r)$) $\langle\lambda_j\rangle \approx 1$, а $\langle\lambda_i\rangle \approx \langle\lambda_{ij}\rangle \approx 0$, и это, по мнению исследователей, свидетельствует о вкладе T-конфигурации и близких к ней. Однако согласно приводимому графику значения $\langle\lambda_i\rangle$ и $\langle\lambda_{ij}\rangle$ гораздо ближе к 0,4, чем к нулю, а $\langle\lambda_j\rangle$ ближе к 0,9, чем к единице, а при $\langle\lambda_j\rangle = 0,9$ и $\langle\lambda_i\rangle = \langle\lambda_{ij}\rangle = 0,4$ можно построить много разных конфигураций, удовлетворяющих данным геометрическим характеристикам. И вышеуказанное утверждение фактически означает лишь то, что при $r \approx 5,4 \text{ \AA}$ средние значения углов θ_i , θ_j и θ_{ij} близки к 65° , 25° и 65° , что вытекает из принципа плотной упаковки, и не дает сколько-нибудь существенной информации. В отношении структурных характеристик на расстоянии $6,4 \text{ \AA}$ авторы обсуждаемой работы считают невозможным сделать определенные заключения. Таким образом, выводы [17] не противоречат здравому смыслу, однако вряд ли могут быть признаны информативными, как и не отмеченный в работе, но ясно видный из рис. 6 факт: на больших расстояниях r функции $\langle\lambda_i\rangle$, $\langle\lambda_j\rangle$, $\langle\lambda_{ij}\rangle$ приближаются к величинам $1/3$, $2/3$, $1/2$, что может соответствовать равной вероятности любых взаимных ориентаций и конфигураций рассматриваемых пар молекул.

В работах [20] и [21] функции $\langle\lambda_i\rangle$, $\langle\lambda_j\rangle$ и $\langle\lambda_{ij}\rangle$ очень похожи на функции, приведенные на рис. 6. Единственное заметное отличие заключается в том, что кривая $\langle\lambda_{ij}\rangle$, полученная в исследовании [20] (как без учета квадрупольных моментов, так и с их учетом), в области $r \approx 6\text{--}7 \text{ \AA}$ проходит несколько выше. Интерпретация данных об относительных ориентациях и конфигурациях молекулярных пар в работе [21] была основана на анализе радиально-угловой функции распределения $F(r, \varphi)$, где r — расстояние между центрами масс, φ фактически соответствует углу θ_{ij} , т.е. углу между нормальными к плоскости для двух молекул. Анализ функций $F(r, \varphi)$ и $\langle\lambda_i\rangle$, $\langle\lambda_j\rangle$, $\langle\lambda_{ij}\rangle$ привел исследователей к заключениям, аналогичным тем, которые были сделаны ранее: при $3,5 < r < 5,0 \text{ \AA}$ преобладает S-конфигурация, при $5\text{--}6 \text{ \AA}$ преобладает T-конфигурация. Почти такие же результаты получены в работе [20]: преобладание S-конфигурации при $r \approx 4 \text{ \AA}$ и T-конфигурации при $r \approx 5 \text{ \AA}$.

Позднее [22] функции $\langle\lambda_i(r)\rangle$, $\langle\lambda_j(r)\rangle$, $\langle\lambda_{ij}(r)\rangle$ были определены при трех температурах (120, 258 и 308 К). Однако, как и преды-

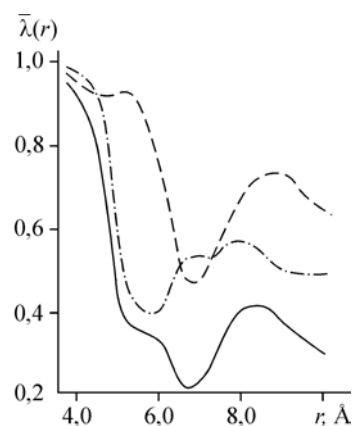


Рис. 6. Функции, описывающие ориентационные корреляции λ_i (—), λ_j (---), λ_{ij} (-·-·-) [17]

душие авторы, исследователь пришел к выводу, что в жидком бензоле на коротких расстояниях возможны S-конфигурации с расстоянием между плоскостями молекул бензола $3,6 \text{ \AA}$, в интервале $4,8—6,5 \text{ \AA}$ предпочтительны T-конфигурации, а далее от $6,5$ до $8,5 \text{ \AA}$ возможны ориентации молекул бензола, подобные кристаллу ($\langle \lambda_{ij}(r) \rangle \gg 0,5$). На расстояниях более 9 \AA ориентации молекул не скоррелированы.

В работах [19] и [26] авторы использовали функции ориентационного распределения молекул, полученные из статистической теории жидкостей. В этом случае функции угловых корреляций определяются также косинусами углов θ_i , θ_j и θ_{ij} , но не в первой степени [17, 20—22], а во второй:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{00}^{202}(r) \rangle &= (3 \cos^2 \theta_i - 1) \cdot (1/2\sqrt{5}), \\ \langle \Phi_{00}^{220}(r) \rangle &= (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \cdot (1/2\sqrt{5}), \\ \langle \Phi_{00}^{224}(r) \rangle &= (35 \cos^2 \theta_i \cdot \cos^2 \theta_j - 5 \cos^2 \theta_i - 5 \cos^2 \theta_j - \\ &- 20 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_{ij} + 2 \cos^2 \theta_{ij} + 1) \cdot (1/4\sqrt{70}).\end{aligned}$$

Исследователь [19] определил значения функций $\langle \Phi_{00}^{202}(r) \rangle$, $\langle \Phi_{00}^{220}(r) \rangle$, $\langle \Phi_{00}^{224}(r) \rangle$ в предположении, что обнаруженные им максимумы на кривой $g_{xx}(r)$ относятся к S-, L- и T-конфигурациям молекул бензола. Несмотря на полученное соответствие результатов теории (для получения S-, L- и T-контактов) и численного эксперимента, подобную картину он наблюдал и для других жидкостей: CCl_4 и CS_2 . Авторы [26] пришли к тем же выводам, какие ранее сделаны в работах [20, 22]: далее 5 \AA от исходной молекулы ориентационные корреляции молекул бензола весьма слабые.

Таким образом, работы 70—80-х гг. и ряд более поздних работ (см. табл. 2) по моделированию жидкого бензола не внесли никаких существенных дополнений в представления о его структуре. Отмеченные авторами особенности расположения молекул относительно друг друга: в параллельной ориентации на расстояниях между центрами масс молекул около 4 \AA и в перпендикулярной на расстояниях порядка $5,5 \text{ \AA}$, — можно было предсказать заранее. Результаты расчетов хорошо воспроизводили экспериментальные данные, но для построения полной картины жидкой фазы этих данных было недостаточно. Дело, по нашему мнению, в том, что авторы ограничивали свое рассмотрение жидкого бензола его термодинамическими свойствами и корреляционными функциями. Говоря о тотальной структуре, исследователи ограничивались видом функций радиального распределения, а при рассмотрении ее локальной структуры обсуждали предпочтительные ориентации пар молекул первой координационной сферы. Более того, сложилось устойчивое мнение, что структура жидкости — это и есть ее термодинамические характеристики и набор функций распределения [61], поскольку именно эти характеристики наиболее просто сравнить с данными, получаемыми в эксперименте. Однако такой подход, во-первых, оперирует лишь контактами между парой молекул, во-вторых, рассматривает только усредненные характеристики жидкой фазы, и, таким образом, исключает из рассмотрения более сложные молекулярные образования.

Говоря о последующих работах по моделированию структуры жидкого бензола в рамках корреляционных функций, заметим, что функция радиального распределения $g_{xx}(r)$ для жидкого бензола приобрела характерный и воспроизводимый вид: она имеет максимумы в области $\sim 5,5$, ~ 10 и $\sim 15 \text{ \AA}$, которые свидетельствуют о существовании корреляций вплоть до $15—18 \text{ \AA}$ (рис. 7). В таком виде функция $g_{xx}(r)$ была получена разными авторами с использованием разных потенциалов. По-видимому, это стало возможным благодаря развитию компьютерной техники, что позволило совершенствовать методику вычислений, использовать более адекватные модели молекулы и потенциалы по сравнению с работами 70—80-х гг. (ср. рис. 5 и 7). Вместе с тем, на графиках функций $g_{cc}(r)$, $g_{ch}(r)$, $g_{hh}(r)$ никаких характерных особенностей замечено не было.

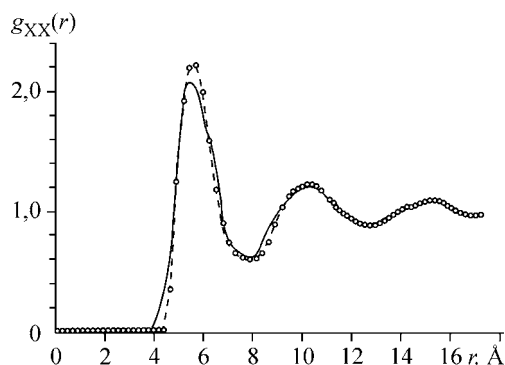


Рис. 7. Вид функции $g_{XX}(r)$ по данным работ [33] (МД —) и [36] (МК $\circ-\circ-\circ$)

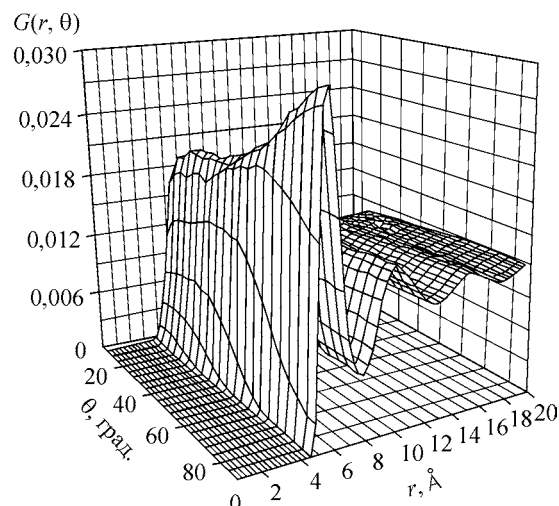


Рис. 8. Радиально-угловая функция распределения жидкого бензола [33]

Следует отметить, что в 1997 г. набор корреляционных функций дополнился функцией радиально-углового распределения: $G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \langle \sum_i \sum_{j=i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \rangle$, которая дает кор-

реляции для пары молекул i и j , центры масс которых расположены на расстоянии r_{ij} , а угол между их плоскостями равен θ_{ij} ; $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$ — число молекул в элементе объема. Впервые в таком виде эта функция была предложена в работе [29]. Основной вывод, вытекающий из вида функции радиально-углового распределения, состоит в том, что в жидкости все конфигурации молекул являются практически равновероятными как в ближнем, так и в дальнем окружении [29, 32, 37]. Сравнивая функции $G(r, \theta)$, полученные разными авторами, мы видим, что их вид одинаков на расстояниях, больших 4—5 Å, но есть разница в ориентациях молекул первой координационной сферы. В частности, в работах [33, 34, 36] отмечается небольшое преимущество перпендикулярных ориентаций во всей области близких расстояний (рис. 8), что, как отмечено в обзоре [60], по-видимому, связано с соответствующей параметризацией используемого потенциала. В настоящее время для подтверждения справедливости заключений о структуре жидкого бензола в работах, как правило, приводятся функции $g_{CC}(r)$, $g_{XX}(r)$ или $G(r, \theta)$, вид которых, за исключением деталей, описанных выше, практически не зависит от типа используемого потенциала [60].

IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Ввиду того, что нейтронография и рентгенография являются прямыми методами определения структуры вещества и к их результатам физикохимии обращаются всякий раз, когда хотят утвердиться в корректности своих моделей строения жидкости, а изучение жидкого бензола методом рентгеновской дифракции [5] и результаты компьютерного моделирования давали ограниченную информацию о его тотальной структуре, были предприняты исследования жидкого бензола методом нейтронографии.

Первой в этом ряду была работа [18], в которой авторы, чтобы получить как можно более точные данные, использовали как метод нейтронографии, так и рентгенографии, кроме того, нейтронографический эксперимент проводили на двух установках. Наряду с жидким бензолом был исследован жидкий гексафторбензол. Обе жидкости имеют подобные термодинамические свойства, размеры молекул и структуру кристаллов, их квадрупольные моменты близки по величине, но противоположны по знаку. Такое подобие макроскопических свойств дает основания предполагать, что в жидкой фазе они имеют подобные структуры. По мнению авторов, сочетание двух дифракционных методов для этих двух жидкостей и их смесей [62] позволяет

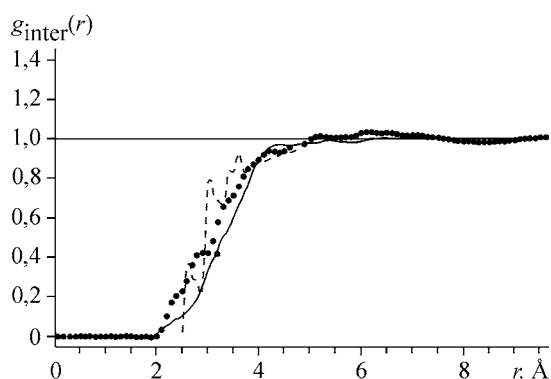


Рис. 9. Сравнение функции межмолекулярных парных корреляций $g_{\text{inter}}(r)$, определенных методами нейтронографии (---) [18], с результатами моделирования методами молекулярной динамики (—) [19] и RISM (•••) [16]

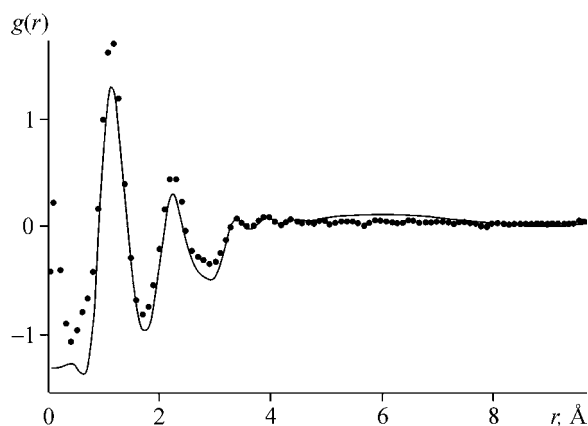


Рис. 10. Сравнение экспериментальной функции парных корреляций $g(r)$, определенной нейтронографически (•••), с результатами Фурье-преобразования рассчитанного структурного фактора $S(k)$ (—) [63]

выяснить, что определяет структуру жидких ароматических соединений: упаковка молекул или электростатическое взаимодействие, — и насколько обоснованно можно говорить о преимущественных ориентациях соседних молекул.

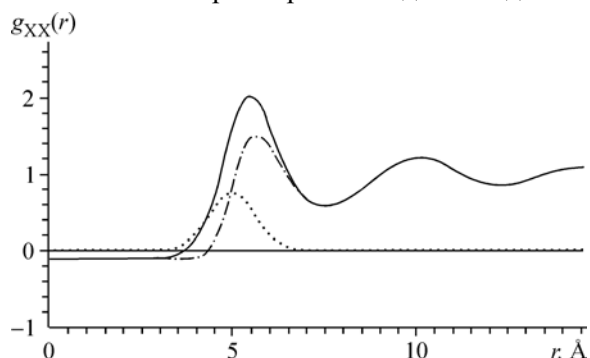
В результате никаких существенных разногласий между данными рентгеновского и нейтронографического экспериментов замечено не было. Хорошо согласовались данные по молекулярной структуре. По данным нейтронографического эксперимента для бензола была получена функция $g_{\text{inter}}(r)$ (в работе [18] обозначена $G(r)_{\text{inter}}$), которую сопоставляли с результатами расчетов по RISM-теории [16] и методом молекулярной динамики [19] (рис. 9). В области 2—4 Å наклон кривых одинаков для всех трех случаев, однако экспериментальная функция имеет явные максимумы, в отличие от расчетных. Авторы [18] объясняют это различие тем, что шестицентровый потенциал Леннард-Джонса, используемый в работах [16] и [19], когда группа СН представляется отдельным центром взаимодействия, некорректен для описания нейтронографического эксперимента. Кроме того, в работе [18] на основе модели Нартена [5] была рассчитана парная корреляционная функция $g(r)$ (в работе [18] обозначена $G^1(r)$). Сопоставление рассчитанной и экспериментальной $g(r)$ показало близость кривых в области внутримолекулярных расстояний и некоторые расхождения в области 3,5—5,5 Å. Однако эти расхождения не помешали авторам заключить, что квазирешеточная модель Нартена не противоречит дифракционным экспериментам, т.е. в жидком бензоле существуют преимущественные ориентации между молекулами на расстояниях до 6 Å, подобно кристаллу. С помощью метода RISM с 12-центровым потенциалом Леннард-Джонса авторы [18] также рассчитали $g_{\text{inter}}(r)$, при этом описание эксперимента улучшилось. Таким образом, выводы работы [18] состоят в том, что модель Нартена является наиболее корректной моделью жидкого бензола, а RISM-теория лучше описывает дифракционный эксперимент, если использовать 12-центровый потенциал типа (6-12).

Если в работе [18] нейтронографический эксперимент проводили на двух установках, то в исследовании [63] для получения более точной структурной информации использовали две длины волны, что позволило как перекрыть, так и расширить диапазон волновых векторов. Авторы [63] отмечают, что молекулярная структура хорошо определяется: рассчитанный и экспериментальный структурный фактор $S(k)$ (в работе [63] обозначен $S(Q)$) хорошо согласуются в области $k > 4 \text{ \AA}^{-1}$, где преобладает внутримолекулярный вклад, рассчитанная функция радиального распределения $g(r)$ (в работе [63] обозначена $G(r)$) хорошо воспроизводит характерные для внутримолекулярных расстояний максимумы (рис. 10). Для расчета вклада межмолекулярных взаимодействий вокруг каждой молекулы были выделены две зоны. Первая зона — внутренняя — состояла из 12 молекул, которые были упорядочены, как в кристалле, во второй — внешней зоне — корреляции между молекулами отсутствовали. По мнению авторов

[63], максимумы на функции $g(r)$ в области 4 \AA отвечают существованию внутренней упорядоченной зоны вокруг каждой молекулы, подобно кристаллу. Однако они отметили, что при построении модели жидкости на основе твердой фазы необходимо ввести некоторые степени свободы, чего они пытались достигнуть использованием фактора Дебая—Валлера. Но в области $5\text{—}7 \text{ \AA}$ рассчитанная проходит выше экспериментальной $g(r)$ (см. рис. 10). Это расхождение авторы объяснили следующими обстоятельствами. 1. Фактор Дебая—Валлера не учитывает перехода кристалл—жидкость. 2. Невозможно определить параметр, описывающий вторую разупорядоченную зону, и оценить ее вклад в структурный фактор. Таким образом, в работе [63] обсуждается только модель Нартена и, несмотря на то что иные варианты строения жидкости не рассматривались, высказывается сомнение, что любая другая модель будет так же хорошо согласовываться с экспериментом.

В работе [64] описано использование импульсного источника нейтронов для получения дифракционной картины, что позволяет определить структурный фактор в широком диапазоне волновых векторов и увеличить разрешение дифракционных спектров. Кроме того, в этой работе проводилось сопоставление экспериментальных данных для жидких бензола и нафталина. Авторы надеялись, что использование высокоточной техники позволит, соответственно, определить как внутримолекулярную, так и межмолекулярную структуру обеих жидкостей, а также установить, какова наиболее вероятная ориентация молекул. Было получено, что экспериментальная функция $S(k)$ для бензола и нафталина имеет похожий вид, что естественным образом объясняется тем, что внутримолекулярные расстояния в этих молекулах очень близки. Отмечается, что характерный вид функции радиального распределения $g(r)$ определяется именно внутримолекулярными расстояниями. Для интерпретации межмолекулярной части структурного фактора предполагалось, что на очень коротких расстояниях только между ближайшими соседями наблюдаются ориентационные корреляции, которые на более длинных расстояниях отсутствуют, и там распределение молекул определяется упаковкой. На основе предложенной модели был рассчитан структурный фактор. Отмечается, что согласие экспериментального и рассчитанного $S(k)$ очень хорошее, хотя и не идеальное. Однако совпадение пиков при $k = 1,35$ и $1,9 \text{ \AA}^{-1}$, по мнению авторов [64], позволяет заключить, что первый из них связан с упаковочными эффектами, а второй отвечает ориентационным корреляциям. Они рассчитали, что наиболее вероятной ориентацией между молекулами является близкая к перпендикулярной (плоскости молекул наклонены под углом 73°), в которой два атома водорода одной молекулы находятся над центром бензольного кольца другой с расстоянием между центрами масс $5,6 \text{ \AA}$. Число молекул, связанных ориентационными корреляциями, они оценили равным 2,7. Рассчитанная функция $g_{XX}(r)$ с выделением скоррелированного и нескоррелированного членов подтверждает вышеуказанное положение (рис. 11). Кроме того, авторы рассчитали функции $g_{CC}(r)$, $g_{CD}(r)$, $g_{DD}(r)$, которые сравнили с соответствующими $g_{CC}(r)$, $g_{CH}(r)$, $g_{HH}(r)$, рассчитанными в работах [22] и [24]. Несмотря на то что согласие получилось хорошим, отмечается, что в области низких значений r существуют заметные расхождения между $g_{DD}(r)$ и $g_{HH}(r)$, и высказано предположение, что на коротких расстояниях встречаются другие ориентации молекул. Авторы указывают, что полученные ими результаты отличаются от модели Нартена, в которой L-конфигурации между молекулами являются наиболее вероятными. Кроме того, сделан вывод о сходстве структур жидких бензола и нафталина. Примечательно, что если бы авторы строили модели жидкости на основе твердого состояния, то структуры жидких бензола и нафталина должны были бы отличаться, так как в кристаллической фазе эти молекулы упакованы по-разному.

Рис. 11. Функция $g_{XX}(r)$, полученная в работе [64] (—). Показаны распределения для молекул, относящихся к ближней области с ориентационными корреляциями (···) и к дальней области с отсутствием корреляций (— · — ·)



Поскольку все вышеописанные нейтронографические эксперименты были проведены при комнатной температуре или близкой к ней, авторы работы [29] посчитали важным проследить изменения дифракционной картины в широком температурном интервале — от точки плавления до точки кипения бензола, кроме того, наряду с бензолом были исследованы также гексафторбензол и 1,3,5-трифторбензол при соответствующих температурах. Ввиду того, что экспериментальные кривые мало менялись с изменением температуры, в работе [30] область исследования жидкого бензола была расширена до критического и сверхкритического состояния. Для жидкостей были построены парные корреляционные функции распределения межмолекулярных расстояний $d_{\text{inter}}(r)$, которые показывали, что вокруг каждой молекулы имеется, по крайней мере, две выраженные координационные сферы. Радиус первой сферы оценивается в 4—7, второй — 7—12 Å. Следует отметить, что размеры координационных оболочек совпадают с областями корреляции функции $g_{\text{xx}}(r)$ (см. рис. 7). Кроме того, такие же величины были получены в рентгенографических исследованиях жидкого бензола под малыми углами рассеяния для размеров флуктуаций плотности — областей неоднородности, которые устойчивы в широком температурном интервале [65]. Для интерпретации экспериментальных данных авторы использовали метод молекулярной динамики. Рассчитанные сечение когерентного рассеяния и функция $g_{\text{inter}}(r)$ хорошо воспроизводили экспериментальные особенности этих кривых, что служило обоснованием доверия к данным моделирования. Авторы сделали вывод о практически равной вероятности угловых распределений в ближайшем окружении молекул со слабым предпочтением параллельных и перпендикулярных ориентаций. Отметим, что в отличие от работы [18], подобия структур бензола и гексафторбензола в жидком состоянии замечено не было.

Таким образом, результаты нейтронографических исследований жидкого бензола структурной информации практически не добавили, за исключением собственно самих экспериментальных кривых рассеяния. Однако, как мы видим, эти кривые и извлекаемые из них функции $g(r)$ допускают разнообразные варианты толкования: ориентационную упорядоченность или разупорядоченность в ближнем окружении, сходство с кристаллической фазой или его отсутствие, т.е. одной и той же функции распределения могут соответствовать разные конфигурации системы.

Однако надо отметить, что, несмотря на ограниченность рассмотрения структуры жидкости через набор корреляционных функций, такой подход может быть полезен при сопоставлении разных жидкостей или их смесей и позволяет сделать определенные заключения о сходстве или различии в ближнем порядке, наличии или отсутствии агломератов или ассоциатов определенного размера. Наблюдаемые различия, экспериментальные или расчетные, в первой координационной сфере для разных жидкостей, о которых можно судить по виду функций $G(r, \theta)$ или $g_{\text{xx}}(r)$, позволяют сделать предположения о различной структуре во всем объеме [18, 29, 37, 62, 66].

V. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Материал, представленный в предыдущих главах, показывает, что подход к строению жидкого бензола, базирующийся на корреляционных функциях, является очень ограниченным. Усредненные характеристики, получаемые из функций распределения, экспериментальных или теоретических, не описывают конкретный способ реализации структуры жидкости и подтверждают практически любую модель строения. Одной и той же корреляционной функции могут соответствовать разные распределения молекул, поэтому отождествление структуры жидкости с такими функциями или их наборами ошибочно. В связи с этим нам показались более интересными экспериментальные исследования динамики жидкого бензола, в частности, оптического эффекта Керра (ОЭК), и разработка моделей для их интерпретации (табл. 3).

В 1998 г. для жидкого бензола исследовали спектр ОЭК, создаваемого ультракоротким лазерным импульсом, проводили эксперимент и численные расчеты [70]. Интерпретация параметров спектра ОЭК была основана на предположении, что вокруг каждой молекулы существует локальная кристаллическая структура, а прочее окружение представляет собой бесструктурный континуум, т.е. фактически использовалась модель Нартена [5]. Расчетами динамики кла-

Т а б л и ц а 3

Изучение колебательной динамики бензола в жидкой фазе

Эксперимент, год, ссылка	Численные расчеты, год, ссылка
Вынужденный спектр комбинационного рассеяния света 1972 [67] 1995 [68]	Моделирование ОЭК на основе поляризуемости отдельного кластера из 12 молекул 1998 [70]
Вынужденный деполяризованный спектр релеевского рассеяния света 1991 [69] 1993 [70]	Моделирование ОЭК с учетом временной зависимости числа молекул в отдельной ячейке жидкости 2000 [33] 2001 [34]
Спектроскопия ОЭК 1998 [70] 1999 [71] 2001 [72]	

стера, состоящего из центральной молекулы и ее 12 ближайших соседей, расположенных так же, как в кристалле, было достигнуто очень хорошее согласие с экспериментальными данными. Это дало основание авторам [70] заключить, что, по крайней мере, на коротких расстояниях и в течение короткого времени (0,2 пс) в жидком бензоле существуют такие динамические структуры.

Несмотря на то что: а) система из 13 молекул не является репрезентативной для моделирования жидкого бензола, в котором проявляются корреляции, по некоторым данным, вплоть до 25 Å [74]; б) предполагаемый квазикристаллический порядок во всем объеме жидкости представляется сомнительным (см. гл. 2, а также экспериментальные исследования [75]); в) не было показано, что любое другое взаимное расположение 13 молекул даст результаты, заметно отличающиеся от полученных, — подход, предложенный в работе [70], примечателен тем, что авторы отходят от рассмотрения отдельных контактов молекула—молекула и рассматривают жидкость как систему, состоящую из более крупных образований. Ограниченность же подхода, изложенного в [70], состоит в том, что эти образования состоят только из 13 молекул и непременно должны иметь структуру, отвечающую кристаллическому бензолу. Частично эти ограничения были преодолены в работах другого коллектива [33, 34]

В работе [33] так же, как и ранее в [29], авторы обратили внимание, что характер функции $g_{xx}(r)$ показывает существование хорошо выраженной оболочки вокруг каждой молекулы, что обуславливает существование "ячеечной" структуры жидкого бензола. Был сделан вывод, что ячейки в жидкости и в кристалле "в среднем" подобны, хотя в жидкостной ячейке, в отличие от кристаллической, существует больший разброс расстояний между молекулами и отсутствуют предпочтительные ориентации между ними. Для моделирования динамики жидкостной ячейки допустили, что она состоит из молекул, находящихся на расстоянии не более, чем 6 Å от центральной, при этом расстояния между молекулами и их ориентация были произвольными [33, 34]. В работах [33, 34, 72] показано, что основные особенности спектра ОЭК хорошо воспроизводятся в предположении, что в жидком бензоле существуют короткоживущие микроскопические системы, состоящие из центральной молекулы и ее первой сольватной оболочки, в которой молекулы совершают колебательные движения.

Таким образом, исследователи отошли от представлений о подобии локальной структуры жидкости структуре кристалла и при анализе строения жидкости начали учитывать подвижные локальные молекулярные образования, которые присутствуют в жидкости и коллективная динамика которых определяет оптические и спектроскопические свойства жидкой фазы. Эти образования ("динамические квазикристаллические структуры" [70], "ячейки, состоящие из молекулы и ее первой сольватной оболочки" [33, 34], "микроскопические системы" [72], "флук-

туации плотности — области неоднородности" [65], "флуктуационные образования — рои" [74—76]) в целом существенно отличаются от кристалла, поскольку в жидкости существуют более благоприятные условия для обмена энергий и молекулярных перестроек, и поэтому в жидкости должно допускаться большее разнообразие строения различных агломератов*. Наличие агломератов предопределяет максимумы радиально-ориентационных корреляционных функций, т.е. наиболее типичные относительные ориентации сближенных молекул в данной жидкости при данных условиях. Вид этих функций и другие особенности строения, проявляющиеся в относительном расположении соседствующих молекул, характеризуют локальную структуру. В неупорядоченной (в целом) жидкой фазе агломераты располагаются хаотически, но их существование или отсутствие, количество, относительное расположение и динамика будут определять тотальную структуру жидкости [77, 78].

Дальнейшее теоретическое рассмотрение структуры жидкости должно включать динамику молекулярных агломератов: возможность сосуществования агломератов разного типа, трансформацию одного типа в другой, изучение равновесного распределения молекул по агломератам при заданной температуре, а также изменение этого распределения с изменением температуры.

Модельные представления о структуре жидкого бензола, по нашему мнению, состоят в следующем:

- жидкий бензол — это микрогетерогенная фаза, что обусловлено наличием агломератов;
- при заданной температуре существует определенное динамически равновесное распределение молекул по агломератам:

$$N(A_0) + N(A_1) + N(A_2) + N(A_3) + \dots = N$$

$$N(A_i) = \int_{k(\min)}^{k(\max)} m_i(k) dk, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

$N(A_0)$ — число молекул, не вошедших в агломерат; $N(A_i)$ — число молекул в агломерате типа A_i ; N — общее число молекул; k — число молекул в агломерате;

- с повышением температуры распределение молекул по агломератам изменяется: число агломератов и число молекул в них уменьшается, а дифференциация молекул по характеру и интенсивности движения увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор работ по изучению структуры жидкого бензола методами рентгенографии, нейтронографии и с помощью компьютерного моделирования показывает, что из дифракционного эксперимента мы можем получить только корреляционные функции, и картина строения жидкого бензола, построенная на основе этих функций, оказывается очень бедной. При этом часто происходит подмена понятия структуры жидкости набором корреляционных функций и обсуждение ближайшего окружения молекул. Тенденции последнего времени состоят в том, что исследователи отходят от представлений о подобии локальной структуры жидкости структуре кристалла и начинают привлекать модели более или менее устойчивых молекулярных образований, присутствующих в жидкой фазе. Следовательно, для решения проблемы строения жидкости необходимо экспериментальное и теоретическое изучение молекулярных агломератов, т.е. промежуточных элементов между локальной и тотальной структурами, присутствие которых обуславливает микрогетерогенность системы. В конечном итоге это приведет к построению тотальной структуры жидкой фазы.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32946 и 08-03-00571-а.

* Молекулярные *агломераты* — это ансамбли одинаковых молекул, связанных между собой наиболее прочно, иногда посредством специфических молекулярных контактов, например водородных связей. (Молекулярные агломераты, образованные водородными связями, часто называют *ассоциатами*.) Если такой ансамбль состоит из химически различных молекул, он называется *конгломератом*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katsoff S.* // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 841 – 851.
2. *Вигнер Е.* Этюды о симметрии. – М.: Мир, 1971.
3. *Вайнштейн Э.Е., Порай-Кошиц Е.А.* // Успехи химии. – 1943. – **12**. – С. 409 – 437.
4. *Pierce W.C.* // J. Chem. Phys. – 1937. – **5**. – P. 717 – 720.
5. *Narten A.H.* // Ibid. – 1968. – **48**. – P. 1630 – 1634.
6. *Cox E.G., Cruickhank D.W.J., Smith J.A.S.* // Proc. Roy. Soc., A. – 1958. – **247**. – P. 1 – 20.
7. *Vacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A.* // Ibid. – 1964. – **279**. – P. 98 – 110.
8. *Roth G.* // Zeits. Naturf. – 1963. – **19a**. – P. 516 – 519.
9. *Зоркий П.М., Зоркая О.Н., Ланишина Л.В.* // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**. – С. 775 – 789.
10. *Zorky P.M., Zorkaya O.N.* // Adv. Molec. Struct. Res. – 1997. – **3**. – P. 147 – 188.
11. *Chandler D.* // Molec. Phys. – 1976. – **31**. – P. 1213 – 1217.
12. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М.: Мир, 1971. – [Physics of simple liquids / Ed. H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke. – Amsterdam: North-Holland publishing company, 1968.]*
13. *Percus I.K., Levick G.I.* // Phys. Rev. – 1958. – **110**. – P. 1 – 13.
14. *Lowden L.I., Chandler D.J.* // J. Chem. Phys. – 1974. – **61**, N 12. – P. 5228 – 5241.
15. *Зедуров Ю.В., Зоркий П.М.* // Журн. структур. химии. – 1974. – **15**, № 1. – С. 118 – 122.
16. *Narten A.N.* // J. Chem. Phys. – 1977. – **67**, N 5. – P. 2102 – 2108.
17. *Evans D.J., Watts R.O.* // Molec. Phys. – 1976. – **32**, N 1. – P. 93 – 100.
18. *Bartsch E., Bertagnolli H., Schutz G., Chieux H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1985. – **89**. – P. 147 – 156.
19. *Steinhauser O.* // Chem. Phys. – 1982. – **73**. – P. 155 – 167.
20. *Classens M., Ferrario M., Ryckaert J.-P.* // Molec. Phys. – 1983. – **50**, N 1. – P. 217 – 227.
21. *Adan F.S., Banon A., Santamaria J.* // Chem. Phys. – 1984. – **86**. – P. 433 – 444.
22. *Linse P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 5425 – 5430.
23. *Linse P., Engstrom S., Jonsson B.* // Chem. Phys. Lett. – 1985. – **115**, N 1. – P. 95 – 100.
24. *Anderson J., Ullo J.J., Yip S.J.* // Chem. Phys. – 1987. – **86**, N 7. – P. 4078 – 4089.
25. *Gupta S., Sediawan W.B., Laughlin E.Mc.* // Molec. Phys. – 1988. – **65**, N 4. – P. 961 – 975.
26. *Yashonath S., Price S.L., Donald I.R.Mc.* // Ibid. – 1988. – **64**. – P. 361 – 376.
27. *Baranyai A., Evans D.J.* // Ibid. – 1990. – **70**, N 1. – P. 53 – 63.
28. *Smith G.D., Jaffe R.L.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 9624 – 9630.
29. *Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**. – P. 6977 – 6987.
30. *Tassaing T., Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 3757 – 3765.
31. *Nakagawa T., Yamataka S., Urakawa H. et al.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1999. – **458**. – P. 275 – 283.
32. *Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланишина Л.В.* // Журн. физич. химии. – 2000. – **74**. – С. 195 – 199.
33. *Chelli R., Cardini G., Procacci P. et al.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 6851 – 6863.
34. *Chelli R., Cardini G., Ricci M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 2803 – 2810.
35. *Kim J.H., Lee S.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. – 2002. – **23**, N 3. – P. 441 – 446.
36. *Lorenz S., Walsh T.R., Sutton A.P.* // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**. – P. 2903 – 2907.
37. *Богдан Т.В., Ланишина Л.В., Исаева Е.В.* // Журн. физич. химии. – 2005. – **79**, № 8. – С. 1442 – 1447.
38. *Evans D.J., Watts R.O.* // Molec. Phys. – 1976. – **31**. – P. 83 – 96.
39. *Karlstrom G., Linse P., Wallqvist A., Jonsson B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 3777 – 3782.
40. *Powell B.M., Dolling G., Bonadeo H.* // J. Chem. Phys. – 1978. – **69**. – P. 2428 – 2433.
41. *Pulay P., Fogarasi G., Boggs J.E.* // Ibid. – 1981. – **74**. – P. 3999 – 4014.
42. *Gay J.G., Berne B.J.* // Ibid. – 1981. – **74**. – P. 3316 – 3319.
43. *Price S.L., Stone A.J.* // Ibid. – 1987. – **86**. – P. 2859 – 2868.
44. *Williams D.E., Cox S.R.* // Acta Crystallogr. B. – 1984. – **40**. – P. 404 – 417.
45. *Evans D.J., Watts R.O.* // Molec. Phys. – 1976. – **32**. – P. 995 – 1015.
46. *Hoheisel C.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 2457 – 2461.
47. *Williams D.E., Starr T.L.* // Comput. Chem. – 1977. – **1**. – P. 173 – 177.
48. *Williams D.E., Houpt D.J.* // Acta Crystallogr. B. – 1986. – **42**. – P. 286 – 295.
49. *Maliniak A., Laaksonen A.* // Mol. Phys. – 1987. – **62**. – P. 489 – 496.
50. *Painter P.C., Snyder R.G.* // Spectrochim. Acta A. – 1980. – **36**. – P. 337 – 339.
51. *Журкин В.Б., Полтев В.И., Флоренский В.И.* // Мол. биология. – 1980. – **14**. – С. 1116 – 1130.
52. *Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D. et al.* // J. Comput. Chem. – 1983. – **4**. – P. 187 – 217.

53. *Califano S., Righini R., Walmsley S.H.* // Chem. Phys. Lett. – 1979. – **64**. – P. 491 – 494.
54. *Jorgensen W.L., Severance D.L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 4768 – 4774.
55. *Berardi R., Fava C., Zannoni C.* // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **236**. – P. 462 – 468.
56. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 5179 – 5197.
57. Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
58. *Дзябченко А.В.* // Журн. структур. химии. – 1984. – **25**, № 3. – С. 85 – 90.
59. *Дзябченко А.В.* // Там же. – № 4. – С. 57 – 62.
60. *Bogdan T.V.* // Rus. J. Phys. Chem. – 2006. – **80**, Suppl. – P. 14 – 20.
61. *Мартынов Г.А.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 547 – 556.
62. *Bartsch E., Bertagnolli H., Chieux P.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1986. – **90**, N 1. – P. 34 – 46.
63. *Felici R., Cilloco F., Bosi P.* // Mol. Phys. – 1990. – **70**. – P. 455 – 463.
64. *Misawa M., Fukunaga T.* // J. Chem. Soc. – 1990. – **90**, N 5. – P. 3495 – 3502.
65. *Мохов Н.В., Лабковский Я.М.* // Критические явления и флуктуации в растворах. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 81 – 88.
66. *Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**. – P. 10712 – 10723.
67. *Sacchi C.A.* // Opt. Commun. – 1972. – **6**, N 4. – P. 418 – 420.
68. *Friedman J.S., She C. Y.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**. – P. 4960 – 4969.
69. *Friedman J.S., Lee M.C., She C.Y.* // Chem. Phys. Lett. – 1991. – **186**. – P. 161 – 169.
70. *Ratalska-Gadomska B., Gadomski W. et al.* // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**. – P. 8489 – 8498.
71. *Loughane B.J., Scodini A., Farrer R.A. et al.* // Ibid. – 1999. – **111**. – P. 2686 – 2694.
72. *Ricci M., Bartolini P., Chelli R. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 2795 – 2802.
73. *Vohringer P., Scherer N.F.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 2684 – 2695.
74. *Лабковский Я.М., Кривенков С.Г.* // Структура жидкости и фазовые переходы. Вып. 3. – Днепропетровск: Изд-во АН УССР, 1975. – С. 35 – 39.
75. *Лабковский Я.М.* // Структура жидкости и фазовые переходы. Вып. 2. – Днепропетровск: Изд-во АН УССР, 1973. – С. 47 – 55.
76. *Лабковский Я.М., Гуливец Н.И., Гринберг Б.М.* // Структура жидкости и фазовые переходы. Вып. 1. – Днепропетровск: Изд-во АН УССР, 1972. – С. 44 – 48.
77. *Зоркий П.М., Ланшина Л.В., Кораблева Е.Ю.* // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 2. – С. 121 – 126.
78. *Зоркий П.М.* // Там же. – № 3. – С. 99 – 102.