

## ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК 544.77.023.5:544.77.032.1

### ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СМЕСЯХ ЭТАНОЛ-ХОЛЕВАЯ КИСЛОТА: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. А. Дышин<sup>a,\*</sup>, Н. А. Фомина<sup>a</sup>, А. А. Алешонкова<sup>b</sup>, М. С. Кузьмиков<sup>a,b</sup>,  
Г. В. Бондаренко<sup>c</sup>, М. Г. Киселев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>c</sup>Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского РАН,  
Черноголовка, Россия

\*e-mail: aad@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Разработаны подходы к получению и исследованию суспензий одностенных углеродных нанотрубок в этаноле в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества. Установлена нелинейная зависимость степени диспергирования однослойных углеродных нанотрубок от концентрации поверхностно-активного вещества (холевой кислоты). Полученные результаты могут быть использованы в качестве основания для разработки технологии создания новых конструкционных материалов.

**Ключевые слова:** однослойные углеродные нанотрубки, диспергирование, КР-спектроскопия, МД-моделирование, этанол, холевая кислота

**DOI:** 10.31857/S0044453722060061

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) благодаря своей структуре и ввиду их уникальных химических, физических, механических и оптических свойств [1, 2] являются перспективными материалами. С точки зрения химии рассматривается их использование в медицине и медицинских препаратах, а их ковалентная и не ковалентная функционализация позволяет использовать ОУНТ в качестве добавок к различным композитным материалам. С точки зрения физики рассматривается их использование в полупроводниковой технике, сенсорах, источниках тока и т.п. Физико-химические свойства ОУНТ зависят от их хиральности и степени агломерации [3]. Степень агломерации является определяющим фактором, поскольку уникальные свойства проявляются только у индивидуальных ОУНТ. Ранее было показано, что агломерация является лимитирующим фактором люминесценции нанотрубок, а от хиральности сильно изменяются тип проводимости, ширина запрещенной зоны и оптические свойства [4]. Кроме того, физико-химические свойства растворителя принципиальны для полу-

чения новых композитных материалов при проведении процессов импрегнации ОУНТ в полимеры [5–10]. Поэтому, получение устойчивых во времени суспензий индивидуальных углеродных нанотрубок с определенным набором хиральностей в различных растворителях является актуальной задачей современной химии [3, 11, 12].

Для получения устойчивых во времени суспензий с определенным набором хиральностей наибольшее распространение получила методика диспергирования ультразвуковой обработкой в присутствии поверхностно-активных веществ с последующим центрифугированием [4, 13–15]. Для этого могут быть использованы различные классы стабилизирующих агентов, таких как: водные растворы поверхностно-активных веществ [16–18]; растворы био- и синтетических полимеров [19, 20]; ионные жидкости и растворы солей органических кислот [21, 22]. Дисперсионная способность конкретного стабилизатора в большей степени определяется ароматическими взаимодействиями ( $\pi$ -стэкинг) с углеродными нанотрубками [23].

В теоретическом исследовании Цзин Лу была показана существенная зависимость энергии вза-

<sup>1</sup> XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

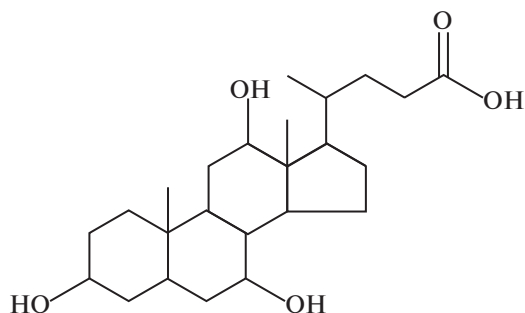


Рис. 1. Структурная формула холевой кислоты.

имедействия молекул ароматического ряда с нанотрубками от размеров молекул и хиральности нанотрубок [22], причем энергия взаимодействия этих соединений с металлическими нанотрубками посредством  $\pi$ -взаимодействия гораздо выше по сравнению с полупроводниковыми ввиду большей электронной поляризуемости. Плотность упаковки поверхностно-активных веществ и их сольватация также чувствительна к электростатическому экранированию ОУНТ. Среди других эффектов, возможно, имеет значение перенос частичного заряда между УНТ и ПАВ вызванный  $\text{CH}-\pi$ -взаимодействиями [4]. Таким образом, ароматические соединения могут быть использованы для разделения ОУНТ [24, 25].

Для приготовления стабильных суспензий с относительно высокими концентрациями изолированных ОУНТ используют поверхностно-активные вещества, создавая концентрацию, равную нескольким критическим значениям концентрации мицелл [17, 25–27]. Желчные кислоты и их соли широко используют для получения устойчивых во времени суспензий ОУНТ и дифференциации нанотрубок по типу проводимости, диаметру и хиральности [13, 15, 25, 28–30], а также в ряде работ была показана возможность разделения на лево- и правосторонние энантиомеры используя преимущественное сродство ПАВ к одной энантиомерной форме [31]. Однако, водные суспензии имеют ограниченную область применения, в то время как широкое применение на практике находят суспензии ОУНТ на основе органических растворителей.

В настоящее время широко используется метод молекулярной динамики (МД), который позволяет исследовать структурные особенности достаточно сложных объектов, а также моделировать динамику взаимодействия частиц в исследуемой системе с большим числом степеней свободы. Метод МД совместно с экспериментальными данными позволяет предположить, какие взаимодействия возникают между различными молекулами в системе и объяснить ряд явлений, которые не могут быть объяснены

инструментальными методами, он является связующим звеном между теорией и экспериментом.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации холевой кислоты на процесс диспергирования ОУНТ в смесях этанол–холевая кислота методами спектроскопии комбинационного рассеяния и молекулярной динамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучались нанотрубки, представляющие собой смесь трубок различной хиральности, находящихся в агломератах. Поэтому первой задачей исследования являлось диспергирование этих агломератов до получения суспензий, имеющих высокую концентрацию индивидуальных нанотрубок. В качестве растворителя был использован этанол, холевая кислота применялась как ПАВ (рис. 1). Причиной применения именно этого соединения стала относительно высокая растворимость холевой кислоты в этаноле и энергия ее связывания с поверхностью нанотрубки. Кроме этого, важной особенностью холевой кислоты являются относительно небольшие размеры ее молекулы. Применение молекул ПАВ, имеющих небольшие размеры, как показано в работе [32], существенно улучшают кинетические аспекты диспергирования.

Используемый в работе этанол марки “х.ч.” очищали как было описано нами ранее [33]. На первом этапе прокаливали оксид кальция при температуре 900°C, добавляли его в спирт и кипятили раствор в течение 2 ч. Затем смесь отгоняли. Следы воды в спирте убирали с помощью повторной перегонки с металлическим магнием. В результате содержание воды, которое определялось с помощью кулонометрического титрования по методу Фишера, составляло  $\pm 0.002$  мас. %. В работе использовалась холевая кислота фирмы “Sigma” с содержанием основного вещества  $\geq 98\%$ . Кислоту подвергали осушению при 80°C под вакуумом в течение 2 суток. Однослойные углеродные нанотрубки производства НПФ ООО “Углерод Чг” с содержанием основного вещества более 95 мас. % (очищенные от катализатора, с содержанием примесей МУНТ и аморфного углерода не более 5 мас. %) были использованы для приготовления суспензий без дополнительной очистки.

Рабочие растворы готовили гравиметрическим методом с использованием весов марки Sartorius Genius ME235S (точность взвешивания не хуже  $\pm 1 \times 10^{-5}$  г). На первом этапе были приготовлены спиртовые растворы с различной концентрацией холевой кислоты. Затем в них добавлялись нанотрубки из расчета примерно 0.01 грамм/грамм смешанного растворителя. Состав и концентрации приготовленных суспензий представлены в

табл. 1. Полученные суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне с частотой 37 кГц и мощностью 63 Вт в течение 60 минут. Затем суспензии отстаивали и подвергали центрифугированию со скоростью 15000 об/мин в течение 60 мин.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния.** Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет судить о структуре и составе углеродных нанотрубок [32, 34]. Спектры углеродных нанотрубок содержат две области частот, характеризующих их состав и структуру: так называемые радиальные “дыхательные” моды (RBM), характеризующие колебания нанотрубок как целого в направлении их радиуса и тангенциальные моды (GM), связанные со смещениями их сегментов. Для изолированных трубок было получено соотношение между частотой RBM и диаметром нанотрубки [32]:

$$\omega_{RBM} = \alpha/d_t,$$

где  $\alpha = 232 \pm 10 \text{ см}^{-1} \text{ нм}$ ,  $d_t$  – диаметр ОУНТ, нм.

С другой стороны, на основе квантово-химических расчетов было показано, что полосы, отвечающие за радиальные дышащие моды в агломератах нанотрубок, смещаются в область высоких частот, так что соотношение в пучках изолированных трубок приблизительно равно 1.1 [35]. Для хорошо разрешенных полос можно определить хиральность ОУНТ составляющих суспензию и степень диспергирования суспензии.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния Ram II. Для получения спектров использовались жидкостные стеклянные кюветы. Спектры возбуждались линией 1064 нм Nd : YAG лазера с максимальной выходной мощностью 500 мВт. Спектры регистрировались германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ , число сканированных – 64.

На рис. 2 показаны фрагменты спектров комбинационного рассеяния ОУНТ в смеси этанола с холевой кислотой относящихся к радиальным “дыхательным” модам колебаний нанотрубок. В области RBM наблюдаются две перекрывающихся полосы при всех концентрациях холевой кислоты. Процедура разделения перекрывающихся спектральных полос и их аппроксимация подробно описана в работах [29, 36]. Аппроксимация области RBM двумя функциями Гаусса с последующим расчетом диаметра трубок дает значения диаметров 1.42 нм (хиральность (11, 10), полупроводниковый тип проводимости).

**Молекулярно-динамическое моделирование.** Для теоретической оценки процессов диспергирования было проведено молекулярно-динамическое моделирование ОУНТ хиральности

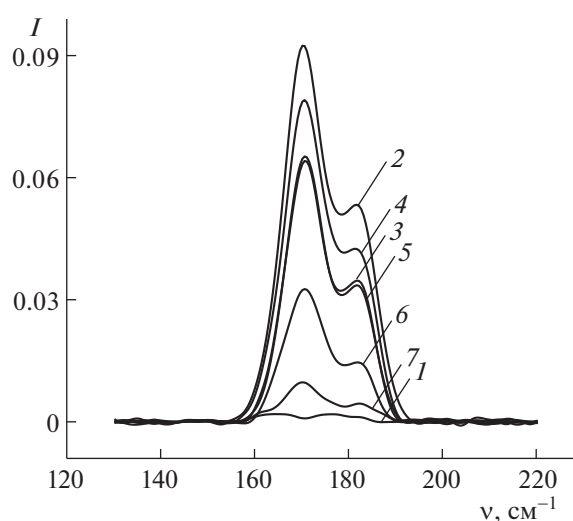


Рис. 2. Дыхательные моды суспензий нанотрубок в исследуемых растворителях (номера кривых интенсивности соответствуют данным табл. 1).

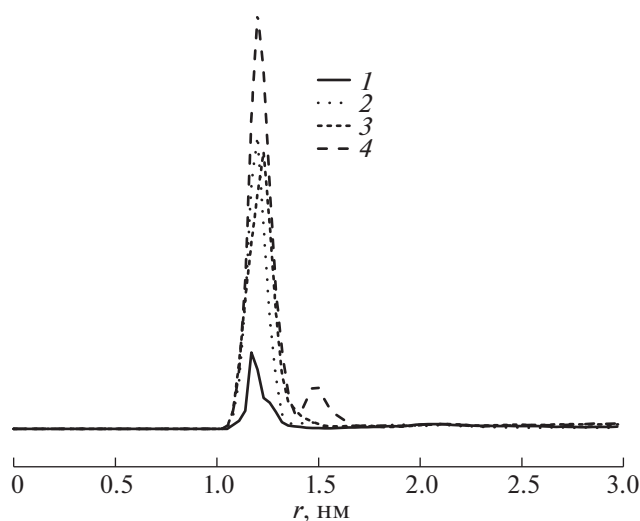
(11, 10) в растворе холевой кислоты в этаноле. Состав и концентрации моделируемых систем представлены в табл. 2. Так же было выполнено моделирование данных растворов без ОУНТ.

Моделирование проводилось по стандартной МД-процедуре в программном пакете “GROMACS 4.5.4”, в NVT-ансамбле, с шагом 1 фс при температуре 300 К. Для поддержания нужной температуры был использован термостат Nosé–Hoover [37] с константой релаксации равной 0.2 пс. Системы выводились на равновесие в течение 60 нс, равновесная часть моделирования составила 30 нс. УНТ размещалась в центре пери-

Таблица 1. Состав приготовленных суспензий

№	Растворитель	<i>M</i>
1	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0049$ моль/кг)	0.0109
2	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0147$ моль/кг)	0.0131
3	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0186$ моль/кг)	0.0136
4	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0251$ моль/кг)	0.0168
5	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0301$ моль/кг)	0.0139
6	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0345$ моль/кг)	0.0208
7	Этанол + холевая кислота ( $m = 0.0414$ моль/кг)	0.0119

Обозначения: *M* – масса ОУНТ на 1 г смешанного растворителя, г/г.



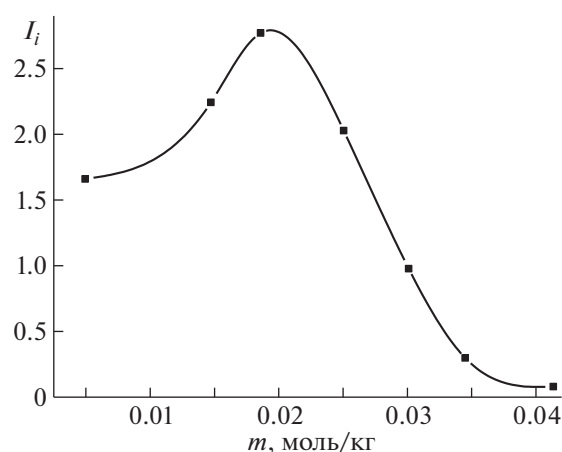
**Рис. 3.** Распределение среднего расстояния от центральной оси УНТ до центра масс молекул холевой кислоты; 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 молекул холевой кислоты (4).

одической кубической ячейки, параллельно одной из осей, начальное положение молекул холевой кислоты выбиралось случайным образом. В работе использовалась модель этанола [38], для построения модели ОУНТ использовались параметры углерода находящегося в бензольном кольце [39], межмолекулярные и внутримолекулярные потенциалы взаимодействия которого были взяты из силового поля OPLSAA [40]. Модель одностенной углеродной нанотрубки с хиральностью (11, 10) была построена с использованием TubeGen (<http://turin.nss.udel.edu/sw/tubegen>). Для анализа пространственного распределения молекул холевой кислоты относительно ОУНТ были рассчитаны аксиальные профили плотности (рис. 3).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлена зависимость содержания ОУНТ в исследуемых растворах от концентрации ПАВ. В смесях этанол-холевая кислота содержание нанотрубок проходит через максимум. При определенной концентрации холевой кислоты наступает такое состояние, при котором холевая кислота не только не способствует диспергированию нанотрубок, но и препятствует этому процессу. Можно предположить, что наступает такая критическая концентрация холевой кислоты в спирте, при которой преобладает процесс агломерации кислоты, что приводит к уменьшению диспергирующей способности ПАВ.

Для проверки этой гипотезы было проведено молекулярно-динамическое моделирование аналогичных смесей. При малых концентрациях хо-



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности  $I_i$  в исследуемых растворах от концентрации ПАВ.

левой кислоты (отношение числа молекул кислоты к ОУНТ составляет 2 : 1, 3 : 1, что соответствует моляльности холевой кислоты 0.0146 моль/кг и 0.0221 моль/кг) ее молекулы в первую очередь располагаются вблизи поверхности нанотрубки (около 0.42 нм от поверхности ОУНТ). По мере увеличения концентрации холевой кислоты преимущественное расположение ее молекул смещается в область больших расстояний и молекулы холевой кислоты преимущественно сольватируются молекулами растворителя (отношение молекул кислоты к ОУНТ составляет 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, что соответствует моляльности холевой кислоты 0.0296 моль/кг, 0.0409 моль/кг и 0.0548 моль/кг).

Кроме того, было рассчитано количество молекул холевой кислоты непосредственно около ОУНТ в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 5).

Экспериментальные данные и данные компьютерного моделирования позволяют говорить о том, что при небольших концентрациях холевой кислоты в этаноле в полученных суспензиях предпочтительным является образование контактной пары нанотрубка–холевая кислота. При увеличении концентрации холевой кислоты в этиловом спирте происходит образование диме-

**Таблица 2.** Состав моделируемых систем

$N$	$m$ , моль/кг
2	0.0146
3	0.0221
4	0.0296
6	0.0409
8	0.0548

Обозначения:  $N$  – количество молекул холевой кислоты на одну нанотрубку,  $m$  – моляльность холевой кислоты в этаноле.

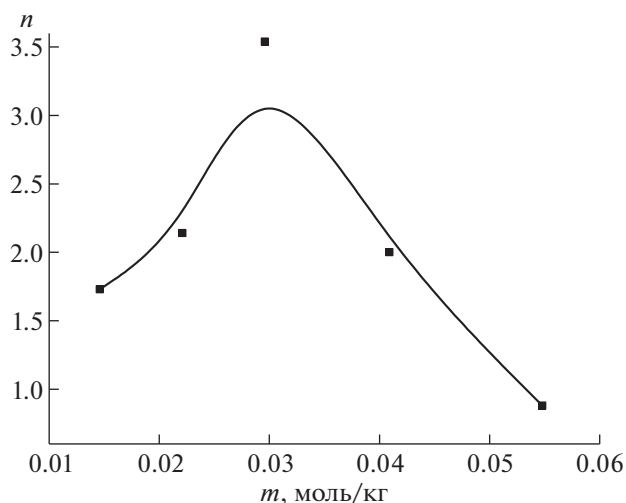


Рис. 5. Среднее число молекул холевой кислоты в цилиндрическом слое размером 0.4 нм вокруг ОУНТ в зависимости от концентрации ПАВ.

ров холевой кислоты, за счет этого молекулы холевой отдаляются от ОУНТ, происходит уменьшение степени диспергирования.

Таким образом, проведено исследование влияния концентрации холевой кислоты в этаноле на процесс ультразвукового диспергирования однослойных углеродных нанотрубок. Выявлена нелинейная закономерность влияния концентрации неионогенного поверхностно-активного вещества — холевой кислоты на коллоидные свойства суспензий однослойных углеродных нанотрубок. Определен диапазон концентраций холевой кислоты в этаноле для наиболее полного диспергирования однослойных углеродных нанотрубок. Показано изменение преимущественной адсорбции молекул холевой кислоты на поверхности однослойных углеродных нанотрубок при малом ее количестве, и преимущественной димеризации (агрегации) молекул кислоты при увеличении ее количества в суспензии.

Полученные стабильные суспензии ОУНТ в этаноле могут быть использованы в качестве эффективных модифицирующих добавок при создании полимерных композитных материалов нового поколения.

КР-спектроскопические исследования выполнены на оборудовании Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (Черноголовка). Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. ИХР РАН (Иваново) к.х.н. Елисеевой О.В. за консультации и плодотворные дискуссии на всех этапах выполнения работы. Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrones M. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. № 1. P. 419.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>
2. Sinnott S.B., Andrews R. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2001. V. 26. № 3. P. 145.  
<https://doi.org/10.1080/20014091104189>
3. Hasan T., Sun Z., Wang F. et al. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 38–39. P. 3874.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200901122>
4. Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2006. V. 1. № 1. P. 60.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2006.52>
5. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B. et al. // *Polymer*. 2016. V. 95. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.059>
6. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 3. P. 648.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363215030202>
7. Зуев Я.И., Воробей А.М., Паренаго О.О. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2020. Т. 15. № 3. С. 27.  
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2020.15.3.004>
8. Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешонкова А.А. и др. // *Там же.* 2021. Т. 16. № 1. С. 3.  
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.001>
9. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 10. С. 1740.  
<https://doi.org/10.7868/s0044453717100090>
10. Воробей А.М., Зуев Я.И., Дышин А.А. и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2021. Т. 16. № 2. С. 80.  
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.010>
11. Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M. et al. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 2. P. 269.  
<https://doi.org/10.1021/nl025924u>
12. Gong X., Liu J., Baskaran S. et al. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 4. P. 1049.  
<https://doi.org/10.1021/cm9906396>
13. Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H. et al. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 10. P. 1379.  
<https://doi.org/10.1021/nl034524j>
14. Arnold M.S., Suntivich J., Stupp S.I. et al. // *ACS Nano* 2008. V. 2. № 11. P. 2291.  
<https://doi.org/10.1021/nn800512t>
15. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2015. V. 89. № 9. P. 1628.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024415090095>
16. Manivannan S., Jeong I.O., Ryu J.H. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2009. V. 20. № 3. P. 223.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9706-1>
17. Ortiz-Acevedo A., Xie H., Zorbas V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 26. P. 9512.  
<https://doi.org/10.1021/ja050507f>
18. O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. № 3. P. 265.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)
19. Wang J., Li Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 15. P. 5364.  
<https://doi.org/10.1021/ja807202m>



20. *Tan Y., Resasco D.E.* // J. Phys. Chem. B 2005. V. 109. № 30. P. 14454.  
<https://doi.org/10.1021/jp052217r>
21. *Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 328. № 2. P. 421.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>
22. *Lu J., Nagase S., Zhang X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 15. P. 5114.  
<https://doi.org/10.1021/ja058214+>
23. *Nish A., Hwang J.-Y., Doig J. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. № 10. P. 640.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.290>
24. *Utsumi S., Kanamaru M., Honda H. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 308. № 1. P. 276.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.041>
25. *Nair N., Kim W.-J., Braatz R.D. et al.* // Langmuir 2008. V. 24. № 5. P. 1790.  
<https://doi.org/10.1021/la702516u>
26. *Green A.A., Duch M.C., Hersam M.C.* // Nano Res. 2009. V. 2. № 1. P. 69.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-009-9006-y>
27. *Ghosh S., Bachilo S.M., Weisman R.B.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 6. P. 443.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.68>
28. *O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C. et al.* // Science (80-). 2002. V. 297. № 5581. P. 593.  
<https://doi.org/10.1126/science.1072631>
29. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2016. V. 90. № 12. P. 2434.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416120086>
30. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2013. V. 87. № 12. P. 2068.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024413120054>
31. *Dovbeshko G.I., Repnytska O.P., Obratsova E.D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 3. P. 432.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00429-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00429-9)
32. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. et al.* // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. № 12. P. 1070.  
<https://doi.org/10.1021/ar0101537>
33. *Eliseeva O.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2013. V. 87. № 3. P. 401.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024413030096>
34. *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. R Reports 2002. V. 37. № 4. P. 129.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
35. *Dresselhaus M.S., Eklund P.C.* // Adv. Phys. 2000. V. 49. № 6. P. 705.  
<https://doi.org/10.1080/000187300413184>
36. *Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B 2012. V. 6. № 8. P. 868.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793112080106>
37. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A 1985. V. 31. № 3. P. 1695.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
38. *Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.  
<https://doi.org/10.1021/j100398a015>
39. *Jorgensen W.L., Severance D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 12. P. 4768.  
<https://doi.org/10.1021/ja00168a022>
40. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11225.  
<https://doi.org/10.1021/ja9621760>