

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ $Al(NO_3)_3$ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В НИТРАТЕ ЭТИЛАММОНИЯ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. М. Убович^{a,*}, А. В. Егоров^a, В. И. Чижик^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: ubovich.milosh@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

С помощью молекулярно-динамического моделирования предпринята попытка выявить механизмы изменения молекулярной подвижности при добавлении нитрата алюминия в нитрат этиламмония. Основной целью было не только количественно оценить кинетические характеристики компонентов исследуемой смеси при их разном соотношении, но и выявить связь между возникающей при увеличении концентрации соли перестройкой локальной структуры и процессами вращательной переориентации ионов. Рассчитаны модельные системы, функции радиального распределения, величины коэффициентов самодиффузии и времен переориентации внутримолекулярных векторов нитрат-аниона. Показано, что с увеличением концентрации нитрата алюминия в системе замедляются процессы переориентации нитрат-аниона и трансляционные движения компонент системы. С помощью функций радиального распределения продемонстрировано, что ион алюминия не проникает в ближайшее окружение катиона этиламмония. Однако появление трехзарядных ионов алюминия оказывают заметное воздействие на упорядочение нитрат-анионов, в том числе входящих в окружение катиона этиламмония. Это и приводит к замедлению вращательной переориентации нитрат-аниона.

Ключевые слова: ионные жидкости, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, молекулярная подвижность, самодиффузия, функция радиального распределения

DOI: 10.31857/S0044453722070342

За последние десятилетия значительно вырос интерес к изучению ионных жидкостей (ИЖ), характерная особенность которых заключается в том, что они состоят из ионов, но при этом, в отличие от “классических” солей, находятся в жидком состоянии при относительно низкой температуре (примерно до 100°C) [1–5]. ИЖ привлекают внимание исследователей своими замечательными свойствами, такими как высокая термальная стабильность, высокая температура кипения, низкое давление паров и др. Благодаря этим свойствам, ионные жидкости могут применяться в различных электрохимических приложениях (например, в ионно-литиевых батареях, суперконденсаторах, топливных ячейках и т.д.) [6–16]. Одной из актуальных проблем современной физической химии является получение ИЖ с требуемыми для конкретной задачи свойствами. Однако, многообразие возможных модификаций ИЖ (подбор аниона, добавление к катиону различных функциональных групп, добавление примесей и др.) и, соответственно, необходимость приготовления большого числа образцов и про-

ведения множества экспериментов серьезно усложняет решение этой задачи. Несмотря на то, что в этой области проведено множество исследований, существуют заметные пробелы в понимании природы ионных жидкостей. В данном случае одним из наиболее перспективных подходов является компьютерное моделирование, позволяющее описывать ИЖ на микроуровне. Понимание механизмов формирования локальной структуры и выявление ее связи с особенностями молекулярной подвижности способствовало бы оптимизации процесса поиска новых вариантов ИЖ.

К одному из наиболее интересных классов объектов относятся системы на основе ионов аммония. Аммониевые ИЖ привлекают внимание исследователей необычным сочетанием свойств (в частности, обладают относительно невысокой стоимостью и низкой токсичностью). Характерным представителем данной группы является нитрат этиламмония (ЭАН). В работе в качестве основного объекта исследования были выбраны

Таблица 1. Состав модельных систем

$C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}, \%$	m , моль/кг	Число ионов в модельной ячейке		
		ЭА^+	NO_3^-	Al^{3+}
0	0	300	300	0
5	0.489	500	578	26
10	1.028	500	668	56

Обозначения: $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$ – мольная доля нитрата алюминия, m – моляльность.

смеси ЭАН ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{NO}_3^-]$) и нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Добавление неорганических солей металлов является одним из перспективных способов получения ИЖ с нужными свойствами. Добавление соли алюминия перспективно с нескольких точек зрения. В настоящее время в качестве потенциальной замены солей на основе лития (Li^+) рассматриваются соли с более высокой валентностью, такие как соли, содержащие магний (Mg^{2+}) или алюминий (Al^{3+}), поскольку их использование может привести к более эффективным системам хранения энергии. Для алюминия характерна гораздо более высокая теоретическая плотность энергии, чем для лития (1060 Вт ч/кг и 406 Вт ч/кг, соответственно) [17]. Кроме того, алюминий более распространен в природе по сравнению с литием, а это означает, что стоимость продукта будет более низкой [17]. Ранее смеси ЭАН и нитрата алюминия в диапазоне концентраций от 0 до 25 мол. % соли уже были исследованы в работе [17]. Авторы подробно рассмотрели влияние добавки $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на особенности локальной микроструктуры смеси, однако никаких оценок величин, характеризующих молекулярную подвижность, сделано не было.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики (МД) предпринята попытка выявить механизмы изменения молекулярной подвижности при добавлении нитрата алюминия в ЭАН. При этом основной целью ставилось не только количественно оценить кинетические характеристики компонентов смеси при их разном соотношении, но и выявить связь между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры и процессами вращательной переориентации ионов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе с помощью метода МД промоделированы три системы: чистая ИЖ ЭАН без добавок и две смеси с содержанием 5 и 10 мол. % нитрата алюминия. Данные о составе модельных систем приведены в табл. 1. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями в *NPT*-ансамбле при 298 К и

атмосферном давлении с помощью программного пакета MDynaMix v5.0 [18]. Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата Нозе–Хувера [19, 20], давление – с помощью баростата Хувера [21].

Для описания межмолекулярного взаимодействия между катионами этиламмония (ЭА^+) был выбран потенциал, предложенный в работах [22, 23]. Ранее (см. [17, 22, 24–26]) было показано, что он достаточно хорошо воспроизводит плотность и основные структурные характеристики этой ионной жидкости. Нитрат-анион рассматривался как четырехцентровая плоская структура, в центре которой находится атом азота, а на расстоянии 1.22 Å от него расположены атомы кислорода, а причем все углы O–N–O равны 120° [27]. Взаимодействие между атомами модельного нитрат-аниона и другими частицами представляет собой сумму кулоновского и леннард-джонсовского (12–6) потенциалов:

$$U_{ij} = \sum_l \sum_k \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

В литературе предложено несколько вариантов соответствующих параметров [22, 28, 29], но на основании опубликованных данных не представляется возможным обоснованно выбрать какой-то один из них. Поэтому для оценки влияния величин параметров модельных потенциалов для нитрат-аниона на расчетные характеристики ИЖ и смесей в работе рассмотрено три различных варианта параметров [22, 28, 29], значения которых приведены в табл. 2. Для описания иона алюминия в литературе предложено около десятка потенциалов (см., например, [30–36]), но только в двух случаях авторы рассматривали сумму кулоновского и леннард-джонсовского (12–6) потенциалов [30, 31]. Предварительное тестовое моделирование показало, что вариант, предложенный в работе [31], предсказывает завышенный размер первой сольватной оболочки катиона алюминия и в дальнейшем в расчетах использовался только потенциал [30], параметры которого приведены в табл. 2.

Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2 фс. Структура модельного нитрат-аниона сохранялась при помощи алгоритма SHAKE [37]. Потенциал электростатического взаимодействия рассчитывался методом Эвальда. Время уравнивания системы каждой модельной системы составляло 2 нс, время последующего моделирования составило 1 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность модельных систем

В качестве первого критерия корректности данных моделирования были рассчитаны плотности как чистой ИЖ, так и смесей с нитратом алюминия. Соответствующие результаты приведены в табл. 3 вместе с экспериментальными данными, опубликованными в литературе [17, 24]. Очевидно, что значения потенциальных параметров нитрат-аниона оказывают заметное (до 11%) влияние на плотность моделируемой системы. На основании сопоставления расчетных данных с экспериментальными, можно сделать вывод, что все рассмотренные варианты могут быть использованы для анализа молекулярной подвижности рассматриваемых систем.

Молекулярная подвижность в смеси нитрата этиламмония и нитрата алюминия

Коэффициенты самодиффузии. Скорость трансляционного движения частиц вещества характеризуется коэффициентом самодиффузии (D). В данной работе он рассчитывался как отношение среднеквадратичного смещения молекул за определенный промежуток времени к длительности этого промежутка:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle,$$

где $\vec{r}(t)$ – это радиус-вектор, характеризующий положение частицы в момент времени t , $\vec{r}(0)$ – радиус-вектор в начальный момент времени. Рассчитанные величины коэффициентов самодиффузии приведены в табл. 4.

Время моделирования недостаточно велико, для того чтобы рассчитывать характеристики модельной системы с высокой точностью, но позволяет оценить основные эффекты, возникающие при добавлении нитрата алюминия в ИЖ. Отметим, что хотя значения потенциальных параметров нитрат-аниона достаточно заметно влияют на величину D , но все три значения примерно одного порядка. Как уже упоминалось выше, основной целью численного эксперимента являлось выявление связи между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры ИЖ и процессами вращательной переориентации

Таблица 2. Параметры модельных потенциалов для нитрат-аниона и катиона алюминия

Ион	Центр	$q, e $	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon, \text{кДж/моль}$
NO_3^- , вариант I [28]	N	+0.860	3.9000	0.8370
	O	-0.620	3.1540	0.6490
NO_3^- , вариант II [22]	N	+0.905	3.2500	0.7118
	O	-0.635	2.9600	0.8792
NO_3^- , вариант III [29]	N	+1.310	3.1000	0.3077
	O	-0.770	3.0000	0.3077
Al^{3+} [30]	Al	+3.000	1.4472	0.9063

Таблица 3. Плотность рассмотренных систем (г/см^3)

$C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}, \%$	Моделирование			Эксперимент
	Потенциал I	Потенциал II	Потенциал III	
0	1.198	1.294	1.214	1.206 [24]
5	1.230	1.338	1.206	1.26 [17]
10	1.267	1.383	1.280	1.31 [17]

Обозначения: $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$ – мольная доля нитрата алюминия.

Таблица 4. Расчетные коэффициенты самодиффузии в рассмотренных системах

Потенциал NO_3^-	$C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}, \%$	$10^{11} D, \text{м}^2/\text{с}$		
		Al^{3+}	NO_3^-	ЭА^+
I	0	–	0.54	0.41
	5	0.16	0.46	0.38
	10	0.15	0.40	0.37
II	0	–	0.62	0.46
	5	0.13	0.52	0.42
	10	0.15	0.50	0.32
III	0	–	0.31	0.28
	5	0.09	0.34	0.33
	10	0.09	0.29	0.26

ионов. По данным моделирования, с увеличением мольной доли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, трансляционное движение в системе замедляется, но эффект выражен достаточно слабо.

Вращательная переориентация нитрат-аниона. Другой важной характеристикой молекулярной подвижности являются функции автокорреляции вращательных переориентаций различных внутримолекулярных векторов, анализ которых позволяет получить информацию о вращательном

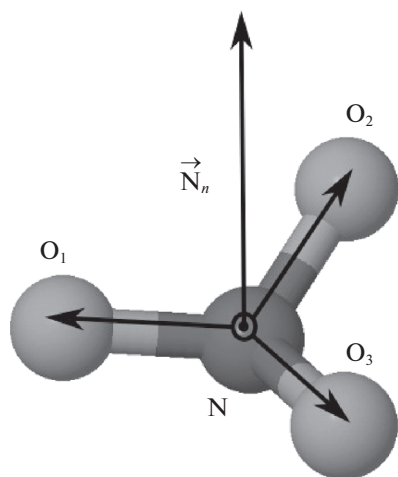


Рис. 1. Внутримолекулярные вектора в нитрат-анионе, для которых рассчитывались функции автокорреляции вращательных переориентаций.

движении ионов. Для описания переориентации нитрат-аниона могут рассматриваться четыре вектора (см. рис. 1): $\overline{NO_1}$, $\overline{NO_2}$ и $\overline{NO_3}$ направлены вдоль трех химических связей N–O, а вектор $\overline{N_n}$ – перпендикулярен плоскости аниона. Анализ данных моделирования показал, что в случае нитрат-аниона указанные функции могут быть с удовлетворительной точностью аппроксимированы одной экспонентой вида:

$$F(x) = \exp\left(-\frac{x}{\tau_c}\right),$$

где τ_c – время вращательной переориентации рассматриваемого вектора. Оценки величин времен вращательной переориентации рассмотрен-

ных внутримолекулярных векторов иона NO_3^- приведены в табл. 5.

Во-первых, функции автокорреляции вращательных переориентаций векторов $\overline{NO_1}$, $\overline{NO_2}$ и $\overline{NO_3}$, как и можно было ожидать, практически одинаковы. Во-вторых, разница между величинами времен переориентации, полученными с использованием разных модельных потенциалов для нитрат-аниона выражена гораздо заметнее, чем в случае коэффициентов самодиффузии. Однако, характерные изменения в подвижности иона NO_3^- схожи: во всех случаях с увеличением мольной доли нитрата алюминия в системе наблюдается существенное замедление процессов вращательной переориентации. В-третьих, во всех случаях время вращательной переориентации вектора $\overline{N_n}$ заметно превышает таковое для векторов, направленных вдоль химической связи N–O. Это свидетельствует о том, что частота вращательных движений в плоскости нитрат-аниона выше чем, частота поворотов самой плоскости. Заметим, что этот естественный эффект получил количественную оценку.

Изменения в микроструктуре нитрата этиламмония при добавлении нитрата алюминия

Как уже упоминалось, основной целью данной работы было выявление возможной связи между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры и процессами молекулярной подвижности. Для описания микроструктуры рассматриваемых систем были рассчитаны 16 функций радиального распределения (ФРР). Необходимо отметить, что существенных отличий в виде всех рассмотренных ФРР, полу-

Таблица 5. Времена вращательной переориентации внутримолекулярных векторов иона NO_3^- (см. рис. 1)

Потенциал	$C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}, \%$	Времена переориентации соответствующих векторов, пс			
		$\overline{NO_1}$	$\overline{NO_2}$	$\overline{NO_3}$	$\overline{N_n}$
I	0	160 ± 20	150 ± 20	160 ± 20	510 ± 50
	5	360 ± 30	360 ± 30	380 ± 30	650 ± 60
	10	640 ± 60	640 ± 60	570 ± 60	680 ± 70
II	0	240 ± 20	240 ± 20	260 ± 20	610 ± 60
	5	440 ± 40	460 ± 40	460 ± 40	830 ± 80
	10	820 ± 80	810 ± 80	820 ± 80	1100 ± 100
III	0	920 ± 90	890 ± 90	910 ± 90	2400 ± 300
	5	1400 ± 100	1300 ± 100	1300 ± 100	2900 ± 300
	10	1900 ± 200	1900 ± 200	1900 ± 200	3300 ± 300

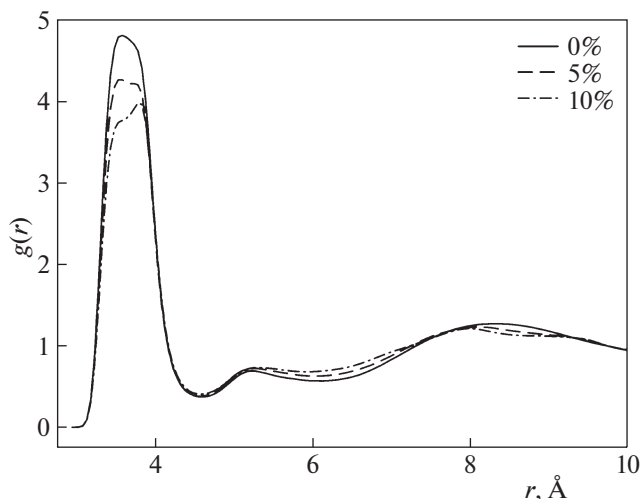


Рис. 2. ФРП атом азота в NO_3^- – атом азота группы NH_3 . Потенциал I.

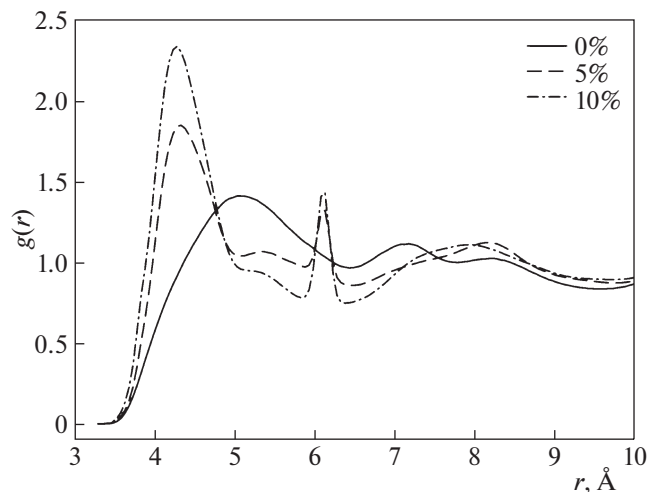


Рис. 3. ФРП атом азота в NO_3^- – атом азота в NO_3^- . Потенциал I.

ченных с использованием разных модельных потенциалов для нитрат-аниона, не наблюдалось.

Анализ данных моделирования показал:

1. Вид ФРП между атомами иона ЭА^+ (атом углерода групп CH_2 и CH_3 – атом углерода групп CH_2 и CH_3 , атом углерода группы CH_3 – атом азота группы NH_3 , атом азота группы NH_3 – атом азота группы NH_3 , атом азота группы NH_3 – атом углерода групп CH_2 и CH_3) практически не меняется с добавлением нитрата алюминия. Это говорит о том, что добавление соли в диапазоне концентраций до 10 мольных процентов не приводит к каким-либо существенным изменениям в локальной упорядоченности катионов ЭА^+ .

2. В случае ФРП между атомами ионов ЭА^+ и нитрат-аниона (атом азота в NO_3^- – атом углерода группы CH_3 , атом кислорода в NO_3^- – атом углерода группы CH_3 , атом азота в NO_3^- – атом азота группы NH_3 , атом кислорода в NO_3^- – атом азота группы NH_3), частично представленных на рис. 2, наблюдается уменьшение интенсивности первого пика ФРП с ростом мольной доли нитрата алюминия. Это говорит о том, что локальные изменения связаны с перераспределением нитрат-анионов. Эти данные согласуются с результатами работы [17].

3. ФРП (атом азота в NO_3^- – атом азота в NO_3^-) представленные на рис. 3, наглядно демонстрируют существенные изменения в относительном положении нитрат-анионов при добавлении соли. Наличие в системе трехзарядных ионов алюминия приводит к существенному увеличению упорядоченности нитрат-анионов в рассматрива-

емой системе, что проявляется в увеличении интенсивности пиков соответствующих ФРП. Наблюдаемые изменения хорошо согласуются с фактом существенного замедления вращательной переориентации нитрат-аниона.

4. Расположение ионов алюминия относительно иона ЭА^+ , описываемое ФРП (атом алюминия – атом углерода группы CH_3 , атом алюминия – атом азота NH_3 -группы) отражено на рис. 4 и 5. Катионы Al^{3+} и ЭА^+ испытывают электростатическое отталкивание и оказывают слабое влияние друг на друга. ФРП типа $\text{ЭА}^+ - \text{Al}^{3+}$ не изменяется значительно (что также продемонстрировано в работе [17]), поскольку ион алюминия не может проникнуть в ближайшее окружение катиона ЭА^+ . При этом многозарядный ион алюминия выстраивает около себя оболочку из нитрат-анионов, в том числе и входящих в окружение ЭА^+ , что приводит к замедлению вращательной переориентации NO_3^- .

Таким образом, было промоделировано методом МД три системы: чистый ЭАН и две смеси данной ИЖ с нитратом алюминия (5 и 10 мольных процентов). Моделирование было выполнено для трех разных наборов параметров потенциала нитрат-аниона. В работе рассчитаны следующие характеристики: плотность модельных систем, различные функции радиального распределения, величины коэффициентов самодиффузии, времена переориентации внутримолекулярных векторов иона NO_3^- .

Оценка величины коэффициентов самодиффузии показала, что с увеличением мольной доли нитрата алюминия, трансляционное движение в системе замедляется, но эффект выражен относи-

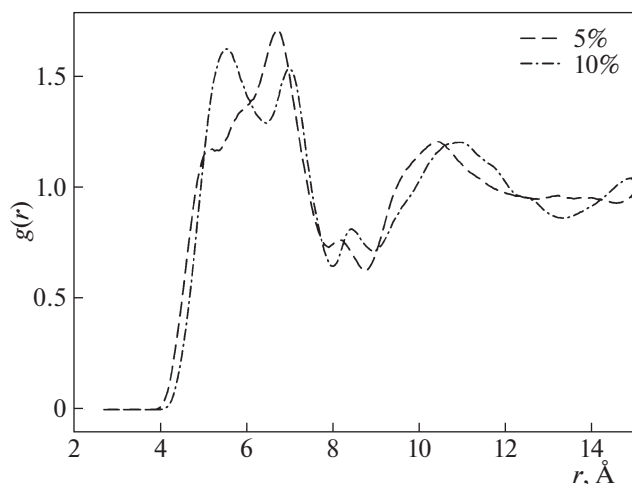


Рис. 4. ФРР атом алюминия – атом углерода группы CH_3 . Потенциал II.

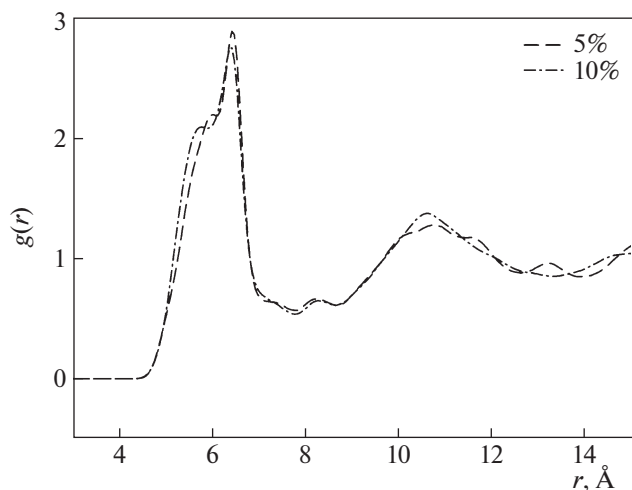


Рис. 5. ФРР атом алюминия – атом азота NH_3 -группы. Потенциал I.

тельно слабо. Продемонстрировано, что значения рассмотренных наборов потенциальных параметров для нитрат-аниона влияют на величину коэффициента самодиффузии, но при этом для всех вариантов порядок величин тот же. Кроме того, была проведена оценка времен переориентации нитрат-аниона. Показано, что с увеличением концентрации соли замедляются процессы переориентации нитрат-аниона, что приводит к уменьшению общей диффузии в рассматриваемых системах.

Показано также, что добавление нитрат алюминия в ИЖ слабо меняет вид функций радиального распределения типа: катион ЭА^+ – катион ЭА^+ , Al^{3+} – катион ЭА^+ . Данный факт свидетельствует о том, что ион алюминия не проникает в

ближайшее окружение катиона ИЖ, т.е. присутствие Al^{3+} не оказывает существенного влияния на ближайших соседей катиона ЭА^+ . Тогда как для функций радиального распределения типа нитрат-анион – нитрат-анион при добавлении нитрата алюминия характерно появление ярко выраженного второго пика, что свидетельствует о том, что при добавлении соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ возникает упорядочение структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionic Liquids – Classes and Properties / Handy, S. Ed.: InTech, 2011. 344 p.
2. Ionic Liquids in Synthesis / Wasserscheid P., Welton T. Ed.: Wiley-VCH: Weinheim, 2008. 776 p.
3. Ionic Liquids / Kirchner B., Clare B., Eds.: Topics in current chemistry; Springer Verlag: Heidelberg; New York, 2009. 345 p.
4. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, Second Edition / Ohno H., Ed.: Wiley: Hoboken, N.J, 2011. 504 p.
5. Ghandi K. // Green Sustain. Chem. 2014. V. 4. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
6. MacFarlane D.R., Forsyth M., Howlett P.C. et al. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1165. <https://doi.org/10.1021/ar7000952>
7. Armand M., Endres F., MacFarlane D.R. et al. // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 8. P. 621. <https://doi.org/10.1038/nmat2448>
8. Lu X., Burrell G., Separovic F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 30. P. 9160. <https://doi.org/10.1021/jp304735p>
9. Fedorov M.V., Kornyshev A.A. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 5. P. 2978. <https://doi.org/10.1021/cr400374x>
10. Menne S., Pires J., Anouti M. et al. // Electrochem. Commun. 2013. V. 31. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.02.026>
11. Mayrand-Provencher L., Lin S., Lazzerini D. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 15. P. 5114. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.073>
12. Timperman L., Skowron P., Boisset A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 8199. <https://doi.org/10.1039/C2CP40315C>
13. Timperman L., Galiano H., Lemordant D. et al. // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. № 10. P. 1112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.010>
14. Timperman L., Béguin F., Frackowiak E. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 3. P. A228. <https://doi.org/10.1149/2.016403jes>
15. Salanne M. // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. № 3. P. 63. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0150-7>
16. Matsuoka H., Nakamoto H., Susan M.A.B.H. et al. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 19. P. 4015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.038>
17. Gomez-Gonzalez V., Docampo-Alvarez B., Montes-Campos H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20.

- № 28. P. 19071.
<https://doi.org/10.1039/C8CP02933D>
18. *Lyubartsev A.P., Laaksonen A.* // *Comput. Phys. Commun.* 2000. V. 128. № 3. P. 565.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00529-9](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00529-9)
19. *Nose S.* // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. № 2. P. 255.
<https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
20. *Martyna G.J., Tobias D.J., Klein M.L.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 5. P. 4177.
<https://doi.org/10.1063/1.467468>
21. *Martyna G.J., Tuckerman M.E., Tobias D.J. et al.* // *Mol. Phys.* V. 87. № 5. P. 1117.
<https://doi.org/10.1080/00268979600100761>
22. *Umebayashi Y., Chung W.-L., Mitsugi T. et al.* // *J. Comput. Chem. Jpn.* 2008. V. 7. № 4. P. 125.
<https://doi.org/10.2477/jccj.H2013>
23. *Choe J., Kim K., Chang S.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000. V. 21. P. 200.
24. *Mendez-Morales T., Carrete J., Cabeza O. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. № 3. P. 761.
<https://doi.org/10.1021/jp410090f>
25. *Gómez-González V., Docampo-Álvarez B., Cabeza O. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 124507.
<https://doi.org/10.1063/1.4931656>
26. *Gómez-González V., Docampo-Álvarez B., Otero-Mato J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 12767.
<https://doi.org/10.1039/C8CP01180J>
27. *Ebner C., Sansone R., Hengrasmee S. et al.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1999. V. 75. P. 805.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1999\)75:4/5<805::AID-QUA45>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:4/5<805::AID-QUA45>3.0.CO;2-Y)
28. *Megyes T., Balint S., Peter E. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 13. P. 4054.
<https://doi.org/10.1021/jp806411c>
29. *Laaksonen A., Kovacs H.* // *Can. J. Chem.* 1994. V. 72. P. 2278.
<https://doi.org/10.1139/v94-290>
30. *Faro T.M.C., Thim G.P., Skaf M.S.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 11450.
<https://doi.org/10.1063/1.3364110>
31. *Rappé A., Casewit C., Colwell K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 25. P. 10024.
<https://doi.org/10.1021/ja00051a040>
32. *Martínez J.M., Pappalardo R.R., Marcos E.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 13. P. 3175.
<https://doi.org/10.1021/ja9830748>
33. *Spångberg D., Hermansson K.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 4829.
<https://doi.org/10.1063/1.1641191>
34. *Wasserman E., Rustad J.R., Xantheas S.S.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 9769.
<https://doi.org/10.1063/1.473866>
35. *Hofer T.S., Randolph B.R., Rode B.M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 1382.
<https://doi.org/10.1039/B417491G>
36. *Lauenstein A., Hermansson K., Lindgren J. et al.* // *Int. J. Quant. Chem.* 2000. V. 80. P. 892.
[https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2000\)80:4/5<892::AID-QUA39>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2000)80:4/5<892::AID-QUA39>3.0.CO;2-Q)
37. *Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C.* // *J. Comput. Phys.* 1977. V. 23. № 3. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5)