ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 595–601

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.2

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ[1]

© 2023 г. А. В. Аникеенко[a,*], Н. Н. Медведев[a,b]

[a] *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская 3, 630090, Новосибирск, Россия*

[b] *Новосибирский государственный университет, Физический факультет, Новосибирск, 630090, Россия*

**e-mail: anik@kinetics.nsc.ru*

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.
После доработки 24.11.2022 г.
Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методом полноатомного молекулярно-динамического моделирования получены модели растворов трет-бутилового спирта (ТБС) в четыреххлористом углероде (ЧХУ). Рассчитан избыточный объем раствора, кажущиеся и собственные (геометрические) объемы обоих компонентов на всем интервале концентраций. Показано, что кажущийся и собственный мольные объемы ТБС в пределе малых концентраций в растворе заметно больше, чем в чистом спирте. При этом их значения быстро уменьшаются в узком интервале концентраций (от 0 до 0.1 мольной доли), а затем практически линейно переходят к своим предельным значениям в спирте. Обсуждается, что такое поведение объемных характеристик ТБС связано со специфической ассоциацией спирта при малых концентрациях за счет завязывания водородных связей молекул ТБС друг с другом.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, растворы, трет-бутанол, четыреххлористый углерод

DOI: 10.31857/S0044453723050035, **EDN:** MQAJTH

Трет-бутиловый спирт (ТБС) широко известен при исследовании водных растворов неэлектролитов. Его кажущийся и парциальный мольные объемы имеют минимум при концентрациях вблизи 0.03 мольной доли спирта [1, 2]. В этой области (от 0.03 до 0.07 мольной доли) наблюдаются особенности и на других физико-химических характеристиках раствора: термодинамических, спектроскопических, ЯМР, растворимости других молекул [3–7]. Похожие свойства демонстрируют и некоторые другие неэлектролиты в воде [8, 9]. Считается, что минимумы на кажущемся и парциальном объемах связаны со спецификой воды, а именно наличием у нее сетки водородных связей. Известно, что эта сетка определяет многие особенности воды, в том числе и ее аномалии. Предполагается, что в водном растворе ТБС имеет место гидрофобная гидратация, из-за которой ближайшее окружение молекул ТБС претерпевает существенные изменения в области малых концентраций спирта [10, 11]. В последние годы активно проводится молекулярно-динамическое исследование водных растворов ТБС. Основное внимание там обращается на ассоциацию молекул спирта [12–18], однако есть работы, где напрямую исследуются объемные характеристики – кажущийся и парциальный мольные объемы спирта [19, 20]. Несмотря на широкий фронт исследований, структурные изменения с концентрацией, происходящие в водных растворах ТБС, остаются до конца непонятыми. В этом плане представляет интерес сравнительное исследование растворов неэлектролитов в неводных растворах. Среди таких растворителей особый интерес представляет четыреххлористый углерод (ЧХУ). Несмотря на то, что отмечается некоторая тенденция атомов хлора взаимодействовать с гидроксильной группой спиртов [21], ЧХУ вполне можно считать нейтральным растворителем, обладающим свойством простой жидкости, принципиально отличающимся от воды. Представляется интересным понять свойства растворов, в которых растворитель не имеет специфических взаимодействий. В таких случаях структурные изменения могут определяться относительным размером молекул. Однако важную роль играют и

[1] Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

взаимодействия между растворенными молекулами. В ранних работах отмечалось, что в неполярных растворителях уже при малых концентрациях молекулы спирта ассоциируют. В работе [22], измеряя мольный объем раствора малых спиртов в бензоле, гептане и циклогексане, авторы пришли к выводу, что спирты при малых концентрациях образуют не только димеры, но преимущественно тримеры, т.е. наблюдается тенденция к образованию максимально возможного количества водородных связей между молекулами спирта в инертном растворителе. Избыточные объемы разных спиртов в растворе ЧХУ были изучены также в работах [23–26]. Однако в экспериментальных работах структура растворов подробно не обсуждается.

Компьютерное моделирование жидкого CCl_4 было начато в работах [27, 28], где удалось воспроизвести экспериментальную функцию радиального распределения жидкого CCl_4 и равновесие жидкость–пар. Более совершенное описание взаимодействия между молекулами ЧХУ было предложено в [29, 30]. Однако моделирование растворов в ЧХУ началось только сравнительно недавно, в работе [31] исследовалась диффузия в нем молекул ряда неэлектролитов: метанола, этанола, ацетона, бензола, циклогексана и толуола.

В данной работе мы исследуем МД-модели растворов ТБС в ЧХУ в широком интервале концентраций. Молекулы ЧХУ можно считать сферическими, они не дают выраженных ориентационно-зависимых взаимодействий. С другой стороны, он является неплохим растворителем, и его растворы широко исследованы. По аналогии с водными растворами, мы также рассчитываем объемные свойства. Прямая структурная интерпретация объемных свойств затруднена, поскольку они являются характеристиками всего раствора. Поэтому мы используем также новую объемную характеристику – собственный мольный объем компонента раствора, которую можно рассчитывать, используя МД-модель раствора [19, 20]. Наблюдаемое необычное поведение этой характеристики для ТБС в растворе ЧХУ мы связываем с ассоциацией молекул спирта за счет водородных связей между молекулами ТБС, на возможность которой было указано в экспериментальных работах [21–23].

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ

Были приготовлены полноатомные молекулярно-динамические модели смесей ТБС–ЧХУ во всем диапазоне концентраций ТБС. Всего было сделано 26 моделей, включая чистые ТБС и ЧХУ: 9 на интервале от 0.0 до 0.04 мольной доли с шагом 0.005, 6 на интервале от 0.05 до 0.1 с шагом 0.01, 9 на интервале 0.2 до 1.0 с шагом 0.1 и 2 дополнительные модели с мольной долей ТБС 0.15 и 0.95 соответственно. Число молекул в каждой модели составляло 10000. Моделирование проводилось в пакете GROMACS 2021.5 [32, 33] в NPT-ансамбле. Температура T = 298 K поддерживалась термостатом v-rescale [34], давление P = 1 бар – баростатом c-rescale [35]. Для поддержки постоянными длин связей использовался алгоритм LINCS [36]. Радиус обрезания короткодействующих и реальной части электростатических взаимодействий, рассчитываемых методом PME [37], составлял 1.4 нм. Шаг моделирования составлял 2 фс. Для ТБС использовалось поле сил OPLS [38, 39]. Для ЧХУ в качестве начальных параметров были взяты значения из работы [40], также основанные на параметрах OPLS [38, 41].

Для получения модели для каждой последующей концентрации использовалась предыдущая, в которой нужное количество случайно расположенных молекул ЧХУ заменялось на ТБС, используя метод “плавного включения взаимодействий” (slow growth) в течение 100 пс. После этого проводилась релаксация (2 нс), и затем моделировалась равновесная траектория, соответствующая 100 нс интервалу.

Для лучшего воспроизведения экспериментальных значений избыточного мольного объема и избыточной энтальпии смешения смеси ТБС–ЧХУ мы произвели небольшую модификацию перекрестных членов межатомных взаимодействий. Для кросс-взаимодействия H-атомов метильных групп ТБС с атомами Cl были использованы леннард-джонсовские параметры σ = 0.3 нм, ε = = 0.35 кДж/моль вместо средних геометрических значений σ и ε соответствующих атомов, что делается по умолчанию в поле OPLS. Такая модификация взаимодействий позволила принципиально улучшить согласие с экспериментальными данными по избыточному мольному объему раствора, а также воспроизвести избыточную мольную энтальпию смешения со средним отклонением менее 0.1 кДж/моль.

На рис. 1 показан избыточный мольный объем раствора V^E, рассчитанный обычным образом, как разность наблюдаемого мольного объема раствора V_m с идеальным объемом смеси, выраженным через мольные объемы чистых компонент:

$$V^E = V_m - x_1V_1^0 - x_2V_2^0. \quad (1)$$

Здесь мы используем переменные x_1 и x_2 для обозначения доли этих компонент в растворе (напомним, $x_1 + x_2 = 1$).

КАЖУЩИЙСЯ И СОБСТВЕННЫЙ ОБЪЕМЫ КОМПОНЕНТА РАСТВОРА

Кажущийся объем компонента ${}^{\varphi}V_i$ ($i = 1, 2$) является термодинамической характеристикой и определяется из наблюдаемой плотности, точнее, мольного объема раствора. Для бинарного раствора используются простые формулы:

$$ {}^{\varphi}V_1 = (V_m - x_2V_2^0)/x_1, \quad {}^{\varphi}V_2 = (V_m - x_1V_1^0)/x_2. \quad (2) $$

Здесь V_m означает мольный объем раствора, V_1^0 и V_2^0 – мольные объемы чистых компонент, а x_1 и x_2 мольные доли компонент в растворе. Если каждый компонент является жидкостью, то любой из них может равноправно рассматриваться как растворителем, так и растворенным веществом.

Кажущийся объем легко измерять в эксперименте и рассчитывать из молекулярно-динамической траектории. Мы не рассматриваем здесь парциальный мольный объем компонентов. Его поведение во многом схоже с кажущимся, но для его получения требуется дифференцирование численно заданной кривой. Подробнее об этом см. [19, 20].

Собственный объем компонента ($V_{\text{собств}}$) является геометрической характеристикой и представляет собой часть объема раствора, которую можно отнести (приписать) к данному компоненту в растворе. Такое отнесение возможно, если мы работаем с МД-моделями, т.е. когда нам известны координаты всех атомов раствора. Собственный объем рассчитывается с помощью разбиения Вороного системы, поэтому ранее мы его называли *объемом Вороного компонента* [19, 20]. Напомним, область Вороного каждого атома представляет область пространства, все точки которой ближе к данному атому, чем к любому другому атому данной системы. Такие области покрывают все пространство без наложений и щелей. Совокупность областей Вороного всех атомов молекулы образует область Вороного данной молекулы. Эта область состоит из самой молекулы и части объема межмолекулярных пустот, ближайшей к данной молекуле. Объем этой области представляет *собственный объем данной молекулы*, а их сумма по всем молекулам компонента представляет собственный объем данного компонента. Важно, что сумма собственных объемов компонентов, по построению, в точности совпадает с объемом раствора. Подробнее о расчете собственного мольного объема компонента см., [20].

Ценность данной характеристики в том, что области Вороного определяются ближайшим окружением молекул, т.е. непосредственно связанны со структурой раствора. Благодаря этому с их помощью проще судить о строении раствора, в отличие от анализа традиционных объемных характеристик, таких как кажущийся, парциальный или избыточный объемы, которые являются макроскопическими и не связаны непосредственно с молекулярной структурой раствора.

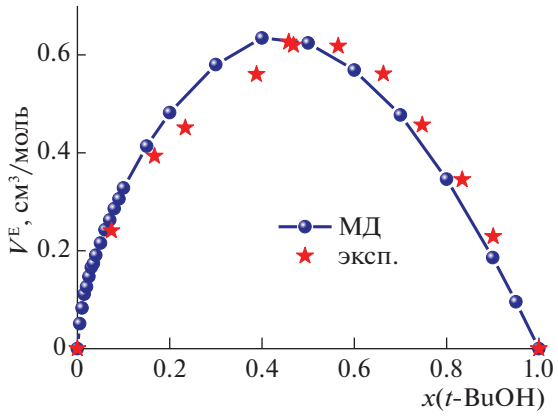

Рис. 1. Избыточный мольный объем смешения раствора ТБС в ЧХУ. Линия и точки – расчет. Звездочки – эксперимент при $T = 308$ K из работы [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показано поведение кажущихся мольных объемов ТБС и ЧХУ в растворе. Систематическое уменьшение кажущегося объема ТБС означает, что помещение молекулы ТБС в раствор привносит в него все меньший объем с ростом концентрации. Казалось бы, это можно связать с увеличением плотности раствора, точнее, с уменьшением мольного объема раствора. Действительно чистый спирт и ЧХУ имеют мольные объемы равные, 89.7 и 97.3 см^3/моль соответственно, см. рис. 3. Кажущийся объем ЧХУ с ростом концентрации ЧХУ в спирте также уменьшается (см. справа налево на рис. 2), но при этом мольный объем раствора также возрастает. Таким образом, предложенная логика, что уменьшение кажущегося объема связано с уменьшением мольного объема раствора, здесь не работает.

Сложность структурной интерпретации кажущегося объема в том, что он является характеристикой всего раствора, т.е. в него дают вклад оба компонента, несмотря на то что он формально относится к одному компоненту. То же можно сказать и про другие экспериментально измеряемые объемные свойства. Поэтому использование собственных объемов компонентов кажется более содержательным для понимания структурных изменений в растворе.

На рис. 3 показано поведение собственных объемов ТБС и ЧХУ в наших растворах. Прежде всего отметим большую величину собственного объема ТБС (примерно 110 см^3/моль) в пределе нулевой концентрации в ЧХУ. После чего он мо-

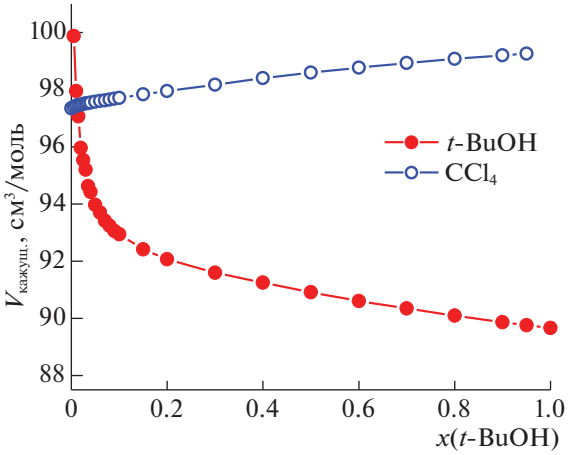

Рис. 2. Кажущийся мольный объем ТБС (сплошные кружки) и ЧХУ (пустые символы) в зависимости от концентрации ТБС.

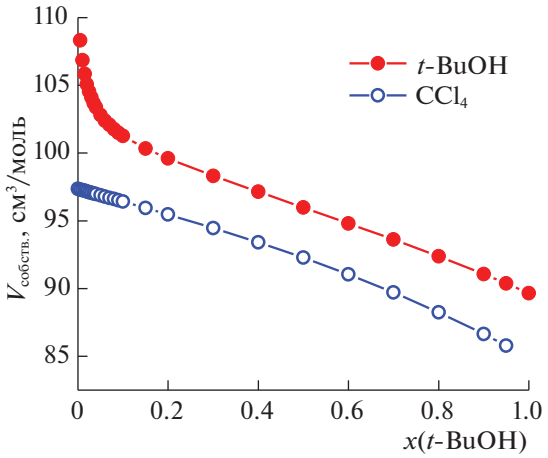

Рис. 3. Собственные объемы ТБС (кружки) и ЧХУ (пустые кружки) в зависимости от концентрации.

нотонно спадает до значения в чистом спирте (89.7 см^3/моль).

Для объяснения такого большого изменения отметим, что в спирте молекулы ТБС связаны водородными связями, что, очевидно, приводит к тому, что его плотность выше, чем если бы водородных связей не было. В окружении ЧХУ мономерная молекула ТБС не имеет водородных связей, не подвержена специфическим взаимодействиям с молекулами ЧХУ. Как мы видим, в этом случае она формирует вокруг себя относительно рыхлое окружение.

Собственный объем молекулы ЧХУ уменьшается плавно от своего значения в чистой жидкости (97.3 см^3/моль) до, примерно, 85 см^3/моль в спирте, рис. 3. Это линейное уменьшение можно связать с тем, что молекулы ЧХУ оказываются во все более плотной жидкости, т.е. их окружение, а вместе с ним и объем Вороного становятся меньше. Взаимодействие молекулы ЧХУ с окружением при всех концентрациях остается ван-дер-ваальсовским, т.е. без специфических связей, а поэтому ее окружение меняется непринципиально.

Интересной особенностью наших растворов является резкий спад кривой собственного объема ТБС при малых концентрациях, что указывает на быстрое изменение окружения молекул ТБС в данном интервале. Естественной причиной этого для нашего раствора может быть образование водородных связей между молекулами ТБС. Водородные связи мы определяем стандартным для GROMACS образом: угол H–донор-акцептор меньше 30 градусов и расстояние донор-акцептор меньше 0.35 нм. На рис. 4а приведена корреляция между собственным мольным объемом молекул ТБС в растворе и средним числом водородных связей на молекулу. Видно, что с ростом числа связей, собственный объем молекулы ТБС уменьшается.

Это можно объяснить тем, что водородно-связанные молекулы ТБС располагаются ближе друг к другу, что мы иллюстрируем на рис. 5а и рис. 5б. Обратим внимание на резкий изгиб кривой на рис. 4а примерно при значении 1.4 для числа водородных связей. Понять его помогает рис. 4б, где показано изменение среднего числа водородных связей на молекулу ТБС в зависимости от концентрации. Видно, что значение 1.4 достигается при концентрации порядка 0.1 мольной доли спирта. После этого число водородных связей практически выходит на свое максимальное значение примерно равное 1.71 (рис. 4б). Таким образом, примерно половина изменения собственного объема ТБС приходится на узкий интервал концентраций от 0 до 0.1, где рост числа H-связей наибольший.

Итак, резкий спад собственного объема ТБС на рис. 3 означает быстрое увеличение числа водородно-связанных молекул ТБС на данном интервале концентраций.

Заметим, что при расчете среднего числа водородных связей проводится нормировка на полное число молекул ТБС в растворе. При малых концентрациях, когда присутствует большая доля мономерных молекул, среднее число водородных связей на молекулу, очевидно, мало, рис. 4б. Однако, что важно, их количество быстро растет. Поэтому мы видим интенсивную ассоциацию молекул ТБС и ее практическое насыщение после мольной доли 0.1.

Дополнительная демонстрация специфической ассоциации в нашем растворе показана на рис. 6. Мы рассчитали функции радиального распределения (ФРР) $g(r)$, показывающие распреде-

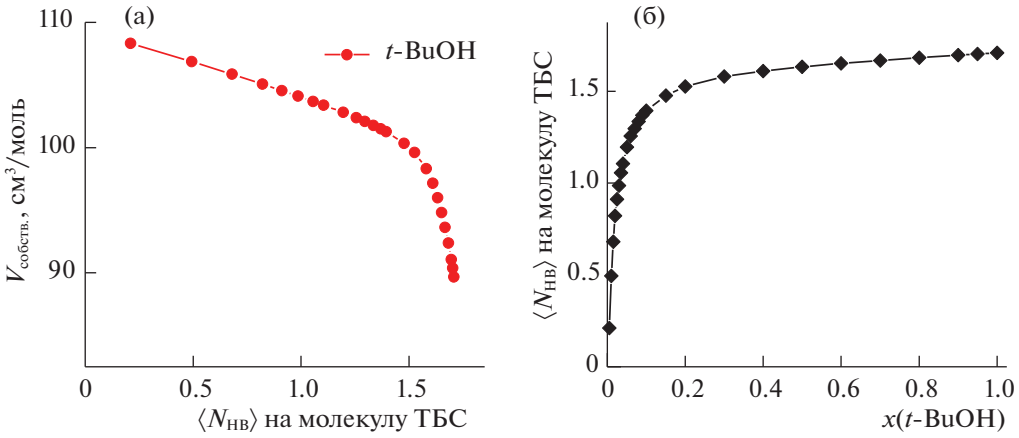

Рис. 4. Собственный мольный объем молекул ТБС в растворе ТБС–ЧХУ в зависимости от среднего числа водородных связей у молекул ТБС при данной концентрации (а). Среднее число водородных связей у молекулы ТБС в зависимости от концентрации (б).

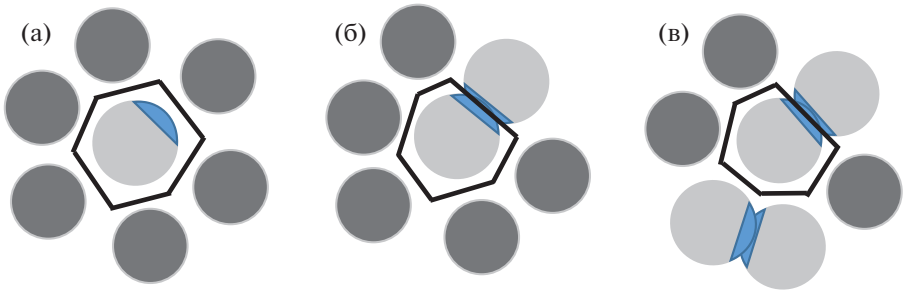

Рис. 5. Иллюстрация собственного объема молекулы ТБС (область Вороного вокруг центральной молекулы) при разной концентрации в растворе с ЧХУ. Мономерная молкула ТБС (светлый диск) в окружении молекул ЧХУ (темные диски) (а), молекула ТБС имеет водрододную связь с другой молкулой ТБС (б), молекула ТБС, имеющая водородную связь, содержит в своем окружении пару других водородно-связанных молекул ТБС (в).

ление всех молекул раствора относительно молекул ТБС при разных концентрациях, рис. 6а. ФРР чистого ТБС характеризуется наличием “препика” на 0.465 нм, отвечающего водородно-связанным молекулам спирта. Этот препик наблюдается также в растворе, даже при $x = 0.01$ заметно плечо, соответствующее водородно-связанным молекулам. Однако высота препика ведет себя неравномерно с концентрацией. На рис. 6б видно, что основной его рост происходит как раз при концентрациях до 0.1 мольной доли. После чего его высота практически достигает своего предельного значения, соответствующего чистому спирту. Быстрый рост препика ФРР в области малых концентраций прямо указывает на появление водородно-связанных ассоциатов ТБС. Подчеркнем, что эти ассоциаты могут состоять лишь из нескольких молекул ТБС, поскольку из-за стерических ограничений другим молекулам спирта трудно завязать водородную связь с молекулами данного ассоциата. На этот факт также указывают экспериментальные данные по исследованию спиртов в неполярных растворителях [21–23].

При концентрациях выше 0.1 возможности образования таких ассоциатов исчерпываются, в результате прекращается быстрый рост числа водородных связей в пересчете на одну молекулу. В нашем случае на всем интервале концентраций от 0.1 до 1.0 оно увеличилось всего на 0.3, рис. 4б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью классического полноатомного молекулярно-динамического моделирования получены модели растворов ТБС в ЧХУ на всем интервале концентраций. Рассчитан избыточный мольный объем раствора, кажущиеся мольные объемы обоих компонентов, а также их собственные мольные объемы, предложенные в работах [19, 20]. Обсуждается, что для структурной интерпретации раствора удобней использовать собственные объемы компонентов. Эта характеристика представляет реальный (геометрический)

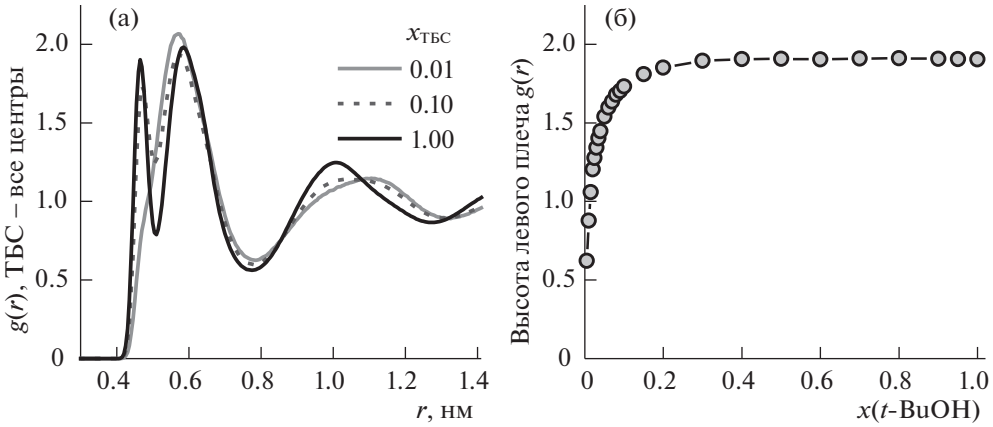

Рис. 6. Функция $g(r)$ для центров молекул ТБС в чистом спирте (сплошная черная линия); функции $g_{ТБС-все}(r)$, показывающие распределение центров всех молекул раствора (ЧХУ и ТБС) относительно центров ТБС при концентрации 0.1 (пунктирная линия) и 0.01 (светлая сплошная) (а). Высота препика в зависимости от концентрации ТБС (б).

объем, относящийся к молекуле в растворе, а его сумма по всем молекулам компонента представляет объем компонента. Он рассчитывается исходя из МД-модели раствора с помощью разбиения Вороного.

Показано, что кажущийся и собственный мольные объемы ТБС в пределе малых концентраций в растворе ЧХУ существенно превышают значения в чистом спирте. В узком интервале концентраций (до 0.1 мольной доли спирта) наблюдается резкий спад, а затем практически линейное уменьшение до значений в чистом спирте. Напротив, кажущийся и собственный мольные объемы ЧХУ изменяются практически линейно на всем интервале концентраций.

Показано, что возникновение водородной связи между молекулами ТБС приводит к их дополнительному сближению, и, как следствие, к уменьшению их собственного объема. Поэтому резкое уменьшение собственного мольного объема ТБС при малых концентрациях указывает на быстрый рост числа водородно-связанных молекул, что происходит за счет образования малых ассоциатов из молекул ТБС.

Картину структурных изменений в растворе, можно представить следующим образом. При малых концентрациях возникают ассоциаты, содержащие лишь несколько молекул ТБС, поскольку большие гидрофобные группы мешают другим молекулам завязать водородную связь с данными молекулами. Пока концентрация низкая, добавление молекул ТБС приводит к увеличению числа таких ассоциатов, в результате количество водородных связей в растворе растет как в общем, так и в пересчете на одну молекулу. Однако после того как спирта становится больше, новых малых водородно-связанных ассоциатов ТБС уже не возникает, среднее число связей на молекулу стремится к насыщению, структура спиртового компонента постепенно переходит в структуру чистого спирта.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00620.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Egorov G.I., Makarov D.M.* // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 3. P. 430. https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.10.018
2. *Nakanishi K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. № 6. P. 793. https://doi.org/10.1246/bcsj.33.793
3. *Subramanian D., Klauda J.B., Leys J., Anisimov M.A.* // Вестн. СПбГУ. Физика и химия. 2013. Т. 4. № 4. С. 139. https://doi.org/10.48550/arXiv.1308.3676
4. *Wilcox D.S., Rankin B.M., Ben-Amotz D.* // Faraday Discuss. 2013. V. 167. P. 177. https://doi.org/10.1039/C3FD00086A
5. *Nishikawa K., Iijima T.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 16. P. 6227. https://doi.org/10.1021/j100379a015
6. *Mizuno K., Kimura Y., Morichika H. et al.* // J. Mol. Liq. 2000. V. 85. № 1–2. P. 139. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00170-1
7. *Kustov A.V., Antonova O.A.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.028
8. *Onori G., Santucci A.* // J. Mol. Liq. 1996. V. 69. P. 161. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(96)90012-4
9. *Price W.S., Ide H., Arata Y.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 24. P. 4784. https://doi.org/10.1021/jp027257z
10. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
11. *Freda M., Onori G., Santucci A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 20. P. 4979. https://doi.org/10.1039/B203773D

12. *Kusalik P.G., Lyubartsev A.P., Bergman D.L., Laaksonen A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 40. P. 9533–9539. https://doi.org/10.1021/jp001887o
13. *Gupta R., Patey G.N.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 3. P. 034509. https://doi.org/10.1063/1.4731248
14. *Banerjee S., Furtado J., Bagchi B.* // Ibid. 2014. V. 140. № 19. P. 194502. https://doi.org/10.1063/1.4874637
15. *Anikeenko A.V., Kadtsyn E.D., Medvedev N.N.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 245. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.001
16. *Kadtsyn E.D., Anikeenko A.V., Medvedev N.N.* // Ibid.2019. V. 286. P. 110870. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.147
17. *Overduin S.D., Perera A., Patey G.N.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 18. P. 184504. https://doi.org/10.1063/1.5097011
18. *Cerar J., Jamnik A., Pethes I. et al* // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 560. P. 730. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.094
19. *Кадцын Е.Д., Ничипоренко В.А., Медведев Н.Н.* // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 1. С. 61. https://doi.org/10.26902/JSC_id66707
20. *Kadtsyn E.D., Nichiporenko V.A., Medvedev N.N.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118173. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118173
21. *Kalhor P., Li Q.-Z., Zheng Y.-Z., Yu Z.-W.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 30. P. 6177. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03463
22. *Staveley L.A. K., Spice B.* // J. Chem. Soc. 1952. P. 406. https://doi.org/10.1039/jr9520000406
23. *Rama Varma K.T., Kumaran M.K., Seetharaman T.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 7. P. 657. https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90017-3
24. *Paraskevopoulos G.C., Missen R.W.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 869. https://doi.org/10.1039/TF9625800869
25. *Battino R.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 1. P. 5. https://doi.org/10.1021/cr60269a002
26. *Vasiltsova T., Heintz A., Nadolny H., Weingärtner H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 14. P. 2408. https://doi.org/10.1039/B818532H
27. *Tironi I.G., Fontana P., van Gunsteren W.F.* // Mol. Simul. 1996. V. 18. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1080/08927029608022351
28. *Vrabec J., Stoll J., Hasse H.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 48. P. 12126. https://doi.org/10.1021/jp012542o
29. *Li A. H.-T., Huang S.-C., Chao S.D.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 2. P. 024506. https://doi.org/10.1063/1.3293129
30. *Kunz A.-P.E., Eichenberger A.P., van Gunsteren W.F.* // Mol. Phys. 2011. V. 109. № 3. P. 365–372. https://doi.org/10.1080/00268976.2010.533208
31. *Guevara-Carrion G., Janzen T., Muñoz-Muñoz Y.M., Vrabec J.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 12. P. 124501. https://doi.org/10.1063/1.4943395
32. *Lindahl A., Hess B., van der Spoel D.* GROMACS 2021.5 Source code (2021.5). Zenodo. 2022. https://doi.org/10.5281/zenodo.5850051
33. *Páll S., Zhmurov A., Bauer P. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. № 13. P. 134110. https://doi.org/10.1063/5.0018516
34. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* // Ibid. 2007. V. 126. P. 014101. https://doi.org/10.1063/1.2408420
35. *Bernetti M., Bussi G.* // Ibid.2020. V. 153. № 11. P. 114107. https://doi.org/10.1063/5.0020514
36. *Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M.* // J. Comp. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H
37. *Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 19. P. 8577. https://doi.org/10.1063/1.470117
38. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.J.* // Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225. https://doi.org/10.1021/ja9621760
39. *Caleman C., van Maaren P.J., Hong M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. № 1. P. 61. https://doi.org/10.1021/ct200731v
40. *Sega M., Fábián B., Horvai G., Jedlovszky P.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 48. P. 27468. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09880
41. *Duffy E.M., Severance D.L., Jorgensen W.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 19. P. 7535. https://doi.org/10.1021/ja00045a029