Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 2, с. 93 – 99

Протонный перенос в воде[1)]

В. Д. Негодин[+ 2)], *А. В. Ланкин*[+*], *Г. Э. Норман*[+*×]

[+]*Московский физико-технический институт (НИУ), 141700 Долгопрудный, Россия*

[*]*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

[×]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 июня 2024 г.
После переработки 9 июня 2025 г.
Принята к публикации 23 июня 2025 г.

Методом молекулярной динамики исследован эффект протонного переноса в воде в жидком состоянии. Использован потенциал ReaxFF, поддерживающий динамическое образование связей и позволяющий моделировать перенос протона. Вдоль кривой насыщения воды от тройной до критической точки и в широкой области давлений от 1 до 300 МПа изучены коэффициенты самодиффузии воды и коэффициенты диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде. Получена линейная зависимость коэффиеицнтов диффузии от температуры в аррениусовских координатах, изучены энергии перемещения молекул и ионов.

DOI: 10.31857/S0370274X25070131, EDN: JGLIWY

Введение. Работа посвящена изучению подвижности ионов H_3O^+ и OH^- в жидкой воде в широком диапазоне параметров методом молекулярной динамики (МД) [1, 2].

Актуальность работы выражена в необходимости изучения коррозионных свойств воды под воздействием ионизирующего излучения, приводящего к диссоциации и ионизации молекул воды и формированию неравновесных концентраций активных частиц в ней, таких как радикалы O·, OH·, H·, ион-радикалы $O_2^-\cdot$ и ионы H_3O^+ и OH^- [3–5]. Наличие активных частиц существенно влияет на коррозионные свойства воды и делает их существенно отличными от свойств воды и водяного пара в отсутствии ионизирующего излучения. Это важно при прогнозировании коррозии материалов ядерных реакторов, где вода может использоваться в качестве теплоносителя и замедлителя, и материалов, контактирующих с радиоактивными отходами [6–11].

Стационарная концентрация активных частиц определяется, в том числе, кинетикой рекомбинации возникающих в среде ионов. Так как в чистой воде ионами, присутствующими в наибольшей концентрации, будут наиболее стабильные ионы H_3O^+ и OH^-, то реакции рекомбинации других ионов с их участием будут одним из важнейших процессов, определяющих их время жизни в среде. В плотных средах, таких как жидкая вода, при давлениях равных или выше атмосферного, рекомбинация ионов происходит по диффузионному механизму согласно соотношению Ланжевена [12, 13], где она пропорциональна сумме подвижностей рекомбинирующих ионов в среде. Это делает актуальным вопрос изучения подвижности ионов H_3O^+ и OH^- в жидкой воде в широком диапазоне параметров.

Механизм диффузионного движения ионов без учета переноса протонов широко рассматривался в литературе, в том числе с использованием метода МД [14–19]. Исследований, учитывающих эффекты протонного переноса, существенно меньше, так как это требует моделирования химических реакций. Единичные перескоки протонов исследованы с помощью МД-потенциалов [20] и *ab initio* подходов [21]. В [22] изучается влияние их корреляции на проводимость. В [23, 24] получены коэффициенты диффузии H_3O^+ и OH^- только при нормальных условиях. При нормальных условиях коэффициенты подвижности в жидкой воде надежно измерены экспериментально [25], однако данные по диффузии ионов и ее температурной зависимости в условиях высоких температур и давлений отсутствуют.

В данной работе подвижность ионов H_3O^+ и OH^- в воде вдоль линии насыщения воды и в диапазоне давлений от 1 до 300 МПа изучается методом МД с использованием потенциала ReaxFF [26, 27]. Проводится сравнение с экспериментальными данными по диффузии воды. Изучается температурная зависимость полученных коэффициентов диффузии.

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: negodin.vd@phystech.edu

Первая часть работы включает обзор потенциала ReaxFF, описание расчета коэффициентов диффузии и параметров моделирования. Далее изложены результаты для коэффициентов диффузии и размерных эффектов при нормальных условиях. В конце описано исследование коэффициентов диффузии и их температурных зависимостей во всей изученной области фазовой диаграммы, проведено сравнение с экспериментальными данными.

Потенциал ReaxFF. Потенциал ReaxFF моделирует химические реакции на основе динамической модели межатомных связей, пересчитываемых на каждом шаге, что дает преимущество перед классическими МД-потенциалами с неразрывными связями (TIP3P [28–30], TIP4P [29, 31, 32]). Кроме того, ReaxFF обеспечивает значительно более высокую скорость расчета сил по сравнению с квантово-механическими методами [33], обычно применяемыми для моделирования химических реакций.

Энергия системы в потенциале ReaxFF включает сумму энергий связей, валентных и торсионных углов, членов, регулирующих координационные числа атомов, ван-дер-ваальсовского и кулоновского взаимодействий, а также специфичные для рассматриваемой системы члены. Для воды в специфичные члены входят энергия пар валентных электронов атома и энергия водородных связей [23, 34]. Более подробное описание энергии системы см. в дополнительных материалах.

Все члены полной энергии регулируются с помощью набора констант, подбираемых под конкретную задачу. Были выбраны три набора коэффициентов для сравнения результатов: Water-2017 (или water_17) [23], CHON-2017_weak [35] и qeq_ff.water [36]. Первые два набора – наиболее актуальные для моделирования воды, третий набор взят для сравнения. Отдельных наборов коэффициентов для моделирования ионов H_3O^+ и OH^- авторам не известно. В [37] ионные коэффициенты диффузии обсуждаются с указанием работ [23, 24], где используются соответственно water_17 и CHON-2017_weak.

Расчет коэффициентов диффузии. Для расчета коэффициентов самодиффузии воды и коэффициентов диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде используется соотношение Эйнштейна [38, 39]:

$$6Dt = \left\langle |\Delta r(t)|^2 \right\rangle, \qquad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, t – время, $\left\langle |\Delta r(t)|^2 \right\rangle$ – средний квадрат смещения молекул относительно начальных положений в момент времени $t = 0$, усреднение берется по всем молекулам и по независимым начальным моментам времени [2].

Проводилось моделирование конечной системы в периодических граничных условиях, поэтому появляется поправка к коэффициенту диффузии [40]:

$$D_{\text{finite-system}} = -\frac{\xi k_B T}{6\pi\eta} L^{-1} + D_0, \qquad (2)$$

здесь D_0 – коэффициент диффузии для бесконечно-большой системы, $D_{\text{finite-system}}$ – коэффициент диффузии в конечной системе в периодических граничных условиях, который и измеряется в моделировании, $\xi = 2.84$ – безразмерная константа, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, η – коэффициент вязкости системы, L – линейный размер системы, т.е. линейный размер ячейки моделирования.

Для слежения за молекулами воды и ионами H_3O^+ и OH^- во время моделирования для текущего случая динамического образования и разрушения связей были разработаны собственные алгоритмы, см. дополнительные материалы.

Параметры МД-моделирования. В работе использовался метод молекулярной динамики (МД) [1, 2]. Использовалась численная схема метода Верле [1], шаг интегрирования 0.5 фс. Ячейка моделирования представляла собой куб с периодическими граничными условиями. Рассматривались системы из 216, 1000, 2744 и 8000 молекул воды при различных значениях плотности и температуры.

Начальной конфигурацией молекул воды выбран кристалл в фазе кубического льда Ic [41], генерирующийся с нужной плотностью с помощью GenIce [42]. Молекулам задавались случайные скорости из максвелловского распределения для температуры в 70 К. Далее происходило нагревание системы молекул до нужной температуры с помощью термостата Нозе–Гувера. Время нагревания – 50 пс. После нагревания производилась стабилизация системы в NVT ансамбле при целевой температуре. NVT ансамбль здесь и далее обеспечивался термостатом Нозе-Гувера. Время стабилизации – 50 пс. После стабилизации расчитывались смещения молекул воды для расчета коэффициента диффузии. Моделирование проводилось стандартно для ReaxFF – в NVT ансамбле, так как в NVE возникает дрифт температуры из-за особенностей потенциала [37].

Для расчета коэффициентов диффузии ионов H_3O^+ и OH^- моделировались системы молекул воды и 1 иона, что аппроксимирует системы с бесконечно малой концентрацией ионов в воде. Высокие концентрации ионов влияют на диффузию ионов [23]. В рассматриваемых системах есть либо избыточный ион H^+, либо недостаток одного иона H^+. Нескомпенсированный заряд не создает проблем, и расчеты с заряженными системами дают хорошие результаты [17, 43, 44]. Тем не менее, в силу технических особенностей реализации механизма уравновешивания заряда (QEq) [45, 46], система нейтрализуется ценой создания небольших зарядов на молекулах воды, уравновешивающих заряд иона. Эти заряды незначительны по сравнению с уровнем шума заряда на молекулах воды и не влияют на результаты моделирования.

Для получения системы с ионом в системе чистой воды случайно выбранная молекула H_2O заменялась на ион H_3O^+ или OH^-. После создания иона проводилась стабилизация системы длительностью 100 пс. После стабилизации производилось моделирование системы в NVT ансамбле для расчета смещения иона и расчета его коэффициента диффузии.

Моделирование проводилось с помощью программного пакета LAMMPS [47]. Расчеты траекторий и часть расчетов постобработки проведена на кластере Десмос ОИВТ РАН [48–50]. Вся работа производилась в классическом приближении. Квантовые эффекты не рассматриваются.

Диффузия при нормальных условиях. Расчет для нормальных условий производился при давлении 1 атм и температуре 300 К, плотность воды 0.997 г/см^3. Значения коэффициентов диффузии для молекул воды для трех рассматриваемых наборов коэффициентов ReaxFF и четырех размеров системы представлены на рис. 1. Пересечения экстраполирующих прямых с вертикальной осью отмечают значения D_0 для бесконечной системы. Экспериментальное значение коэффициента самодиффузии молекул воды равно $D_{\mathrm{H2O}} = (2.41 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$ см^{2}с$^{-1}$ [51]. Результаты для всех трех потенциалов выше экспериментального значения, однако превышение не более, чем в 1.5 раза в худшем случае. В [37] проводится аналогичный расчет, результаты совпадают в пределах погрешности.

Перенос молекул воды представляет собой диффузионное движение, тогда как перенос ионов H_3O^+ и OH^- состоит из двух механизмов. Первый – такое же диффузионное движение, второй – механизм Гротгуса, т.е. переход протона между ионом и соседней молекулой воды без перемещения иона как единого целого. Во втором случае при практически неподвижных атомах происходит химическая реакция отсоединения протона от одного иона/молекулы воды и присоединение к соседней молекуле/иону. Оба этих механизма играют существенную роль.

На рисунке 2 представлен график с результатами аналогичных расчетов для иона H_3O^+. В силу того, что в системе ион был только один, точность

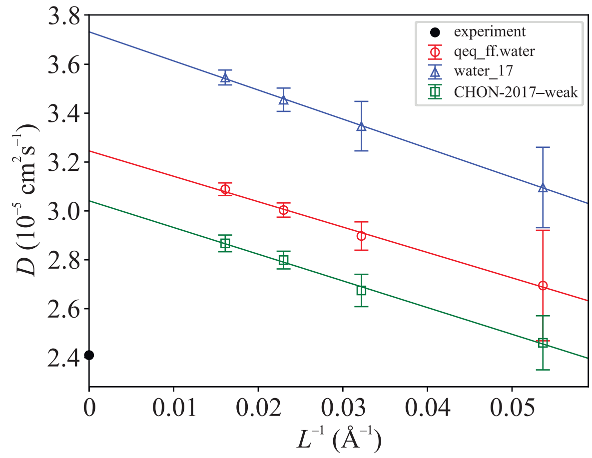

Рис. 1. (Цветной онлайн) Коэффициенты самодиффузии воды для трех наборов коэффициентов потенциала ReaxFF в зависимости от обратного линейного размера системы. Прямые – экстраполяция зависимостей к бесконечной системе. Крестами погрешностей отмечена величина в одно стандартное отклонение. Нормальные условия: $P = 1$ атм, $T = 300$ К, $\rho = 0.997$ г/см^3. Число молекул воды: 216, 1000, 2744 и 8000. Черной точкой отмечено экспериментальное значение [51]

расчета коэффициента диффузии оказывалась ниже даже при увеличенной длине траектории по времени и большему количеству запусков, так как не происходило усреднения по нескольким молекулам. Аналогичные результаты для иона OH^- представлены в дополнительных материалах.

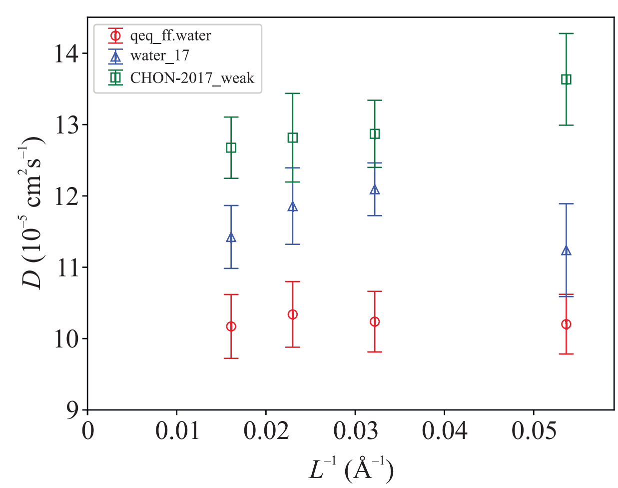

Рис. 2. (Цветной онлайн) Коэффициенты диффузии иона H_3O^+ в воде для трех наборов коэффициента потенциала ReaxFF в зависимости от обратного линейного размера системы. Крестами погрешностей отмечена величина в одно стандартное отклонение. Нормальные условия: $P = 1$ атм, $T = 300$ К, $\rho = 0.997$ г/см^3. 1 ион в системе; число молекул воды: 215, 999, 2743 и 7999

При таких значениях погрешностей размерные эффекты обнаружить не удается – коэффициент наклона аппроксимирующей прямой не отличается от нуля статистически значимо. Экспериментальное значение коэффициентов диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде равны $D_{H3O} = 9.3 \cdot 10^{-5}\,см^2\,с^{-1}$ и $D_{OH} = 5.6 \cdot 10^{-5}\,см^2\,с^{-1}$ [25] соответственно. Отличия от эксперимента не более чем в 1.5 и в 3 раза соответственно. Только с использованием water_17 удалось добиться экспериментального соотношения $D_{H2O} < D_{OH} < D_{H3O}$ [25, 52].

В [23] с потенциалом water_17 получены значения коэффициентов диффузии ионов для системы из 215 молекул воды и одного иона: значения $10.4 \cdot 10^{-5}\,см^2\,с^{-1}$ и $7.8 \cdot 10^{-5}\,см^2\,с^{-1}$ для ионов H_3O^+ и OH^- соответственно. В [24] для CHON-2017_weak для иона H_3O^+ при том же размере системы получено значение $10.9 \cdot 10^{-5}\,см^2с^{-1}$. Параметры систем те же. Результаты в приведенных статьях и в данной работе совпадают в пределах погрешности.

Диффузия вдоль кривой насыщения воды. На фазовой диаграмме воды [41] выбирались точки (T, P) вдоль всей кривой насыщения воды. Для выбранных значений определялась плотность воды [53, 54]. Точные параметры расчетов представлены в дополнительных материалах.

Для указанных точек проведены аналогичные измерения коэффициентов диффузии для размера системы, при котором есть ровно 1000 молекул воды, или 999 молекул воды и 1 ион. Размерные эффекты не оценивались. Использовался только потенциал water_17 как единственный, сохраняющий соотношение между тремя коэффициентами диффузии.

На рисунке 3 представлены результаты моделирования с water_17 и проводится сравнение с двумя группы экспериментальных точек [55, 56]. Погрешности расчетных точек меньше размера маркера. Наблюдается хорошее совпадение с экспериментальными данными, за исключением области низких температур.

На рисунке 4 представлены результаты расчета коэффициентов диффузии для молекул воды и для ионов H_3O^+ и OH^- в воде в аррениусовских координатах. Погрешности расчетных точек меньше размера маркера. Для каждого иона/молекулы проведена прямая методом наименьших квадратов.

Соотношение коэффициентов диффузии ионов и коэффициентов самодиффузии воды представлено в табл. 1. При низких температурах коэффициенты диффузии ионов превосходят коэффициент самодиффузии воды, максимальное отличие в 3 и в 4 раза соответственно для ионов H_3O^+ и OH^- достигается около тройной точки воды. При низких температурах вклад механизма Гротгуса в перемещение ионов преобладает. При высоких температурах три коэффициента диффузии близки, так как роль диффузионного движения увеличивается, и относительный вклад механизма Гротгуса становится мал.

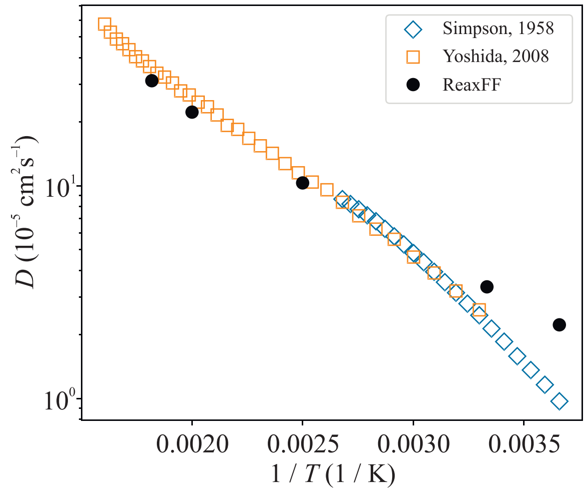

Рис. 3. (Цветной онлайн) Значения коэффициента самодиффузии воды в жидкой фазе вдоль кривой насыщения воды в аррениусовских координатах. Круги – результаты моделирования с потенциалом ReaxFF, набор коэффициентов water_17. 1000 молекул воды в системе. Ромбы и квадраты – экспериментальные значения из работ Simpson [55] и Yoshida [56] соответственно

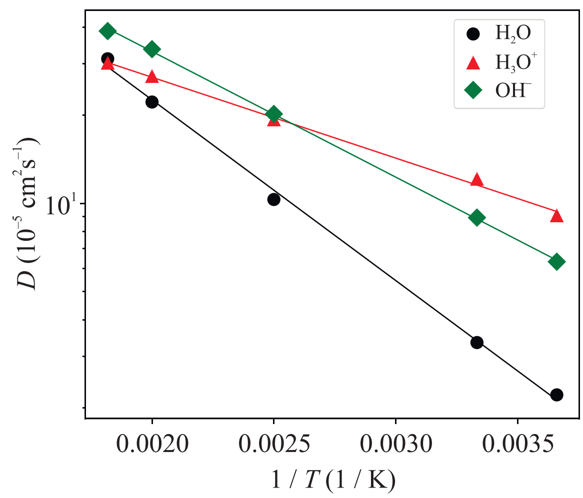

Рис. 4. (Цветной онлайн) Коэффициенты диффузии для молекул воды H_2O и ионов H_3O^+ и OH^- в воде в жидкой фазе вдоль кривой насыщения воды в аррениусовских координатах. Проведены интерполирующие прямые. Набор коэффициентов water_17 потенциала ReaxFF. 1000 молекул воды в системе или 999 молекул воды и 1 соответствующий ион

Таблица 1. Отношение коэффициентов диффузии ионов к коэффициентам диффузии молекул воды

T, (K)	550	500	400	300	273.16
$D_{H_3O^+}/D_{H_2O}$	0.97	1.22	1.87	3.61	4.09
D_{OH^-}/D_{H_2O}	1.24	1.51	1.964	2.67	2.85

Температурные зависимости коэффициентов диффузии хорошо аппроксимируются аррениусовской зависимостью. Это показывает самосогласованность результатов и возможность выделить энергию активации диффузии E молекул/ионов. Величина энергии находится из распределения Больцмана:

$$D(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

По наклону прямых на рис. 4 вычислены значения энергий активации диффузии для молекул воды и ионов H_3O^+ и OH^-, значения представлены в табл. 2. Энергия активации диффузии молекул воды выше энергий ионов, что объясняется механизмом Гротгуса, доступным только ионам и упрощающим их перемещение по сравнению с молекулами H_2O. Превышение энергии активации диффузии иона OH^- над энергией H_3O^+ может быть связано как с различной энергией обмена протонами с соседними молекулами воды, так и с различной диффузионной подвижностью ионов вместе с окружающими молекулами воды и требует дальнейшего изучения.

Таблица 2. Энергии активации диффузии молекул H_2O и ионов H_3O^+ и OH^-

Молекула/ион	H_2O	OH^-	H_3O^+
E, эВ	0.122	0.085	0.055

На рисунке 5 представлена барическая зависимость коэффициента диффузии иона H_3O^+ для четырех изотерм. С имеющейся точностью не удается зафиксировать зависимость от давления при всех температурах. Аналогичные результаты для иона OH^- представлены в дополнительных материалах. Таким образом, полученные на рис. 4 значения для ионов справедливы во всей области фазовой диаграммы от 1 до 300 МПа.

Заключение. Проведено изучение самодиффузии молекул воды и диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде методом молекулярной динамики с использованием потенциала ReaxFF вдоль всей кривой насыщения воды от тройной до критической точки.

1. Коэффициенты диффузии ионов превосходят коэффициенты самодиффузии воды при низких температурах – максимальное превышение в 3 и в 4 раза

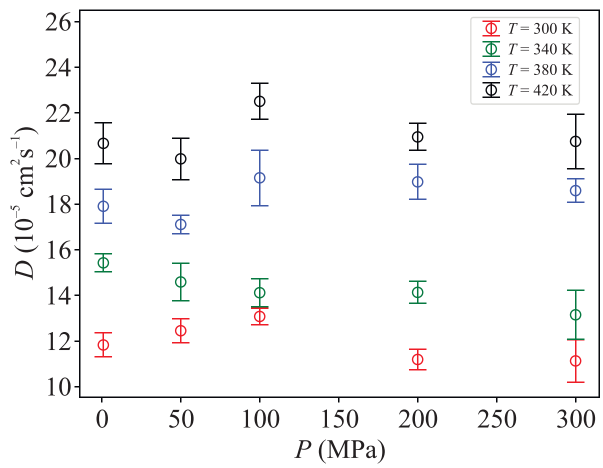

Рис. 5. (Цветной онлайн) Коэффициенты диффузии для ионов H_3O^+ в зависимости от давления в системе для четырех изотерм. Крестами погрешностей отмечена величина в одно стандартное отклонение. В системе 999 молекул воды и 1 соответствующий ион

для ионов H_3O^+ и OH^- соответственно. Это связано со значимостью механизма Гротгуса для переноса ионов в сравнении с диффузионным движением.

2. При высоких температурах диффузионное движение ионов и молекул воды ускоряется, относительный вклад механизма Гротгуса в перенос ионов снижается. Это выражается в близких значениях коэффициентов диффузии ионов и молекул воды.

3. Проведено сравнение с экспериментальными данными вдоль всей кривой насыщения воды для молекул H_2O и при нормальных условиях для ионов H_3O^+ и OH^- – наблюдается хороший уровень согласия почти во всех точках.

4. Обнаружена линейная зависимость коэффициентов диффузии молекул воды и ионов от температуры в аррениусовских координатах. Получены энергии активации диффузии: наибольшая энергия – у молекул H_2O, наименьшая – у иона H_3O^+.

5. Полученные температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов сохраняются в пределах погрешности в диапазоне давлений от 1 до 300 МПа.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (Соглашение # 075-15-2024-200 от 06.02.2024) – А. В. Ланкин, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение # 075-01129-23-00 с Объединенным институтом высоких температур) – А. В. Ланкин, Г. Э. Норман, а также в рамках Программы фундаментальных исследований Научного исследовательского университета “Высшая школа экономики” – Г. Э. Норман.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем*, Научный Мир, М. (2013), 562 с.
2. Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, Математическое моделирование **24**(6), 3 (2012).
3. J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, NY (1990), 574 p.
4. J. M. Joseph, B. S. Choi, P. Yakabuskie, and J. C. Wren, Radiat. Phys. Chem. **77**, 1009 (2008).
5. P. Yakabuskie, J. M. Joseph, and J. C. Wren, Radiat. Phys. Chem. **79**, 777 (2010).
6. V. N. Babichev, K. E. Galeeva, A. N. Kirichenko, A. A. Nekrasov, A. V. Ugodchikova, N. I. Trushkin, A. V. Filippov, Yu. V. Cherepanova, and V. E. Cherkovets, Low-Temp. Plasma, **49**, 563 (2023).
7. K. Daub, X. Zhang, J. J. Noël, and J. C. Wren, Corros. Sc. **53** (1), 11 (2011).
8. R. S. Glass, G. E. Overturf, R. A. van Konynenburg, and R. D. McCright, Corrosion Science **26**(8), 577 (1986).
9. F. King and M. Behazin, Corrosion and Materials Degradation **2**(4), 678 (2021).
10. M. Bagherzadeh, M. Karimi, M. H. C. Dastjerdi, M. A. Asadabad, J. Mokhtari, and A. Babanejhad, Sci. Rep. **13**, 17007 (2023).
11. I. Ali, G. Imanova, T. Agayev, A. Aliyev, T. A. Kurniawan, and M. A. Habila, Rad. Phys. Chem. **223**, 111902 (2024).
12. D. R. Bates, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, L115 (1981).
13. A. V. Lankin and M. A. Orekhov, J. Phys.: Conf. Ser. **946**, 012123 (2018).
14. М. А. Орехов, Журнал физической химии **95**(10), 1538 (2021).
15. M. A. Orekhov, J. Mol. Liq. **322**, 114554 (2021).
16. M. A. Orekhov, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 32398 (2017).
17. A. V. Lankin, G. E. Norman, and M. A. Orekhov, J. Phys. Conf. Ser. **653**, 012155 (2015).
18. S. H. Lee and J. C. Rasaiah, J. Phys. Chem. **100** (4), 1420 (1996).
19. S. H. Lee, Molecular Simulation **39**(11), 89 (2013).
20. J. Huo, J. Chen, P. Liu, B. Hong, J. Zhang, H. Dong, and S. Li, J. Chem. Theory Comput. **19**(13), 4243 (2023).
21. S. A. Fisher and D. Gunlycke, J. Phys. Chem. **123**(26), 5536 (2019).
22. I. Popov, Z. Zhu, A. R. Young-Gonzales, R. L. Sacci, E. Mamontov, C. Gainaru, S. J. Paddison, and A. P. Sokolov, Comm. Chem. **6**, 77 (2023)
23. W. Zhang and A. C. T. van Duin, J. Phys. Chem. B. **121**, 6021 (2017).
24. W. Zhang, X. Chen, and A. C. T. van Duin, J. Phys. Chem. Lett. **9**(18), 5445 (2018).
25. T. S. Light, S. Licht, A. Bevilacqua, and K. R. Morash, Electrochem. Solid State Lett. **8**, E16 (2005).
26. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
27. H. Manzano, W. Zhang, and M. Raju, J. Chem. Phys., **148**, 234503 (2018).
28. A. D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott et al. (Collaboration), J. Phys. Chem. B., **102**(18), 3586 (1998).
29. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
30. D. J. Price and C. L. Brooks III, J. Chem. Phys. **121**, 10096 (2004).
31. J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega, J. Chem. Phys. **122**, 234511 (2005).
32. J. L. F. Abascal and C. Vega, J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).
33. R. Iftimie, P. Minary, and M. E. Tuckerman, Proc. Nat. Acad. Sc. **102**(19), 6654 (2005).
34. A. C. T. van Duin, C. Zou, K. Joshi, V. S. Bryantsev, and W. A. Goddard, Computational Catalysis **14**, 223 (2013).
35. W. Zhang and A. C. T. van Duin, J. Phys. Chem. B. **122**, 4083 (2018).
36. J. L. Achtyl, R. R. Unocic, L. Xu, Y. Cai, M. Raju, W. Zhang, R. L. Sacci, I. V. Vlassiouk, P. F. Fulvio, P. Ganesh, D. J. Wesolowski, S. Dai, A. C. T. van Duin, M. Neurock, and F. M. Geiger, Nat. Comm. **6**, 6539 (2015).
37. O. R. Gittus and F. Bresme, J. Chem. Phys. **155**, 114501 (2021).
38. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика, том V, Статистическая физика. Том 1*, 5-е изд., Физматлит, М. (2003), 616 с.
39. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика*, 6-е изд., стереот., Физматлит, М. (2021), 544 с.
40. I.-C. Yeh and G. Hummer, J. Phys. Chem. B **108**(40), 15873 (2004).
41. M. F. Chaplin, *Structure and Properties of Water in its Various States. Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society. Part I.*, Wiley, NY (2019).
42. M. Matsumoto, T. Yagasaki, and H. Tanaka, J. Chem. Phys. **39**(1), 61 (2017).
43. А. В. Ланкин, Г. Э. Норман, М. А. Орехов, Журнал физической химии **90**(5), 710 (2016).
44. A. V. Lankin and M. A. Orekhov, J. Phys. Conf. Ser. **774**, 012035 (2016).

45. A. K. Rappe and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A **95**(8), 3358 (1991).
46. A. Nakano, Comput. Phys. Commun. **104**(1–3), 56 (1997).
47. S. Plimpton, J. Comp. Phys. **117** (1), 1 (1995).
48. V. Stegailov, E. Dlinnova, T. Ismagilov, M. Khalilov, N. Kondratyuk, D. Makagon, A. Semenov, A. Simonov, G. Smirnov, and A. Timofeev, Int. J. High Perform. Comput. Appl. **33**(3), 507 (2019).
49. E. Dlinnova, S. Biryukov, and V. Stegailov, Advances in Parallel Computing **36**, 574 (2020).
50. A. Shamsutdinov, M. Khalilov, and T. Ismagilov, Proc. Int. Conf. Mat. Mod. Supercomp. Tech. **36**, 401 (2020).
51. M. Holz, S. R. Heil, and A. Sacco, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4740 (2000).
52. P. Atkins and J. de Paula. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (2002), 1149 c.
53. А. А. Александров, К. А. Орлов, В. Ф. Очков, URL: http://twt.mpei.ac.ru/rbtpp/index.html.
54. А. А. Александров, К. А. Орлов, В. Ф. Очков, *Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики*, МЭИ, М. (2009), 224 с.
55. J. H. Simpson and H. Y. Carr, Phys. Rev. **111** (5), 1201 (1958).
56. K. Yoshida, N. Matubayasi, and M. Nakahara, J. Chem. Phys., **129**, 214501 (2008).