

КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА И НИТРАТА ЛАНТАНА СОГЛАСНО ДАННЫМ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2022 г. П. Р. Смирнов^а, *, О. В. Гречин^б, А. С. Вашурин^б

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бНИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

Из полученных в ходе эксперимента по дифракции рентгеновских лучей на жидкостях данных вычислены функции радиального распределения водно-электролитных систем, содержащих хлорид и нитрат лантана, в значительном интервале концентраций. Созданы разнообразные модели структуры исследованных систем. Для каждой модели рассчитан набор теоретических функций и проведено их сравнение с функциями, установленными в результате эксперимента. На основании наилучшей корреляции между экспериментом и расчетом определены оптимальные варианты. Получены количественные значения структурного описания ближнего окружения ионов, такие как числа координации, расстояния в рассеивающих группах и параметры ионных пар различных типов. Выявлено, что упорядоченность в ближнем окружении, формируемая ионом La^{3+} в водно-электролитных смесях его хлорида и нитрата, и ее трансформация при изменении концентрации схожи в обеих системах.

Ключевые слова: водные растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22030114

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства иона La^{3+} и, в частности, структура ближней упорядоченности, формируемая им в растворах, вызывают значительный интерес исследователей в силу его высокой комплексообразующей способности. Структурные исследования водных растворов солей лантана, выполненные до 2012 г., обобщены в обзорах [1, 2]. Из работы [1] следует, что в разбавленных растворах, где достаточно молекул растворителя для полного структуроформирования, координационное число (КЧ) иона La^{3+} равно девяти, координационная оболочка имеет форму тригональной призмы с тремя дополнительными молекулами воды вне ее. Усредненное расстояние до шести ближних молекул воды составляет 0.252 нм, а до трех других, расположенных в аксиальном положении, – 0.265 нм. Вторая оболочка координации четко не установлена: количество молекул в ней составляет от 6 до 23.4, а расстояния – от 0.460 до 0.500 нм. Ион La^{3+} проявляет способность к ионной ассоциации. Выявлены как контактные, так и неконтактные ионные пары в зависимости от химической природы анионов и концентрации. В обзоре [2] приведенный диапа-

зон расстояний La^{3+} –O находится в интервале от 0.250 до 0.265 нм, а КЧ – от 8 до 9.1.

Впоследствии методом молекулярной динамики (МД) определено среднее КЧ иона La^{3+} , равное 9.5, и расстояние до молекул воды, координируемых в первой оболочке, – 0.261 нм. Вторая оболочка координации имеет 25.6 молекул растворителя на расстоянии 0.470 нм. Помимо нона- и декагидратов с трехшапочной тригональной и квадратной призматической структурой в системе присутствует незначительное количество октагидратов [3]. Тем же методом установлено, что первая сфера из девяти молекул воды находится на расстоянии 0.250 нм, вторая из 18-ти молекул – на расстоянии 0.469 нм [4]. Путем вычислений с использованием волновых функций также подтверждено КЧ иона La^{3+} , равное девяти [5]. На основании анализа угловых функций распределения сделан вывод о том, что предпочтительной геометрией первой координационной сферы иона лантана является не трехшапочная тригональная призма, а удлиненная квадратная антипризма [6]. В другой работе отмечается, что геометрия координационной сферы иона лантана представляет собой либо искаженную трехша-

почную тригональную призму, либо искаженную удлиненную квадратную антипризму [7]. Методами МД и EXAFS-спектроскопии установлено, что в 0.1 М растворе нитрата лантана катион координирует в первой сфере 9.5 молекул воды на расстоянии 0.257 нм [8, 9]. Вторая оболочка сформирована из семнадцати молекул воды на расстоянии 0.471 нм. Установлено, что нитрат-ион отсутствует в первой координационной сфере иона La^{3+} . Координация катионом девяти молекул воды подтверждена и методом спектроскопии КР [10, 11]. Расстояние $\text{La}^{3+}-\text{O}$, равное 0.257 нм, при КЧ иона La^{3+} , равном девяти, было также подтверждено методом МД [12].

Результаты исследований ионной ассоциации в растворах лантана весьма неоднозначны. Так, методом абсорбционной спектроскопии установлено, что в водных растворах хлорида и бромиды лантана при увеличении концентрации вплоть до 3.3 моль/л образуются только неконтактные ионные пары [13]. Методом спектроскопии КР в концентрированных растворах перхлората лантана выявлено образование неконтактных и контактных ионных пар [14]. В растворах LaCl_3 хлорокомплексы вида $\{\text{La}(\text{OH}_2)_{9-n}\text{Cl}_n\}^{+3-n}$ ($n = 1-3$) обнаружены в более широком концентрационном диапазоне 0.5–3.05 моль/л. Отмечена слабая устойчивость этих комплексов и их исчезновение при концентрациях < 0.1 моль/л. В растворах $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ в интервале концентраций от 0.121 до 1.844 моль/л также обнаружены комплексы вида $\{\text{La}(\text{OH}_2)_{9-n}(\text{NO}_3)_n\}^{+3-n}$ ($n = 1, 2$), исчезающие при разбавлении. В растворах сульфата лантана образуются внутрисферные комплексы, в которых сульфат-ион ведет себя как монодентатный лиганд [15]. При этом даже при очень сильном разбавлении (0.00026 моль/л) предполагается частичное сохранение контактных ионных пар (КИП). Растворы хлорида, нитрата и сульфата лантана исследованы с применением спектроскопии диэлектрической релаксации [16]. Доказана высокая степень гидратируемости катиона вплоть до частичного формирования им третьей координационной сферы. Установлено, что его ассоциация с анионами усиливается в следующем порядке $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$, при этом образуются дважды сольваторазделенные ионные пары типа 1 : 1. Отсутствие в растворах хлорида лантана КИП при концентрациях < 1.3 моль/л выявлено методом спектроскопии КР в работе [17]. Авторы отмечают увеличение количества сольваторазделенных ионных пар с ростом концентрации.

Несмотря на многообразие проведенных исследований, не установлено очевидного влияния концентрации на структуру гидратных оболочек катиона. С целью определения изменения структуры ближнего окружения ионов с концентраци-

ей в настоящей работе исследованы растворы хлорида и нитрата лантана в наиболее широком для метода РСА концентрационном диапазоне. Следует отметить, что данная работа является продолжением системного исследования нашей группой растворов солей лантаноидов [18, 19].

О структуроопределяющих свойствах изучаемых в работе анионов известно, что ион Cl^- гидратирован шестью–семью молекулами, находящимися на среднем расстоянии 0.315 нм [20, 21]. Весьма спорно значение его гидратного числа 7.5–8, определенное в концентрированном растворе хлорида лития [22]. Нитрат-ион имеет слабоструктурированную, очень подвижную гидратную оболочку [23], поэтому количество молекул воды в ней сильно зависит от концентрации и природы катиона. Так, расстояние $\text{N}-\text{OH}_2$ определяется в весьма широком интервале значений от 0.340 до 0.385 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали модельный подход к анализу функций радиального распределения ($\Phi_{\text{РР}}$), полученных в ходе эксперимента для насыщенных растворов хлорида и нитрата лантана и растворов с мольными соотношениями 1 : 20, 1 : 40 и 1 : 80, определенных методом дифракции рентгеновских лучей на жидкостях в работе [24]. Он заключается в создании разнообразных моделей структурной упорядоченности в водно-электролитных смесях и последующем вычислении набора теоретических функций для каждой модели. Далее оценивали корреляцию теории и эксперимента с последующей оптимизацией моделей до достижения лучшего согласования теоретических и экспериментальных функциональных зависимостей. Это позволило получить наилучшие варианты структурной организации исследуемых растворов.

Для вычисления структурно значимых функциональных зависимостей из результатов эксперимента и их аналогов для разработанных моделей применяли программу KURVLR [25]. В расчеты были включены величины интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения, определенные в ходе эксперимента при каждом шаге углового сканирования, которые корректировали путем введения поправок на фоновое излучение и поглощение образца, число сортов атомов и соответствующие им концентрации, число точек, достигнутых в ходе эксперимента, величины волнового вектора для каждой экспериментальной точки, стехиометрический объем, длину волны излучения, значения амплитуд рассеяния каждым атомом, интенсивности некогерентного рассеяния и их долю в общей интенсивности рассеяния.

Структурные функции $i(s)$ определяли по выражению:

$$i(s) = I^{coh}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

в котором $I^{coh}(s)$ — интенсивность когерентного рассеяния, x_i — число атомов сорта i в стехиометрическом объеме V , $f_i(s)$ — рассеивающие факторы i -го атома.

ФРР рассчитывали путем преобразования Фурье по формуле:

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{max}} si(s)M(s) \sin r s ds, \quad (2)$$

где ρ_0 — средняя плотность рассеяния системы, вычисленная по формуле: $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$, $M(s)$ — модифицирующая функция, получаемая согласно выражению:

$M(s) = [\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)] \exp(-100s^2)$, а s_{max} — максимальное значение волнового вектора, возможное при проведении эксперимента.

Исходя из определенной в ходе проведения эксперимента информации и литературных источников созданы модели структуры исследуемых водно-электролитных систем. Размещение ионов и молекул в них осуществляли путем задания координат для каждой частицы. Собственную структуру растворителя, которая не была нарушена ионами, включали в расчеты в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов. Для расчета теоретических функций вводили количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их среднеквадратичные отклонения от положения равновесия. Радиусы молекулярных комплексов определяли на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводили по формуле:

$$i(s)_{calc} = \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) 4\pi R_j^3 V^{-1} \{ \sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s) \} (R_j s)^{-3} \exp(-B_j s^2). \quad (3)$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях, характеризующимся расстоянием r_{ij} , температурным фактором b_{ij} и количеством парных взаимодействий n_{ij} между атомами i и j . Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом. R_j — радиус сферического объема вокруг j -го атома, а B_j — параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности. Математическим критерием соответствия функций служил фактор рассогласования, рассчитанный по методу наименьших квадратов в каждой точке структурных функций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены ФРР исследованных растворов. Они схожи между собой. Первый пик на всех ФРР при 0.260–0.265 нм отражает вклады от рассеивающих групп катион–первая координационная сфера (La^{3+} – OH_2) в общую картину рассеяния и включает в себя вклады от расстояний между ближайшими молекулами воды, реализуемые при 0.290 нм. На ФРР водно-электролитной системы, включающей хлорид лантана, на первом пике имеется плечо с правой стороны. Оно определяется вкладами от гидратации анио-

нов (Cl^- – H_2O) на среднем расстоянии 0.310 нм. Второй пик у насыщенного раствора LaCl_3 имеет место при 0.490 нм и сдвигается в сторону меньших расстояний при разбавлении. У насыщенного раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ он находится на расстоянии 0.470 нм и не меняет своего положения с разбавлением. Этот пик содержит вклады от расстояний от катиона до второй координационной сферы (La^{3+} – H_2O_{II}) с примерным расстоянием 0.470 нм и вклады от расстояний между молекулами воды по ребру тетраэдра в сетке растворителя ~0.450 нм. В четвертый широкий и интенсивный пик, находящийся в интервале 0.6–0.7 нм, вносит вклад большое количество взаимодействий, поэтому не ставилась задача его расшифровки и количественной обработки.

Модельный подход изначально использовался для насыщенного раствора хлорида лантана. Первичная модель, включавшая девять молекул воды в ближайшем окружении катиона и шесть молекул воды в гидратной сфере аниона при независимой гидратации ионов, не привела к удовлетворительному соответствию экспериментальной и расчетной функций. Интенсивность первого пика, соответствующего взаимодействию иона La^{3+} с его первой координационной сферой, и плеча с правой стороны этого пика на расчетных функциях была значительно завышена. Интенсив-

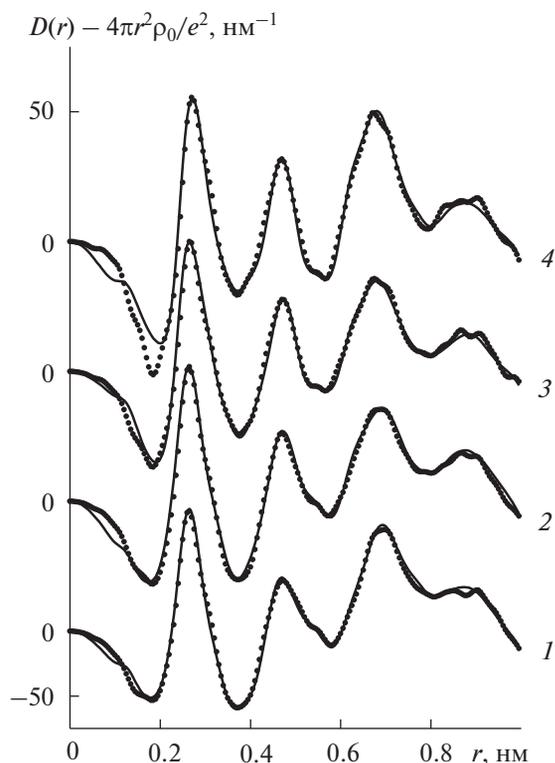


Рис. 1. Экспериментальные функции радиального распределения водных растворов хлорида лантана с мольными соотношениями соль : вода = 1 : 14.5 (1), 1 : 20 (2), 1 : 40 (3), 1 : 80 (4) (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

ность второго пика, наоборот, была существенно ниже. Поэтому в следующей модели количество молекул воды в ближнем окружении ионов было уменьшено. Для описания второго пика в модель была включена неконтактная ионная пара. Рассчитанные функции хорошо соответствовали экспериментальным. В результате проведенной корректировки в качестве оптимального выявлен вариант, в котором катион координирует шесть молекул воды на расстоянии 0.256 нм. Сформированы неконтактные ионные ассоциаты с расстоянием $\text{La}^{3+}-\text{Cl}^-$ 0.490 нм. Анионы также имеют несколько устойчивых взаимодействий с молекулами воды их гидратных сфер на расстоянии 0.310 нм. Такие взаимодействия, нехарактерные для анионов в столь концентрированной системе, возникают из-за их устойчивого расположения в начинающейся формироваться второй координационной сфере катиона и соседства с определяющими ее молекулами растворителя и молекулами воды первой сферы. Соответствие расчетной и экспериментальной функций показано на рис. 1, а основные параметры модели приведены в табл. 1.

Далее анализировали раствор с мольным соотношением 1 : 20. За основу при разработке модели

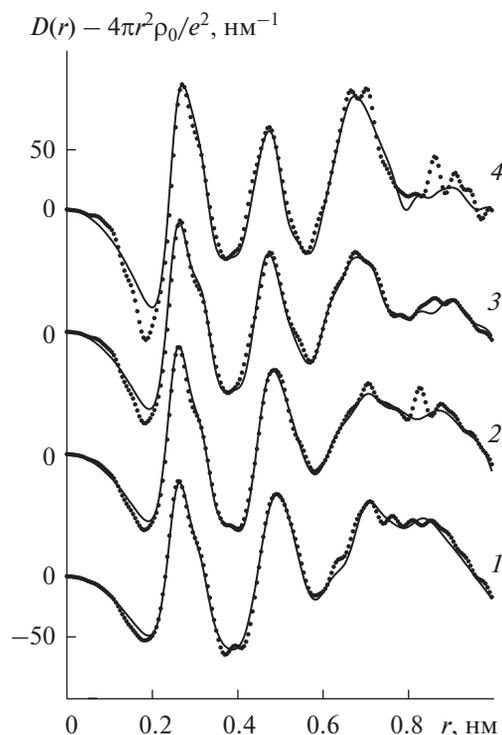


Рис. 2. Экспериментальные функции радиального распределения водных растворов нитрата лантана с мольными соотношениями соль : вода = 1 : 13 (1), 1 : 20 (2), 1 : 40 (3), 1 : 80 (4) (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

была взята модель, полученная в качестве оптимальной для насыщенного раствора с соответствующим изменением концентраций компонентов. Расчетные функции показали необходимость корректировки первоначального варианта. Первый и второй пики на расчетных функциях оказались менее интенсивными, чем экспериментальные. Это свидетельствовало о недостатке молекул воды, включенных в координационные оболочки катиона. Добавление в модели молекул воды в аксиальные положения первой координационной сферы катиона и увеличение количества молекул растворителя в его второй координационной сфере привели к хорошему соответствию функций.

По аналогичному алгоритму осуществляли модельный подход и к анализу более разбавленных растворов. Соответствие расчетных и экспериментальных функций показано на рис. 1, а основные параметры оптимальных моделей приведены в табл. 1. В результате можно заключить, что при разбавлении насыщенного водного раствора хлорида лантана происходят следующие структурные изменения в ближнем порядке, формируемом ионами. Число молекул воды в первой координационной сфере иона La^{3+} возрастает от шести до девяти. При этом три молекулы раство-

Таблица 1. Основные структурные параметры оптимальных моделей водных растворов хлорида лантана

Тип взаимодействия	Мольное соотношение							
	1 : 14.5		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>
La ³⁺ –O	0.258	6.2	0.253	6.0	0.252	6.0	0.252	6.0
	–	–	0.265	1.45	0.265	3.0	0.265	3.0
La ³⁺ –O _{II}	0.460	4.2	0.467	6.5	0.470	10.4	0.470	16.0
Cl [–] –O	0.310	3.8	0.316	4.5	0.320	6.0	0.325	6.5
La ³⁺ –Cl [–]	0.490	2.2	0.505	2.2	0.505	1.7	0.495	1.5

Примечание. Здесь и в табл. 2 *r* – межчастичное расстояние, нм; *n* – количество парных взаимодействий, реализующихся на расстоянии *r*.

Таблица 2. Основные структурные параметры оптимальных моделей водных растворов нитрата лантана

Тип взаимодействия	Мольное соотношение							
	1 : 13		1 : 25		1 : 40		1 : 80	
	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>
La ³⁺ –O	0.258	6.1	0.255	6.0	0.252	6.0	0.252	6.0
	–	–	0.266	0.5	0.265	2.8	0.265	3.0
La ³⁺ –O _{II}	0.480	3.0	0.480	4.1	0.484	12.8	0.484	15.0
N–O _{H₂O}	0.345	4.0	0.345	4.0	0.345	6.0	0.345	9.0
La ³⁺ –N	0.405	1.5	0.403	1.5	0.403	1.5	0.403	1.5

рителя занимают в координационной сфере катиона аксиальные положения. Количество молекул воды во второй координационной оболочке иона La³⁺ возрастает до шестнадцати, неконтактный ионный тройник теряет один анион, превращаясь в неконтактную ионную пару. Анионы формируют гидратное окружение из 6.5 молекул воды.

Затем по аналогичному алгоритму был использован модельный подход для анализа структуры водных растворов нитрата лантана. Нитрат-ион был задан в виде плоской фигуры с расстояниями N–O и O–O 0.126 и 0.219 нм соответственно. Функции, рассчитанные для моделей, включавших независимую гидратацию ионов, не полностью соответствовали экспериментальным. На расчетных функциях отсутствовало плечо с правой стороны основного пика и интенсивность в области 0.4 нм была ниже, чем на экспериментальных ФРП. Включение в модели ионных ассоциатов неконтактного типа, в которых атом кислорода иона NO₃[–] находился на расстоянии La³⁺–O(NO₃[–]) 0.315 нм, а расстояние La³⁺–N составляло 0.405 нм, привело в итоге к хорошему соответствию функций (рис. 2). Параметры оптимальных моделей приведены в табл. 2. Анализ таблицы показал, что при разбавлении насыщенного водного раствора нитрата лантана число мо-

лекул воды в первой координационной сфере иона La³⁺ возрастает от шести до девяти. При этом три молекулы растворителя занимают в координационной сфере катиона аксиальные положения. Количество молекул воды во второй координационной оболочке катиона возрастает до шестнадцати, неконтактный ионный ассоциат сохраняется во всем исследованном концентрационном интервале. Дробное значение количества взаимодействий La³⁺–N свидетельствует о том, что в растворах присутствуют как неконтактные ионные пары, так и более сложные ассоциаты. Количество молекул воды в гидратных сферах анионов с разбавлением возрастает до девяти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уменьшение концентрации растворов хлорида и нитрата лантана ведет к схожим изменениям в структуре ближнего окружения катиона, а именно к увеличению количества молекул воды в его первой координационной оболочке от шести до девяти. При этом три молекулы воды последовательно занимают аксиальные положения. Неконтактные ионные ассоциаты сохраняются в растворах во всем исследованном интервале концентраций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-43-370001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. № 3. С. 366. [*Smirnov P.R., Trostin V.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. № 3. P. 3600.] <https://doi.org/10.1134/S1070363212030036>
2. *D'Angelo P., Spezia R.* // Chemistry. 2012. V. 18. № 36. P. 11162. <https://doi.org/10.1002/chem.201200572>
3. *Lutz O.M.D., Hofer T.S., Randolph B.R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 536. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.065>
4. *Marjolin A., Gourlaouen C., Clavaguéra C. et al.* // J. Mol. Model. 2014. V. 20. P. 2471. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2471-6>
5. *Zhang J., Heinz N., Dolg M.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 14. P. 7700. <https://doi.org/10.1021/ic500991x>
6. *Morales N., Galbis E., Martínez J.M. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 21. P. 4275. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02067>
7. *Qiao B., Skanthakumar S., Soderholm L.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 3. P. 1781. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01018>
8. *Migliorati V., Serva A., Terenzio F.M. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 11. P. 6214. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00207>
9. *Migliorati V., Serva A., Sessa F., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 10. P. 2779. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b12571>
10. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 4235. <https://doi.org/10.1039/C7DT00008A>
11. *Rudolph W.W., Irmer G.* // J. Solut. Chem. 2020. V. 49. P. 316. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00960-w>
12. *Shiery R.C., Fulton J.L., Balasubramanian M. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 5. P. 3117. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03438>
13. *Sharma V., Böhm F., Seitz M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 21. P. 8383. <https://doi.org/10.1039/c3cp50865j>
14. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 295. <https://doi.org/10.1039/C4DT03003F>
15. *Rudolph W.W., Irmer G.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 84999. <https://doi.org/10.1039/c5ra16900c>
16. *Friesen S., Krickl S., Luger M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 8812. <https://doi.org/10.1039/C8CP00248G>
17. *Roy S., Patra A., Saha S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 37. P. 8141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c05681>
18. *Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 96. [*Smirnov P.R., Grechin O.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 79.] <https://doi.org/10.1134/S0036024418010259>
19. *Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Известия АН. Сер. хим. 2018. № 1. С. 23. [*Smirnov P.R., Grechin O.V.* // Russ. Chem. Bull. Intern. Edition. V. 67. № 1. P. 23.]
20. *Antalek M., Pace E., Hedman B. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 4. P. 044318. <https://doi.org/10.1063/1.4959589>
21. *Bankura A., Santra B., DiStasio R.A. Jr. et al.* // Mol. Phys. 2015. V. 113. № 17–18. P. 2842. <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1059959>
22. *Pluhařová E., Fischer H.E., Mason P.E. et al.* // Mol. Phys. 2014. V. 112. № 9–10. P. 1230. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.875231>
23. *Cordeiro R.M., Yusupov M., Razzokov J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 6. P. 1082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b08172>
24. *Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 15.
25. *Johansson G., Sandström M.* // Chem. Scripta. 1973. V. 4. № 5. P. 195.