

Влияние ядерных квантовых эффектов на колебательный спектр и структуру эндофуллерена $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$

Д. О. Потапов⁺¹⁾, Н. Д. Кондратюк^{+*×}

⁺Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

^{*}Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18 апреля 2024 г.

После переработки 3 мая 2024 г.

Принята к публикации 5 мая 2024 г.

Структурные и динамические свойства молекулы воды претерпевают изменения в случае ее нахождения внутри фуллерена ($\text{H}_2\text{O}@C_{60}$). В данной работе был впервые применен метод атомистического моделирования с учетом ядерных квантовых эффектов для описания низкотемпературной динамики и изменения структуры молекулы воды, заключенной в фуллерене при 5 К. Для расчета взаимодействий в данной системе используется машинно-обученный потенциал на траекториях из DFT. Нулевые колебания и делокализация ядер учитываются с помощью фейнмановских интегралов по траекториям.

DOI: 10.31857/S123456782412005X, EDN: NBBXNG

1. Введение. Эндофуллеренами называют соединения, в которых атомы или малые молекулы находятся в полости фуллеренов C_{60} или C_{70} . Полость фуллерена предоставляет возможность изучения необычных свойств инкапсулированных веществ. Эндофуллерены привлекают к себе большое внимание благодаря своим уникальным электронным, магнитным и оптическим свойствам, являются перспективными кандидатами в качестве кубитов [1], молекулярных устройств хранения памяти [2], а также имеют потенциальные применения в биологии и медицине [3–5]. Одним из наиболее хорошо изученных примеров является эндофуллерен с водой в качестве “гостевой” молекулы $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$. Визуализация представлена на рис. 1.

Кристалл $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ является примером редкой физической системы, в которой молекулы воды находятся в конденсированном состоянии в отсутствие системы водородных связей между молекулами. Эндофуллерен $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ удалось впервые синтезировать Куротоби и Мурато [6]. Синтез эндофуллерена с крупной молекулой внутри стал возможен благодаря методу “молекулярной хирургии”, который состоит из серии химических реакций по открытию клетки C_{60} , в которую можно внедрить молекулу, с последующим закрытием клетки, в которой “гостевая” молекула оказывается внутри. С момента своего синтеза $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ выступал в качестве материала для исследова-

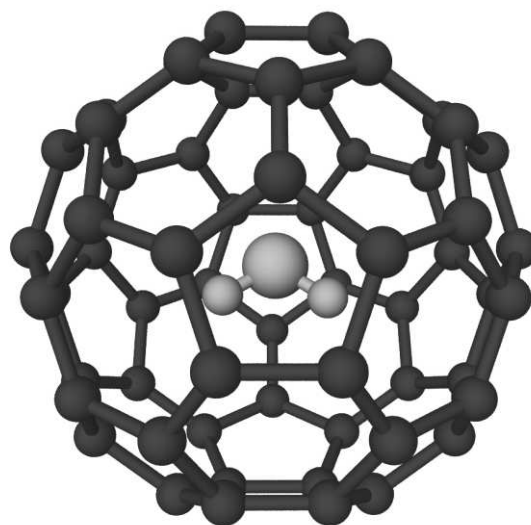


Рис. 1. (Цветной онлайн) Эндофуллерен $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$. Снимок вычислительной ячейки, для которой проведены расчеты структуры и динамических свойств.

ования орто-пара конверсии воды методами ядерного магнитного резонанса [7, 8], инфракрасной [8, 9] и терагерцовой [10, 11] спектроскопии. Помимо этого, в литературе обсуждается возможность реализации в кристалле эндофуллерена ферроэлектрической фазы [12, 13], и связанного с этим вопроса экранирования дипольного момента воды [14–17]. Дополнитель-

¹⁾e-mail: potapov.do@phystech.edu

ным вопросом является природа вращения молекулы воды внутри фуллерена – является ли она свободной или же ограничена локальными минимумами, создаваемыми потенциалом C_{60} [10, 17]?

Первые вычислительные работы по моделированию эндофуллеренов [18] использовали классическую молекулярную динамику с эмпирическим парным потенциалом для исследования трансляционного и вращательного движения малых молекул внутри фуллерена. Доступные современные вычислительные мощности дают возможность исследовать взаимодействие гостевых молекул с клеткой фуллерена с использованием первопринципных методов. Движение H_2O внутри C_{60} было characterized Бухером в [17] как свободное вращение: отмечено быстрое затухание вращательной автокорреляционной функции молекулы воды внутри фуллерена при $T = 100$ К, что гораздо ниже температуры плавления льда. Внутри фуллерена молекула воды проявляет небольшое увеличение длины связи О-Н и уменьшение угла $\angle HON$ [20, 19]. В соответствии с растяжением связи ОН, колебательные частоты воды смещаются в красную область в ограниченном объеме.

В методе теории функционала электронной плотности (DFT), применяемом для расчета свойств материалов [21–23], несмотря на использование квантового описания электронной подсистемы, ядра атомов представляются материальными точками. Однако, пренебрежение ядерными квантовыми эффектами может быть существенным источником ошибки в случае, если система содержит легкие ядра, особенно при низких температурах.

За предыдущие два десятилетия активно развивался метод молекулярной динамики на интегралах по траекториям (PIMD) для учета квантовых эффектов ядер [24]. Это семейство методов основано на изоморфизме между приближенной (из-за конечного числа звеньев P) квантовой статсуммой для N частиц и классической статсуммой для $N \cdot P$ частиц со следующим гамильтонианом [25]:

$$H_q = \sum_{i=1}^P \left[\sum_{j=1}^N \frac{[\mathbf{p}_j^i]^2}{2m_j} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 (\mathbf{r}_j^i - \mathbf{r}_j^{i+1})^2 + \frac{V^i}{P} \right],$$

где P – число звеньев (слоев разложения Троттера) в квантовом полимере, \mathbf{p}^i и m_j – фиктивный импульс и масса частицы в методе зацикленного полимера с термостатом (TRPMD), $\omega_P = \sqrt{P}/\beta\hbar$, $\beta = 1/k_B T$, а $V^i = V(\mathbf{r}_1^i, \dots, \mathbf{r}_N^i)$ – потенциал взаимодействия между звеньями с одинаковым i . Таким образом, квантовое описание атома основывается на моделировании циклического полимера, состоящего из взаимо-

действующих образов. Взаимодействие $V(\mathbf{r}_1^i, \dots, \mathbf{r}_N^i)$ может рассчитываться при помощи теории функционала электронной плотности или используя классический потенциал. Использование TRPMD увеличивает в P раз вычислительную сложность расчетов по сравнению с классической МД или DFT.

TRPMD активно применяется для моделирования колебательных спектров и радиальных функций распределения для систем, содержащих молекулы воды [26–28]. Однако, использование TRPMD для точного моделирования колебательных спектров должно быть сопряжено с реализацией продвинутых схем термостатирования для устранения нефизичного сглаживания колебательных пиков и резонансов мод циклического полимера с колебаниями в молекуле [27, 29].

Вычислительные работы по исследованию динамики молекулы воды внутри фуллерена вынуждены были использовать в моделировании температуры выше $T > 50$ К из-за невозможности описания возникающих при более низких температурах квантовых эффектов, связанных с движением ядер [17, 30]. Для того чтобы описать влияние квантовых эффектов на движение ядер при низких температурах в данной работе было решено впервые применить метод молекулярно-динамического моделирования на интегралах по траекториям для системы эндофуллерена $H_2O@C_{60}$.

2. Методы и подходы для описания эндофуллерена. Нормальные моды колебаний для системы атомов могут быть получены в гармоническом приближении как собственные значения гессиана энергии для координат атомов \mathbf{r}_0 , соответствующих локальному минимуму энергии:

$$H_{ij} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{\mathbf{x}=\mathbf{r}_0}.$$

Были проведены расчеты оптимизации геометрии эндофуллерена методом теории функционала электронной плотности в пакете VASP [31] с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [32] с поправкой Grimme-D3 [33] для учета дисперсионных взаимодействий. Все расчеты выполнялись в гамма-точке в базисе плоских волн с энергией обрезки в 700 эВ. Оптимизированная структура подавалась на вход пакета Phonopy [34] для создания смещений атомов с целью построения матрицы Гессе из энергий, посчитанных в DFT.

Анализ нормальных мод не учитывает ангармонизм и позволяет исследовать колебательные моды только возле одной из многих возможных конфигураций, соответствующих локальному миниму-

му энергии. Альтернативным подходом для анализа спектра колебаний может выступать Фурье-образ автокоррелятора скорости $C_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$ или дипольного момента. Однако, для снижения шумов в автокорреляторе нужно рассчитать длинную траекторию [35], что оказывается существенной проблемой при использовании метода DFT.

Машиннообученные потенциалы на основе сил и энергий из расчетов DFT могут выступать в качестве инструмента для увеличения производительности расчетов [36–38]. Для описания взаимодействий в системе $H_2O@C_{60}$ был обучен потенциал МТР [39] на основе конфигураций из короткой траектории (20 пс), посчитанной в VASP с NVT-ансамблем при $T = 1000$ К для лучшей выборки. Впоследствии, обучающая выборка потенциала также дополнялась за счет активного обучения. В подходе активного обучения из траекторий МД с предобученным потенциалом отбираются конфигурации, для которых наблюдается наибольшая неопределенность в предсказании потенциала [39]. Для данных конфигураций проводится *ab initio* расчет энергий и сил, они добавляются в обучающую выборку и проводится дообучение потенциала. Среднеквадратичная ошибка предсказания энергии и сил потенциалом МТР составила 1.3 мэВ/атом и 0.076 эВ/Å соответственно. Мы описываем одиночный эндофуллерен, так как потенциалы типа МТР не могут учитывать дальнедействующие невалентные взаимодействия, появляющиеся в кристалле. По предварительным оценкам, соседние эндофуллерены в структуре кристалла не вносят значимый вклад в рассчитываемые свойства.

После подготовки потенциала были проведены расчеты классической МД с потенциалом МТР с использованием NVT-термостата Нозе–Гувера при температуре 5 К в пакете LAMMPS [40]. Расчеты проводились для кубической ячейки со стороной 10 Å, содержащей один эндофуллерен, без периодических граничных условий. Длина траектории составила 10 нс. Полученные спектры $\tilde{C}_{vv}(\omega)$ автокоррелятора скорости приведены на рис. 2.

Известно, что ядерные квантовые эффекты оказывают существенное влияние на динамику в системах, содержащих молекулы воды, вплоть до комнатных температур [24]. В связи с этим, в данной работе также были проведены расчеты системы эндофуллера с водой с применением метода молекулярной динамики на интегралах по траекториям для учета ядерных квантовых эффектов. Была выбрана реализация TRPMD в рамках пакета i-PI [41] с использованием интерфейса LAMMPS для расчета энергий и сил межатомного взаимодействия с обученным

потенциалом взаимодействия МТР. Для ускорения оценки распределения конформаций в фазовом пространстве использовалась продвинутая схема термостатирования PILE-G [28] с температурой 5 К. Каждый атом был представлен 64 звеньями квантового полимера. Получение квантово-динамических корреляционных функций из траекторий в мнимом времени подробно описано в [42]. Здесь же опишем кратко проведенную процедуру.

TRPMD при усреднении по звеньям позволяет получить Кубо-преобразованную автокорреляционную функцию скорости $K_{vv}(t)$ в мнимом времени. Применяв преобразование Фурье к $K_{vv}(t) \rightarrow \tilde{K}_{vv}(\omega)$, можно перейти к Фурье-образу квантовой автокорреляционной функции в реальном времени [25]:

$$\tilde{C}_{vv}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}} \tilde{K}_{vv}(\omega), \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

3. Колебательный спектр молекулы воды.

Проведено сравнение колебательных спектров, посчитанных из классической МД, анализа нормальных мод и с учетом ядерных квантовых эффектов (TRPMD). Полученные вышеперечисленными методами спектры приведены на рис. 2 синим, зеленым и красным цветами соответственно.

Спектр колебаний связей ОН и угла \angle НОН (в центре и справа на рис. 2), рассчитанный из TRPMD, обладает значительным уширением по сравнению с классической МД. Для частот, соответствующих колебаниям длины связи молекулы воды, наблюдается широкая линия в спектре, образующаяся в результате наложения пиков антисимметричной и симметричной моды. Данное уширение также наблюдалось в предыдущих работах по TRPMD для воды [27] и связано с эффектами делокализации атомов водорода при низких температурах. В классической МД наблюдаются отдельно различимые пики для симметричной и антисимметричной моды колебаний на 3702 и 3788 см^{-1} соответственно; для колебания угла \angle НОН на 1581 см^{-1} . Пики смещены в область более низких частот относительно спектра, полученного из анализа нормальных мод, что может быть обусловлено температурными и ангармоническими эффектами, которые позволяют наблюдать динамические расчеты. В эксперименте [9] для эндофуллера $H_2O@C_{60}$ при $T = 5$ К были измерены частоты чистых колебательных переходов, которые составили 1570 см^{-1} для угла \angle НОН и 3573 см^{-1} для связи ОН. Таким образом используемая модель хорошо воспроизводит колебания угла \angle НОН и недостаточно точно предсказывает частоту растяжения связи ОН. Частоты колебаний свободной молекулы, посчи-

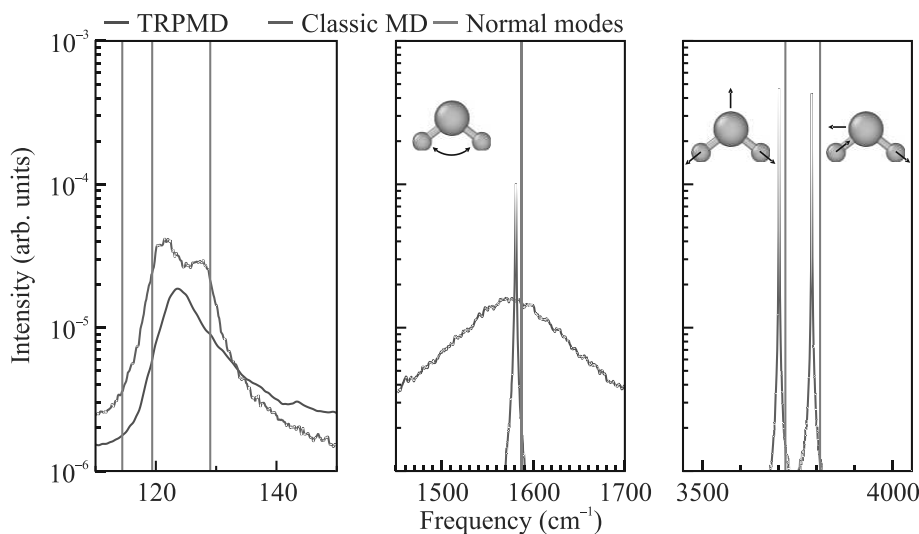


Рис. 2. (Цветной онлайн) Сравнение колебательного спектра для молекулы воды внутри C_{60} , полученного из траекторий классической МД, TRPMD с машиннообученным потенциалом и анализа нормальных мод из DFT. Расчеты МД и TRPMD выполнены при $T = 5$ К. Слева: трансляционные колебания молекулы воды внутри замкнутого объема фуллерена; посередине: колебания угла $\angle\text{НОН}$; справа: колебания ОН связи

танные из анализа нормальных мод на силах из DFT, равны 1598 , 3722 и 3829 cm^{-1} . Наблюдаемый красный сдвиг частот колебаний длины связи инкапсулированной воды по сравнению со свободной молекулой находится в согласии с экспериментом [9], а также с предыдущими расчетами методом DFT и теорией возмущения Меллера–Плессе (MP2) [30, 43].

Все три метода согласованно воспроизводят трансляционные колебания молекулы воды внутри замкнутого объема C_{60} (рис. 2 слева). Расчет классической МД, в отличие от TRPMD, разделяет два пика, наблюдаемых в экспериментальном спектре трансляционных переходов на 110 cm^{-1} [11, 9], но со сдвигом в область более высоких частот на 10 cm^{-1} . Голубой сдвиг частот, соответствующих трансляционной моде, по сравнению с экспериментом может свидетельствовать о том, что DFT переоценивает жесткость потенциала взаимодействия молекулы воды с C_{60} .

4. Вращение молекулы воды. Для эндофуллерена $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ в литературе обсуждается вопрос, является ли вращение воды свободным или же существенно ограничено клеткой фуллерена [10, 17]. Для того чтобы детальнее исследовать влияние ограниченного объема фуллерена на вращательное движение молекулы воды, мы приводим проекции динамики диполя молекулы воды на плоскость XY на рис. 3 слева при 5 К, и автокорреляционные функции дипольного момента молекулы воды, полученные из расчетов МД и TRPMD при 5 и 100 К на

рис. 3 справа. Дипольный момент \mathbf{p} молекулы оценивался как полусумма векторов, проведенных от атома кислорода до каждого из атомов водорода $\mathbf{p} = (\overline{\text{OH}}_1 + \overline{\text{OH}}_2)/2$.

В случае классической МД (отражена синим на рис. 3 слева), проекция дипольного момента на плоскость XY изменяется более плавно и скоррелировано, в сравнении с динамикой при учете квантовых эффектов ядер (отражена красным). В TRPMD за 1 пс траектория движения проекции диполя более хаотична и проходит большее количество значений.

Из предположения, что автокоррелятор на начальном этапе затухает по экспоненциальному закону $\langle \mathbf{p}(0) \cdot \mathbf{p}(t) \rangle = e^{-t/\tau_r}$ [44], можно оценить характерное время вращательной релаксации τ_r . Были проведены дополнительные расчеты при 100 К в классической МД и TRPMD для того, чтобы оценить температурную зависимость времени вращательной релаксации. Полученные из траектории классической МД времена вращательной релаксации равняются 27 пс и 52 фс для 5 и 100 К соответственно. Таким образом, движение воды внутри C_{60} зависит от температуры и переходит от свободного вращения к ограниченному при уменьшении температуры от 100 к 5 К.

Для оценки вклада квантовых ядерных эффектов во вращательное движение молекулы воды, аналогичные автокорреляторы были получены из траекторий TRPMD. Они подтверждают сильную температурную зависимость вращения молекулы воды, однако вращение в TRPMD обладает значительно

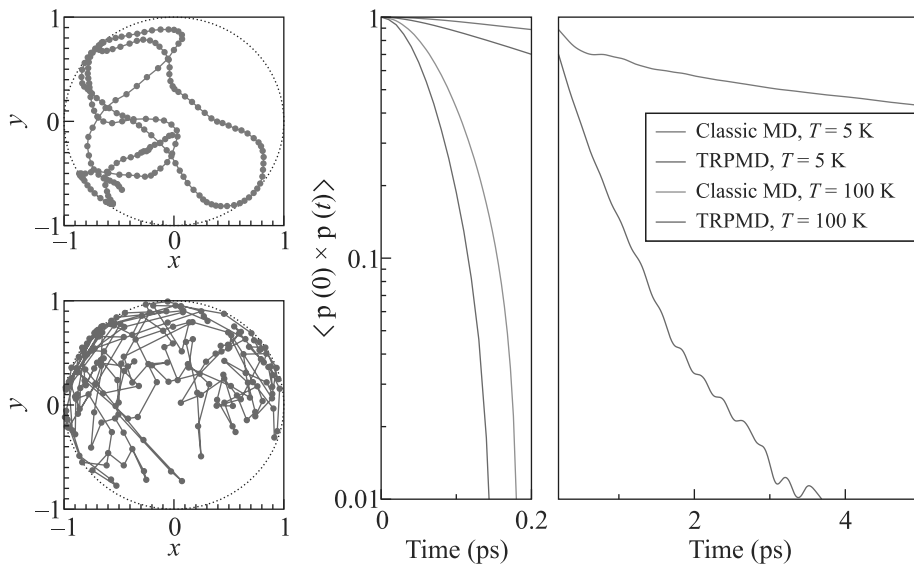


Рис. 3. (Цветной онлайн) Слева: Проекция динамики диполя в течение 1 пс при 5 К на плоскость XY для молекулы воды из классической МД (синий) и с учетом ядерных квантовых эффектов (TRPMD) (красный). По центру и справа: Временная зависимость автокорреляционной функции дипольного момента воды для траекторий из классической МД и из TRPMD при 5 и 100 К

меньшим временем релаксации ($\tau_r = 1$ пс при 5 К) по сравнению с результатами классической МД. В работе [10] методом терагерцовой спектроскопии было измерено время вращательной релаксации, которое составило 3.8 пс при 6 К и 2 пс при 90 К. Результаты TRPMD по времени вращательной релаксации при 5 К совпадают по порядку с экспериментом.

5. Влияние ограниченного объема на структуру молекулы. Длина связи ОН содержит важную структурную информацию об устройстве молекулы на квантовом уровне. Было проведено сравнение распределения вероятности длины ОН связи для молекулы воды внутри C_{60} , посчитанной из TRPMD и классической МД с машиннообученным потенциалом на рис. 4. Для траектории из TRPMD наблюдается более широкое распределение по длине связи по сравнению с классической МД, связанное с эффектами делокализации. На рисунке 4 также приведено распределение по длинам связи в жидкой воде из расчетов TRPMD [45]. Средняя длина связи уменьшается для воды внутри C_{60} из-за наличия ограниченного объема. В работе [45] также наблюдали похожий эффект для воды внутри углеродной нанотрубки.

6. Заключение. В настоящей работе были исследованы структурные и динамические свойства молекулы воды в эндофуллере $H_2O@C_{60}$. Для ускорения расчетов подготовлен потенциал типа МТР, обученный на квантово-механических траекториях.

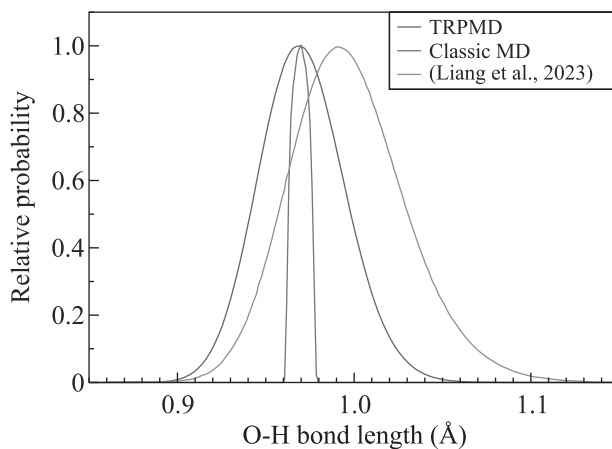


Рис. 4. (Цветной онлайн) Распределения длины ОН связи для молекулы воды внутри C_{60} , полученные из траекторий классической МД и с учетом ядерных квантовых эффектов (TRPMD). Зеленой линией приведено распределение длины связи, полученное из расчетов TRPMD для молекулы воды в жидкости из [45]

Рассмотрено влияние ядерных квантовых эффектов на колебательный спектр, время вращательной релаксации и структуру молекулы воды.

1. Учет ядерных квантовых эффектов в TRPMD приводит к уширению колебательных пиков, связанных с углом $\angle HOH$ (1581 см^{-1}) и связи ОН (3788 см^{-1}) в спектре молекулы воды, заключенной в C_{60} . Для колебания связи ОН вместо двух отдель-

ных пиков, наблюдаемых в классическом случае, в TRPMD образуется широкая линия в спектре, образованная в результате наложения пиков антисимметричной и симметричной моды колебания.

2. Автокорреляционная функция дипольного момента молекулы воды при 5 К имеет характерное время затухания 1 пс для модели с ядерными квантовыми эффектами, что согласуется по порядку экспериментальным оценкам [10]. Расчеты в классической постановке дают существенно большее время затухания 27 пс, соответствующее меньшей вращательной мобильности молекулы H₂O.

3. Ограниченный объем фуллерена уменьшает длину связи ОН на 2% по сравнению с длиной связи в жидкости. Ядерные квантовые эффекты выражаются в делокализации атома водорода, увеличивают дисперсию распределения длины связи ОН.

7. Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту # 23-22-00105 (Д. Потапов: проведение расчетов, подготовка потенциала, получение спектров и корреляторов, написание текста, выводов) и Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (соглашение 075-15-2024-200 от 06.02.2024) (Н. Кондратюк: методы учета ядерных квантовых эффектов, редактирование текста, сборка программ, ресурсы). Расчеты проведены на вычислительных станциях *Soft Cluster* в МФТИ и суперкомпьютере *Финшер* в ОИВТ РАН.

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

1. A. Popov, *Endohedral fullerenes: electron transfer and spin*, Springer, Heidelberg (2017).
2. H. Chandler, M. Stefanou, E. Campbell, and R. Schaub, *Nat. Commun.* **10**, 2283 (2019).
3. P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao, P. Luo, J.-H. Liu, S. Sahu, K. Tackett II, Y. Wang, and Y.-P. Sun, *Curr. Med. Chem.* **18**, 2045 (2011).
4. J. Zhang, Y. Ye, Y. Chen, C. Pregot, T. Li, S. Balasubramanian, D. Hobart, Y. Zhang, S. Wi, R. Davis, L. Madsen, J. Morris, S. LaConte, G. Yee, and H. Dorn, *JACS* **136**, 2630 (2014).
5. V. Lebedev, Y. Kulvelis, A. Vul, G. Peters, M. Vovk, V. Orlova, T. Tropin, M. Popova, O. Bolshakova, and E. Fomin, *Photocatalysis for Environmental Remediation and Energy Production: Recent Advances and Applications*, Springer International Publishing, Cham (2023).
6. K. Kurotobi, and Y. Murata, *Science* **333**, 613 (2011).
7. S. Mamone, M. Concistrè, E. Carignani, B. Meier, A. Krachmalnicoff, O. Johannessen, X. Lei, Y. Li, M. Denning, M. Carravetta, K. Goh, A. Horsewill, R. Whitby, and M. Levitt, *J. Chem. Phys.* **140**, 194306 (2014).
8. C. Beduz, M. Carravetta, J. Chen et al. (Collaboration), *PNAS* **109**, 12894 (2012).
9. A. Shugai, U. Nagel, Y. Murata, Y. Li, S. Mamone, A. Krachmalnicoff, S. Alom, R. J. Whitby, M. H. Levitt, and T. Rööm, *J. Chem. Phys.* **154**, 124311 (2021).
10. S. Zhukov, V. Balos, G. Hoffman et al. (Collaboration), *Sci. Rep.* **10**, 18329 (2020).
11. A. Melentev, S. Zhukov, V. Balos, G. Hoffman, Sh. Alom, M. Belyanchikov, E. Zhukova, M. Dressel, G. Bacanu, P. Abramov, M. Levitt, R. Whitby, B. Gorshunov, and M. Sajadi, *J. Phys. Conf. Ser.* **1984**, 012012 (2021).
12. S. Aoyagi, N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Sado, R. Kitaura, H. Shinohara, K. Sugimoto, R. Zhange, and Y. Murata, *Chem. Commun.* **50**, 524 (2014).
13. J. Cioslowski and A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2871 (1992).
14. S. Jarvis, H. Sang, F. Junqueira et al. (Collaboration), *Commun. Chem.* **4**, 135 (2021).
15. J. Dunn and E. Rashed, *J. Phys. Conf. Ser.* **1148**, 012003 (2018).
16. S. Kaneko, Y. Hashikawa, S. Fujii, Y. Murata, and M. Kiguchi, *ChemPhysChem.* **18**, 1229 (2017).
17. D. Bucher, *Chem. Phys. Lett.* **534**, 38 (2012).
18. C. Williams, M. Whitehead, and L. Pang, *J. Phys. Chem.* **97**, 11652 (1993).
19. A. Varadwaj and P. Varadwaj, *Chem. Eur. J.* **18**, 15345 (2012).
20. A. Saroj, V. Ramanathan, B. Kumar Mishra, A. N. Panda, and N. Sathyamurthy, *ChemPhysChem.* **23**, e202200413 (2022).
21. Н. Дегтяренко, Е. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 329 (2016).
22. И. Федоров, В. Стегайлов, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 392 (2021).
23. Н. Фоминых, В. Стегайлов, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 857 (2023).
24. T. Markland, M. Ceriotti, *Nat. Rev. Chem.* **2**, 0109 (2018).
25. M. Tuckerman, *Statistical mechanics theory and molecular simulation*, Oxford University Press, Oxford (2010).
26. O. Marsalek, T. Markland, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1545 (2017).
27. M. Rossi, M. Ceriotti, and D. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **140**, 234116 (2014).
28. M. Ceriotti, D. Manolopoulos, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **134**, 084104 (2011).
29. M. Ceriotti, M. Parrinello, T. Markland, and D. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **133**, 124104 (2010).

30. A. Farimani, Y. Wu, and N. Aluru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17993 (2013).
31. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
32. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
33. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
34. A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter.* **35**, 353001 (2023).
35. Г. Норман, Д. Флейта, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 251 (2020).
36. И. Балякин, Р. Рыльцев, Н. Щелкачёв, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 377 (2023).
37. D. Semenok, I. Troyan, A. Sadakov et al. (Collaboration), *Adv. Mater.* **34**, 2204038 (2022).
38. M. Popov, F. Khorobrykh, S. Klimin, V. Churkin, D. Ovsyannikov, and A. Kvashnin, *Nanomaterials* **13**, 696 (2023).
39. I. Novikov, K. Gubaev, E. Podryabinkin, and A. Shapeev, *Mach. Learn.: Sci. Technol.* **2**, 025002 (2020).
40. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
41. V. Kapil, M. Rossi, O. Marsalek et al. (Collaboration), *Comput. Phys. Commun.* **236**, 214 (2019).
42. I. Craig and D. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **121**, 3368 (2004).
43. O. Shameema, C. Ramachandran, and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2 (2006).
44. A. Kharazmi and N. Priezjev, *J. Phys. Chem. B* **121**, 7133 (2017).
45. C. Liang, A. Rayabharam, and N. Aluru, *J. Phys. Chem. B* **127**, 6532 (2023).