

УДК 548.562

АНОМАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ-ГОСТЕЙ В ВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

© 2015 г. Г. С. Смирнов, В. В. Стегайлов

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва**Московский физико-технический институт (государственный университет)**E-mail: grsmirnov@gmail.com, stegailov@gmail.com*

Поступила в редакцию 28.05.2015 г.

Проведен анализ процессов диффузии в структурах C_0 и sT' водородных газовых гидратов методом молекулярной динамики. Анализ средних квадратов смещений показывает, что на наносекундных временах диффузия молекул водорода в гидратах имеет анизотропный и аномальный характер. Особенности диффузии молекул-гостей определяются геометрией решетки.

DOI: 10.7868/S0040364415060186

ВВЕДЕНИЕ

При низких температурах и высоких давлениях молекулы водорода образуют различные соединения включения с водой. К ним относятся как классические клатратные гидраты, так и различные льдоподобные структуры. В “классических” клатратных гидратах молекулы воды формируют полости в форме многогранников, в которых находятся молекулы газа. Аналогично в льдоподобных структурах молекулы газа заполняют полости в различных модификациях водного льда. Для практического применения предпринимаются попытки поиска структур с наибольшим содержанием молекул водорода. Гидраты водорода рассматриваются как способ хранения и транспортировки газа на большие расстояния, а также важны для понимания строения ледяных лун Юпитера.

При низких давлениях молекулы водорода могут растворяться в гексагональном льде I_h . Хотя моделирование предсказывает возможность синтеза структуры с массовой долей молекул водорода 3.8% [1], максимальные значения в эксперименте не превышают 0.1% [2]. В диапазоне от ~150 К при атмосферном давлении до ~240 К при давлении 0.36 ГПа молекулы водорода образуют клатратную структуру sII , которая активно изучается в последние годы [3–5]. Высокие давления, необходимые для формирования данной структуры, могут быть снижены за счет добавления молекул-стабилизаторов, например, тетрагидрофурана [6] или метана [7, 8].

Далее при давлениях ~0.75–2.3 ГПа формируется фаза C_1 , которая может рассматриваться как водный лед II с молекулами водорода в каналах. При повышении давления она переходит в куби-

ческую фазу C_2 (заполненный лед I_c). Дополнительное сжатие приводит к фазовому переходу за счет изменения ориентации водородных связей. От ~10 ГПа при 100 К и ~20 ГПа при 300 К до 40 ГПа в эксперименте наблюдается формирование тетрагональной структуры за счет расхождения параметров решетки a и c [9]. При давлениях выше 40 ГПа сжатие опять становится изотропным, тетрагональная структура переходит в кубическую. Аналогичные фазовые переходы известны на фазовой диаграмме льда: лед I_h –XI, лед VI–XV, лед VII–VIII и другие.

При давлениях ~0.5 ГПа и температуре 253 К в 2011 г. группа российских и польских ученых получила гидрат с новой тригональной структурой, которой дали название C_0 [10]. Формирование новой фазы при ~0.7 ГПа и ~170 К позднее было подтверждено американскими учеными [11], которые, однако, предложили два альтернативных варианта расшифровки (тригональная структура типа α -кварца либо тетрагональная sT').

В работе [10] изучалась структура фазы, получившейся из синтезированной при высоком давлении водорода фазы C_0 после ее закалки (быстро охлаждения под давлением) до температуры жидкого азота. Дифракционные картины образцов в работе [10] снимались при атмосферном давлении и температуре 80 К. Кристаллическая структура этой метастабильной “фазы закалки” вполне могла отличаться от структуры гидрата C_0 в равновесных условиях при высоком давлении водорода. Кроме того, как выяснилось позднее, в процессе закалки и/или при последующем хранении в жидком азоте гидрат, скорее всего, потерял часть водорода и поглотил некоторое количество

азота, что также могло привести к значительному изменению его кристаллической структуры.

В работе [11] кристаллическая структура нового гидрата изучалась методом рентгеновской дифракции *in situ*. Предложенные структуры типа α -кварца и sT' – скорее, гипотетические, поскольку полученных в [11] дифракционных данных было недостаточно даже для того, чтобы грубо определить тип симметрии кислородной решетки – тригональная она или тетрагональная. Содержание водорода в гидрате также не было определено.

Структура C_0 , предложенная в [10], состоит из заполняющихся молекулами водорода параллельных каналов в форме винтовой линии. Эта структура не принадлежит к известным модификациям льда, также она не наблюдалась в других гидратах. Изначально авторы [10] предполагали, что каналы заполняются как молекулами воды, так и молекулами водорода, однако позднее было выдвинуто предположение, что наблюдаемая электронная плотность в каналах обусловлена молекулами азота, которые могли туда попасть при хранении или охлаждении [12].

В предыдущей работе [13] мы исследовали три предложенные экспериментаторами варианта структуры новой фазы методами молекулярной динамики. Оказалось, что вариант структуры C_0 с молекулами воды в каналах нестабилен, что подтверждает предположение [12]. Структура типа α -кварца, предложенная в [11], не может существовать из-за слишком маленького расстояния между молекулами воды при данных параметрах решетки. В то же время структуры C_0 (только с водородом в каналах) и sT' остаются стабильными в ходе молекулярно-динамических расчетов. Возможность формирования структуры C_0 также подтверждается *ab initio* расчетами в работе [14] (при этом, однако, структура sT' не обсуждается). Таким образом, вопрос об области стабильности (и/или метастабильности) данных структур на сегодняшний день остается дискуссионным.

Структура sT' не является уникальной и ранее наблюдалась в гидратах аргона и азота [15]. Она состоит из многогранников типа 425864, каждый из которых может содержать две молекулы H_2 . Стоит также отметить, что хорошо известные клатратные структуры sI [16] и sH [17,18] не стабилизируются одними молекулами водорода, требуется добавление более крупных молекул (из-за этого само по себе существование водородных газовых гидратов долгое время было под вопросом).

Диффузия молекул газа играет ключевую роль при хранении и транспортировке клатратных гидратов, она влияет на их кинетику распада и образования [19].

Наиболее хорошо изучены процессы диффузии молекул водорода в гексагональном льде и

клатратной структуре sII . Методом неупругого рассеяния нейтронов Штраус показал [20], что коэффициент диффузии H_2 в дейтерированном льде при температурах 25–60 К довольно высок и сравним с коэффициентом самодиффузии в жидком водороде. Около 272 К растворимость водорода в гексагональном льде сравнима с растворимостью в жидкой воде при атмосферном давлении и отличается в два раза при 100 МПа [21].

В клатратной структуре sII коэффициент диффузии молекул водорода на несколько порядков ниже. Моделирование процессов диффузии молекул водорода ранее проводилось в работах [22–26]. Горман и др. [25] показали, что в структуре sII можно выделить два режима: диффузия в пределах одной полости на коротких временах и диффузия за счет “прыжков” между полостями на длинных временах.

В простейших случаях диффузии плотность вероятности смещения частиц описывается гауссовым распределением. Коэффициент диффузии D связан со средними по ансамблю квадратами смещений (MSD, mean square displacement) молекул формулой $\langle r^2 \rangle = 6Dt$. Однако существует множество примеров, когда это соотношение нарушается [27, 28], диффузия становится аномальной и средние квадраты смещений зависят от времени нелинейным образом: $\langle r^2 \rangle = K(t)t^\alpha$. В случае $0 < \alpha < 1$ можно говорить о субдиффузии, в случае $\alpha > 1$ – о супердиффузии.

В данной работе показано, что на наносекундных временах диффузия молекул водорода в гидратах имеет анизотропный и аномальный характер. Особенности диффузии молекул-гостей определяются геометрией решетки. Также изучено влияние температуры на процессы диффузии молекул-гостей.

МЕТОД РАСЧЕТА ДИФФУЗИИ

Для расчета диффузии использовался метод классической молекулярной динамики. Расчетная ячейка содержит 1080 молекул H_2O в структуре C_0 и 1900 молекул воды в структуре sT' . При стопроцентном заполнении полостей структура C_0 имеет 540 молекул H_2 , структура sT' – 300 молекул. Начальные положения атомов кислорода брались из рентгеноструктурного анализа [10, 11], ориентация молекул воды выбиралась случайным образом. Молекулы водорода располагаются попарно в многогранниках тетрагональной структуры sT' , либо в каналах для тригональной структуры C_0 . Постоянные решетки соответствующих структур менялись в зависимости от выбранных значений температуры и давления (подробное описание кристаллических структур приведено в предыдущей работе [13]). Чтобы минимизировать

влияние начальных условий, система выводилась на равновесие в течение нескольких наносекунд.

Эмпирические потенциалы взаимодействия позволяют описывать системы различной сложности [29–32]. Для расчета взаимодействия между молекулами были выбраны модели, основанные на потенциалах Леннарда-Джонса и Кулона. Для воды использовалась модель TIP4P/ICE [33], так как она успешно воспроизводит фазовую диаграмму водного льда [34] и гидрата метана [35–37] в широком диапазоне давлений. Для водорода применялся трехточечный потенциал взаимодействия с безмассовым зарядом из работы [38]. Такой потенциал позволяет учитывать ненулевой квадрупольный момент двухатомных молекул. Перекрестное взаимодействие между молекулами воды и водорода рассчитывалось по правилам Лоренца–Бертло. Потенциалы обрезались на расстоянии 0.85 нм, учет дальнего действия выполнялся с помощью алгоритма PPPM [39]. Молекулы воды и водорода рассматривались как твердые тела без внутренних степеней свободы, что позволило использовать шаг интегрирования 1 фс.

В работе [12] было показано, что C_0 - и sT' -структуры стабильны в диапазоне давлений 0.2–1 ГПа. Для расчета диффузии молекул водорода было выбрано давление 0.6 ГПа и диапазон температур 140–260 К. Ранее показано, что при этих параметрах и 100%-ном заполнении полостей обе структуры стабильны независимо от выбора потенциала взаимодействия. Моделирование осуществлялось в пакете программ LAMMPS [40].

Расчет диффузии проводился в NPT-ансамбле с термостатом и баростатом Нозе–Хувера. Средние квадраты смещений молекул водорода осреднялись по времени и ансамблю. Рассмотрим траектории N молекул водорода и молекулы с радиус-вектором \mathbf{r}_i . Пусть δ – шаг выборки, τ – окно осреднения. Тогда осредненные по времени и ансамблю средние квадраты смещений вдоль оси x рассчитываются по формуле

$$\overline{\langle r_x^2(\tau) \rangle} = \frac{1}{N} \frac{\delta}{T_{\max} - \tau} \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^{(T_{\max}-\tau)/\delta} [x_i(m\delta + \tau) - x_i(\tau)]^2.$$

Здесь и далее угловые скобки означают осреднение по ансамблю, горизонтальная черта – осреднение по времени. Смещения по осям y и z рассчитываются аналогичным образом. В работе длина траекторий T_{\max} составляла 15 нс, максимальное значение времени τ – 10 нс.

МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА

В структурах C_0 и sT' можно выделить два характерных по времени и масштабу процесса диффузии. На малых временах молекулы водорода дви-

гаются в пределах одной клетки (в структуре sT') или одного канала (в структуре C_0). На больших временах молекулы водорода “перескакивают” между клетками или каналами. При этом молекулы должны преодолеть довольно высокий энергетический барьер, поэтому число таких событий невелико.

На рис. 1 приведен пример траектории молекулы водорода в структуре C_0 . Молекулы воды и водородные связи между ними показаны серым цветом, сама траектория – черной линией. В первые 2 нс молекула находится в правой верхней части графиков и колеблется около положения равновесия, смещение по всем трем осям пренебрежимо мало. Далее молекула перемещается в соседний канал по оси x , возвращается обратно и в начале четвертой наносекунды переходит в нижний канал, смещаясь по оси y . На последнем участке траектории она движется по винтовой линии вдоль канала по оси z , периодически меняя направление движения на противоположное.

На рис. 2 приведен пример траектории в структуре sT' . Молекула имеет два положения равновесия в одной клетке. Перескоки между ними хорошо видны на графиках средних квадратов смещений, которые имеют характерный прямоугольный вид. При этом смещение вдоль оси z намного меньше смещений по осям x и y , что объясняется расположением многогранников в пространстве.

АНАЛИЗ СРЕДНИХ КВАДРАТОВ СМЕЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА

Диффузия молекул-гостей в структурах C_0 и sT' носит ярко выраженный анизотропный и аномальный характер.

Как уже упоминалось ранее, молекулы воды в структуре C_0 образуют параллельные винтовые каналы, ориентированные вдоль оси z . Диффузия вдоль осей x и y соответствует прыжкам молекул из канала в канал. На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе показаны осредненные по ансамблю и времени значения средних квадратов смещения от времени по каждой из осей. Для температур 140 и 260 К приведены асимптотики графиков на больших временах. Значение среднего квадрата смещений вдоль оси каналов на несколько порядков превышает смещения в перпендикулярных направлениях. Средний квадрат смещения вдоль осей x и y не превышает 0.1 нм² за 10 нс. Это значение меньше квадрата расстояния между центрами каналов, т.е. большая часть молекул водорода двигается только вдоль оси z .

Здесь возможно провести сравнение с цеолитами, которые по своей структуре близки к газовым гидратам. В цеолитах с параллельными каналами реализуется режим диффузии, получивший

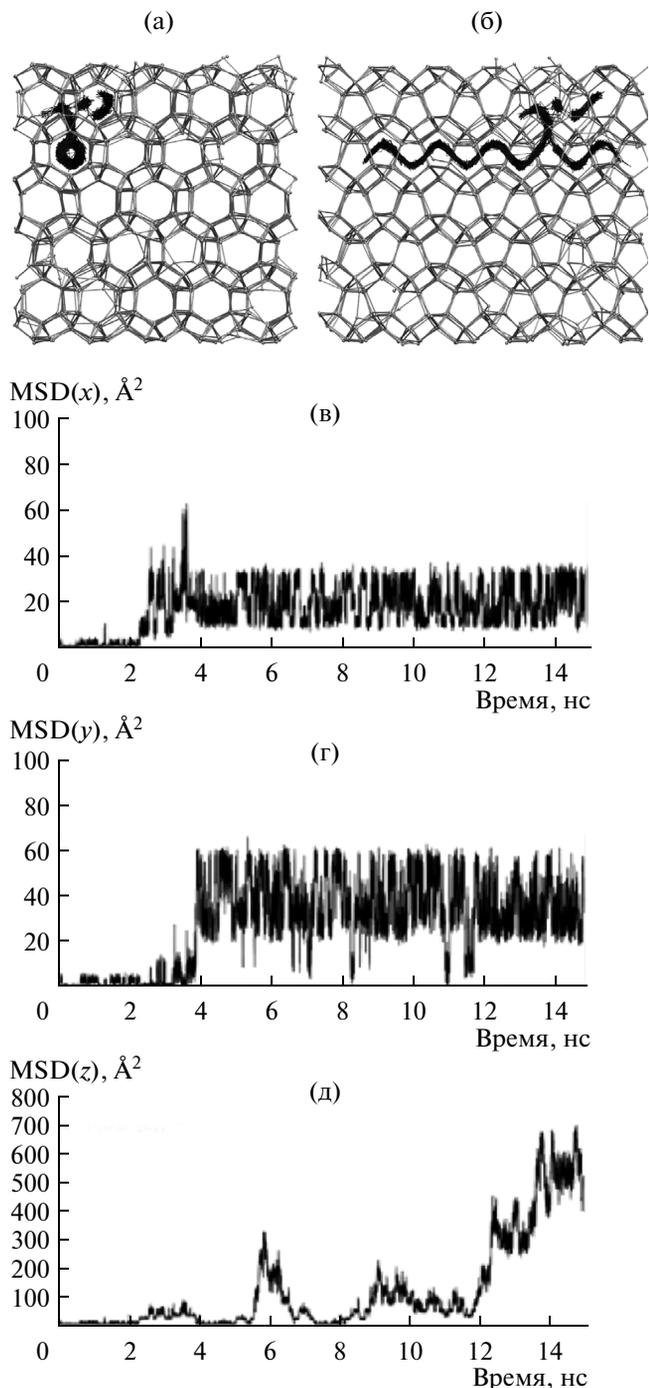


Рис. 1. Траектория молекулы водорода в C_0 -структуре в плоскостях xy (а) и xz (б) и среднеквадратичные смещения по трем осям (в)–(д).

название “single-file”, когда молекулы-гости движутся вдоль канала, “не обгоняя” друг друга [41]. В этом случае средний квадрат смещения пропорционален корню из времени. Однако в случае структуры C_0 даже при низких температурах степенной коэффициент больше 0.5. Таким образом,

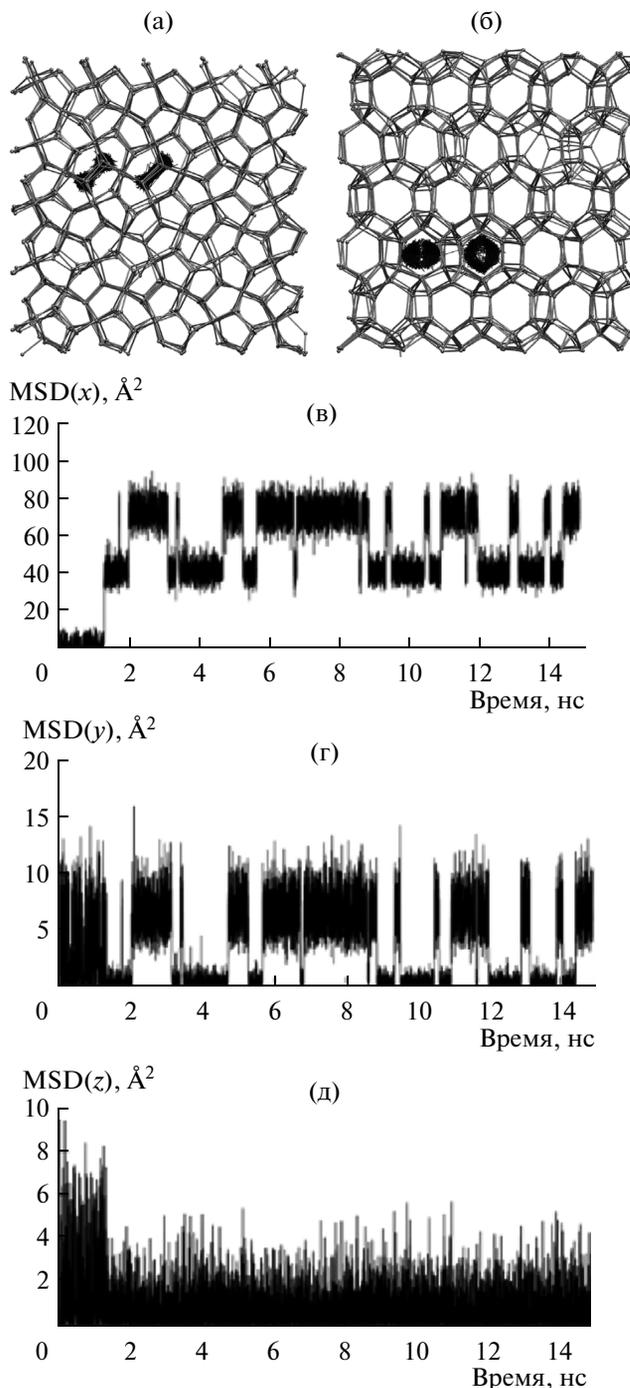


Рис. 2. Траектория молекулы водорода в $s\Gamma'$ -структуре в плоскостях xy (а) и xz (б) и среднеквадратичные смещения по трем осям (в)–(д).

малые размеры молекул водорода позволяют им двигаться в каналах не как единое целое.

Особенностью графиков является необычный ход кривой MSD по осям x и y при температуре 260 К, которая пересекается с кривыми 180 и 220 К. Таким образом, наблюдается некоторое замедление

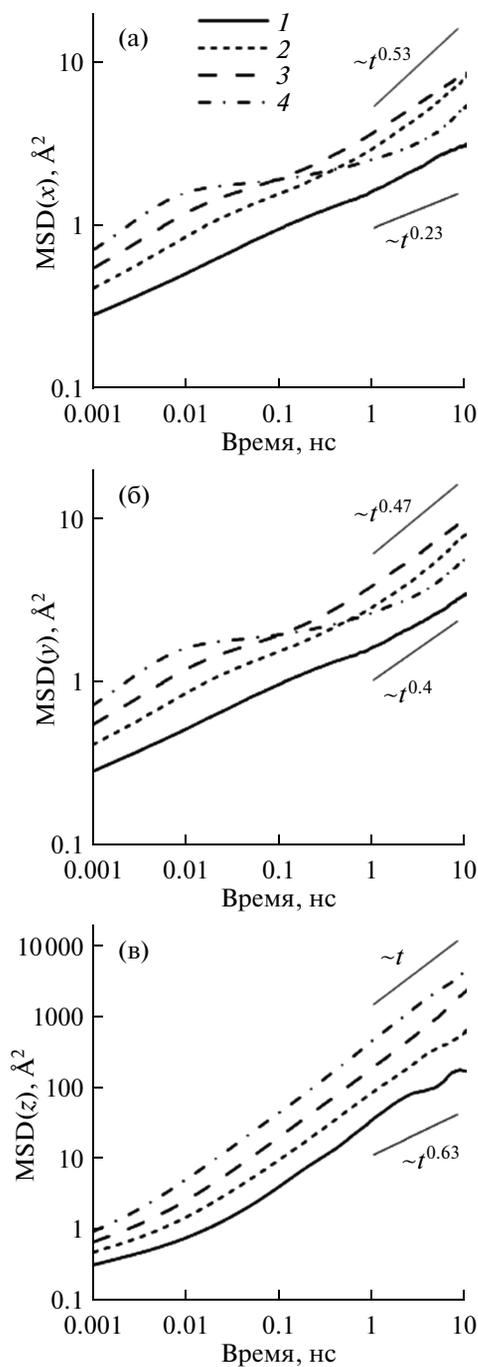


Рис. 3. Осредненные по времени и ансамблю средние квадраты смещения молекул водорода в C_0 -структуре при различных температурах и 100%-ном заполнении полостей: 1 – $T = 140$ К, 2 – 180, 3 – 220, 4 – 260.

диффузии при повышении температуры. Причины такого поведения до конца неясны.

Диффузия молекул водорода в структуре sT' происходит еще медленнее (рис. 4). Средние квадраты смещений не превышают 0.04 nm^2 вдоль осей x и y , 0.006 nm^2 вдоль оси z . При этом графики

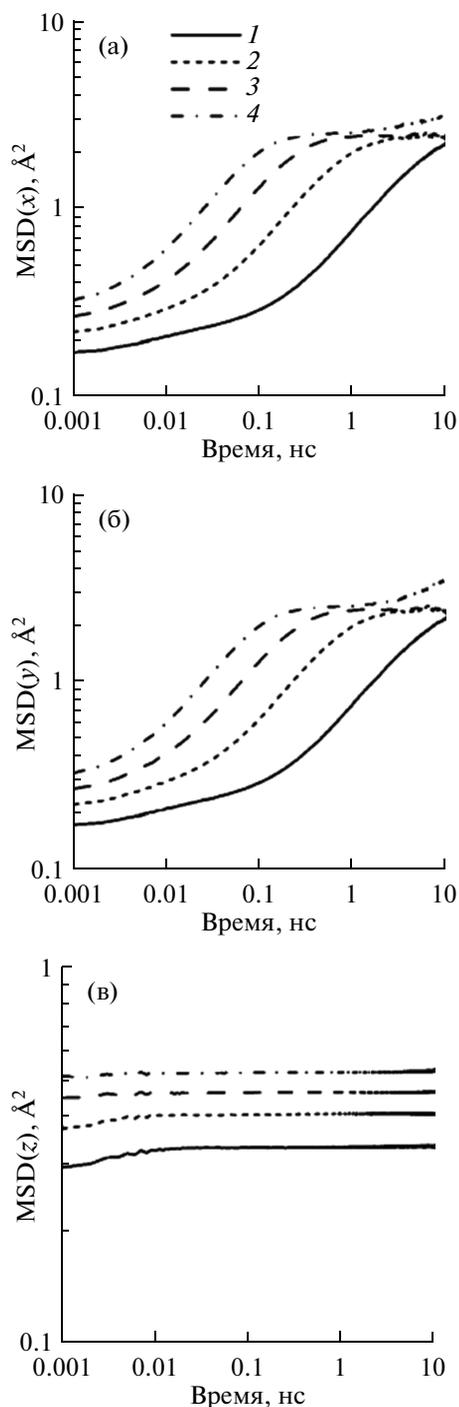


Рис. 4. Осредненные по времени и ансамблю средние квадраты смещения молекул водорода в sT' -структуре при различных температурах и 100%-ном заполнении полостей: 1–4 – как на рис. 3.

на больших временах для температур 180 и 220 К выходят на постоянное значение, которое соответствует диффузии в пределах одного многогранника. Выходы за пределы клетки маловероятны, поэтому их вклад становится незаметным после осреднения по ансамблю. При температуре 140 К

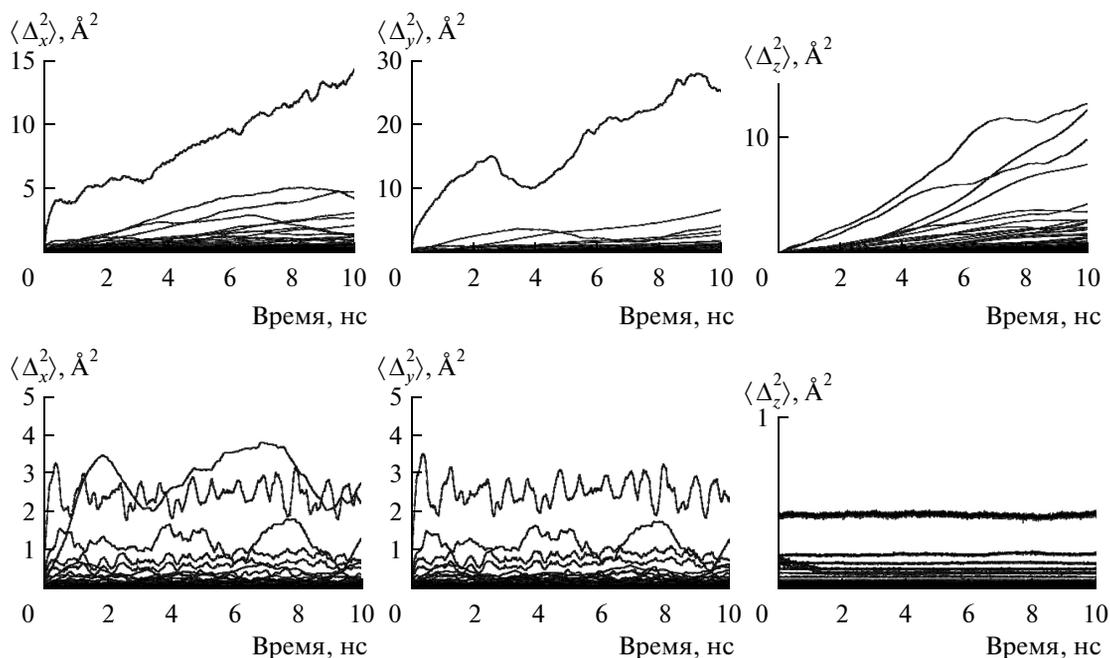


Рис. 5. Осредненные по времени средние квадраты смещений 540 молекул водорода в C_0 -структурах (верх) и 300 молекул водорода в $s\Gamma'$ -структурах (низ) по трем разным осям.

из-за более низких скоростей молекул выход на постоянное значение MSD происходит только по оси z , при 260 К наблюдается дальнейший рост, что свидетельствует о появлении вклада прыжков молекул между полостями. Аналогичный вид графиков должен наблюдаться и для остальных температур при увеличении времени расчета.

Значения асимптотик на временах 5–10 нс для всех температур приведены в таблице. Расхождение данных по осям x и y , которые должны быть одинаковы в силу симметрий структур, по-видимому, объясняется недостаточной статистикой.

АНАЛИЗ ТРАЕКТОРИЙ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Одним из важных вопросов считается выявление конкретных механизмов субдиффузии. Нелинейная зависимость средних квадратов смещения от времени возникает в различных математических моделях, например в случайных блужданиях с непрерывным временем, дробном броуновском движении, диффузии на фракталах и др. При этом в сложных системах зачастую требуется применять комбинации механизмов на разных временных масштабах [27, 42].

Асимптотики средних квадратов смещений молекул водорода в C_0 - и $s\Gamma'$ -структурах

	Структура					
	C_0			$s\Gamma'$		
T, K	$\langle x^2 \rangle, \text{Å}^2$	$\langle y^2 \rangle, \text{Å}^2$	$\langle z^2 \rangle, \text{Å}^2$	$\langle x^2 \rangle, \text{Å}^2$	$\langle y^2 \rangle, \text{Å}^2$	$\langle z^2 \rangle, \text{Å}^2$
140	$1.24t^{0.23}$	$1.35t^{0.4}$	$44.6t^{0.33}$	$1.03t^{0.33}$	$1.02t^{0.33}$	0.33
180	$2.47t^{0.52}$	$2.31t^{0.54}$	$90.78t^{0.84}$	2.90	2.77	0.41
220	$3.67t^{0.37}$	$2.99t^{0.53}$	$147.8t^{1.2}$	2.94	2.89	0.46
260	$1.57t^{0.53}$	$1.88t^{0.47}$	$458.44t$	$2.3t^{0.16}$	$2.3t^{0.16}$	0.53

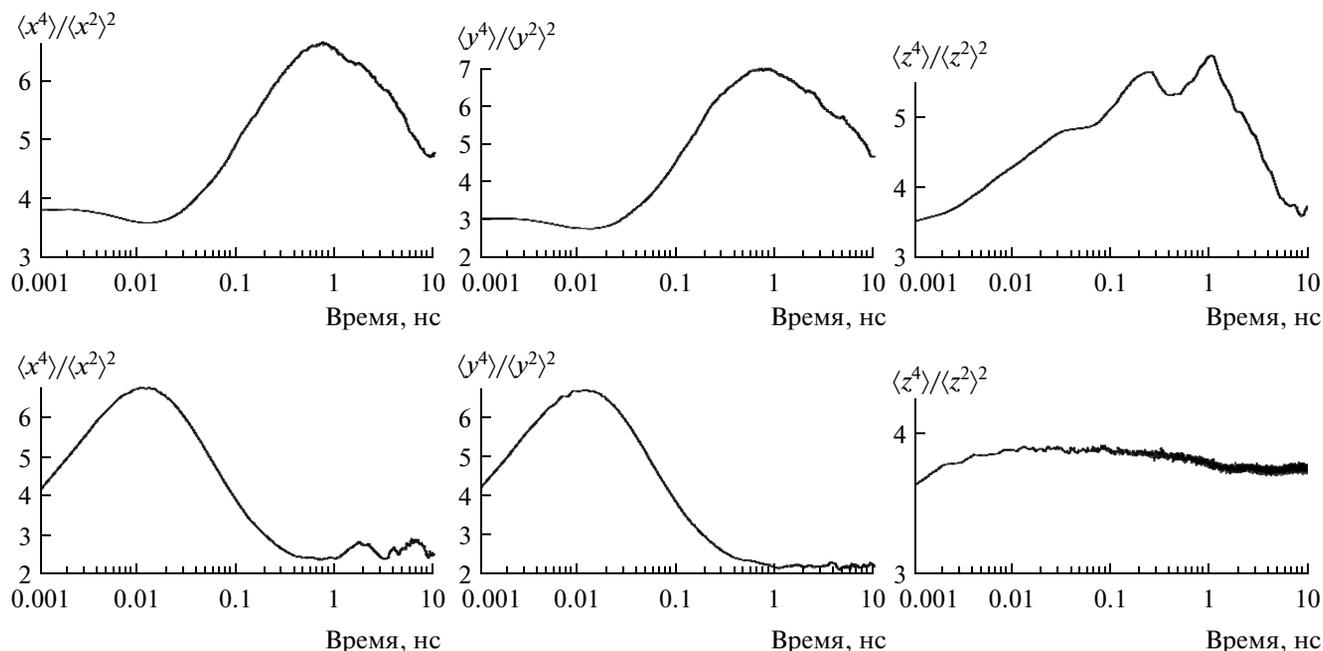


Рис. 6. Эволюция параметров эксцесса для C_0 -структур (верх) и sT' -структур (низ).

На рис. 5 приведены графики осредненных по времени MDS отдельных молекул водорода в C_0 - и sT' -структурах для температуры 220 К. В структуре C_0 содержится 540 молекул-гостей, в структуре sT' — 300. Видно, что из-за небольшого числа “подвижных” молекул их вклад становится мало-заметным после осреднения по ансамблю. Здесь следует отметить как значительный разброс по амплитудам траекторий отдельных молекул, так и нелинейную зависимость средних квадратов смещений от времени. Видно, что во всех случаях наибольший вклад в осредненное по ансамблю значение дает небольшая часть молекул.

Для анализа механизмов диффузии удобно ввести параметр эксцесса $\frac{\langle x^4 \rangle}{\langle x^2 \rangle^2}$, который характеризует остроту пика распределения случайной величины. Для нормальной диффузии его значение составляет $5/3$ в трехмерном случае и 3 в одномерном случае [43]. Для различных механизмов субдиффузии возможны отклонения от указанных чисел. Например, при диффузии на фракталах параметры эксцесса отличаются в меньшую сторону, в модели случайных блужданий с непрерывным временем — в большую.

В [26] модель диффузии на фракталах применялась для описания зависимости средних квадратов смещения молекул водорода в структуре sII на коротких временах. Однако в данном случае значения параметров эксцесса отличаются от нормальных в большую сторону (рис. 6), что говорит о неприменимости данной модели.

Для совершения “прыжков” между каналами или полостями молекула должна преодолеть довольно высокий потенциальный барьер. В случае, когда характерное время диффузии в пределах барьера τ_d намного меньше характерного времени между прыжками τ_h , возникает характерная зависимость параметров эксцесса [44]. Рассмотрим подробнее “прыжки” молекул водорода из канала в канал по осям x и y в структуре C_0 . На начальном этапе $t < \tau_d$ наблюдаются смещения молекул от положений равновесий и возникновение слабо выраженного первого пика. На временах $\tau_d < t < \tau_h$ молекулы свободно перемещаются в пределах канала, однако этого времени недостаточно для наблюдения “прыжков” между ними. Появление второго пика на времени порядка τ_h определяется траекториями, в которых молекулы “перепрыгивают” из канала в канал. Число таких событий невелико, однако они вносят большой вклад в хвост распределения, что приводит к росту параметров эксцесса. В дальнейшем они должны уменьшаться до нормальных значений в силу центральной предельной теоремы.

При диффузии вдоль оси каналов величины энергетических барьеров и характерное время τ_h намного меньше, поэтому вклад траекторий с большим смещением заметен сразу. Однако их количество также намного меньше числа молекул водорода, что приводит к появлению аналогичного пика на временах порядка 1 нс.

В структуре sT' ярко выраженный максимум параметров эксцесса по осям x и y наблюдается на

временах порядка 10 пс. Основной вклад в негауссовость распределения вносят “прыжки” между положениями равновесия в пределах одной клетки. Отсутствие второго пика на графике показывает, что на временах до 10 нс вклад “прыжков” между соседними клетками незначителен, для их учета необходимо увеличение времени расчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аномальную диффузию можно наблюдать в самых разных физических и биологических объектах. В работе показано, что в эту же категорию следует отнести структуры газовых гидратов. Методом молекулярной динамики анализировались средние квадраты смещений молекул-гостей в C_0 - и sT^1 -структурах водородных газовых гидратов. На временах до 10 нс они нелинейно зависят времени, реализуется режим субдиффузии. Данный эффект вызван в первую очередь геометрией системы; решетка молекул воды создает высокие энергетические барьеры; таким образом, модель случайных блужданий становится неприменимой. Изменение температуры от 140 до 260 К приводит к незначительному ускорению диффузии из-за увеличения вероятности прыжков молекул водорода между соседними каналами или клетками.

Анализ осредненных по времени траекторий и параметров эксцесса показывает, что количество таких событий по сравнению с общим числом молекул водорода невелико. Из полученных данных также можно сделать вывод о характерных временах преодоления потенциальных барьеров. В структуре C_0 “прыжки” молекул между соседними каналами начинают давать вклад уже на первой наносекунде, в то время для sT^1 число “перескоков” между клетками пренебрежимо мало вплоть до 10 нс.

Расчеты запускались на суперкомпьютерах МГУ им. М.В. Ломоносова “Ломоносов” [45] и МСЦ РАН МВС-10П. Работа частично поддержана грантом Российского научного фонда (№ 14-50-00124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pascal T.A., Boxe C., Goddard W.A.* An Inexpensive, Widely Available Material for 4 wt % Reversible Hydrogen Storage Near Room Temperature // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 12. P. 1417.
2. *Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Beskrovnyy A.I., Fedotov V.K., Klyamkin S.N.* Phase Transitions and Equilibrium Hydrogen Content of Phases in the Water–Hydrogen System at Pressures to 1.8 kbar // *High Press. Res.* 2006. V. 26. № 4. P. 439.
3. *Belosludov R.V., Zhdanov R.K., Subbotin O.S., Mizuseki H., Souissi M., Kawazoe Y., Belosludov V.R.* Theoretical Modelling of the Phase Diagrams of Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage Applications // *Mol. Simul.* 2012. V. 38. № 10. P. 773.
4. *English N.J., Gorman P.D., MacElroy J.M.D.* Mechanisms for Thermal Conduction in Hydrogen Hydrate // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 4. P. 044501.
5. *Wu J., Chen L., Chen Y., Lin S.* Molecular Dynamics Study on the Equilibrium and Kinetic Properties of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 119. № 3. P. 1400.
6. *Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D.* Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate // *Science.* 2004. V. 306. № 5695. P. 469.
7. *Belosludov R.V., Zhdanov R.K., Subbotin O.S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov V.R.* Theoretical Study of Hydrogen Storage in Binary Hydrogen–Methane Clathrate Hydrates // *J. Renew. Sustain. Energy.* 2014. V. 6. № 5. P. 053132.
8. *Matsumoto Y., Grim R.G., Khan N.M., Sugahara T., Ohgaki K., Sloan E.D., Koh C.A., Sum A.K.* Investigating the Thermodynamic Stabilities of Hydrogen and Methane Binary Gas Hydrates // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 7. P. 3581.
9. *Hirai H., Kagawa S., Tanaka T., Matsuoka T., Yagi T., Ohishi Y., Nakano S., Yamamoto Y., Irifune T.* Structural Changes of Filled Ice Ic Hydrogen Hydrate under Low Temperatures and High Pressures from 5 to 50 GPa // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. № 7. P. 074505.
10. *Efimchenko V.S., Kuzovnikov M.A., Fedotov V.K., Sakharov M.K., Simonov S.V., Tkacz M.* New Phase in the Water–Hydrogen System // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. S860.
11. *Strobel T.A., Somayazulu M., Hemley R.J.* Phase Behavior of $H_2 + H_2O$ at High Pressures and Low Temperatures // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 11. P. 4898.
12. *Кузовников М.А.* Структура, термодинамическая устойчивость и колебательные спектры гидридов высокого давления. Черноголовка: Ин-т физики тв. тела РАН, 2013. 98 с.
13. *Smirnov G.S., Stegailov V.V.* Toward Determination of the New Hydrogen Hydrate Clathrate Structures // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. № 21. P. 3560.
14. *Qian G., Lyakhov A.O., Zhu Q., Oganov A.R., Dong X.* Novel Hydrogen Hydrate Structures under Pressure: Materials Science // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 5606.
15. *Sloan E.D., Koh C.* Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition // *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition.* Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2007. 701 p.
16. *Mondal S., Ghosh S., Chattaraj P.K.* A Molecular Dynamics Study on sI Hydrogen Hydrate // *J. Mol. Model.* 2013. V. 19. № 7. P. 2785.
17. *Xu M., Ulivi L., Celli M., Colognesi D., Bačič Z.* Rigorous Quantum Treatment of Inelastic Neutron Scattering Spectra of a Heteronuclear Diatomic Molecule in a Nanocavity: HD in the Small Cage of Structure II Clathrate Hydrate // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 563. P. 1.
18. *Colognesi D., Powers A., Celli M., Xu M., Bačič Z., Ulivi L.* The HD Molecule in Small and Medium Cages of Clathrate Hydrates: Quantum Dynamics Studied by Neutron

- Scattering Measurements and Computation // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. № 13. P. 134501.
19. *Файзуллин М.З., Виноградов А.В., Коверда В.П.* Свойства газовых гидратов, полученных неравновесной конденсацией молекулярных пучков // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 852.
 20. *Strauss H.L., Chen Z., Loong C.-K.* The Diffusion of H₂ in Hexagonal Ice at Low Temperatures // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 8. P. 7177.
 21. *Ildyakov A.V., Manakov A.Y.* Solubility of Hydrogen in Ice Ih at Pressures up to 8 MPa // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. № 33. P. 18958.
 22. *Alavi S., Ripmeester J.A.* Hydrogen-Gas Migration Through Clathrate Hydrate Cages // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. V. 46. № 32. P. 6102.
 23. *Frankcombe T.J., Kroes G.-J.* Molecular Dynamics Simulations of Type-sII Hydrogen Clathrate Hydrate Close to Equilibrium Conditions // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 35. P. 13044.
 24. *Iwai Y., Hirata M.* Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Hydrogen in Binary Hydrogen–Tetrahydrofuran Hydrate // *Mol. Simul.* 2012. V. 38. № 4. P. 333.
 25. *Gorman P.D., English N.J., MacElroy J.M.D.* Dynamical Cage Behaviour and Hydrogen Migration in Hydrogen and Hydrogen-Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 4. P. 044506.
 26. *Cao H., English N.J., MacElroy J.M.D.* Diffusive Hydrogen Inter-Cage Migration in Hydrogen and Hydrogen-Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 9. P. 094507.
 27. *Metzler R., Jeon J., Cherstvy A.G., Barkai E.* Anomalous Diffusion Models and their Properties: Non-Stationarity, Non-Ergodicity, and Ageing at the Centenary of Single Particle Tracking // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 44. P. 24128.
 28. *Ивановский Г., Норман Г.Э., Усманова Д.Р.* Аномальная диффузия в ионных жидкостях. Исследование методом молекулярной динамики // *Докл. РАН.* 2012. Т. 447. № 2. С. 150.
 29. *Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G.* Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 4. P. 1255.
 30. *Smirnova D.E., Starikov S.V., Stegailov V.V.* Interatomic Potential for Uranium in a Wide Range of Pressures and Temperatures // *J. Phys. Condens. Matter.* 2012. V. 24. № 1. P. 015702.
 31. *Smirnova D.E., Kuksin A.Y., Starikov S.V., Stegailov V.V., Insepov Z., Rest J., Yacout A.M.* A Ternary EAM Interatomic Potential for U–Mo Alloys with Xenon // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2013. V. 21. № 3. P. 035011.
 32. *Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.* Молекулярно-динамическое моделирование плавления графита // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 2. С. 198.
 33. *Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R., Vega C.* A Potential Model for the Study of Ices and Amorphous Water: TIP4P/Ice // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 23. P. 234511.
 34. *Vega C., Sanz E., Abascal J.L.F., Noya E.G.* Determination of Phase Diagrams Via Computer Simulation: Methodology and Applications to Water, Electrolytes and Proteins // *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. V. 20. № 15. P. 153101.
 35. *Conde M.M., Vega C.* Determining the Three-Phase Coexistence Line in Methane Hydrates Using Computer Simulations // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 6. P. 064507.
 36. *Smirnov G.S., Stegailov V.V.* Melting and Superheating of sI Methane Hydrate: Molecular Dynamics Study // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 4. P. 044523.
 37. *Jensen L., Thomsen K., von Solms N., Wierzbowski S., Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D., Wu D.T., Sum A.K.* Calculation of Liquid Water-Hydrate-Methane Vapor phase Equilibria from Molecular Simulations // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 17. P. 5775.
 38. *Alavi S., Ripmeester J.A., Klug D.D.* Molecular-Dynamics Study of Structure II Hydrogen Clathrates // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 2. P. 24507.
 39. *Hockney R.W., Eastwood J.W.* Computer Simulation Using Particles. N.Y.: McGraw-Hill, 1981. 540 p.
 40. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. № 1. P. 1.
 41. *Kärger J., Ruthven D.M., Theodorou D.N.* Single-File Diffusion // *Diffusion in Nanoporous Materials.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 111.
 42. *Yamamoto E., Akimoto T., Yasui M., Yasuoka K.* Origin of Subdiffusion of Water Molecules on Cell Membrane Surfaces // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 4720.
 43. *Tejedor V., Bénichou O., Voituriez R., Jungmann R., Simmel F., Selhuber-Unkel C., Oddershede L.B., Metzler R.* Quantitative Analysis of Single Particle Trajectories: Mean Maximal Excursion Method // *Biophys. J.* 2010. V. 98. № 7. P. 1364.
 44. *Lushnikov P.M., Šulc P., Turitsyn K.S.* Non-Gaussianity in Single-Particle Tracking: Use of Kurtosis to Learn the Characteristics of a Cage-Type Potential // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 85. № 5. P. 051905.
 45. *Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В.* Практика суперкомпьютера “Ломоносов” // *Открытые системы.* 2012. Т. 7. С. 36.