

Аморфные пористые структуры воды для хранения водорода

Р. К. Жданов¹⁾, К. В. Гец¹⁾, Ю. Ю. Божко¹⁾, В. Р. Белослудов¹⁾

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2025 г.

После переработки 29 мая 2026 г.

Принята к публикации 15 июня 2026 г.

Впервые при помощи метода молекулярной динамики были получены аморфные пористые структуры воды, содержащие до 80 г/л или 9.73 масс. % водорода, что превышает содержание в клатратных гидратах. Изучение поведения полученных систем при различных температурах и давлении 5 бар показало возможность их стабилизации, и была проведена оценка области существования этих структур в зависимости от состава. Анализ показал образование динамически стабильной разреженной сетки водородных связей молекул воды, пустоты которой заполняются молекулами водорода, коэффициент диффузии которых может быть ниже, чем в гидрате.

DOI: 10.7868/S3034576626070158

1. Введение. В настоящее время водород активно рассматривается как вещество для аккумулирования энергии при избыточной генерации электроэнергии на электростанциях, в особенности на ветряных или солнечных. При этом сгенерированный таким образом водород можно в дальнейшем применять не только для получения электроэнергии при недостаточной ее генерации, например в ночное время, но и для использования его в качестве топлива в автомобилях или в качестве сырья для химического производства [1]. Предполагается, что подобное использование водорода способно снизить антропогенное давление человека на окружающую среду, что особенно важно в свете больших проблем с утилизацией и переработкой литий-ионных аккумуляторов [2]. Если рассматривать только запасание электроэнергии, то можно применять, например, гравитационные накопители энергии [3], но для более гибкого использования водород представляется более интересным.

Таким образом, встает проблема разработки эффективного, гибкого и безопасного способа хранения и транспортировки водорода [4, 5]. К прямолинейным способом можно отнести хранение водорода в баках высокого давления в сжатом, сжиженном или криокомпрессованном виде, что дает объемное содержание водорода 24.5–80 г/л. Данный способ даже имеет промышленное исполнение в автомобилестроении [6], однако стоит отметить большую техническую сложность реализации данного метода. Абсорбционные методы с использованием, например, металлоорганических комплексов или цеолитов позволяют достичь плотности водорода 20–38.5 г/л, но медлен-

ная кинетика выделения водорода и сложности в масштабировании не позволяют в настоящее время рассматривать данные материалы в качестве универсальных. Металлогидридный способ хранения (например, MgH_2 или $FeTiH_2$) позволяет достичь больших величин объемного содержания: 110–114 г/л, однако ограничения являются медленная кинетика поглощения/высвобождения водорода, большая масса системы хранения из-за того, что используемые металлы значительно тяжелее водорода, и высокая рабочая температура. Хранение в гидридных комплексах, например, $NaAlH_4$ позволяет получить около 80 г/л, но возникают проблемы с обратимостью и остаются проблемы с высокой рабочей температурой. К прочим методам можно отнести хранение в жидких органических соединениях (47–56 г/л), например, циклогексане или бициклогексиле. Кроме этого, нужно отметить возможность клатратного способа хранения водорода в водной кристаллической решетке [7, 8] (~ 50 г/л [9]), но для поддержания данных структур в стабильном состоянии требуются высокие давления или введение примесей, что снижает содержание водорода.

Каждый из способов хранения имеет свои недостатки, большинство из которых в будущем можно будет решить, но на текущий момент не существует универсального метода хранения водорода [10]. При этом ключевую роль могут сыграть пористые наноструктурированные материалы [11]. Например, одним из уникальных свойств воды является возможность ее существования во множестве кристаллических и аморфных структур, одна из которых уже была упомянута ранее – это клатратные гидраты [7, 8]. Многие из этих структур имеют полости различных

¹⁾e-mail: rav@niic.nsc.ru

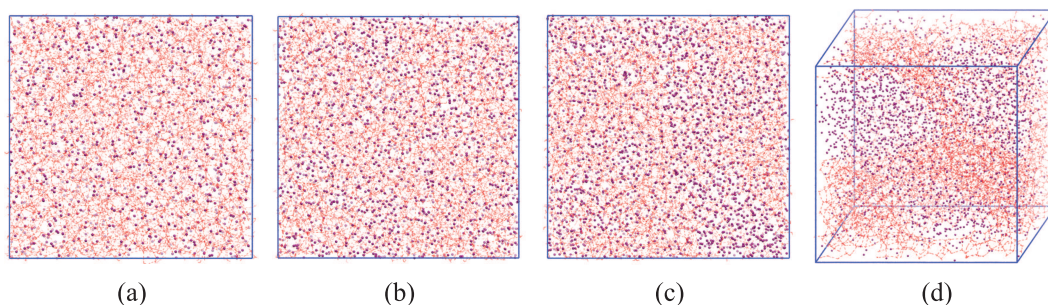


Рис. 1. (Цветной онлайн) Изображение модельных ячеек в конце моделирования при: (а) – 4.57 масс. % 200 К; (б) – 7.27 масс. % 170 К; (с) – 9.73 масс. % 140 К; (д) – 9.73 масс. % 190 К. Красными линиями и пунктиром изображены молекулы воды и водородные связи между ними, фиолетовыми сферами – молекулы водорода

размеров и топологий, которые образуются молекулами воды [12]. Таким образом, H_2O представляется подходящим кандидатом для такого наноструктурированного материала для хранения не только водорода, но и других типов газа, например, озона [13]. Кроме этого вода имеет низкую молекулярную массу по сравнению с другими пористыми соединениями, что делает ее еще более перспективным кандидатом.

В данной работе при помощи метода молекулярной динамики предлагается исследование стабильности и структурных параметров пористых аморфных льдов, полученных из растворов воды и водорода, содержащих от 4.57 до 9.73 масс. % H_2 при температурах 10–270 К и давлении в 5 бар. Для характеристики структур нами были рассчитаны энергетические и динамические параметры систем, произведен анализ водородных связей между молекулами воды, а также произведена оценка областей стабильности полученных систем. Таким образом, в данной работе рассматривается возможность существования аморфных твердых систем вода + водорода для хранения H_2 при достижимых термодинамических условиях.

2. Детали вычислений. Моделирование проводилось при помощи метода классической молекулярной динамики (пакет LAMMPS [14]). Все модельные системы содержали 2400 молекул воды и различное число молекул водорода: 1059 (4.57 масс. %), 1165 (5.11 масс. %), 1271 (5.55 масс. %), 1482 (6.42 масс. %), 1694 (7.27 масс. %), 1906 (8.11 масс. %), 2118 (8.93 масс. %), 2329 (9.73 масс. %).

Молекулы воды и водорода расставлялись в объеме случайным образом (пакет PackMol [15]), что позволило создать системы с равномерным распределением по объему всех типов молекул. Структуры растворов были оптимизированы для устранения перекрытий молекул.

Моделирование проводилось в ансамбле NPT при температурах 10 К и в области 50–270 К

(с шагом 10 К) при давлении 5 бар. Для поддержания указанных термодинамических условий был использован термостат и баростат Нозе–Гувера [16] с временными константами 300 и 3000 фс. Шаг интегрирования составил 1 фс. Моделирование при каждом значении температуры велось на протяжении 10 нс, чего было достаточно для достижения равновесия в системе.

Такой выбор термодинамических условий обусловлен тем, что имеются работы, показывающие возможность получения твердых фаз на основе воды и газа [17–21] при более мягких условиях, чем это ожидается.

Для описания молекул воды была выбрана наиболее термодинамически точная модель – TIP4P/Ice [22], а для описания водорода использовалось одночастичное приближение в модели OPLS-UA [23].

3. Результаты и обсуждения. Начальное положение молекул и воды, и водорода задавалось случайным образом, однако при моделировании происходило перестроение структуры. Молекулы водорода могли оставаться равномерно распределенными или начинали кластеризоваться при повышении температуры, что приводило к образованию каналов, а затем, пор различного размера и топологии.

Некоторые характерные структуры, полученные в результате молекулярно-динамического моделирования, представлены на рис. 1. При достаточно низких температурах молекулы водорода оказывались равномерно распределены по объему модельной ячейки (рис. 1а, б). При таком распределении H_2 может случайным образом группироваться и создавать подобие кластеров в разреженной аморфной водной структуре. Молекулы воды, окружающие водород, при этом не образуют регулярные полости. С ростом температуры происходит перестроение каркаса, которое выражается в образовании разветвленной сети “каналов”, по которым молекулы водорода способ-

ны перемещаться более свободно, что можно наблюдать для 9.73 масс. %, 140 K на рис. 1с. При еще большем повышении температуры (рис. 1д) разделение фаз проявляется более явно, такие структуры являются менее стабильными, что будет показано далее.

Полученные в результате молекулярно-динамического моделирования структуры были проверены на динамическую стабильность при помощи метода решеточной динамики, по аналогии с тем, как это было сделано в нашей предыдущей работе [24]. Стоит отметить отсутствие комплексных частот колебаний (рис. 2). Другими словами, полученные системы являются динамически стабильными. Для других систем также отсутствуют комплексные частоты колебаний, и данные зависимости практически не зависят от выбора системы. При этом сама форма кривой очень схожа с кривыми, получаемыми для различных видов аморфных льдов [25] из-за отсутствия четких кристаллических пиков, а также характерного разделения колебаний по частоте на вращательные и трансляционные.

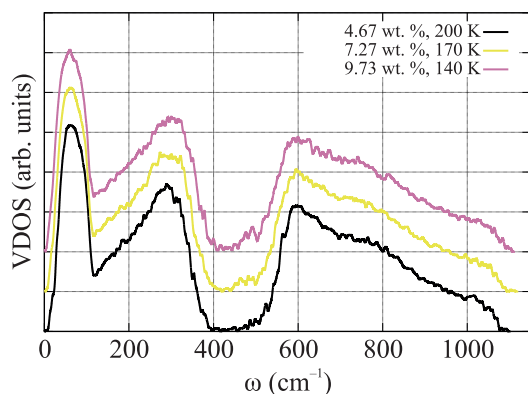


Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность колебательных состояний полученных систем при различных температурах и содержании водорода

Важным параметром, указывающим на относительное расположение молекул водорода и воды относительно друг друга, является функция радиального распределения $g(r)$ (рис. 3). Увеличение температуры приводит к уменьшению количества молекул воды вокруг молекул водорода в ближайшем окружении, что выражается в уменьшении высоты первого пика. Кроме этого, наблюдается не только уменьшение второго пика, но и его смещение вправо. Другими словами, с увеличением температуры происходит уменьшение плотности водорода в пространстве между молекулами воды, что в конечном итоге приводит к разрушению пористой структуры, существующей при низких температурах. Явным признаком

такого перестроения можно считать начало вырождения второго пика: так, например, при концентрации водорода 4.57 масс. % (рис. 3а) оно начинается при 230 K. Значения, полученные таким образом, можно использовать в качестве одной из оценок области стабильности данных систем.

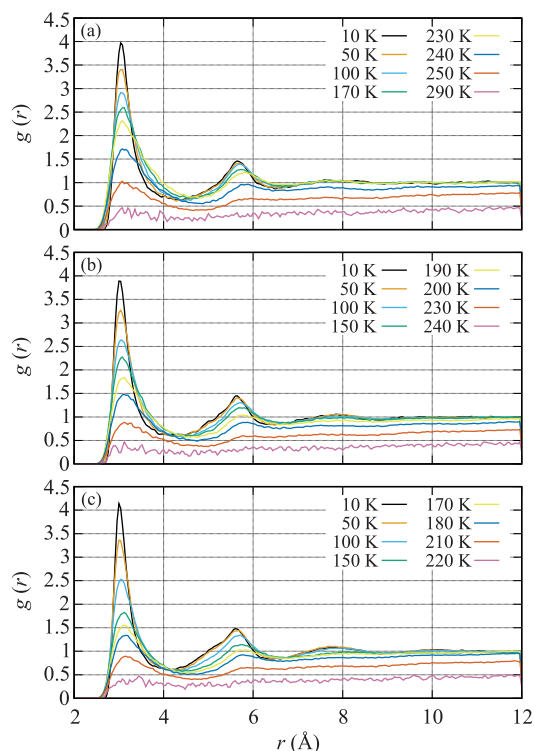


Рис. 3. (Цветной онлайн) Функция радиального распределения между молекулами H_2 и H_2O при концентрации H_2 4.57 масс. % (а), 6.42 масс. % (б), 9.73 масс. % (с)

Данные радиального распределения $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ (рис. 3) можно использовать для нахождения числа молекул воды в ближайшем окружении водорода. Для этого может быть использован простой геометрический критерий – определенное для каждой концентрации и температуры расстояние, на котором находится минимум между первым и вторым пиком функции $g(r)$. Такое определение позволило построить распределение по числу молекул H_2O в ближайшем окружении, приведенное на рис. 4. На рисунках 4а, б можно видеть, что по мере уширения пиков функции радиального распределения, сдвигается и положение максимума распределения ближайшего окружения, что говорит об увеличении размера областей, в которых находятся молекулы водорода. Появление с ростом температуры молекул водорода, имеющих нулевое окружение, свидетельствует о начале образования отдельной фазы

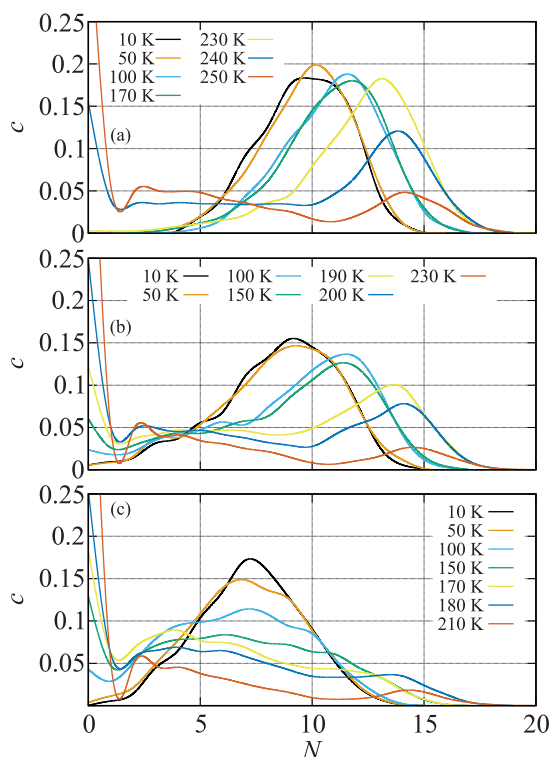


Рис. 4. (Цветной онлайн) Гистограмма распределения числа молекул воды (N) в ближайшем окружении молекул водорода при концентрации H_2 4.57 масс. % (a), 6.42 масс. % (b), 9.73 масс. % (c)

водорода, учитывая размер систем, и разрушении аморфной пористой структуры. Так, при концентрациях 4.57 и 6.42 масс. % разрушение происходит при 240 и 200 K соответственно. При концентрации водорода 9.73 масс. % (рис. 4c) положение пика практически не изменяется, а его уменьшение говорит об увеличении размера областей, содержащих водород, вплоть до 100 K. При более высокой температуре (170 K) наблюдается начало разделения фаз. Во всех случаях небольшая часть водорода остается растворенной, на что указывает наличие пика при $N \sim 14$ в широком диапазоне температур.

О поведении молекул водорода можно судить по коэффициенту диффузии (рис. 5), который определялся через среднеквадратичное смещение от времени молекул воды в момент, когда наклон соответствующих кривых выходил на постоянное значение. При достижении коэффициентом диффузии значения $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ с ростом температуры наблюдается перегиб кривой для всех значений количества водорода, что свидетельствует о структурных изменениях в системах и изменении характера поведения молекул водорода. Здесь стоит отметить, что данное значение находится близко к известным расчетам ко-

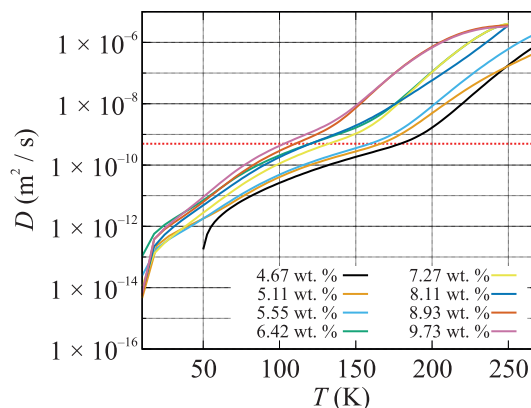


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость коэффициента диффузии H_2 при различном содержании водорода. Пунктирной линией отмечено значение диффузии в полостях для гидратов КС-II водорода [26]

эффициента диффузии молекул водорода в полостях гидрата структуры КС-II [26] при высокой температуре – $(0.49 \pm 0.10) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (пунктирная горизонтальная линия на рис. 5), когда гидрат наиболее близок к точке разложения. Таким образом, можно выделить область, в которой изучаемые структуры имеют схожее поведение молекул водорода с поведением в гидратных полостях, содержащих единицы молекул водорода, способных диффундировать только в близлежащие полости, как было показано на похожих структурах ранее [27]. Обнаруженное изменение характера поведения водорода можно описать следующим образом: при достаточно низкой температуре молекулы водорода редко перемещаются из своих положений равновесия в небольших неупорядоченных пустотах, образованных молекулами воды; с повышением температуры подвижность водорода начинает увеличиваться, что приводит к неспособности сетки водородных связей молекул воды удерживать его и, следовательно, к перестроению в более крупные поры. Несмотря на то, что данное изменение характера нельзя напрямую связать со стабильностью изучаемых структур, можно говорить о структурном переходе от систем с наноразмерными аморфными полостями нерегулярной топологии к более сложной структуре, что коррелирует с данными по ближайшему окружению.

На рисунке 6 представлена температурная зависимость объемного содержания водорода для систем с различным его массовым содержанием. В зависимости от температуры и массовой доли водорода достигается объемное содержание до 80 г/л при низких температурах и ниже, что уступает содержанию лишь в металлгидридных комплексах, но при этом

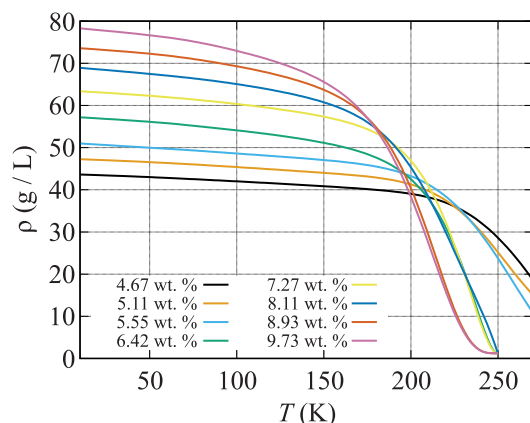


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурная зависимость объемного содержания водорода при различном массовом содержании H_2

имеет значительно меньшую общую плотность, которая составляет $\sim 0.8 \text{ г/см}^3$. При повышении температуры объемное содержание водорода снижается до 40 г/л , что остается на уровне большинства современных разрабатываемых материалов для хранения, плотность самой системы остается в диапазоне $0.70\text{--}0.85 \text{ г/см}^3$ в зависимости от массового содержания водорода. Так как объемное содержание водорода прямо пропорционально плотности системы, то из рис. 6 можно выделить область плавного уменьшения плотности с увеличением температуры, которая при дальнейшем увеличении переходит в область резкого падения плотности, что можно связать с потерей стабильности и разрушением структуры. Таким образом, можно выделить еще один параметр, указывающий на границы стабильности получаемых систем, при этом большее содержание водорода требует более низкой температуры.

Если рассматривать массовое содержание водорода, которое в представленных структурах находится в интервале $4.57\text{--}9.73 \text{ масс. \%}$, то данные значения находятся в пределах содержания водорода, достижимых для клатратных гидратов и кристаллических льдов различных структур. Так, лед I_h способен вместить до $\sim 5 \text{ масс. \% } H_2$, лед II – $\sim 2 \text{ масс. \%}$, лед I_c – $\sim 10 \text{ масс. \%}$ [8]. Клатратный гидрат водорода имеет структуру $KC-II$ и содержит $\sim 4 \text{ масс. \%}$ [8]. Кроме этого водород способен образовывать и другие, отличные от классических льдов и клатратных гидратов структуры, стабильные при высоких давлениях, способные вместить от $1.42 \text{ масс. \%}$ [28] до $5.26 \text{ масс. \%}$ [7, 29, 30]. Стоит отметить, что данные содержания достижимы при достаточно высоких давлениях. Помещение молекул-гостей в полости гидрата приводит к изменению параметра элемен-

тарной ячейки, который зависит от типа гостя и типа полости, при этом сама кристаллическая структура молекул воды лишь немного деформируется [31].

Была построена температурная зависимость нормированного числа водородных связей молекул воды (рис. 7), для определения которых использовал-

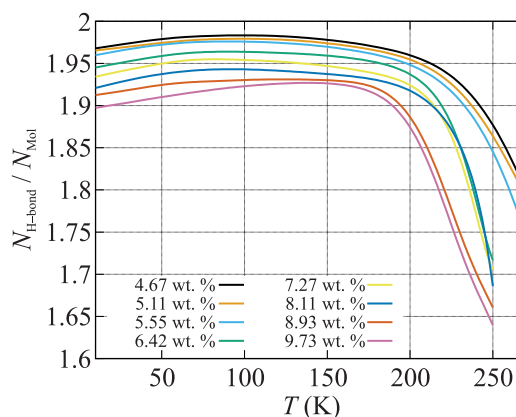


Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурная зависимость числа водородных связей молекул воды при различном содержании водорода

ся геометрический критерий [32]: $R_{OO} \leq 3.2 \text{ \AA}$ и $\angle HON \leq 30^\circ$. Как и для объемного содержания, можно выделить две области: область стабильности и область разрушения структуры. В кристаллических фазах воды число водородных связей на одну молекулу воды равняется 2-м, для жидкой фазы воды это значение в зависимости от температуры колеблется в диапазоне $1.80\text{--}1.85$ [32, 21], для аморфных фаз льда число водородных связей превосходит значение 1.95 [33]. В стабильной области у полученных в данной работе структур число водородных связей больше 1.9 , что структурно больше соответствует аморфной фазе льда, нежели жидкой воде, более того, функция радиального распределения кислород–кислород показала совпадение положения первых двух пиков, а также качественное совпадение отношения их высот для льда LDA , промоделированного в работе [34]. Однако число водородных связей не является достаточно надежным критерием для определения стабильности той или иной структуры. Увеличение содержания водорода в системе приводит к уменьшению числа водородных связей, что коррелирует с более жесткими требованиями к температуре для стабилизации таких систем.

При повышении температуры полная потенциальная энергия системы (рис. 8а) плавно растет, как и энергия взаимодействия молекул воды друг с другом (рис. 8б). Молекулы воды, связанные водородны-

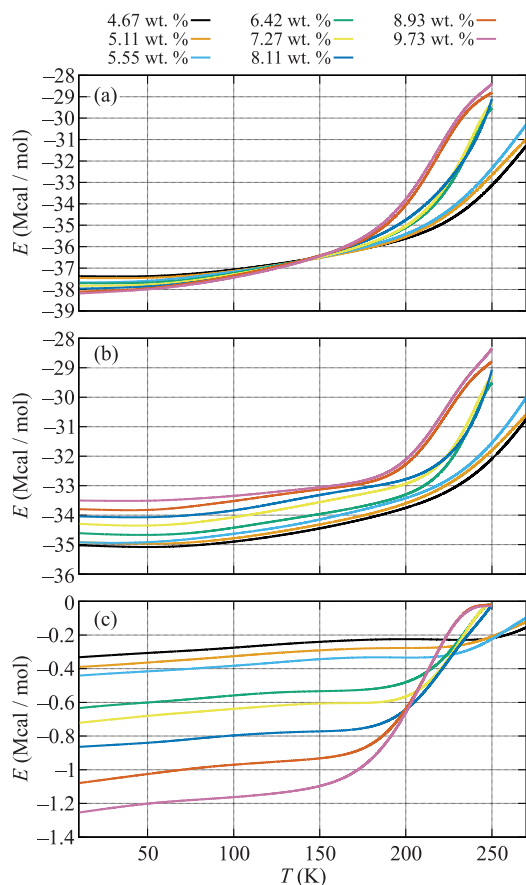


Рис. 8. (Цветной онлайн) Зависимость энергии взаимодействия всех молекул друг с другом (а), только молекул воды (б), только молекул водорода (с) от температуры

ми связями, перестраиваются значительно медленнее, чем легкие и подвижные молекулы водорода, что приводит к плавному поведению значения энергии. Энергия взаимодействия молекул водорода между собой, показанная на рис. 8с, имеет ярко выраженный изгиб. Другими словами, несмотря на то, что молекулы водорода начинают мигрировать по системе каналов в водном каркасе, конфигурация самого каркаса начинает перестраиваться позже, что и выражается в росте потенциальной энергии молекул водорода. Рост энергии взаимодействия указывает на увеличение среднего расстояния водород-водород, т.е. на увеличение объема. Это является дополнительным признаком начала разрушения системы.

Зависимости от температуры коэффициента диффузии, объемного содержания водорода, числа водородных связей молекул воды, энергии взаимодействия частиц, представленные в данной статье, имеют особенности, которые указывают на смену характера поведения системы. При этом положения этих особенностей достаточно хорошо согласуются друг с

другом, за исключением коэффициента диффузии, где перегиб случается при более низких температурах. Это позволяет оценить зависимость температуры разложения структуры от массовой доли водорода. Данная зависимость оказывается линейной от величины концентрации: при 4.57 масс. % – ~ 230 К, при 9.73 масс. % – ~ 180 К, остальные температуры можно получить линейной интерполяцией приведенных значений. Отдельно стоит отметить переход от наноразмерных содержащих водород областей к более крупным образованиям, который виден из зависимости коэффициента диффузии (рис. 5). Температура данного перехода также практически линейно зависит от массовой доли водорода: 4.57 масс. % – ~ 170 К, при 9.73 масс. % – ~ 100 К.

4. Выводы. В данной работе представлен новый способ хранения большого количества водорода в конденсированной аморфной фазе воды, воды, при котором содержание H_2 может достигать 80 г/л или 9.73 масс. %. Полученные величины содержания водорода превосходят значения, известные для клатратных гидратов водорода, приблизительно в два раза и не уступают другим методам хранения. Оценка области стабильности данных систем показала, что в зависимости от содержания водорода, при давлении 5 бар системы могут существовать до ~ 200 К, что значительно превышает криогенные температуры.

Достижаемое высокое объемное содержание водорода при достаточно низкой массе всей системы, делает подобный метод перспективным. Однако остается проблема практического создания необходимых растворов, которая может стать предметом дальнейших исследований на базе подходов, используемых для создания золь-гелей или быстрого охлаждения из газовой фазы.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект номер 125020401317-8. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

1. M. Ball and M. Weeda, "The hydrogen economy – vision or reality", *Int. J. Hydrog. Energy* **40**(25), 7903 (2015).
2. S. Doose, J.K. Mayer, P. Michalowski, and A. Kwade, "Challenges in ecofriendly battery recycling and closed material cycles: A perspective on future lithium battery generations", *Metals* **11**(2), 1 (2021).

3. M. Franklin, P. Fraenkel, C. Yendell, and R. Apps, *5 – Gravity energy storage systems*, in *Storing Energy*, Second Edition (Elsevier, Amsterdam, 2022), p. 91.
4. M. R. Usman, “Hydrogen storage methods: Review and current status”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **167**, 112743 (2022).
5. E. Rivard, M. Trudeau, and K. Zaghib, “Hydrogen storage for mobility: A review”, *Materials* **12**(12), 1 (2019).
6. T. Yoshida and K. Kojima, “Toyota mirai fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society”, *The Electrochemical Society Interface* **24**(2), 45 (2015).
7. R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, Y. Y. Bozhko, O. S. Subbotin, K. V. Gets, and R. V. Belosludov, “Thermodynamic description of crystalline water phases containing hydrogen”, *JETP Lett.* **108**(12), 806 (2018).
8. R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, O. S. Subbotin, K. V. Gets, R. V. Belosludov, and Y. Kawazoe, “Phase diagram and composition of water based crystalline phases in hydrogen – water binary system”, *Solid State Commun.* **294**, 6 (2019).
9. R. Zacharia and S. U. Rather, “Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials”, *Journal of Nanomaterials* **2015**(1), 914845 (2015).
10. S. Chu and A. Majumdar, “Opportunities and challenges for a sustainable energy future”, *Nature* **488**, 294 (2012).
11. K. Mondal, S. J. Malode, N. P. Shetti, S. A. Alqarni, S. Pandiaraj, and A. Alodhayb, “Porous nanostructures for hydrogen generation and storage”, *Journal of Energy Storage* **76**, 109719 (2024).
12. K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, and V. R. Belosludov, “New phases of ice: Simulation of dynamic and thermodynamic properties of empty cubic, hexagonal, rhombic, and tetragonal clathrate structures”, *J. Phys. Chem. C* **125**(28), 15659 (2021).
13. K. Matsumoto, K. Furuya, S. Zhang, Y. Teraoka, D. Tsubaki, and Y. Furudate, “Investigation on concentration characteristics of ozone micro-bubbles fixed in ice and ozone gas released from ice”, *International Journal of Refrigeration* **53**, 13 (2015).
14. A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. In 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, “LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales”, *Comput. Phys. Commun.* **271**, 108171 (2022).
15. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, “A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations”, *J. Comput. Chem.* **30**(13), 2157 (2009).
16. W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions”, *Phys. Rev. A* **31**(3), 1695 (1985).
17. A. K. Both, Y. Gao, X. C. Zeng, and C. L. Cheung, “Gas hydrates in confined space of nanoporous materials: new frontier in gas storage technology”, *Nanoscale* **13**(16), 7447 (2021).
18. M. E. Casco, J. Silvestre-Albero, A. J. Ramírez-Cuesta, F. Rey, J. L. Jordá, A. Bansode, A. Urakawa, I. Peral, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, and F. Rodríguez-Reinoso, “Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature”, *Nat. Commun.* **6**(1), 6432 (2015).
19. J. Zhu, Y. Peng, Z. Li, N. Xie, Y. Zhang, W. Wang, and Y. Li, “Study on hydrate formation and absorption effect in LNG-High expansion foam system”, *Fuel* **336**, 126754 (2023).
20. A. Hallbrucker and E. Mayer, “Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapour-deposited amorphous solid water: an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**(22), 3785 (1990).
21. R. V. Belosludov, K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, L.-J. Chen, and Y. Kawazoe, “Molecular Dynamics Study of Clathrate-like Ordering of Water in Supersaturated Methane Solution at Low Pressure”, *Molecules* **28**(7), 2960 (2023).
22. J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega, “A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice”, *J. Chem. Phys.* **122**(23), 234511 (2005).
23. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, “Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(45), 11225 (1996).
24. V. R. Belosludov, K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, and O. S. Subbotin, “Modified molecular model for the description of condensed phases of heavy water”, *JETP Lett.* **116**(5), 319 (2022).
25. R. V. Belosludov, K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, and V. R. Belosludov, “Nature of boson peak and associated heat capacity anomaly caused by structural and proton disorder in Ih and LDA Ices”, *Sci. Rep.* **15**(1), 15190 (2025).
26. T. J. Frankcombe and G.-J. Kroes, “Molecular dynamics simulations of type-sii hydrogen clathrate hydrate close to equilibrium conditions”, *J. Phys. Chem. C* **111**(35), 13044 (2007).
27. G. S. Smirnov and V. V. Stegailov, “Anomalous diffusion of guest molecules in hydrogen gas hydrates”, *High Temperature* **53**(6), 829 (2015).

28. V. Efimchenko, M. Kuzovnikov, V. Fedotov, M. Sakharov, S. Simonov, and M. Tkacz, "New phase in the water-hydrogen system", *J. Alloys Compd.* **509**, S860 (2011).
29. T. A. Strobel, M. Somayazulu, S. V. Sinogeikin, P. Dera, and R. J. Hemley, "Hydrogen-stuffed, quartz-like water ice", *JACS* **138**(42), 13786 (2016).
30. G. S. Smirnov and V. V. Stegailov, "Toward determination of the new hydrogen hydrate clathrate structures", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(21), 3560 (2013).
31. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, K. V. Gets, O. S. Subbotin, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, "Lattice dynamics study of the thermal expansion of C₃H₈-, CH₄-, CF₄-, CO₂-, Xe-, and N₂-hydrates", *Energy & Fuels* **34**(10), 12771 (2020).
32. V. Belosludov, K. Gets, R. Zhdanov, V. Malinovsky, Y. Bozhko, R. Belosludov, N. Surovtsev, O. Subbotin, and Y. Kawazoe, "The nano-structural inhomogeneity of dynamic hydrogen bond network of TIP4P/2005 water", *Sci. Rep.* **10**, 7323 (2020).
33. K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, and V. R. Belosludov, "The MD study of water short-range order during liquid-liquid transition: Toward the second critical point", *Journal of Molecular Liquids* **403**, 124807 (2024).
34. A. Garkul and V. Stegailov, "Molecular dynamics analysis of elastic properties and new phase formation during amorphous ices transformations", *Sci. Rep.* **12**(1), 2045 (2022).