

УДК 536-36

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ,
СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ДЛЯ СМЕШАННЫХ ГИДРАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ КСЕНОН И ЗАКИСЬ АЗОТА****Ю.Ю. Божко, О.С. Субботин, К.В. Гец, Р.К. Жданов, В.Р. Белослудов***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: bozhko@niic.nsc.ru

*Статья поступила 9 января 2017 г.**С доработки — 2 марта 2017 г.*

Рассчитаны структурные, динамические и термодинамические особенности двойных гидратов ксенона и закиси азота. Найдены области термодинамической стабильности таких гидратов. При атмосферном давлении гидрат ксенона существует в равновесии с газовой фазой при температурах вплоть до 263 К, в то время как гидрат закиси азота при этом давлении разлагается уже при 218 К. Показана сильная зависимость равновесных температур и давлений образования/разложения двойных гидратов закиси азота и ксенона от состава их смеси в газовой фазе.

DOI: 10.15372/JSC20170501

Ключевые слова: решеточная динамика, термодинамические свойства, фазовые равновесия, двойные клатратные гидраты, закись азота, ксенон.

ВВЕДЕНИЕ

Клатратные гидраты — соединения типа *гость—хозяин*, в которых молекулы воды (*хозяина*) образуют трехмерную кристаллическую решетку с полостями разного типа, куда включаются *молекулы-гости*, обычно газы либо жидкости [1]. В этих соединениях молекулы воды связаны между собой водородными связями, а *молекулы-гости* — с молекулами воды и между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Известны гидраты практически всех газов, некоторых жидких углеводородов и ряда других соединений. Гидраты могут образовываться как индивидуальными газами, так и газовыми смесями. В некоторых случаях гость не может самостоятельно образовывать гидрат, однако легко образует гидрат в присутствии второго гостя, так называемого газа-помощника. Например, гидраты циклогексанона, циклогексана и бензола образуются только в присутствии вспомогательных компонентов (азота, водорода, ксенона) [1].

Клатратные гидраты в настоящее время рассматриваются с точки зрения различных направлений практического использования — для хранения и транспортировки природного газа, для захоронения углекислого газа, для разделения газовых смесей. Это обусловлено большим содержанием газа в гидрате. Один объем гидрата может содержать до 160 объемов газа. Одной из эффективных сфер применения газогидратных технологий может стать выделение из природного газа и хранение ксенона.

В условиях Земли обнаружены три типа структур газовых гидратов: кубическая структура I (КС-I), кубическая структура II (КС-II) и гексагональная структура III (ГС-III). Гексагональная структура III при низких давлениях образуется только из смесей гостей сравнительно большого размера (например, метилциклогексана, метилциклопентана, циклогептана) и меньших по разме-

ру молекул (например, метана, азота, ксенона). Известно, что и закись азота, и ксенон образуют клатратные гидраты структуры КС-I при давлениях, не превышающих 100 МПа. Проведенные предварительно расчеты стабильности структур показали, что структура КС-II смесей ксенона и закиси азота метастабильна по отношению к КС-I в рассмотренном диапазоне температур и давлений, поэтому в данной работе описаны только гидраты КС-I, образованные из газовых смесей ксенона и закиси азота. Давление образования при 0 °С (273,15 К) из чистых газов: для гидрата ксенона 0,153 МПа, для гидрата закиси азота около 1 МПа [2, 3]. Таким образом, при образовании гидратов из газовых смесей при схожих температурах в равновесных условиях параметры давления должны находиться в диапазоне 0,15—1,0 МПа.

Ксенон является одним из самых тяжелых газов, существующих в природе при нормальных условиях. В последние годы он привлекает все больше внимания в различных областях науки, техники и медицины. Так, сейчас его активно используют в химии, электронике, светотехнике, газовых лазерах, космической технике, малотравматичной медицине и т.д. Важным перспективным применением ксенона является применение его в ионных двигателях. На данный момент он уже использовался для запуска лунных спутников и космического аппарата, направленного за орбиту Марса. Кроме того, особую важность в последние десятилетия ксенон приобрел в качестве анальгезирующего средства: он не вступает в химические реакции, так как обладает высокой химической инертностью, поэтому быстро выводится из организма после прекращения ингаляции [4, 5]. В связи с высокой стоимостью ксенона часто рассматриваются способы анестезии, при которых ксенон используется в сочетании с другими анестетиками [6], в частности, с закисью азота.

Основным препятствием для более широкого использования ксенона, особенно в медицине, является его крайне малая распространенность в природе. В настоящее время ксенон получают как побочный продукт производства жидкого кислорода из воздуха, содержание ксенона в котором составляет около 87 миллиардных долей (ppb). В последнее время рассматривается возможность получения ксенона из природного газа, где его концентрация может достигать 2000 миллионных долей (ppm) [7], т.е. 0,2 мол.%. В случае запуска массового производства ксенона из природного газа возникнет проблема его длительного хранения. Одним из способов решения этой проблемы является образование клатратных газовых гидратов для хранения ксенона при температурах ниже 0 °С.

Такой подход для хранения ксенона, в частности, может применяться в космической технике. Большой запас ксенона, используемого в ионных двигателях в качестве рабочего тела, будет необходим для совершения длительных межпланетных перелетов. Одновременное высвобождение чистой воды при разложении ксенонового гидрата может являться дополнительным преимуществом для пилотируемых межпланетных экспедиций.

Для медицины особый интерес может представлять хранение ксенона в виде двойного гидрата с закисью азота в пропорции, применяемой в анестезии, а также выделение ксенона из отработанной анестезирующей смеси с помощью образования гидратов.

В данной работе приведены исследования структурных, динамических и термодинамических свойств двойных гидратов ксенона и закиси азота структуры КС-I и найденные термодинамические условия их образования. Для двойных гидратов ксенон—закись азота определены зависимости давления образования от состава газовой смеси и рассчитано содержание ксенона в гидрате в зависимости от содержания его в газовой фазе.

МЕТОД РАСЧЕТА

Разработанный нами метод расчета на молекулярном уровне свойств гидратов, основанный на дальнейшем развитии теории соединений включения Ван-дер-Ваальса—Платтеу, успешно применялся для описания структуры, состава, динамических и термодинамических свойств гидратов чистых газов и гидратов газовых смесей. Метод использовался для нахождения давлений образования и состава ряда гидратов: метана, ксенона [8, 9], неона [10] и гелия [11], двойных гидратов смесей водорода и пропана [12], гелия и метана [13], водорода и аргона [14]. Метод

применялся также для нахождения структурных переходов КС-I—КС-II двойных гидратов неона и метана, этана и метана в зависимости от состава газовой фазы [15, 16]. Разработанный метод использует только одно предположение теории Ван-дер-Ваальса—Платтеу: энергия гидрата не зависит от способа размещения *молекул-гостей* в полостях при заданных степенях их заполнения. Для гидрата с несколькими различными типами полостей, в которых могут находиться несколько видов *молекул-гостей*, выражение для свободной энергии может быть записано в виде

$$F = F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m) + kT \sum_{t=1}^m N_t \left[\left(1 - \sum_{l=1}^n y_l^t \right) \ln \left(1 - \sum_{l=1}^n y_l^t \right) + \sum_{l=1}^n y_l^t \ln y_l^t \right]. \quad (1)$$

Здесь $y_l^t = N_l^t / N_t$ — степень заполнения полостей t -го типа ($t = 1 \dots m$) *молекулами-гостями* l -го типа ($l = 1, \dots, n$); N_t — число полостей t -го типа; N_l^t — число гостей l -го типа, содержащихся в полостях t -го типа.

Свободная энергия $F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m)$ может быть рассчитана в рамках решеточной динамики [10, 12] как

$$F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m) = U + F_{\text{vib}}, \quad (2)$$

где U — потенциальная энергия кристалла; F_{vib} — вклад колебаний в свободную энергию

$$F_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{j\mathbf{q}} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) + kT \sum_{j\mathbf{q}} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{q})/k_B T}), \quad (3)$$

$\omega_j(\mathbf{q})$ — j -я частота колебаний, зависящая от волнового вектора \mathbf{q} .

Уравнение состояния находится дифференцированием свободной энергии по объему:

$$P(V, T) = - \left(\frac{\partial F(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m)}{\partial V} \right)_0. \quad (4)$$

Линии равновесий между фазами льда и гидрата определяются из условия равенства химических потенциалов молекул воды в гидрате и льду и равенства химических потенциалов *молекул-гостей* в гидрате и в газовой фазе в зависимости от температуры и давления.

Химические потенциалы *молекул-гостей* (μ_l^t) и молекул воды (μ_O) находятся численным дифференцированием свободной энергии по количеству частиц:

$$\mu_O(P, T, y_1^1, \dots, y_n^m) = \frac{1}{N_O} \left\{ \left[F(V(P), T, y_1^1, \dots, y_n^m) + PV(P) \right] - \sum_{l=1}^n \sum_{t=1}^m N_l^t \mu_l^t \right\}. \quad (5)$$

Для описания взаимодействия *молекул-гостей* с решеткой хозяина и между собой использовали потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

где i, j относятся к разным частицам в атом-атомном приближении.

При расчетах межмолекулярного взаимодействия использовали стандартные комбинационные правила:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$

Химический потенциал молекул газовой фазы рассчитывали для смеси неидеальных газов по аналитическим выражениям:

$$\mu_i^{\text{gas}}(V, T) = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i^{\text{id}}(V, T) - \frac{\partial}{\partial N_i} \left(NkT \ln \left(1 - \frac{N\tilde{b}}{V} \right) - N^2 \frac{\tilde{a}}{V} \right), \quad (7)$$

где

$$\mu_i^{id}(V, T) = kT \ln \left[\frac{N_i}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i T} \right)^{3/2} \right], \quad (8)$$

$\tilde{a} = \sum_{i,j} \sigma_{ij} x_i x_j$; $\tilde{b} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} x_i x_j$; $x_i = N_i/N$ — мольная доля i -го компонента газовой смеси; m_i — молярная масса i -го компонента.

Полное описание метода было представлено в работах [10—13].

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В расчетах использовали ячейки гидратов кубической структуры КС-I, состоящие из 46 молекул воды, которые образуют 6 больших и 2 малые полости. В полости могли помещаться молекулы закиси азота или ксенона. Моделирование проводили для сравнительно низких давлений, поэтому возможность двукратного заполнения больших полостей *молекулами-гостями* не рассматривалась. Гидраты КС-I описываются пространственной группой $Pm\bar{3}n$ и характеризуются параметром кристаллической решетки 12 Å. Малые полости КС-I представляют собой правильные пентагональные додекаэдры 5^{12} со средним свободным диаметром $\sim 5,1$ Å; большая полость — тетрадекаэдр с величиной среднего свободного диаметра $\sim 5,8$ Å, образованный двумя противоположащими шестиугольниками и 12 пятиугольниками, расположенными между ними $5^{12}6^2$ [17].

Для описания льда Ih выбирали *суперъячейку*, состоящую из 128 молекул воды. Расчеты кулоновского взаимодействия проводили методом Эвальда, атомы водорода были расставлены по правилу льда, полный дипольный момент рассматриваемых ячеек был равен нулю.

При описании взаимодействия между молекулами воды в гидратах и льдах использовали модифицированный потенциал SPC/E, ранее позволивший получать хорошее согласие с экспериментальными данными при расчете свойств других гидратов [8—16].

Модифицированные параметры потенциала SPC/E для льда и гидратов: $\sigma = 3,1556$ Å, $\varepsilon = 0,65063$ кДж/моль, заряды на атомах водорода $q_H = +0,4238|e|$ и кислорода $q_O = -0,8476|e|$; параметры потенциала Леннард-Джонса закиси азота $\sigma = 3,776$ Å, $\varepsilon = 2,069$ кДж/моль [18] и ксенона $\sigma = 4,047$ Å, $\varepsilon = 1,920$ кДж/моль [19].

Все результаты были получены с помощью комплекса программ, разработанных в ИНХ СО РАН. Комплекс позволяет проводить расчеты равновесной структуры, динамических и термодинамических свойств молекулярных кристаллов, химических потенциалов неидеальных газов в смеси льда и воды в широком диапазоне давлений и температур от криогенных до комнатных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки правильности выбора потенциалов межмолекулярного взаимодействия и сопоставления с известными экспериментальными данными были проведены расчеты условий образования гидрата ксенона и гидрата закиси азота, результаты приведены ниже на рис. 3. Была проведена оптимизация координат молекул N_2O/Xe и подрешетки *хозяина* методом сопряженных градиентов для наборов объемов элементарной ячейки гидрата. Для каждого объема была получена конфигурация, соответствующая минимуму энергии. Были найдены зависимости давления от объема для каждой из рассмотренных температур. Для нахождения свободной энергии гидратов были проведены расчеты колебательных спектров льда, пустой решетки *хозяина* КС-I, гидрата N_2O и гидрата Xe КС-I и построены кривые плотности фоновых состояний (рис. 1). Расчеты плотности фоновых состояний гидратов проводили для полностью заполненных *молекулами-гостями* структур КС-I, а также метастабильной структуры с незаполненными полостями. Ранее проведенные нами расчеты показали, что изменение степени заполнения больших либо малых полостей не приводит к существенному сдвигу частот колебаний молекул в полости, однако ведет к снижению плотности фоновых состояний в области

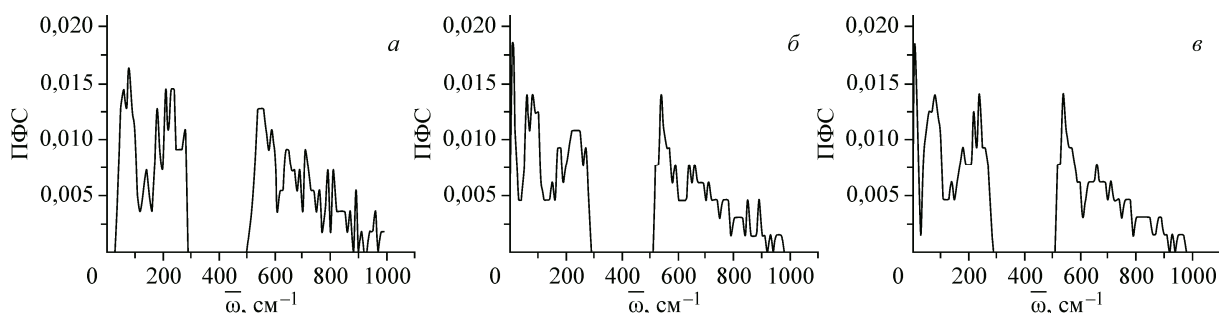


Рис. 1. Плотность фоновых состояний (ПФС) не заполненной *молекулами-гостями* решетки *хозяина* (воды) КС-I (а), гидрата ксенона (б) и гидрата закиси азота КС-I (в)

этих колебаний. Так, в работе [20] приведены расчеты плотности фоновых состояний для гидрата ксенона с полностью заполненными большими и малыми полостями, с заполненными только большими полостями и с заполненными только малыми полостями. В работе [20] был обнаружен некоторый сдвиг низкочастотных колебаний атомов ксенона в малых полостях при незаполненных больших полостях, что объясняется изменением равновесного размера полостей.

На рис. 1, а, б и в представлены ПФС для незаполненной решетки КС-I, гидрата ксенона и гидрата закиси азота соответственно.

Расчеты фонового спектра показали динамическую устойчивость гидратов в рассматриваемой области температур, т.е. отсутствие комплексных частот в широком интервале давлений. В найденных ПФС гидратов ксенона и закиси азота появляются ярко выраженные пики в низкочастотной области. Был проведен анализ рассчитанных частот гидратов. Частоты межмолекулярных колебаний как ксенона, так и закиси азота проявляются в области $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$. Для ксенона в больших полостях частоты колебаний лежат в районе $12\text{--}24\text{ см}^{-1}$, а в малых полостях — $32\text{--}42\text{ см}^{-1}$ при давлениях, близких к атмосферному. Частоты колебаний для молекул закиси азота в гидрате несколько выше и составляют $12\text{--}30\text{ см}^{-1}$ для больших полостей и $43\text{--}50\text{ см}^{-1}$ для малых, что связано с меньшей массой N_2O (44 г/моль) по сравнению с массой Хе (131,3 г/моль) и несколько большей энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия.

При температурах ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$ термодинамическую стабильность гидратов мы рассматривали по отношению ко льду, при положительных температурах — по отношению к жидкой воде. Это позволило определить области существования гидратов как стабильных твердых фаз. С помощью уравнений (1)—(8) были найдены химические потенциалы молекул воды в гидратах и во льду в зависимости от давления для разных температур. На рис. 2 представлены такие зависимости для гидратов ксенона (а) и закиси азота (б) при $T = 273\text{ К}$.

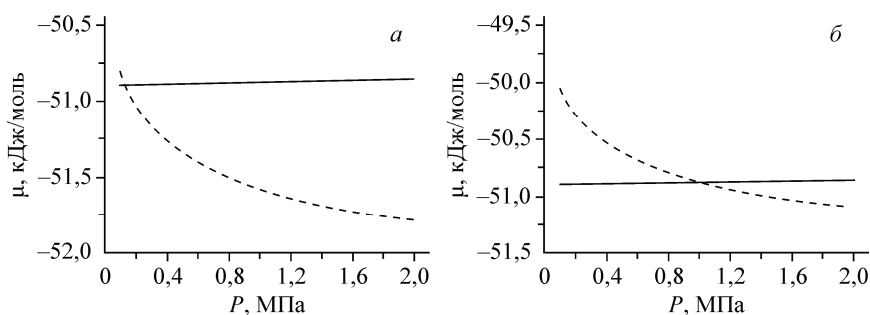


Рис. 2. Химические потенциалы молекул воды в зависимости от давления при $T = 273\text{ К}$: во льду (сплошная линия) и в гидрате ксенона КС-I (штриховая линия) (а); во льду (сплошная линия) и в гидрате закиси азота КС-I (штриховая линия) (б)

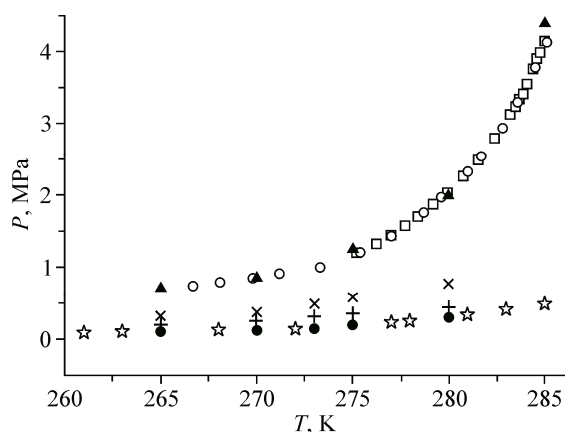


Рис. 3. Линии фазовых равновесий *лед—газ—гидрат* для двойных гидратов ксенона и закиси азота: \times — рассчитанные данные при 50 % ксенона в газовой фазе, $+$ — при 70 % ксенона в газовой фазе. Линии фазовых равновесий *лед—газ—гидрат* для гидрата закиси азота: \blacktriangle — рассчитанные данные, \circ , \square — экспериментальные данные [3, 19]. Линии фазовых равновесий *лед—газ—гидрат* для гидрата ксенона: \bullet — рассчитанные, \star — экспериментальные данные [2]

Точка пересечения кривых химических потенциалов молекул воды в гидрате ксенона (см. рис. 2, *a*), гидрате закиси азота (см. рис. 2, *б*) и молекул воды во льду соответствует давлению образования/разложения гидрата в равновесии с газовой фазой, в данном случае при $T = 273$ К.

Видно, что при данной температуре равновесное давление гидрата закиси азота (1 МПа) существенно выше равновесного давления для гидрата ксенона (0,17 МПа). Это означает, что добавление ксенона к закиси азота в газовой фазе приводит к снижению давления образования смешанного гидрата ксенона и закиси азота. При более низких температурах это давление понижается еще существеннее. Подбирая состав газовой фазы, можно ожидать снижения давления образования рассматриваемых двойных гидратов до атмосферного уже при температурах, доступных в обычных промышленных морозильных камерах.

По полученным точкам пересечения кривых для химических потенциалов молекул воды во льду и в гидратах при разных температурах были построены линии моновариантных равновесий *фаза льда—газовая фаза—фаза гидрата* (рис. 3) для гидрата закиси азота и для гидратов, образующихся из смесей, содержащих 50 и 70 мол.% ксенона.

При понижении температуры давление образования двойных гидратов ксенона и закиси азота быстро уменьшается. Давления гидратообразования для смеси 50 % ксенона и 50 % закиси азота при температурах 273, 270 и 265 К составляют 0,49, 0,37 и 0,32 МПа соответственно. При увеличении доли ксенона в газовой фазе до 70 % соответствующие давления при температурах 273, 270 и 265 К составляют 0,31, 0,25 и 0,20 МПа.

При образовании гидрата в равновесных условиях большие и малые полости гидрата разными *молекулами-гостями* заполняются не в одинаковой степени, что связано с различием размеров *молекул-гостей* и различной энергией взаимодействия между *гостями* и их окружением. Большое значение при этом также играет состав газовой фазы, из которой образуется гидрат. На рис. 4, *a, б* представлены степени заполнения полостей в гидратах при температуре

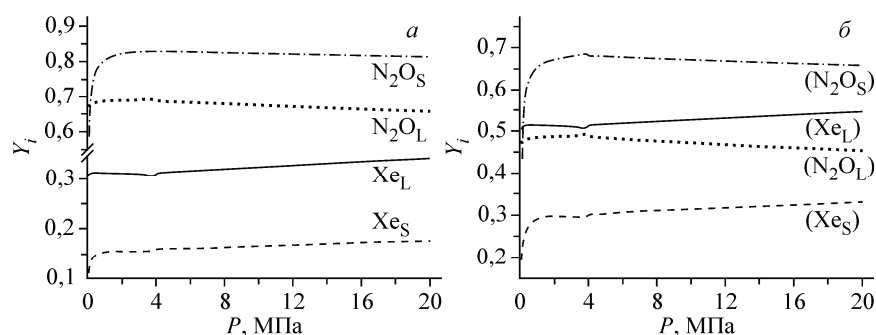
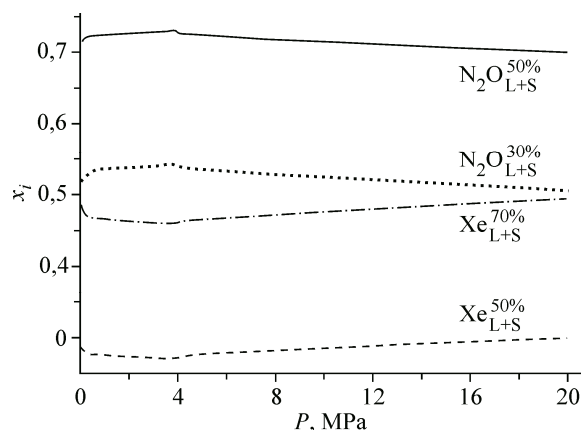


Рис. 4. Зависимость степени заполнения полостей в двойных гидратах ксенона и закиси азота от давления при температуре $T = 273$ К при 50 % ксенона в газовой фазе (*a*); при 70 % ксенона в газовой фазе (*б*).

Обозначены степени заполнения Xe_L — больших и Xe_S — малых полостей молекулами ксенона; N_2O_L — больших и N_2O_S — малых полостей молекулами закиси азота

Рис. 5. Зависимость суммарной мольной доли газов в больших и малых полостях гидрата при температуре 273 К от давления: штриховая линия $X_{e_{L+S}}^{50\%}$ — мольная доля ксенона при 50 % ксенона в газовой фазе; штрих-пунктирная линия $X_{e_{L+S}}^{70\%}$ — мольная доля ксенона при 70 % ксенона в газовой фазе; сплошная линия $N_2O_{L+S}^{50\%}$ — мольная доля N_2O при 50 % ксенона в газовой фазе; пунктирная линия $N_2O_{L+S}^{30\%}$ — мольная доля N_2O при 70 % ксенона в газовой фазе



273 К, которые образуются из смесей ксенона и закиси азота при содержании ксенона 50 (а) и 70 мол. % (б) в газовой фазе.

На рис. 4, а, б показано, что закись азота занимает большее количество полостей как больших, так и малых, чем ксенон. Вероятно, это связано с несколько большей энергией взаимодействия ее с молекулами решетки *хозяина*. Энергия взаимодействия молекулы ксенона с молекулами решетки *хозяина* составляет $-1,01471$ и $-0,7427$ кДж/моль, а молекулы закиси азота $-1,10822$ и $-0,76122$ кДж/моль для большой и малой полости соответственно при $T = 273$ К. При этом, в противоположность молекулам ксенона, степень заполнения малых полостей молекулами закиси азота растет быстрее, чем больших. Можно предположить, что это связано с меньшим размером молекулы, что позволяет ей легче образовывать именно малую полость. При одинаковой доле молекул в газовой фазе (см. рис. 4, а) в гидрате доля занятых закисью азота больших полостей в 2 раза превышает долю занятых ксеноном, а малых полостей — более чем в 4 раза.

При увеличении процентного содержания ксенона в газовой фазе ожидаемо возрастает его количество в гидрате. Так, при 70 мол. % ксенона в газе (см. рис. 4, б) в гидрате его количество в больших полостях превышает количество закиси азота, а в малых полостях превышение уже примерно двукратное, хотя степень заполнения их закисью азота все еще выше, чем ксеноном.

Для понимания роли давления в распределении газов между газовой фазой и гидратом были проведены расчеты зависимостей содержания газов в гидрате от давления при концентрации 50 и 70 мол. % ксенона в газовой фазе (рис. 5). Результаты расчетов показали, что распределение *молекул-гостей* между газовой фазой и гидратом больше всего изменяется при сравнительно низких давлениях, не превышающих 4 МПа. Однако даже при этих давлениях изменение мольных долей *молекул-гостей* не превышает 0,05 мольные доли. Из рис. 5 видно, что закись азота более активно занимает полости гидрата, чем ксенон. При 50 % ксенона в газовой фазе доля его в гидрате составляет примерно 0,7 мольных долей, а при 70 % ксенона в газовой фазе — до 0,5 мольных долей. Это является следствием большей величины энергии межмолекулярного взаимодействия между закисью азота и молекулами каркаса, чем между ксеноном и каркасом, и большей степенью заполнения полостей молекулами закиси азота. Разницу в энергии взаимодействия и размере *молекул-гостей* таким образом необходимо учитывать при подборе газовой фазы для получения двойного гидрата заданного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частоты межмолекулярных колебаний молекул ксенона и закиси азота в больших полостях проявляются в области $12\text{--}30\text{ см}^{-1}$ и в малых полостях — в области $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$. Эти колебания вносят существенный вклад в свободную энергию, что, в свою очередь, существенно влияет на термобарические условия образования гидратов.

При образовании двойных гидратов закиси азота и ксенона большую роль играет состав газовой фазы. Несмотря на то, что в гидратах полости преимущественно заполняются закисью азота, даже частичное заполнение полостей атомами ксенона существенно понижает давление

образования гидратов. Понижение температуры также ведет к снижению давления образования гидрата.

Полученные результаты позволяют предложить метод хранения и транспортировки больших количеств анестезирующей смеси, готовой к применению.

Авторы благодарны за поддержку со стороны НИТАСНІ SR11000-K2/51 суперкомпьютерного центра Института исследования материалов Университета Тохоку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант Российского фонда фундаментальных исследований № 15-03-01105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3-rd Ed. – Boca Raton: CRC Press, 2008.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992.
3. Mohammadi A.H., Richon D. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – **54**. – P. 279 – 281.
4. Буров Н.Е., Джабаров Д., Остапенко Д., Корниенко Л., Шулунов М. // Анест. и реанимат. – 1993. – **4**. – С. 7 – 11.
5. Baumert J.H., Hecker K.E., Hein M. // Br. J. Anaesth. – 2005. – **95**. – P. 166 – 167.
6. Goto T., Matsukawa T., Sessler D.I., Uezono S., Ishiguro Y. et al. // Anesthesiology. – 1999. – **91**. – P. 626 – 632.
7. Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты) // Патент России № 2466086. 2011. МКИ С01В23, В01Д53. / Н.Н. Малинин, О.П. Семенова, В.П. Сметанников, А.Н. Орлов.
8. Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Prokuda O.V., Belosludov R.V., Kawazoe Y. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2006. – **29**. – P. 1 – 7.
9. Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Belosludov R.V., Kawazoe Y., Kudoh J. // Mater. Transact. – 2007. – **48**. – P. 704 – 710.
10. Bozhko Yu.Yu., Subbotin O.S., Fomin V.M., Belosludov V.R., Kawazoe Y. // J. Eng. Thermophys. – 2014. – **23**, N 1. – P. 20 – 26.
11. Belosludov R.V., Bozhko Y.Y., Subbotin O.S., Belosludov V.R., Mizuseki H., Kawazoe Y., Fomin V.M. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**, N 5. – P. 2587 – 2593.
12. Belosludov R.V., Subbotin O.S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov V.R. // J. Chem. Phys. – 2009. – **131**. – P. 244510.
13. Bozhko Y.Y., Subbotin O.S., Belosludov V.R., Fomin V.M. // Dokl. Phys. Chem. – 2012. – **445**, N 2. – P. 119 – 122.
14. Zhdanov R.K., Gets K.V., Belosludov R.V., Subbotin O.S., Bozhko Y.Y., Belosludov V.R. // Fluid Phase Equil. – 2017. – **434**. – P. 87 – 92.
15. Bozhko Y.Y., Subbotin O.S., Fomin V.M., Belosludov V.R., Kawazoe Y. // J. Eng. Thermophys. – 2014. – **23**, N 1. – P. 9 – 19.
16. Mourits F.M., Rummens F.H.A. // Can. J. Chem. – 1977. – **55**, N 16. – P. 3007.
17. Бык С.Ш., Фомина В.И. // Успехи химии. – 1968. – **37**. – С. 1097 – 1131.
18. Tanaka H. // Chem. Phys. Lett. – 1993. – **202**, N 5. – P. 345 – 349.
19. Sugahara T., Kawazoe A., Sugahara K., Ohgaki K. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – **54**, N 8. – P. 2301 – 2303.
20. Adichtchev S.V., Belosludov V.R., Ildyakov A.V., Malinovsky V.K., Manakov A.Yu., Subbotin O.S., Surovtsev N.V. // J. Phys. Chem. B. – 2013. – **117**, N 36. – P. 10686 – 10690.