КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2023, том 85, № 4, с. 526–548

УДК 538.911

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В УЗКИХ ЩЕЛЕВЫХ ПОРАХ

© 2023 г. Ю. Д. Фомин[1], *, Е. Н. Циок[1], С. А. Бобков[2], В. Н. Рыжов[1]

[1]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе, стр. 14, Москва, Троицк, 108840 Россия

[2]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Федеральный центр коллективного пользования научным оборудованием "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса", площадь Академика Курчатова, дом 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: fomin314@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.
После доработки 20.06.2023 г.
Принята к публикации 20.06.2023 г.

В настоящей работе методами молекулярно-динамического моделирования изучается структура воды в узких щелевых порах. Рассматриваются поры с расстоянием между стенками от 6.2 до 15.5 Å. Структуры воды, полученные спонтанной кристаллизацией при охлаждении до $T = 300$ K, расшифровываются на основе двумерных и трехмерных параметров порядка. Показано, что наблюдаемые структуры можно описать, как срезы ГЦК или ГПУ кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023291223600360, **EDN:** WRPHCO

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что поведение системы частиц, помещенных в пористую среду, может существенно отличаться от системы без геометрических ограничений (в настоящее время принято называть системы с геометрическими ограничениями системами в конфайнменте) [1]. Общим для всех жидкостей в конфайнменте является то, что в них возникают модуляции плотности. Например, в щелевой поре жидкость будет разбиваться на несколько слоев, параллельных стенкам. Конфайнмент может существенно изменить температуру плавления системы. Более того, зависимость температуры плавления от ширины поры оказывается немонотонной [2].

Важным эффектом конфайнмента является возможность возникновения упорядоченных структур, не наблюдаемых в объемных системах того же химического состава. Например, в работах [3, 4] методами компьютерного моделирования была изучена структура воды, заключенной в углеродные нанотрубки, и было показано, что вода в нанотрубках может кристаллизоваться в ненаблюдаемые в объемной воде структуры. В ряде работ изучалась структура углеводородов в условиях конфайнмента [5–7], в том числе в случае течения Куэтта [8, 9].

В нашей недавней работе [10] изучалась структура системы с потенциалом Стиллинжера–Вебера [11] в узкой щелевой поре. Параметры потенциала были выбраны для описания кремния. Было показано, что фазовая диаграмма этой системы в условиях узкой щелевой поры (ширины 10 Å) существенно изменяется по сравнению с фазовой диаграммой объемного кремния. Так, в щелевой поре система может кристаллизоваться в кубическую структуру и в структуру, в которой часть слоев состоит из шестиугольников, часть – из четырехугольников. Насколько нам известно, это первая работа, в которой в явном виде получено, что разные слои системы имеют существенно различную кристаллическую структуру [10].

Наиболее простыми для экспериментального изучения систем в условиях конфайнмента являются коллоидные системы [12–14]. Во многих случаях взаимодействие коллоидов, зажатых между двумя пластинками, можно описать простым потенциалом твердых сфер, а стенки считать бесструктурными. В этом случае при кристаллизации система распадается на несколько слоев с треугольной или квадратной симметрией [12–14]. В нашей недавней работе было показано, что получившуюся структуру можно рассматривать, как

Таблица 1. Ширина поры и число частиц в данной поре

Ширина поры, Å	Число молекул воды
6.2	7200
9.3	10800
12.4	14400
15.5	18000

срез гранецентрированного кубического (ГЦК) или гексагонального плотноупакованного (ГПУ) кристаллов [15]. Интересно, что аналогичные результаты были получены для системы Леннард-Джонса и в случае более сложной геометрии – кристаллизация капли леннард-джонсовской жидкости на поверхности графена происходит в смесь ГЦК и ГПУ структур [16]. Экспериментальное изучение нанопузырьков благородных газов в условиях конфайнмента приведено в работе [17].

Если взаимодействие частиц более сложное, то, естественно, усложняется и фазовая диаграмма. В нашем цикле работ [18–24] изучались фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в трехмерном и двумерном пространствах и в щелевых порах различной ширины (до четырех диаметров частиц). Было прослежено, как изменяется фазовая диаграмма с изменением ширины поры. Оказалось, что некоторые структуры возникают в узких порах, но не наблюдаются в более широких. Так, фаза додекагонального квазикристалла существует в двумерной системе и в порах шириной до трех диаметров частиц, но пропадает в поре шириной в четыре диаметра частиц [25–27].

Большое внимание привлекает изучение воды в условиях конфайнмента. В экспериментальной работе [29] было получено, что в щелевой поре со стенками из графена вода кристаллизуется в кубическую фазу. В той же работе было проведено компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с потенциалом SPC/E. В отличие от эксперимента, в моделировании получилась кристаллическая структура с треугольными двумерными кристаллами в слоях [29].

В ряде работ проводилось компьютерное моделирование структуры воды в узких щелевых порах. В работах [30–32] было проведено компьютерное моделирование воды в щелевых порах с бесструктурными стенками. В работах [30, 31] применялась модель воды TIP5P [33], а в работе [32] – модель воды TIP4P/2005 [34]. Как было показано [35, 36], эти модели достаточно хорошо описывают фазовую диаграмму объемной воды. Было получено, что в области существования твердой фазы наблюдается несколько фазовых переходов между различными кристаллическими структурами. Следует отметить, что авторы работ [30–32] делали выводы о наличии фазовых переходов только на основе изменения структуры, но не наблюдали какие-либо термодинамические признаки фазового перехода, например, петлю ван дер Ваальса. Укажем отдельно, что работы [30, 31] выполнены одним коллективом авторов, а работа [32] – другим. При этом результаты работ обеих групп качественно совпадают, но в работе [32] выделено больше кристаллических фаз льда в щелевой поре.

В нашей недавней работе [27] было показано, что система сглаженных коллапсирующих сфер, качественное поведение которой похоже на поведение воды, также может кристаллизоваться в слои с треугольными или шестиугольными элементами. При этом более детальный анализ продемонстрировал, что слои с треугольной симметрией являются срезами ГЦК фазы, а с шестиугольной – ГПУ. Целью данной работы является изучение структуры воды в узких щелевых порах с целью описания этих структур как в терминах число слоев – симметрия слоя, так и в терминах трехмерных кристаллических решеток.

СИСТЕМА И МЕТОДЫ

В данной работе изучается структура воды в узких щелевых порах с несколькими значениями ширины поры. В зависимости от ширины поры изменяется число молекул воды в ней (см. табл. 1). Во всех случаях система имела форму квадрата в плоскости X–Y, в которой применялись периодические граничные условия. В направлении Z сверху и снизу были поставлены стенки без периодических граничных условий.

Взаимодействие молекул воды описывается в рамках потенциала TIP4P/2005 [33]. Леннард-джонсовская часть взаимодействия обрезалась на радиусе отсечки 13 Å. Кулоновское взаимодействие рассматривалось в рамках метода PPPM (Particle Particle Particle Mesh) с коррекцией для систем в

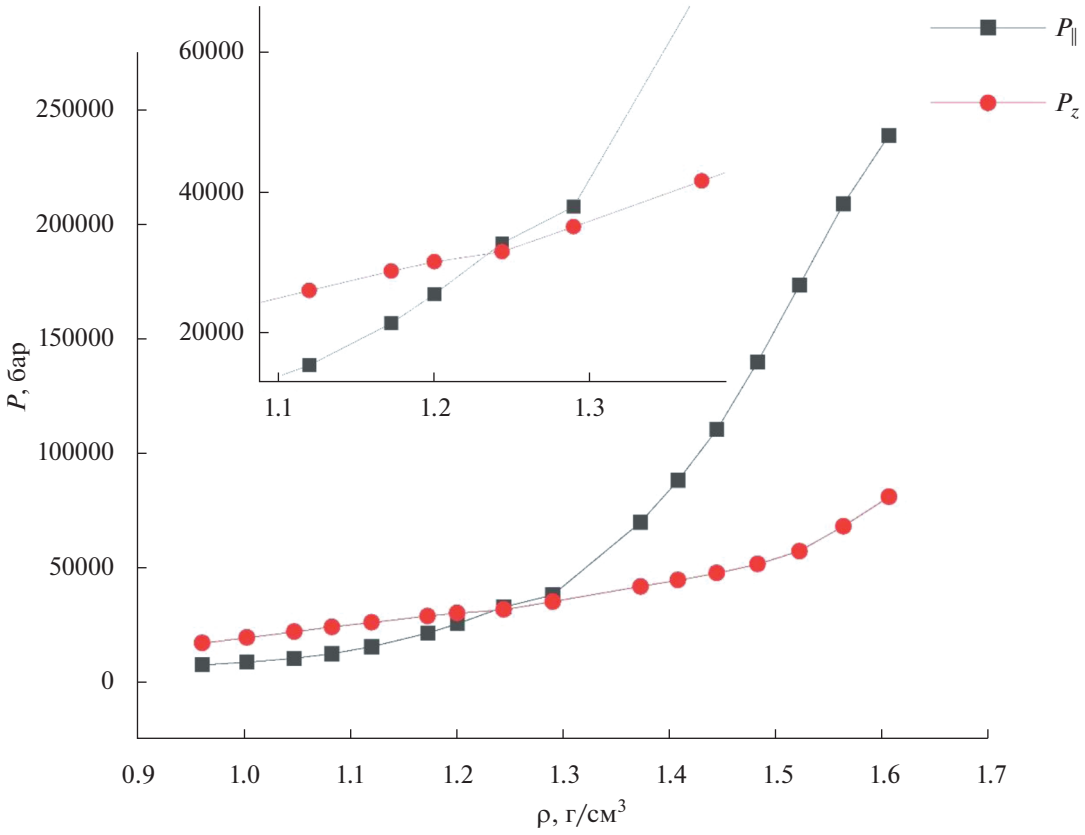

Рис. 1. Компоненты тензора давлений в системе шириной 6.2 Å, как функции плотности. Вставка увеличивает область вблизи плотности ρ = 1.244 г/см^3.

конфайнменте, выполненной согласно работе [28]. Следуя работам [30–32], мы моделируем стенки поры, как гладкие бесструктурные плоскости, взаимодействующие с атомами кислорода из молекул воды посредством потенциала Леннард-Джонса (9–3):

$$U_{\text{wall}} = \varepsilon\left(\frac{2}{15}\left(\frac{\sigma}{z}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^3\right). \quad (1)$$

Данный потенциал получается интегрированием потенциала Леннард-Джонса по полупространству. Параметры взаимодействия ε = = 0.299 ккал/моль и σ = 2.5 Å, что соответствует стенке из парафина [32].

В работе изучалась структура системы, которая получается в результате спонтанной кристаллизации системы при разных плотностях. Для этого изменялся размер коробки в направлениях X и Y. Моделирование проводилось в NVT ансамбле (постоянное число частиц N, объем системы V и температура T). Сначала система моделировалась при высокой температуре 1000 K, при которой во всех случаях наблюдалась неупорядоченная структура. Потом система быстро охлаждается до T = 300 K (скорость охлаждения 7 × 10^{12} K/c). Для контроля температуры применяется термостат Ланжевена. Все приведенные ниже результаты соответствуют T = 300 K. Полученная структура моделировалась в течение 1 нс до достижения равновесия, после чего моделирование продолжалось еще 1 нс для определения ее свойств. Шаг интегрирования составлял 1 фс.

Размер коробки в плоскости X и Y изменялся от 147 до 190 Å. Плотность системы определялась, как ρ = $Nm_0/(L^2H)$, где m_0 – масса молекулы воды, L – размер коробки вдоль направлений X и Y, H – ширина поры. В заданном интервале размеров коробки плотность изменяется от 0.96 до 1.606 г/см^3. Далее, чтобы отличать вычисленную таким образом плотность от распределения плотности

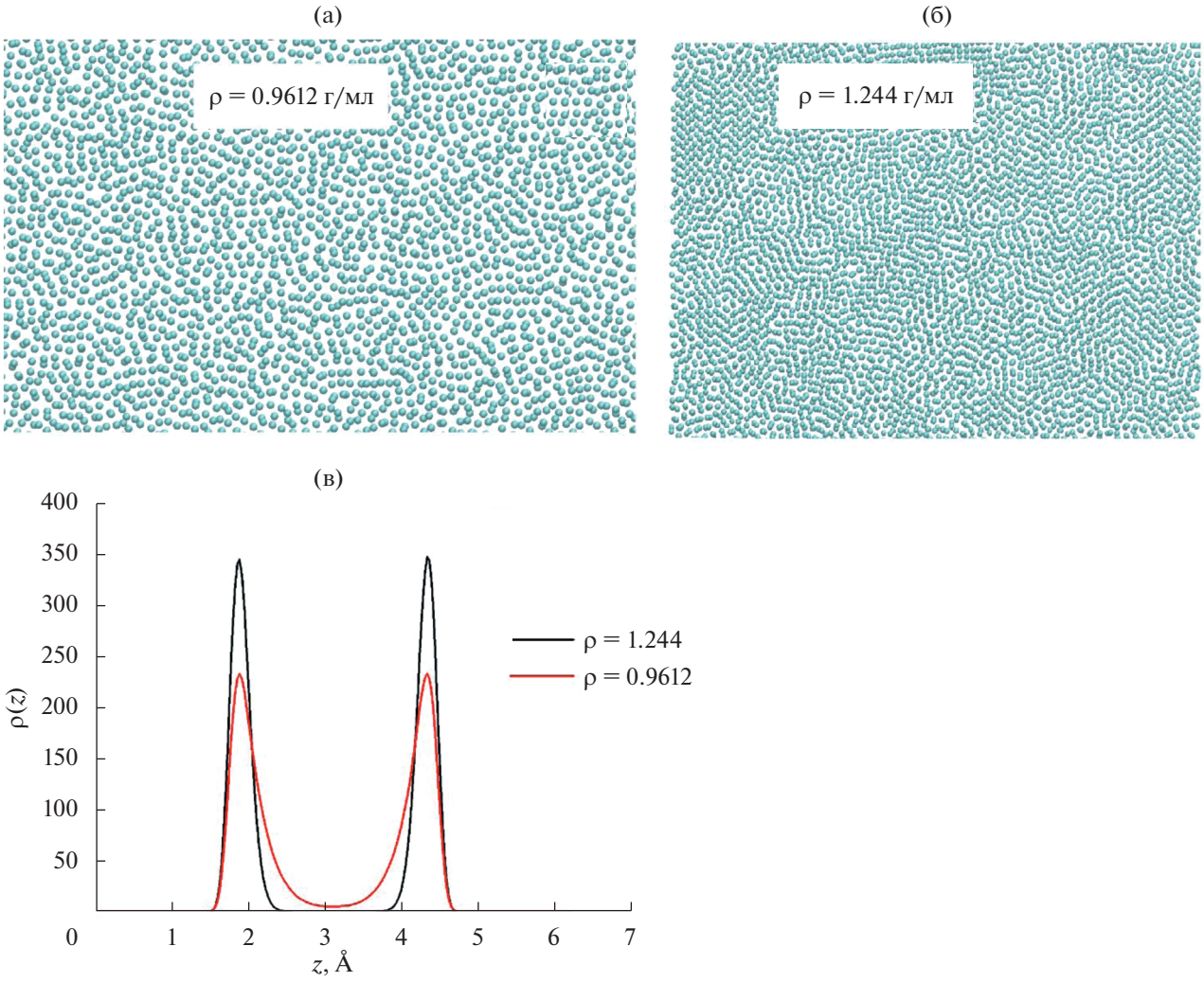

Рис. 2. Мгновенный снимок системы с $H = 6.2$ Å при плотности ρ = 0.9612 г/см^3; (б) То же самое для плотности ρ = = 1.244 г/см^3; (в) распределение плотности вдоль оси Z для систем на панелях (а) и (б). Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY).

вдоль оси Z, мы будем называть ее средней плотностью. Другим часто используемым методом определения эффективной плотности жидкости в конфайнменте является введение коррекции на то, что жидкость не может подойти вплотную к стенке. Тогда эффективная высота поры вычисляется, как $H_{\text{eff}} = H - \sigma$, где σ – параметр длины из потенциала взаимодействия жидкости со стенкой, а эффективная плотность $\rho_{\text{eff}} = \dfrac{Nm_0}{L^2 H_{\text{eff}}}$. Ясно, что определенная таким образом плотность оказывается выше, чем средняя плотность, определенная предыдущим методом. Ниже мы приводим значения средней плотности, а в скобках рядом пишем соответствующие ей значения эффективной плотности. На графиках приводится только средняя плотность.

Для определения структуры системы применялось несколько разных методов. Во-первых, система, помещенная в щелевую пору, разбивается на несколько слоев. Поэтому было проведено вычисление распределения плотности системы вдоль оси Z. Для этого система разбивалась на слои толщиной dz и вычислялось число частиц в каждом таком слое:

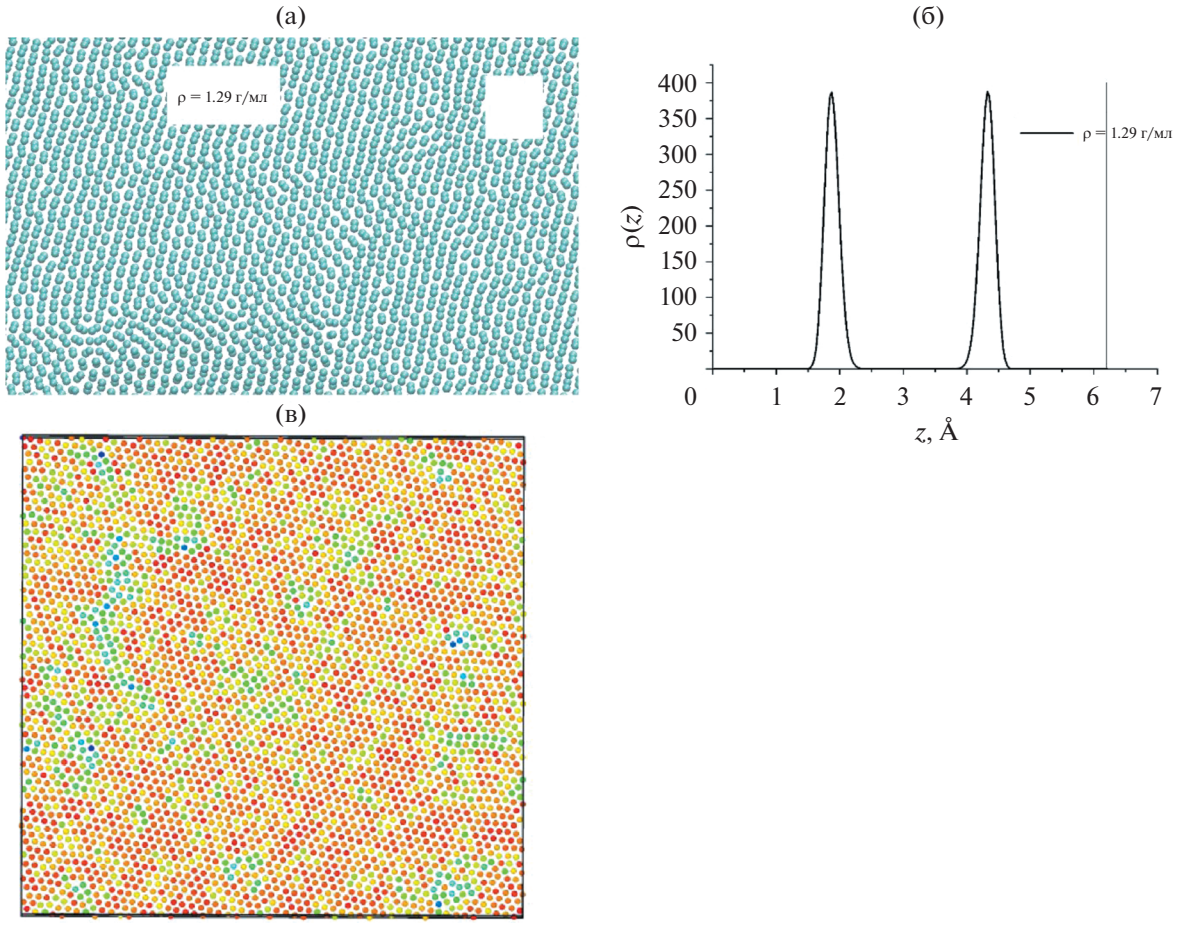

Рис. 3. Система с $H = 6.2$ Å со средней плотностью ρ = 1.29 г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок нижнего слоя системы. Раскраска частиц выполнена по параметру ψ_6 от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$).

$$\rho(z) = \frac{N(z+dz) - N(z)}{dz^* S}, \qquad (2)$$

где ρ(*z*) – значение локальной плотности, *N*(*z*) – число частиц в слое нижнего края коробки до высоты *z*, $S = L^2$ – площадь поперечного сечения коробки.

Во-вторых, вычислялись параметры порядка Штейнхарда–Нельсона Q_6 (в англоязычной литературе обычно называемые bond orientational order) [36]:

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} Q_{lm}^2 \right)^{1/2}, \qquad (3)$$

где $Q_{lm} = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники, построенные на углах между векторами от данной частицы до ее ближайших соседей и произвольно выбранной осью. Вычислялись параметры порядка Q_6 и Q_4. Для идеальной ГЦК решетки значение этих параметров составляет $Q_6^{\text{ГЦК}} = 0.57452$ и $Q_4^{\text{ГЦК}} = 0.19094$, а для идеальной ГПУ структуры $Q_6^{\text{ГПУ}} = 0.48476$ и $Q_4^{\text{ГПУ}} = 0.09722$. Следуя работе [15], мы определяли частицы как ГЦК или ГПУ-подобные, если их параметры порядка отклонялись не более, чем на 0.05 от значений для идеальной решетки. Частицы, не являющиеся ГЦК или ГПУ- подобными, мы определяли как неупорядоченные (с неупорядоченной локальной структурой).

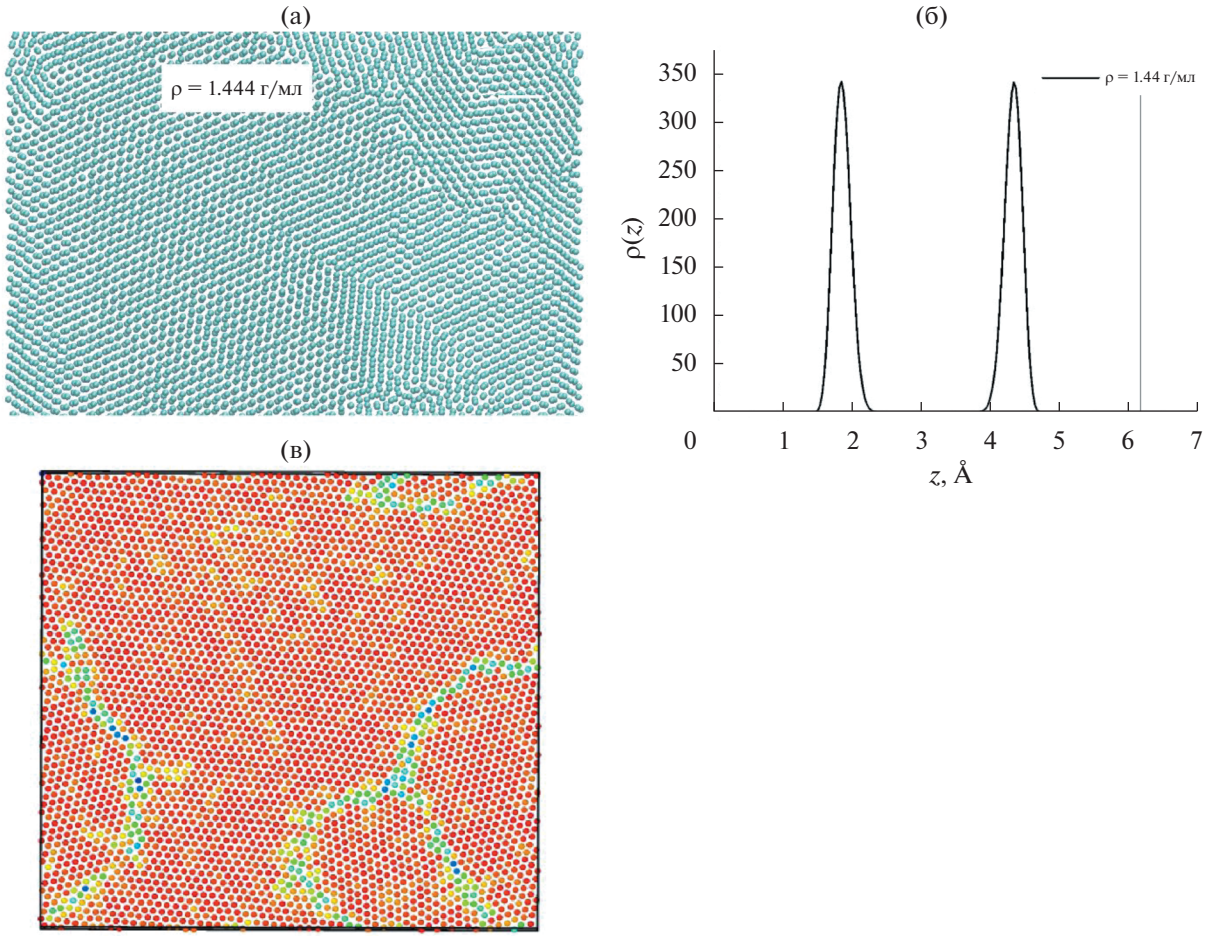

Рис. 4. Система с $H = 6.2$ Å со средней плотностью $\rho = 1.444$ г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок нижнего слоя системы. Раскраска частиц выполнена по параметру ψ_6 от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$).

Для того чтобы охарактеризовать структуру системы в слоях, вычислялись двумерные радиальные функции распределения $g_2(r)$ и двумерные параметры порядка треугольной и квадратной решеток.

Двумерные параметры ориентационного порядка для k-й частицы определяются следующим образом [37, 38]:

$$\psi_m(k) = \frac{1}{n_k}\sum_j^{n_k} e^{im\theta_{kj}}, \qquad (4)$$

где n_k – число ближайших соседей k-й частицы, суммирование проводится по ближайшим соседям, θ_{kj} – угол между вектором, соединяющим k-ю частицу с j-м соседом и произвольной осью, i – мнимая единица. Параметр $m = 4$ для квадратной решетки и $m = 6$ для треугольной. В случае идеальной квадратной решетки $\psi_4 = 1$, а в случае идеальной треугольной решетки $\psi_6 = 1$. В данной работе применялась раскраска частиц в зависимости от значения параметра порядка, чтобы указать близость структуры к кристаллической решетке.

Выводы о полученной структуре производились на основе всех указанных выше методов.

Продольная и нормальная компоненты тензора давлений вычислялись по формуле:

$$P_{ab} = \rho k_B T + \frac{1}{3V}\left\langle \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N} r_{ij,a}F_{ij,b}\right\rangle, \qquad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $r_{ij,a}$ – расстояние между частицами i и j в направлении a ($a = x, y$ или z),

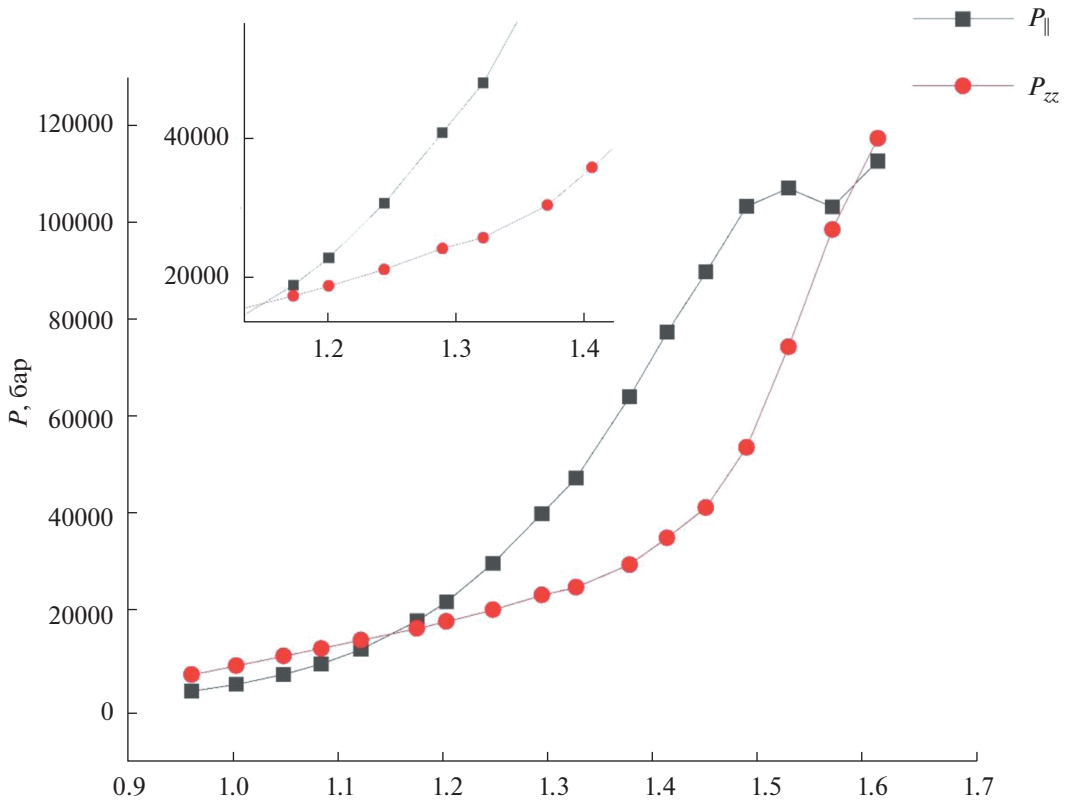

Рис. 5. Продольная и поперечная составляющие компоненты тензора давлений в системе с шириной поры 9.3 Å. Вставка увеличивает область вблизи плотности ρ = 1.244 г/см^3.

а $F_{ij,b}$ – сила взаимодействия частиц i и j в направлении b ($b = x, y, z$). Продольное давление определялось, как $P_{\parallel} = \frac{1}{2}\left(P_{xx} + P_{yy}\right)$, а нормальное – $P_z = P_{zz}$.

Моделирование проводилось с использованием пакета Lammps [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пора шириной 6.2 Å

Начнем рассмотрение структуры системы с самой узкой поры, ширина которой составляет 6.2 Å. На рис. 1 приведены продольная и перпендикулярная составляющие тензора давлений, как функции плотности системы. Обе кривые испытывают излом при плотности 1.244 (2.08) г/см^3. Последующий анализ структуры системы показал, что при этой плотности система находится еще в неупорядоченном состоянии, тогда как при следующей рассматриваемой плотности (1.29 (2.16) г/см^3) – уже в кристаллическом.

При всех плотностях, кроме самых высоких (1.563 (2.62) и 1.606 (2.69) г/см^3), система распадается на два слоя. На рис. 2 показаны снимки системы при плотностях 0.961 (1.61) и 1.244 (2.08) г/см^3 и распределение плотности вдоль оси Z. Видно, что с увеличением плотности степень структурированности возрастает, например, пики распределения плотности становятся выше и уже. В то же время при этих плотностях двумерная структура в слоях остается жидкой.

На рис. 3 приведены данные для системы со средней плотностью 1.29 (2.16) г/см^3. На панели (а) показан мгновенный снимок системы, из которого видно, что в этом случае в системе наблюдается некоторое упорядочение. Система разбивается на два слоя (рис. 3б). Для анализа структуры в каждом из слоев были рассчитаны двумерные параметры порядка ψ_6. На рис. 3в показан снимок одного из слоев системы, в котором частицы раскрашены в соответствии с величиной ψ_6 этой ча-

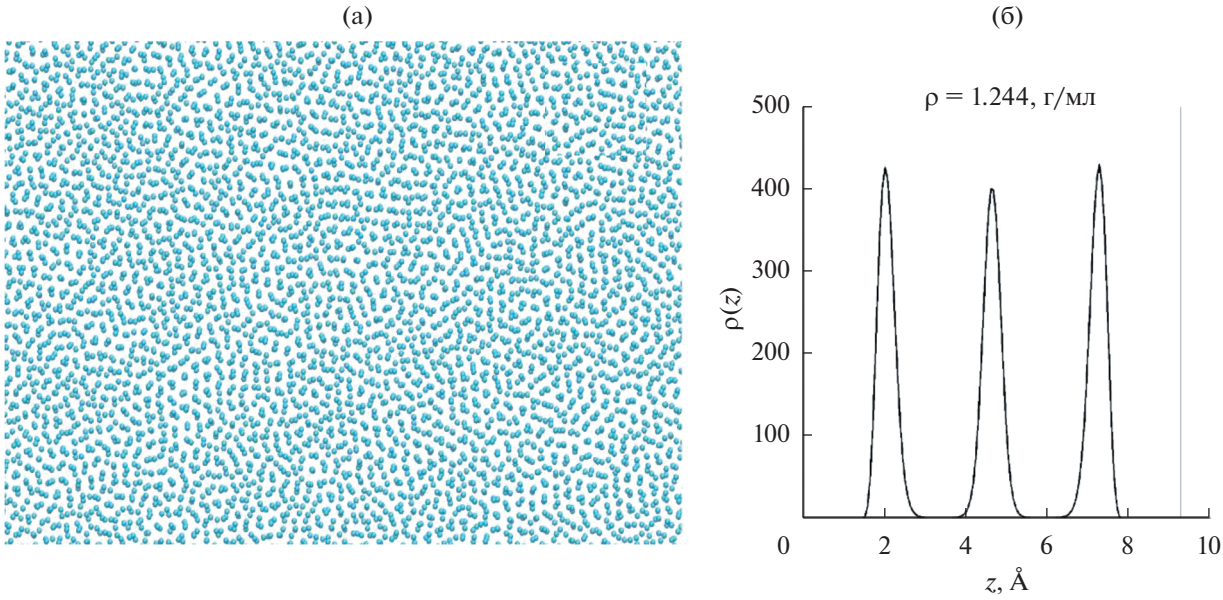

Рис. 6. (а) Мгновенная фотография системы с шириной поры 9.3 Å при плотности 1.244 г/мл; (б) распределение плотности вдоль оси *Z* в той же системе. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY).

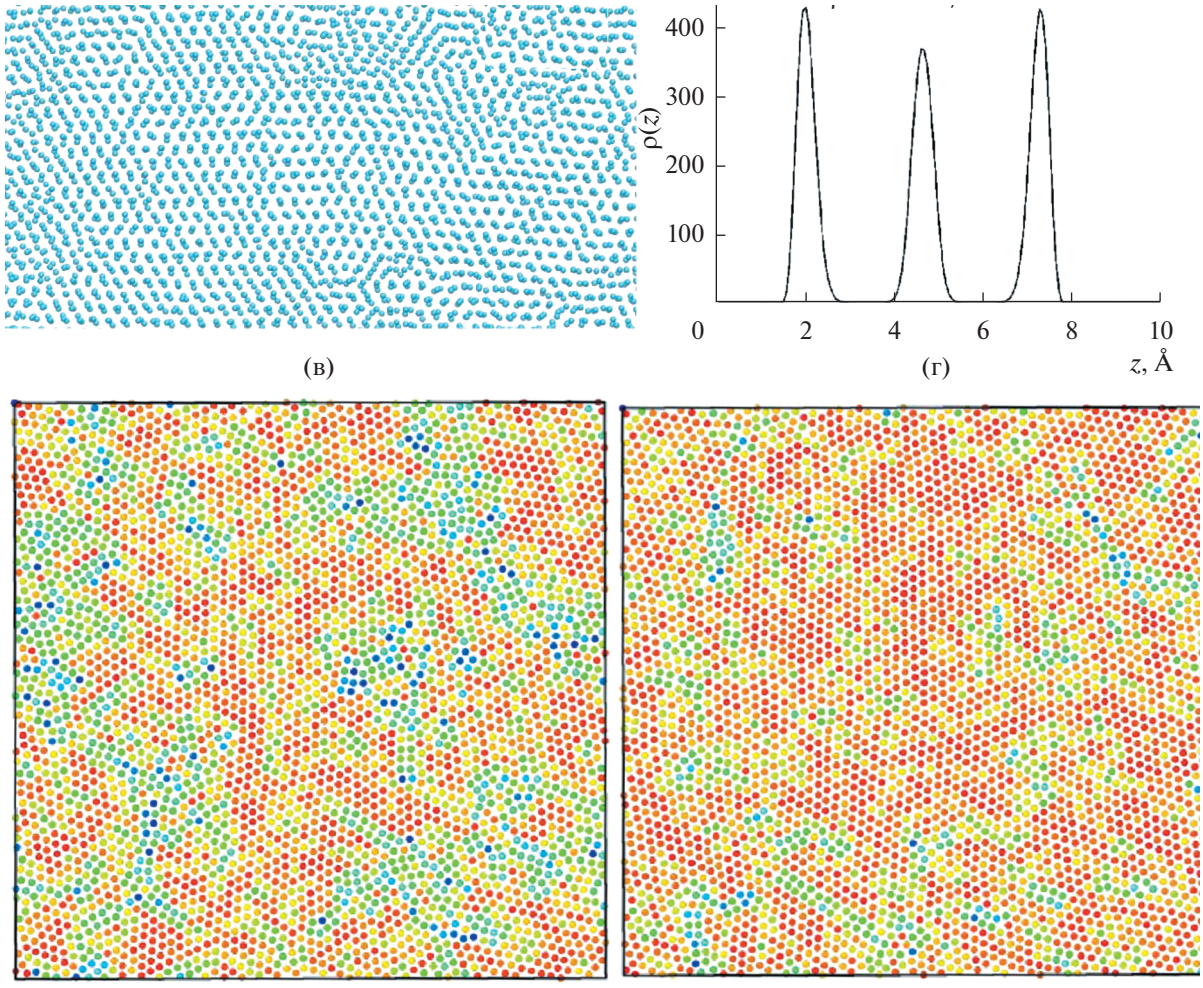

Рис. 7. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.322 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$).

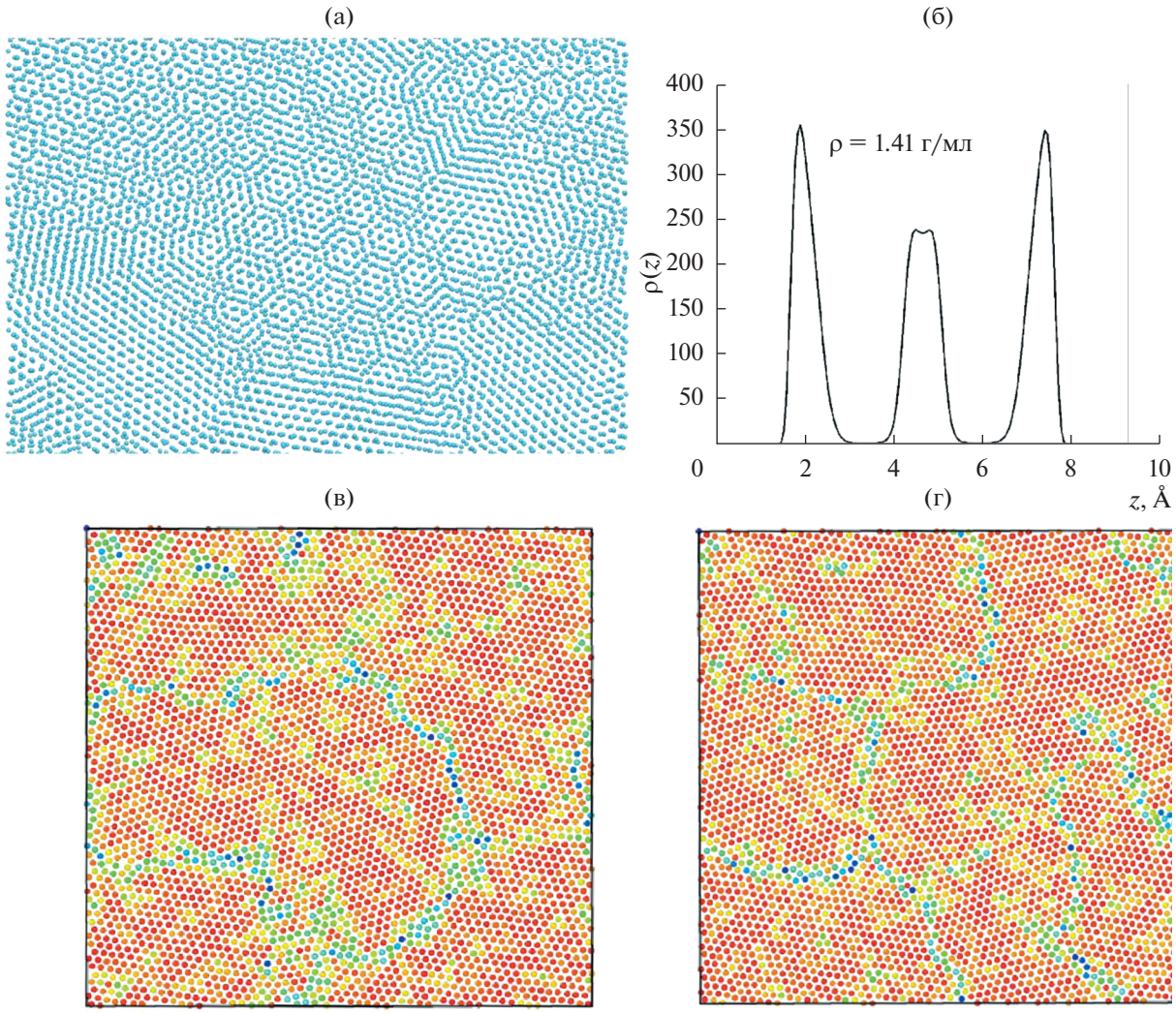

Рис. 8. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.41 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$).

стицы: от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$). Видно, что подавляющее большинство частиц системы демонстрируют высокое значение параметра порядка, что говорит о формировании в слоях треугольного кристалла. Как и ожидается, при спонтанной кристаллизации в системе формируется несколько кристаллических зерен, разделенных границами, на которых параметр порядка принимает меньшие значения. Тем не менее, можно сказать, что в данном случае система кристаллизуется в два слоя с треугольной симметрией.

При дальнейшем увеличении плотности качественное поведение системы остается таким же. В качестве примера, на рис. 4 приведены такие же данные для системы со средней плотностью 1.44 (2.41) г/см^3. Видно, что в системе увеличивается степень упорядочения (больше частиц в слое демонстрируют высокое значение параметра ψ_6), что является ожидаемым следствием увеличения плотности системы.

Пора шириной 9.3 Å

В продолжение исследований было произведено моделирование системы с шириной поры 9.3 Å. На рис. 5 показано уравнение состояния

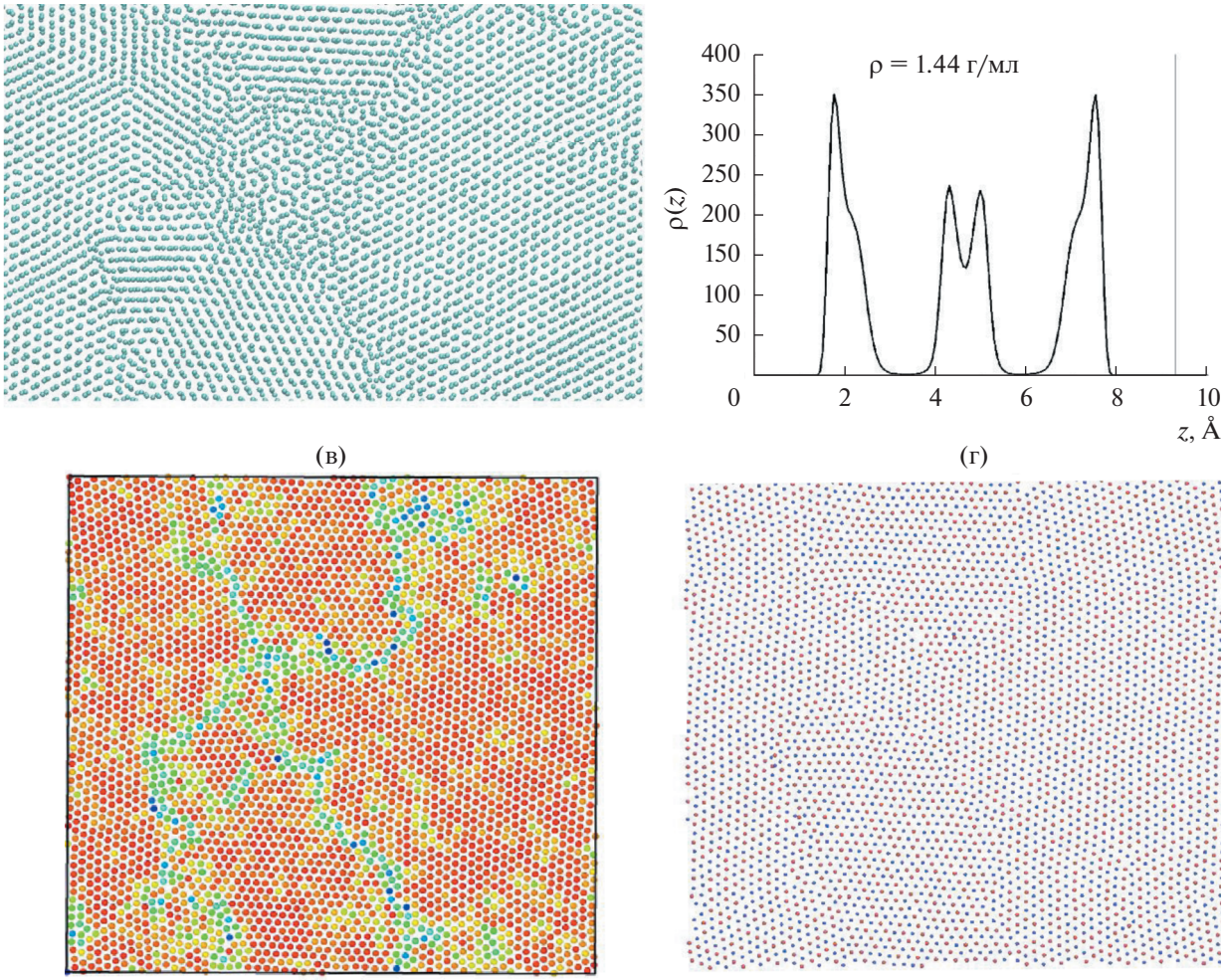

Рис. 9. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.41 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Фотография второго и третьего слоев системы. Красные частицы принадлежат ко второму слою, а синие – к третьему.

этой системы. Наиболее заметной особенностью уравнения состояния является петля при плотностях 1.48 (2.02)–1.56 (2.13) г/см^3. Кроме того, есть небольшие особенности при плотностях 1.244 (1.7)–1.29 (1.76) г/см^3. Рассмотрим структуру этой системы при разных средних плотностях.

На рис. 6 показаны результаты для средней плотности 1.244 (1.7) г/см^3. Видно, что в этом случае система находится в неупорядоченном состоянии. При этом в системе формируются три слоя. Отметим, что система распадается на три слоя

Таблица 2. Средняя и эффективная плотности кристаллизации воды в порах разной ширины

Ширина поры, Å	Средняя плотность, г/см^3	Эффективная плотность, г/см^3
6.2	1.29	2.16
9.3	1.41	1.93
12.4	1.4	1.75
15.5	1.48	1.76

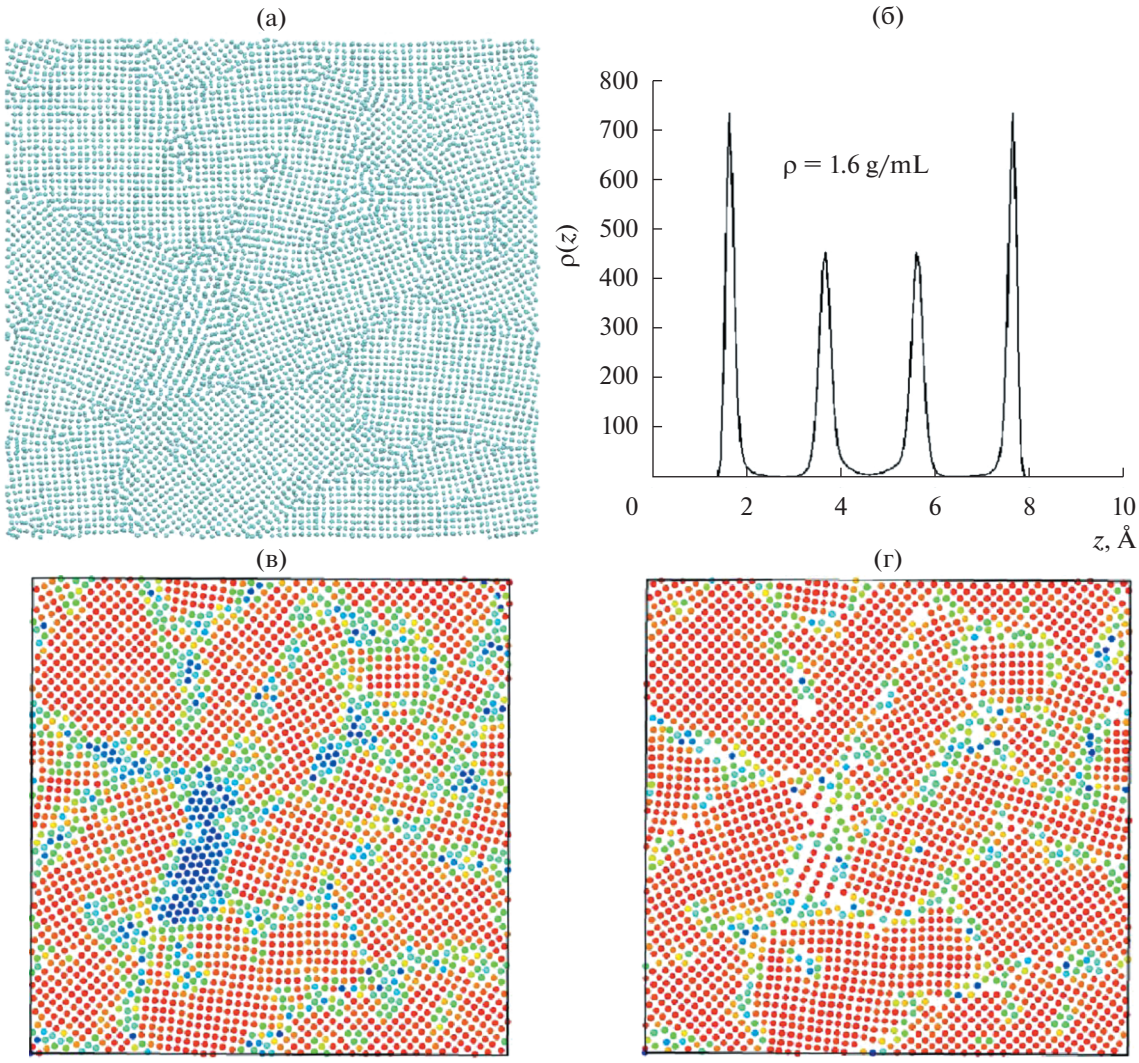

Рис. 10. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.61 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_4 (синий – $\psi_4 = 0$, красный – $\psi_4 = 1$).

вплоть до плотности 1.41 (1.93) г/см^3, а при более высоких плотностях формирует уже четыре слоя.

Результаты для системы со средней плотностью 1.322 (1.81) г/см^3 приведены на рис. 7. Видно, что в этом случае система демонстрирует некий слабый порядок. На панелях (в) и (г) приведены фотографии первого (внешнего) и второго (внутреннего) слоев системы. Частицы раскрашены по значениям параметра ψ_6. В отличие от предыдущего случая, в системе с плотностью 1.322 (1.81) г/см^3 наблюдаются кластеры треугольного кристалла. При этом концентрация этих кластеров невелика. Кроме того, можно отметить, что внутренний слой оказывается более упорядоченным, чем внешний.

На рис. 8 приведены результаты для системы со средней плотностью 1.41 (1.93) г/см^3. На фотографии системы отчетливо видны муаровы картинки, которые возникают, если разные слои системы демонстрируют кристаллическую структуру, но эти структуры повернуты друг относительно друга. Из распределения плотности вдоль оси *Z* видно, что средний пик начал распадаться на два. При этом и внутренний, и внешний слои демонстри-

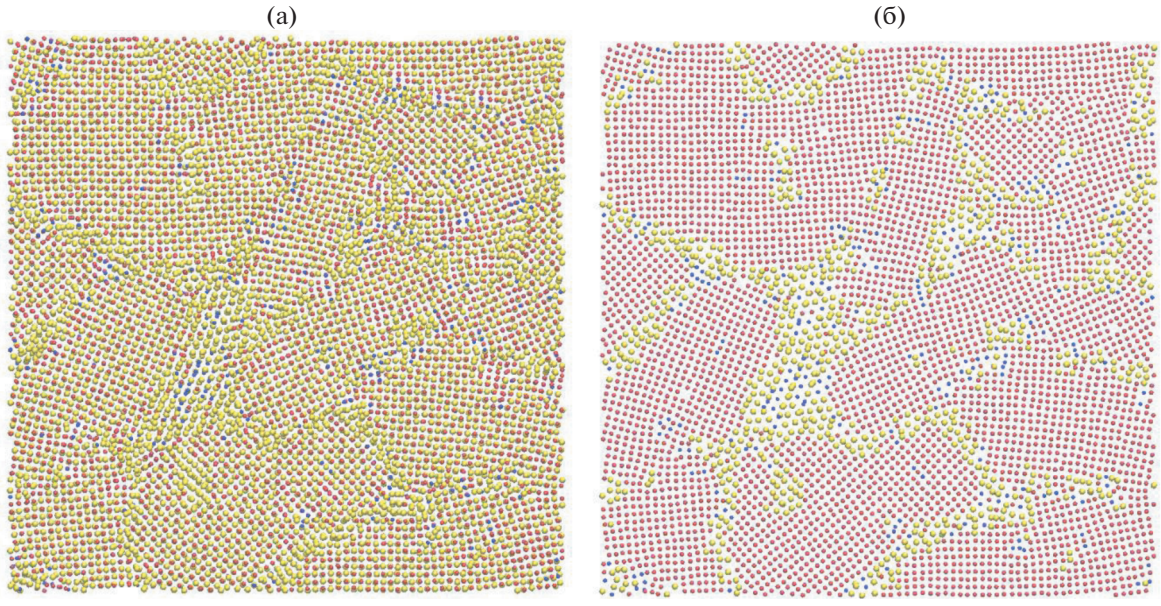

Рис. 11. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.61 г/мл. (а) Фотография системы с разделением частиц по локальной структуре: красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, синие – с ГПУ-подобным, желтые – с неупорядоченным. (б) Фотография внутренних слоев системы. Частицы раскрашены таким же образом.

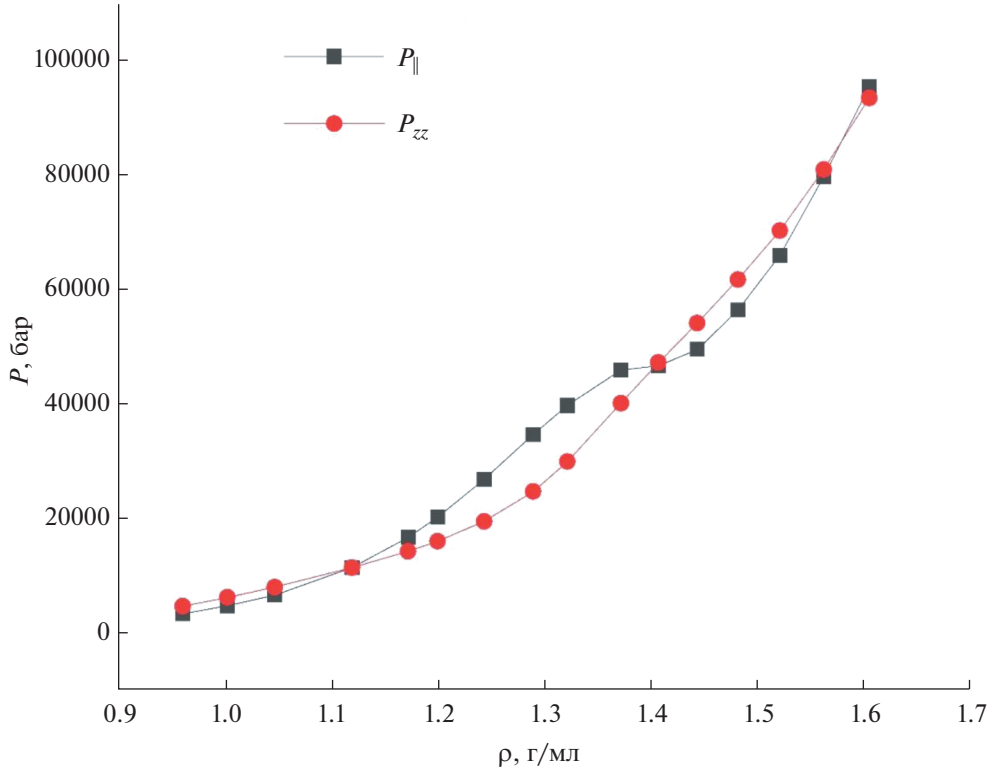

Рис. 12. Продольная и поперечная составляющие компоненты тензора давлений в системе с шириной поры 12.4 Å.

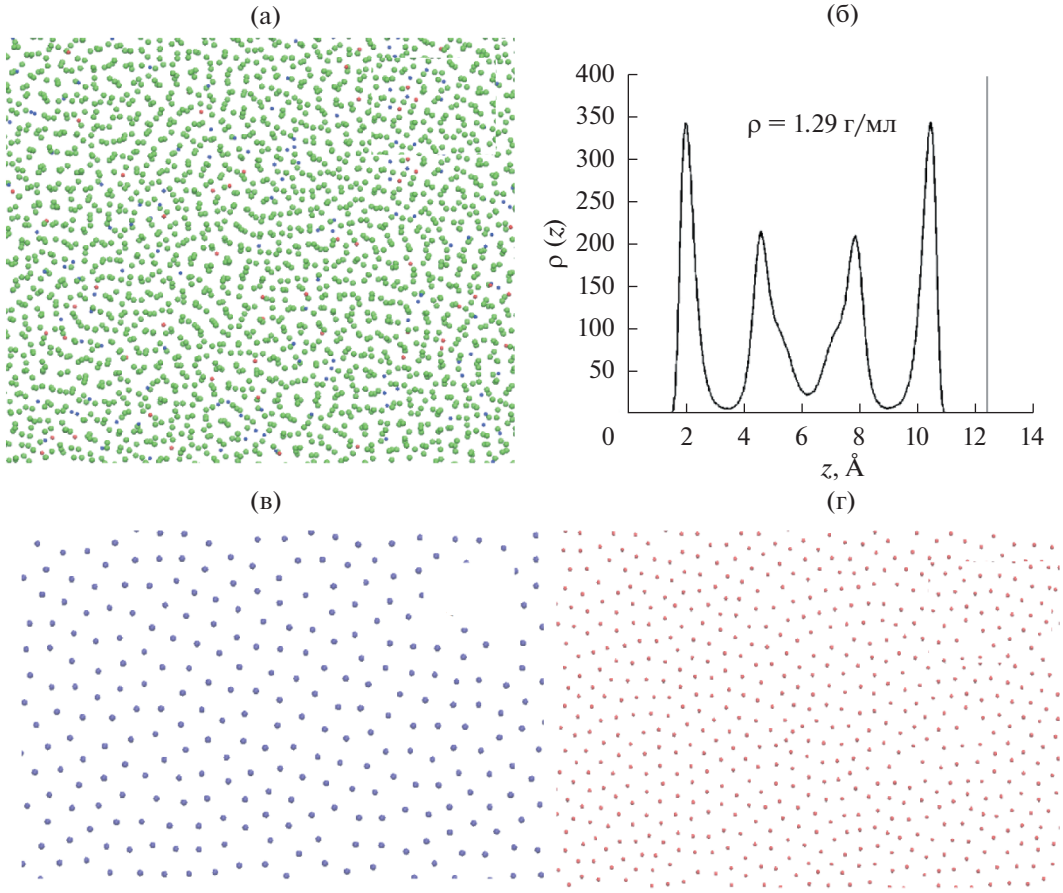

Рис. 13. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.29 г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. (в) Снимок внешнего слоя системы. (г) Снимок внутреннего слоя системы.

руют достаточно высокую концентрацию частиц с локальной структурой треугольного кристалла. Таким образом, можно сказать, что в этом случае система является сильно дефектным кристаллом.

Результаты для плотности 1.44 (1.97) г/см^3 приведены на рис. 9. Из фотографии системы видно, что в ней сохраняются муаровы картинки, но, по сравнению с предыдущим случаем, они занимают гораздо меньшую площадь системы. Из этого можно сказать, что с увеличением плотности увеличивается “синхронизация” между слоями системы.

Распределение плотности вдоль оси *Z* демонстрирует четыре пика. При этом оказывается, что второй и третий слои (внутренние слои) сильно связаны друг с другом: частицы одного находятся над пустотами другого. В этой связи можно трактовать полученные результаты, как распад одного слоя на два подслоя, как это происходит в изогнутых фазах [41].

Структура во внешних слоях и едином “втором–третьем” слое является треугольной, что видно из рис. 9в и 9г.

Только при плотности 1.61 (2.2) г/см^3 система преобразуется в поликристалл с достаточно большими зернами (рис. 10). В этой системе сохраняются четыре слоя частиц (рис. 10б), при этом в каждом слое формируется квадратная фаза (рис. 10в и 10г). На рис. 11а показана фотография системы, в которой частицы окрашены в соответствии с трехмерными параметрами порядка Q_6 и Q_4, а на рис. 11б – только внутренние слои системы, окрашенные таким же образом. Видно, что большая часть частиц является ГЦК-подобной. Отметим, что внешние слои идентифицируются как неупо-

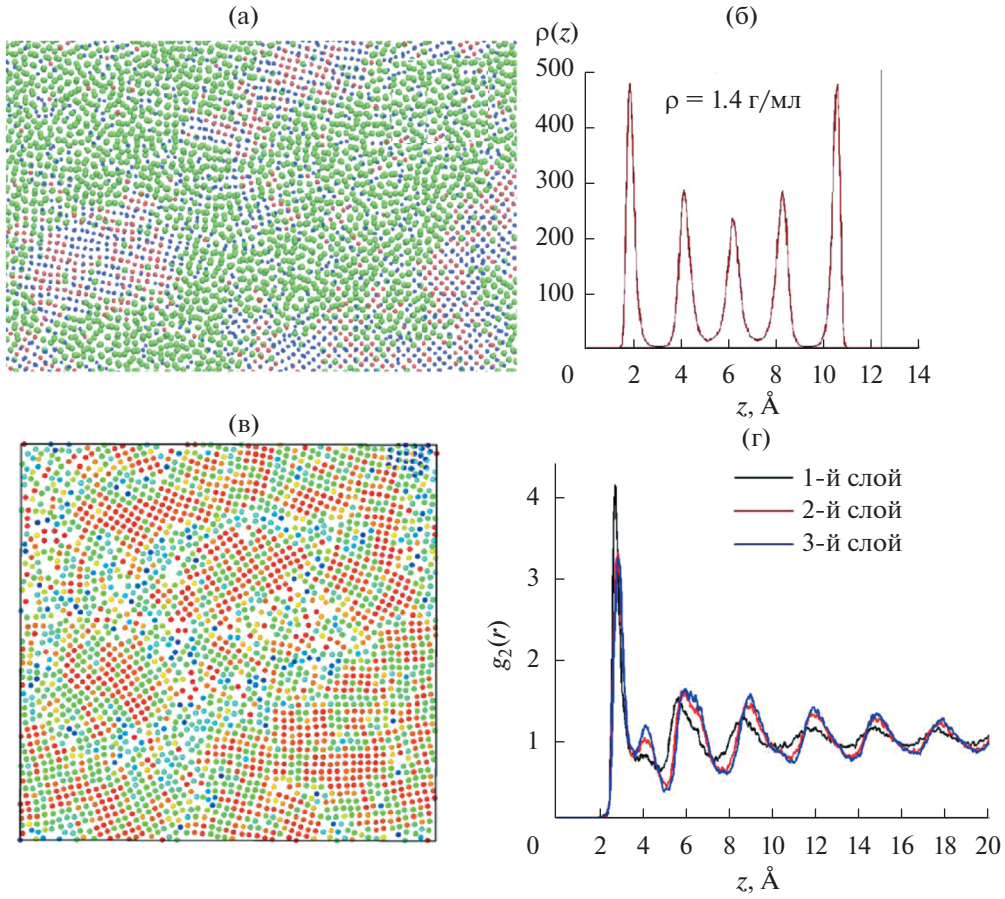

Рис. 14. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.4 г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, а синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный – $\psi_4 = 1$, синий – $\psi_4 = 0$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

рядоченные частицы ввиду того, что, находясь на границе, они имеют меньшее число соседей и, соответственно, не идентифицируются как кристаллоподобные частицы.

Известно, что температура плавления системы, помещенной в щелевую пору при фиксированной плотности, изменяется с увеличением ширины поры немонотонно. Аналогично, можно сказать, что плотность кристаллизации системы в щелевой поре при фиксированной температуре будет зависеть от ширины поры немонотонно. Полученные в данном разделе результаты можно трактовать двумя разными способами. Наиболее вероятным является то, что система кристаллизуется уже при плотности 1.29 (1.76) г/см^3. При этом в условиях достаточно жесткого конфайнмента за время моделирования система не успевает сформировать достаточно большие кристаллические зерна. Это приводит к тому, что мы наблюдаем достаточно упорядоченную структуру в каждом слое, но не видим трехмерную структуру. Только при плотности 1.61 (2.2) г/см^3 в системе формируются большие зерна ГЦК структуры.

Пора шириной 12.4 Å

Перейдем к более широкой поре с расстоянием между стенками 12.4 Å. Уравнение состояния этой системы показано на рис. 12. Видно, что возникает петля при плотностях порядка 1.4 (1.75) г/см^3, что говорит о наличии фазового перехода около этой плотности.

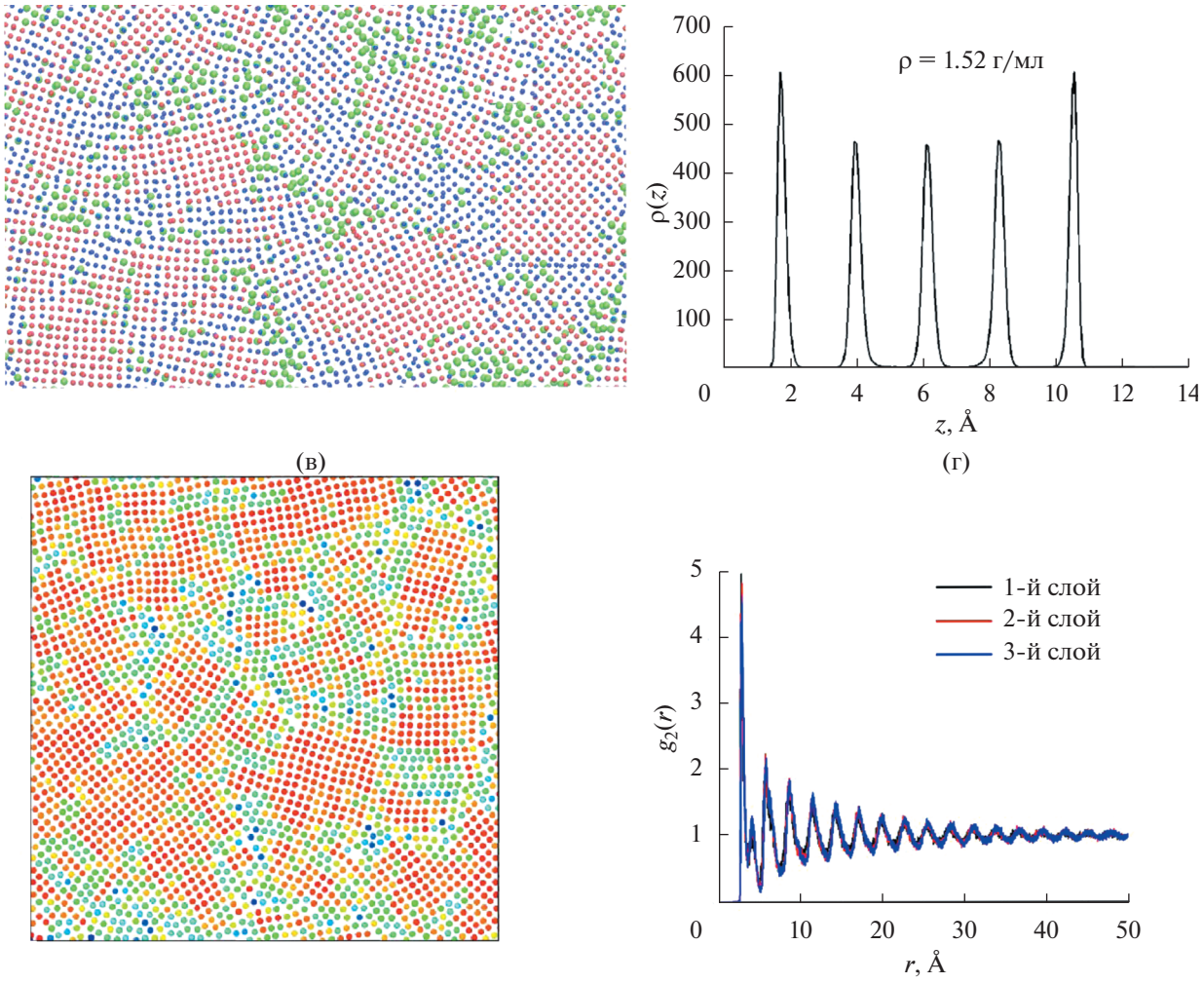

Рис. 15. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.52 г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, а синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный – $\psi_4 = 1$, синий – $\psi_4 = 0$) (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

На рис. 13 приведены результаты для системы при средней плотности 1.29 (1.62) см^3. Видно, что система распадается на четыре слоя без видимой внутренней структуры. Вычисление двумерных и трехмерных параметров порядка подтверждает, что система находится в неупорядоченном состоянии.

На рис. 14 показаны результаты для системы со средней плотностью 1.4 (1.75) г/см^3. Из фотографии системы видно, что в ней появляются зерна кристаллической фазы. При этом в системе изменяется число слоев – их наблюдается пять. Однако как трехмерные, так и двумерные параметры порядка позволяют сделать заключение, что и на уровне отдельных слоев, и на уровне системы в целом степень кристалличности невысокая.

При повышении плотности до 1.52 (1.9) г/см^3 в системе остается пять слоев, но количество кристаллических кластеров увеличивается (рис. 15), а при плотности 1.6 (2.0) г/см^3 система становится практически полностью разделена на кластеры ГПУ фазы (рис. 16).

Таким образом, в случае поры шириной 12.4 Å система формирует поликристаллическую ГПУ фазу с большим количеством дефектов. Это согласуется с результатами для поры шириной 9.3 Å.

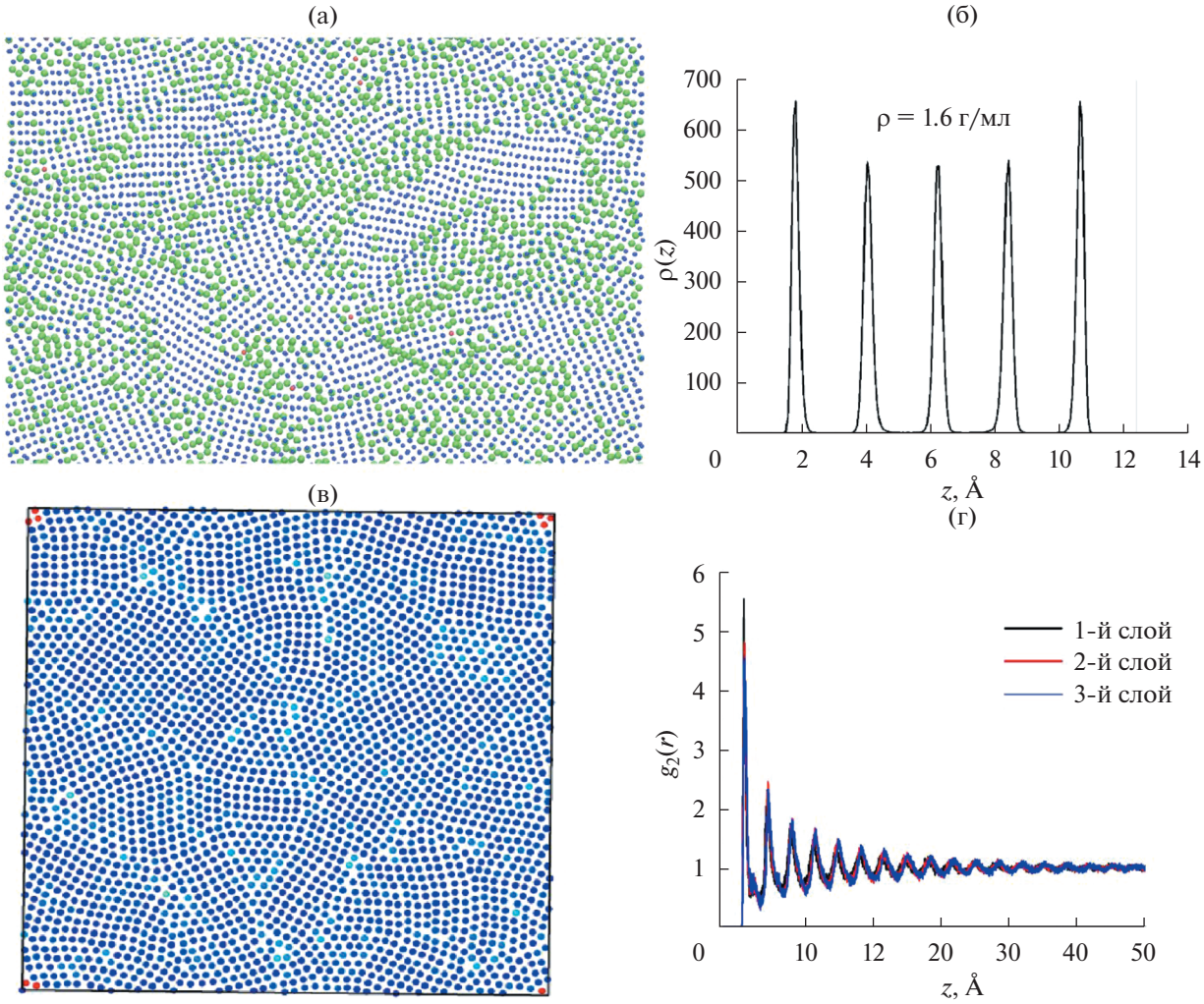

Рис. 16. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.6 г/см^3. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, а синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси *Z*. (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный – $\psi_4 = 1$, синий – $\psi_4 = 0$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

Пора шириной 15.5 Å

Наиболее широкой порой, рассматриваемой в данной работе, является пора шириной 15.5 Å. Уравнение состояния этой системы показано на рис. 17. Перегиб на уравнении состояния возникает при плотности 1.37 (1.63) г/см^3. Рассмотрим подробнее структуру системы при плотностях ниже указанной и выше нее.

Результаты для средней плотности 1.29 (1.54) г/см^3 приведены на рис. 18. Из этого рисунка видно, что система разбивается на шесть слоев. При этом как система в целом, так и в каждом слое, система не демонстрирует никаких признаков кристаллического порядка. Примечательно, что при удалении от стенок высота пика распределения локальной плотности падает. Это хорошо согласуется с тем, что двумерные радиальные функции распределения (рис. 18г) имеют менее упорядоченный характер при удалении от стенок.

При увеличении средней плотности до 1.41 (1.68) г/см^3 (рис. 19) в системе появляются локальные кластеры ГПУ и ГЦК структуры (рис. 19а). Слои, на которые распадается система, становятся более очерченными, так как локальная плотность в пространстве между слоями становится близка к нулю. При этом в самих слоях не обнаруживается признаков упорядочения в треугольную решетку.

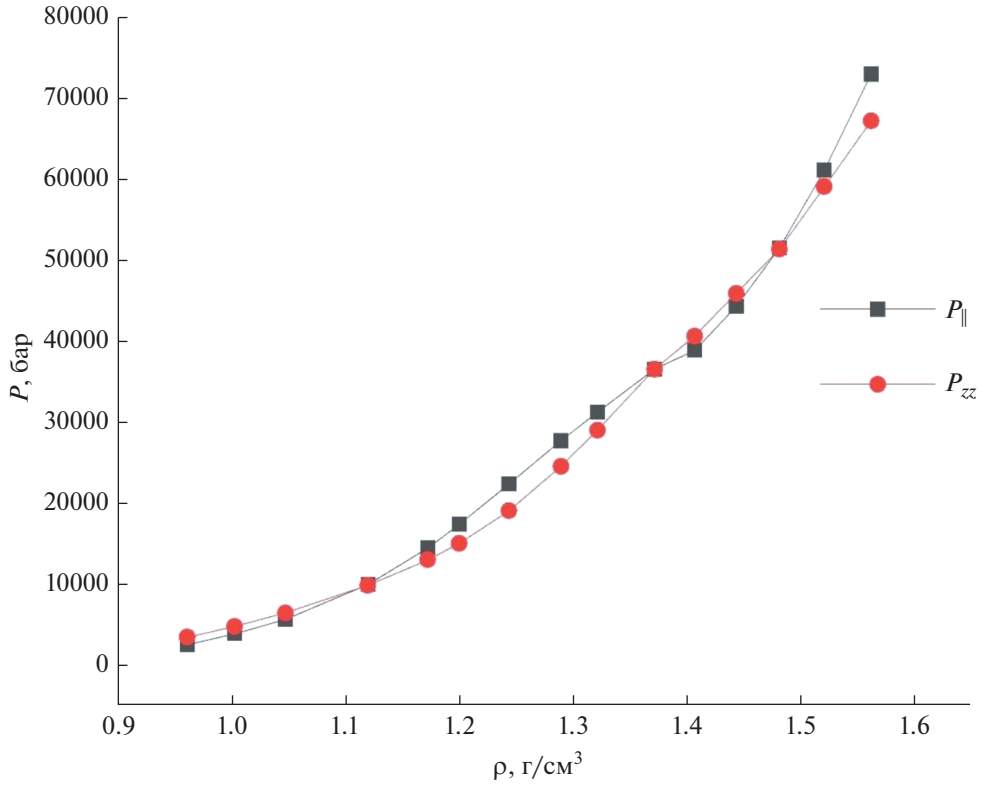

Рис. 17. Уравнение состояния системы с шириной поры 15.5 Å.

При средней плотности 1.48 (1.76) г/см^3 кристаллические кластеры в системе становятся гораздо больше (рис. 20). Более того, двумерные радиальные функции распределения уже имеют кристаллический характер. Тем не менее, вычисление параметра ψ_6 еще не показывает, что в слоях системы сформировались треугольные кристаллы.

Только при очень высоких плотностях, например, при средней плотности 1.61 (1.92) г/см^3, в системе наблюдается кристаллизация в поликристалл с достаточно большими зернами (рис. 21). При этой плотности не только трехмерные параметры порядка, но и параметры порядка в слоях показывают наличие кристаллической структуры.

Таким образом, перегиб на уравнении состояния соответствует появлению в системе кристаллических зерен, но достаточно большая часть системы становится кристаллической только при значительно более высоких средних плотностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом молекулярной динамики изучалась структура, получающаяся при спонтанной кристаллизации воды в узких щелевых порах различной ширины: от 6.2 до 15.5 Å. Во всех случаях система разбивалась на несколько слоев. В изучаемом диапазоне ширин пор и средних плотностей воды число слоев составляло от двух до шести.

Было показано, что во всех случаях система кристаллизовалась в поликристаллическую структуру с ГПУ и ГЦК зернами. Кристаллизация происходит достаточно легко в случае узких пор (6.2 и 9.3 Å), то есть, при переходе через перегиб на уравнении состояния сразу образуются большие кристаллические зерна, тогда как в более широких порах (12.4 и 15.5 Å) в точке перегиба на уравнении состояния возникают только небольшие кристаллические кластеры, а зерна достаточно большого

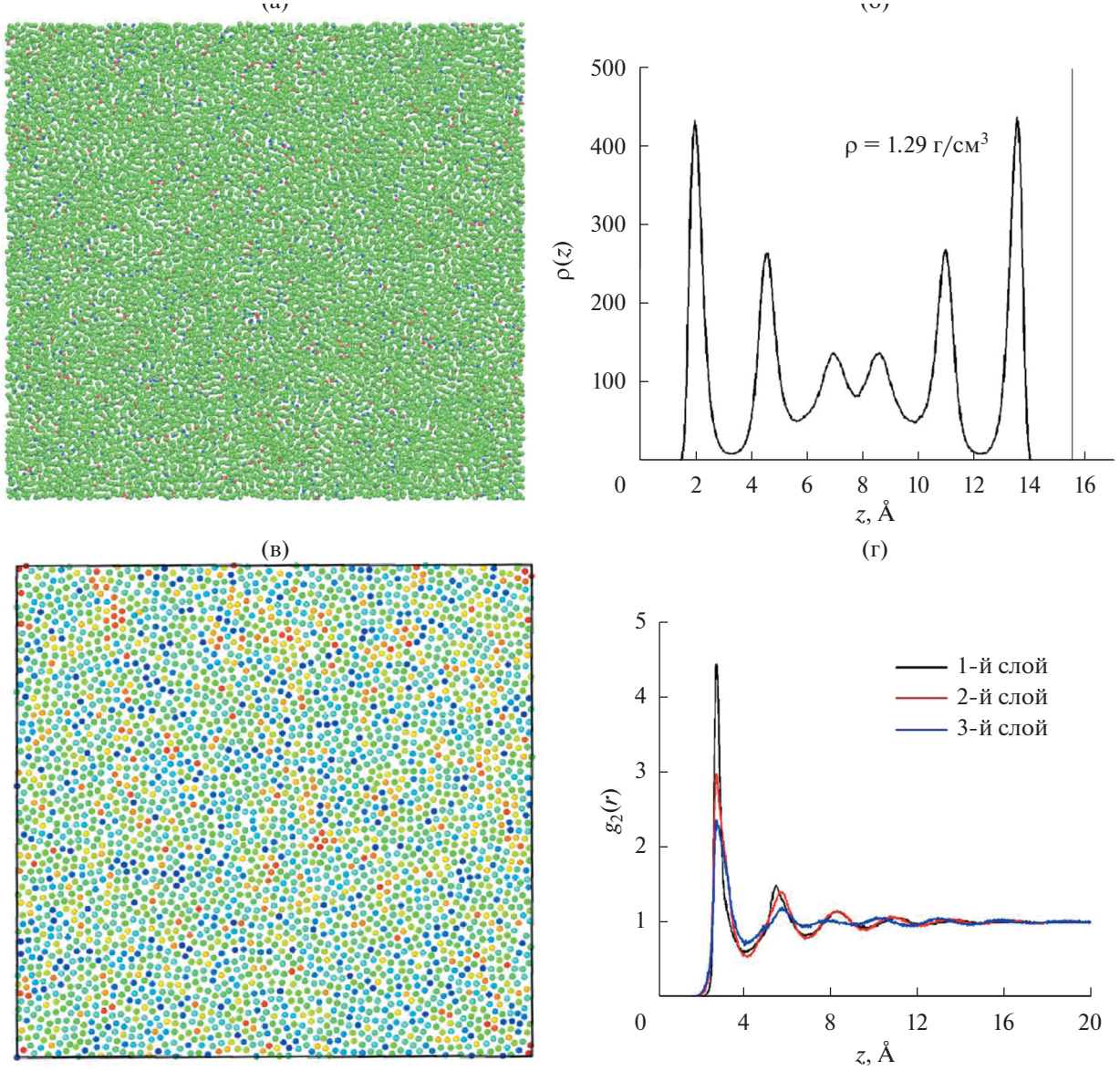

Рис. 18. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.29 г/см^3. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – неупорядоченные, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси *Z*. (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

размера появляются только при существенно больших средних плотностях.

В ряде предыдущих работ утверждалось, что вода в щелевой поре претерпевает несколько фазовых переходов: треугольная структура, шестиугольная и др. В нашей работе тоже наблюдается расщепление системы на слои, причем симметрия в слоях может изменяться с изменением средней плотности. Однако наша работа показывает, что, как и в случае с другими системами (система Леннард-Джонса и система сглаженных коллапсирующих сфер), все эти структуры могут быть сведены к ГПУ и ГЦК кристаллам.

При увеличении ширины поры эффективная плотность системы практически перестает зависеть от ширины (табл. 2). Отметим, что плотности

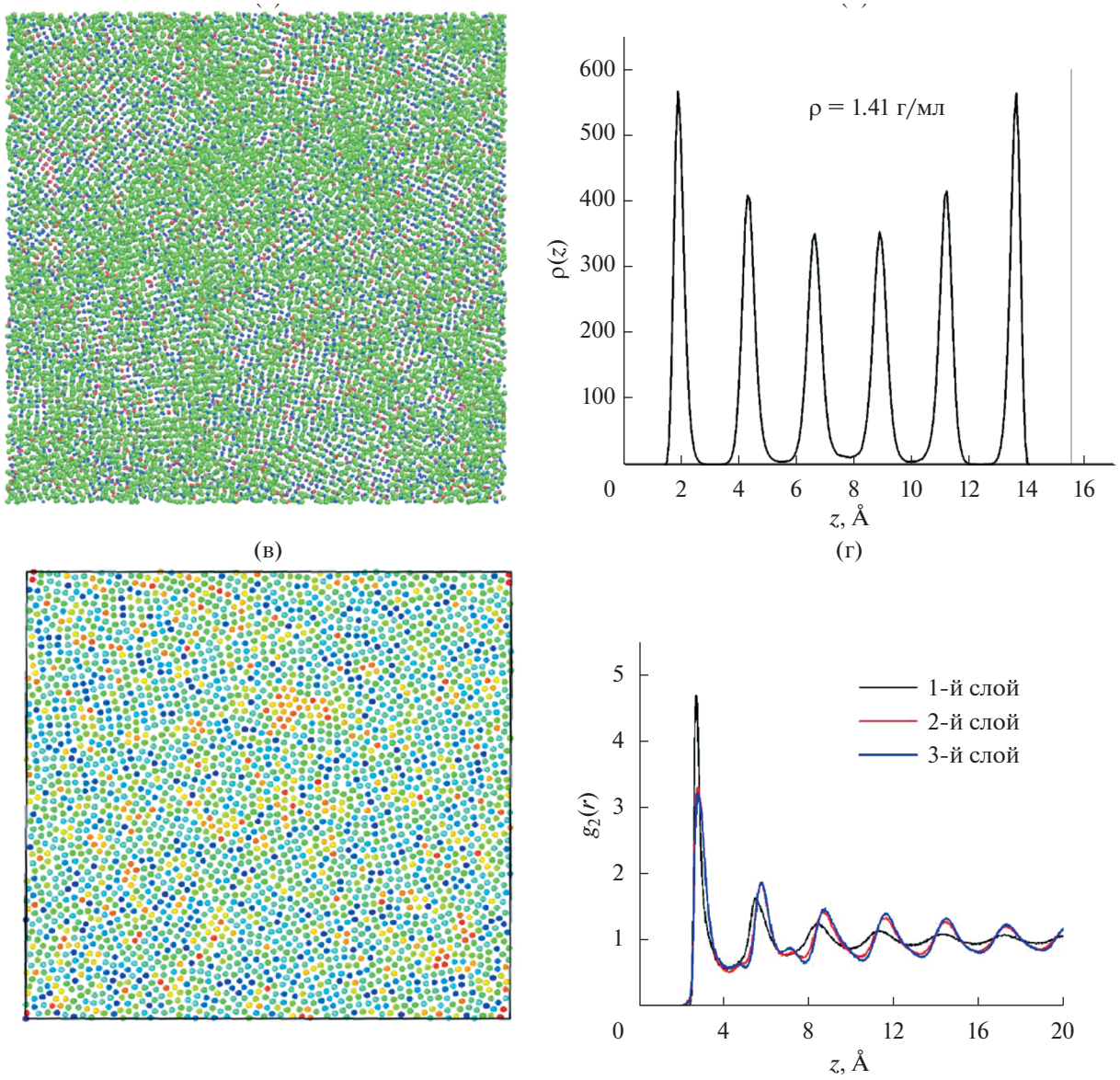

Рис. 19. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.41 г/см^3. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

перехода оказываются очень высокими. При этом полученные плотности сопоставимы с плотностью фазы ice R, описанной в моделировании фазовой диаграммы воды с помощью той же модели TIP4P/2005 в работе [42]. Согласно указанной работе, фаза ice R характеризуется тем, что у каждого кислорода наблюдается 12 ближайших соседей, что соответствует ГЦК и ГПУ структурам. Это позволяет утверждать, что между структурой объемной воды и воды в конфайнменте возникают структурные аналогии.

В нашей работе не было обнаружено квадратного льда, который наблюдался в эксперименте [28]. Это может быть связано как с применявшей-

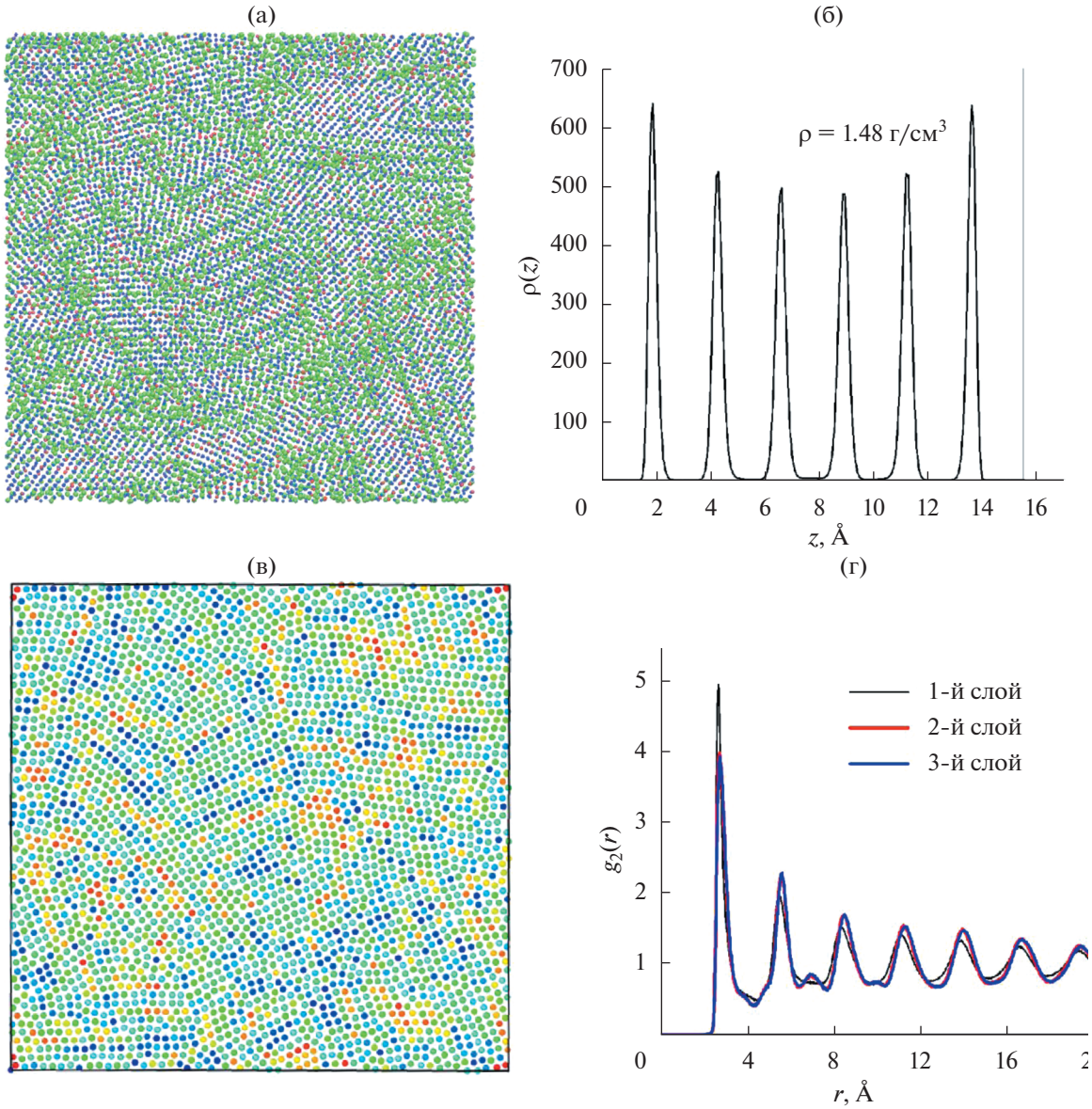

Рис. 20. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.48 г/см^3. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси *Z*. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

ся моделью воды (TIP4P/2005), которая была разработана для моделирования фазовой диаграммы объемной воды, так и с упрощенной моделью конфайнмента (бесструктурные стенки, взаимодействующие с атомами кислорода посредством потенциала Леннард-Джонса (9-3)).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, http://ckp.nrcki.ru" и вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-12-00092, https://rscf.ru/project/19-12-00092/).

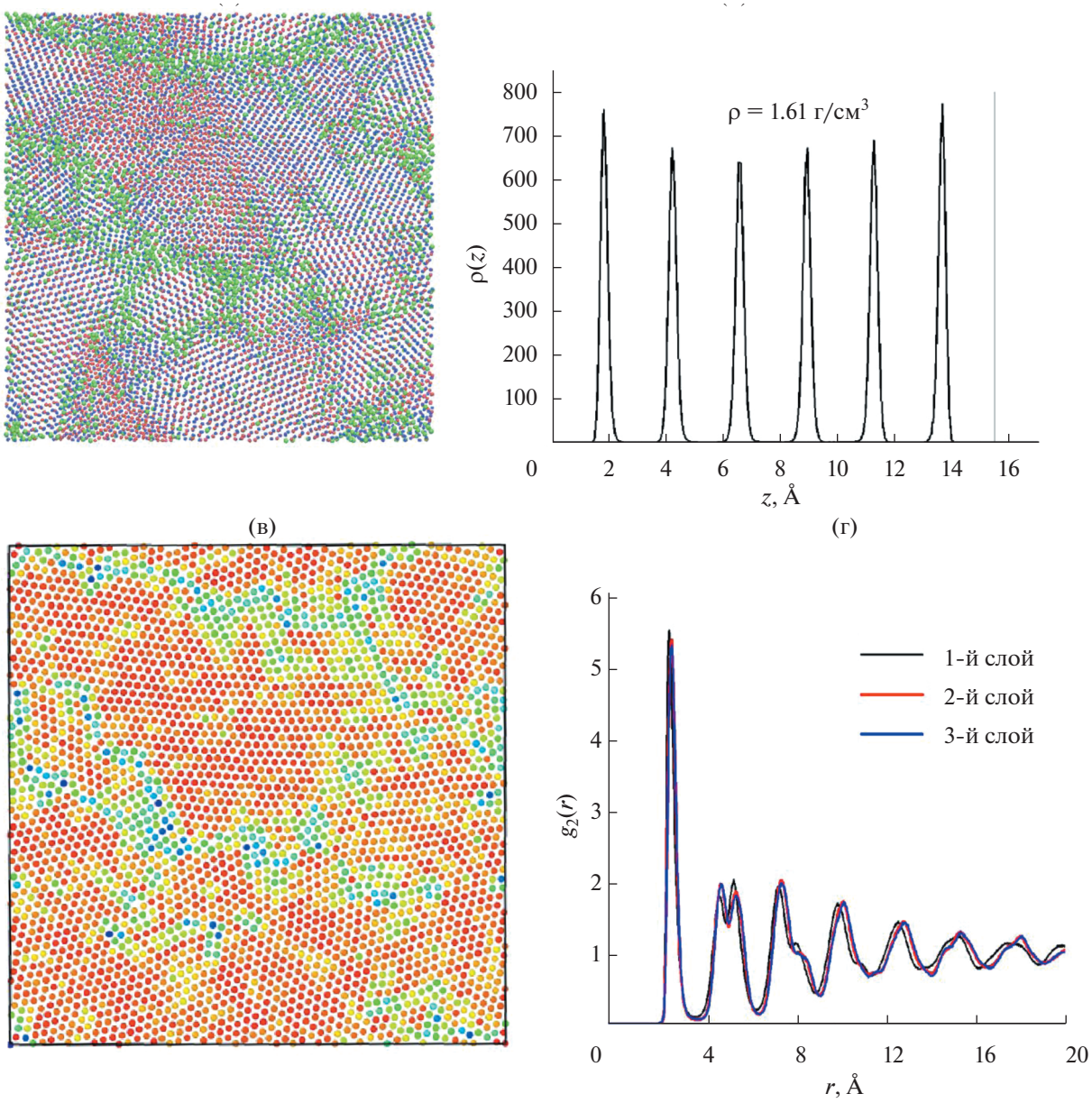

Рис. 21. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.61 г/см^3. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси *Z*. (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mansoori G.A., Rice S.A.* Advanced in Chemical Physics. Confined Fluids: Structure, Properties and Phase Behavior. New York, 2015. https://doi.org/10.1002/9781118949702.ch5
2. *Vishnyakov A., Neimark A.V.* Specifics of freezing of Lennard-Jones fluid confined to molecularly thin layers // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 16. P. 7585. https://doi.org/10.1063/1.1560938
3. *Takaiwa D., Hatano I., Koga K., Tanaka H.* Phase diagram of water in carbon nanotubes // PNAS. 2008. V. 105. № 1. P. 39–43. https://doi.org/10.1073/pnas.0707917105
4. *Pugliese P., Conde M.M., Rovere M., Gallo. P.* Freezing temperatures, ice nanotubes structures, and proton ordering of TIP4P/ICE water inside a single wall carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 45. P. 10371–10381. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b06306

5. *Fomin Yu. D.* Molecular dynamics simulation of benzene in graphite and amorphous carbon slit pore // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 30. P. 2615–2624. https://doi.org/10.1002/jcc.23429
6. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* The behavior of benzene confined in a single wall carbon nanotube // J. Comput. Chem. 2015. V. 36. № 12. P. 901–906. https://doi.org/10.1002/jcc.23872
7. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* The behavior of cyclohexane confined in slit carbon nanopore // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 184702. https://doi.org/10.1063/1.4935197
8. *Логунов М.А., Калиничев А.Г., Писарев В.В.* Структура углеводородной жидкости и течения Куэтта в щелевых порах со стенками из пирофиллита // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2022. Т. 64. С. 470–480. https://doi.org/10.31857/S2308112022700262
9. *Pisarev V.V., Kalinichev A.G.* Couette flow of pentane in clay nanopores: Molecular dynamics simulation // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 366. P. 120290. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120290
10. *Shchukin I.A., Fomin Yu.D.* Crystal structure of a system with three-body interactions in strong confinement // Results in Physics. 2022. V. 34. P. 105239. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105239
11. *Stillinger F.H., Weber Th.A.* Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 8. P. 5262. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262
12. *Pansu B., Pieranski P., Strzelecki L.* Thin colloidal crystals: a series of structural transitions // Journal de Physique. 1983. V. 44. № 4. P. 531–536. https://doi.org/10.1051/jphys:01983004404053100
13. *Murray Ch.A., Grier D.G.* Video microscopy of monodisperse colloidal systems // Annual Review of Physical Chemistry. 1996. V. 47. P. 421–462. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.47.1.421
14. *Pansu. B., Pieranski Pi., Pieransli Pa.* Structures of thin layers of hard spheres: High pressure limit // Journal de Physique. 1984. V. 45. № 2. P. 331–339. https://doi.org/10.1051/jphys:01984004502033100
15. *Fomin Yu.D.* Between two and three dimensions: Crystal structures in a slit pore // J. Colloid and Interface Science. 2020. V. 580. P. 135–145. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.046
16. *Iakovlev E., Zhilyaev P., Akhatov. I.* Atomistic study of the solid state inside graphene nanobubbles // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 17906.
17. *Zamborlini G., Imam M., Patera L.L. et al.* Nanobubbles at GPa pressure under graphene // Nano Letters. 2015. V. 15. № 9. P. 6162– 6169. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02475
18. *Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N., Stishov S.M., Frenkel D.* Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 6. P. 064512. https://doi.org/10.1063/1.2965880
19. *Gribova N.V., Fomin Yu.D., Frenkel D., Ryzhov V.N.* Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. P. 051202. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.051202
20. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Complex phase behavior of the system of particles with repulsive shoulder and attractive well // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 4. P. 044523. https://doi.org/10.1063/1.3530790
21. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Melting scenario of the two-dimensional core-softened system: first-order or continuous transition? // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 510. P. 012016. https://doi.org/10.1088/1742-6596/510/1/012016
22. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Effect of a potential softness on the solid–liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 18C522. https://doi.org/10.1063/1.4896825
23. *Kryuchkov N.P., Yurchenko S.O., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system // Soft Matter. 2018. V. 14. № 11. P. 2152–2162. https://doi.org/10.1039/C7SM02429K
24. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? // Soft Matter. 2014. V. 10. № 27. P. 4966. https://doi.org/10.1039/C4SM00124A
25. *Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Ryzhov V.N.* The effect of confinement on the solid–liquid transition in a core-softened potential system // Physica A. 2020. V. 550. P. 124521. https://doi.org/10.1016/j.physa.2020.124521
26. *Fomin Yu.D., Teslyuk A.B.* The structure of a core-softened system in a narrow-slit pore // Physics and Chemistry of Liquids. 2022. V. 60. № 6. P. 809–826. https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2053973
27. *Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н.* Структура системы сглаженных коллапсирующих сфер в сильном конфайнменте // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 6. С. 809–826.
28. *Yeh In-Ch., Berkowitz M.L.* Ewald summation for systems with slab geometry // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 7. P. 3155–3162. https://doi.org/10.1063/1.479595
29. *Algara-Siller G., Lehtinen O., Wang F.C., Nair R.R., Kaiser U., Wu H.A., Geim A.K., Grigorieva I.V.* Square ice in graphene nanocapillaries // Nature. 2015. V. 519. P. 443–445. https://doi.org/10.1038/nature14295
30. *Kumar P., Buldyrev S.V., Starr F.W., Giovambattista N., Stanley H.Eu.* Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 5. P. 051503. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.051503
31. *Han S., Choi M.Y., Kumar P., Stanley H.Eu.* Phase transitions in confined water nanofilms // Nature Physics. 2010. V. 6. P. 685–689. https://doi.org/10.1038/nphys1708
32. *Zubeltzu J., Artacho E.* Simulation of water nano-confined between corrugated planes // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. № 19. P. 194509. https://doi.org/10.1063/1.5011468
33. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions //

J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 20. P. 8910–8922. https://doi.org/10.1063/1.481505

34. *Abascal J.L.F., Vega C.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 23. P. 234505. https://doi.org/10.1063/1.2121687
35. *Sanz E., Vega C., Abascal J.L.F., MacDowell L.G.* Phase Diagram of Water from Computer Simulation // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 25. P. 255701. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.255701
36. *Vega C., Abascal J.L.F., Sanz E., MacDowell L.G., McBride C.* Can simple models describe the phase diagram of water? // Journal of Physics: Condensed Matter. 2005. V. 17. № 45. P. S3283–S3288. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/45/013
37. *Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M.* Bond-orientational order in liquids and glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 784. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.784
38. *Halperin B.I., Nelson D.R.* Theory of two-dimensional melting // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. № 2. P. 121. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.121
39. *Nelson D.R., Halperin B.I.* Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 5. P. 2457. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2457
40. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al.* LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Computer Physics Communications. 2022. V. 271. P. 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
41. *Chou T., Nelson D.R.* Buckling instability of a confined colloid crystal // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 6. P. 4611. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.4611
42. *Hirata M., Yagasaki T., Matsumoto M., Tanaka H.* Phase diagram of TIP4P/2005 water at high pressure // Langmuir. 2017. V. 33 № 42. P. 11561–11569. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01764