

## Электrokристаллизация переохлажденной воды, заключенной между графеновыми слоями

Р. М. Хуснутдинов<sup>+\*1)</sup>, А. В. Мокшин<sup>+\*1)</sup>

<sup>+</sup>Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, 420008 Казань, Россия

<sup>\*</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426068 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2019 г.

После переработки 6 сентября 2019 г.

Принята к публикации 6 сентября 2019 г.

Ключевой особенностью кристаллизации переохлажденной воды в конфайнменте под воздействием внешнего стационарного электрического поля является то, что структурное упорядочение здесь определяется не только обычными термодинамическими и кинетическими факторами – уровнем переохлаждения, разностью химических потенциалов для жидкости и кристалла, вязкостью, – но также величиной и направлением приложенного электрического поля, размером системы (размерные эффекты), геометрией ограничивающих поверхностей. В настоящей работе рассматривается электrokристаллизация переохлажденной воды при температуре  $T = 268$  К, заключенной между параллельными, идеально ровными слоями графена. Установлено, что структурное упорядочение определяется двумя характерными режимами. Начальный режим соотносится с ориентацией дипольных молекул воды под действием внешнего электрического поля. Последующий режим характеризуется релаксацией метастабильной системы в кристаллическую фазу. Однородное электрическое поле, приложенное перпендикулярно графеновым слоям, препятствует структурному упорядочению, тогда как поле, приложенное в боковом направлении, способствует формированию фазы кубического льда Ic.

DOI: 10.1134/S0370274X19200074

Вода – одно из самых распространенных веществ на планете Земля. Однако, несмотря на свое широкое распространение и многочисленные экспериментальные, теоретические и численные исследования, многие физические свойства ее остаются малоизученными до сих пор [1–6]. Специфическое расположение двух атомов водорода относительно атома кислорода в молекуле воды приводит к тому, что распределение электронной плотности в ней является достаточно неоднородным. Несмотря на наличие выделенных направлений в межмолекулярном взаимодействии воды, которые могут быть соотнесены с некоторыми хорошо известными кристаллическими фазами, типичными для однокомпонентных систем, вода характеризуется достаточно сложной фазовой диаграммой, которая содержит большое количество устойчивых и метастабильных фаз; несколько тройных точек, одну или, возможно, даже две критические точки. Так, например, в работах [7–10] активно обсуждается вопрос, связанный с возможностью существования в воде второй критической точки<sup>2)</sup>.

К настоящему времени достоверно установлено, что фазовая диаграмма воды содержит, по крайней мере, 17 кристаллических фаз [17–20] и три аморфные фазы, включая аморфный лед низкой плотности (АЛНП), аморфный лед высокой плотности (АЛВП) и аморфный лед сверхвысокой плотности (АЛСВП) [21–23].

В последнее время особую значимость приобретают исследования свойств воды, заключенной в пространственных областях, ограниченного размера и специфической геометрии. Это может быть вода, находящаяся в цилиндрических твердотельных порах или между тонкими пленками/пластинами [24]. В случае, когда размер ограничивающей области является соизмеримым с характерным масштабом потенциала межмолекулярного взаимодействия воды, на многих физических свойствах и характеристиках воды начинают сказываться так называемые размерные эффекты. Фазовая диаграмма пространственно-ограниченной воды характеризуется рядом специфических особенностей: наличие устойчивых метаста-

<sup>1)</sup>e-mail: khrm@mail.ru; anatolii.mokshin@mail.ru

<sup>2)</sup>Отметим, что существование второй критической точки было продемонстрировано для воды на основе молекулярно-

динамических расчетов с различными модельными потенциалами [11–13]. Подобные результаты были получены для ряда других тетраэдрически координированных жидкостей [14–16].

бильных фаз (например, *додокагональных квазикристаллов* [25]), смещение линии плавления и изменение областей равновесных фаз [26–28]. Учет размерных эффектов зачастую является нетривиальной задачей. Примечательно, что именно эти эффекты обуславливают самые разнообразные процессы, в которых участвует вода: диффузия в клеточных мембранах, перенос влаги в порах растений и др.

Особое внимание исследователей привлечено к изучению влияния внешних полей (электрических и магнитных полей, ультразвука и др.) на процессы кристаллизации воды в конфайнменте [29–32]. Кристаллизация воды под действием внешнего электрического поля – *электрокристаллизация* – является ключевым явлением для таких процессов, как образование атмосферных осадков, формирование и нарастание льда на крыльях самолетов, криоконсервация биологических тканей и другие [33, 34].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния однородного электрического поля (ее величины и направления) на процессы кристаллизации пространственно-ограниченной переохлажденной воды. Рассматриваемая система представляет собой слой переохлажденной воды, расположенный между двумя бесконечными параллельными графеновыми пленками (см. рис. 1). Расстояние между графено-

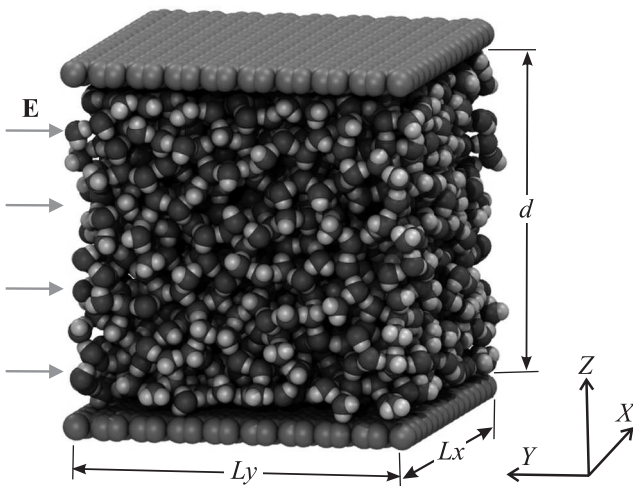


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематический вид моделируемой системы при температуре  $T = 268$  К и плотности  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup>

выми пленками составляет порядка десяти средних линейных размеров молекулы воды. Взаимодействие между молекулами воды реализуется с помощью атомистического модельного потенциала Тр4р/Исе [35], который корректно воспроизводит фазовую диаграмму [36]. Внутримолекулярные связи учитывают-

ся с помощью SHAKE-алгоритма [37]. Расчет энергии электростатических взаимодействий осуществляется на основе PPPM-метода с радиусом отсечки  $r_c = 13 \text{ \AA}$  [38]. Взаимодействие между атомами углерода графеновых слоев с молекулами воды задается с помощью потенциала Леннард–Джонса, параметры которого определяются на основе правила смешивания Лоренца–Бертло [39, 40]. Моделирование выполняется в изотермически-изохорическом ( $NVT$ -) ансамбле при температуре  $T = 268$  К при значениях плотности из диапазона  $\rho \in [0.90; 0.98]$  г/см<sup>3</sup>. Для стабилизации температуры используется алгоритм термостатирования Нозе–Гувера с параметром релаксации 1.0 пс [41, 42]. Переохлажденная фаза воды при температуре  $T = 268$  К была получена из высокотемпературного жидкого состояния при  $T = 350$  К быстрым охлаждением со скоростью  $\gamma \simeq 1.0$  К/пс [43]. Периодические граничные условия применяются вдоль  $OX$  и  $OY$  направлений. Внешнее однородное постоянное электрическое поле напряженностью  $E = 0.5 \text{ В/\AA}$  может прилагаться либо перпендикулярно графеновым слоям (вдоль оси  $Z$ ), либо вдоль бокового направления (вдоль оси  $Y$ ). Отметим, что такая величина электрического поля соответствует напряженностям, которые испытывают молекулы воды вблизи поверхностей биополимеров [44] и в трещинах кристаллов аминокислот [45]. Согласно *ab-initio* молекулярно-динамическим расчетам, электрические поля выше порогового значения  $E_c \sim 0.35 \text{ В/\AA}$  способны диссоциировать объемную воду с образованием устойчивого ионного тока [46], тогда как в случае условий конфайнмента вода диссоциирует при более высоких значениях напряженности электрического поля,  $E > 0.5 \text{ В/\AA}$  [47].

Для выявления влияния электрического поля на процесс структурного упорядочения в переохлажденной воде используется структурный анализ, основанный на вычислении глобального параметра ориентационного порядка Стейнхардта–Нельсона–Роншетти [48, 49]:

$$\bar{Q}_l = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_b^{(i)}} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^N n_b^{(i)}} \right|^2 \right)^{1/2}.$$

Здесь  $n_b^{(i)}$  – число ближайших соседей для  $i$ -той молекулы,  $Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$  – сферические гармоники, а  $\theta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  – полярные и азимутальные углы, соответственно. Следует отметить, что каждый тип кристаллической решетки характеризуется уникальным набором значений параметров ориентационного порядка  $\bar{Q}_l$  (где  $l = 4, 6, 8, \dots$ ). Это дает возможность иден-

тифицировать наличие в рассматриваемой системе упорядоченной структуры определенного типа. Так, например, параметр  $\bar{Q}_4$  принимает значения 0.259 и 0.506 для идеальных гексагональных и кубических льдов, соответственно. Для неупорядоченных систем (вода, аморфный лед) параметры  $\bar{Q}_4$  и  $\bar{Q}_6$  принимают значения, близкие к нулю [50].

На рисунке 2 представлены временные зависимости двух параметров порядка – внутренней энергии  $U$  и параметра ориентационного порядка  $\bar{Q}_4$ , рассчитанных для воды в конфайнменте при температуре  $T = 268$  К и плотности  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup>, кристаллизующейся под действием электрического поля напряженностью  $E = 0.5$  В/Å: (а) – поле наложено перпендикулярно графеновым слоям (вдоль оси  $Z$ ) и (б) в боковом направлении (вдоль оси  $Y$ ), соответственно. Как видно из рис. 2, оба параметра оказываются оди-

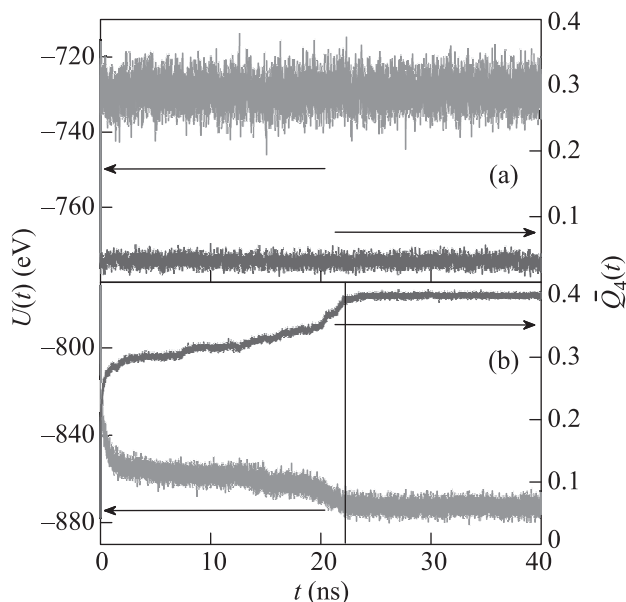


Рис. 2. (Цветной онлайн) Временные зависимости внутренней энергии (красная линия) и глобального параметра ориентационного порядка  $\bar{Q}_4$  (голубая линия) переохлажденной воды в конфайнменте при температуре  $T = 268$  К, плотности  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup> и внешнем электрическом поле напряженностью  $E = 0.5$  В/Å: (а) – поле наложено перпендикулярно графеновым слоям (вдоль оси  $Z$ ) и (б) – в боковом направлении (вдоль оси  $Y$ ), соответственно

наково информативными для детектирования структурных изменений в воде. Так, в случае, когда электрическое поле приложено перпендикулярно графеновым слоям (направление  $OZ$ ), никаких структурных трансформаций за время 40 нс не происходит (см. рис. 2а). При ориентировании электрического

поля вдоль системы (направление  $OY$ ) наблюдается достаточно быстрая кристаллизация воды, что наглядно видно на временных зависимостях  $U(t)$  и  $\bar{Q}_4(t)$ . Внутренняя энергия уменьшается до значения  $U = -872$  эВ, а параметр ориентационного порядка увеличивается до значения  $\bar{Q}_4 = 0.403$ , что характерно для упорядоченной системы (рис. 2б). Временной масштаб электрoкpисталлизации образца, характеристики которого приводятся на рис. 2б, составляет  $\tau \sim 22$  нс. Наблюдаемая зависимость структурных изменений от ориентации электрического поля обусловлена наличием ограничивающих поверхностей по направлению  $OZ$ , препятствующих при ориентировании диполей вдоль  $OZ$ -направления достижению более низких плотностей, которые типичны кристаллическим фазам воды.

На рисунке 3а, б представлены временные зависимости глобальных параметров порядка  $\bar{Q}_4$  и  $\bar{Q}_6$  для воды в конфайнменте, находящейся под действием внешнего электрического поля  $E = 0.5$  В/Å, приложенного вдоль  $OY$ -направления. Результаты приводятся для воды при различных плотностях. На представленных зашумленных кривых  $\bar{Q}_4(t)$  и  $\bar{Q}_6(t)$  наглядно различаются два режима структурного упорядочения. Первый режим обусловлен ориентацией дипольных молекул воды под действием электрического поля, в результате чего формируется квазиупорядоченная структура с характерными значениями параметров порядка  $\bar{Q}_4 = 0.34 \div 0.4$  и  $\bar{Q}_6 = 0.2 \div 0.28$ . Второй режим определяет дальнейшее упорядочение и соотносится с обычной релаксацией в равновесную кристаллическую фазу. В этом режиме параметры  $\bar{Q}_4$  и  $\bar{Q}_6$  достигают значений 0.399 и 0.36, соответственно. Очевидно, что оба режима должны характеризоваться временными масштабами, размеры которых будут зависеть как от плотности системы, так и от величины внешнего электрического поля  $E$ . Результаты единичных численных экспериментов при некоторых заданных плотностях (см. рис. 3а, б) не позволяют выполнить оценки этих временных масштабов.

На рисунке 3с представлены траектории формирования упорядоченной фазы на  $(\bar{Q}_4, \bar{Q}_6)$ -диаграмме. Примечательно, что кристаллизация воды с различными рассмотренными плотностями характеризуется на  $(\bar{Q}_4, \bar{Q}_6)$ -диаграмме общей траекторией, устремленной в область кристаллического льда с кубической симметрией (Ic). Максимальные значения параметров порядка  $\bar{Q}_4$  и  $\bar{Q}_6$  достигаются при плотностях  $\rho = 0.92$  и  $0.94$  г/см<sup>3</sup>. Согласно результатам квантово-механических расчетов [51] и экспериментальных данных [52, 53] фаза кубического льда,

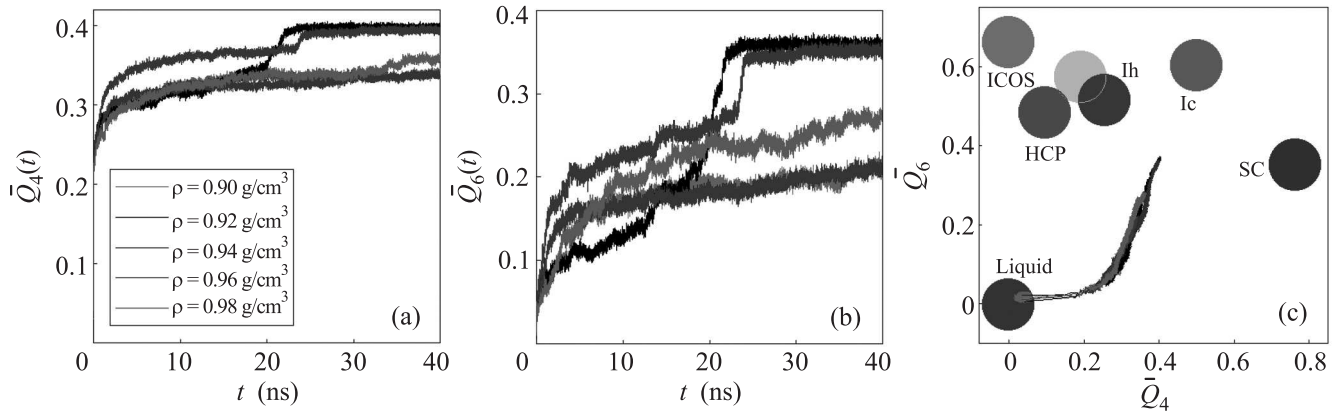


Рис. 3. (Цветной онлайн) Временные зависимости глобальных параметров порядка  $\bar{Q}_4$  (a) и  $\bar{Q}_6$  (b) для воды в конфинменте, находящейся под действием внешнего электрического поля с  $E = 0.5 \text{ В/Å}$  при температуре  $T = 268 \text{ К}$  и различных плотностях; (c) – траектории формирования упорядоченной фазы на  $(\bar{Q}_4, \bar{Q}_6)$ -диаграмме. Маркерами отмечены области значений для кристаллических форм льда (Ih, Ic – гексагональный и кубический лед, соответственно) и различных идеальных кристаллических структур: SC – простая кубическая, FCC – гранецентрированная кубическая, HCP – гексагональная плотноупакованная, ICOS – икосаэдрическая структуры

во-первых, должна являться нестабильной в случае объемной макросистемы, а во-вторых, эта фаза возникает при более низких температурах. В рассматриваемой нами ситуации структура кубического льда также идентифицируется по наблюдаемым гексагональным каналам [молекулы воды образуют алмазоподобную упаковку льда Ic в плоскости (111)], которые характерны для этого типа льда (см. рис. 4). Таким образом, наложение внешнего элект-

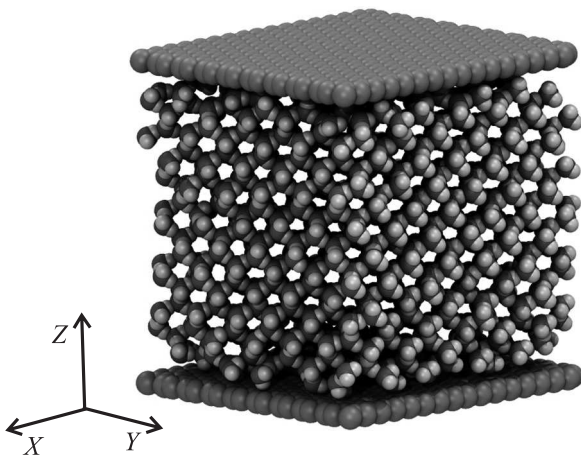


Рис. 4. (Цветной онлайн) Конфигурация системы при температуре  $T = 268 \text{ К}$  и плотности  $\rho = 0.92 \text{ г/см}^3$  под действием внешнего электрического поля напряженностью  $E = 0.5 \text{ В/Å}$

рического поля приводит к формированию кубического льда Ic вместо наиболее распространенного гексагонального льда Ih. Следует отметить, что

несмотря на то, что структуры льдов очень похожи, кубический лед является термодинамически менее стабильным, чем обычный гексагональный лед (за исключением небольшой области низких температур  $T \in [123; 153] \text{ К}$ ). Каждая молекула воды образует четыре водородные связи и удовлетворяет так называемым “правилам льда” в обеих фазах [54]. В гексагональной и кубической фазах льда тетраэдрическая симметрия в расположении молекул является близкой к идеальной. Базальная плоскость (001) льда Ih и плоскость (111) льда Ic идентичны. Примечательно, что полученные результаты согласуются с выводами работы [24], авторами которой с помощью электронной микроскопии высокого разрешения для слоя воды нанометровой толщины, заключенной между двумя графеновыми слоями, наблюдалась квадратная решетка льда – фаза, имеющая симметрию, качественно отличающуюся от обычной тетраэдрической геометрии водородных связей между молекулами воды. Такой тип льда может рассматриваться как слой кубического льда в плоскости (110), которая характеризуется высокой плотностью упаковки с постоянной решетки  $2.83 \text{ Å}$ . Такой лед может формироваться внутри гидрофобных наноканалов в виде двухслойных и трехслойных кристаллитов.

Особенности кристаллизации рассмотренной в настоящей работе системы обусловлены тремя аспектами. Здесь первый аспект связывается с обычной релаксацией переохлажденной воды в кристаллическую фазу. Второй аспект представляет собой влияние на кристаллизацию специфической геометрии системы и наличие двух ограничивающих си-

стему графеновых плоскостей. И, наконец, третий аспект соотносится с влиянием на систему внешнего электрического поля (его величины и направления). Характерное время (скорость) кристаллизации, конечная кристаллическая фаза определяются этими тремя аспектами. Так, например, при увеличении размера системы влияние внешнего поля на кристаллизацию воды ослабевает. Так, в работе [55] сообщается о том, что в случае кристаллизации капель переохлажденной воды *миллиметрового размера* внешнее электрическое поле оказывает лишь незначительное влияние на скорость гомогенной кристаллической нуклеации льда. А в случае *объемной* воды скорость кристаллической нуклеации, размер критического зародыша определяются лишь переохлаждением и не зависят от величины поля [56]. Примечательно, что температура плавления воды возрастает с увеличением значения поля. Так, например, при значениях напряженности электрического поля порядка нескольких В/Å поляризованный кубический лед, или лед Ic<sub>f</sub> (фаза ферроэлектрического кубического льда – *ferroelectric cubic ice phase*), зарождается и растет при тех же термодинамических условиях, что и гексагональный лед (лед Ih) в отсутствие поля. В заключение отметим, что полученные результаты согласуются с выводами работы [57] о том, что кубический лед является наиболее предпочтительной кристаллической структурой для воды, ограниченной порами или тонкими пленками толщиной до 100 Å.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект # 19-12-00022). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

1. P. Gallo, K. Amann-Winkel, C. A. Angell et al. (Collaboration), *Chem. Rev.* **116**, 7463 (2016).
2. P. G. Debenedetti and H. E. Stanley, *Phys. Today* **56**, 40 (2003).
3. C. Yang, V. V. Brazhkin, M. T. Dove, and K. Trachenko, *Phys. Rev. E* **91**, 012112 (2015).
4. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and V. V. Brazhkin, *Sci. Rep.* **5**, 14234 (2015).
5. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1677 (2011).
6. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, *Physica A* **391**, 2842 (2012).

7. H. E. Stanley, C. A. Angell, U. Essmann, M. Hemmati, P. H. Poole, and F. Sciortino, *Physica A* **205**, 122 (1994).
8. H. Kanno and K. Miyata, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 507 (2006).
9. P. M. G. L. Ferreira, M. S. Ishikawa, S. Kogikoski Jr, W. A. Alves, and H. Martinho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32126 (2015).
10. C. A. Cerdeirina, J. Troncoso, D. González-Salgado, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **150**, 244509 (2019).
11. D. Paschek, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217802 (2005).
12. P. Jedlovsky and R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **122**, 081101 (2005).
13. J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **134**, 186101 (2011).
14. J. N. Glosli and F. H. Ree, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4659 (1999).
15. D. J. Lacks, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4629 (2000).
16. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **63**, 011202 (2001).
17. Th. Loerting, V. V. Brazhkin, and T. Morishita, *Adv. Chem. Phys.* **143**, 29 (2009).
18. Th. Loerting and N. Giovambattista, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R919 (2006).
19. A. Falenty, T. C. Hansen, and W. F. Kuhs, *Nature* **516**, 231 (2014).
20. Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, *Успехи химии* **75**, 64 (2006).
21. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 653 (1999).
22. N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. Sciortino, *Phys. Rev. E* **72**, 031510 (2005).
23. O. Mishima, *Adv. Chem. Phys.* **152**, 355 (2013).
24. G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, *Nature* **519**, 443 (2015).
25. N. Kastelowitz, J. C. Johnston, and V. Molinero, *J. Chem. Phys.* **132**, 124511 (2010).
26. M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette, and O. Paris, *Phys. Rev. B* **84**, 104205 (2011).
27. J. Bai and X. C. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 21240 (2012).
28. P. M. Хуснутдинов, *Коллоид. журн.* **75**, 792 (2013).
29. Z. Qian and G. Wei, *J. Phys. Chem. A* **118**, 8922 (2014).
30. X. Zhu, Q. Yuan, and Y.-P. Zhao, *Nanoscale* **6**, 5432 (2014).
31. J. Terrones, P. J. Kiley, and J. A. Elliott, *Sci. Rep.* **6**, 27406 (2016).
32. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, *J. Cryst. Growth* **524**, 125182 (2019).
33. S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, and O. D. Velev, *Langmuir* **20**, 2108 (2004).
34. L. F. Alexander and N. Radacsi, *Cryst. Eng. Comm.* **21**, 5014 (2019).

35. J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).
36. C. Vega and J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19663 (2011).
37. J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen, *J. Comp. Phys.* **23**, 327 (1977).
38. G. Rajagopal and R. J. Needs, *J. Comp. Phys.* **115**, 399 (1994).
39. M. C. Gordillo and J. Marti, *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 284111 (2010).
40. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 42 (2014).
41. S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
42. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
43. А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов, А. Р. Ахмерова, А. Р. Мусабинова, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 343 (2017).
44. W. Drost-Hansen and J. L. Singleton, *Fundamentals of Medical Cell Biology*, JAI Press, Greenwich, CT (1992).
45. M. Gavish, J. L. Wang, M. Eisenstein, M. Lahav, and L. Leiserowitz, *Science* **256**, 815 (1992).
46. A. M. Saitta, F. Saija, and P. V. Giaquinta, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 207801 (2012).
47. H. Qiu and W. Guo, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 195701 (2013).
48. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
49. W. Lechner and C. Dellago, *J. Chem. Phys.* **129**, 114707 (2008).
50. B. N. Galimzyanov, D. T. Yarullin, and A. V. Mokshin, *Acta Materialia* **169**, 184 (2019).
51. P. Geiger, C. Dellago, M. Macher, C. Franchini, G. Kresse, J. Bernard, J. N. Stern, and T. Loerting, *J. Phys. Chem. C* **118**, 10989 (2014).
52. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, О. Б. Тарутин, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 960 (2003).
53. B. J. Murray, D. A. Knopf, and A. K. Bertram, *Nature* **434**, 202 (2005).
54. R. Wang, L.-M. Xu, and F. Wang, *Front. Phys.* **13**, 138116 (2018).
55. C. A. Stan, S. K. Y. Tang, K. J. M. Bishop, and G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1089 (2011).
56. A. Zaragoza, J. R. Espinosa, R. Ramos, J. A. Cobos, J. L. Aragoes, C. Vega, E. Sanz, J. Ramirez, and C. Valeriani, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 174002 (2018).
57. G. P. Johari, *J. Chem. Phys.* **122**, 194504 (2005).