КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 444–453

УДК 544.77:541.18

ВЛИЯНИЕ ПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ

© 2025 г. Ю. Д. Фомин*, Е. Н. Циок, В. Н. Рыжов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское шоссе, 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

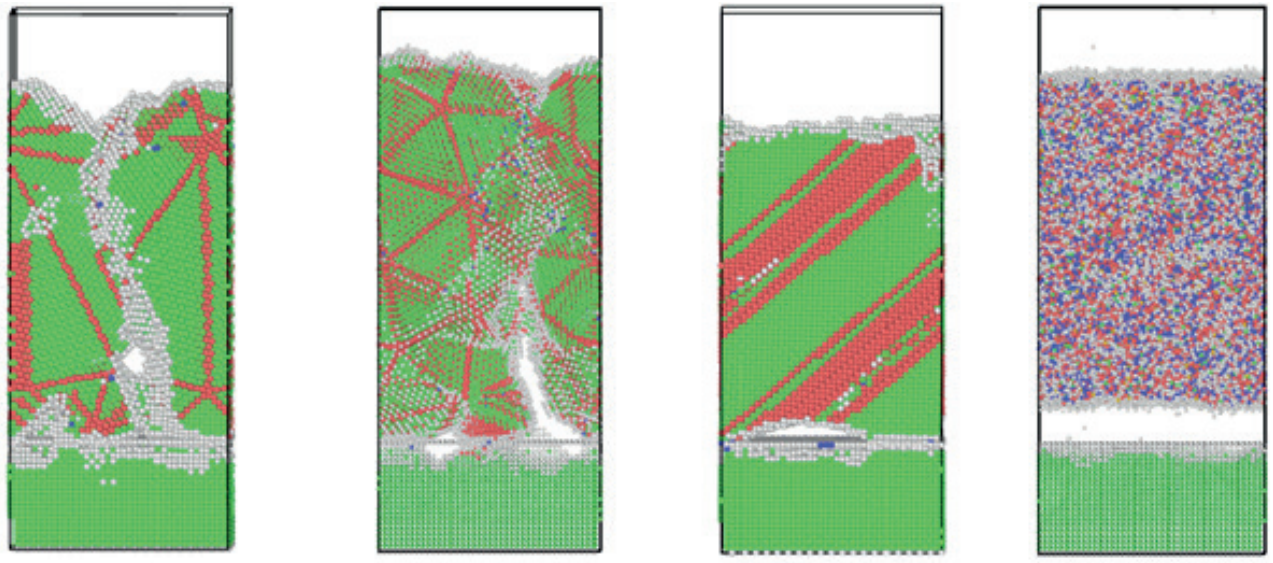
**e-mail: fomin314@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2025 г.
После доработки 22.04.2025 г.
Принята к публикации 22.04.2025 г.

В статье рассматривается осаждение газа на кристаллическую подложку при условии наличия между подложкой и газом проницаемой мембраны. Мембрана отталкивает частицы газа, однако потенциал отталкивания имеет конечную максимальную силу, что позволяет частицам газа проникать через эту мембрану, если их скорость превышает некоторое значение. Показывается, что в зависимости от максимальной силы отталкивания мембраны (интенсивности отталкивания) система приходит к совершенно разным конечным состояниям: монокристаллу, поликристаллу с различной степенью пористости или же в системе не происходит кристаллизации вообще.

Ключевые слова: кристаллизация, система Леннард-Джонса, нуклеация

DOI: , **EDN:**



$U_R = 0.4$ $U_R = 0.6$ $U_R = 1.1$ $U_R = 1.4$

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение газа на кристаллической подложке является процессом, распространенным как в природе, так и в промышленных процессах. Поэтому понимание механизма такого осаждения является чрезвычайно важным. Так, одним из распространенных методов выращивания как кристаллов, так и аморфных веществ является химическое осаждение газа. В зависимости от условий, при которых происходит осаждение (температура подложки и осаждаемого газа, структура подложки и т.д.), можно получить совершенно различные результаты, что позволяет

адаптировать этот метод под получение того или иного кристалла.

Одним из способов модификации системы, позволяющим изменить результаты осаждения, является добавление в систему мембраны. При попадании на поверхность мембраны проницаемые газообразные компоненты стремятся адсорбироваться на ее поверхности. В литературе было предложено множество моделей для оценки проницаемости мембраны на основе ее свойств, таких как пористость, размер зерен или пор. В обзоре [1] представлены результаты исследования проницаемости липидных мембран для воды и кислорода. Вход в мембрану, перемещение и выход этих простых проникающих веществ (одного гидрофильного и одного гидрофобного) были смоделированы с помощью обычного метода молекулярной динамики (МД). Оценка проницаемости мембран проводилась непосредственно из Первого закона Фика, скорости перехода и глобального Байесовского (Bayesian) анализа неоднородной модели растворимости-диффузии. В работе [2] разработана модель проницаемости пористых сред, содержащих две жидкие фазы, в которой используются теория фракталов и модель капиллярной трубки. Для обратноосмотического опреснения морской воды и получения питьевой воды в работе [3] методом МД исследовались полиамидные мембраны, которые обеспечивают избирательное проникновение воды и удаление солей из морской воды.

В настоящее время для улучшения понимания процессов опреснения большое внимание уделяется исследованию наноструктурированных мембран, состоящих, например, из гексагонального нитрида бора [4] и графена [5–7]. Оба этих материала имеют схожие свойства. Так, в работе [4] проведено исследование стабильности пор в монослое из гексагонального нитрида бора и их взаимодействия с водой из первопринципных расчетов. В работе было показано, что тип пор может изменять гидрофобность гексагонального нитрида бора и влиять на поток воды через него: ромбические поры обладают высокой способностью к поглощению воды, намного более высокой, чем у треугольных пор.

Еще один пример применения графена и гексагонального нитрида бора для усовершенствования производства и гетерогенного роста двумерных (2D) и обычных трехмерных (3D) материалов связан с дистанционной эпитаксией, о которой впервые сообщалось в 2017 году [8]. Эпитаксиальный слой выращивается на подложке с 2D-покрытием путем взаимодействия адатома с нижележащей подложкой, эпитаксия может осуществляться удаленно через 2D-материал. Дистанционная эпитаксия была продемонстрирована для различных систем монокристаллических материалов, таких как сложные полупроводники (материалы III–V, III-N, материалы с широкой запрещенной зоной) и сложные оксиды (перовскиты, шпинели и гранаты). Так, для GaAs дистанционная гомоэпитаксия была успешно представлена на монослойной подложке, покрытой графеном, путем выращивания монокристаллического эпитаксиального слоя [9]. Также сообщалось о дистанционной эпитаксии на неграфеновом слое (MoS_2) и формировании кубических фаз трехмерных материалов на графене [10]. В случае дистанционной эпитаксии сила взаимодействия с нижележащей подложкой сильнее, чем сила взаимодействия с верхним 2D-слоем, кристаллическая подложка дистанционно определяет симметрию и ориентацию кристалла эпислоя с помощью 2D-материала. Тем не менее, когда создаваемая 2D-материалом сила ван дер Ваальса является более доминирующей, чем сила, создаваемая нижележащей подложкой, то в этом случае сила ван дер Ваальса управляет миграцией адатомов, образованием зародышей и начальным ростом эпислоя на самой ранней стадии эпитаксии, и между эпислоем и двумерным материалом существует эпитаксиальная зависимость [10].

Таким образом, процесс осаждения газа, проходящего через 2D-мембрану, на кристаллическую подложку в значительной степени зависит от материала, проницаемости мембраны, ее расположения относительно подложки и от материала самой подложки.

В данной работе мы предлагаем новую упрощенную модель 2D-жесткой мембраны, частицы которой взаимодействуют с частицами системы посредством потенциала Гаусса. В результате через такую мембрану могут проходить высокоэнергетические частицы газа, но не могут проходить низкоэнергетические частицы. Мы исследуем, как добавление мембраны влияет на кристаллизацию осаждаемого газа и получение принципиально разных структур в зависимости от интенсивности отталкивания частиц газа мембраной.

СИСТЕМА И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе рассматривается осаждение частиц газа на холодную кристаллическую подложку из того же материала, который моделируется с помощью потенциала Леннард-Джонса (ЛД):

$$U(r) = 4\varepsilon\left(\left(\sigma/r\right)^{12} - \left(\sigma/r\right)^{6}\right).$$

Все величины в этой статье указаны в единицах параметров потенциала ЛД: длина, время, температура и давление выражены в единицах σ; $\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$; μ/k_B (k_B – *постоянная Больцмана*) и ε/σ^3, соответственно. Радиус обрезки потенциала $r_c = 2.5$.

Подложка представляет собой 11 слоев ГЦК-кристалла ЛД с плотностью $\sigma_G = 1.0$, обращенные гранью (100) вверх. Мембрана является одним слоем

ГЦК- структуры с гранью (100), который взаимодействует с частицами посредством потенциала Гаусса:

$$U\left(r\right) = U_{\mathrm{R}} \exp\left(-\left(r/\sigma_{\mathrm{G}}\right)^2\right).$$

Здесь $\sigma_{\mathrm{G}} = 1.0$. Параметр U_{R} принимает значения от 0.2 до 1.5. Этот потенциал является отталкивательным, но без сингулярности в нуле. Поэтому высокоэнергетические частицы способны преодолевать мембрану и проходить к подложке. Мембрана расположена на расстоянии пяти периодов решетки от подложки. Между мембраной и подложкой вакуум.

Частицы добавляются с верхней грани коробки. Каждые 100 шагов в систему через верхнюю грань добавляется частица со скоростью $V_{\mathrm{z}} = -1.0$. Всего за весь курс моделирования в систему добавляется 50 000 частиц.

Область моделирования представляет собой прямоугольный параллелепипед размерами 31.748 в направлениях X и Y и 79.37 в направлении Z. В плоскости XY применяются периодические граничные условия. На верхней грани находится отталкивающая стенка, так что частицы не могут уйти из коробки через верхнюю грань.

Система моделируется методом молекулярной динамики с шагом по времени 0.001 в течение $1 \cdot 10^7$ шагов. При это атомы мембраны являются неподвижными, атомы подложки поддерживаются при постоянной температуре $T_S = 0.05$ с помощью термостата Нозе-Гувера [11], что существенно ниже температуры плавления, то есть подложка является низкотемпературным кристаллом. Атомы газа, добавляемого в систему, моделируются в NVE ансамбле, то есть энергия в системе отводится только через взаимодействие подложки с термостатом.

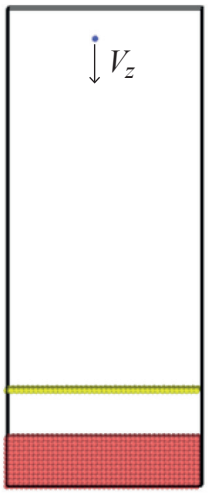


Рис. 1. Изучаемая система. Красным изображена подложка, жёлтым – мембрана. Частицы газа вносятся с верхней грани коробки с начальной скоростью V_{z}.

На рис. 1 показана схема моделируемой системы.

Для анализа поведения системы изучалась локальная структура вокруг каждой частицы. Для этого применялся метод Акланда-Джонса [12]. В этом методе изучается распределение углов между векторами, направленными от данной частицы к двум ее ближайшим соседям. Как было показано в цитируемой статье, изучение этого распределения углов позволяет эффективно устанавливать, является ли локальная структура частицы кристаллической. По виду распределения можно отнести частицу к гранецентрированной (ГЦК) структуре, гексагональной плотноупакованной (ГПУ), объемно-центрированной (ОЦК) и т.д. Далее частицы с тем или иным видом локальной структуры мы называем ГЦК-подобными, ГПУ-подобными или ОЦК-подобными. Некристаллоподобные частицы мы называем неупорядоченными или жидкоподобными. Анализ Акланда-Джонса применялся в рамках программы OVITO [13].

Моделирование производилось в рамках пакета программ LAMMPS [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В данном разделе мы описываем полученные результаты. В статье будут приводиться снимки конфигураций системы в различные моменты времени. Видео, показывающие течение описываемых процессов, можно найти по ссылке в Приложении.

Начнем с описания случая малой интенсивности отталкивания: $U_{\mathrm{R}} = 0.2$. На рис. 2 показаны конфигурации системы в моменты времени 1000, 5000 и 10 000 (левый столбец), срезы плотности вдоль оси z (средний столбец) и срезы температуры (правый столбец).

Из приведенных данных и видео в Приложении видно, что мембрана с такой низкой интенсивностью отталкивания фактически не оказывает влияния на структуру системы: частицы легко проникают сквозь мембрану и кристаллизуются на подложке. Когда пространство между подложкой и мембраной полностью заполнено, начинается кристаллизация поверх мембраны. Образуется ГЦК-кристалл высокого качества, хотя в нем и присутствуют вкрапления ГПУ и межзеренные границы.

Из профилей плотности видим постепенное нарастание частиц на поверхности сначала подложки, а потом и мембраны. Профиль температуры сначала имеет наклонный вид, так как вбрасываемые частицы имеют более высокую температуру, чем подложка. Постепенно температура выравнивается и становится равна температуре подложки.

При увеличении интенсивности отталкивания до $U_{\mathrm{R}} = 0.4$ поведение системы изменяется. Сначала частицы также легко проходят через мембрану. Однако, ввиду большего отталкивания со стороны мембраны, вблизи ее поверхности начинают возникать кластеры жидкости, которые потом кристаллизуются

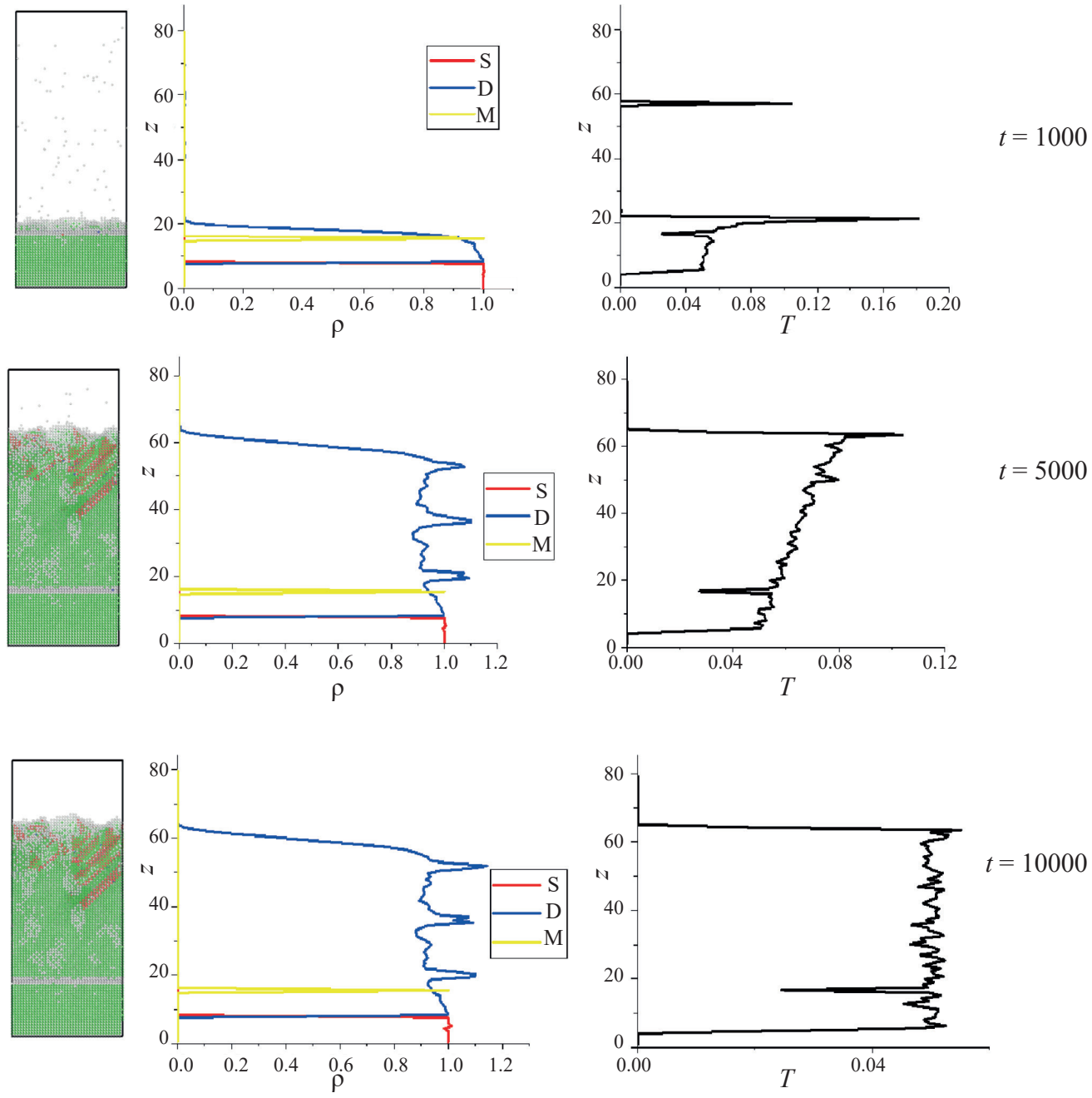


Рис. 2. Результаты для системы с $U_R = 0.2$ при трех значениях времени: 1000, 5000 и 10 000. В левом столбце показана конфигурация системы, в среднем – срезы плотности вдоль оси z, а в правом – срезы температуры вдоль оси z. Зеленые частицы являются ГЦК-подобными, красные – ГПУ-подобными, синие – ОЦК-подобными, а серые не являются кристаллоподобными. В среднем столбце кривая S соответствует подложке, D – депозируемым частицам, а M – мембране.

на поверхности мембраны. Первый крупный кластер, который не распадается, а начинает расти, возникает в момент времени $t = 350$. При этом этот кластер растет, но не кристаллизуется. В то же время частицы газа проникают через мембрану и заполняют все пространство между мембраной и подложкой. В результате этого в момент времени $t = 784$ на подложке независимо от жидкого кластера начинают расти кристаллические зерна. В момент времени $t = 842$ жидкий кластер осаждается на мембрану и быстро кристаллизуется. Осаждающиеся частицы кристаллизуются на поверхности полученных зерен. Однако, так как зерна растут независимо друг от друга, то между ними возникают широкие

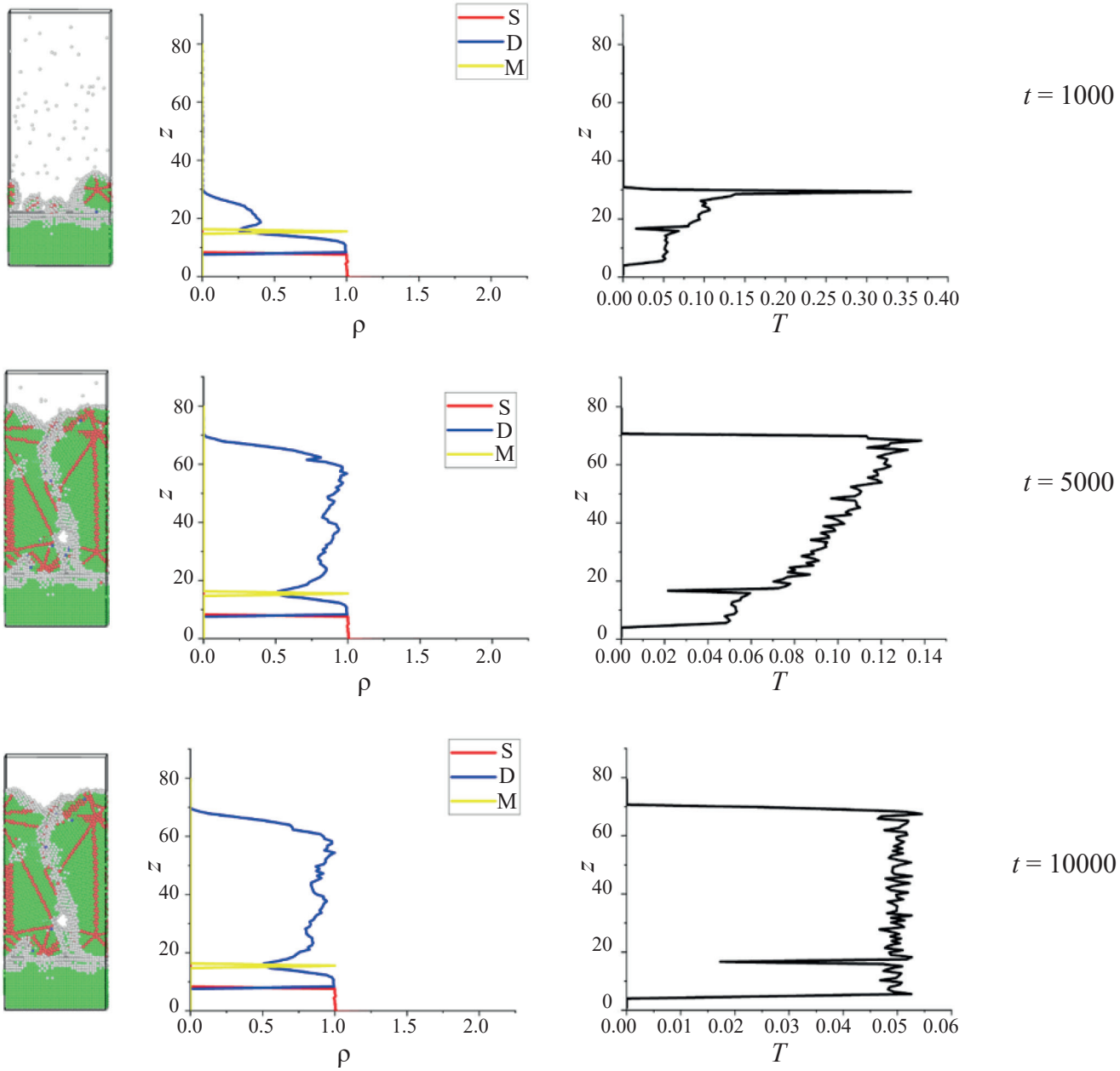


Рис. 3. Результаты для системы с $U_R = 0.4$ при трех значениях времени: 1000, 5000 и 10 000. Обозначения аналогичны рис. 2.

границы, в которых частицы не распознаются, как кристаллические. То есть система кристаллизуется в сильно дефектный поликристалл.

Результаты для этого случая проиллюстрированы на рис. 3. Как и в предыдущем случае, идет постепенное наращивание частиц на поверхности подложки и мембраны. Температура постепенно выходит на уровень температуры подложки. Несмотря на то, что даже при $t = 10\,000$ видны полости в межзеренном пространстве, эти полости со временем закрываются. Таким образом, в системе наблюдается поликристаллическое состояние с несколькими крупными зернами.

В случае $U_R = 0.6$ ситуация похожа, но возникают некоторые отличия. Критический кластер появляется в момент времени $t = 350$. Этот кластер растет, но не проявляет склонности к кристаллизации. Аналогично предыдущему случаю, в момент времени $t = 790$ на поверхности мембраны появляются другие кластеры с ГЦК-структурой. При приближении

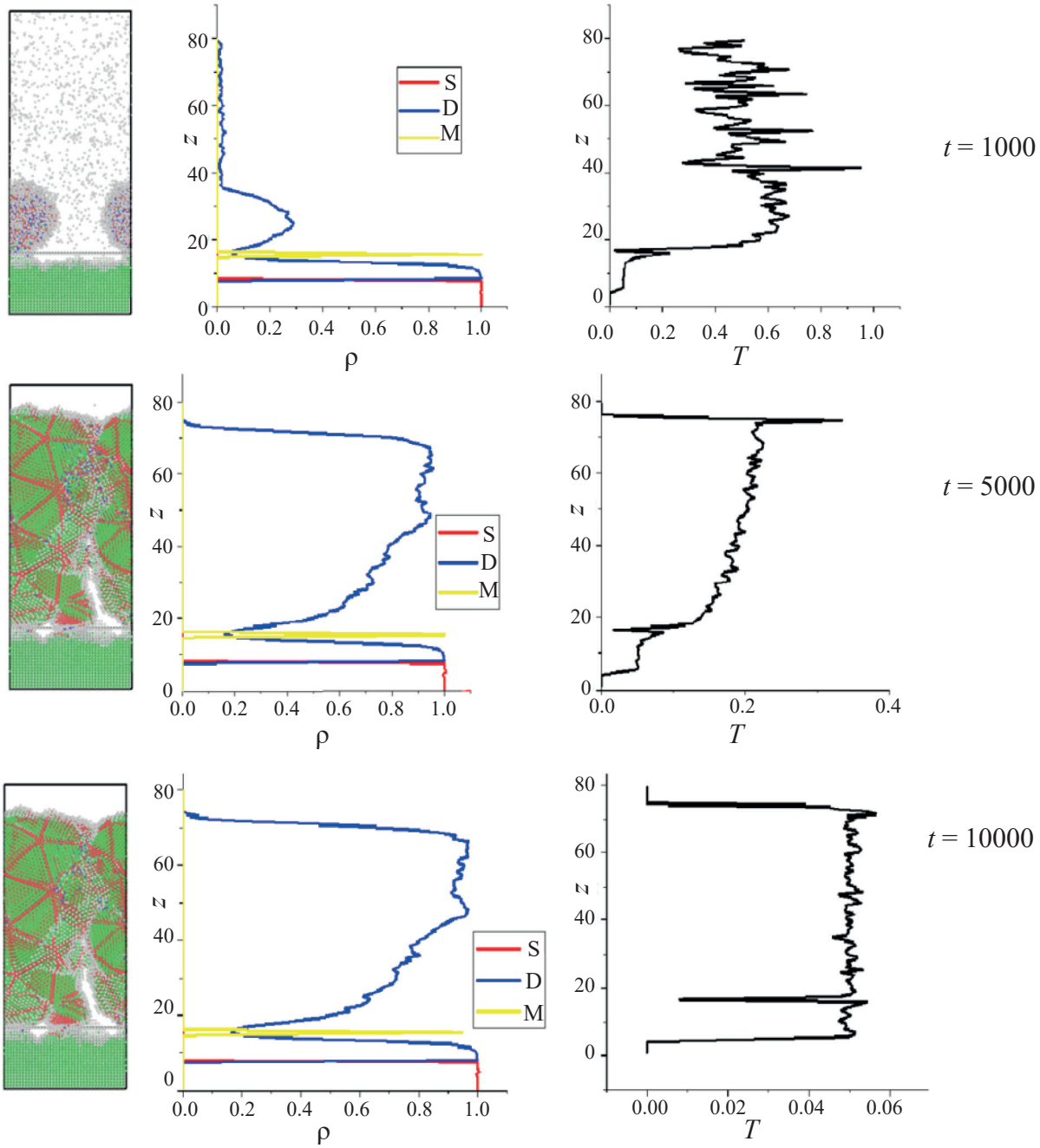


Рис. 4. Результаты для системы с $U_R = 0.6$ при трех значениях времени: 1000, 5000 и 10 000. Обозначения аналогичны рис. 2.

к одному из начинающих расти на мембране зерен жидкий кластер сцепляется с ним ($t = 840$) и быстро кристаллизуется. При этом рост различных зерен идет настолько быстро, что образовавшиеся кластеры перекрывают путь осаждающимся частицам, и в системе возникают большие полости. Эти полости сохраняются во время всего времени моделирования, то есть, являются достаточно устойчивыми.

Состояние системы в разные моменты времени показано на рис. 4. Из рисунка видно, что при $t = 10000$ имеет место плато на срезе плотности вдоль z при $z = 48–70$, а при уменьшении z до положения мембраны плотность быстро падает. Это видно и на мгновенных снимках системы в левом столбце.

В случае $U_R = 1.1$ ситуация изменяется. В момент времени $t = 660$ возникает критический жидкий кластер, который начинает расти. Этот кластер оказывается устойчивым по отношению к кристаллизации. В момент времени $t = 1750$ он становится настолько большим, что фактически закрывает всю площадь

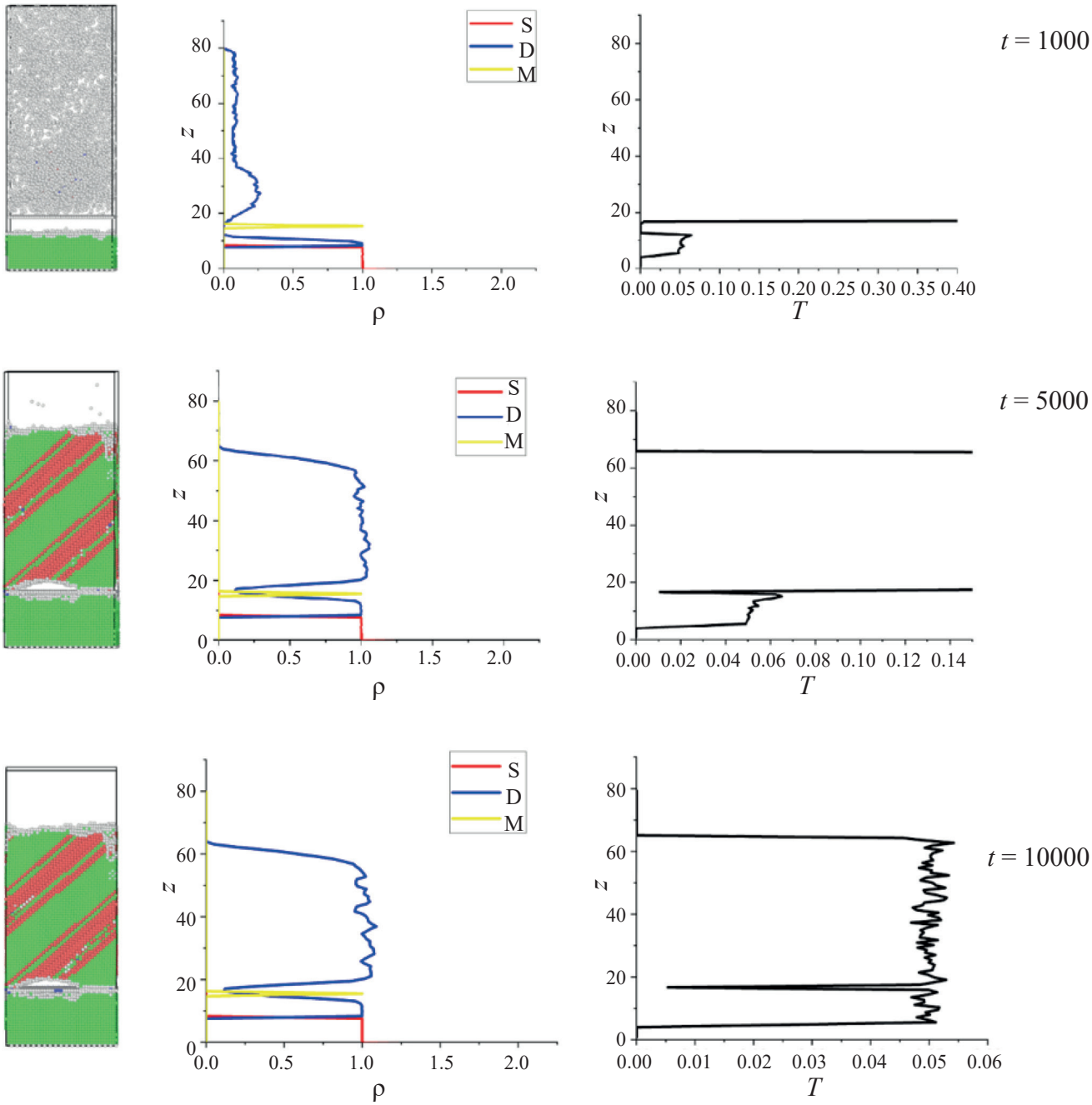


Рис. 5. Результаты для системы с $U_R = 1.1$ при трех значениях времени: 1000, 5000 и 10 000. Обозначения аналогичны рис. 2.

мембраны. Таким образом, на поверхности мембраны возникает жидкий слой. Следует отметить, что этот жидкий слой находится над мембраной и только в некоторых местах соприкасается с ней, что хорошо видно на рис. 5. В момент времени $t = 1945$ в месте соприкосновения жидкости с мембраной начинается кристаллизация, в результате которой пленка быстро становится кристаллической. Впоследствии новые частицы осаждаемого газа легко кристаллизуются на получившейся кристаллической пленке. Аналогичная ситуация наблюдается и при $U_R = 1.2$.

При дальнейшем увеличении интенсивности отталкивания $U_R = 1.3–1.5$ происходит качественное изменение поведения. Для примера покажем случай при $U_R = 1.4$ (рис. 6). Как и в предыдущем случае, на поверхности мембраны при $t = 1088$ возникает жидкий кластер, а при $t = 1725$ начинается перколяция этого кластера. Однако в данном случае из-за

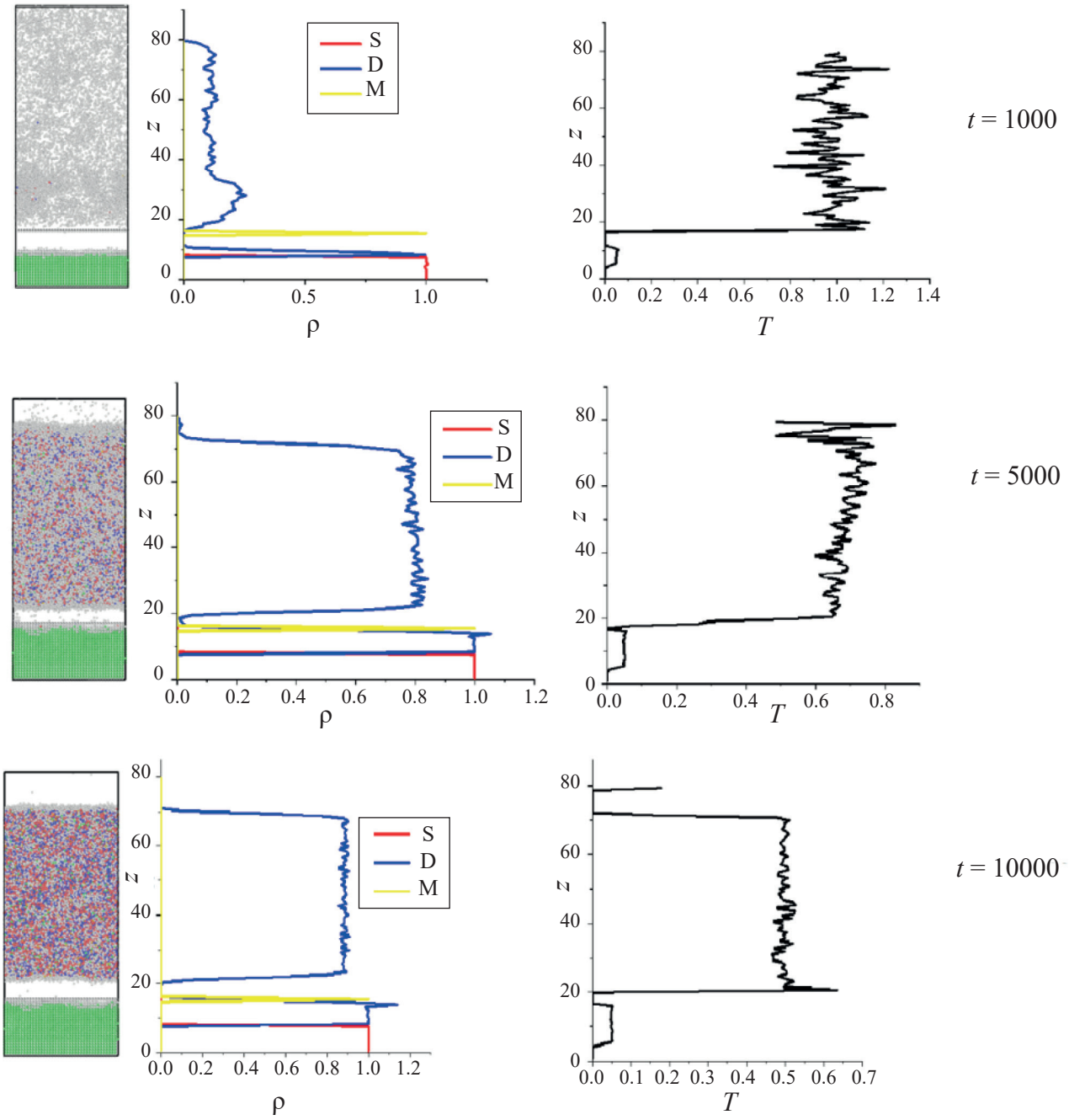


Рис. 6. Результаты для системы с $U_R = 1.4$ при трех значениях времени: 1000, 5000 и 10 000. Обозначения аналогичны рис. 2.

сильного отталкивания не наблюдается каких-то «сцепок» жидкой пленки с мембраной. В результате в системе не происходит кристаллизации. Толщина пленки увеличивается за счет осаждения новых частиц. Постепенно образовавшийся слой жидкости отталкивается от мембраны и начинает совершать колебания между мембраной и верхней стенкой коробки. При этом, поскольку образовавшийся слой жидкости упруго отталкивается от мембраны, он не теряет при этом энергию, и температура этой жидкости оказывается существенно выше, чем температура подложки. Таким образом, отталкивание большой интенсивности приводит к исчезновению кристаллизации и возникновению подвижного слоя жидкости.

Отметим, что некоторые частицы испаряются с нижней поверхности жидкого слоя и формируют небольшие кластеры на поверхности мембраны. Однако при приближении жидкого слоя к мембране

эти кристаллиты «сцепляются» с пленкой, плавятся и уходят с поверхности мембраны.

Таким образом, отталкивание большой интенсивности приводит к исчезновению кристаллизации и возникновению подвижного слоя жидкости.

Для качественного анализа полученных результатов необходимо сравнивать несколько параметров времени в системе. Во-первых, характерное время увеличения плотности частиц, которое определяется двумя факторами: насколько часто в систему вводятся новые частицы газа и насколько быстро они скапливаются вблизи мембраны, и, во-вторых, время нуклеации жидкости в системе. Из приведенных выше данных видно, что при малой степени интенсивности отталкивания система просто кристаллизуется на поверхности подложки, однако при увеличении U_R начинают формироваться ядра нуклеации системы в жидкой фазе, которая потом кристаллизуется на поверхности мембраны. При относительно медленном добавлении частиц происходит независимый рост разных зародышей кристаллической фазы. В зависимости от соотношения скорости их роста и количества осаждаемых в единицу времени частиц образуется кристалл с той или иной степенью пористости. В то же время, если вблизи мембраны скапливается большое количество частиц за время меньшее времени нуклеации, то происходит быстрая кристаллизация большого слоя жидкости в одно зерно ГЦК-кристалла с дислокациями, которое, однако, отталкивается от мембраны. Поэтому получившейся кристалл касается мембраны в некоторых местах, но не покрывает ее полностью. Вместе с тем, если вблизи мембраны скапливается большое количество частиц быстрее, чем происходит нуклеация, то кристаллизация не происходит, и система полностью отрывается (отталкивается) от мембраны.

Важно отметить, что во всех режимах, кроме случая с очень малой интенсивностью отталкивания ($U_R = 0.2$), кристаллизация происходила благодаря взаимодействию осаждаемой жидкости с мембраной. Поэтому распространенные модели кристаллизации, например, классическая теория нуклеации, оказываются неприменимы к рассматриваемой системе.

Вторым важным моментом является то, что, как видно из полученных результатов, при промежуточных значениях интенсивности отталкивания ($U_R = 0.4–1.1$) в системе образуются достаточно устойчивые жидкие кластеры, которые могут перколировать, но не демонстрируют склонности к кристаллизации. Кристаллизация начинается только после того, как пространство между подложкой и мембраной оказывается заполнено частицами, и новые осаждаемые частицы больше не могут проникать через мембрану. Поэтому можно ожидать, что если поместить мембрану на большее расстояние от подложки, то качественная картина сохранится, но характерные времена начала кристаллизации увеличатся.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Межведомственного суперкомпьютерного центра и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса», входящих в состав НИЦ «Курчатовский институт».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Venable R.M., Krämer A., Pastor R.W.* Molecular dynamics simulations of membrane permeability // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 9. P. 5954–5997. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00486
2. *A N.V.N., Jougnot D., Thanh L.D., et al.* Predicting water flow in fully and partially saturated porous media: A new fractal-based permeability model // Hydrogeol. J. 2021. V. 29. P. 2017–2031. https://doi.org/10.1007/s10040-021-02364-6
3. *Yoshioka T., Kotaka K., Nakagawa K., et al.* Molecular dynamics simulation study of polyamide membrane structures and RO/FO water permeation properties // Membranes. 2018. V. 8. № 4. P. 127. https://doi.org/10.3390/membranes8040127
4. *Gonçalves J.A., Batista R.J.C., Barbosa M.C.* Water in nanoporous hexagonal boron nitride nanosheets: a first-principles study // Beilstein J. Nanotechnol. 2025. V. 16. P. 510–519. https://doi.org/10.3762/bjnano.16.39
5. *Kiran P.S., Indupuri S., Kumar K.V., et al.* Fabrication of nanoporous multilayer graphene nanoplatelets membrane for water desalination // Desalination. 2024. V. 575. P. 117291. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117291
6. *Tiwary S.K., Singh M., Chavan S.V., Karim A.* Graphene oxide-based membranes for water desalination and purification // npj 2D Materials and Applications. 2024. V. 8. P. 27. https://doi.org/10.1038/s41699-024-00462-z

7. *Ali I., Zenab Hasan S., Garcia H., Danquah M.K., Imanova G.* Recent advances in graphene-based nano-membranes for desalination // Chem. Eng. J. 2024. V. 483. P. 149108. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149108
8. *Kim Y., Cruz S.S., Lee K., et al.* Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer // Nature. 2017. V. 544. P. 340–343. https://doi.org/10.1038/nature22053
9. *Ji J., Kwak H.M., Yu J., et al.* Understanding the 2D-material and substrate interaction during epitaxial growth towards successful remote epitaxy: a review // Nano Convergence. 2023. V. 10. P. 19. https://doi.org/10.1186/s40580-023-00368-4
10. *Wang X., Choi J., Yoo J., Hong Y.J.* Unveiling the mechanism of remote epitaxy of crystalline semiconductors on 2D materials-coated substrates // Nano Convergence. 2023. V. 10. P. 40. https://doi.org/10.1186/s40580-023-00387-1
11. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation: From algorithms to applications, 3rd ed. Academic. New York. 2023.
12. *Ackland G.J., Jones A.P.* Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 054104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104
13. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – The open visualization tool // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012
14. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger., 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

THE EFFECT OF A PERMEABLE MEMBRANE ON THE CRYSTALLIZATION OF A SIMPLE LIQUID

Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, V. N. Ryzhov

The article discusses the deposition of gas onto a crystalline substrate provided there is a permeable membrane between the substrate and the gas. The membrane repels gas particles, but the repulsive potential has a finite maximum force, which allows gas particles to penetrate through this membrane if their velocity exceeds a certain value. It is shown that, depending on the maximum repulsive force of the membrane (the intensity of repulsion), the system comes to completely different end states: a single crystal, a polycrystal with varying degrees of porosity, or no crystallization occurs in the system at all.

Keywords: crystallization, Lennard-Jones system, nucleation