Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i3.453

Образование пренуклеационных кластеров перилена в вакууме

Д.Х. Хусанова[*,1], А.А. Джурахалов[2], С.З. Мирзаев[1], У.Б. Халилов[1,2]

[1] Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2] Университет Антверпена, Университетсплеин 1, 2610, Антверпен, Бельгия

Получена 28.07.2023, revised 20.09.2023

* Corresponding author: e-mail dilfuzahusanova75@gmail.com, Phone: +998 99 881 7503

Несмотря на обширные исследования в области синтеза нанокристаллов перилена, процессы пренуклеации до сих пор плохо изучены. С использованием реактивной молекулярной динамики мы исследовали эти процессы с помощью плоских молекул перилена. Результаты подтвердили соответствие теории созревания Оствальда, где молекулы перилена формируют кластеры в вакууме. Присутствие метоксигруппы влияло на скорость и структуру кластеризации. Интересно отметить, что предпочтительные начальные кластеры, определенные на основе оценки свободной энергии Гиббса, отличались от кристаллических единиц в кристаллах перилена в форме "елочек", указывая на неклассические механизмы формирования нанокристаллов. Это исследование расширяет наши знания о росте нанокристаллов на основе перилена.

Ключевые слова: органические нанокристаллы, плоские молекулы перилена, механизм пренуклеации, реактивная молекулярная динамика.

Despite extensive research on perylene nanocrystal synthesis, the prenucleation processes are still poorly understood. Using reactive molecular dynamics simulations, we investigated these processes with flat perylene molecules. Results confirmed adherence to the Ostwald ripening theory, where perylene molecules form clusters in a vacuum. The presence of a methoxy group influenced the clustering rate and structure. Interestingly, preferred initial clusters, determined by Gibbs free energy evaluation, differed from crystal units in herringbone perylene crystals, indicating non-classical mechanisms for nanocrystal formation. This study advances our knowledge of perylene-based nanocrystal growth.

Keywords: organic nanocrystals, flat perylene molecules, prenucleation mechanism, reactive molecular dynamics.

I. Введение

Органические оптоэлектронные материалы стали одной из основных областей интереса в связи с их широким применением в наноустройствах, таких как органические светоизлучающие диоды [1], органические фотопроводники [2] и органические солнечные элементы [3]. Дизайн этих материалов в значительной степени зависит от использования полициклических ароматических углеводородов, с заметным акцентом на перилен и его производные из-за их жесткой системы сопряжения и желательных электронных свойств [4, 5]. В связи с этим растет спрос на качественный синтез этих материалов [5-8].

Среди различных методов, используемых для синтеза органических материалов или нанокристаллов (ОНК) [5-8], метод переосаждения [5] является удобным подходом для получения контролируемого размера и четко определенных ОНК, в том числе на основе перилена [1]. В этом методе органические молекулы быстро подвергаются воздействию среды слабого растворителя, что вызывает зародышеобразование (или нуклеацию) и последующий рост ОНК. Впоследствии можно настроить несколько параметров, включая темпе-

ратуру и скорость смешивания, чтобы контролировать морфологию и размер ОНК [1, 4].

Недавние исследования убедительно показывают, что более глубокое понимание механизмов нуклеации необходимо для успешного селективного синтеза ОНК [9, 10]. Для объяснения механизмов начальной стадии роста ОНК используются две основные теории: классическая теория нуклеации (КТН) [9, 10, 11] и неклассическая теория нуклеации (НКТН) [12, 13]. Обе теории в какой-то степени успешно объясняют экспериментальные результаты, однако до сих пор существует два различных взгляда на объяснение процесса зарождения кристаллов [14]. В целом КТН основана на классической термодинамике и предполагает гомогенное зародышеобразование. Однако эта теория идеализирует условия и игнорирует множество факторов, которые могут влиять на нуклеацию, такие как поверхностные эффекты, неравновесная динамика или специфические взаимодействия внутри системы [15]. Таким образом, КТН может недостаточно отражать сложности роста органических нанокристаллов [15, 16].

С другой стороны, НКТН учитывает эти дополнительные факторы [17], объясняя процесс зарождения кристаллов двумя основными стадиями: возникновением кластеров при пренуклеации, а затем формированием кристаллоупорядоченного зародыша внутри этих кластеров [14, 18]. НКТН способствует пониманию сложных явлений, происходящих на ранних стадиях нуклеации, которое называется пренуклеацией [13]. Понимание процессов пренуклеации имеет решающее значение для контроля и управления ростом нанокристаллов с желаемыми свойствами [12, 14]. Хотя экспериментальные наблюдения [19] и молекулярное моделирование [20] показали, что предсказания НКТН помогают лучше понять процессы нуклеации, механизмы образования и структура/морфология пренуклеационных кластеров в этих процессах все еще остаются неясными [9, 14].

В данной работе мы изучаем механизмы процессов пренуклеации ОНК, состоящих из молекул ароматических углеводородов, в условиях вакуума (без присутствия окружающих молекул или газовой среды). В частности, мы исследуем процесс пренуклеации нанокристаллов ОНК из плоских молекул перилена в вакууме при комнатной температуре с использованием метода реактивной молекулярной динамики (МД).

II. Описание объекта и методов исследования

Для моделирования образования пренуклеационных кластеров молекул перилена и их производных выбран метод МД. В этом методе взаимодействия между атомами системы описываются потенциалом ReaxFF [21] с набором параметров, разработанным Zhang и соавторами [22]. Моделирование проводится с помощью программного пакета LAMMPS [23], который основан на алгоритме МД. При моделировании были выбраны три плоские молекулы перилена: исходный перилен ($C_{20}H_{12}$), 1-метоксиперилен ($C_{21}H_{14}O$) и 4,10-диметокси-1,2,3,6b,7,8,9,12b-октагидро-перилен ($C_{22}H_{24}O_2$) (рис. 1). На основе справочных кодов Кембриджской базы структурных данных (CSD), эти молекулы обозначаются соответственно, как PERLEN08 [24], WUFJEM [25] и RELVUC [26]. МД метод позволяет исследовать динамику и взаимодействие молекул в системе и получить информацию о структурных и химических свойствах их агрегатов.

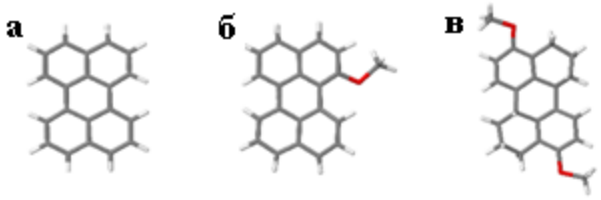


Рисунок 1. Структуры молекул PERLEN08 ($C_{20}H_{12}$) (*а*), WUFJEM ($C_{21}H_{14}O$) (*б*) и RELVUC ($C_{22}H_{24}O_2$) (*в*).

Динамика кластеризации молекул перилена моделируется с помощью канонического ансамбля, который эффективно фиксирует поведение кластеризации и позволяет исследовать связанные свойства. Термодинамическая система состоит из 64 молекул перилена с общим числом атомов 2048 для PERLEN08, 2304 для WUFJEM и 3072 для RELVUC. Молекулы равномерно распределены внутри ячейки моделирования, в которой используются периодические граничные условия. Эти условия способствуют неограниченному движению и взаимодействию молекул с периодическими изображениями других молекул, повышая надежность результатов моделирования. Для поддержания постоянной температуры около 300 К используется термостат Нозе-Хувера (Nose-Hoover) с константой связи 100 фс [27] для более точного управления тепловым поведением системы.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

В симуляциях используется шаг по времени 0.5 фс для управления интеграционной схемой в МД, определяющей частоту обновления положений и скоростей частиц. Общая продолжительность симуляции составляет 2.5 нс, что позволяет исследовать динамику системы в течение продолжительного временного периода. Траектория атомов системы записывается и сохраняется с регулярным интервалом 1 пс на протяжении всей симуляции. Для повышения надежности и репрезентативности анализа при уменьшении влияния случайных флуктуаций каждый случай симуляции повторяется пять раз, а полученные параметры усредняются.

III. Описание и анализ результатов

На рис. 2, показана эволюция формирования (образования) периленовых кластеров на примере молекул WUFJEM. В процессе пренуклеации увеличивается количество кластеров разного размера.

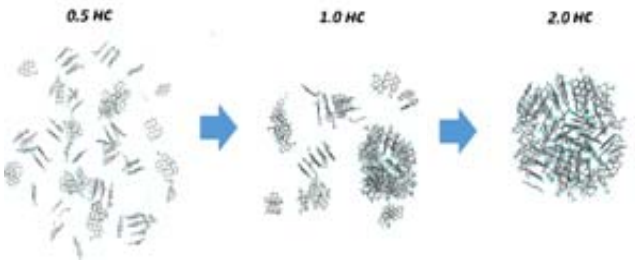


Рисунок 2. Эволюция формирования (образования) кластера WUFJEM молекул.

Каждый кластер содержит разное количество молекул. В вакууме образование периленовых кластеров может происходить за счет комбинации межмолекулярных взаимодействий, включая π-π-взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса и электростатические взаимодействия [28]. Такие молекулярные взаимодействия способствуют формированию периленовых кластеров, начиная с димеров, которые затем превращаются в тримеры, тетрамеры, низкомолекулярные соединения (кластеры) и, в конечном итоге, развиваются в полные кластеры [29]. Как правило, периленовые кластеры в определенном растворе, например, в водной среде, образуются путем самосборки молекул перилена за счет гидрофобных взаимодействий, π-π-взаимодействий и ван-дер-ваальсовых сил [28]. Гидрофобность заставляет молекулы минимизировать контакт с водой, что приводит к их агрегации [30, 31]. Когда молекулы перилена находятся в вакууме, они могут двигаться и взаимодействовать без ограничений, которые в случае раствора навязывают окружающие молекулы [13]. Результаты моделирования демонстрируют, что вакуумное окружение также позволяет происходить созреванию Оствальда [32] во время молекулярной сборки или формирования кластеров, хотя конкретные механизмы и факторы могут отличаться от жидкой или газовой фазы. В соответствии с правилом созревания Оствальда более крупные кластеры продолжают расти, в то время как мелкие сжимаются и исчезают в процессе формирования кластеров [32]. Хотя поведение молекул PERLEN08, WUFJEM и RELVUC при образовании кластеров в целом похожи, существуют заметные различия в скорости образования кластеров, что указывает на различия в кинетике образования кластеров.

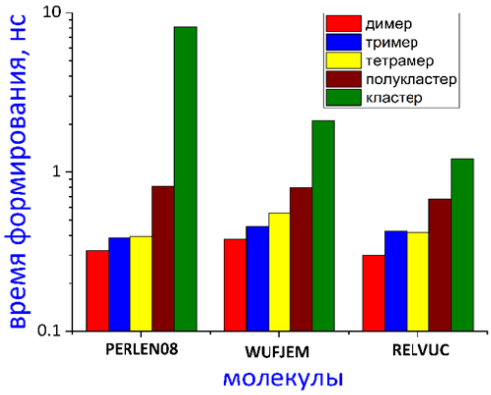


Рисунок 3. Скорость образования кластеров плоских молекул перилена.

Кинетика агрегации или образования кластеров сильно зависит от природы молекулярного взаимодействия. Как показано на рис. 3, время образования молекулярных димеров, тримеров, тетрамеров, полукластеров и полных кластеров варьирует в зависимости от конкретной молекулы. В частности, время образования молекулярных димеров составляет соответственно 0.32 нс, 0.38 нс и 0.30 нс для молекул PERLEN08, WUFJEM и RELVUC. Время образования тримеров и тетрамеров составляет 0.39 нс и 0.40 нс для PERLEN08, 0.46 нс и 0.55 нс для WUFJEM и 0.42 нс и 0.42 нс для RELVUC. Хотя скорость образования предварительной ассоциации для молекул PERLEN08 относительно высока по сравнению с другими, время образования полного кластера PERLEN08 становится значительно ниже по

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

сравнению с другими случаями. В частности, задержки формирования полного кластера составляют 6.05 нс и 6.93 нс соответственно. Это указывает на то, что присутствие метоксильных групп в молекулах перилена играет решающую роль в содействии процесса кластеризации путем облегчения образования водородных связей между соседними молекулами. Общие результаты подчеркивают заметное влияние атомов кислорода на динамику кластеризации перилена.

Для более полного понимания начала кластеризации проанализировано образование исходных структур, таких как димеры, тримеры и тетрамеры, как показано на рис. 4*а*. В частности, этот анализ состоит из оценки энергии взаимодействия между новой молекулой и исходным кластером или молекулой (рис. 4*б*), а также оценки устойчивости полученных кластеров (рис. 4*в*) в процессе кластеризации. Для расчета энергии взаимодействия молекулы с другой молекулой или кластером используется следующая формула [33]:

$$E = E_{mol-clus} - (E_{mol} + E_{clus}), \qquad (1)$$

где $E_{mol\text{-}clus}$ – потенциальная энергия образованного кластера (или молекулярной сборки), E_{mol} – потенциальная энергия молекулы перилена, E_{clus} – потенциальная энергия исходного кластера (или молекулярной сборки).

Также стабильность агрегации молекул оценивается по молярной свободной энергии Гиббса (ΔG_m) [34], которая рассчитывается как

$$\Delta G_m = E_{coh} - \sum \chi_i \mu_i , \qquad (2)$$

где χ_i – относительная концентрация атома типа i (C, H или O), μ_i – химический потенциал соответствующего атома. Значения химических потенциалов атомов μ_C = –7.64 эВ, μ_H = –2.36 эВ и μ_O = –2.3 эВ. Относительные концентрации атомов в соответствующих состояниях для PERLEN08: χ_C = 0.625, χ_H = 0,375 и χ_O = 0; для молекулы WUFJEM: χ_C = 0.583, χ_H = 0.3889 и χ_O = 0.0278; для молекулы RELVUC: χ_C = 0.4583, χ_H = 0.5 и χ_O = 0.04167.

На ранних этапах процесса пренуклеации димер является основной конфигурацией. В этой конфигурации молекулы перилена располагаются преимущественно параллельно или лицом к друг другу (рис. 4*а*, димер). Это расположение обусловлено образованием π-π-связей между атомами углерода в соседних молекулах перилена

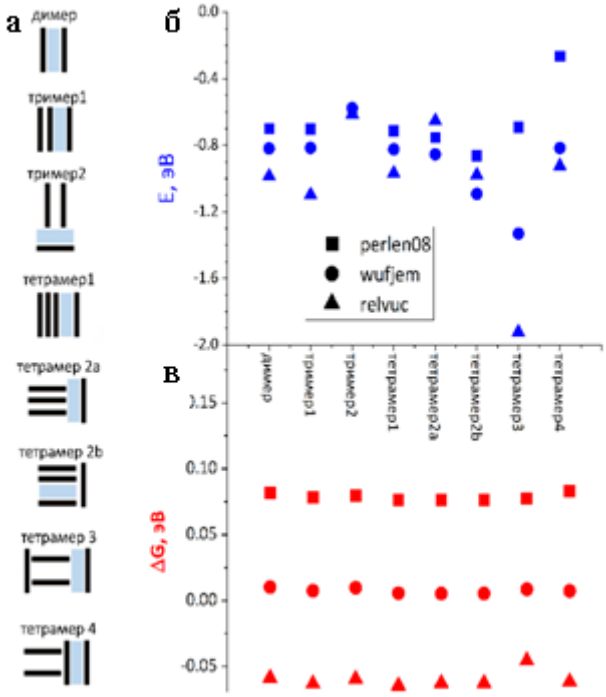


Рисунок 4. Формирование исходных кластеров (или молекулярных агрегатов (а); энергия взаимодействия молекулы с кластером (б); молярная свободная энергия Гиббса образующегося периленового кластера (в).

[28, 33, 35]. Парциальные заряды на атомах водорода и углерода в плоских молекулах перилена составляют 0.042*e* и –0.032*e* для PERLEN08, 0.052*e* и –0.011*e* для WUFJEM, 0.053*e* и –0.014*e* для RELVUC соответственно. Образование нековалентных C-H связей между соседними молекулами происходит в результате электростатических взаимодействий и сил дисперсии Лондона [21], и плоские молекулы перилена имеют тенденцию к скапливанию в ориентации "лицом к краю" (T-образная ориентация), где молекулы перилена располагаются краем к поверхности [26, 35]. Однако стабильность T-образных димеров во всех молекулах перилена значительно ниже, чем у параллельных димеров. Кроме того, наличие атома кислорода в молекулах WUFJEM и RELVUC приводит к уменьшению парциальных зарядов примерно на –0.50446*e* и –0.48419*e* соответственно и способствует образованию водородных связей (H-O) между атомами водорода и кислорода соседних молекул, способствуя их сборке, особенно при ориентации лицом к лицу [22]. Из-за отмеченных выше межмолекулярных взаимодействий энергия взаимодействия между плоскими молеку-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

лами перилена имеет различные значения. В частности, молекулы PERLEN08, WUFJEM и RELVUC демонстрируют энергии взаимодействия соответственно –0.701 эВ, –0.820 эВ и –0.985 эВ. PERLEN08 димер в конфигурации "лицом к лицу" имеет более выгодную энергию взаимодействия (–0.70 эВ) по сравнению с конфигурацией "лицом к краю" (–0,27 эВ) (не изображена на рис. 4*б*). Эти значения энергии согласуются с предыдущими исследованиями, которые указывают на энергии от –0.30 до –0.70 эВ для параллельных димеров [33, 35] и –0.21 эВ для Т-образных димеров [35]. Согласно расчетам с использованием молярных энергий Гиббса (ΔG_m), стабильность димеров зависит от их состава: димер RELVUC наиболее стабилен (–0.059 эВ), затем следует димер WUFJEM (0.010 эВ), а наименее стабильным является димер PERLEN08 (0.082 эВ). Это связано с образованием водородных связей между молекулами.

При присоединении следующей молекулы к димеру перилена, она может быть расположена в ориентации "лицом к лицу" (рис. 4*а*, тример 1) или в ориентации "лицом к краю" (рис. 4*а*, тример 2). Энергия взаимодействия для третьей молекулы в ориентации "лицом к лицу" оказывается выше, чем в ориентации "лицом к краю" для всех трех молекул перилена. В частности, значения энергии взаимодействия составляют –0.703 эВ, –0.815 эВ и –1.098 эВ для PERLEN08, WUFJEM и RELVUC соответственно в ориентации "лицом к лицу"; в ориентации "лицом к краю" –0.594 эВ, –0.576 эВ и –0.612 эВ для PERLEN08, WUFJEM и RELVUC соответственно. Расчеты молярной энергии Гиббса показывают, что кластеры тримера 1 во всех молекулах перилена более стабильны, чем кластеры тримера 2. Значения молярной энергии Гиббса для тримера 1 составляют 0.078 эВ, 0.008 эВ и –0.063 эВ для PERLEN08, WUFJEM и RELVUC соответственно. Для тримера 2 значения составляют 0.080 эВ, 0.010 эВ и –0.060 эВ для PERLEN08, WUFJEM и RELVUC соответственно. В целом, ориентация "лицом к лицу" обладает более высокой энергией взаимодействия между третьей молекулой и димером, что приводит к большей стабильности кластеров тримера 1 по сравнению с кластерами тримера 2, подтвержденной расчетами молярной энергии Гиббса.

При присоединении следующей молекулы к тримеру 1 или тримеру 2 возникают четыре различные конфигурации тетрамеров, обозначенные как тетрамеры 1-4 на рис. 4*а*. Энергии взаимодействия между четвертой молекулой перилена и кластером находятся в диапазоне от –0.653 эВ до –1.092 эВ для тетрамеров 1 и 2; от –0.264 эВ до –1.922 эВ для тетрамеров 3 и 4 (рис. 4*б*). Хотя энергии взаимодействия с входящей молекулой могут различаться, общая стабильность образующегося кластера играет решающую роль в последующем формировании структуры. Молекулы WUFJEM или RELVUC проявляют предпочтение к присоединению к кластеру тримера 2 в ориентации "лицом к краю", что приводит к образованию кластеров тетрамера 3 с энергиями взаимодействия –1.331 эВ для WUFJEM и –1.922 эВ для RELVUC (рис. 4в). Однако молярные свободные энергии Гиббса (от 0.076 до 0.083 эВ для PERLEN08, от 0.005 до 0.009 эВ для WUFJEM и от –0.064 до –0.045 эВ для RELVUC) указывают на то, что кластеры тетрамера 3 проявляют наименьшую стабильность по сравнению с другими кластерами тетрамера. Результаты показывают среднюю разницу в стабильности около 0.07 эВ (1.61 ккал/моль) между тетрамерами PERLEN08 и WUFJEM, а также между тетрамерами WUFJEM и RELVUC. Это различие в стабильности перилена может быть связано с изменениями числа атомов кислорода или водородных связей в кластерах. Кроме того, наблюдается постоянное увеличение средней стабильности кластеров примерно на 0.006 эВ (0.14 ккал/моль) с каждым последующим добавлением молекулы к кластеру во всех трех случаях перилена.

Изучение общей схемы стабильности трех молекул перилена позволяет найти интересные закономерности в их агрегации. Переход от димерных кластеров к тримерным приводит к образованию двух различных структур тетрамеров: тетрамера 1 и тетрамера 2. Для PERLEN08 обе конфигурации тетрамеров демонстрируют благоприятную стабильность (G_m = 0.076 эВ); это говорит о том, что молекулы PERLEN08 могут образовывать структуры сравнимой стабильности. Однако молекулы WUFJEM предпочитают структуру тетрамера 2, которая обладает более высокой стабильностью. Молярная свободная энергия Гиббса указывает на то, что молекулы WUFJEM склонны образовывать тетрамер 2 (G_m = 0.005 эВ), предпочитая его для достижения повышенной стабильности. В отличие от этого, молекулы

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

RELVUC явно предпочитают структуру тетрамера 1, которая демонстрирует наивысшую стабильность (G_m = –0.064 эВ) среди рассмотренных конфигураций, т.е. предполагается, что такое расположение максимизирует их стабильность.

Во всех случаях следует отметить, что структуры кластеров тетрамера 1 и тетрамера 2, несмотря на их благоприятную стабильность, не соответствуют кристаллическим единицам или ядрам кристаллов широко известных α- или β-перилена [36, 37]. Это наблюдение указывает на то, что образование органических кристаллов на основе перилена происходит по неклассическому закону зарождения, представляя новое понимание процесса пренуклеации [9, 13, 38, 39].

IV. Заключение

На основании результатов моделирования реактивной молекулярной динамики можно сделать следующие выводы относительно ранних стадий образования органических нанокристаллов на основе перилена.

Крупные нанокристаллы формируются за счет роста из более мелких частиц. Этот процесс известен как созревание Оствальда и приводит к образованию крупных и стабильных нанокристаллов на начальной стадии формирования.

Кластеризация молекул перилена происходит благодаря межмолекулярным взаимодействиям, таким как π-π-взаимодействие и силы Ван-дер-Ваальса. Важную роль в этом процессе играют атомы кислорода, способствуя образованию водородных связей.

Образование частично сформированных и полностью сформированных кластеров ускоряется за счет взаимодействия, обусловленного водородными связями.

Несмотря на высокую стабильность, структуры кластеров тетрамера 1 и тетрамера 2 не соответствуют кристаллическим ядрам широко известных α- или β-перилена. Это указывает на важность нетрадиционных путей в объяснении начального формирования органических кристаллов на основе перилена.

В общем, это исследование способствует пониманию механизмов формирования кристаллов на ранних стадиях и подчеркивает важность нетрадиционных путей объяснения процесса начала формирования органических кристаллов на основе перилена.

Благодарности. Научно-исследовательская работа выполнена в рамках фундаментального проекта F-FA-2021-512, финансируемого Агентством инновационного развития Республики Узбекистан. Моделирование проводилось с использованием суперкомпьютерного кластера Института ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана.

Метаданные

Formation of perylene prenucleation clusters in vacuum

D.X. Khusanova[1], A.A. Dzhurakhalov[2], S.Z. Mirzaev[1], U.B. Khalilov[1,2]

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Durmon yuli str, 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium

Despite extensive research on perylene nanocrystal synthesis, the prenucleation processes are still poorly understood. Using reactive molecular dynamics simulations, we investigated these processes with flat perylene molecules. Results confirmed adherence to the Ostwald ripening theory, where perylene molecules form clusters in a vacuum. The presence of a methoxy group influenced the clustering rate and structure. Interestingly, preferred initial clusters, determined by Gibbs free energy evaluation, differed from crystal units in herringbone perylene crystals, indicating non-classical mechanisms for nanocrystal formation. This study advances our knowledge of perylene-based nanocrystal growth.

Keywords: organic nanocrystals, flat perylene molecules, prenucleation mechanism, reactive molecular dynamics

Литература (References)

[1] K. Baba, H. Kasai, K. Nishida, H. Nakanishi. Nanocrystals. Ed. Y. Masuda (IntechOpen, Ch, 15, 397, 2011).
[2] T. Ishizaka, H. Kasai, H. Oikawa & H. Nakanishi. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **183**, .No.3, 280-284 (2006).
[3] K.Y. Law. Chemical Reviews **93**, No.1, 449-486 (1993).
[4] Oksana Ostroverkhova. Chemical Reviews **116,** No.22, 13279-13412 (2016).
[5] H. Kasai, H.S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1132 (1992).
[6] Y. Komai, H. Kasai, H. Hirakoso, Y. Hakuta, S. Okada, H. Oikawa, T. Adschiri, H. Inomata, K. Arai, and H. Nakanishi. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **322**, 167 (1998).
[7] K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1256 (2000).
[8] K. Ujiiye-Ishii, K. Baba, Z. Wei, H. Kasai, H. Nakanishi, S. Okada, H. Oikawa. Molecular Crystals and Liquid Crystals **445**, No.1, 177-467 (2006).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

[9] R.J. Davey, S.M. Schroeder, J.H. Ter Horst. Ang. Chem. Inter. Edition **52**, No.8, 2166-2179 (2013).
[10] Deniz Erdemir, Alfred Y. Lee, and Allan S. Myerson. Accounts of Chemical Research **42**, No.5, 621-629 (2009).
[11] D. Gebauer, P. Raiteri, J.D. Gale, H. Cölfen. American Journal of Science **318**, NO.9, 969-988 (2018).
[12] P.G. Vekilov. Journal of Crystal Growth **275**, No.1-2, 65-76 (2005).
[13] P.G. Vekilov. Crystal Growth & Design **10**, No.12, 5007-5019 (2010).
[14] D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen. Chemical Society Reviews **43**, No.7, 2348-2371 (2014).
[15] D. Gebauer, and S.E. Wolf. Journal of the American Chemical Society**141**, No.11, 4490-4504 (2019).
[16] P.R. Wolde, D. Frenkel. Science **277**, No.5334, 1975-1978 (1997).
[17] Huang, Chun, Stephen Barlow, and Seth R. Marder. Journal of Organic Chemistry **76**, No.8, 2386-2407 (2011).
[18] W.J. Habraken, J. Tao, L.J. Brylka, H. Friedrich, L. Bertinetti, A.S. Schenk, A. Verch, V. Dmitrovic, P.H. Bomans, P.M. Frederik, and J. Laven. Nature Communications **4**, No.1, 1507 (2013).
[19] M. Beigmohamadi, P. Niyamakom, A. Farahzadi, C. Effertz, S. Kremers, D. Brueggemann, and M. Wuttig. Journal of Applied Physics **104**, No.1, 013505 (2008).
[20] G.C. Sosso, J. Chen, S.J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, A. Michaelides. Chemical Reviews **116**, No.12, 7078-7116 (2016).
[21] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard. The Journal of Physical Chemistry A **105**, No.41, 9396-9409 (2001).
[22] W. Zhang, and A.C.T van Duin. The Journal of Physical Chemistry B **122**, No.14, 4083-4092 (2018).
[23] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen and R. Shan. Computer Physics Communications **271**, 108171 (2022).
[24] J. Merz, A. Steffen, J. Nitsch, J. Fink, C.B. Schürger, A. Friedrich, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Moos, D. Mims and C. Lambert. Chemical Science **10**, No.32, 7516-7534 (2019).
[25] Š. Vyskočil, L. Meca, I. Tišlerová, I. Císařová, M. Polášek, S.R. Harutyunyan, Y.N. Belokon, R.M. Stead, L. Farrugia, S.C. Lockhart and W.L. Mitchell.European Journal **8**, No.20, 4633-4648 (2002).
[26] J.F. Fuini, A.B. Surampudi, M.A. Penick, M.P. Mahindaratne, G.R. Negrete, and L. Brancaleon. Dyes and Pigments **88**, No.2, 204-211 (2011).
[27] S. Nosé. Molecular Physics **52**, No.2, 255-268 (1984).
[28] Ze-Fan Yao, Jie-Yu Wang, and Jian Pei. Crystal Growth & Design **18**, No.1, 7-15 (2018).
[29] U. Khalilov, M. Yusupov, A. Tojiboev, P. Nematollahi, D. Husanova, S. Mirzaev. Uzbek Journal of Physics **23**, No.3, 7-11 (2021).
[30] M.R. Hestenes, and E. Stiefel. J. of Research of the National Bureau of Standard **49**, 409-438 (1952).
[31] De Yoreo, J. James, and Peter G. Vekilov. Reviews in Mineralogy and Geochemistry **54**, No.1, 57-93 (2003).
[32] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Chem. Rev. **114**, No.15, 7610-7630 (2014).
[33] I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, and V.P. Berveno. J. of Chem. Phys. **138**, No.9, 03B605 (2013).
[34] Traian Dumitrică, Ming Hua, and Boris I. Yakobson. Physical Review B, **70**, No.24, 241303 (2004).
[35] Ö. Birer, and E. Yurtsever. J. of Molecular Structure **1097**, 29-36 (2015).
[36] Y. Lai, H. Li, J. Pan, J. Guo, L. Kang, Z. Cao. Crystal Growth & Design **15**, No.3, 1011-1016 (2015).
[37] T. Yago, Y. Tamaki, A. Furube, R. Katoh. Chemistry Letters **36**, No.3, 370-371 (2007).
[38] D. Zahn. Chem. Phys. Chem. **16**, No.10, 2069-2075 (2015).
[39] D.X. Husanova, M. Yusupov, S.Z. Mirzaev, U.B. Khalilov Dokl. AN RUz No.1, 41-47 (2022).

Вакуумда перилен нуклеацияолди кластерларининг шаклланиши

Д.Х. Ҳусанова[1], А.А. Джурахалов[2], С.З. Мирзаев[1], У.Б. Халилов[1,2]

[1]ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Антверпен университети, Университеитсплеин 1, 2610 Антверпен, Белгия

Перилен нанокристалларини синтез қилиш бўйича кенг қамровли тадқиқотларга қарамасдан, пренуклеация жараёнлари ҳали ҳам яхши тушунилмаган. Ушбу ишда биз ясси перилен молекулалари асосидаги жараёнларни реактив молекуляр динамика моделлаштиришларидан фойдаланиб ўргандик. Натижалар вакуумда перилен молекулаларининг ҳосил бўлиши Оствалд суюлтириш назариясига асосан эканлигини тасдиқлади. Молекулалардаги метокси гуруҳи уларнинг кластерланиш тезлиги ва кластерлар тузилишига таъсир кўрсатиши аниқланди. Асосийси, Гиббс эркин энергияси орқали баҳоланган барқарор бошланғич кластерлар тузилиши "арчасимон" перилен кристали ячейкасидан фарқ қилиб, натижалар нанокристал нуклеацияси ноклассик назария асосида содир бўлишини кўрсатди. Ушбу тадқиқот перилен асосидаги нанокристал ўсиши ҳақидаги билимларимизни янада бойитади.

Калит сўзлар: органик нанокристаллар, ясси перилен молекулалари, нуклеацияолди механизми, реактив молекуляр динамика.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.