



Dilfuza HUSANOVA,

O'zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti kichik ilmiy xodimi

E-mail: dilfuzahusanova75@gmail.com

Jur'at OCHILOV,

O'zbekiston Milliy Universiteti magistranti

O'zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti muhandisi

E-mail: juratochilov@gmail.com

Odina XOLMATOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti talabasi

E-mail: kholmatova2001@list.ru

Umedjon XALILOV,

f.-m.f.d, O'zR FA, Ion-Plazma va lazer texnologiyalari instituti bosh ilmiy xodimi

E-mail: umedjon.khalilov@uantwerpen.be

O'zR FA Bioorganik kimyo instituti professori, k.f.d J.M.Ashurov taqrizi asosida

SIMULATION OF PRENUCLEATION PROCESSES OF PERYLENE-BASED ORGANIC NANOCRYSTALS

Abstract

Although perylene-based organic nanocrystals are used in various fields, understanding their pre-nucleation processes (considered the first stages of the synthesis) by experimental outcomes is still elusive. Therefore, in this work, the nature of pre-nucleation processes of organic crystal synthesis based on selected planar perylene (PERLEN08 and WUFJEM) molecules was studied using reactive molecular dynamics (MD) simulations. The obtained results indicate that the additional methoxy group significantly affects the clustering rate of molecules and the structure of the formed clusters. In addition, the formation of clusters in both molecule cases explains by the Ostwald ripening, and the analysis based on the Gibbs free energy clarified that this phenomenon depends on the volume-dependent stability of clusters. In general, this study contributes to a better understanding of the synthesis onset of organic nanocrystals based on planar perylene molecules for modern nanotechnology.

Keywords: organic nanocrystals, pre-nucleation mechanism, molecular dynamics, clustering, flat perylene molecules.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕНУКЛЕАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРИЛЕНА

Аннотация

Хотя органические нанокристаллы на основе перилена используются в различных областях, понимание их процессов преднуклеации (считающихся первыми стадиями синтеза) по экспериментальным результатам все еще неуловимо. Поэтому в данной работе природа процессов преднуклеации синтеза органических кристаллов на основе выбранных планарных молекул перилена (PERLEN08 и WUFJEM) была изучена с использованием моделирования реактивной молекулярной динамики (МД). Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии дополнительной метоксигруппы на скорость кластеризации молекул и структуру образующихся кластеров. Кроме того, образование кластеров в обоих случаях молекул объясняется созреванием Оствальда (переконденсация), а анализ, основанный на свободной энергии Гиббса, показал, что это явление зависит от стабильности кластеров, зависящей от объема. В целом данное исследование способствует лучшему пониманию начала синтеза органических нанокристаллов на основе плоских молекул перилена для современных нанотехнологий.

Ключевые слова: органические нанокристаллы, преднуклеация, молекулярная динамика, кластеризация, перилен.

PERILEN ASOSLI ORGANIK NANOKRISTALLARNING NUKLEATSIYAOLDI JARAYONLARINI MODELLASHTIRISH

Annotatsiya

Perilen asosli organik nanokristallar turli sohalarida qo'llanilayotgan bo'lsada, ular sintezining ilk bosqichlari hisoblangan nukleatsiyaoldi jarayonlarining eksperimental natijalar orqali tushunilishi hali ham murakkabligicha qolmoqda. Shuning uchun, ushbu ishda, reaktiv molekulyar dinamika (MD) modellash tirish usulini qo'llagan holda, tanlangan yassi perilen (PERLEN08 va WUFJEM) molekulari asosidagi organik kristal sintezining nukleatsiyaoldi jarayonlari tabiati o'rganildi. Olingan natijalar shunga dalolat qiladiki, qo'shimcha metoxy guruhi molekularlarning klasterlanish tezligiga hamda hosil bo'lgan klasterlar strukturasiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Undan tashqari, ikkala holatda ham klasterlarning paydo bo'lishi Ostvald suyultirish qonuniga asoslanib, Gibbs erkin energiyasi bo'yicha tahlil bu hodisa klasterlarning hajmiy barqarorligiga bog'liq ekanligini ko'rsatdi. Umuman olganda, ushbu tadqiqot zamonaviy nanotexnologiyada qo'llaniluvchi yassi perilen molekulariga asoslangan organik nanokristallar sintezining boshqaruvi uchun uning dastlabki bosqichlarini yaxshiroq tushinishga yordam beradi.

Kalit so'zlar: organik nanokristallar, nukleatsiyaoldi mexanizmi, molekulyar dinamika, klasterlanish, yassi perilen molekulari.

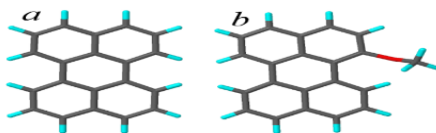
Kirish.Organik nanokristallar (ONK) farmatsevtika [1], biologik tizimlar [2], topokimyoviy polimerlashda [3] va boshqa istiqbolli sohalarida jadal sur'atlar bilan qo'llanilmoqda. ONKlarning bu kabi keng qo'llanilishi ularning sintezi bilan izchil shug'ullanishga sabab bo'lib, ularni olishda qayta cho'ktirish usuli [4], superkritik suyuqlik kristallanish usuli [5], qayta tiklash usuli

[6] va boshqa usullardan keng qo'llanila boshlandi [7]. Bu usullar ichida qayta tiklash (reprepitatsiya) usuli ma'lum o'lcham va morfologiyaga ega bo'lgan ONKlar sintezi uchun qulay hisoblanadi. Chunki, bu usul yordamida olingan ONKlarning o'lchami va morfologiyasi sintez parametrlarini, jumladan, haroratni, molekularning aralashtirish tezligini va boshqa parametrlarni tanlash orqali boshqarilishi mumkin [5]. Xususan, qayta tiklash usulida dastlab organik molekularlar erituvchi muhitida yadrolanadi va keyinchalik ular kristal sifatida shakllanib o'sadi.

So'nggi tadqiqotlar shunga dalolat qiladiki, organik molekularning yadrolanishi va natijada kristal sifatida o'sish mexanizmlarini chuqurroq tushunish ONKlarni muvaffaqiyatli tanlab sintez qilish uchun juda muhim [6]. Umuman olganda, nanokristallar o'sishining ilk bosqich mexanizmlarini tushuntirish uchun ikkita asosiy nazariya klassik [8] va klassik bo'lmagan (noklassik) [9] yadrolanish nazariyalari qo'llaniladi. Klassik nazariyaga ko'ra, kristall yadrolari asl kristal bilan bir xil tuzilishga ega bo'ladi, deb hisoblansa, noklassik nazariya esa kristall yadrolanish jarayonini ikki bosqichli mexanizmlardan iborat, deb tushuntiradi. Xususan, bu nazariyaga ko'ra, dastlab suyuqlikka o'xshash boshlang'ich klasterlar paydo bo'ladi, so'ngra bu klasterlar tarkibida kristall tartibli yadro paydo bo'ladi. Ikkala nazariya ham u yoki bu eksperimental natijalarni muvaffaqiyatli tushuntirib bergan bo'lsada, kristalning yadrolanish jarayonini tushuntirishda hamon ikki xil qarash qolmoqda [10]. Bu muammoni ijobiy hal qilish esa nukleatsiyaoldi jarayonlarini ham yaxshiroq tushunishni taqozo etmoqda [10].

Shuning uchun, ushbu tadqiqot ishida, biz mavjud eksperimental dalillar va nazariy gepotezalarni e'tiborga olgan holda, ONKlarda aromatik uglevodorod nukleatsiyaoldi jarayonlarining mexanizmlarini kompyuter modellashtirishlari asosida tushunishni maqsad qildik. Xususan, reaktiv molekulyar dinamika (MD) modellashtirish usulini qo'llagan holda, biz tanlangan yassi perilen molekularlari asosidagi kristal sintezining nukleatsiyaoldi jarayonlari tabiatini o'rgandik.

Modellashtirish usuli va tafsilotlari. Ushbu tadqiqotda ONK o'sishini o'rganish uchun ikki xil perilen molekularlari tanlangan (1-rasm). Perilen ($C_{20}H_{12}$) (1a-rasm) polisiklik aromatik uglevodorod bo'lib, u ikkita naftalin ($C_{10}H_6$) molekulasining birikishidan hosil bo'ladi. Bundan tashqari, perilening methoxy group bilan birikkan holati 1-metoksiperilen molekulasini ($C_{21}H_{14}O$) ham mavjud (1b-rasm). Ushbu tadqiqot ishida, perilen va 1-metoksiperilen molekularlarining mos ravishda Kembrij strukturaviy ma'lumotlar bazasi (Cambridge Structural Database) bo'yicha ma'lumotnoma kodlari (refcode) PERLEN08 [11] va WUFJEM [12] sifatida beriladi.

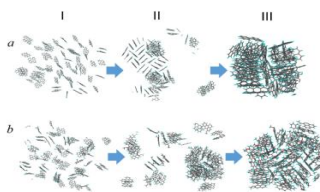


1-rasm. (a) PERLEN08 ($C_{20}H_{12}$) va (b) WUFJEM ($C_{21}H_{14}O$) molekularlarining strukturaviy ko'rinishi. Bu yerda, C, H va O atomlari mos ravishda kulrang, zangori va qizil ranglarda ko'rsatilgan.

Ushbu molekularlar asosidagi ONKlarning sintez jarayoni reaktiv molekulyar dinamika (MD) usuli yordamida kompyuterda modellashtirish orqali o'rganiladi [13]. Har bir atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar, xususan, atomlararo bog'lanishlarning hosil bo'lish va uzilish reaksiyalari ReaxFF potentsialining Zhang va boshqalar tomonidan kiritilgan parametrlaridan orqali ifodalanadi [14,15]. Modellashtirishlar MD algoritimga asoslangan LAMMPS dasturiy paketi yordamida amalga oshiriladi [16].

Perilen molekularlarining klasterlanish jarayonini modellashtirishda NVT ansamblidan foydalanilib, jarayon davomida barcha parametrlar (ya'ni, N, V va T kattaliklar) o'zgarmas saqlanishi ta'minlanadi. Modellashtiriluvchi fazoda ikkala perilen molekularlarining soni 27, 64 va 125 ga teng holatlar qaralib, termodinamik tizimdagi atomlar soni (N) PERLEN08 va WUFJEM molekularlari uchun mos ravishda 864, 2048, 4000 va 972, 2304, 4500 dan iborat bo'ladi. Molekulalar fazoning butun hajmi bo'yicha bir xil zichlikda joylashtirilib, fazo chegaralari uchun davriy chegara shartlari qo'llaniladi. Termodinamik tizimning haroratini 300 K da ushlab turishni har 100 fs da nazorat qilib turish uchun Nose-Hoover termostatidan foydalaniladi [17]. Modellashtirishda tanlangan vaqt qadami 0,5 fs bo'lib, butun jarayonlar 2.5 ns gacha kuzatiladi. Termodinamik tizimdagi atomlarning koordinatalari (trayektoriya) haqidagi ma'lumotlar har 1 ps da saqlanib boriladi. Modellashtirishlar har bir holat uchun 5 marta takrorlanib, hisoblangan kattaliklar ushbu 5 holat bo'yicha o'rtalashtiriladi.

Natijalar va ularning muhokamasi. 2-rasmda PERLEN08 va WUFJEM klasterlarining hosil bo'lish evolyutsiyasi ko'rsatilgan. Klasterlanish jarayonida turli xil miqdordagi molekularlarni o'z ichiga olgan klasterlar soni asta-sekin o'sib borib yaxlit klasterga aylanadi.



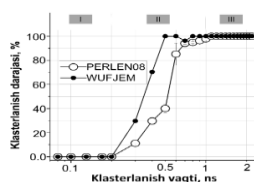
2-rasm. (a) PERLEN08 va (b) WUFJEM klasterlarining hosil bo'lish evolyutsiyasi.

Klasterlanish jarayonida, katta klasterlar Ostvald suyultirish qonuniga asosan tobora kattalashib borsa, kichik klasterlar esa yo'qolib ketguncha kichrayib boradi [18]. Bu hodisa klasterlarning hajmiy barqarorligiga bog'liq bo'lib, uni Gibbs erkin energiyasining o'zgarishi orqali tushuntirish mumkin. Gibbs erkin energiyasining o'zgarishi (ΔG) sirt erkin energiyasi va hajmiy erkin energiyasining yig'indisiga teng (ya'ni $\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ [20]) bo'lib, bu yerda r -klaster radiusi, γ -sirt energiyasi va ΔG_V -quyma erkin energiyasi. Klasterning sirt energiyasi doim musbat (ya'ni, beqaror), hajmiy erkin energiyasi esa manfiy (ya'ni, barqaror) bo'ladi. Shuning uchun, tizimdagi klaster kattalashgan sari undagi hajmiy energiyaning miqdori ortib boradi va klaster tobora barqarorlashadi. Aksincha, kam molekularli klasterlarda sirt erkin energiyasi hajmiy energiyasidan katta bo'lganligi tufayli ular tobora beqarorlashib, o'z hajmlarini kamaytirib boradi.

Klasterlanish jarayoni davomida, vakuumda joylashtirilgan yassi perilen, ya'ni PERLEN08 va WUFJEM molekullari o'zaro ta'sirlashish natijasida, asosan, ikki xil, ya'ni, yuzma-yuz (parallel) va yuzma-yon (T-simon) holatlarda bog'lanishlar hosil qilishlari kuzatiladi [19]. Xususan, 2-rasmda ko'rsatilganidek, yassi perilen molekullari o'zaro ta'sir natijasida avval dimer, so'ngra trimer, tetramer, kichik hajmdagi molekulyar birikmalar va nihoyat yaxlit klaster hosil qiladi. Natijalar shuni ko'rsatadiki, yassi perilen molekulasidagi C atomlari orasida π - π bog' hosil bo'lganligi sababli dimerlar yuzma-yuz (parallel) holatda joylashadi va keyingi monomerni birliktirib trimerni hosil qiladi [20]. Hisoblashlarni ko'rsatishicha, PERLEN08 tetramerining hosil bo'lish energiyasi trimerning hosil bo'lish energiyasiga, trimerning energiyasi esa dimerining hosil bo'lish energiyasiga nisbatan pastroq bo'lib, bu energiyalar mos ravishda yuzma-yuz joylashgan dimer, trimer va tetramerlar uchun -0.7005 eV, -0.7027 eV va -0.7137 eV ni tashkil etadi. WUFJEM holatida yuzma-yuz joylashgan dimer, trimer va tetramerlar uchun ularning hosil bo'lish energiyalari esa mos ravishda -0.8195 eV, -0.7429 eV va -0.8959 eV ni tashkil etadi. Energiyalarning bunday taqsimlanishi WUFJEM trimerni yana qaytib dimer va monomerga aylinishiga, keyin esa bu dimer qo'shni dimerga parallel ravishda birikib tetramerni hosil qilishiga olib keladi.

Yassi perilen molekullaridagi H va C atomlarining qisman zaryadlari mos ravishda PERLEN08 uchun 0.042e va -0.032e ga, WUFJEM uchun esa 0.0523e va -0.0108e oraliqda bo'ladi. Natijada, hosil bo'lgan elektrostatik hamda London dispersion o'zaro ta'sirlar qo'shni molekullar orasida kovalent bo'lmagan C---H aloqalarining ham shakllanishiga olib keladi [21]. Bu esa yassi perilen molekullarining yuzma-yuz holatdan tashqari yuzma-yon (T-simon) holatda ham to'planishiga sabab bo'ladi [19]. Molekullarning bu kabi yig'ilish tabiati ikkala perilen molekulasiga ham tegishli bo'lsada, WUFJEM molekulasida ularning yig'ilishiga qo'shni molekullarning H va O atomlari orasida hosil bo'luvchi vodorod bog'lanishlar (H---O) ham yordam berib, ularning yuzma-yuz to'planishini quvvatlaydi [22]. Xususan, PERLEN08 tetramerining yuzma-yuz (IIII) va yuzma-yon (IIII) holatda hosil bo'lish energiyalari mos ravishda -0.7137 eV va -0.7528 eV ekanligi klasterda yuzma-yon joylashgan molekullar sonini ko'payishiga olib keladi. Aksincha, WUFJEM holatida esa bu energiyalar mos ravishda -0.8959 eV va -0.8244 eV bo'lishi klasterda molekullarning ko'proq yuzma-yuz joylashishiga sabab bo'ladi. Umuman olganda, olingan natijalar shunga dalolat qiladiki, klasterlanish jarayonida, WUFJEM holatida T-simon to'planishlar PERLEN08 holatidagiga nisbatan kamroq hosil bo'ladi (2-rasm, II).

Molekullar orasidagi o'zaro bog'lanishlar tabiati ularning to'planish yoki klasterlanish tezligiga ham ta'sir ko'rsatadi. Xususan, 3-rasmda ikkala molekula holati uchun klasterlanish darajasining klaster shakllanish vaqtiga bog'liqligi keltirilgan.



3-rasm. Klasterlanish darajasining klasterlanish vaqtiga bog'liqligi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, klasterlanish holati, yuqorida aytilganidek, 3 bosqichga bo'linadi. Klasterlanishning ilk bosqichi 0.2 ns davom etib, bu vaqt intervalida molekullar bir-biri bilan bog'lanmaydi. Ilk molekulyar bog'lanishlar 0.2 ns dan boshlanadigan ikkinchi bosqichda sodir bo'ladi. Bu bosqichning 0.3, 0.4, 0.5 ns larida, jami yig'ilgan PERLEN08 molekullari maksimum hajmga ega bo'luvchi klasterning mos ravishda 11, 30, 40% ini tashkil qilsa, bu ko'rsatkichlar WUFJEM holatida esa mos holda 30, 70, 100% ga ko'tariladi. Umuman olganda, PERLEN08 klasterning to'la shakllanishi uchun 1.1 ns kerak bo'lsa, uchinchi bosqichda (ya'ni >1.1 ns), bu klasterlar to'la yig'ilgan holda o'zining barqaror holatini saqlaydi. WUFJEM klasterining to'la shakllanishiga esa 0.5 ns ketib, 0.8 ns dan boshlanuvchi III-bosqichda klaster o'zining barqaror holatini saqlaydi. Umumiy natijalar shuni ko'rsatayaptiki, WUFJEM molekullarining klasterlanish tezligi PERLEN08 molekullariga nisbatan 2-3 marta kattaroq bo'ladi va bu esa WUFJEM molekullari orasidagi vodorod bog'larining hosil bo'lishi orqali tushuntiriladi.

Xulosa. Ushbu ishda, PERLEN08 va WUFJEM molekullaridan iborat organik nanokristallarning nukleatsiyaoldi (klasterlanish) jarayonlari reaktiv Molekulyar Dinamika usuli asosida modellashirish orqali solishtirib tadqiq etiladi. Natijalar shuni ko'rsatadiki, ikkala holatda ham molekullarning klasterlanish jarayoni Ostvald suyultirish nazariyasi asosida ro'y berib, dastlab hosil bo'lgan har xil o'lchamdagi klasterlar bitta yaxlit klasterga aylanishi ko'rsatiladi. Klasterlanishning dastlabki qadamlarida, PERLEN08 molekullari yuzma-yuz va keyinchalik yuzma-yon (T-simon) joylashuvlari asosida birlashsa, WUFJEM molekullari esa vodorod bog'lari tufayli ko'proq yuzma-yuz (parallel) holatda birlashishi aniqlanadi. Undan tashqari, vodorod bog'lanish sababli WUFJEM molekullarining klasterlanish darajasi PERLEN08 molekullariga qaraganda yuqori bo'lishi ko'rsatildi. Olingan natijalar vakuumda PERLEN08 va WUFJEM molekullaridan tashkil topgan organik nanokristallar sintezining ilk qadamlari mexanizmlarini yaxshiroq tushunishga yordam beradi.

Tashakkurnoma. Ushbu tadqiqot ishi O'zbekiston Respublikasi Innovatsion rivojlanish vazirligi tomonidan moliyalashtirilgan F-FA-2021-512 fundamental loyiha doirasida amalga oshirildi. Modellashirish ishlari O'zR FA, Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutida NanoSim guruhi tomonidan tashkil etilgan FISTUz superkompyuterlar klasteri yordamida bajarildi.

ADABIYOTLAR

1. R. Cox, L. A. Ferris, and V. R. Thalladi, Selective Growth of a Stable Drug Polymorph by Suppressing the Nucleation of Corresponding Metastable Polymorphs, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4411.
2. R. J. Davey, S. L. M. Schroeder, and J. H. ter Horst, Nucleation of Organic Crystals-A Molecular Perspective, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2166.
3. T. Ishizaka, H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi, Unique Luminescence Properties of Eu³⁺-Doped Polyimide, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2006, 183, 280.
4. H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi, A Novel Preparation Method of Organic Microcrystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992, 31, L1132.

5. Y. Komai, H. Kasai, H. Hirakoso, Y. Hakuta, S. Okada, H. Oikawa, T. Adschiri, H. Inomata, K. Arai, and H. Nakanishi, Size and Form Control of Titanylphthalocyanine Microcrystals by Supercritical Fluid Crystallization Method, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998, 322, 167.
6. D. E. Milovzorov, Nonlinear Optoelectronic Devices Based On Nanocrystalline Silicon Films Acoustoelectrical Switches For Optical Modes, Nonlinear Optical Switches and Lasers (IntechOpen, S.l., 2011).
7. K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, Novel Fabrication Process of Organic Microcrystals Using Microwave-Irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39, L1256.
8. I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz, Toward Stereochemical Control, Monitoring, and Understanding of Crystal Nucleation, *Cryst. Growth Des.* 2003, 3, 125.
9. D. Gebauer and H. Cölfen, Prenucleation Clusters and Non-Classical Nucleation, *Nano Today* 2011, 6, 564.
10. D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, and H. Cölfen, Pre-Nucleation Clusters as Solute Precursors in Crystallisation, *Chem Soc Rev* 2014, 43, 2348.
11. J. Merz et al., Synthesis, Photophysical and Electronic Properties of Tetra-Donor- or Acceptor-Substituted Ortho -Perylenes Displaying Four Reversible Oxidations or Reductions, *Chem. Sci.* 2019, 10, 7516.
12. Š. Vyskočil et al., 2,8'-Disubstituted-1,1'-Binaphthyls: A New Pattern in Chiral Ligands, *Chem. - Eur. J.* 2002, 8, 4633.
13. M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Second edition (Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2017).
14. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 9396.
15. W. Zhang and A. C. T. van Duin, Improvement of the ReaxFF Description for Functionalized Hydrocarbon/Water Weak Interactions in the Condensed Phase, *J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 4083.
16. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.* 1995, 117, 1.
17. S. Nosé, A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble, *Mol. Phys.* 1984, 52, 255.
18. N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem. Rev.* 2014, 114, 7610.
19. U. Khalilov, M. Yusupov, A. Tojiboev, P. Nematollahi, D. Husanova, and S. Mirzaev, Growth Onset of Perylene-Based Nanocrystals, «Узбекский Физический Журнал» 2021, 23, 7.
20. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, and J. Pei, Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals, *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 7.
21. P. G. Vekilov, Nucleation, *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 5007.
22. M. Yusupov, E. C. Neyts, P. Simon, G. Berdiyev, R. Snoeckx, A. C. T. van Duin, and A. Bogaerts, Reactive Molecular Dynamics Simulations of Oxygen Species in a Liquid Water Layer of Interest for Plasma Medicine, *J. Phys. Appl. Phys.* 2014, 47, 025205.