



УДК: 539.196

Дилфуза ХУСАНОВА,

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, Ташкент, Академия наук Республики Узбекистан

E-mail: dilfuzahusanova75@gmail.com

Умеджон ХАЛИЛОВ,

Университет Антверпена, Антверпен, Бельгия

Сирожиддин МИРЗАЕВ,

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, Ташкент, Академия наук Республики Узбекистан

На основе отзыва Г. Эшанкулова

НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ПРЕНУКЛЕАЦИИ ПЕРИЛЕНА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Аннотация

Понимание кластеризации перилена на поверхностях как стадии пренуклеации имеет важное значение для органической электроники. В работе исследуется влияние различных поверхностей на начальную организацию перилена. Метод молекулярной динамики (MD) с использованием пакета LAMMPS и потенциала ReaxFF применялся для изучения адсорбции и кластеризации перилена на Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331). Результаты демонстрируют, что адсорбция перилена существенно различается в зависимости от поверхности: выравнивание вдоль рядов (Si(100)), планарная конфигурация (Ni(111)) и различные ориентации (Ni(331)). Эти режимы адсорбции, определяемые структурой поверхности, влияют на пренуклеацию. Исследование подчеркивает ключевую роль структуры поверхности в определении пренуклеации при росте нанокристаллов перилена, предоставляя фундаментальную основу для проектирования органических наноструктур.

Ключевые слова: перилен, пренуклеация, зародышеобразования, кластеризация, кремний, никель, поверхность, адсорбция, молекулярная динамика.

ТУРЛИ ЮЗАЛАРДА ПЕРИЛЕН ПРЕНУКЛЕАЦИЯСИНИНГ ИЛК БОСҚИЧЛАРИ

Annotatsiya

Sirtlarda nukleatsiyaoldi bosqichi sifatida perilen klasterlanishini tushunish organik elektronika uchun muhim ahamiyatga ega. Ushbu ishda turli xil sirtlarning perilenning dastlabki tartiblanishiga qanday ta'sir ko'rsatishi o'rganiladi. Perilenning Si(100){2×1}, Ni(111) va Ni(331) sirtlarida adsorbsiyasi va klasterlanishini tadqiq qilish uchun LAMMPS dasturiy paketi va ReaxFF potentsiali asosida molekulyar dinamika (MD) usuli qo'llanildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, perilenning adsorbsiyasi sirt turiga qarab sezilarli darajada farq qiladi: Si(100) sirtida qatorlar bo'ylab tekis joylashish, Ni(111) sirtida planar (yassi) konfiguratsiya va Ni(331) sirtida turli xil orientatsiyalar kuzatildi. Sirt tuzilishiga bog'liq bo'lgan adsorbsiya rejimlari perilenning nukleatsiyaoldi bosqichiga ta'sir ko'rsatadi. Tadqiqot sirt tuzilishining perilen nanokristallari o'sishidagi nukleatsiyaoldi jarayonini aniqlashdagi hal qiluvchi rolini alohida ta'kidlab, organik nanostrukturalarni samarali dizayn qilish uchun fundamental asos yaratadi.

Kalit so'zlar: perilen, nukleatsiyaoldi, nukleatsiya, klasterlanish, kremniy, nikel, sirt, adsorbsiya, molekulyar dinamika.

INITIAL STAGES OF PERYLENE PRENUCLEATION ON VARIOUS SUBSTRATES

Annotation

Understanding the clustering of perylene on surfaces as a pre-nucleation stage is crucial for organic electronics. This work investigates the influence of different surfaces on the initial organization of perylene. Molecular dynamics (MD) simulations, using the LAMMPS package and the ReaxFF potential, were employed to study the adsorption and clustering of perylene on Si(100){2×1}, Ni(111), and Ni(331) surfaces. The results demonstrate that perylene adsorption varies significantly depending on the surface: alignment along rows (Si(100){2×1}), a planar configuration (Ni(111)), and diverse orientations (Ni(331)). These adsorption regimes, dictated by the surface structure, influence pre-nucleation. The study highlights the crucial role of surface structure in determining pre-nucleation during perylene nanocrystal growth, laying a fundamental basis for designing organic nanostructures.

Key words: perylene, pre-nucleation, nucleation, clustering, silicon, nickel, surface, adsorption, molecular dynamics.

Введение. Интеграция органических материалов в электронные устройства открывает перспективы для создания гибких, устойчивых и экономически эффективных технологий нового поколения. Органические светоизлучающие диоды (OLED), гибкие фотоэлектрические элементы и органические полевые транзисторы (OFET) демонстрируют потенциал этих материалов [1, 2]. Для эффективной работы органических электронных устройств важно понимать взаимосвязь между молекулярной структурой и функциональными свойствами, в частности, переносом заряда и оптическими характеристиками, особенно на начальных этапах формирования тонких пленок, а именно, в процессе кластеризации, который представляет собой стадию пренуклеации при формировании кристаллов [3]. В этом контексте, перилен, полициклический ароматический углеводород с развитой π -сопряженной системой, служит модельной системой для изучения молекулярной организации и электронного поведения, включая процессы самоорганизации и формирования

зародышей, которые начинаются с кластеризации молекул. Высокая подвижность носителей заряда и эффективная люминесценция делают его перспективным кандидатом для оптоэлектронных приложений.

В тонкопленочных устройствах ориентация молекул перилена, межмолекулярные взаимодействия и взаимодействие с подложкой критически влияют на характеристики устройств, особенно на стадии пренуклеации (кластеризации), когда формируются начальные зародыши кристаллической структуры. Поэтому исследование механизмов формирования наноструктур, включая кинетику кластеризации и адсорбцию на поверхности, имеет фундаментальное значение для развития органической электроники. Однако, несмотря на значительный прогресс в изучении роста тонких пленок перилена на металлических подложках [4], адсорбция на окисленных [5] и полупроводниковых поверхностях [6] исследована недостаточно, особенно в контексте ранних стадий кластеризации, которые определяют последующий рост кристаллов. Необходимость систематического изучения поведения перилена на пассивированных и полупроводниковых поверхностях обусловлена уникальными физико-химическими свойствами этого материала, а также важностью понимания механизмов пренуклеации, то есть процесса кластеризации.

Традиционно, кремниевые диэлектрики используются в органической электронике [2]. Тем не менее, растущий интерес к органическим изоляторам [7] и металлическим оксидам, таким как Al_2O_3 , ZrO_2 и La_2O_3 [8], расширяет горизонты в области проектирования материалов. Никель (Ni), обладающий каталитической активностью и высокой теплопроводностью, представляет собой перспективную платформу для изучения взаимодействия перилена с поверхностью, особенно в контексте начальных стадий кластеризации, являющихся пренуклеацией. Морфология поверхностей Ni(111) и Ni(331) оказывает существенное влияние на адсорбцию и кластеризацию молекул перилена [3]. Кремний (Si) также предлагает настраиваемый интерфейс для изучения этих процессов [9], однако термодинамические и кинетические факторы, контролирурующие нуклеацию перилена на этих поверхностях, особенно в стадии пренуклеации (кластеризации), остаются неясными.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (MD) исследуется кластеризация (пренуклеация) молекул перилена на поверхностях Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331) при комнатной температуре для выявления фундаментальных механизмов начальных стадий формирования нанокристаллов перилена.

Методика и детали моделирования. Для исследования процессов кластеризации молекул перилена на поверхностях Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331) использовался метод реактивной молекулярной динамики (MD). Межатомные взаимодействия моделировались с помощью потенциала ReaxFF, параметризованного Zou для системы Ni-C-H [10] и Newsome для системы Si-C-H [11]. Модельная система состояла из молекулы перилена ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) и монокристаллических поверхностей Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331) (Рис. 1).

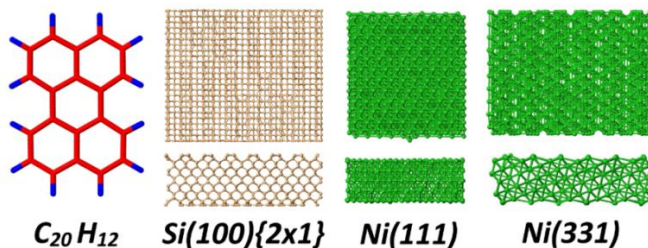


Рис. 1. Молекула перилена ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) и поверхности Si(100){2×1}, Ni(111), Ni(331).

Перилен ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, молекулярная масса 252 а.е.м.) был выбран в качестве модельной органической молекулы ввиду его хорошо изученной структуры и значительной подвижности носителей заряда при комнатной температуре (300 К). Геометрические модели поверхностей были созданы с использованием программного обеспечения VESTA [12]. Размеры поверхностей составили: Si(100){2×1} – $54\times 46 \text{ \AA}^2$, Ni(111) – $25\times 26 \text{ \AA}^2$, Ni(331) – $33\times 25 \text{ \AA}^2$. Периодические граничные условия были применены в плоскости xy для аппроксимации бесконечной поверхности.

Протокол моделирования включал: (i) минимизацию энергии системы с использованием последовательного применения алгоритмов steepest-descent и conjugated gradients; (ii) контролируемый нагрев до 300 К в NpT-ансамбле с использованием баростата Нозе-Гувера (Nose-Hoover) [13] и последующую термостабилизацию в NVT-ансамбле; (iii) осаждение молекул перилена на поверхности при 300 К в NVT-ансамбле. Термостатирование осуществлялось с использованием термостата Нозе-Гувера [13] с временным шагом контроля температуры 100 фс. Интегрирование уравнений движения выполнялось с временным шагом 0,25 фс, общая продолжительность моделирования составила 2,0 нс. Для обеспечения статистической достоверности результатов каждое состояние было смоделировано пять раз, с последующим усреднением полученных данных.

Результаты и их обсуждение.

На Рис. 2 представлены результаты моделирования процессов адсорбции и начальной кластеризации молекул перилена на поверхностях Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331).

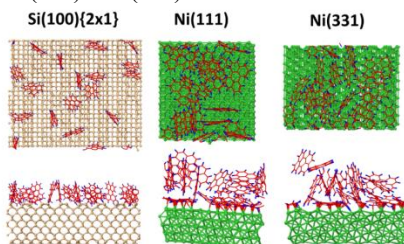


Рис. 2. Адсорбция молекулы перилена на различные поверхности.

Анализ данных, представленных на Рис. 2, выявил значительные различия в адсорбционных характеристиках, обусловленные как спецификой межмолекулярных взаимодействий, так и структурными и морфологическими особенностями исследуемых подложек. Локальная атомная организация поверхности играет ключевую роль в определении механизмов адсорбции и последующей самоорганизации молекул перилена. На поверхности Si(100){2×1} молекулы перилена ориентируются параллельно рядам кремниевых димеров. Формирование организованных структур обусловлено межмолекулярными π - π взаимодействиями. Эти результаты согласуются с наблюдениями Рады и соавторов [14] методом сканирующей туннельной микроскопии также зафиксировали образование цепочечных структур молекул перилена на Si(100){2×1}. Ориентация молекул объясняется взаимодействием π -электронной системы перилена с поверхностными димерными связями. Адсорбционная конфигурация, характеризующаяся минимальной свободной энергией Гиббса, термодинамически благоприятна для упорядоченного расположения молекул и инициирования нуклеации. Для расчета энергии взаимодействия молекулы с поверхностью используется следующая формула [13]:

$$E = E_{\text{пов+мол}} - (E_{\text{мол}} + E_{\text{пов}}) \quad (1)$$

здесь $E_{\text{пов+мол}}$ - полная энергия системы "поверхность + молекула", $E_{\text{мол}}$ - энергия изолированной молекулы перилена, $E_{\text{пов}}$ - энергия изолированной поверхности. На поверхности Si(100){2×1} энергия взаимодействия составляет -5,033 эВ, что указывает на умеренно сильное взаимодействие молекул перилена с подложкой (см. Рис. 3). Стабильность (относительная устойчивость) агрегации молекул оценивается по молярной свободной энергии Гиббса (ΔG_m), которая рассчитывается как [13]:

$$\Delta G_m = E_{\text{ког}} - \sum \chi_i \mu_i \quad (2)$$

где $E_{\text{ког}}$ - энергия когезии системы "поверхность + молекула", χ_i — относительная концентрация атома типа i (C, H, Ni или Si), μ_i - химический потенциал соответствующего атома. Молярная свободная энергия Гиббса на Si(100){2×1} составляет 0,073 эВ, что подтверждает термодинамическую стабильность конфигурации и её определяющую роль в формировании упорядоченных органических слоёв. Направленные взаимодействия с рядами кремниевых димеров и межмолекулярные π - π взаимодействия способствуют формированию линейных структур, влияя на кинетику роста и морфологию тонких пленок.

На поверхности Ni(111) наблюдается планарная адсорбция молекул перилена, обусловленная оптимизацией π -d орбитального перекрытия. Энергия адсорбции составляет -5,857 эВ, что указывает на более сильное взаимодействие по сравнению с Si(100){2×1}. Однако молярная свободная энергия Гиббса (0,189 эВ) выше, чем на Si(100){2×1} (0,073 эВ), что свидетельствует о меньшей термодинамической стабильности кластеров на Ni(111). Данное явление может быть объяснено энтропийным вкладом в свободную энергию Гиббса, связанным с более сложной электронной структурой Ni(111). Сильные π -d взаимодействия обеспечивают электронную сопряженность, важную для переноса заряда в органических электронных устройствах и согласуются с исследованиями Еремченко и соавторов [4], подтверждающими роль синергетического взаимодействия между молекулой, подложкой и межмолекулярными силами в формировании упорядоченных структур.

Ступенчатая морфология поверхности Ni(331) приводит к адсорбции молекул перилена под различными углами, адаптируясь к краям ступеней и дефектам. Энергия адсорбции достигает максимального значения (-6,567 эВ), что указывает на наиболее сильное взаимодействие среди исследуемых поверхностей. Однако значение молярной свободной энергии Гиббса (0,307 эВ) является самым высоким, что свидетельствует о наименьшей термодинамической стабильности формирующихся кластеров. Отсутствие корреляции между энергией адсорбции и термодинамической стабильностью подчеркивает важность морфологии подложки. Ступенчатая структура Ni(331) создает множество потенциальных сайтов адсорбции, что приводит к полиморфизму молекулярной ориентации. Аналогичные эффекты наблюдались на Ag(110) [14] и в исследованиях роста графена [15].

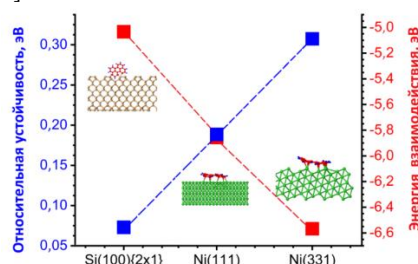


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия и относительной устойчивости молекул перилена от поверхности.

Полученные данные подчеркивают необходимость учета морфологии и атомной организации поверхности при исследовании процессов адсорбции и самоорганизации молекул перилена. Ключевым выводом, полученным в результате проведенного анализа, является установление обратной корреляции между энергией взаимодействия молекул перилена с поверхностями и относительной термодинамической стабильностью формирующихся адсорбированных слоев. Несмотря на то, что энергия адсорбции на Ni(331) достигает максимального значения (-6,567 эВ) и возрастает в последовательности Si(100){2×1} < Ni(111) < Ni(331), наибольшая молярная свободная энергия Гиббса (0,307 эВ), являющаяся индикатором термодинамической стабильности среди исследуемых поверхностей, убывает в той же последовательности (0,073 эВ для Si(100){2×1}, 0,189 эВ для Ni(111) и 0,307 эВ для Ni(331)) (см. Рис. 3). Данный эффект обусловлен энтропийным вкладом в свободную энергию, поскольку множественные энергетически различающиеся адсорбционные сайты на поверхности Ni(331) приводят к увеличению статистической энтропии системы и, следовательно, снижению её термодинамической стабильности. В свою очередь, сильные π -d взаимодействия на поверхности Ni(111) способствуют большей термодинамической стабильности планарной конфигурации адсорбированных молекул, что обуславливает значимость данной поверхности для применений в органической электронике [5, 6]. При этом, поверхность Si(100){2×1} демонстрирует наиболее высокую термодинамическую стабильность среди исследуемых подложек, характеризующуюся

низким значением молярной свободной энергии Гиббса (0,073 эВ), упорядоченным расположением адсорбированных молекул перилена и умеренной энергией взаимодействия с подложкой. Данные характеристики делают поверхность Si(100){2×1} предпочтительной для формирования устойчивых и высокоорганизованных молекулярных структур. Наблюдаемый полиморфизм молекулярной ориентации на поверхности Ni(331) представляет собой важный аспект, требующий дальнейшего детального изучения с целью оптимизации управления свойствами тонких пленок, применяемых в оптоэлектронике и сенсорике.

Заключение. Методами реактивной молекулярной динамики (MD) были исследованы процессы адсорбции и кластеризации молекул перилена на поверхностях Si(100){2×1}, Ni(111) и Ni(331). Установлено, что характер взаимодействия перилена с подложкой определяется морфологией поверхности: на Si(100){2×1} формируются ориентированные структуры, на Ni(111) - планарная укладка, а на Ni(331) - вариативные конфигурации из-за ступенчатой топографии. Показано, что с увеличением энергии взаимодействия молекул с поверхностью снижается их термодинамическая стабильность, определяемая по молярной энергии Гиббса. Такая обратная корреляция между энергией адсорбции и стабильностью кластеров подчёркивает роль не только силы межфазного взаимодействия, но и энтропийных факторов. Полученные результаты расширяют понимание процессов пренуклеации и могут быть использованы при проектировании устойчивых органических наноструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Katz, H.E.; Lovinger, A.J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Hole Mobility. *Nature* 404 (2000) 478.
2. Horowitz, G. Organic field-effect transistors. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1946.
3. Bai, Y.; Kirvassilis, D.; Xu, L.; Mavrikakis, M. Atomic and molecular adsorption on Ni(111). *Surf. Sci.* 679 (2019) 240.
4. Eremtchenko, M.; Schaefer, J. A.; Tautz, F. S. Molecular orientation in self-assembled monolayers. *Nature* 425 (2003) 602-606.
5. Söhnchen, S.; Hänel, K.; Birkner, A.; Witte, G.; Wöll, C. Growth of perylene on Ag(111): Influence of substrate temperature. *Chem. Mater.* 17 (2005) 5297.
6. Unwin, P.J.; Jones, T.S. Structure and growth of perylene on Ag(111). *Surf. Sci.* 532 (2003) 1011.
7. Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Dehm, C.; Schütz, M.; Maisch, S.; Effenberger, F.; Brunnbauer, M.; Stellacci, F. Fast self-assembly of highly ordered, device-quality organic monolayers. *Nature* 431 (2004) 963.
8. Dimitrakopoulos, C.D.; Purushothaman, S.; Kymissis, J.; Callegari, A.; Shaw, J.M. Low-voltage organic transistors enabling flexible polymer-on-foil electronics. *Science* 283 (1999) 822.
9. Fujimoto, H.; Uda, T. Theoretical Study on Adsorption Structures and Electronic States of Organic Molecules on Si (100) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6125.
10. Zou, C.; Van Duin, A.C.T.; Huang, L. Development of a ReaxFF reactive force field for nickel and nickel oxide. *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 3296.
11. Newsome, D.A.; Sengupta, D.; Foroutan, H.; Russo, M. F.; Van Duin, A.C.T. Oxidation of silicon carbide by O₂ and H₂O: a ReaxFF reactive Molecular Dynamics study, Part I. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16111.
12. Momma K. & Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J Appl Cryst* 41 (2008) 653.
13. Husanova, D.; Ochilov, J.; Khalilov, U. Formation Onset of Flat-Perylene Prenucleation Clusters in Vacuum. *Chemical Physics* 579 (2024) 112191.
14. Rada, T.; Chen, Q.; Richardson, N. Adsorption of Perylene on Ag(111). *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 2353.
15. Lu, Y.; Yang, X. Molecular simulation of graphene growth by chemical vapor deposition on nickel using polycyclic aromatic hydrocarbons. *Carbon* 81 (2015) 312.