

Исследование молекулярной ориентации на границе раздела жидкости с вакуумом

А.А. Петров^{1,2}, А.В. Одинокоев¹

¹ Центр Фотохимии РАН

² Московский физико-технический институт (государственный университет)

В пленках органических полупроводников ориентация молекул может оказывать значительное влияние на электрические и оптические свойства. Недавние экспериментальные исследования показали, что в пленках из небольших молекул органических полупроводников, полученных методом осаждения из газовой фазы, может наблюдаться не случайная ориентация молекул, и чаще всего они ориентируются горизонтально плоскости подложки. Также был сделан вывод, что молекулам с более анизотропной формой, характерны пленки с анизотропной ориентацией [1]. Тем не менее, такое заключение носило эмпирический характер, и дальнейшие теоретические исследования на примере coarse-grain молекул смогли показать, что ориентация молекул в пленке является совокупностью двух параметров: температуры подложки, относительно температуры стеклования, а также скорости осаждения пленки [2]. Осаждаясь на поверхность растущей пленки, молекула имеет повышенную подвижность и весь поверхностный слой пленки ведет себя подобно жидкости, если температура подложки, чем температура стеклования. Жидкость из молекул имеет характерную непостоянную молекулярную ориентацию при перемещении от края поверхности в глубину. Так, подбирая скорость осаждения, можно задать толщину жидкого слоя и, тем самым, установить ориентацию молекул, в которой они будут затвердевать в плоскости пленки. Таким образом, исследование ориентации молекул на границе жидкого слоя является важной задачей с точки зрения определения возможной ориентации молекул в плоскости пленки.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики на примере coarse-grain модели небольших молекул органических полупроводников схожей структуры, но с различной длиной и силы межмолекулярного взаимодействия исследованы профили ориентации молекул вдоль поверхности раздела жидкости с вакуумом при различных температурах выше температуры стеклования. Расчетная ячейка с бесконечным жидким слоем из молекул показана на рис. 1 (а).

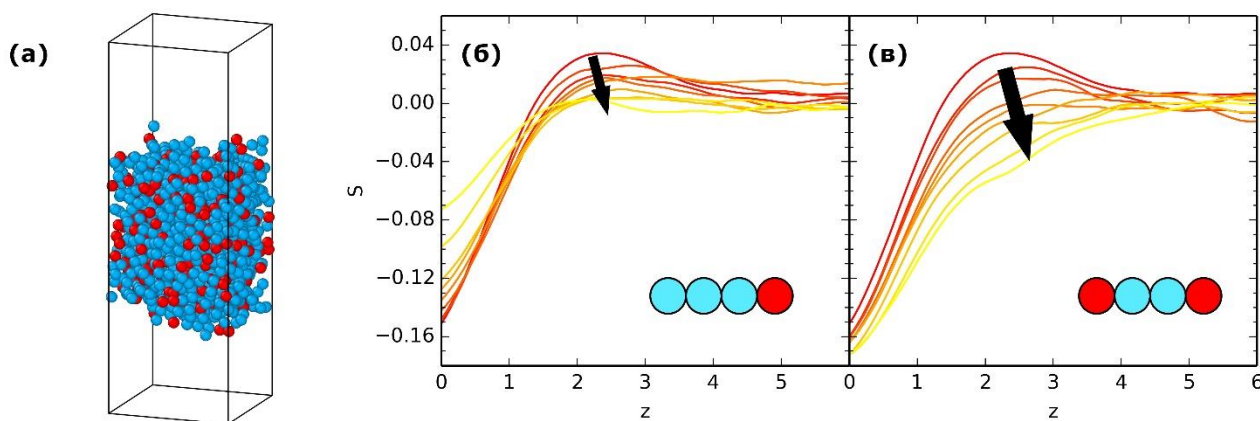


Рисунок 1 — (а) Расчетная ячейка с бесконечным слоем из исследуемых молекул окруженный вакуумом; (б) и (в) профили ориентации модифицированных молекул двух типов при температуре $1.3T_g$. Стрелкой показано направление увеличения параметра ϵ в потенциале Леннард-Джонса при расчете взаимодействия между модифицированными атомами

По полученным данным определяли изменение ориентации молекул вдоль высоты расчетной ячейки (профиль ориентации молекул). Ориентация характеризовалась с помощью величины ориентационного параметра порядка $S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$, где θ — это угол между нормалью, к поверхности и осью молекулы, а $\langle \dots \rangle$ показывает усреднение по ансамблю молекул.

Профили ориентации исследованы для трех молекул линейной формы и различной длины при трех температурах выше температуры стеклования: $1.2T_g$, $1.3T_g$ и $1.4T_g$. В приповерхностном слое жидкости молекулы вначале имеют преимущественно горизонтальную ориентацию, и параметр S отрицательный. Далее, на некотором расстоянии от поверхности наблюдается смена знака S , что говорит о появлении преимущественной вертикальной ориентации. На больших расстояниях от поверхности S равно 0, что говорит о случайной ориентации молекул, как и должно быть для равновесной жидкости. Полученные профили ориентации простых немодифицированных молекул показали, что с увеличением температуры относительно температуры стеклования наблюдается стремление молекул в приповерхностном слое к более случайной ориентации. Исследования молекул с различной величиной межмолекулярного взаимодействия проводилось для самых длинных из исследуемых молекул и при одной температуре $1.3T_g$. Было рассмотрено два вида модификаций молекулы: атом другого типа на одном конце молекулы и атом другого типа на обоих концах молекулы. Для каждого типа модификации проведена серия исследований с различными уровнями взаимодействия между модифицированными атомами. Профили ориентации для модифицированных молекул показаны на рис. 1 (б,в). Профили модифицированных молекул показывают более сложную зависимость: для одной из той же температуры молекулы модифицированные только с одного конца с увеличением силы взаимодействия стремятся к случайной ориентации: на расстоянии z до 1.5σ параметр S увеличивается, а пик вертикальной ориентации на $z = 2.5\sigma$ исчезает. Молекулы, модифицированные с обоих концов, в приповерхностном слое при увеличении силы взаимодействия ориентируются преимущественно горизонтально, так как S становится отрицательным на всем протяжении приповерхностного слоя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-43-00052.

Литература:

- [1] *Yokoyama D.* Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — V. 21. — N. 48 — P. 19187–19202
- [2] *Dalal S.S., Walters D.M., Lubimov I., et al.* Tunable molecular orientation and elevated thermal stability of vapor-deposited organic semiconductors // *PNAS*. — 2015. — V. 112. — N. 14. — P. 4227–4232