

Динаміка поверхні наночастинок в дифузійних режимах їх трансформації; розробка методів керованого синтезу та регулювання процесів самоорганізації нанооб'єктів

Динамика поверхности наночастиц в диффузионных режимах их трансформации, разработка методов управляемого синтеза и регулирования процессов самоорганизации нанообъектов

Nanoparticle surface dynamics in the diffusive modes of transformation, development of methods of controlled synthesis and regulation of nanoobjects selfarrangement processes

- 1. Номер державної реєстрації теми - 0113U001911, № реєстрації в університеті 2604-ф**
- 2. Науковий керівник - д.ф.-м.н., проф. Горшков В.М., Горшков В.Н., Gorshkov Vyacheslav N.**

3. Суть розробки, основні результати.

(укр.)

Розроблено методи керування морфологією нанооб'єктів у випадках їх поверхневого вирощування методом адсорбції атомів, що одночасно супроводжується реструктуризацією поверхні. Балансування на межі виникнення нестійкостей росту дозволяє синтезувати наночастинки з різними гранованими геометричними формами при одній і тій же кристалічній ґратці нанокристалу. Головними факторами керованого синтезу є температура системи, концентрація вільних атомів, з яких формується наноструктура, та середовище, в якому здійснюється транспорт речовини між сусідніми нанооб'єктами. Досліджено динаміку морфології нанооб'єктів у випадку топологічних реакцій в процесі спікання, що є основою формування провідних доріжок мікроелектронних модулів.

Серед головних одержаних результатів: методика вирощування розвинутих структур на основі платини з високою часткою загальної поверхні з орієнтацією граней (111), які мають підвищену каталітичну активність; теоретичне забезпечення методів оптимізації процесу спікання систем наночастинок металів на основі досліджень особливостей транспорту вільних атомів в приповерхневому шарі, оптимальні режими спікання з утворенням єдиного провідного шару з максимальною електричною провідністю та механічною міцністю.

Розвинуто новий метод неадіабатичної молекулярної динаміки для випадку, коли рух ядер багаточастинкової системи суттєво впливає на стан системи електронів і реалізуються неадіабатичні динамічні явища. Запропоновано напівкласичний метод, в якому ядра представлені як хвильові пакети, які хоч і рухаються відповідно до класичних рівнянь, але в процесі випадкових переходів між різними енергетичними поверхнями накопичують фазові характеристики. Принципова перевага такого методу полягає в тому, що після серії реалізації випадкових "траєкторій" всієї системи (декілька десятків тисяч) можна реконструювати її хвильову функцію і точно визначити властивості системи навіть у випадку виражених інтерференційних ефектів, що є недосяжним для відомих методів. Вирішені задачі вдосконалення розвинутого методу.

(рос.)

Разработаны методы управления морфологией нанообъектов при их поверхностном выращивании методом адсорбции атомов, одновременно сопровождающейся реструктуризацией поверхности. Балансирование на грани возникновения неустойчивостей роста позволяет синтезировать наночастицы с различными геометрическими формами при одной и той же кристаллической решетке нанокристалла. Главные факторы управляемого синтеза – температура системы, концентрация свободных атомов, из которых формируется наноструктура, и среда, в которой осуществляется транспорт вещества между соседними нанообъектами. Исследована динамика морфологии нанообъектов при топологических

реакциях в процессе спекания, являющимся основой для формирования проводящих дорожек микроэлектронных модулей.

Среди главных результатов: методика выращивания развитых структур на основе платины с высокой долей общей поверхности с ориентацией граней (111), которые имеют повышенную каталитическую активность; теоретическое обеспечение методов оптимизации процесса спекания систем наночастиц металлов на основе исследования особенностей транспорта свободных атомов в приповерхностном слое, оптимальные режимы спекания с образованием единого проводящего слоя с максимальной электрической проводимостью и механической прочностью.

Развит новый метод неадиабатической молекулярной динамики для случая, когда движение ядер многочастичной системы существенно влияет на состояние электронов и реализуются неадиабатические динамические явления. Предложен полуклассический метод, в котором ядра представлены как волновые пакеты, которые движутся в соответствии с классическими уравнений, но в процессе случайных переходов между различными энергетическими поверхностями накапливают фазовые характеристики. Принципиальное преимущество такого метода в том, что после серии реализаций случайных "траекторий" всей системы (несколько десятков тысяч) можно реконструировать ее волновую функцию и точно определить свойства системы даже в случае выраженных интерференционных эффектов, что недостижимо для известных методов. Решены задачи усовершенствования развитого метода.

(англ.)

Methods for morphology control in a process of nanostructures growth by deposition of atoms diffusing from solution to the forming surface are developed. Surface restructuring is considered, yielding morphologies of interest in catalysis. Shape selection for nanoparticles and surface nanostructures occurs in appropriate "nonequilibrium" regime of properly balanced rates of various processes. The main factors of controlled synthesis are temperature of the system, concentration of free atoms which form nanostructure, and environment in which material transport between nanoobjects takes place. Morphology dynamics of nanoobjects in case of topological reactions during sintering is investigated, which is the basis for conductive films formation in microelectronic modules.

Among the main results are: methods of platinum-based nanostructures growth giving evaluation of fraction of active (111) faces with desirable properties for catalysis, suggesting optimal growth regimes; theoretical basis for sintering optimization methods are provided considering nonequilibrium kinetics of free atoms in near-surface region in larger than few-particle neighborhood, optimal regimes for sintering are identified yielding a single conductive layer with maximal electrical conductivity and mechanical durability.

We've developed a new method of non-adiabatic dynamics in extended molecules when nuclei movement significantly affects state of electronic system. A semi-classical method is proposed, where nuclei are represented as wavepackets, which, although moving according to classical equations, accumulate complex valued phase factors during random transitions between different adiabatic potential energy surfaces. The principal advantage of our method is that after implementation of a series of random "trajectories" of the entire system (tens of thousands) it is possible to reconstruct its wavefunction and to determine system properties even in case of interference effects, which is inaccessible for known methods. Problems of the developed method improvement are considered.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

Немає

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати НДР відповідають світовому рівню. Математична модель, за допомогою якої отримано результати роботи, дозволяє моделювати у тривимірному просторі системи з декількох мільйонів вільних та зв'язаних атомів, що не має аналогів у світі. Розроблений

нами в 2013 році новий напівкласичний метод неадіабатичної молекулярної динаміки є передовим досягненням для атомістичної теорії електронної структури, та по своїм можливостям перевершив всі відомі на той час аналоги.

Результати досліджень опубліковані в світових журналах з Impact Factor від 3 до 10.2. Робота проводилась в співпраці з Los Alamos National Laboratory, USA та Centre of Advance Material Processing (CAMP), Clarkson University, NY, USA на основі договорів про сумісні дослідження.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Робота вирішує задачу пошуку умов керованого синтезу наноструктур платини з максимальним співвідношенням числа атомів платини на поверхнях каталітично активних граней типу (111) до загального числа атомів в наночастинці, що дозволяє суттєво скоротити витрати на виробництво платинових каталізаторів. Також з метою скорочення використання платини нанопокриття з цього металу вирощується на підкладці з золота або золотій наночастинці-ядрі. Показана можливість унікального режиму синтезу Pt-наноланцюжків на поверхні наночастинки Au з високим відношенням загальної поверхні (111)-граней платини до відповідної маси. Вирішено задачу оптимізації спікання занурених у полімер наночастинок, в якій враховано як підвищення надійності, так і подальшої мініатюризації мікроелектронних пристроїв, а також мінімально можливої вартості виробництва.

7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

Результати досліджень забезпечують фізичні принципи для керованого синтезу наноструктур у фізиці твердого тіла, нанофізиці, хімії, мікроелектроніці, металургії, машинобудівництві, нафтопереробній промисловості, медицині, фармакології, тощо. Результати роботи визначають оптимальні параметри синтезу платинових наноструктур з найвищою каталітичною ефективністю. Платинові каталізатори широко використовуються в хімічній промисловості, при синтезі фармацевтичних препаратів, в нафтопереробній промисловості, в автомобільній галузі для допалювання та знешкодження вихлопних газів. Спікання наночастинок є важливим технологічним процесом, що широко використовується у металургії та мікроелектроніці. Методи оптимізації процесу спікання наночастинок актуальні при формуванні провідних доріжок мікроелектронних модулів для досягнення їх максимальної електричної провідності та механічної міцності. Розвинутий нами метод неадіабатичної молекулярної динаміки може знайти застосування для розгляду неадіабатичних динамічних явищ у технологічних процесах (наприклад, фотоізомеризація, фотоелектрика, каталіз, акумулювання енергії)

8. Стан готовності розробки.

Створена нами математична модель була розроблена для дифузійного синтезу наночастинок чітко визначеної форми, і, як показали наші дослідження, застосована і для росту наноструктур на підкладці, процесів спікання наночастинок, тобто, є універсальною для дослідження еволюції поверхні наноструктур та їх ансамблів в режимах поверхневого вирощування шляхом адсорбції атомів, а також для топологічних реакцій у двовимірних системах наночастинок. Метод дозволяє одержати чіткі рекомендації щодо параметрів процесу, за яких формується бажана наперед задана морфологія наноструктури. Майбутні дослідження процесів спікання в рамках цієї мезоскопічної кінетичної моделі будуть включати тривимірні конфігурації частинок, обмежені можливо тільки декількома шарами частинок через брак обчислювальних ресурсів. Наступна мета для нашого методу неадіабатичної динаміки – розробка алгоритмів, здатних рекордно не тільки точно, а й швидко обчислювати динаміку багатоатомних молекул. Вирішення проблеми знайдено в розробці суттєвого прискорення базового алгоритму за рахунок зменшення розмірностей простору Монте Карло інтегрування при послідовному використанні процедури т.з. «ре-Гаусенізації».

9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи впроваджені у викладання навчального курсу “Сучасні питання фізики твердого тіла” та «Комп’ютерне моделювання фізичних процесів» Фізико-математичного факультету, а саме, впроваджені нові розділи “Динаміка морфології НЧ в нерівноважних режимах дифузійного росту”, „Топологічні реакції в системі НЧ в процесі спікання”. За матеріалами роботи представлено до захисту кандидатську дисертацію Кузьменка В.В. “Динаміка поверхні наночастинок при їх дифузійному рості, спіканні та сублімації”, науковий керівник – д.ф.-м.н. проф. В.М. Горшков. Низка отриманих теоретичних результатів знайшла підтвердження та використання в лабораторіях Centre of Advance Material Processing (CAMP), Clarkson University, NY, USA.

10. Форма участі інвестора

11. Обсяг інвестицій

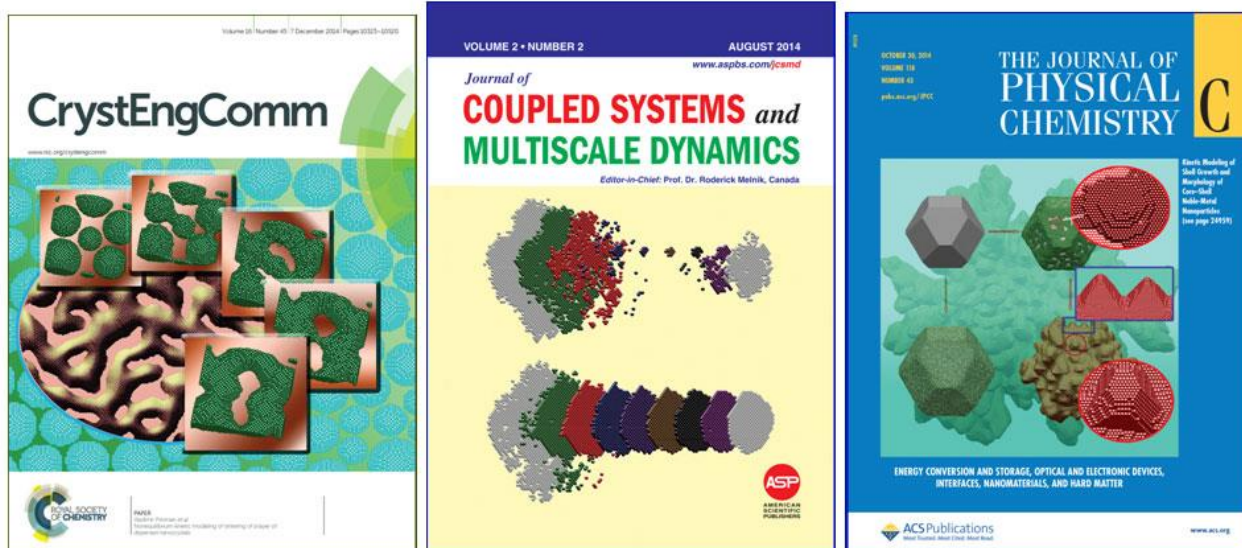
12. Мета інвестицій

13. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ”КПІ”, фізико-математичний факультет, кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла,

(044) 204-81-24, fmf@kpi.ua

14. Фото розробки



15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

Результати досліджень опубліковані в 9 статтях в журналах з Impact Factor від 3 до 10.2, всі вони входять до наукометричної бази даних Scopus; зроблено 14 доповідей на конференціях різного рівня. Проведено годинні семінари в Clarkson University, NY, USA, та Texas A&M University, Doha, Qatar.

1. V.Gorshkov, V. Kuzmenko, V. Privman. Nonequilibrium Kinetic Study of Sintering of Dispersed Nanoparticles. CrystEngComm, v.15(36), 2013, pp. 7177-7191
2. V. Gorshkov, S. Tretiak, D. Mozyrsky. Semiclassical Monte-Carlo approach for modeling non-adiabatic dynamics in extended molecules. Nature Communications 4, 2013, Article number: 2144, doi:10.1038/ncomms3144
3. V.Gorshkov, V. Kuzmenko, V. Privman. Modeling of Growth Morphology of Core-Shell Nanoparticles The Journal of Physical Chemistry C; 2014, 118 (43), pp 24959–24966; DOI: 10.1021/jp506331u. (Impact factor 4.835)

4. V.Gorshkov, V. Kuzmenko, V. Privman. Nonequilibrium kinetic modeling of sintering of a layer of dispersed nanocrystals. *CrystEngComm*, 2014, 16, pp.10395-10409 DOI: 10.1039/C4CE01477D, (Impact factor 3.858)
5. V. Gorshkov, V. Privman O. Zavalov. Formation of nanoclusters and nanopillars in nonequilibrium surface growth for catalysis applications: growth by diffusional transport of matter in solution synthesis. *Heat and Mass Transfer*, March 2014, Volume 50, Issue 3, pp 383-392 . (Impact factor 2.522)
6. V.Gorshkov, V. Kuzmenko, V. Privman. Mechanisms of interparticle bridging in sintering of dispersed nanoparticles. *Journal of Coupled Systems and Multiscale Dynamics* 09/2014; v.2, pp. 91-99, DOI: 10.1166/jcsmd.2014.1043.
7. V. Gorshkov, A. White, R. Wang, S. Tretiak, D. Mozyrsky. Semiclassical Monte-Carlo: A First Principles Approach to Non-adiabatic Molecular Dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 141, 184101-1, 2014, (Impact factor 3.122)
8. V. N. Gorshkov, A.J. White, S. Tretiak, D. Mozyrsky. Non-adiabatic molecular dynamics by accelerated semiclassical Monte Carlo. *J. Chem. Phys.* 143, 014115 (2015); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4923473>
9. V.Gorshkov, V. Kuzmenko. Growth of Catalytically Active Nanostructures in the onequilibrium Epitaxy Regime. *Ukrainian J. Phys.* 2015. Vol. 60, No. 6, p.546-552, doi: 10.15407/ujpe60.06.0546

16. Ключові слова

Чисельне моделювання, Метод монте-карло, Нерівноважна динаміка, Дифузійний ріст, Керування морфологією нанооб'єктів, Наночастинки ядро-оболонка, Спікання наноструктур, Неадіабатична динаміка