

Теоретичні та експериментальні дослідження морфології та оптичних властивостей фотохімічно/термічно синтезованих нанорозмірних частинок з характерними спектрами поверхневого плазмонного резонансу

Теоретические и экспериментальные исследования морфологии и оптических свойств фотохимически / термически синтезированных наноразмерных частиц с характерными спектрами поверхностного плазмонного резонанса

Theoretical and experimental studies of the morphology and optical properties of photochemically / thermally synthesized nanoparticles with characteristic surface plasmon resonance spectra

1. **Номер державної реєстрації теми - 0109U001600.**
2. **Науковий керівник - д.ф.-м.н., проф. Горшков В.М., Горшков В.Н., Gorshkov Vyacheslav N.**
3. **Суть розробки, основні результати.**

(укр.)

Науковий інтерес до нанорозмірних частинок (НЧ) благородних металів та утворених при їх осадженні розвинених металічних поверхонь зумовлений їхніми унікальними фізичними властивостями, зокрема підсиленням лінійних і нелінійних оптичних явищ в середовищах, що контактують з такими наноструктурами. Морфологічні характеристики НЧ визначають їх каталітичні, сенсорні, оптичні властивості. В зв'язку з цим надзвичайно важливим є виявлення факторів, від яких залежить морфологія наночастинок, які утворюються в багатокомпонентному розчині з урахуванням кінетичних явищ в розчині та на поверхні НЧ, що здійснено в даній роботі за допомогою розвинених авторами методів чисельного моделювання.

Проведено чисельне дослідження тривимірної моделі дифузійного росту наночастинок, внутрішня будова яких відповідає кристалічним ґраткам різних типів. Розглянуто самоузгоджену систему нанокристал /наколишне середовище. Враховано динаміку поверхневих частинок кластеру, які з різним ступенем ймовірності можуть змінювати своє положення при переході в сусідні вакансії ґратки або відриватися від поверхні. Отримані результати демонструють базові принципи контролю форми зростаючих наночастинок з початкового ядра малих розмірів. Показано, що для однієї і тієї ж кристалічної ґратки можна отримувати наночастинок різних форм; отримання навіть правильних багатогранників відбувається в невірноважному режимі; еволюція форми кластеру може бути контрольована за допомогою зміни температури системи і концентрації вільних атомів в середовищі, що оточує зростаючий кластер. Виявлено, що чітко визначені поверхневі риси бажаної конфігурації при вирощуванні наноструктур на підкладці отримуються для відносно вузьких діапазонів значень параметрів росту для величин, пов'язаних з швидкістю дифузії речовини на поверхню і температурою.

Результати досліджень демонструють можливості контрольованого синтезу, модифікації та управління оптичними характеристиками наноструктурованих систем. Одержані теоретичні висновки використано для розвитку методів керованого фотохімічного/термічного синтезу НЧ Ag та Au в колоїдах та прозорих плівках кремнезему з відомою морфологією нанокластерів.

(рос.)

Научный интерес к наноразмерным частицам (НЧ) благородных металлов и образованных при их осаждении развитых металлических поверхностей обусловлен их уникальными физическими свойствами, в частности усилением линейных и нелинейных оптических явлений в средах, которые контактируют с такими наноструктурами. Морфологические характеристики НЧ определяют их каталитические, сенсорные, оптические свойства. В этой связи чрезвычайно важным является выявление факторов, от которых зависит морфология наночастиц, которые образуются в многокомпонентном растворе с учетом кинетических явлений в растворе и на поверхности НЧ, что осуществлено в данной работе с помощью развитых авторами методов численного моделирования.

Проведено численне дослідження тривимірної моделі дифузійного росту наночастиць, внутрішнє строєння котрих відповідає кристалічній ґратці різних типів. Розглянуто самосогласовану систему нанокристалл / оточуюча середина. Враховано динаміку поверхневих частинок кластера, котрі з різною ймовірністю можуть змінювати своє положення при переході в сусідні вакансії ґратки або відірватися від поверхні. Отримані результати демонструють базові принципи контролю форми ростучих наночастиць з початкового ядра малих розмірів. Показано, що для одної і тій же кристалічній ґратці можна отримати наночастиць різних форм; отримання навіть правильних багатогранників відбувається в неравновесному режимі; еволюція форми кластера може бути контролювана з допомогою зміни температури системи і концентрації вільних атомів в середі, оточуючій ростучий кластер. Виявлено, що чітко визначені поверхнові риси бажаної конфігурації при вирощуванні наноструктур на підложці отримуються для відносно вузьких діапазонів значень параметрів росту для величин, пов'язаних зі швидкістю дифузії речовини на поверхню і температурою.

Результати досліджень демонструють можливості контролюваного синтезу, модифікації і управління оптичними характеристиками наноструктурованих систем. Отримані теоретичні висновки використані для розвитку методів управляемого фотохімічного / термічного синтезу НЧ Ag і Au в колоїдах і прозорих плівках кремнезему з відомою морфологією нанокластерів.

(англ.)

Scientific interest in noble metals nanoparticles (NPs) and nanostructured metal surfaces formed by their deposition is caused by their unique physical properties, including surface enhancement of linear and nonlinear optical phenomena in the media in contact with such nanostructures. Morphological characteristics of NPs determine their catalytic, sensor, optical properties. Thus, it is of great importance to identify factors that affect the morphology of nanoparticles formed in multicomponent solution with regard to kinetic phenomena in solution and on the NPs surface. This is accomplished in present work with help of numerical simulation methods developed by the authors.

Numerical study of 3D model of nanoparticles diffusion growth, whose internal structure corresponds to the different types of crystalline lattice is carried out. Self-consistent nanocrystals / environment system is considered. Dynamics of cluster's surface particles, which may change their position at the transition to nearest neighbor vacancies or detach from the surface with various degree of probability, is considered. The obtained results demonstrate the basic principles of shape control of nanoparticles growing from the initial nucleus of small size. It is shown that for the same crystal lattice nanoparticles of different shapes can be obtained; even regular polyhedrons are formed in nonequilibrium growth mode; the cluster form evolution can be controlled by changing the temperature and free atoms concentration in the environment surrounding the growing cluster. It is found that well-defined surface features are obtained for relatively narrow ranges of parameter values, for those quantities which are related to the on-surface diffusion rate and to temperature.

The research results demonstrate the possibility of controlled synthesis, modification and management of optical characteristics of nanostructured systems. The obtained theoretical findings are used to develop methods for controllable photochemical / thermal synthesis of Ag and Au NPs in colloids and transparent silica films with known nanoclusters morphology.

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

- Патент на корисну модель. Спосіб одержання розчинів нанорозмірного срібла. / Еременко А.М., Смирнова Н.П. - Заявка № U201108786 від 12.07.11.
- Патент на корисну модель. Антимікробний композит / Еременко А.М., Смирнова Н.П. - Заявка № U201109395 від 27.07.11.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати НДР відповідають світовому рівню. Математична модель, за допомогою котрої отримано результати НДР, дозволяє моделювати системи, в яких нараховується

декілька мільйонів вільних та зв'язаних атомів, що не має аналогів у світі. Результати роботи опубліковані в журналі "Langmuir", який є найбільш рейтинговим у світі в області фізики наночастинок, журналі Physics E та інших журналах з імпаکت-фактором. Теоретичні дослідження виконувались в співдружності з експериментальними групами в Centre for Advance Material Processing, Clarkson University, Potsdam, NY, USA, Los Alamos National Laboratory (договір LANL-MOU-0039), NM, USA та в Center for Emerging Energy Technologies, Department of Chemical and Nuclear Engineering, University of New Mexico, Albuquerque, USA.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Фотохімічний метод одержання наночастинок в реакції фотовідновлення іонів металу, що розроблений у даній НДР, має переваги порівняно з іншими методами: дешевизна та доступність реактивів, процес контролюється інтенсивністю світла і не потребує великих енерговитрат та складної апаратури.

Розроблена авторами математична модель росту НЧ дозволяє розраховувати наночастинок, які утворені з кількох мільйонів атомів металу, такі великі системи недосяжні для методів сучасної квантової хімії. Використання оригінальних алгоритмів математичного моделювання, розроблених авторами проекту, є перспективним при теоретичних дослідженнях контрольованого синтезу НЧ.

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

Результати досліджень є актуальними для практичного використання у наноелектроніці, оптоелектроніці, надчутливій хімічній діагностиці, медицині, фармакології, екології, криміналістиці та інш. Запропонований в роботі метод синтезу наночастинок Ag та Au з контрольованою морфологією є перспективним для створення бактерицидно активних середовищ, високоефективних каталізаторів, субстратів для визначення ультра-мікро кількостей органічних речовин методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС).

8. Стан готовності розробки.

Результати моделювання, одержані в роботі, дають впевненість успішного вирішення проблем самоорганізованого формування нанокластерів, де ще залишаються нерозв'язаними питання реалізації різних можливих форм нанокластерів, їх залежності від кількості атомів, які їх формують, швидкості росту, впливу характеристик оточуючого середовища або підкладки. Оптимізація процесів осадження атомів металу на підкладку в дифузійному режимі вимагає пошуку параметрів, коли при мінімальному використанні металу досягається значна інтегральна поверхня з бажаною орієнтацією (111) граней.

Навіть сьогодні, незважаючи на численні роботи, у світовій науці немає кінцевого теоретичного опису домінуючого механізму підсилення нелінійних оптичних явищ металічними наноструктурами, тому ця проблема, як і проблема розробки нових методів одержання і стабілізації металічних НЧ, задають перспективи для подальшої роботи.

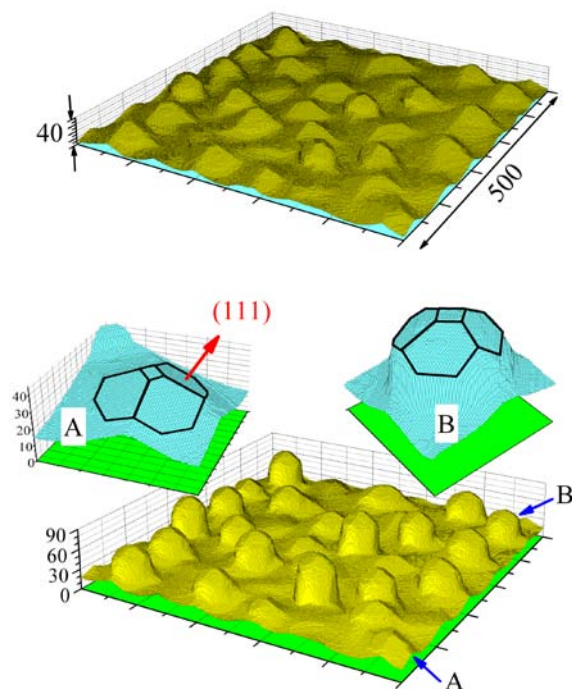
9. Існуючі результати впровадження.

Матеріали впроваджені у викладання навчального курсу „Спеціальні розділи експериментальної фізики” для студентів фізико-математичного факультету, підготовлено розділи „Розробка алгоритмів для моделювання росту наночастинок” та „Проведення моделювання росту металевих наночастинок”.

За матеріалами роботи захищені дві кандидатські дисертації.

10. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ"КПІ", фізико-математичний факультет, кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла, (044) 406-82-51, e-mail: fmf@kpi.ua



Верхня панель: Режим росту ізольованої піраміди для $t = 22.5 \times 10^6$, для значень параметрів $n = 2 \times 10^{-3}$, $p = 0.7$, $\alpha = 2.0$. Нижня панель: Ілюстрація зростання, що проводиться для значень часу, які дещо виходять за межі режиму “плато” (режиму росту ізольованих кластерів), для $t = 27.5 \times 10^6$. Діаграми на вставці показують розташування гексагональних, переважно (111) орієнтованих ділянок поблизу вершин двох типових пірамідальних піків, позначених А та В, що досягли різних висот на останній стадії зростання.

11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки.

1. Models of Synthesis of Uniform Colloids and Nanocrystals / V. Gorshkov and V. Privman // *Physica E* - 2010 - Vol. 43 - P. 1-12.
2. Shape Selection in Diffusive Growth of Colloids and Nanoparticles / V. Gorshkov, A. Zavalov, V. Privman // *Langmuir* – 2009 - Vol. 25, - P. 7940–7953.
3. Morphology of Nanoclusters and Nanopillars Formed in Nonequilibrium Surface Growth for Catalysis Applications, V. Gorshkov, O. Zavalov, P. B. Atanassov, V. Privman // *Langmuir*. - 2011, - 27 (13), - pp 8554–8561.
4. Nonequilibrium Surface Growth of Nanoclusters and Nanopillars for Catalysis Applications. Vyacheslav Gorshkov, Lyudmila Gertmash, Vladimir Privman *13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, the ECASIA '09*. Antalya, Turkey.
5. Formation of Nanoclusters and Nanopillars in Nonequilibrium Surface Growth for Catalysis Applications: Growth by Diffusional Transport of Matter in Solution Synthesis, V. Privman, V. Gorshkov and O. Zavalov, *Proc. Conf. ITP 2011, Article 11*, Pages 4-2 to 4-12, edited by S. S. Sadhal (University of Southern California Press, 2011); e-print [arXiv:1106.4592](https://arxiv.org/abs/1106.4592)
6. Nanostructured silver substrates with stable and universal SERS properties: application to organic molecules and semiconductor NPs / M.V. Chursanova, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, O. Lytvyn, M.Ya. Valakh, I.A. Khodasevich, D. Lehmann, D.R.T. Zahn, C. Waurisch, S.G. Hickey // *Nanoscale Res Lett.* – 2010. – Vol. 5. – P. 403-409.
7. Effect of conjugation with biomolecules on photoluminescence and structural characteristics of CdSe/ZnS quantum dots / L. V. Borkovska, N. E. Korsunskaya, T. G. Kryshchuk, L. P. Germash, K. Yu. Pecherska, S. Ostapenko and G. Chornokur. // *Semiconductors*, - 2009 - Volume 43, Number 6 - Pages 775-781.
8. Оптические свойства и РФЭС-характеризация биметаллических наночастиц Ag/Au в пористых силикатных золь-гель пленках / А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Г.Р. Яшан, Э. Оскароглу, Г. Эрташ, Ш. Сюзер // *ХФТП*. - 2010. - 1.(1). - С. 94–102.

9. Formation, physical – chemical and bactericide properties of stabilized silver nanostructures on the surface of disperse silica / I. Mukha, A. Eremenko, N. Smirnova, G. Korchak, A. Mikhiyenkova, I. Chekman // Chemistry, Physics and Technology of Surface - Kyiv: Naukova Dumka, 2009. - Vol. 15. - pp. 255–266.
10. Яшан Г.Р., Ліннік О.П., Єременко Г.М., Смірнова Н.П. Фотосенсибілізований розклад тетрацикліну гідрохлориду в присутності плівок кремнезему, модифікованих наночастинками Ag і Au // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – В.15. – С. 246 – 254.
11. Mukha I., Eremenko A., Korchak G., Michienkova A. Antibacterial Action and Physicochemical Properties of Stabilized Silver and Gold Nanostructures on the Surface of Disperse Silica //Journal of Water Resource and Protection , 2010, V. 2, N. 2 , p.131—136
12. Єременко А. М., Смирнова Н. П., Муха Ю. П., Яшан Г. Р. Синтез, свойства и применение наночастиц серебра и золота в кремнеземных матрицах //Теоретическая и экспериментальная химия, -2010- Т. 46, № 2, , стр. 67-86
13. Eremenko A., Smirnova N., Yashan H., Ozkaraoglu E., Ertas G., Suzer S. Optical properties and XPS-characterization of Ag/Au bimetallic nanoparticles in porous sol-gel silica films obtained upon UV-irradiation and thermal treatment // Химия, физика и технология поверхности, 2010. - т.1,N1, - 94-102
14. Eremenko A., Smirnova N., Gnatiuk I., Linnik O., Vityuk N., Mukha Y., Korduban A. Silver and Gold Nanoparticles on Sol-Gel TiO₂, ZrO₂, SiO₂ / Surfaces: Optical Spectra, Photocatalytic Activity, Bactericide Properties « Chapter in Book 3: Composite Materials, pp.51 – 82, INTECH
15. Surface enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanoparticles / M.V. Chursanova, V.M. Dzhagan, O.S. Lytvyn, M.Ya. Valakh, M. Danailov, I.A. Khodasevich, V.A. Orlovich // Proc. of the International conference on laser application in life sciences LALS-2010. – Oulu (Finland), 2010. – p. 198.
16. Photo- and thermally generated gold nanoparticles on the disperse silica surface: synthesis and properties / I. Mukha, A. Eremenko, N. Smirnova, M. Valakh, M. Chursanova, V. Dzhagan, A. Doroshenko // Proc. of the 5th International Conference On Gold Science, Technology And Its Applications «Gold 2009» – Heidelberg, Germany, 26-29 July, 2009. – p. 267.