



#### 공학석사 학위논문

## 나노입자의 구조를 제어하는 리간드-나노입자 상호작용에 대한 다중 스케일 조사

2021년 8월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

강 도 훈

### 나노입자의 구조를 제어하는 리간드-나노입자 상호작용에 대한 다중 스케일 조사

지도교수 박 정 원

이 논문을 강도훈 석사 학위논문으로 제출함

2021년 6월

서울대학교 대학원 화학생물공학부 강 도 훈

강도훈의 석사 학위논문을 인준함

2021년 6월

위	원		장	현	택	환	
부	위	원	장	박	정	원	
위			원	0]	원	보	

#### 국문초록

다양한 종류의 금속 나노입자에 표면 선택적으로 흡착하여 콜 로이드상 나노입자 합성과정 동안 나노입자의 모양과 크기 그리고 광학, 자기, 촉매 특성을 조절하는 리간드는 나노입자와의 직접 결 합 및 van der Waals 상호작용을 통해 복잡한 양상으로 빠르게 흡착 및 탈착을 이룬다. 특히 이러한 흡착 양상은 step, edge, kink 로 대칭성이 낮은 나노입자와의 상호작용에서 더욱 복잡해지므로 복잡한 구조에서 효율적으로 리간드 흡착 양상을 분석하고 이에 따른 나노입자 구조 제어에의 영향을 분석하는 방법이 필요하다. 본 논문에서는 분자 동역학 및 기계학습 기반 제일 원리 계산을 통한 다중 스케일 조사를 통하여 서로 다른 리간드 시스템하에서 의 금 나노입자 융합 과정의 차이를 분석하고, 백금 나노입자와 PVP의 흡착 에너지를 인공 신경망을 통해 예측, 흡착 양상을 분 석하였다. 이러한 다중 스케일 조사를 통하여 이중성분 리간드 시 스템에서 나타나는 향상된 유동성이 금 나노입자의 빠른 접근 및 구조 이완 과정을 보임을 나타내며 백금 나노입자의 PVP 흡착 에 너지는 흡착 부위의 CN뿐만 아니라 주변 환경의 기하학적인 특성 에 영향받음을 확인하였다.

주요어 : nanoparticle-ligand interaction, molecular dynamics, DFT, in-situ TEM

학 번 : 2019-27957

목 차

제 1 장 서론1
제 2 장 본론
제 1 절 분자 동역학 및 액상 투과전자현미경을 통해 관찰한
금 나노입자 융합 과정 중 리간드의 영향 분석3
1. 서론
2. 시뮬레이션 및 실험 방법
3. 시뮬레이션 및 실험 결과
제 2 절 실제 나노입자 3차원 구조에 대한 기계학습 기반
제일 원리 계산을 통해 관찰한 백금 나노입자 상
리간드 흡착 현상
1. 서론 ·······19
2. 실험 방법
3. 실험 결과
제 3 장 결론
창고무허

#### 표 목 차

#### 그림목차

[그림 1-2] 서로 다른 CTAB, OA 혼합비에 따른 금 나노막대 위 리간드 이중충 개형 ......8 [그림 1-3] 금 표면으로부터의 거리에 따른 리간드 내 질소 원자 [그림 1-4] 각 리간드 층의 Ensenble-averaged MSD ..... 12 [그림 1-5] CTAB 리간드 층의 Ensenble-averaged MSD ......13 [그림 1-6] 금 나노입자 접근 전, 후의 각 리간드 시스템 형태 및 [그림 1-7] 시간에 따른 금 나노입자 접근과정의 TEM 이미지·16 [그림 1-8] to 이후 시간에 따른 금 나노입자 구조 이완 과정의 TEM 이미지 ......18 [그림 2-4] 흡착 부위의 generalized coordination number와 평균 [그림 2-5] 비슷한 CN을 갖으나 다른 흡착 에너지를 가지고 있는 

#### 제 1 장 서론

나노입자 표면에 흡착되는 리간드는 나노입자의 물리적, 전기적 특성 을 조절하는데 큰 역할을 수행하기 때문에 그들의 나노입자 표면과의 상 호작용을 해석하는 것은 나노입자 합성과 응용에 있어 중요하다. 예를 들어, 다양한 종류의 금속 나노입자에 리간드의 선택적인 흡착은 콜로이 드상 나노입자 합성과정 동안 나노입자의 모양과 크기를 조절하며 이에 따른 광학, 자기 및 촉매 특성을 결정한다[1, 2]. 또한, 표면-흡착 리간드 는 용액 상의 나노입자 간 상호작용을 조절하여 self-assembled 구조 형 성을 결정한다[3-5]. 나노입자의 광전자 응용에서는 리간드의 길이, 형태, 그리고 작용기에 따라 양자점 간의 charge transfer의 동역학이 조절되 므로 합성된 양자점의 localized surface plasmon resonance를 바꿀 수 있다[6].

상호작용하는 나노입자의 정전기 및 강한 반발력의 강도는 나노입자 사이에 배치된 리간드의 전하 및 수 밀도에 의해 조절된다[7]. 게다가, 흡착 에너지는 표면 선택적이기 때문에 다른 결정 면에 흡착된 리간드의 수 밀도는 균일하지 않다. 이러한 서로 다른 리간드 밀도는 표면 리간드 에 의해 비교적 덜 방해를 받는 특정 표면 방향을 따른 나노입자 융합을 유도할 수 있다[8]. 이후 결합된 입자의 형태는 표면 리간드의 표면 선택 적인 안정화에 의해 결정된다. 따라서, 실제 합성에서 발생하는 결합의 과정(접근, 접촉, 병합, 구조 이완)에서의 특징들은 합성에 이용되는 리간 드의 종류, 밀도, 분자 구조에 따라 다를 수 있다. 이러한 나노입자 합성 에 있어 리간드의 영향은 일반적으로 콜로이드 합성의 정밀한 제어를 위 해 사용되는 두 가지 이상 유형의 혼합 리간드 시스템에서 더욱 복잡해 진다.

따라서 본 논문에서는 분자 동역학 및 제일 원리 계산을 통하여 리간 드-나노입자 간의 상호작용에 대해서 분석하고 나노입자 콜로이드상 합 성에 있어서 어떠한 영향을 미치는가에 대해 다중 스케일로 조사하고자 한다. 분자 동역학의 경우 나노초(ns) 단위에서 직접 용매 입자가 존재 하는 환경에서 나노입자 합성과정에서 리간드의 동역학적인 영향을 살펴 보고자 하며, 제일 원리 계산에서는 edge, kink, terrace 등 복잡한 low-symmetry 구조를 갖는 나노입자 표면에서의 리간드-나노입자의 실 제 상호작용 에너지에 대해서 논의하고자 한다.

#### 제 2 장 본론

제 1 절 분자 동역학 및 액상 투과전자현미경을 통 해 관찰한 금 나노입자 융합 과정 중 리간드의 영향 분석

※ 해당 절은 American Chemical Society의 허가를 받아 Bae, Y.; Lim, K.; Kim, S.; Kang, D.; ... Park,
J. Ligand-Dependent Coalescence Behaviors of Gold Nanoparticles Studied by Multichamber Graphene Liquid Cell Transmission Electron Microscopy. Nano Letters 2020, 20(12), 8704-8710.
의 내용을 자기인용함을 알린다.

\* This chapter is reprinted (adapted) with permission from Bae, Y.; Lim, K.; Kim, S.; Kang, D.; ... Park, J. Ligand-Dependent Coalescence Behaviors of Gold Nanoparticles Studied by Multichamber Graphene Liquid Cell Transmission Electron Microscopy. Nano Letters 2020, 20(12), 8704-8710. Copyright 2020, American Chemical Society. 1. 서론

나노입자의 화학적, 촉매적, 광학적 성질은 그들의 구조에서 비롯된다. 또한, 나노입자의 형태와 결정성은 콜로이드 합성이 성장하는 동안 결정 된다. 비등방성 형태, 다결정 구조, defect를 통해 독특한 물성을 가진 나 노입자는 나노입자 융합 등의 비고전적인 경로를 통해 쉽게 합성된다. 예를 들어, 높은 grain boundary 밀도 또는 multifold twin 구조를 가진 나노입자는 표면 또는 grain boundary의 active site의 형성으로 인해 높 은 촉매 활성을 나타낸다[9]. 또한, 고유한 분광 특성을 보이는 high-branched 나노입자는 나노입자 간의 자가 조립 현상을 통해 만들 어질 수 있다[10-12]. 많은 연구자는 나노입자의 융합 메커니즘을 in-situ 관측 및 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 연구했으며, 이는 나노 입자 구조의 미세 제어를 위한 합성 중 융합 과정의 조절에 잠재적으로 도움이 될 수 있다[13-18]. 융합 과정은 나노입자 쌍의 접근, 접촉, 병합 및 구조적인 이완 과정을 거친다[19]. 융합 과정 중 나노입자 쌍이 접촉 직전에 짧은 입자 간 거리에 위치할 경우 빠르게 접근하여 함께 붙는 jump-to-contact 과정이 관찰될 수 있다[20]. 또는, 융합하는 나노입자 쌍의 misalignment 정도는 융합된 나노입자가 grain boundary를 포함하 는지 아닌지를 결정한다[21]. 나노입자 쌍이 작은 각도만큼의 misalignment를 보일 경우, 융합은 그 쌍의 결정면을 정렬하고, 그다음 에 입자 접촉이 이루어지며, 그 결과 단일 결정성을 나타내는 나노입자 를 형성하게 된다[8].

분자 동역학 시뮬레이션은 나노입자 합성과정에서 표면 흡착 리간드 의 거동 및 형성 및 합성과정에 있어서 리간드의 역할을 분석할 방법이 다[22-24]. 기존의 방법의 경우에는 한 종류의 리간드에 대해서 해당 리 간드의 energetics 또는 ensemble-averaged 형태가 어떻게 나노입자 형 성에 영향을 미치는가에 대해서 분석하였다. 하지만 나노입자 구조의 정 교한 제어를 위해서 두 종류 이상의 리간드 혼합이 사용되는 동시에 이 러한 리간드들은 실제 합성 환경에서 활발하게 흡착 및 탈착을 겪기 때

- 4 -

문에 동역학적인 관점에서의 분석 또한 중요하게 다뤄져야 한다[25]. In-situ 액상 투과전자현미경 (TEM)은 이러한 동적인 나노입자 합성 및 융합 과정을 직접 실험적으로 관찰하는 방법이다[26-34]. 그러나, 다 성분 리간드 시스템의 나노입자 융합 kinetics에 미치는 영향을 정량적으 로 분석하기 위해서는 정제된 환경에서 수많은 나노입자의 운동 궤적을 획득할 수 있어야 한다. 최근, 규격화된 치수를 가진 챔버형 액체 셀의 발전은 이러한 다중 액상 TEM 관측을 가능하게 하였다[35-38]. 본 1절 에서는 분자 동역학 및 다중 챔버 그래핀 액체 셀 내 정량적 액상 TEM 관찰을 채택하여, 금 나노입자의 융합 과정의 리간드 영향을 논의한다. 금 표면에서의 단일 성분 및 이중성분 리간드 시스템에 대한 분자 동역 학 시뮬레이션과 금 나노입자의 수많은 융합 궤적을 TEM을 통해 분석 한 결과, 금 나노입자 융합 과정은 리간드 시스템에 영향을 받으며 이중 성분 리간드가 보이는 향상된 유동성이 나노입자 접근과정과 구조 이완

2. 시뮬레이션 및 실험 방법

본 1절에서는 수용액상 금 나노입자와 hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) 단일 성분 리간드 시스템 또는 CTAB과 n-octylamine (OA) 3:1 이중성분 리간드 시스템으로 구성된다. CTAB은 금 나노입자 표면에 이중층을 형성하는 것으로 알려져 있으므로[39-42] 분자 동역학 시뮬레이션 또한 이에 맞춰 진행하였다. 분자 동역학 시뮬레이션은 LAMMPS 패키지를 이용하여 진행하였다[43]. 해당 시스템에서 물분자 는 TIP3P 모델을 통하여 모사하였으며, 유기입자인 리간드의 상호작용 을 기술하는 force-field로는 CHARMM36을 사용하였다[44]. 금속과 유 기입자 간의 상호작용을 기술하는 force-field는 CHARMM force-field의 확장형인 CHARMM-METAL force-field를 이용하였다[45].

금 나노입자 표면 위 리간드의 유동성을 관측하기 위한 시스템은 2차 원의 무한한 크기의 금 나노막대를 41 Å × 41 Å × 150 Å 상의 periodic boundary condition에 배치하고 노출된 나노입자 표면을 각 (100), (110), (111) FCC 격자 표면으로 나누어 세 시스템을 구성하였다. CTAB과 OA는 나노막대 표면 위, 아래로 배치하였으며 CTAB 단일 성 분 리간드 시스템에서는 시뮬레이션 시스템 내에 212개씩 배치하였다. 이중성분 리간드 시스템은 OA의 비율에 따라 각각 C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(여기서 x는 CTAB의 분율, 100, 75, 67, 50, y는 OA의 분율, 0, 25, 33, 50)로 CTAB:OA의 3:1, 2:1, 1:1 비율을 재현하되, 전체 리간드 개수는 212개로 구성하였다. 시뮬레이션 시스템은 에너지 최적화 과정을 진행 후, 열역학 적 평형에 도달하게끔 300K, 1bar의 NPT ensemble에서 10ns 동안 진행 하였다. 그 후 추가적인 10ns 동안 추출한 정보를 이용해 데이터를 구성 하였다.

금 나노입자 표면 리간드에 따른 나노입자 접근과정 변화를 관측하기 위한 시스템은 지름 2 nm 구형 금 나노입자 두 개를 준비하였으며 각 나노입자는 상기 나노막대 시스템과 같은 면적대비 리간드 수를 맞추어 CTAB 및 OA 리간드 24개씩 부착하였다. 단일 성분 CTAB 리간드 시 스템의 경우 CTAB 24개씩, 3:1 이중성분 리간드 시스템의 경우 CTAB 18개, OA 6개씩 구성하였다. 그 후 시간에 따라 금 나노입자 거리를 줄 이면서 umbrella sampling을 10 ns 동안 진행하였다.

액상 TEM 관찰을 위해 사용한 다중 챔버 그래핀 액체 셀은 다공성 anodic aluminum oxide (AAO) membrane에 금 나노입자 용액을 담지 한 후, 그래핀을 위, 아래로 부착하여 제조되었다(그림 1-1). 각 챔버의 크기는 지름 70-80 nm, 깊이 50-60 nm이다. 평균 담지되는 용액의 두께 는 39.8 ± 11.5 nm이며 충분히 지름 5 nm 정도 크기의 금 나노입자의 병합 과정을 관찰할 수 있는 정도이다. 실험에 사용한 단일 성분 리간드 시스템은 금 나노입자 전구체인 HAuCl<sub>4</sub> 용액 0.5 mM과 CTAB 37.5 mM로 준비되었으며, 이중성분 리간드 시스템은 동일한 농도의 HAuCl<sub>4</sub> 용액에 CTAB 37.5 mM 및 12.1 mM의 OA가 준비되었다.

TEM 관찰에 사용한 관측장비는 JEM-2100F 장비를 이용하며 200 kV 운용하에 UltraScan 1000XP CCD detector를 통해 이미지를 획득하

였다. In-situ TEM 영상은 10 fps 속도로 촬영되었으며 영상 촬영간 전 자빔의 dose rate는 전자빔 조사를 통해 금 나노입자 전구체의 성장 및 나노입자 융합 과정을 유도하도록 4000-8000 e<sup>-</sup>Å<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>로 일정하게 유지 되었다.



그림 1-1 (a) 다중 챔버 그래핀 액체 셀 모식도. (b, c) 단일 성분 리간 드 시스템 및 이중성분 리간드 시스템 하 금 나노입자의 융합 과정 모 식도

3. 시뮬레이션 및 실험 결과

10ns NPT ensemble 이후 열역학적 평형을 이루고 있는 각 금 나노 막대별로 단일 성분 리간드 시스템 및 이중성분 리간드 시스템의 개형은 그림 1-2와 같다. CTAB 단일 성분 리간드 시스템에서의 리간드 이중층 의 두께는 이전 보고된 논문과 같이 CTAB 내부 질소 원자의 수밀도에 서 그래프에서 첫 번째 peak과 두 번째 peak 사이 간의 거리로 측정되 었다[23]. 측정된 CTAB 이중층의 두께는 3.2 nm로 기존 보고된 CTAB 리간드 층의 두께와 같다. 리간드 시스템에 비율에 상관없이 모두 금 표 면에 이중층을 형성하고 있으며 이중성분 리간드 시스템에서 OA의 비 율이 증가함에 따라 리간드 층의 두께가 감소하며 리간드 이중층이 무질 서하게 분포하게 됨을 볼 수 있다(그림 1-3). 이러한 두께의 감소는 OA 의 chain 길이가 CTAB의 chain 길이 보다 짧기 때문이며 짧은 OA의 길이로 인하여 각 CTAB, OA 혼합 시스템에서 OA 이중층의 두께가 CTAB 이중층 두께보다 얇은 것 또한 확인할 수 있다.



그림 1-2 서로 다른 CTAB, OA 혼합비에 따른 금 나노막대 (100), (110), (111) 위 리간드 이중층 개형



그림 3 금 표면으로부터의 거리에 따른 리간드 내 질소 원자의 수 밀도 (a-c): (100) 표면 (d-f) (110) 표면. (a, d) CTAB 및 OA의 질소 원자 (b, e) CTAB의 질소 원자 (c, f) OA의 질소 원자



그림 1-3(계속) 금 표면으로부터의 거리에 따른 질소 원자의 수 밀도 (g-i): (111) 표면. (g) CTAB 및 OA의 질소 원자 (h) CTAB의 질소 원 자 (i) OA의 질소 원자

추가로 금 나노입자-리간드 시스템의 동역학적인 관측을 위해서 시스 위층과 아래층을 나누고 해당 층 템별로 이중층의 리가드의 ensemble-averaged mean square displacement (MSD)를 계산하였다(그 림 1-4). 해당 계산된 MSD는 리간드 층 내에서 리간드들의 확산도 및 유동성에 대한 정보를 나타낸다. 계산한 MSD 그래프를 기반으로 도출 한 sub-diffusive behavior의 diffusion exponent α는 첫 번째 층과 두 번째 층 각각 0.26 및 0.61로 normal diffusion에 해당하는 1보다 작게 측정되었다. 이러한 sub-diffusive motion은 리간드 층 내 리간드 사이의 interdigitation으로 인한 confinement effect로 보인다[46, 47]. 게다가 각 MSD 그래프에서 알 수 있듯이, 금 표면의 종류 및 리간드의 종류에 상 관없이 바깥층에 해당하는 두 번째 층은 안쪽 층에 해당하는 첫 번째 층 보다 유동성이 좋았다(그림 1-5). MSD 그래프를 통해 계산한 sub-diffusion coefficient K₀는 그림 1-4e 및 4f와 같다. 모든 금 표면 위 첫 번째 및 두 번째 리간드 층에서 OA의 비율이 증가함에 따라서 K 。 또한 증가함을 확인할 수 있었으며 CTAB 및 OA의 MSD를 비교하였 을 때도 OA의 유동성이 높음을 볼 수 있다.

CTAB의 이중층은 CTAB 내부 alkylchaine의 높은 interdigitation enthalpy을 통해 안정화된다[48]. 하지만 CTAB보다 chain 길이가 짧은 OA을 섞음으로써 리간드 alkylchain 간의 정렬이 무질서해짐에 따라 interdigitation enthalpy는 감소하게 된다[49, 50]. 따라서 분자 동역학 시 뮬레이션의 결과는 이중성분 리간드 시스템이 단일 성분 리간드 시스템 보다 리간드의 자유로운 움직임을 가능하게 하여 융합 과정에 있어 금 나노입자의 빠른 접근 및 빠른 구조 이완을 나타낼 것을 시사한다.

추가적인 umbrella sampling 시뮬레이션에서는 단일 성분 리간드 시 스템 및 이중성분 리간드 시스템에서 리간드 부착된 금 나노입자가 서로 접근할 때 변화되는 에너지 총량을 비교하였다(그림 1-6). CTAB 단일 성분 리간드의 경우 접근 에너지 변화량이 - 22.4 kcal/mol인 반면, 이중 성분 리간드 시스템에서는 - 24.8 kcal/mol로 확인되어 이중성분 리간드 시스템이 금 나노입자 접근 또한 빠르게 유도함을 확인할 수 있다.



그림 1-4 (a-c) 각 리간드 층의 Ensenble-averaged MSD. (a) 금 (111) 표면, (b) (110) 표면, (c) (100) 표면. 위의 삼각형 표식은 두 번째 층의 MSD를, 아래 동그라미 표식은 첫 번째 층의 MSD를 나타낸다. (d) 첫 번째 리간드 층의 sub-diffusion coefficient K<sub>a</sub> (e) 두 번째 리간드 층의 sub-diffusion coefficient K<sub>a</sub>



그림 1-5 (a-c) CTAB 리간드 층의 Ensenble-averaged MSD. (a) 금 (111) 표면, (b) (110) 표면, (c) (100) 표면. (d-f) OA 리간드 층의 Ensenble-averaged MSD. (a) 금 (111) 표면, (b) (110) 표면, (c) (100) 표면. 위의 삼각형 표식은 두 번째 층의 MSD를, 아래 동그라미 표식은 첫 번째 층의 MSD를 나타낸다.



그림 1-6 금 나노입자 접근 전, 후의 각 리간드 시스템 형태 및 에너 지 변화 (a) CTAB 단일 성분 리간드 시스템 (b) CTAB, OA 이중성 분 리간드 시스템

상기한 시뮬레이션 결과를 실제 실험을 통해 관찰하기 위해서 다중 챔버 그래핀 액체 셀에서 액상 in-situ TEM 관측을 진행하였다. 전자빔 조사 하에서 융합 과정을 진행하는 두 금 나노입자의 궤적을 단일 성분 리간드 시스템과 이중성분 리간드 시스템에서 각각 41쌍, 45쌍에 대해 분석하였다.

먼저 융합 과정 중 접근과정에서 나타나는 두 시스템의 특징은 그림 1-7과 같다. 금 나노입자 표면이 서로 접촉하는 순간을 ta라 정의하고 ta 이전 두 나노입자 사이의 간격을 TEM 이미지에서 측정하였다. 단일 성 분 리간드 시스템에서 두 나노입자 사이 간격은 TEM 이미지 및 간격 궤적에서 볼 수 있듯이 점진적으로 감소하였다(그림 1-7 a, c). 이러한 특징은 단일 성분 리간드 시스템 하 모든 금 나노입자 쌍에서 나타났다. 그들의 간격 궤적은 CTAB으로 감싸진 금 나노입자들이 점진적으로 서 로 접근하다 1 nm 내외의 간격에서 jump-to-contact으로 접촉하는 형태 를 보여준다. 반면, 이중성분 리간드 시스템에서의 금 나노입자 거동은 입자 간 간격이 3.5 nm에서 1.5 nm로 급격하게 줄어드는 것을 볼 수 있 다(그림 1-2b, f). 이러한 급격한 간격의 감소는 이중성분 리간드 시스템 의 45쌍 중 22%에서 관측되었다. 그들의 TEM 이미지 및 간격 궤적은 간격이 3-6 nm로부터 1-2 nm로 빠른 감소를 보여주는 것으로 확인된 다. 이러한 범위는 CTAB 리간드의 길이가 2.2 nm이며 CTAB 이중층의 두께가 3.2 nm임을 미루어볼 때, 나노입자가 접근하면서 사이에 위치하 는 리간드 층이 분해되고 밀려 나오는 결과로서 해석된다. 간격이 1 nm 에 도달할 경우 이중성분 리간드 시스템에서 단일 성분 리간드 시스템과 같은 jump-to-contact 현상이 관측된다.

이러한 실험적인 관측은 그림 1-6에서 확인된 시뮬레이션 결과와도 일치한다. 금 나노입자-리간드 시스템에서 더 짧은 alkylchain을 가진 OA의 도입은 리간드 시스템의 유동성을 증가시키고 결과적으로 금 나 노입자 접근 및 나노입자 사이에 위치하는 리간드 층의 분해를 쉽게 한 다. 따라서 이중성분 리간드 시스템에서 더욱 빠르고 급진적인 접근형태 가 관측될 수 있다.



그림 1-7 시간에 따른 금 나노입자 접근과정의 TEM 이미지 (a) 단일 성분 리간드 시스템 (b) 이중성분 리간드 시스템 위에 표시된 시간은 접 촉이 일어나는 t<sub>0</sub> 시점으로부터 얼마큼 시간 전임을 나타내는 시간 Δt = t-t<sub>0</sub> 이며, 아래 표시된 거리는 접근하는 두 금 나노입자 간의 표면 거리 이며 거리에 따라 색을 칠하였다. (c-e) 단일 성분 리간드 시스템에서의 금 나노입자 사이 간격 궤적 (f-h) 이중성분 리간드 시스템에서의 금 나 노입자 사이 간격 궤적 (c)와 (f)에 표시된 점들은 (a), (b)의 각 이미지 와 매칭된다. (i) 단일 성분 리간드 시스템에서의 리간드 interdigitation 및 접근과정 개략도 (j) 이중성분 리간드 시스템에서의 리간드 interdigitation 및 접근 과정 개략도

또한, 나노입자의 접촉 후 병합한 나노입자들이 나타내는 구조 이완 과정을 TEM으로 관측하였다(그림 1-8). 대표적인 각 리간드 시스템에서 의 시간에 따른 구조 이완 과정은 그림 1-8a, b에 나타난다. 두 시스템 에서 접촉 시점 to로부터 두 나노입자를 연결하는 neck이 생성된 이후, 표면 확산에 따라 구형 나노입자로 재구성되는 것을 확인할 수 있다. 그 러나 이러한 구조 재구성 과정의 속도는 두 시스템에 있어서 확연히 다 른 것으로 확인되었다. 단일 성분 리간드 시스템의 경우 나노입자의 neck이 2.4초 이후에도 계속 관측되는 반면, 이중성분 리간드 시스템에 서는 1.2초 만에 급격하게 사라지는 것을 확인하였다. 그림 1-3c의 초기 bridge 길이 s는 ta에서 측정된 나노입자 장축의 길이로부터 ta 한 프레 임 이전에서 측정한 각 나노입자의 지름의 합을 뺀 것으로 계산되었다. 양의 s 값은 튀어나온 bridge로 인해 덤벨 형태의 나노입자를 구성함을. 음의 s 값은 합쳐진 나노입자의 형태가 눈사람 형태로 수축함을 뜻한다. 단일 성분 리간드 시스템의 병합된 나노입자 대부분은 평균 s 0.5 nm를 갖는 덤벨 형태를 보이지만, 이중성분 리간드 시스템의 나노입자의 47% 는 빠른 병합 과정으로 인하여 눈사람 형태를 띠고 있는 것으로 관측된 다.

융합 과정에 대한 정량적인 분석을 위해 시간에 따른 나노입자들의 circularity(C)를 계산하였다. 각 리간드 시스템에서 나노입자는 병합 과 정에서 C=1(완전한 구형)에 점근적으로 도달하는 것을 확인하였다. 하지 만 두 시스템에서 C의 변화 속도는 현저히 달랐다. 단일 성분 리간드 시 스템의 경우 C의 변화 경로가 넓게 분포하고 1에 도달하기까지 오랜 시 간이 걸리는 반면, 이중성분 리간드 시스템에서는 90% 이상의 나노입자 들이 5초 이내로 빠르게 표면 재구성이 일어나 구형에 도달하는 것을 확 인하였다. C의 변화 그래프를 기반으로 이완 과정의 속도 상수 k를 1 -C(Δt) = A×e<sup>-kΔt</sup>에 fitting 하여 계산하였다. 그림 1-8f에 관측되는 두 시 스템의 k 히스토그램은 단일 성분 리간드 시스템의 경우 대부분 2 s<sup>-1</sup>의 속도를 갖지만, 이중성분 리간드 시스템의 70%가 2 s-1보다 빠르고 30%는 12 s<sup>-1</sup>보다 빠름을 확인하였다. OA의 도입에 따른 리간드의 형태와 동역학적인 특성은 이중성분 리 간드 시스템의 빠른 C 변화를 유도하여 눈사람 형태의 금 나노입자가 빈번하게 관측되도록 하였다. 이러한 OA의 도입에 따른 향상된 리간드 의 유동성은 분자 동역학 시뮬레이션 결과와 일치한다. 향상된 리간드의 유동성은 접촉 후 나노입자 사이에 위치하는 리간드의 탈착을 쉽게 하여 빠른 병합 과정을 유도한다. 또한, 유동성이 높은 표면 리간드는 금 나노 입자 표면의 원자 확산을 촉진하여 접촉 이후 구형의 형태로 재구성하는 데 도움을 준다.



그림 1-8 t<sub>0</sub> 이후 시간에 따른 금 나노입자 구조 이완 과정의 TEM 이 미지 (a) 단일 성분 리간드 시스템 (b) 이중성분 리간드 시스템 (c) 접촉 이후 초기 bridge 길이 s. 단일 성분 리간드 시스템의 히스토그램은 초 록색, 이중성분 리간드 시스템은 주황색으로 표시하였다. (d) 단일 성분 리간드 시스템 41쌍 및 (e) 이중성분 리간드 시스템 45쌍의 시간에 따른 circularity 변화. 시간별로 평균 circularity의 변화는 실선으로 나타내었 다. (f) 단일 성분 리간드 시스템(위, 초록색) 및 이중성분 리간드 시스템 (아래, 주황색)의 Exponential fitting parameter k. 병합된 나노입자의 구 조 이완 과정의 속도 상수를 나타낸다.

제 2 절 실제 나노입자 3차원 구조에 대한 기계학 습 기반 제일 원리 계산을 통해 관찰한 백금 나노입자 상 리간드 흡착 현상

1. 서론

나노입자의 물리적, 화학적 특성 조절을 위한 리간드의 중요성에 따라 나노입자 표면의 리간드 흡착을 연구하기 위해서 nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), surface-enhanced Raman scattering (SERS), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 등의 실험적인 방법들이 제시되었다. SERS를 통해 계산된 흡착 리간드의 peak intensity와 reference deuterated 리간드의 peak intensity 간의 비율은 나노입자 표면에 흡착된 리간드의 양과 리간드의 Langmuir 흡착 양상에 대한 분석을 제공할 수 있다[51]. 또한, diffusion ordered NMR spectroscopy (DOSY)와 nuclear overhauser effect NMR spectroscopy 를 이용하여 표면 흡착 리간드와 자유 리간드를 구분할 수 있으며 이를 통해 리간드 흡착 밀도 및 흡착 평형 상수 또한 도출할 수 있다[25, 52]. 하지만 서로 다른 리간드 및 리간드 혼합물에 의해 달라지는 합성 후 나 노입자의 형태에 따르면[2], 리간드의 흡착은 나노입자의 노출된 표면의 종류에 따라 달라짐을 알 수 있으며 각 표면에 따른 흡착 양상을 분석하 는 것이 필요하다. XPS 분석은 정제된 백금 표면에 따른 리간드 흡착을 분석하였고, polyvinylpyrrolidone (PVP) 리간드의 경우 백금 {100} 및 {755} 표면의 흡착이 {111} 표면 흡착보다 선호됨을 확인하였다[53].

이론적인 접근법에서 양자역학 계산은 특정 흡착 부위에서 리간드의 흡착 양상을 분석하기 위해 이상적인 나노입자 표면에서 단순 리간드 분 자의 흡착을 모델링한다. 예를 들어, 밀도 범함수 이론 (DFT) 계산은 백 금 나노입자 {100} 및 {111} 표면 위의 PVP 분자 흡착 에너지를 비교하 여 나노입자 structure-directing agent로서의 역할을 분석할 수 있다[53, 54]. 하지만 DFT는 모델링하는 나노입자 구조에 크게 영향받으며, low-index surface, edge, corner를 포함하는 복잡한 표면 구조와 리간드 형태의 조합으로 실제 합성된 나노입자에서의 계산에 한계가 따른다. 게 다가 나노입자 표면의 낮은 대칭성은 대칭적으로 동일한 흡착 부위가 없 으며 리간드의 흡착 에너지는 직접 결합 및 van der Waals 상호작용에 모두 영향받기 때문에[54], 합성된 나노입자의 구조가 만들어내는 복잡한 흡착 양상을 분석하기 위해서는 효율적인 계산 방식이 필요하다.

최근 기계학습에 기반을 둔 여러 샘플링 방식은 나노입자의 표면 위 CO 및 HCHO 같은 단순한 흡착제의 흡착 에너지를 빠르고 정확하게 계 산하였다[55, 56]. 작은 분자의 흡착 에너지에 대한 높은 정확도를 가진 인공 신경망 계산은 나노입자 표면 위 리간드의 복잡한 흡착 양상 또한 다룰 수 있음을 시사하였다. 따라서 본 2절에서는 기계학습 기반 제일 원리 계산을 이용하여 백금 나노입자 위 PVP 리간드의 흡착 양상을 분 석하고자 한다. 이를 위해 이상적으로 모델링된 나노입자가 구조가 아닌 "Browninan one-particle reconstruction" 방법을 통해 도출한 실제 나노 입자 구조를 이용하여[57, 58] 인공 신경망을 학습하였다. 학습된 인공 신경망은 흡착 부위의 배위수와 PVP 흡착 에너지 간의 독특한 관계를 보여주며 나노입자 위 PVP 흡착 에너지를 0.08 eV 수준으로 예측할 수 있다.

2. 실험 방법

Browninan one-particle reconstruction 방법을 통해 도출한 6개의 백 금 나노입자 3차원 구조를 분석에 사용하였다. 분석에 이용할 표면 원자 는 배위수가 9 이하이며, 주변 이웃 원자로부터 해당 원자로 잇는 벡터 의 총합인 표면 벡터를 기점으로 30° 각도 내 아무런 원자가 없는 원자 로 정의하였다. 계산의 정확도를 위해서 흡착 부위 주변 10 Å 주변의 백금 원자 단위체의 구조 정보를 추출하였다. 인공 신경망 학습에 사용 할 데이터셋을 만들기 위해 나노입자 1번의 표면 원자 231개로부터 흡착 되는 6방위의 PVP로 구성된 총 1386개의 구조에서 DFT를 진행하였다 (그림 2-1). 그중, 60개의 표면 원자 및 452 구조들은 step under site에 위치하여 PVP가 붙을 수 없었기에 데이터에서 제외하였다. 또한, 남은 934개의 구조 중 32개의 구조에서는 PVP의 질소 원자가 직접 흡착하는 양상을 보였다. 이러한 흡착 모드는 8.4 nm가량의 큰 나노입자에서 주로 관찰되는 것으로 알려진 반면[53], 2에서 3 nm 크기의 해당 나노입자 시 스템에서는 전체 구성의 3%만 차지하므로 무시할 수 있다. 따라서 전체 902개의 산소 원자를 통한 흡착 모드에 대해서 학습을 진행한다.

그림 2-1와 같이, 백금 흡착 부위로부터 흡착 방향 θ에서 흡착하는 PVP의 흡착 에너지를 예측하기 위해 사용되는 입력 feature는 symmetry function의 형태를 취한다[59]. PVP의 흡착 방향으로부터 발 생하는 추가적인 degree of freedom을 다루기 위하여 charateristic point 를 지정하여 기하학적인 정보를 추가로 제공한다. chrateristic vector를 백금 흡착 부위로부터 PVP의 질소 원자로 잇는 벡터를 백금 단위체 표 면에 정사영 시킨 벡터로 정의한다. 이후 흡착 부위로부터 chrateristic vector 방향으로 1.5 Å 떨어진 지점을 charateristic point로 정의한다. 이 러한 흡착 부위와 charateristic point 간의 거리는 5-fold cross-validation으로 정하였다(표 1). 흡착 부위와 charateristic point에 서 40개의 symmetry function(12개의 radial symmetry function 및 28r 의 angular symmetry function)을 각각 계산하였고, 이들을 합쳐 총 80 개의 symmetry function으로 입력 feature를 준비하였다. 이는 4351개의 잠재변수를 가진 two-layered fully connected 인공 신경망에 사용되어 PVP 흡착 에너지를 예측하도록 학습된다. 학습에 진행되는 전체 902개 의 데이터셋 중 80%인 722의 데이터는 traning set으로, 90개의 데이터 는 validation set으로, 90개의 데이터는 test set으로 구성되며 각각의 데 이터셋을 구성하는 흡착 부위의 배위수 비율은 모두 동등하게 유지되었 다.



그림 2-1 기계학습 기반 제일 원리 계산의 모식도. 흡착 부위 (주황색) 및 PVP의 흡착 방향 <del>0</del>가 반영된 charateristic point (파란색)의 기하학 적 정보는 인공 신경망의 입력으로 피드된다. 인공 신경망의 각 층은 30 개, 60개의 노드로 구성된다.

거리 (Å)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
$RMSE_{eV}$	0.0956	0.0961	0.0937	0.0971	0.0996	0.105	0.112
거리 (Å)	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
$RMSE_{eV}$	0.124	0.129	0.127	0.125	0.127	0.125	0.126
거리 (Å)	7.5	8.0	8.5	9	9.5	10	
RMSE (eV)	0.127	0.124	0.126	0.125	0.125	0.128	

표 2-1 흡착 부위와 charateristic point 간의 거리에 따른 5-fold cross-validation 평균 root mean squre error

3. 실험 결과

인공 신경망의 학습 동안 training 및 validation error의 변화 과정은 그림 2-2과 같다. 학습은 936 epoch에서 early-stop 되었으며, 해당 epoch에서 traning error는 0.0846 eV, validation error는 0.0944 eV이 다. 그림 2-3a는 test set에 대한 인공 신경망 예측 결과를 나타내며 0.0851 eV로 기존의 논문에서 단순 흡착제에 대한 흡착 에너지를 예측 한 정확도와 크게 다르지 않다. 학습된 인공 신경망을 이용하여 PVP 흡 착 각도에 따른 흡착 에너지를 계산할 수 있으며 나노입자 1번의 임의의 흡착 부위에서 각도에 따른 흡착 에너지 그래프는 그림 2-3b와 같이 나 타낼 수 있다. 나노입자 성장 과정에서 리간드는 빠르게 흡착 및 탈착을 반복하는 것으로 알려져 있으므로[25]. 해당 그래프에서 각도에 대한 평 균을 취한(주황색 점선) 값을 흡착 부위의 PVP에 대한 흡착 친화도라고 정의한다. 그림 2-3c는 인공 신경망을 통해 도출한 각 실제 백금 나노입 자 6개의 흡착 부위당 평균 흡착 에너지를 원자 지도에 매칭한 결과이 다. 같은 합성 조건에서도 서로 다른 구조로 되어 있는 백금 나노입자의 구조적 heterogeneity에 따라 각 백금 입자의 평균 흡착 에너지 또한 표면을 따라 다양하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 해당 평균 흡착 에너지를 데이터로 한 상대도수 히스토그램 또한 서로 다른 개형의 분포를 가지고 있는 것을 볼 수 있다(그림 2-3d).



그림 2-2 인공 신경망 학습 곡선. 총 1744 epoch 중 validation error 최솟값을 나타내는 936 epoch에서 early-stop 되었다. 해당 epoch에서 traning error는 0.0846 eV, validation error는 0.0944 eV이다.



그림 2-3 (a) test set에 대한 인공 신경망 예측 결과. (b) PVP 흡착 각 도에 따른 흡착 에너지 각도에 대한 평균 흡착 에너지를 주황색 점선으 로 표기하였다. (c) 합성된 실제 백금 나노입자의 3차원 원자 구조. 각 백금 나노입자의 지름은 2.25, 2.41, 2.42, 2.52, 2.66, 2.92 nm이며 각 흡 착 부위의 평균 흡착 에너지에 따라 색을 칠하였다. Scale bar, 1 nm. (d) 각 백금 나노입자 PVP 흡착 에너지의 상대도수 히스토그램. 각 히 스토그램은 다른 분포는 백금 나노입자 구조의 heterogeneity를 반영하 고 있다.

배위수와 generalized coordination number (CN) 는 대칭성이 높은 이 상적인 금속 나노입자들에 대해 O, O2, OOH, OCH3 같은 단순 흡착물들 의 흡착 에너지와 높은 선형 관계를 띈다[60-62]. 하지만 이러한 선형 관계를 통한 흡착 에너지 예측은 step, edge, kink 등을 가져 대칭성이 낮아진 실제 나노입자의 구조에서는 적합하지 않다[55, 63, 64]. 백금 나 노입자에서 분석한 흡착 부위의 CN과 PVP 흡착 에너지 간의 관계 또한 선형에서 많이 벗어난 경향을 나타낸다(그림 2-4a). 또한 인공 신경망의 높은 예측 정확도에 따라 인공 신경망에서 계산된 CN과 PVP 흡착 에너 지 관계의 Pearson 상관계수가 DFT 계산 결과와 거의 일치함을 확인할 수 있다. 이러한 CN과 PVP 흡착 에너지 간의 관계에 대해 살펴보기 위 해서 흡착 에너지를 short-range 직접 결합 에너지 Ebind와 long-range van der Waals (vdW) 상호작용 에너지 E<sub>vdW</sub>로 나누었다. E<sub>bind</sub>와 CN 간의 상관관계는 높은 선형 관계를 보이지만, E<sub>vdW는</sub> CN과 아무런 상관 관계를 나타내고 있지 않았다(그림 2-4b, c). 이러한 이유는 PVP의 직접 결합은 PVP의 흡착 부위 위에 있는 카보닐 작용기와 백금 원자 간의 직접 결합이 큰 비중을 차지하는 반면[65], 이를 제외한 pyrrolidone ring 및 ethane은 주변 백금 원자와 vdW 상호작용을 높은 비중으로 하기 때 문이다[66]. 그런데도 여전히 Ebind와 CN 간의 상관관계는 기존에 알려진 흡착 에너지와 CN 간의 상관관계보다는 낮은데 이는 합성된 백금 나노 입자의 낮은 대칭성에 따른 결과로 해석된다.



그림 2-4 (a) 흡착 부위의 generalized coordination number와 평균 흡착 에너지 간의 상관관계. 세모는 DFT로 계산된 결과이며 동그라미는 인공 신경망을 통해 예측된 결과를 나타낸다. (b) 흡착 부위의 generalized coordination number와 DFT로 계산된 직접 결합을 통한 흡착 에너지 기여 간의 상관관계 (c) 흡착 부위의 generalized coordination number와 DFT로 계산된 van der Waals 상호작용의 흡착 에너지 기여 간 상관관 계

PVP 흡착 양상에 대해 더 살펴보기 위해 비슷한 CN을 가지나 서로 다른 흡착 에너지를 가진 두 흡착 부위를 선정하였다. 그림 2-5에서는 파란색과 주황색으로 색칠된 두 흡착 부위가 비슷한 배위수를 가진 최근 접 이웃 원자들에 둘러싸여 있는 것을 볼 수 있다. 하지만, 그림 2-5a와 b에서 볼 수 있듯이, 그 주변의 기하학적인 환경은 서로 다르며 그에 따 라 예측되는 흡착 에너지도 0.1 eV 이상으로 차이 나는 것을 확인할 수 있다. 흡착 각도에 따른 흡착 에너지 그래프에서도 해당 기하학적인 차 이가 크게 나타나는 각도에서 두 흡착 부위의 흡착 에너지의 차이가 크 게 나타남을 볼 수 있다. 즉 PVP의 흡착 양상은 직접 결합하는 백금 원 자뿐만 아니라 주변의 원자 간의 vdW 상호작용에 복합적으로 영향받기 때문에 실제 나노입자 표면에서 나타나는 PVP의 흡착 양상은 흡착 부 위의 CN 및 주변 환경의 기하학적인 특성을 고려해야함을 보여준다.



그림 2-5 비슷한 CN을 갖으나 다른 흡착 에너지를 가지고 있는 흡착 부위 쌍의 예시. (a) 해당 두 흡착 부위의 top view. 인공 신경망 계산에 사용된 10 Å 단위체 내 원자들은 깊이에 따라서 색칠되었다. 흡착 부위 의 CN 계산에 사용되는 최근접 이웃 원자들의 배위수를 표시하였다. (b) 흡착 부위 쌍의 side view. 각 흡착 부위 주변의 기하학적 환경을 비교하기 위한 보조선을 나타내었다. (c) 각 흡착 부위의 PVP 흡착 각 도에 따른 흡착 에너지

#### 제 3 장 결론

본 논문에서는 다중 스케일 분자 계산을 통하여 리간드-나노입자 간 의 상호작용에 대해서 관측하고 나노입자 콜로이드상 합성에의 영향을 분석하였다. 제1절에서는 분자 동역학 시뮬레이션과 다중 챔버 그래핀 액체 셀에서의 TEM 관측을 활용하여 나노입자의 융합 과정에 있어 표 면 흡착 리간드의 영향을 정량적으로 분석하였다. 나노입자 융합 과정을 접근, 접촉, 병합 및 구조 이완 과정으로 과정별로 리간드의 영향을 살펴 보았다. 이러한 결과를 통해 CTAB 리간드 이중층 시스템에 있어 chain 의 길이가 짧은 OA의 도입은 전체 리간드 시스템의 향상된 유동성을 제공하며 나노입자 쌍의 빠른 접근과 병합된 나노입자의 빠른 구조 이완 을 유도하는 것을 확인할 수 있다.

또한 기계학습 기반 제일 원리 계산을 통하여 백금 원자 위 흡착되는 PVP 리간드의 흡착 에너지를 계산 및 흡착 양상을 분석하였다. 합성된 백금 나노입자의 실제 원자 구조는 낮은 대칭성의 백금 나노입자 구조임 에도 PVP 흡착 양상의 학습에 있어 충분히 다양한 학습데이터를 제공 하여 높은 정확도의 PVP 흡착 에너지 예측을 가능하게 하였다. 또한, PVP의 흡착 양상은 흡착되는 백금 흡착 부위 주변의 구조적인 특성에 영향을 받지만, PVP의 구조와 낮은 대칭성의 백금 나노입자 구조가 만 들어내는 복잡한 상호작용 때문에 백금 흡착 부위의 CN 및 주변 환경의 기하학적인 특성 모두 반영됨을 확인할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

[1] Xia, Y.; Xiong, Y., Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?. Angewandte Chemie International Edition 2009, 48(1), 60–103.

[2] Xia, X.; Zeng, J.; Oetjen, L. K.; Li, Q.; Xia, Y. Quantitative analysis of the role played by poly (vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals. Journal of the American Chemical Society 2012, 134(3), 1793–1801.

[3] Ortiz, N.; Skrabalak, S. E. On the dual roles of ligands in the synthesis of colloidal metal nanostructures. Langmuir 2014, 30, 6649–6659.

[4] Heuer-Jungemann, A.; Feliu, N.; Bakaimi, I.; Hamaly, M.;
Alkilany, A.; Chakraborty, I.; Masood, A.; Casula, M. F.; Kostopoulou,
A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L.; Stratakis, E.;
Parak, W. J.; Kanaras, A. G. The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles. Chem. Rev. 2019, 119, 4819-4880.

[5] Wang, W.; Banerjee, S.; Jia, S.; Steigerwald, M. L.; Herman, I. P. Ligand control of growth, morphology, and capping structure of colloidal CdSe nanorods. Chem. Mater. 2007, 19, 2573–2580.

[6] Geva, N.; Shepherd, J. J.; Nienhaus, L.; Bawendi, M. G.; Van Voorhis, T. Morphology of passivating organic ligands around a nanocrystal. The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122(45), 26267–26274.

[7] Si, K. J.; Chen, Y.; Shi, Q.; Cheng, W. Nanoparticle superlattices: the roles of soft ligands. Adv. Sci. 2018, 5, 1700179.

[8] Zhu, C.; Liang, S.; Song, E.; Zhou, Y.; Wang, W.; Shan, F.; Shi,

Y.; Hao, C.; Yin, K.; Zhang, T.; Liu, J.; Zheng, H.; Sun, L. In-situ liquid cell transmission electron microscopy investigation on oriented attachment of gold nanoparticles. Nat. Commun. 2018, 9, 1-7.

[9] Kumar, M.; Deka, S. Multiply Twinned Agni Alloy Nanoparticles as Highly Active Catalyst for Multiple Reduction and Degradation Reactions. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 16071-16081.

[10] Lim, B.; Xia, Y. Metal Nanocrystals with Highly Branched Morphologies. Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 76–85.

[11] Wang, Y.; Camargo, P. H.; Skrabalak, S. E.; Gu, H.; Xia, Y. A facile, water-based synthesis of highly branched nanostructures of silver. Langmuir 2008, 24, 12042–12046.

[12] Lim, B.; Jiang, M.; Yu, T.; Camargo, P. H.; Xia, Y. Nucleation and growth mechanisms for Pd–Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties. Nano Res. 2010, 3, 69–80.

[13] Ingham, B.; Lim, T. H.; Dotzler, C. J.; Henning, A.; Toney, M. F.; Tilley, R. D. How nanoparticles coalesce: an in situ study of Au nanoparticle aggregation and grain growth. Chem. Mater. 2011, 23, 3312–3317.

[14] Li, J.; Chen, J.; Wang, H.; Chen, N.; Wang, Z.; Guo, L.; Deepak,F. L. In Situ Atomic–Scale Study of Particle–Mediated Nucleation andGrowth in Amorphous Bismuth to Nanocrystal Phase Transformation.Adv. Sci. 2018, 5, 1700992.

[15] Grammatikopoulos, P.; Sowwan, M.; Kioseoglou, J. Computational modeling of nanoparticle coalescence. Adv. Theor. Simul. 2019, 2, 1900013.

[16] Grammatikopoulos, P.; Cassidy, C.; Singh, V.; Sowwan, M. Coalescence-induced crystallisation wave in Pd nanoparticles. Sci. Rep. 2014, 4, 5779.

[17] Wang, J.; Chen, S.; Cui, K.; Li, D.; Chen, D. Approach and

coalescence of gold nanoparticles driven by surface thermodynamic fluctuations and atomic interaction forces. ACS Nano 2016, 10, 2893–2902.

[18] Liao, H. G.; Cui, L.; Whitelam, S.; Zheng, H. Real-time imaging of Pt3Fe nanorod growth in solution. Science 2012, 336, 1011–1014.

[19] Jose-Yacaman, M.; Gutierrez-Wing, C.; Miki, M.; Yang, D. Q.; Piyakis, K. N.; Sacher, E. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 9703–9711.

[20] Li, D.; Nielsen, M. H.; Lee, J. R.; Frandsen, C.; Banfield, J. F.; De Yoreo, J. J. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. Science 2012, 336, 1014–1018.

[21] Aabdin, Z.; Lu, J.; Zhu, X.; Anand, U.; Loh, N. D.; Su, H.; Mirsaidov, U. Bonding pathways of gold nanocrystals in solution. Nano Lett. 2014, 14, 6639-6643.

[22] Guo, P.; Gao, Y. Coalescence of Au Nanoparticles without Ligand Detachment. Phys. Rev. Lett. 2020, 124, No. 066101.

[23] Meena, S. K.; Sulpizi, M. Understanding the microscopic origin of gold nanoparticle anisotropic growth from molecular dynamics simulations. Langmuir 2013, 29(48), 14954–14961.

[24] da Silva, J. A.; Meneghetti, M. R. New aspects of the gold nanorod formation mechanism via seed-mediated methods revealed by molecular dynamics simulations. Langmuir 2018, 34(1), 366–375.

[25] De Roo, J.; Ibáñez, M.; Geiregat, P.; Nedelcu, G.; Walravens, W.; Maes, J.; Hens, Z. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals. ACS nano 2016, 10(2), 2071–2081.

[26] Ross, F. M. Liquid Cell Electron Microscopy, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2016.

[27] Kim, B. H.; Yang, J.; Lee, D.; Choi, B. K.; Hyeon, T.; Park, J.

Liquid-phase transmission electron microscopy for studying colloidal inorganic nanoparticles. Adv. Mater. 2018, 30, 1703316.

[28] De Yoreo, J. J.; Sommerdijk, N. A. Investigating materials formation with liquid-phase and cryogenic TEM. Nat. Rev. Mater. 2016, 1, 1-18.

[29] Ou, Z.; Wang, Z.; Luo, B.; Luijten, E.; Chen, Q. Kinetic pathways of crystallization at the nanoscale. Nat. Mater. 2020, 19, 450-455.

[30] Liao, H. G.; Zherebetskyy, D.; Xin, H.; Czarnik, C.; Ercius, P.; Elmlund, H.; Pan, M.; Wang, L. W.; Zheng, H. Facet development during platinum nanocube growth. Science 2014, 345, 916–919.

[31] Anand, U.; Lu, J.; Loh, D.; Aabdin, Z.; Mirsaidov, U. Hydration layer-mediated pairwise interaction of nanoparticles. Nano Lett. 2016, 16, 786-790.

[32] Jin, B.; Sushko, M. L.; Liu, Z.; Jin, C.; Tang, R. In situ liquid cell TEM reveals bridge-induced contact and fusion of Au nanocrystals in aqueous solution. Nano Lett. 2018, 18, 6551-6556.

[33] Zheng, H.; Smith, R. K.; Jun, Y. W.; Kisielowski, C.; Dahmen,
U.; Alivisatos, A. P. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. Science 2009, 324, 1309-1312.

[34] Yuk, J. M.; Park, J.; Ercius, P.; Kim, K.; Hellebusch, D. J.; Crommie, M. F.; Lee, J. Y.; Zettl, A.; Alivisatos, A. P. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. Science 2012, 336, 61–64.

[35] Rasool, H.; Dunn, G.; Fathalizadeh, A.; Zettl, A. Graphenesealed Si/SiN cavities for high-resolution in situ electron microscopy of nano-confined solutions. Phys. Status Solidi B 2016, 253 (12), 2351– 2354.

[36] Wadell, C.; Inagaki, S.; Nakamura, T.; Shi, J.; Nakamura, Y.; Sannomiya, T. Nanocuvette: a functional ultrathin liquid container for transmission electron microscopy. ACS Nano 2017, 11, 1264-1272.

[37] Kelly, D. J.; Zhou, M.; Clark, N.; Hamer, M. J.; Lewis, E. A.; Rakowski, A. M.; Haigh, S. J.; Gorbachev, R. V. Nanometer resolution elemental mapping in graphene-based TEM liquid cells. Nano Lett. 2018, 18 (2), 1168–1174.

[38] Hutzler, A.; Schmutzler, T.; Jank, M. P.; Branscheid, R.; Unruh, T.; Spiecker, E.; Frey, L. Unravelling the Mechanisms of Gold-Silver Core-Shell Nanostructure Formation by in Situ TEM Using an Advanced Liquid Cell Design. Nano Lett. 2018, 18 (11), 7222-7229.

[39] Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods. Langmuir 2001, 17, 6368-6374.

[40] Sau, T. K.; Murphy, C. J. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromidecoated gold nanoparticles of various shapes. Langmuir 2005, 21, 2923–2929.

[41] Tian, Y.; Yu, B.; Li, X.; Li, K. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Fe3O4 nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents. J. Mater. Chem. 2011, 21, 2476-2481.

[42] Baruah, B.; Kiambuthi, M. Facile synthesis of silver and bimetallic silver-gold nanoparticles and their applications in surfaceenhanced Raman scattering. RSC Adv. 2014, 4, 64860-64870.

[43] Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. J. Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n–Alkanes. Comput. Phys. 1977, 23, 327–341.

[44] Schneider, N. M.; Norton, M. M.; Mendel, B. J.; Grogan, J. M.; Ross, F. M.; Bau, H. H. Electron - water interactions and implications for liquid cell electron microscopy. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 22373 -22382.

[45] Feng, J., Pandey; R. B., Berry, R. J.; Farmer, B. L.; Naik, R. R.; Heinz, H. Adsorption mechanism of single amino acid and surfactant molecules to Au {111} surfaces in aqueous solution: design rules for metal-binding molecules. Soft Matter 2011, 7(5), 2113–2120.

[46] Metzler, R.; Jeon, J. H.; Cherstvy, A. G.; Barkai, E. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, nonergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 24128–24164.

[47] Babayekhorasani, F.; Dunstan, D. E.; Krishnamoorti, R.; Conrad,J. C. Nanoparticle diffusion in crowded and confined media. Soft Matter 2016, 12, 8407-8416.

[48] Jalali, F.; Gerandaneh, A. Micellization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in mixed solvents and in the presence of potassium bromide. J. Dispersion Sci. Technol. 2011, 32, 659–666.

[49] Yang, Y.; Qin, H.; Peng, X. Intramolecular entropy and sizedependent solution properties of nanocrystal-ligands complexes. Nano Lett. 2016, 16, 2127-2132.

[50] Moulik, S. P.; Haque, M. E.; Jana, P. K.; Das, A. R. Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states. J. Phys. Chem. 1996, 100, 701-708.

[51] Ansar, S. M.; Haputhanthri, R.; Edmonds, B.; Liu, D;, Yu, L.; Sygula, A.; Zhang, D. Determination of the binding affinity, packing, and conformation of thiolate and thione ligands on gold nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C 2011, 115(3), 653–660.

[52] Hens, Z.; Martins, J. C. A solution NMR toolbox for characterizing the surface chemistry of colloidal nanocrystals. Chemistry of Materials 2013, 25(8), 1211–1221.

[53] Ye, J. Y.; Attard, G. A.; Brew, A.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.;

Morgan, D. J.; Willock, D. J. Explicit detection of the mechanism of platinum nanoparticle shape control by polyvinylpyrrolidone. The Journal of Physical Chemistry C 2016, 120(14), 7532–7542.

[54] Saidi; W. A.; Feng, H.; Fichthorn, K. A. Binding of polyvinylpyrrolidone to Ag surfaces: Insight into a structure-directing agent from dispersion-corrected density functional theory. The Journal of Physical Chemistry C 2013, 117(2), 1163–1171.

[55] Gasper, R.; Shi, H.; Ramasubramaniam, A. Adsorption of CO on low-energy, low-symmetry Pt nanoparticles: energy decomposition analysis and prediction via machine-learning models. The Journal of Physical Chemistry C 2017, 121(10), 5612–5619.

[56] Chen, Y.; Huang, Y.; Cheng, T; Goddard III, W. A. Identifying active sites for CO2 reduction on dealloyed gold surfaces by combining machine learning with multiscale simulations. Journal of the American Chemical Society 2019, 141(29), 11651–11657.

[57] Kim, B. H.; Heo, J.; Kim, S.; Reboul, C. F.; Chun, H.; Kang, D.; ... Park, J. Critical differences in 3D atomic structure of individual ligand-protected nanocrystals in solution. Science 2020, 368(6486), 60–67.

[58] Kim, S.; Kwag, J.; Machello, C.; Kang, S.; Heo, J.; Reboul, C. F.; ... Park, J. Correlating 3D Surface Atomic Structure and Catalytic Activities of Pt Nanocrystals. Nano letters 2021, 21(2), 1175–1183.

[59] Behler, J.; Parrinello, M. Generalized Neural-NetworkRepresentation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. Phys.Rev. Lett. 2007, 98 (14), 146401.

[60] Jiang, T.; Mowbray, D. J.; Dobrin, S.; Falsig, H.; Hvolbaek, B.; Bligaard, T.; Norskov, J. K. Trends in CO Oxidation Rates for Metal Nanoparticles and Close-Packed, Stepped, and Kinked Surfaces. J. Phys. Chem. C 2009, 113 (24), 10548–10553. [61] Calle-Vallejo, F.; Tymoczko, J.; Colic, V.; Vu, Q. H.; Pohl, M. D.; Morgenstern, K.; Loffreda, D.; Sautet, P.; Schuhmann, W.; Bandarenka, A. S. Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors. Science 2015, 350 (6257), 185 -189.

[62] Calle-Vallejo, F.; Pohl, M. D.; Bandarenka, A. S. Quantitative Coordination-Activity Relations for the Design of Enhanced Pt Catalysts for CO Electro-oxidation. ACS Catal. 2017, 7 (7), 4355– 4359.

[63] Han, B. C.; Miranda, C. R.; Ceder, G. Effect of Particle Size and Surface Structure on Adsorption of O and OH on Platinum Nanoparticles: A First-Principles Study. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008, 77 (7), 1-9.

[64] Kleis, J.; Greeley, J.; Romero, N. A.; Morozov, V. A.; Falsig, H.; Larsen, A. H.; Jacobsen, K. W. Finite size effects in chemical bonding: From small clusters to solids. Catalysis Letters 2011, 141(8), 1067–1071.

[65] Qiu, L.; Liu, F.; Zhao, L.; Yang, W.; Yao, J. Evidence of a unique electron donor – acceptor property for platinum nanoparticles as studied by XPS. Langmuir 2006, 22(10), 4480–4482.

[66] Al-Saidi, W. A.; Feng, H.; Fichthorn, K. A. Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: insight into a structure-directing agent. Nano letters 2012, 12(2), 997–1001.

#### Abstract

# Multiscale investigation of ligand-nanoparticle interaction controlling the structure of nanoparticle

Dohun Kang Chemical and Biological Engineering The Graduate School Seoul National University

The surface-bound ligands adsorb selectively on various types of metal nanoparticle surfaces to regulate their structure and properties. In particular, these adsorption tendencies become more complex in interactions with nanoparticles with low-symmetry steps, edges, and kinks. However. investigation of the adsorption behavior on nanoparticles is a challenge because low-symmetry surface structures of synthesized nanoparticles intrinsically have no symmetry-equivalent site and ligand adsorption energy is influenced by both van der Waals interaction and direct binding. Here, we employ multiscale MD investigation combining simulation and

machine-learning-accelerated ab-initio calculation to analyze ligand-dependent coalescence processes occurring in the synthesis of gold nanoparticles and complex adsorption behavior of PVP on the synthesized platinum nanoparticle surface. The analyses demonstrated that enhanced ligand mobility, employing a heterogeneous ligand mixture, results in the rapid nanoparticle pairing approach and a fast post-merging structural relaxation, and the PVP binding affinity on Pt nanoparticles with complex surface structures is affected by the coordination of binding sites, and their surrounding surface local geometry as well.

keywords : nanoparticle-ligand interaction, molecular dynamics, DFT, in-situ TEM *Student Number* : 2019-27957