

Modeliranje parametara sustava koloidnih otopina nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi i primjene

Car, Julio

Doctoral thesis / Doktorski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:309970>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Julio Car

**MODELIRANJE PARAMETARA
SUSTAVA KOLOIDNIH OTOPINA
NANOČESTICA DOBIVENIH
LASERSKOM ABLACIJOM U VODI I
PRIMJENE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Julio Car

**MODELIRANJE PARAMETARA
SUSTAVA KOLOIDNIH OTOPINA
NANOČESTICA DOBIVENIH
LASERSKOM ABLACIJOM U VODI I
PRIMJENE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

doc.dr.sc. Nikša Krstulović

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

Faculty of Science
Department of Physics

Julio Car

**PARAMETER MODELING OF SYSTEM
OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF
NANOPARTICLES OBTAINED BY
LASER ABLATION IN WATER AND
APPLICATIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

doc.dr.sc. Nikša Krstulović

Zagreb, 2023.

Životopis mentora

Ime i prezime: doc.dr.sc. Nikša Krstulović

Zvanje: Viši znanstveni suradnik Organizacija: Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska

E-adresa: niksak@ifs.hr, **web:** <http://www.ifs.hr/people/niksa-krstulovic/>

Postignuća u zadnjih 5 godina

Vođenje projekata:

2017.-2021. Centar za napredne laserske tehnike (CALT), infrastrukturni projekt, član projektnog tima i voditelj Plazmene jedinice

2021. – EUROfusion - Design of a system to detect the Li evaporation on the target 2021

2019.-2022. Sinteza naprednih nanočestica i primjene u fotokatalizi i tekstilnim materijalima, Hrvatska zaklada za znanost

2020.-2024. Laserska sinteza nanočestica i primjene, Hrvatska zaklada za znanost

2019. – 2021. Laserska sinteza i analiza dvokomponentnih nanočestica sa povećanom fotokatalitičnom aktivnošću, bilateralni CrHro-Srb projekt

2020.-2021. Atmosferskim plazmenim mlazom potpomognuto mikro-strukturiranje i impregnacija nanočestica u celulozu za buduće primjene, Hr-Aut bilateralni projekt

2020.-2021. Istraživanje metalnih i metal-oksidnih senzorskih mogućnosti, Hr-Slo bilateralni projekt

2016.-2018. PlasmaArt, Zaklada Adris

2017. Plasma assisted modification of cellulosic substrate properties and nanoparticles impregnation, projekt Austrijske akademije znanosti

2016.-2017. Laserska sinteza nanočestica srebra u tekućinama i primjena na tretman bakterija i impregnaciju u celulozu potpomognutu hladnom plazmom, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti

Sudjelovanje u projektima:

2018 – 2022. Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i sensoriku, Hrvatska zaklada za znanost

2019. – 2021. EUROfusion, DONES, Razvoj uređaja za detekciju Li i D

2018.-2019. TiO₂, ZnO i BaTiO₃ nanostructures and nanocoatings with enhanced functionalization for sensors of gasses and humidity

2015.-2018. Nanokompoziti of cink-oksida i titanium-dioksida za primjene u fotovoltaičima, Hrvatska zaklada za znanost

2014.-2018. Dijagnostika Interakcije lasera i hladne plazme, Hrvatska zaklada za znanost

Izabrani objavljeni radovi

1. Karolina Pietrzak, Nikša Krstulović, Damjan Blažeka, Julio Car, Szymon Malinowski, Cecylia Wardak

Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions
Talanta 243 123335 (2022)

2. Car, J., Blažeka, D., Bajan, T., Krce L., Aviani I., Krstulović, A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids, Appl. Phys. A 127, 838 (2021)

3. Kinga Kutasi, Nikša Krstulović, Andrea Jurov, Krešimir Salamon, Dean Popović and Slobodan Milošević, Controlling the composition of plasma-activated water by Cu ions, Plasma Sources Sci. Technol. 30 (2021) 045015

4. Damjan Blažeka, Julio Car, Nikola Klobučar, Andrea Jurov, Janez Zavašnik, Andrea Jagodar, Eva Kovačević, Nikša Krstulović, Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles, Materials 2020, 13, 4357

5. Lucija Krce, Matilda Šprung, Tomislav Rončević, Ana Maravić, Vedrana Čikeš Čulić, Damjan Blažeka, Nikša Krstulović, Ivica Aviani, Probing the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Water: What Fluorescence and AFM Data Tell Us, Nanomaterials 2020, 10

6. R. Stefanuik, E. Sokell, E. Long, N. Krstulovic, P. Hayden, M. Mahmood, G. O'Sullivan, and P. Dunne

4d and 5p photoabsorption in laser-produced thulium plasmas, PHYSICAL REVIEW A 101,033404 (2020)

Urednik: Materials: Laser ablation (guest editor), Fusion Engineering and Design

Rezime znanstvene aktivnosti: 48 CC rada, 837 citata, h-index: 15 (WoS), 11 pozvanih predavanja

Sveučilište u Zagrebu

Doktorska disertacija

Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Sveučilišni poslijediplomski studij prirodnih znanosti

Fizika – smjer Atomska, molekulska i optička fizika

Modeliranje parametara sustava koloidnih otopina nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi i primjene

Julio Car, mag.phys.

Institut za fiziku, Zagreb

Mentor: doc.dr.sc. Nikša Krstulović, viši znanstveni suradnik, Institut za fiziku, Zagreb

Pulsna laserska ablacija u tekućini (eng. pulsed laser ablation in liquid, PLAL) je zelena metoda sinteze koloidnih otopina nanočestica iz plinovite faze interakcijom laserskog zračenja sa materijalom u tekućini. Primjene sintetiziranih nanočestica sežu od katalize, optoelektronike, energetike, senzoričke, toksikologije, nanomedicine, tretmana raka, kozmetike do površinski pojačane Ramanove spektroskopije. Ovaj rad bavi se modeliranjem parametara koloidnih otopina srebrnih nanočestica u vodi relevantnih za teorijske i praktične primjene prvenstveno pomoću UV-Vis spektroskopije. Karakterizacija koloidnih nanočestica vrši se i elektronskom mikroskopijom, atomskom mikroskopijom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti, rendgenskom difrakcijom, optičkom mikroskopijom te mjerenjem zeta potencijala. Motivacija za izradu ovog rada je dublje razumijevanje optičkih svojstava koloidnih otopina nanočestica osobito lokalizirane površinske plazmonske rezonancije i njihove veze sa strukturalnim parametrima nanočestica. Cilj rada je razvoj analitičkih i numeričkih modela za određivanje veličine i koncentracije koloidnih srebrnih nanočestica te funkcije prilagodbe UV-Vis spektara koloidnih srebrnih nanočestica budući da je riječ o aktualnoj problematici u nanoplazmanskim istraživanjima. Glavni rezultat rada je razvoj inovativnog pristupa u karakterizaciji relevantnih parametara poput raspodjele veličina i koncentracija koloidnih nanočestica koji se svodi na isključivo dvije jednostavne i brze metode (UV-Vis spektroskopiju i optičku mikroskopiju) umjesto konvencionalnih tehnički i vremenski zahtjevnih metoda (elektronsku mikroskopiju i masenu spektroskopiju). U tu svrhu razvijeni su analitički i numerički modeli za dijаметre i koncentracije koloidnih srebrnih nanočestica koji su verificirani na 79 neovisnih uzoraka.

Također, izvedena je funkcija prilagodbe UV-Vis spektara koja je testirana na 33 neovisna UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica te napravljena rekonstrukcija log-normalne raspodjele nanočestica po veličini. Izvedeno je novo svojstvo log-normalne raspodjele nanočestica po veličini koje može biti relevantno za brzo i precizno određivanje veličina i koncentracija nanočestica. Odstupanje simuliranih od eksperimentalnih UV-Vis spektara koloidnih srebrnih nanočestica temeljenih na poznatim dielektričnim funkcijama za srebro rezultiralo je redefinicijom dielektričnih funkcija za srebrne nanočestice na temelju modela razvijenih u ovom radu. Komparativnom analizom razvijenih i postojećih modela pokazane su prednosti i mane u određivanju relevantnih parametara koloidnih otopina metalnih nanočestica. Razvijeni modeli verificirani su za srebrne nanočestice i testirani na nanočesticama metalnih oksida te su potencijalno primjenjivi u nanoplazmonskoj senzoricima. Matematička konstrukcija razvijenih modela bazira se na Mievoj teoriji raspršenja, Beer-Lambertovom zakonu i log-normalnoj funkciji raspodjele, ali sa inovativnim pristupom i naglaskom na analitičnost konačnih formula. U svrhu primjena sintetizirane su polidisperzne koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica čija karakterizacija je napravljena dinamičkim raspršenjem svjetlosti i UV-Vis spektroskopijom. Cilj istraživanja bio je razvoj polimernih nanokompozita sa pojačanom UV zaštitom. To je postignuto impregnacijom sintetiziranih nanočestica na polimerne uzroke PET-a tretirane atmosferskim plazmenim mlazom (APPJ). Polimerni uzorci bez i sa impregniranim nanočesticama tretirani APPJ-om ispitani su infracrvenom spektroskopijom (FTIR), UV-Vis spektroskopijom te mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na uzorcima. Kvantifikacija UV zaštite dobivenih polimernih nanokompozita dana je UPF faktorima čije vrijednosti su veće za cink oksid nanočestice unatoč manjem broju impregniranih nanočestica u odnosu na srebrne nanočestice. Time je pokazano da uz broj impregniranih nanočestica, na vrijednost UPF faktora utječe i veličina nanočestica. Iako fokusiran na uske aspekte svojstava koloidnih nanočestica, ovaj rad može pridonjeti učinkovitoj i brzom kvantitativnoj analizi fizikalnih parametara relevantnih za nanotehnološke primjene.

(254 stranice, 115 slika, 42 tablice, 186 formula, 119 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: laserska ablacija, koloidne srebrne nanočestice, Mieva teorija raspršenja, Beer-Lambertov zakon, log-normalna raspodjela, lokalizirana površinska plazmonska rezonancija, UPF faktori

University of Zagreb

Ph.D. Thesis

Faculty of Science, Department of Physics

Postgraduate study in Atomic, Molecular and Optical Physics

Parameter modeling of system of colloidal solutions of nanoparticles obtained by laser ablation in water and applications

Julio Car, mag.phys.

Institute of Physics, Zagreb

Supervisor: doc.dr.sc. Nikša Krstulović, senior research associate,

Institute of Physics, Zagreb

Pulsed laser ablation in liquids (PLAL) is a green method of nanoparticle synthesis from gaseous phase by interaction of laser radiation with material immersed in liquid. Applications of synthesized nanoparticles include catalysis, optoelectronics, energetics, sensorics, toxicology, nanomedicine, cancer treatment, cosmetics and surface enhanced Raman spectroscopy. This thesis deals with parameter modeling of colloidal silver nanoparticles obtained by laser ablation of silver target in water and analyzed mainly by UV-Vis spectroscopy. Modeled parameters are relevant for theoretical and practical applications. Characterization of colloidal nanoparticles is also done using electron microscopy, atomic force microscopy, dynamic light scattering, X-ray diffraction, optical microscopy and zeta potential measurement. Motivation for this work is deep understanding of optical properties of colloidal nanoparticles especially localized surface plasmon resonance and their relation with structural parameters of nanoparticles. The aim of this work is development of analytical and numerical models for determination of size and concentration of colloidal silver nanoparticles as well as fitting function of UV-Vis spectra of colloidal silver nanoparticles since it's timely and actual problematic in nanoplasmonic research. The main result of this work is development of innovative approach in characterization of relevant parameters as size distribution and concentrations of colloidal nanoparticles which is based on only 2 simple and rapid methods (UV-Vis spectroscopy and optical microscopy) instead of conventional technical and time demanding methods (electron microscopy and mass spectroscopy). In that purpose, analytical and numerical models for determination of diameters and concentrations of colloidal

nanoparticles are developed and verified on 79 independent samples. Furthermore, fitting function for UV-Vis spectra is developed and tested on 33 independent UV-Vis spectra of colloidal silver nanoparticles from which reconstruction of log-normal size distribution of nanoparticles is made. Additionally, new property of log-normal size distribution of colloidal nanoparticles is derived which can be relevant for precise and rapid determination of sizes and concentrations of colloidal nanoparticles. Due to discrepancy between simulated UV-Vis spectra of colloidal silver nanoparticles and experimental spectra using dielectric functions of bulk silver, redefinition of dielectric functions for silver nanoparticles is made based on models developed in this work. By comparative analysis between existing and developed models in this work, advantages and disadvantages are emphasized in context of precision and rapidity in determination of diameters and concentration of colloidal nanoparticles. Developed models are verified for silver nanoparticles and tested on metal-oxide nanoparticles and potentially applicable in nanoplasmonic sensorics. Mathematical framework for developed models is based on Mie scattering theory, Beer-Lambert law and log-normal distribution function but with innovative approach and emphasis on analytical form of final expressions. Considering applications, polydisperse colloidal solutions of silver and zinc oxide nanoparticles were synthesized and analyzed using dynamic light scattering and UV-Vis spectroscopy. Purpose of this research was development of polymers with enhanced UV protection obtained by impregnation of synthesized nanoparticles on PET polymer samples by treatment with atmospheric pressure plasma jet (APPJ). Polymer samples with and without nanoparticles, treated with APPJ were analyzed using infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy and measurement of contact angle between polymer surface and water droplet. UV protection of obtained polymer nanocomposites was quantified by UPF factors which were higher for zinc oxide nanoparticles although their impregnated number was significantly less than of silver nanoparticles. This showed that not only number of nanoparticles but also their size plays significant role in values of UPF factors. Although focused on narrow aspects of colloidal nanoparticles' properties, this thesis can contribute to efficient and rapid quantitative analysis of physical parameters relevant for nanotechnological applications.

(254 pages, 115 figures, 42 tables, 186 expressions, 119 references, original language: Croatian)

Keywords: laser ablation, colloidal silver nanoparticles. Mie scattering theory, Beer-Lambert law, log-normal distribution, localized surface plasmon resonance, UPF factors

Ovaj doktorski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu u Laboratoriju za plazmena i laserska primjenjena istraživanja pod mentorstvom doc.dr.sc. Nikše Krstulovića. Istraživanja su provedena u sklopu projekta financiranog od Hrvatske zaklade za znanost HrZZ IP-2019-04-6418 „Laserska sinteza nanočestica i primjene“.

Zahvale

Nakon 4 godine iscrpnog istraživanja, zahvale prvenstveno dugujem mentoru doc.dr.sc. Nikši Krstuloviću za vodstvo, usmjeravanje i slobodu u eksperimentalnim mjerenjima i teorijskim proračunima na ovom nimalo jednostavnom putu. Zahvaljujem mu osobito na strpljenju i razumijevanju za sve poteškoće koje su naišle tijekom doktorskog istraživanja. Privilegij i čast je što sam imao priliku raditi pod vodstvom izuzetnog znanstvenika i čovjeka. Hvala mu na tome.

Zahvaljujem prije svega prijatelju, a onda i kolegi Damjanu Blažeki na uzajamnom pomaganju i potpori tijekom izrade naših doktorata te međusobnom ohrabivanju u zahtjevnim i teškim trenucima. Vrijedne diskusije s Damjanom o širokom spektru tema formirale su me kao znanstvenika i čovjeka.

Zahvaljujem kolegici i prijateljici Rafaeli Radičić na inspirativnim i sadržajnim diskusijama o smislenosti razvijenih modela te pomoći u izvođenju eksperimenata.

Zahvaljujem kolegama i prijateljima Deanu Popoviću i Dejanu Maletiću na vrijednim argumentiranim diskusijama i savjetima u interpretaciji eksperimentalnih rezultata koji su pridonijeli razvoju novih modela i opisa optičkih svojstava srebrnih nanočestica.

Zahvaljujem svojoj obitelji, mami Štefaniji, tati Ivanu, bratu Kristijanu, sestri Lari i baki Ivani na podršci, razumijevanju i toleriranju moje konstantne odsutnosti u razmišljanjima o znanosti. Osobito im zahvaljujem za ohrabivanje u kontinuiranom nastojanju za shvaćanjem svoje uloge u ovom svijetu.

Naposljedku zahvaljujem svim kolegama i prijateljima koji vjeruju u mene, cijene moj rad i pružaju mi podršku na ostvarenju mojih ciljeva i snova.

Extended abstract

Pulsed laser ablation in liquid (PLAL) is top-down technique for synthesis of nanoparticles with statistical distribution in range up to 100 nm. Top-down approach means that laser interacts with bulk material immersed in liquid and through processes of laser ablation, plasma formation, cavitation bubble formation, nucleation, growth and agglomeration nanoparticles are formed. Obtained colloidal solution of nanoparticles dominantly follow log-normal size distribution which means it's common to obtain wide size range of laser synthesized nanoparticles. Advantages of PLAL in front of other nanoparticles' synthesis techniques are purity of products, no necessity for stabilizing chemicals, cost-effectiveness, environmental acceptability and high reproducibility. Furthermore, since any material can be ablated (metals, semiconductors, organics, ceramics, polymers, magnetic materials) it has no limit on type of target. This differs PLAL from techniques which are chemical in nature. The fact that laser synthesized nanoparticles' size range, shapes and concentrations can be controlled through number of laser input parameters (energy, wavelength, duration, width, repetition frequency) and experimental components (optical elements, target type, medium type, height of liquid layer above target) makes PLAL among the best techniques for tailoring nanoparticles' properties. Applications of synthesized nanoparticles are wide due to enhanced optical, mechanical, thermal, electrical, magnetic, catalytic and reactive properties compared to bulk materials. Optical properties are especially interesting because metallic nanoparticles in interaction with electromagnetic radiation show oscillating behaviour (maximum of absorbance) unlike bulk metals which show relaxation dynamics (minimum of absorbance). This is especially pronounced in sensoric, imaging and photothermal applications of metallic nanoparticles. Due to high surface to volume ratio and appearance of localized surface plasmon resonance (LSPR), metallic nanoparticles are used in sensorics, energetics, photovoltaics, nanomedicine, surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), cell imaging etc. The most relevant parameters which describe colloidal solutions of nanoparticles are sizes and concentrations since they determine the quality of above mentioned properties. Since applications of nanoparticles are directly linked to the quality of their properties, it means that efficient applications are directly dependent on sizes and concentrations of nanoparticles. This fact is the main motivation for this work since it is based on understanding and derivation of analytical and numerical models for determination of sizes and concentrations of colloidal nanoparticles. The goal of this thesis is to correlate optical properties of colloidal nanoparticles through UV-Vis spectroscopy with

their structural properties, size distribution and concentration in order to avoid conventional but expensive and technically demanding techniques like electron microscopy or mass spectrometry. Qualitative and quantitative characterization of laser synthesized nanoparticles was done using transmission electron microscopy, atomic force microscopy, optical microscopy, dynamic light scattering, X-ray diffraction, zeta potential and UV-Vis spectroscopy. This work was primarily based on analysis of colloidal silver nanoparticles. Using optical microscopy, volume of ablated crater was obtained by summing truncated cones with two adjacent bases on different depths of crater which represented areas of crater hole. Semiprofiles of ablated craters were measured and 2D and 3D models of craters were made. On the other side, UV-Vis spectra of colloidal nanoparticles were measured which showed distinct LSPR peak. Using these data, it was shown that simple model for sizes of colloidal nanoparticles can be derived and it uses only two experimental data as an input: volume of ablated crater obtained by optical microscopy and LSPR absorbance obtained by UV-Vis spectroscopy. The simple model predicts direct correlation between maximum absorbance of UV-Vis spectra which corresponds to LSPR and diameter which corresponds to maximum of log-normal size distribution (mode diameter of nanoparticles). Through specific definition of number of colloidal nanoparticles using log-normal distribution function, it was shown that characteristic diameters of distribution can be obtained and their correlation as a novel property of log-normal size distribution was shown. Furthermore, integral approach to the UV-Vis spectra showed that mode diameter of colloidal nanoparticles can be obtained as a substitution for whole UV-Vis spectra. Simulation of experimental UV-Vis spectra of colloidal silver nanoparticles was made using Beer-Lambert law and standard Mie procedure using dielectric model with constants obtained by Johnson&Christy but mismatch was obtained. Since simulated spectrum was shifted relative to experimental spectrum, generating shift functions were introduced to explain discrepancy. Their existence implied that either concentration of nanoparticles must be modified or dielectric constants of nanoparticles. It was shown that generating shift function of order $n = 2$ has Lorentzian shape and can be used for successful reconstruction of experimental UV-Vis spectra. In order to describe UV-Vis spectra of silver nanoparticles, fitting function of absorbance vs wavelength dependence was derived. It consists of 10 mutually dependent and physically defined parameters. In derivation of fitting function which differs from standard Mie-Gans procedure, generating shift function $n = 2$ which is Lorentzian term in wavelength was introduced. It accounts for LSPR harmonic oscillations for which 3 independent arguments were given. Most important output parameters of developed fitting function are mode diameter and standard deviation of size distribution of colloidal

nanoparticles. Fitting was done for 33 different independent UV-Vis spectra with resulting high R^2 factor and small uncertainty of fitted parameters. Based on fitting parameters, reconstruction of size distribution of colloidal nanoparticles was made and compared to independent measurements made with transmission electron microscopy. Novelty of developed fitting function is in fact that it uses no dielectric model like Drude-Lorentz to describe UV-Vis spectra of colloidal nanoparticles. Furthermore, analytical model was developed which links nanoparticles' sizes with LSPR wavelength and dielectric functions of nanoparticle material and medium in which they are contained. It was theoretically found that diameter of nanoparticles which corresponds to maximum of extinction cross section on LSPR wavelength is connected with maximum of Lagrangian analogue which was defined as a difference of absorption and scattering cross sections. By inverse procedure of simulation of UV-Vis spectra based on known structural properties of colloidal nanoparticles, deviation from experimental UV-Vis spectra was found. Since simulation was based on well-known and widely used dielectric constants measured by Johnson&Christy, this finding implies necessity for redefinition of dielectric constants of silver nanoparticles. This problem was pointed out in works of other authors also, so using theoretical framework developed in this thesis, theoretical reconstruction of dielectric functions was made. Using two analytical models developed in this work, absorption and scattering amplitudes of cross sections were reconstructed and since they are functions of dielectric constants, their determination was possible. However, procedure was complex due to higher order of exponents in Mie coefficients for absorption and scattering amplitudes. It required additional condition on extinction cross section which resulted in link between real and imaginary part of dielectric function of nanoparticles and dielectric function of medium. This condition allowed reconstruction of dielectric functions of silver nanoparticles which were verified by the successful reconstruction of experimental UV-Vis spectra in diameter range [20..100] nm. All models are based on silver nanoparticles synthesized by laser ablation in water and verified on independently chemically synthesized samples. In summary, comparison between developed and existing models for determination of sizes and concentrations of colloidal nanoparticles was made and advantages and disadvantages were emphasized. Laser synthesized polydisperse colloidal solutions of silver and zinc oxide nanoparticles were applied in development of polymers with enhanced UV protection. Ablated volumes of silver and zinc oxide craters were determined using optical microscopy by analyzing images of craters' radius on different depths. Characterization of colloidal solutions of silver and zinc oxide nanoparticles was made using dynamic light scattering (DLS) and UV-Vis spectroscopy techniques. Fitting functions developed in this work were used for verification of output diameters and

concentrations of nanoparticles obtained by DLS. Once characterized, colloidal solutions of nanoparticles were drop-coated on polymer samples of PET (polyethylene terephthalate), dried and treated with atmospheric pressure plasma jet (APPJ). The atmospheric pressure plasma jet is single copper electrode that operates under high voltage and frequency and ejects argon plasma. PET samples were pre-treated with APPJ also as well as post-treated after drop coating of nanoparticles. Control sample of PET treated with APPJ and 6 polymer samples drop coated with 100, 300 and 500 μL of colloidal solutions of silver and zinc oxide nanoparticles were made. The effect of APPJ on polymer surfaces were analyzed by measurement of contact angle between water drop and surface and it was shown that it becomes more hydrophilic. Impregnation of silver nanoparticles on polymer surfaces showed only slight change in contact angle meaning they don't affect hydrophobicity of PET while zinc oxide nanoparticles showed increase in contact angle with increasing number of impregnated nanoparticles meaning PET becomes more hydrophobic. Furthermore, using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) it was shown that chemical structure of PET remains unaffected by APPJ which is relevant for further applications. FTIR analysis of polymer samples with impregnated nanoparticles showed increase in absorption modes of vibrations in case of silver and decrease in case of zinc oxide nanoparticles. This effect is due to higher absorption coefficient of silver nanoparticles in infrared (IR) while zinc oxide shows higher scattering coefficient. UV-Vis spectroscopy of all polymer samples showed decrease in transmittance of light with increase of number of impregnated nanoparticles. In case of silver nanoparticles this effect is less pronounced than for zinc oxide nanoparticles which is related to fact that zinc oxide nanoparticles are larger in size although are less in number. This shows that volume percentage of nanoparticles per size is more relevant for extinction process than number percentage. Decrease in transmittance of light through polymer samples implies better opacity of samples for light. The highest decrease in transmittance is observed at LSPR wavelength in case of silver nanoparticles and in UV region for zinc oxide nanoparticles. UV protection of polymers is quantified by ultraviolet protection factors (UPF) which are little higher for zinc oxide nanoparticles than for silver nanoparticles. This results shows that contribution to values of UPF factors comes from interplay between sizes and number of impregnated nanoparticles on polymer surfaces since number of zinc oxide nanoparticles were 5 times less than silver nanoparticles but sizes were much bigger. Since extinction cross section of nanoparticles is volume dependent, it becomes important parameter along with number of nanoparticles in value of UPF.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. EKSPERIMENTALNI POSTAV	5
2.1. Pulsna laserska ablacija u tekućinama (PLAL)	5
2.2. Eksperimentalne komponente i parametri	11
2.3. Karakterizacijske metode za nanočestice	17
2.3.1. UV-Vis spektroskopija	18
2.3.2. Optička mikroskopija	21
2.3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija	25
2.3.4. Mikroskopija atomske sile	28
2.3.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	31
2.3.6. Rendgenska difrakcija	33
2.3.7. Induktivno vezana plazmena masena spektroskopija	35
2.3.8. Zeta potencijal	37
3. TEORIJSKI UVOD	39
3.1. Srebrne nanočestice – svojstva i primjene	39
3.2. Beer-Lambertov zakon	42
3.3. Mieva teorija raspršenja	44
3.4. Log-normalna funkcija raspodjele	49
4. MATEMATIČKO MODELIRANJE	54
4.1. Modelirani parametri koloidnih sustava nanočestica	54
4.2. Analitički model koncentracija koloidnih nanočestica	56
4.3. Modeli za dijemetre nanočestica	65
4.3.1. Jednostavni model	66
4.3.2. Napredni model	86
4.3.3. Analitički model	102
4.4. Funkcija prilagodbe UV-Vis spektra i rekonstrukcija raspodjele nanočestica po veličini	117
4.5. Redefinicija dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica	156
4.6. Usporedba razvijenih modela sa postojećima	168
5. PRIMJENE LASERSKI SINTETIZIRANIH NANOČESTICA U RAZVOJU POLIMERA SA POJAČANOM UV ZAŠTITOM	180
5.1. Laserska sinteza nanočestica	181
5.2. Analiza ablatiranih kratera optičkom mikroskopijom	182

5.3. Analiza koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica dinamičkim raspršenjem svjetlosti.....	185
5.4. Ispitivanje funkcije prilagodbe bez i sa dielektričnim modelom na mjerene UV-Vis spektre koloidnih nanočestica.....	189
5.5. Impregnacija koloidnih nanočestica srebra i cink oksida na polimer i tretman atmosferskim plazmenim mlazom.....	193
5.6. FTIR spektroskopija	197
5.7. Mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na polimernim uzorcima bez i sa impregniranim nanočesticama.....	202
5.8. UV-Vis spektroskopija	205
6. Zaključak.....	215
7. Dodaci.....	220
8. Literatura.....	238
Curriculum Vitae.....	251
Popis znanstvenih članaka (međunarodna recenzija).....	252
Patenti.....	254

1. UVOD

Laserska ablacija je proces interakcije laserskog zračenja sa materijalom koji rezultira naglim faznim prijelazom uslijed velikog toka zračenja i temperature [1]. Dokaz ekstremnih uvjeta same interakcije je formiranje plazme zbog Coulombske eksplozije materijala popraćene atomizacijom i ionizacijom te isparavanjem materijala. Apsorpcija zračenja, taljenje, isparavanje, atomizacija, ionizacija, formiranje i širenje plazme, formiranje kavitacijskog mjehurića, kondenzacija i aglomeracija su procesi koji prethode sintezi nanočestica i definirani su do skale milisekundi [2]. Sintetizirane nanočestice dimenzija do 100 nm pokazuju izrazito dobra mehanička, termodinamička, optička, električna, magnetska, katalitička i reaktivna svojstva u odnosu na makroskopske materijale [3]. Eksperimentalne tehnike koje se koriste za ispitivanje svojstava sintetiziranih nanočestica [4] u ovom radu uključuju: 1) UV-Vis spektroskopiju [5], 2) optičku mikroskopiju [6], 3) transmisijsku elektronsku mikroskopiju (TEM) [7], 4) atomsku mikroskopiju (AFM) [8], 5) dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) [9], 6) rendgensku difrakciju (XRD) [10], 7) induktivno vezanu plazmenu masenu spektroskopiju (ICP-MS) [10] te 8) elektroforetičku mobilnost (zeta potencijal) [11]. S obzirom na parametre koje određuju, navedene tehnike je moguće kategorizirati na sljedeći način: a) dimenzije nanočestica – 1), 3), 4), 5), 6); b) koncentracije nanočestica – 1), 7); volumen ablatiranog kratera – 2); c) ekstinkcijski udarni presjek – 1); d) sastav i vrsta nanočestica – 1), 6), 7); kristalna struktura – 6); električna stabilnost – 8). Karakterizacija koloidnog sustava nanočestica prvenstveno se bazira na optičkim svojstvima budući da interakcija elektromagnetskog zračenja sa nanostrukturiranom materijom znatno ovisi o fizikalnim parametrima samih nanočestica. Statistička distribucija nanočestica po veličini, dielektrična funkcija materijala od kojeg su nastale kao i medija u kojem se nalaze te valna duljina ulaznog zračenja samo su neki od parametara koji ulaze u elektrodinamički model koji taj sustav opisuje [12]. Mieva teorija raspršenja predstavlja konzistentnu elektromagnetsku teoriju baziranu na analitičkom rješenju Maxwellovih jednadžbi sa jasno definiranim rubnim uvjetima i zajedno sa Beer-Lambertovim zakonom čini matematičku okosnicu za analizu optičkih svojstava koloidnih sustava nanočestica [13]. Modeliranje parametara koloidnih sustava nanočestica na kojem se ovaj rad bazira obuhvaća volumen kratera nastao ablacijom mete u tekućini, karakteristične dimenzije nanočestica u sustavu, koncentracije nanočestica te ekstinkcijski udarni presjek za zračenje. Budući da je navedene teorijske parametre moguće eksperimentalno modelirati kroz parametre laserskog sustava poput valne duljine, frekvencije repeticije, duljine pulsa, energije pulsa te

medija, cilj je stvoriti jedinstveni analitički model koji na temelju što manjeg broja ulaznih podataka daje relevantne izlazne podatke čime bi se proces laserske ablacije u kontekstu konačnih produkata mogao kvantificirati. Svrha ovog rada je doprinjeti razumijevanju optičkih spektara koloidnih otopina nanočestica te minimalizirati eksperimentalnu karakterizaciju na samo dvije lako dostupne, brze i jednostavne metode. Relevantnost ovog rada u postojećem znanju o nanočesticama je egzaktnost, konkretnost i usmjerenost na uski, ali ujedno i značajan aspekt u kontekstu ispitivanog nanomaterijala zbog potencijalnih primjena. Iako su srebro i zlato metali sa najboljim plazmonske svojstvima, fokus ovog istraživanja je na srebrnim nanočesticama jer se uslijed manjih radijativnih i neradijativnih gubitaka te uže i jače rezonancije [13] pokazuju kao najperspektivnije u nanoplazmonici. Dakle, uz najveću reflektivnost, termalnu te električnu vodljivost srebro je ujedno i plazmonski najaktivniji metal. Srebrne nanočestice u interakciji sa elektromagnetskim zračenjem u UV-Vis području uslijed polarizacije slobodnih elektrona, pokazuju fenomen lokalizirane površinske plazmonske rezonancije (LSPR) čije primjene su nebrojene. Konkretno, srebrne nanočestice primjenjuju se u katalizi, optoelektronici, energetici, senzoricima, toksikologiji, nanomedicini, nanotehnologiji tretmana raka i optičkom staničnom oslikavanju [14] [15]. Budući da su dimenzije nanočestica višestruko manje od valne duljine svjetlosti, amplituda elektromagnetskog vala u stacionarnom slučaju uzrokuje kolektivne oscilacije slobodnih elektrona koje je moguće reprezentirati harmoničkim oscilatorom gustoće elektrona. Izgled UV-Vis spektra nanoplazmonske nanočestice ovisi o geometrijskim parametrima nanočestice poput distribucije dijametara i oblika, zatim koncentracije, aglomeracijskog stanja, vrste materijala i medija u kojem se nalaze. Fenomen LSPR-a u UV-Vis spektru vidljiv je u obliku maksimuma uslijed višestrukog povećanja ekstinkcijskog udarnog presjeka na toj valnoj duljini i kao što će se pokazati u ovom radu, par vrijednosti (valna duljina, absorbancija) LSPR-a supstituiraju čitav UV-Vis spektar po pitanju određivanja dimenzija nanočestica u koloidnom sustavu [16]. Integralni pristup analizi UV-Vis spektra potvrđuje da je upravo LSPR dovoljan indikator najfrekventnijeg dijametara nanočestica u koloidnim otopinama [17]. Rast, nukleacija i sinteza nanočestica iz plinovite faze karakteristične za lasersku ablaciju rezultira statističkom distribucijom veličine nanočestica prema log-normalnoj funkciji distribucije što se pokazuje značajno za sam proces modeliranja koloidnih sustava nanočestica [18]. Širina distribucije po veličini nanočestica usko je vezana uz izgled i oblik UV-Vis spektra i za razliku od apsorpcijske spektroskopije koja je jednostavnija, zahtijeva elektronsku mikroskopiju koja je vremenski i tehnički zahtjevnija. Upravo ta činjenica je jedna od motivacija za ovaj rad jer je svrha modeliranja na što jednostavniji i egzaktniji način odrediti relevantne parametre indirektnim metodama koje su

Iako dostupne i jednostavne. Nadalje, zbog činjenice da log-normalna distribucija nanočestica po veličini najbolje opisuje formiranje laserski sintetiziranih nanočestica, dodatno su istražena njena svojstva pri čemu je pronađena relacija koja je univerzalna za danu distribuciju i povezuje karakteristične varijable koje su njome opisane [17]. Matematičko modeliranje dijametara nanočestica u koloidnim otopinama rezultiralo je razvojem jednostavnog, naprednog (numeričkog) i analitičkog modela. Modeli za dijemetre nanočestica i volumen kratera verificirani su elektronskom odnosno optičkom mikroskopijom. Iako su brojčane koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama reda veličine 10^{10} po mL, uzorci ispitani elektronskom mikroskopijom su zbog homogenosti otopina reprezentativni što potvrđuje slaganje eksperimentalnih i modeliranih rezultata. Kao kruna prethodnih analiza, razvijena je potpuna funkcija prilagodbe UV-Vis spektara srebrnih nanočestica koja sadrži 10 fizikalnih međusobno ovisnih parametara te koja omogućuje rekonstrukciju distribucije po veličini nanočestica u koloidnim otopinama bez potrebe za elektronskom mikroskopijom [19]. Time je moguće odrediti i koncentraciju nanočestica u otopinama uz uvjet kalibracije ukupnog volumena nanočestica u otopini sa LSPR absorbancijom. Razvijena funkcija verificirana je na 33 različita UV-Vis spektra kako mjerenih u okviru ovog rada tako i od ostalih neovisnih autora. Dobiveni parametri prilagodbe na eksperimentalne UV-Vis spektre korišteni su za rekonstrukciju raspodjele po veličini nanočestica što se pokazalo relevantno u nanotehnološkim primjenama. Primjene sintetiziranih metalno-oksidnih nanočestica laserskom ablacijom u vodi moguće su u elektrokemiji i to u ionski selektivnim elektrodama (ISE) gdje se koriste kao sloj između karbonskih elektroda i ionski selektivnih membrana. Korisnost potenciometrijskih senzora poput ISE je u kontrolnim procesima, kliničkoj dijagnostici te ispitivanju okoliša. Utjecaj metalno-oksidnih nanočestica na analitičke parametre ISE poput stabilnosti potencijala i vremena odziva metodom impedancijske spektroskopije istražen je u međunarodnoj i interdisciplinarnoj suradnji [20]. Nadalje, primjena modela razvijenih u ovom doktorskom radu napravljena je u kvantitativnoj analizi koloidnih otopina metalno-oksidnih nanočestica za određivanje koncentracije. Pokazano je da iako metalno-oksidne nanočestice ne pokazuju LSPR u UV-Vis spektru, moguće je upotrijebiti razvijene modele u svrhu određivanja njihove koncentracije [21]. Kao okosnica simulacija UV-Vis spektara koloidnih metalnih nanočestica koriste se eksperimentalni rezultati dielektričnih funkcija autora Johnson&Christy [21]. Budući da su dielektrične funkcije relevantne u opisu optičkog odziva materijala na vanjsko EM zračenje, nužna je njihova egzaktnost u rekonstrukciji spektara. Dielektrične funkcije srebrnih nanočestica su redefinirane korištenjem razvijenih modela u ovom radu i pomoću njih su rekonstruirani eksperimentalni UV-Vis spektri koloidnih srebrnih nanočestica. Naposljetku je

provedena komparativna analiza modela razvijenih u ovom radu sa postojećim modelima te su ukazane prednosti i mane u kompleksnosti i egzaktnosti rezultata. Nakon razvoja teorijskih modela napravljeno je eksperimentalno istraživanje primjenjivosti laserski sintetiziranih nanočestica u poboljšanju svojstava industrijski široko korištenih materijala poput polimera. Polimeri poput PET-a (polietilentereftalat) spadaju u termoplastične inertne poliestere koji nemaju površinski reaktivnih funkcionalnih grupa [22]. Promjenu površinskih svojstava polimera u vidu funkcionalizacije, hidrofobnosti, hrapavosti i adhezije moguće je postići tretmanom površine polimera atmosferskim plazmenim mlazom (APPJ, eng. *atmospheric pressure plasma jet*) ili 2D impregnacijom nanočestica na površinu polimera čime nastaju polimerni nanokompoziti [23]. Ovakvi hibridni materijali imaju brojne primjene od nanobiotehnologije, nanomedicine, optoelektronike, industrije pakiranja hrane, tekstilne industrije, transporta do obrambenih sustava [24]. Neke od primjena nanočestica inkorporiranih u polimernu matricu uključuju razvoj antibakterijskih supstrata [25], nanoplazomonskih senzora [26], mjerenja radijacijskih doza [27], katalize [28] te fotovoltaike [29]. Istraživanje primjene laserski sintetiziranih srebrnih i cink oksid nanočestica u ovom radu odnosi se na razvoj polimera PET-a sa pojačanom UV zaštitom. Cilj istraživanja je kvalitativno i kvantitativno ispitati mogućnost stvaranja polimernih nanokompozita sa pojačanom UV zaštitom dobivenih impregnacijom srebrnih i cink oksid nanočestica na površinu polimera. Metodologija uključuje lasersku sintezu nanočestica laserskom ablacijom meta srebra i cink oksida u vodi, optičku mikroskopiju za određivanje volumena ablatiranih kratera, primjenu razvijenih modela za određivanje dijametara i koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama, impregnaciju nanočestica u polimere upotrebom APPJ-a, infracrvenu (FTIR, eng. *Fourier transform infrared*) spektroskopiju za ispitivanje kemijske strukture čistog polimera i nanokompozitnih, UV-Vis spektroskopiju za ispitivanje promjene transmisije svjetlosti kroz polimerne nanokompozite u ovisnosti o broju i veličini impregmiranih nanočestica, mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na površini polimera te kvantifikaciju UV zaštite UPF (eng. *ultraviolet protection factors*) faktorima. Istraživanje je zaključeno diskusijom o potrebnim uvjetima za potencijalno stvaranje polimernih nanokompozita sa visokom UV zaštitom. Cijeli rad je zaključen pregledom svih dobivenih rezultata i njihovom potencijalnom primjenom u nanotehnološkim istraživanjima.

2. EKSPERIMENTALNI POSTAV

2.1. Pulsna laserska ablacija u tekućinama (PLAL)

Pulsna laserska ablacija u tekućinama (PLAL) je fizikalna metoda za sintezu kompleksnih nanostrukture od plemenitih metala preko organsko-metalnih, metalno-poluvodičkih i jezgra-ljuska (core-shell) nanočestica. Prednosti PLAL pred kemijskim metodama sinteze nanočestica su brzina, efikasnost, jednostavnost, reproducibilnost, neograničenost na vrstu mete, odsutnost kemijskih nusprodukata te proizvodnja na mg skali. Nedostaci PLAL pred kemijskim metodama sinteze su ograničena proizvodnja nanočestica, ograničena kontrola veličine nanočestica te zahtjevna kontrola oblika nanočestica [30]. Općenito PLAL karakteriziraju sljedeći procesi: 1. apsorpcija laserskog pulsa u metu uronjenu u tekućinu, 2. formiranje i širenje plazme koja se hladi i predaje energiju tekućini uz emisiju udarnog vala, 3. stvaranje kavitacijskog mjehurića koji oscilira i kolabira na skali 100 μs uz emisiju drugog udarnog vala i rast nanočestica u aktivnoj zoni. Laserski pulsevi u interakciji sa materijalom u mediju se apsorbiraju što uslijed velikog toka zračenja dovodi do visoke temperature i tlaka i stvaranja plazme te kavitacijskog mjehurića iz kojeg nastaju nanočestice. Riječ je o metodi sinteze nanočestica visoke čistoće kroz nukleaciju i rast laserski isparenih vrsta. Karakteriziraju je jednofotonski procesi u obliku razbijanja kemijskih veza i multifotonska pobuđivanja u obliku termalnog isparavanja [31]. Brzina isparavanja materijala definirana je laserskim parametrima poput valne duljine, energije, broja pulseva, trajanja pulsa, frekvencije repeticije, toka, položaja fokusa te apsorpcijske efikasnosti mete i okolnog medija [32]. Pritom je valna duljina lasera važan faktor jer određuje dubinu, površinu i efikasnost ablacije. Trajanje pulsa određuje efikasnost fotonske apsorpcije te ga je moguće varirati femtosekundnim, pikosekundnim i nanosekundnim laserskim pulsevima. Interakcija pulsnog laserskog zračenja definirane valne duljine, energije, frekvencije repeticije, trajanja pulsa, toka zračenja rezultira sljedećim procesima ovisno o vremenskoj skali interakcije: taljenje (mikrosekunde), formiranje plazme i kavitacijskog mjehurića (nanosekunde) te fotoionizacija (femtosekunde). Navedeni procesi čine pulsnu lasersku ablaciju u tekućinama čiji konačni produkti su nanočestice različite raspodjele po veličini, sastava, morfologije, kristalne strukture, koncentracije, aglomeracijskog stanja, električne stabilnosti. Torissi et al. [33] su pokazali da UV laser daje efikasniju ablaciju mete dok IR laser daje veću ionsku kinetičku energiju te temperaturu plazme. Kronološki koraci laserske ablacije uključuju: 1. visoka temperatura uzrokuje trenutno isparavanje materijala, 2.

sudari isparenih atoma i okolnih molekula rezultiraju pobuđivanjem elektrona, emisijom zračenja te stvaranjem elektrona i iona u oblaku laserski inducirane plazme (emisijski spektar plazme ovisi o materijalu, okolnom mediju, okolnom tlaku i laserskim karakteristikama), 3. ablacija u vodi uzrokuje manji plazmeni oblak i direktnu disperziju nanočestica u tekućoj fazi [30]. Mogući problem laserske ablacije su koagulacija (aglomerirane nanočestice imaju čistu površinu i međusobno stvaraju kemijske veze) kao i okolni medij zbog stvaranja oksida i ostalih spojeva. Kod PLAL je nužno izbjeći disocijaciju tekućine multifotonskim apsorpcijama pa je poželjno defokusiranje pulseva i izbjegavanje nelinearnih optičkih efekata. Drugim riječima, tekućina bi trebala biti transparentna za valnu duljinu laserskog zračenja. Dodatni problem zbog prirode nastanka nanočestica je kontrola veličine, aglomeracije i kristalne strukture nanočestica zbog Brownovog gibanja atoma i iona u plinovitoj fazi. Proces ablacije je moguće opisati jednadžbama za fotonsku apsorpciju i transfer u unutarnju energiju (toplinu) kristalne rešetke te transfer topline na elektrone i ione u rešetci. Formiranu plazmu iznad materijala karakteriziraju visoka temperatura i tlak koji su uvećani uslijed sabijenosti zbog hidrostatskog tlaka medija u kojem se nalazi. Nukleacija supersaturirane pare dovodi do stvaranja nanočestica zbog brzog prigušenja laserski isparenog materijala (5000 K) na sobnu temperaturu (300 K) unutar 50 μ s. Vremensku evoluciju parametara PLAL opisali su Amendola i Meneghetti [30] i podijelili na relevantne vremenske intervale:

$$1) \quad t = 0 - \tau_{\text{puls}} \text{ s:}$$

Ovisno o intenzitetu laserskog zračenja definiranog kao omjer toka zračenja i trajanja pulsa dolazi do linearne i nelinearne apsorpcije na duljini definiranoj apsorpcijskim koeficijentom materijala mete. Za nanosekundne pulseve dolazi do direktne fotoionizacije, a budući da je trajanje pulsa dulje od vremena elektron-fonon termalizacije (10^{-12} s) mogući su transferi kinetičke energije elektrona u toplinsku energiju rešetke što rezultira termionskom emisijom, taljenjem, isparavanjem volumena većeg od laserski zahvaćenog.

$$2) \quad t = 10^{-12} - 10^{-10} \text{ s}$$

Uslijed razdvajanja naboja uzrokovanih direktnom fotoionizacijom i polarizacijom mete dolazi do odvajanja ablacijskog materijala termalnim i kulombским mehanizmima. Pritom se uz normalno javlja i eksplozivno isparavanje. Eksplozivno isparavanje odnosno fazna eksplozija je proces spinodalne dekompozicije ablacijskog materijala u pari i tekućoj fazi kroz homogenu nukleaciju. Eksplozivno isparavanje prate supersonični udarni valovi brzina $\sim 10^3$ m/s koji zagrijavaju tekućinu i metu. Formira se termodinamički neravnotežna plazma zbog interakcije

s laserskim pulsom, hlađenja u prisutstvu okolne tekućine te fragmenata materijala u tekućoj i krutoj fazi. Emisijski spektar plazme je prvo kontinuiran uslijed zakročnog zračenja i radijativne rekombinacije, a potom diskretan zbog relaksacije pobuđenih atoma i molekula.

$$3) t = 10^{-10} - 10^{-7} \text{ s}$$

Ovu fazu karakteriziraju širenje i gašenje plazme. Važnost tekućine kao medija u kojem se ablacija odvija postaje vidljiva jer ima ulogu lokalizacije plazme iznad ozračenog kratera uslijed hidrostatskog tlaka što usporava hlađenje na dodiru mete i tekućine. Javljaju se gradijenti temperature, tlaka i koncentracije ablatiranih vrsta sa 3 razlikovna područja: čvrsta meta, plazma, tekućina. Širenjem i hlađenjem plazme se energija odvodi na tekućinu gdje dolazi do ionizacije i disocijacije molekula tekućine. Zbog uvjeta supersaturacije klastera odnosno tlaka para ablatiranih vrsta koji nadmašuje ravnotežni tlak na sobnoj temperaturi dolazi do ubrzanog rasta i nukleacije nanočestica koje su većinski sferne i polikristalinične. Koalescencija nastupa nakon minimizacije energije preslagivanjem kristalnih rešetki.

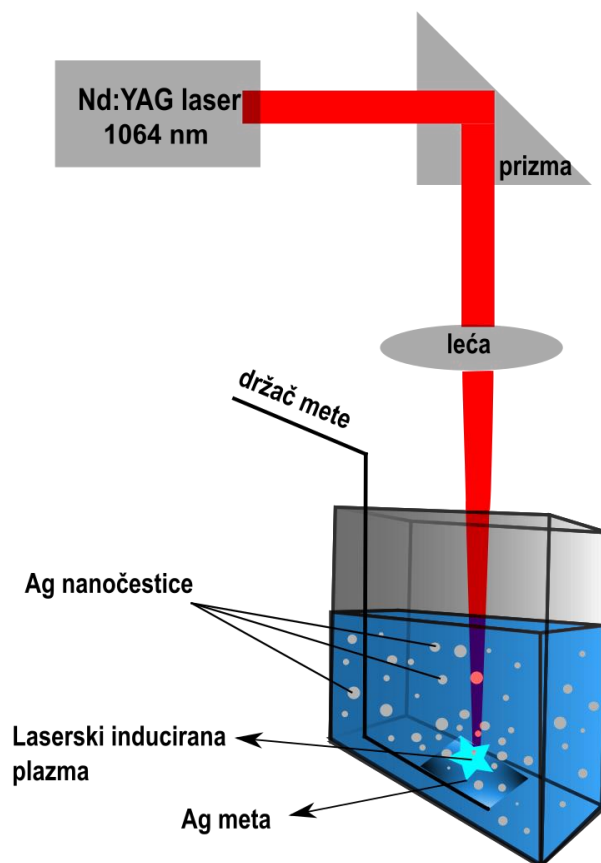
$$4) t = 10^{-6} - 10^{-4} \text{ s}$$

Predajom energije plazme tekućini dolazi do formiranja i širenja kavitacijskog mjehurića. Brzina širenja kavitacijskog mjehurića je na skali 10^3 m/s i raste do maksimalnog radijusa od nekoliko milimetara. Širenjem kavitacijskog mjehurića, temperatura i tlak padnu ispod okolnih u tekućini što dovodi do kolapsa i emisije drugog udarnog vala. Na granici mjehurić/tekućina zbog gradijenta temperature dolazi do nukleacije i kondenzacije nanočestica. Tlak i temperatura širećeg udarnog vala uzrokuju aglomeraciju i fazni prijelaz već formiranih nanočestica.

$$5) t > 10^{-4} \text{ s}$$

U ovom intervalu dolazi do sporog rasta i aglomeracije nanočestica. Uslijed kondenzacije ablatiranih vrsta moguća minimalna modifikacija već formiranih nanočestica. Ovisno o zeta potencijalu kao pokazatelju stabilnosti otopine, moguća aglomeracija i površinska oksidacija nanočestica.

Koloidne otopine sintetiziranih nanočestica pokazuju kolorimetrijske varijacije s obzirom na raspodjelu po veličinama i oblik samih nanočestica. Razlika u boji koloidnih otopina posljedica je fenomena lokalizirane površinske plazmonske rezonancije (LSPR) o kojem će biti više riječi kasnije.



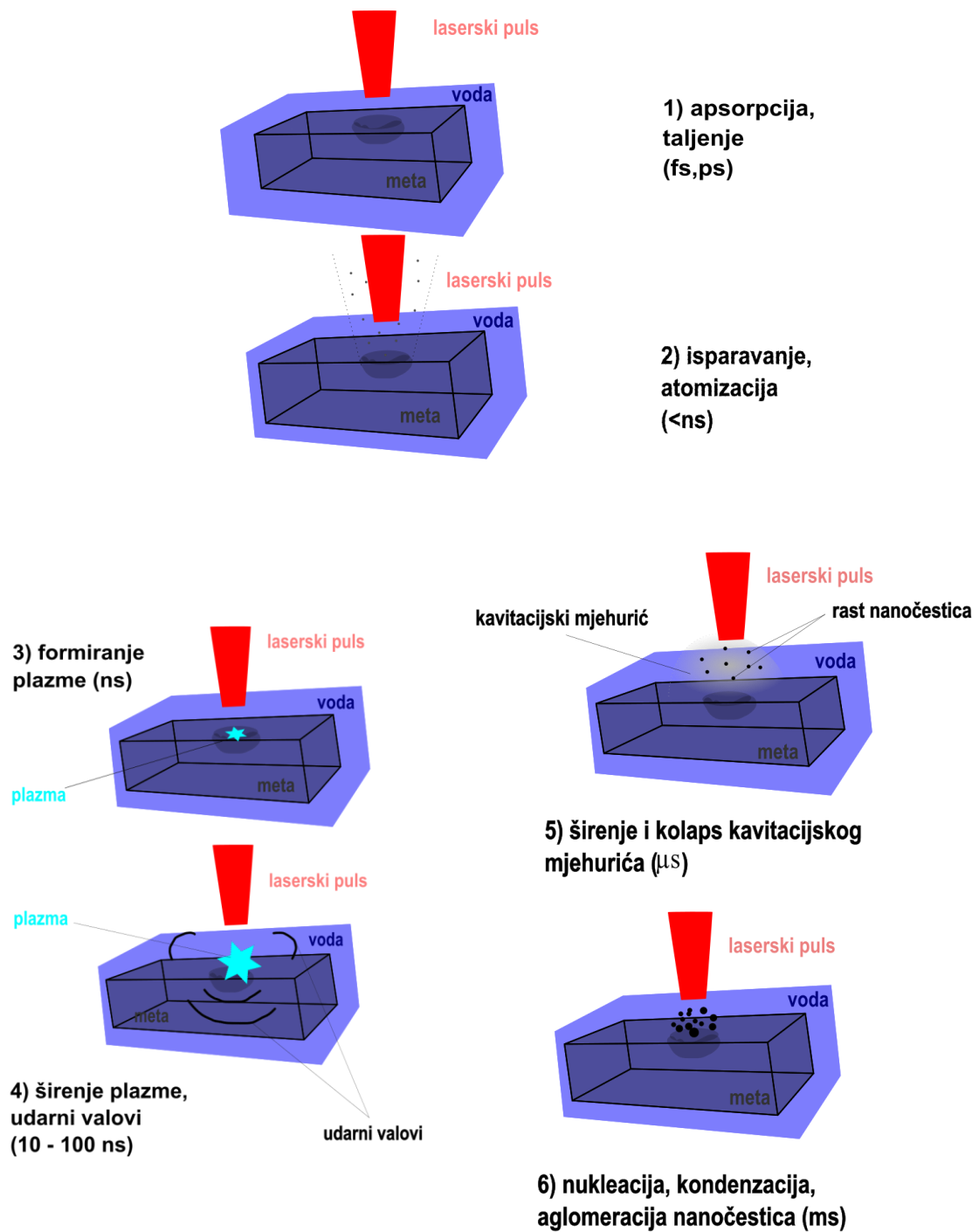
Slika 1. Shema eksperimentalnog postava za lasersku ablaciju srebrne mete u vodi.

Na slici 1. prikazana je shema eksperimentalnog postava za lasersku ablaciju metalne (srebrne) mete u tekućini (vodi). Eksperimentalni postav čine laserski izvor (Nd:YAG laser), optički elementi (prizma i infracrvena leća), staklena čaša, držač mete, tekućina i metalna meta.

Utjecaj laserskih parametara na efikasnost ablacije istražili su Naser et al. [32] te kategorizirali s obzirom na ablacijski volumen kratera u meti i sintetizirane nanočestice. Valna duljina lasera direktno utječe na distribuciju po veličini i koncentraciju nanočestica no ne i na morfologiju. Uslijed samoapsorpcije laserskog zračenja u metalnom koloidu nastaju manje nanočestice što je to izraženiji efekt što je valna duljina manja odnosno energija lasera veća. To ujedno znači da je brojem laserskih pulseva moguće u jednoj mjeri kontrolirati veličinu sintetiziranih nanočestica. Trajanje ablacije je drugi parametar koji direktno utječe na povećanje koncentracije, smanjenje veličine te plavi pomak LSPR maksimuma koloidnih otopina nanočestica. Povećanje koncentracije doseže plato uslijed samoapsorpcije laserskog zračenja od formiranih nanočestica čime se blokira nastavak efikasne ablacije mete. Treći parametar je

trajanje (širina) laserskog pulsa koje može biti u rasponu od femtosekundi do nanosekundi. Ablacijski mehanizam je pritom drugačiji – taljenje i termalno isparavanje u nanosekundnom slučaju te fazna eksplozija u femtosekundnom slučaju. Pokazuje se da kraće trajanje laserskih pulseva rezultira efikasnijom ablacijom i minimumom disipirane energije u obliku zagrijavanja mete. Ablacijski prag koji je definiran kao minimalni tok zračenja nužan za početak laserske ablacije je manji kod femtosekundnih u odnosu na nanosekundne pulseve što je dodatan razlog efikasnosti ablacije za kraće pulseve. Za fiksnu energiju pulsa, dulji pulsevi imaju veći ablacijski prag i deponiraju više energije u metu. Četvrti parametar je frekvencija repeticije koja ima optimalnu vrijednost za koju je veličina sintetiziranih nanočestica najmanja. Peti parametar je energija odnosno tok zračenja laserskih pulseva ovisno o kojima veličina nanočestica ovisi proporcionalno. Manji tok zračenja rezultira pravilnijim ablacijskim kraterima i nanočesticama manje veličine nastalih isparavanjem mete dok veći tok zračenja rezultira nepravilnim kraterima i nanočesticama veće veličine uslijed eksplozivnog isparavanja. Šesti parametar čine uvjeti fokusiranja laserskih pulseva koji utječu ne samo na tok zračenja i na širinu distribucije nanočestica po veličini već i na stupanj ionizacije u plazmi formiranoj iznad metalne mete.

Na slici 2. prikazani su prethodno opisani etapni procesi tijekom laserske ablacije metalne mete u vodi. Od apsorpcije i taljenja preko formiranja plazme, kavitacijskog mjehurića do nukleacije i kondenzacije nanočestica sa vremenskim skalama prikazani su shematski. Primjene PLAL se protežu od površinski pojačane Ramanove spektroskopije (SERS), optičkih elemenata, filmova sa smanjenim trenjem, fotoničkih materijala, antibakterijskih nanokompozita, katalize, ciljanja/sortiranja stanica, disocijacije vode [34].



Slika 2. Etapni procesi u evoluciji laserske ablacije metalne mete u vodi.

2.2. Eksperimentalne komponente i parametri

Utjecaj parametara laserskog sustava na sintezu nanočestica ovisi prvenstveno o karakteristikama ablatiranog materijala (dielektrična funkcija, apsorpcijski koeficijent, reflektivnost, ablacijski prag). U ovom poglavlju opisan je utjecaj relevantnih laserskih parametara na procese koji se događaju prilikom interakcije laserskog zračenja sa metom [34]. Popis eksperimentalnih parametara koji utječu na lasersku ablaciju i procesi koje proizvode dan je u Tablici 1.

Tablica 1. Eksperimentalni parametri koji utječu na lasersku ablaciju i procesi koje proizvode

Indeks	Parametar	Proces
1	valna duljina λ	multifotonska apsorpcija i fotoionizacija ovisno o apsorpcijskom koeficijentu mete; dubina i efikasnost ablacije
2	energija pulsa E	ablacijski mehanizam i volumen ablacije; veličina i širina raspodjele nanočestica
3	duljina pulsa τ_p	struktura, sastav i raspodjela po veličini nanočestica
4	radijus ozračivanja R_0	veličina i širina raspodjele nanočestica
5	frekvencija repeticije f_r	produktivnost nanočestica, temperatura kratera, optimalna vrijednost za veličinu nanočestica
6	broj pulseva N	volumen ablatiranog materijala; reducirana energija koja dolazi do mete

U nastavku je opisan utjecaj pojedinih eksperimentalnih parametara (valna duljina, energija, trajanje pulsa, radijus ozračivanja, frekvencija repeticije, broj pulseva) na efikasnost laserske ablacije meta u tekućini [32] [35]:

Utjecaj valne duljine lasera λ na lasersku ablaciju vezan je uz apsorpcijski koeficijent koji određuje dubinu ablacije. U pravilu je za čvrste materijale apsorpcijski koeficijent obrnuto proporcionalan valnoj duljini lasera. Također, koeficijent refleksije materijala funkcija je valne duljine zračenja što utječe na efikasnost ablacije. Usporedba UV i IR lasera pokazuje da UV laser daje pravilnije ablacijske profile ozračenog područja dok su oni kod IR lasera nepravilni. Razlog je u efikasnoj apsorpciji UV zračenja u interband prijelazima materijala dok je IR

zračenje uglavnom apsorbirano na defektima i nečistoćama. Na manjim valnim duljinama lasera dominiraju multifotonska apsorpcija i fotoionizacija što direktno utječe na tlak, temperaturu i ionizacijsko stanje plazme. Zanimljiv efekt nastaje kad valna duljina lasera odgovara maksimumu apsorpcije sintetiziranih nanočestica prilikom čega je moguće dodatno zagrijavanje nanočestica pa čak i fotofragmentacija.

Energija laserskog pulsa E ima direktan utjecaj na produktivnost nanočestica budući da utječe na ablacijski volumen, a samim time i na koncentraciju ablatiranih vrsta u tekućini. Ablacijski procesi poput fragmentacije, taljenja, normalnog i eksplozivnog isparavanja direktna su posljedica energije laserskog pulsa. Pokazana je proporcionalna ovisnost veličine i širine raspodjele nanočestica o energiji pulsa. Dakle, manje energije daju nanočestice manjih veličina dok veće energije daju veće nanočestice. Uzrok leži u vrsti ablacijskog mehanizma koji je ovisan o deponiranoj energiji u metu: za manje energije dominira termalni, dok za veće kulombijski mehanizam. Također, modalnost raspodjela po veličini nanočestica funkcija je energije pulsa.

Trajanje laserskog pulsa τ_p utječe na intenzitet zračenja na meti što rezultira različitim ablacijskim mehanizmima. Za kraće pulseve (fs,ps) dominira fotoionizacijski dok za dulje (ns,ms) dominira termalni mehanizam. Dok za fs i ps pulseve laserski puls i plazma ne koegzistiraju, nastali krateri su oštrijih rubova i moguća je difuzija topline na kristalnu rešetku (termalizacijsko vrijeme elektron-fonon je 10^{-12} s). Za ns, μ s i ms pulseve oni koegzistiraju što dovodi do dodatne apsorpcije u plazmi, rasta tlaka i temperature i sinteze nanočestica sa oštrijom raspodjelom po veličini zbog homogenosti plazme. Pulsevi trajanja μ s i ms dominantno uzrokuju taljenje i isparavanje materijala koji se u kontaktu sa tekućinom hladi te se formiraju polikristalinične nanočestice.

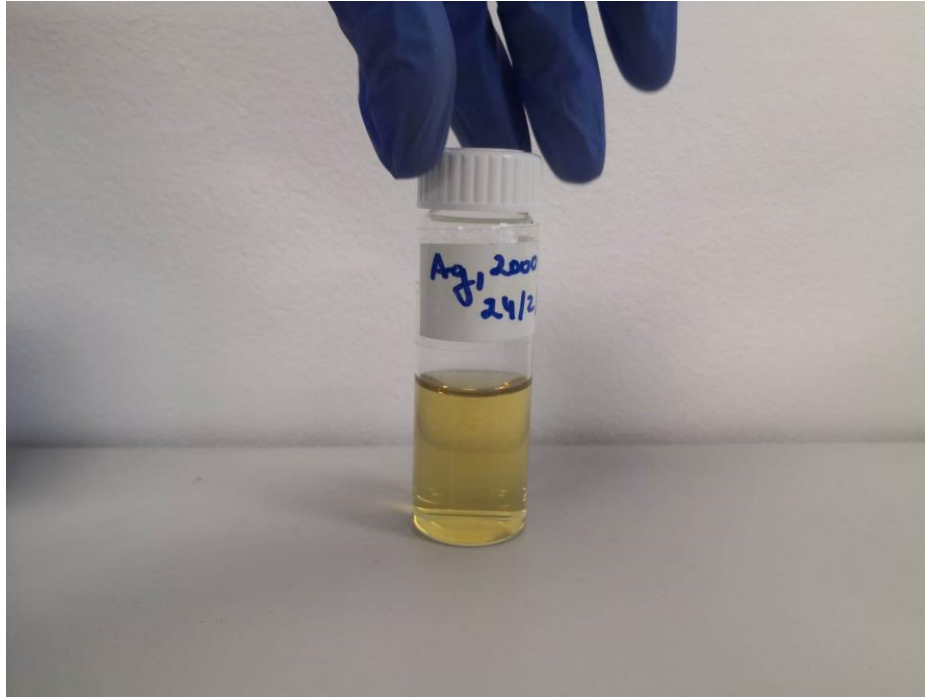
Radijus ozračivanja R_0 također utječe na produktivnost nanočestica zbog veće deponirane energije. Pokazuje se da veća zona ozračivanja rezultira nanočesticama sa širom raspodjelom veličine i većom srednjom veličinom zbog većeg ablacijskog volumena i koncentracije ablacijskih vrsta. Prisutnost više ablacijskih mehanizama uzrok je velike standardne devijacije po veličini nanočestica.

Frekvencija repeticije f_r određuje brzinu deponiranja laserske energije u metu. Produktivnost nanočestica raste linearno sa frekvencijom repeticije sve dok su frekvencije manje od vremena života kavitacijskog mjehurića dakle u rasponu $10^3 - 10^4$ Hz. Povećanjem frekvencije repeticije povećava se temperatura kratera zbog skraćene difuzije topline što pogoduje ablaciji no zbog

raspršenja laserskog zračenja na granici tekućina/mjehurić reducirana je energija koja dolazi do mete. To dovodi do agregacije i koalescencije nanočestica. Postoji optimalna vrijednost frekvencije repeticije za koju sintetizirane nanočestice imaju najveću veličinu.

Broj pulseva N utječe na ablacijski volumen i vezan je uz frekvenciju repeticije f_r . Rastom broja pulseva postaje izraženo raspršenje laserskog zračenja na nanočesticama što smanjuje energiju deponiranu u krater. Broj pulseva osobito je važan kod laserske ablacije legura budući da utječe na konačan sastav nanočestica zbog različitih energija isparavanja metala u legurama.

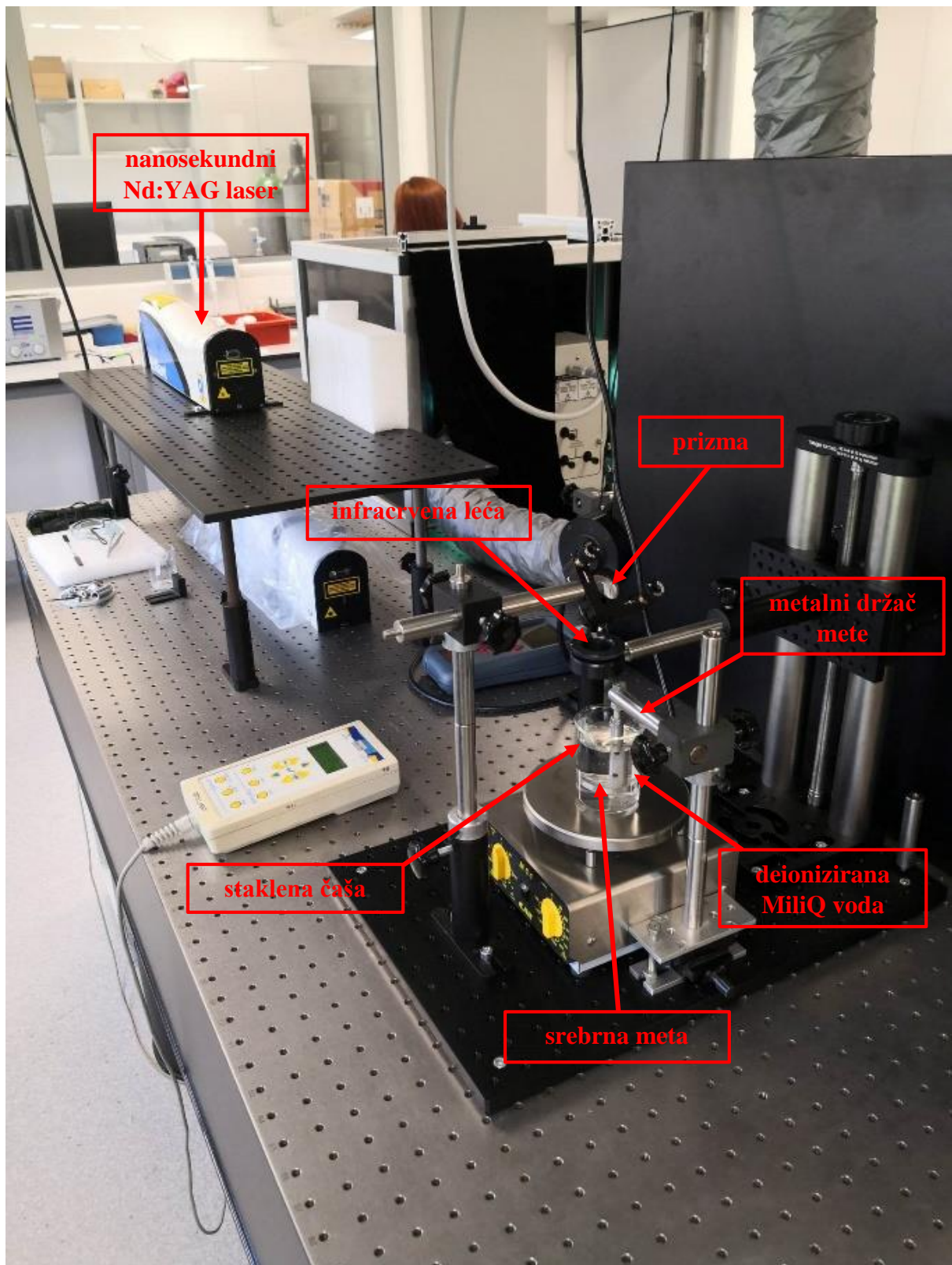
Glavni izvor zračenja u eksperimentu je Nd:YAG laser (Brio, Quantell) sa fundamentalnom valnom duljinom 1064 nm, frekvencijom repeticije 5 Hz, trajanjem pulsa 5 ns i energijom pulsa 100 mJ. Laserski puls gausijanskog profila na putu do mete prolazi kroz prizmu koja mu mijenja smjer za 90° potom infracrvenu leću žarišne daljine 10 cm koja blokira modove izvan IR područja i fokusira puls na metu koja se nalazi u tekućini. Tekućina je deionizirana voda MiliQ slabe vodljivosti u staklenoj čaši volumena 25 mL. Uloga tekućine, u ovom slučaju deionizirane vode visoke čistoće, jest dodatno fokusiranje laserskog pulsa kao i zadržavanje sintetiziranih nanočestica u okolnom mediju. Budući da je riječ o velikom toku zračenja laserskog pulsa, nužna je transparentnost i neapsorpcija tekućine za danu valnu duljinu lasera. S obzirom da apsorpcijski koeficijent MiliQ vode za 1064 nm postoji i izmjeren je 0.17 cm^{-1} , do mete dolazi 41.98 mJ incidentne energije pulsa. Ova vrijednost izračunata je na temelju mjerenja transmisije laserskog zračenja kroz staklenu čašu sa i bez tekućine sa različitim visinama tekućine (atenuacijski put) pomoću energijometra. Interakcijom laserskog pulsa sa metom dolazi do laserske ablacije i formiranja ablacijskog kratera iz kojeg nastaju nanočestice. Meta je pločica srebra visoke čistoće (99.99%, Good Fellow, UK) dimenzija $0.5 \times 2 \text{ cm}^2$ i debljine 2 mm. Udaljenost mete od površine tekućine bila je konstantna i to 2 cm kako bi se održala efikasnost ablacije [36]. S obzirom da je optičkom mikroskopijom izmjeren srednji radijus ozračene površine na meti $175 \text{ }\mu\text{m}$, to odgovara toku zračenja od 42 J/cm^2 . Napravljena je ablacija 5 kratera i to sa sljedećim brojem pulseva: 500, 1000, 2000, 3000 i 5000. Primjer koloidne otopine srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom sa 2000 laserskih pulseva prikazan je na slici 3. Karakterizacija sintetiziranih nanočestica napravljena je pomoću metoda opisanih u sljedećem potpoglavlju.



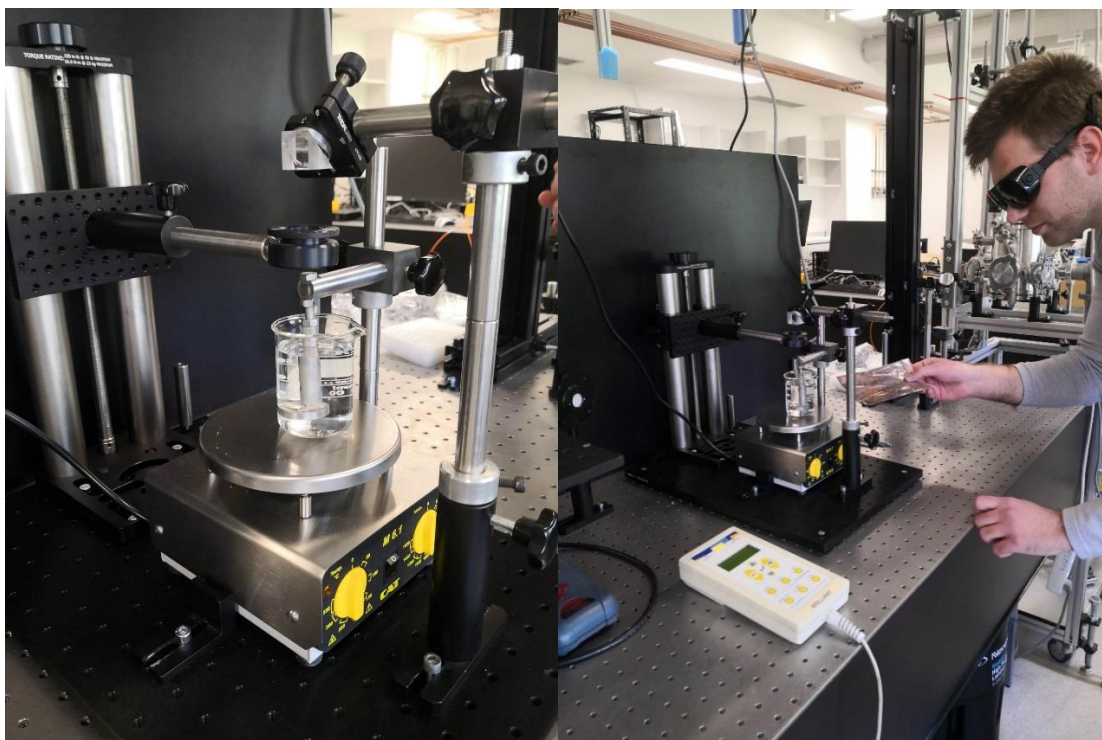
Slika 3. Koloidna otopina srebrnih nanočestica dobivena laserskom ablacijom srebrne mete u deioniziranoj vodi sa 2000 laserskih pulseva.

Kao što je shematski prikazano u poglavlju o pulsnoj laserskoj ablaciji u tekućini na slici 1., komponente eksperimentalnog postava korištene za sintezu 5 različitih koloidnih otopina nanočestica prikazane su u realnom sustavu na slici 4. i to su: 1. nanosekundni Nd:YAG laser, 2. prizma, 3. infracrvena leća, 4. staklena čaša, 5. metalni držač za metu, 6. metalna meta visoke čistoće, 7. deionizirana MiliQ voda.

Na slici 5. prikazano je mjerenje laserske ablacije srebrne mete u vodi i testiranje optičkih puteva laserskih pulseva nakon prolaska kroz optičke elemente.



Slika 4. Eksperimentalni postav za lasersku sintezu nanočestica laserskom ablacijom srebrne mete u deioniziranoj vodi. Označene su komponente eksperimentalnog postava.



Slika 5. Laserska sinteza koloidnih srebrnih nanočestica laserskom ablacijom srebrne mete u deioniziranoj vodi. Testiranje optičkog puta laserskih pulseva.

2.3. Karakterizacijske metode za nanočestice

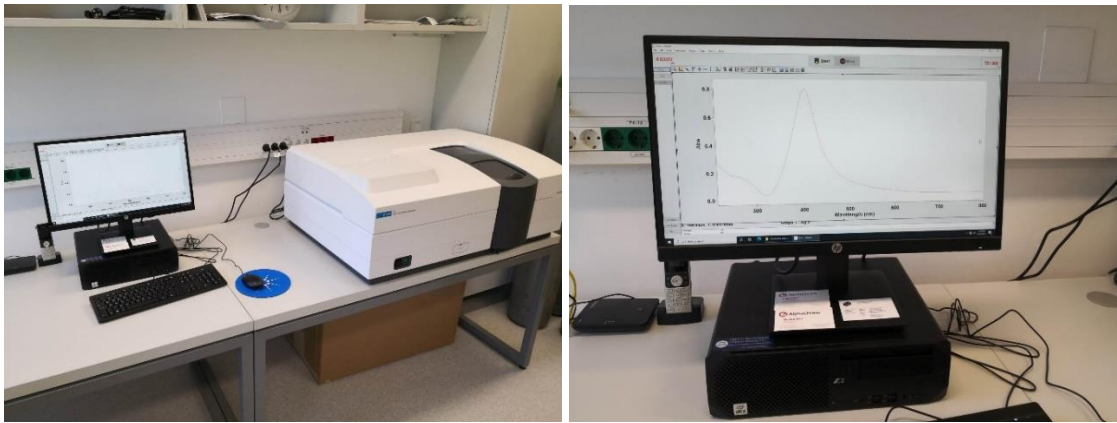
Veličina, raspodjela po veličini, oblik, kristalna struktura, sastav, optička svojstva, volumen ablacijskog kratera, koncentracija, električna stabilnost koloidnih otopina su karakteristike nanočestica koje su ispitivane ciljanim metodama. Važnost potpune karakterizacije nanočestica je u tome što njihova primjena u realnim sustavima značajno ovisi o navedenim parametrima. Pritom valja posebno istaknuti veličinu nanočestica o kojoj ovise optička, mehanička, termodinamička, kemijska, električna i magnetska svojstva kao i koncentraciju o kojoj ovise efikasnost procesa poput katalize i toksičnost u nanomedicinskim primjenama. Optička svojstva nanočestica eksplicitno su ovisna o veličini nanočestica u apsorpcijskom i raspršnom udarnom presjeku za upadnu svjetlost što je pokazano Mieovom teorijom raspršenja. Veličinom nanočestica je dakle određena ekstinkcijska efikasnost koloidnih otopina što određuje položaj lokalizirane površinske plazmonske rezonancije čije primjene su brojne [37]. Mehanička svojstva poput čvrstoće i modula elastičnosti te površinskog trenja određena su kristalnom strukturom, ali i veličinom nanočestica prvenstveno zbog velikog omjera površine i volumena nanočestica [38]. Termodinamička svojstva nanočestica određena su toplinskom vodljivošću, specifičnim toplinskim kapacitetom i točkom taljenja i ona postaju bolja smanjenjem veličine nanočestica do kritičnih vrijednosti [39]. Kemijska svojstva u vidu reaktivnosti i adhezije nanočestica određena su omjerom broja atoma na površini nanočestica i unutrašnjosti koji raste sa smanjenjem veličine nanočestica. Nanočestice se mogu vezati van der Waalovim silama, polarnim ili kovalentnim vezama. Površinska elektrostatska stabilnost ovisi o ionizacijskom stanju površinskih atoma te eventualnom oksidacijskom stanju što utječe na kemijska svojstva [40]. Električna svojstva su bolja u odnosu na makroskopske materijale zbog povećane koncentracije slobodnih elektrona što utječe na električnu vodljivost [41]. Magnetska svojstva su također posljedica malih dimenzija nanočestica prilikom čega se javlja superparamagnetizam kojeg karakterizira magnetizacija nanočestica u prisutstvu vanjskog magnetskog polja odnosno inertnost u odsutstvu polja [42]. Transportna svojstva nanočestica određena su prvenstveno Brownovim gibanjem, ali i driftom i difuzijom uslijed vanjskih električnih polja i toplinskog gradijenta [43]. Katalitička svojstva nanočestica u svrhu poboljšanja njihove aktivnosti, selektivnosti i trajanja pokazala su se dimenzionalno i morfološki ovisna. Također kemijski sastav i oksidacijsko stanje kao i aglomeriranost predstavljaju značajne faktore u katalizi kemijskih procesa [44].

2.3.1. UV-Vis spektroskopija

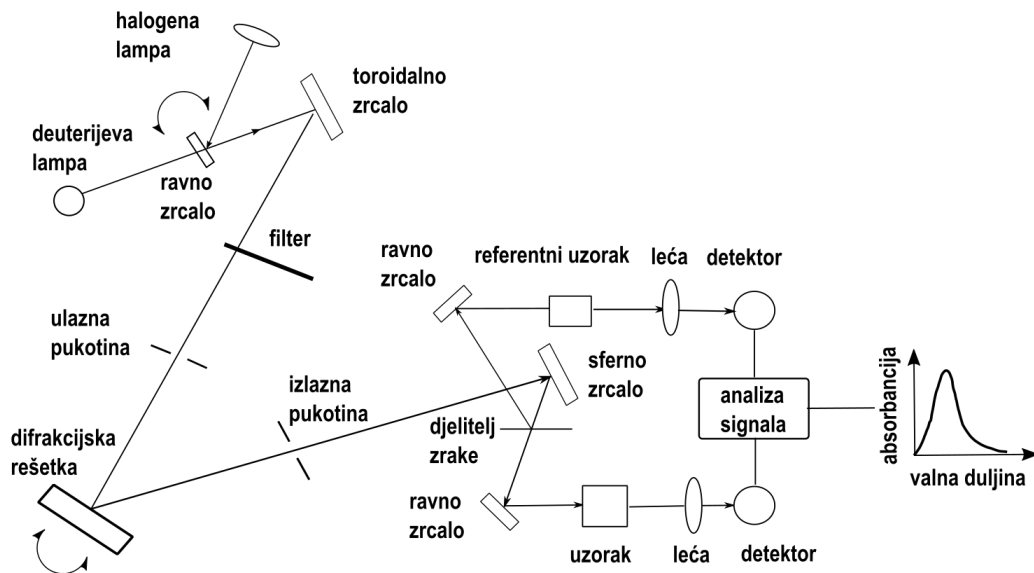
Ulazni parametri	Izlazni parametri
apsorpcija i raspršenje UV i vidljive svjetlosti	ovisnost absorbancije o valnoj duljini upadne svjetlosti

UV-Vis spektroskopija je analitička metoda apsorpcijske spektroskopije u ultraljubičastom i vidljivom području spektra [45]. Bazira se na atenuaciji monokromatske svjetlosti prolaskom kroz medij odnosno koloidnu otopinu prilikom čega dolazi do apsorpcije i raspršenja svjetlosti. UV-Vis spektrofotometar čine sljedeće komponente: izvor polikromatske svjetlosti, ulazna pukotina, disperzijski element, optički elementi, izlazna pukotina te detektor. Primjena UV-Vis spektroskopije je u brzom i jednostavnoj optičkoj kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi različitih uzoraka na temelju apsorpcijskih maksimuma koji služe za identifikaciju sastava uzoraka. Za potrebe ovog rada korišten je spektrofotometar Perkin Elmer, Lambda 25, USA s rasponom valnih duljina 190-1100 nm i fiksnim spektralnim razlučivanjem od 1 nm u dualnom režimu rada s kalibriranim deuterijevim i volframovim halogenim lampama. Dualni režim rada spektrofotometra odnosi se na dijeljenje monokromatske zrake svjetlosti dvama optičkim putevima gdje jedan služi kao referenca, a drugi za mjerenje na koloidnom uzorku. Izlazni rezultat mjerenja je spektar koji daje ovisnost absorbancije o valnoj duljini ulazne svjetlosti. Na slici 6. prikazan je UV-Vis spektrofotometar te mjereni UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom srebrne mete u vodi sa 2000 laserskih pulseva. Absorbancija se definira kao negativni logaritam omjera transmitirane i ulazne svjetlosti i ovisi o ukupnoj ekstinkciji svjetlosti na mjenom uzorku. Ekstinkcija podrazumijeva apsorpciju i raspršenje svjetlosti. Fotometrijska preciznost korištenog spektrofotometra je 0.001 A dok je preciznost u valnoj duljini 1 nm. Izvor zračenja čine deuterijeva i halogena lampa koje pokrivaju raspon od 190 do 1100 nm. Za rad u vidljivom području spektra, ravno zrcalo blokira zračenje deuterijeve lampe i reflektira zračenje halogene lampe koje se potom presumjerava na toroidalno zrcalo. Za rad u ultraljubičastom području, ravno zrcalo se zakrene čime se propušta UV zračenje. Refleksijom na toroidalnom zrcalu, zračenje prolazi kroz optički filter kojeg pokreće elektromotor u sinkronizaciji sa monokromatorom. Filtrirano zračenje potom prolazi kroz ulaznu rešetku monokromatora i ogiba se na difrakcijskoj rešetki koja rotira. Producirani spektar zračenja potom nailazi na izlaznu rešetku koja daje uzak snop gotovo monokromatskog zračenja. Monokromatsko zračenje potom dolazi na sferno zrcalo i reflektira se na djelitelj zrake

koji propušta 50% zračenja u jednom smjeru i 50% u drugom. Jedan smjer je referentni optički put na kojem se zračenje prvo reflektira od ravnog zrcala na referentni uzorak i potom nailazi na konveksnu leću i završava na fotodiodnom detektoru. Drugi smjer je kroz ispitivani uzorak prije kojeg se zračenje reflektira od ravnog zrcala potom nailazi na konveksnu leću i završava na fotodiodnom detektoru. Uloga referentnog optičkog puta je eliminacija šuma i pozadinskog zračenja od stvarnog mjenenog zračenja. Analizom signala dobiva se absorbancija kao funkcija valne duljine ulazne svjetlosti. Na slici 7. prikazana je shema rada UV-Vis spektroskopije sa svim opisanim elementima.

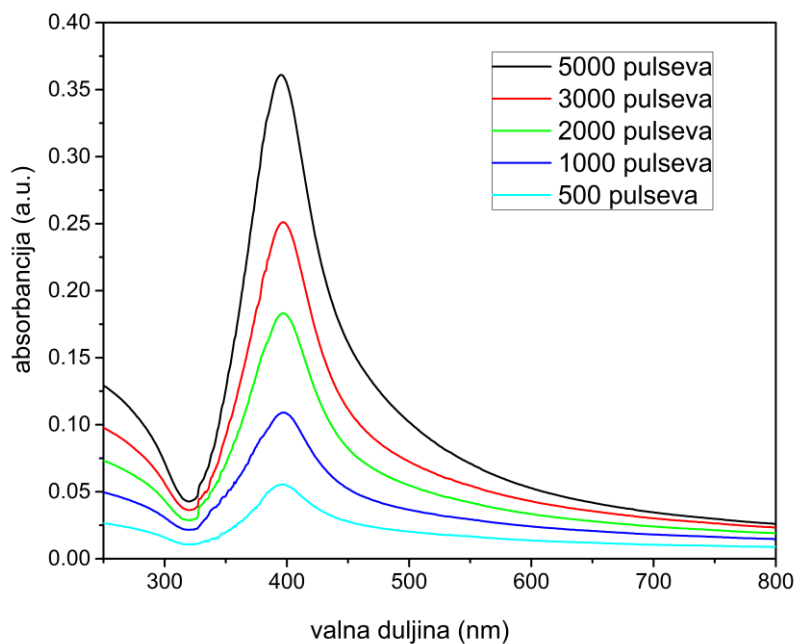


Slika 6. UV-Vis spektrofotometar i snimljeni spektar koloidnih srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom srebrne mete sa 2000 laserskih pulseva enegije 100 mJ.



Slika 7. Shema UV-Vis spektroskopije sa izvorom svjetlosti, optičkim elementima, disperzijskim elementima, uzorcima, detektorima i analiziranim izlaznim spektrom.

UV-Vis spektroskopijom napravljena je analiza koloidnih otopina srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi za 500, 1000, 2000, 3000 i 5000 pulseva. UV-Vis spektri i relevantni parametri dani su na slici 8. i Tablici 2.



Slika 8. Snimljeni UV-Vis spektri za 5 različitih koloidnih otopina srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom sa 500, 1000, 2000, 3000 i 5000 laserskih pulseva.

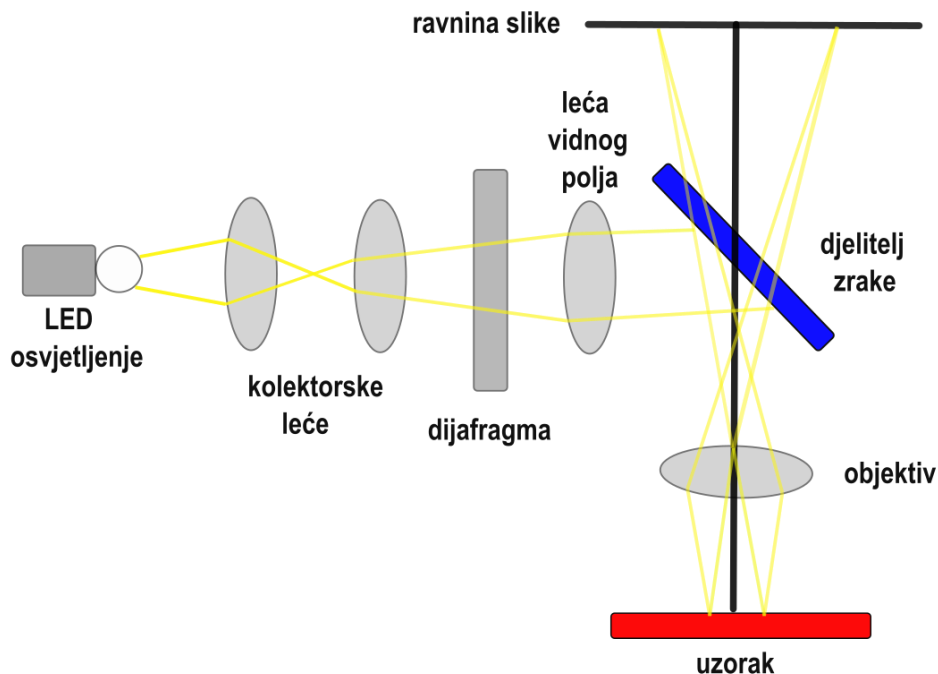
Tablica 2. LSPR valne duljine koloidnih srebrnih nanočestica dobivenih različitim brojem laserskih pulseva.

Indeks	Broj pulseva	LSPR valna duljina (nm)
1	500	397
2	1000	395
3	2000	395
4	3000	395
5	5000	395

2.3.2. Optička mikroskopija

Ulazni parametri	Izlazni parametri
refleksija i fokusiranje vidljive svjetlosti	veličina i morfologija ablacijskog kratera

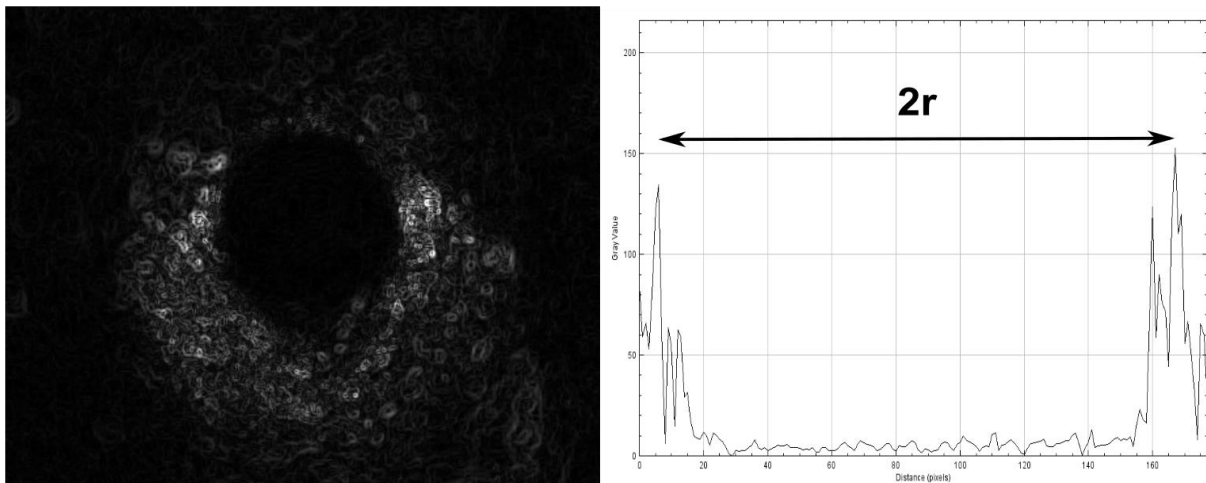
Uloga optičke mikroskopije je povećanje mikroskopskih objekata u svrhu kvantitativne analize pomoću vidljive svjetlosti. Cilj je pritom što veća moć razlučivanja kako bi se dobile fokusirane slike promatranog uzorka što se postiže podjednakim otvorima kondenzora i objektivna [46]. Konkretno, za potrebe ovog rada optička mikroskopija je korištena za mjerenje mikrometarskih dimenzija ablacijskog kratera u svrhu određivanja njegovog volumena. Korišten je optički mikroskop Leica DM2700M sa LED osvjetljenjem pri povećanju 50x i vidnog polja $500 \times 250 \mu\text{m}^2$ u reflektiranoj brightfield konfiguraciji. Reflektirana brightfield konfiguracija koristi reflektiranu nasuprot transmitiranoj svjetlosti sa uzorka koja na početku optičkog puta prolazi kroz kondenzor, dijafragmu, djeliteľ zrake, objektiv te se potom reflektira sa uzorka i vraća kroz objektiv preko optičkih elemenata do okulara. Na slici 9. prikazan je rad optičkog mikroskopa u reflektiranoj brightfield konfiguraciji.



Slika 9. Shema fizikalnog principa na kojem radi optički mikroskop.

HD kamera na vrhu mikroskopa snima visoko rezolucijske slike promatranih kratera. Vertikalni pomak žarišta prilikom analize kratera bio je $10 \mu\text{m}$. Ovisno o dubini ablacijskih kratera,

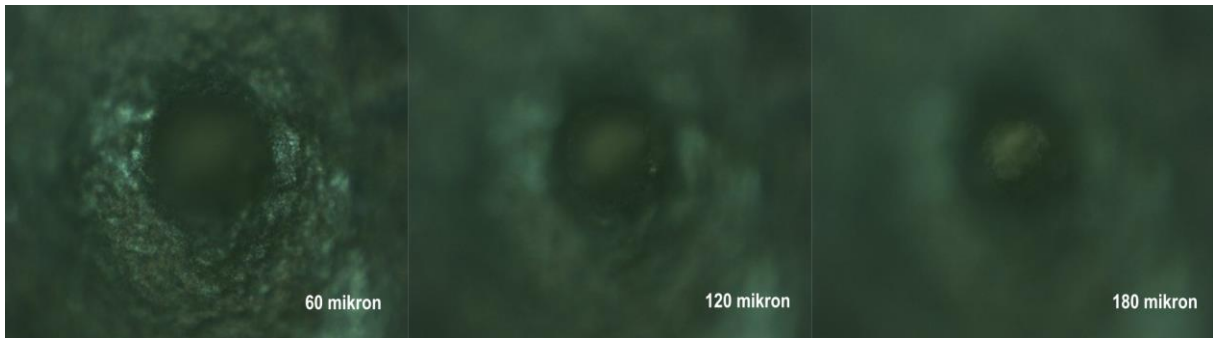
napravljeno je 20-30 slika sa fokusiranim rubovima kratera na pojedinoj dubini. Analiza dobivenih slika napravljena je pomoću programa ImageJ. Konverzijska skala pixel/mikrometar određena je mikroskopskim mjerenjem ravnala poznate duljine pri istim parametrima mikroskopa i iznosi 1123/500 pixel/mikrometar. Analiza snimljenih kratera napravljena je na dva načina. Prvi način je mjerenje površine kratera na svakoj pojedinoj dubini obilježavanjem fokusirane granice kratera čime se dobiva površina u pixel². Ponavljanjem iste procedure na uzastopnim dubinama dobiva se površina kratera kao funkcija dubine. Poznavanjem pixel/mikrometar skale moguće je pretvoriti mjerene površine u pixelima u mikrometre. S obzirom da mjerene površine imaju blago eliptičan oblik, određen je ekvivalentni radijus kruga koji odgovara mjerenim površinama. Time je dobiven poluprofil kratera u ovisnosti o njegovoj dubini u mikrometrima. Drugi način je korištenjem alata grafičkog programa ImageJ pri čemu je slika kratera pretvorena u 8-bitnu i potom nacrtana ovisnost intenziteta pixela o udaljenosti. Prethodno je postavljena skala pixel/mikrometar. Na temelju maksimuma u intenzitetu pixela koji odgovaraju fokusiranim rubovima kratera, određen je radijus na svakoj dubini. Time je ponovno određen poluprofil kratera. Opisana procedura određivanja radijusa kratera na određenoj dubini prikazana je na slici 10.



Slika 10. 8-bitna slika ablacijskog kratera srebra na dubini 60 μm . Analizom svjetline pixela na skali 0-255 određen je dijаметar kratera kao udaljenost između maksimuma u grafu.

Na slici 11. prikazan je niz uzastopnih slika ablacijskog kratera srebra na različitim dubinama sa korakom 60 μm . Vidljivo je smanjenje radijusa kratera sa povećanjem dubine. Nakon što je poluprofil kratera nađen jednim od navedenih načina, krater je geometrijski podijeljen na

uzastopne krnje stošce sa radijusima gornjih i donjih baza koji odgovaraju uzastopnim mjerenim radijusima.

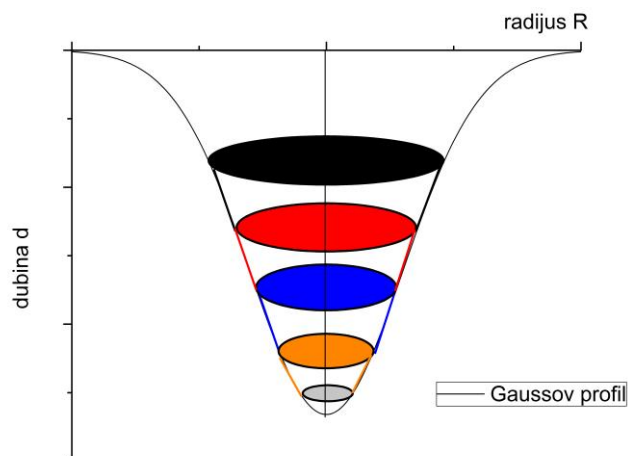


Slika 11. Niz uzastopnih fokusiranih slika ablacijskog kratera srebra na različitim dubinama sa korakom 60 μm . Slike su dobivene optičkim mikroskopom i obrađene grafičkim softverom.

Na slici 12. prikazan je princip podjele kratera na krnje stošce poznatih baza i visina. Budući da je formula za volumen krnjeg stošca poznata, zbrajanjem uzastopnih volumena dobivamo volumen cijelog kratera. Volumen kratera V_k je dakle dan sa [47]:

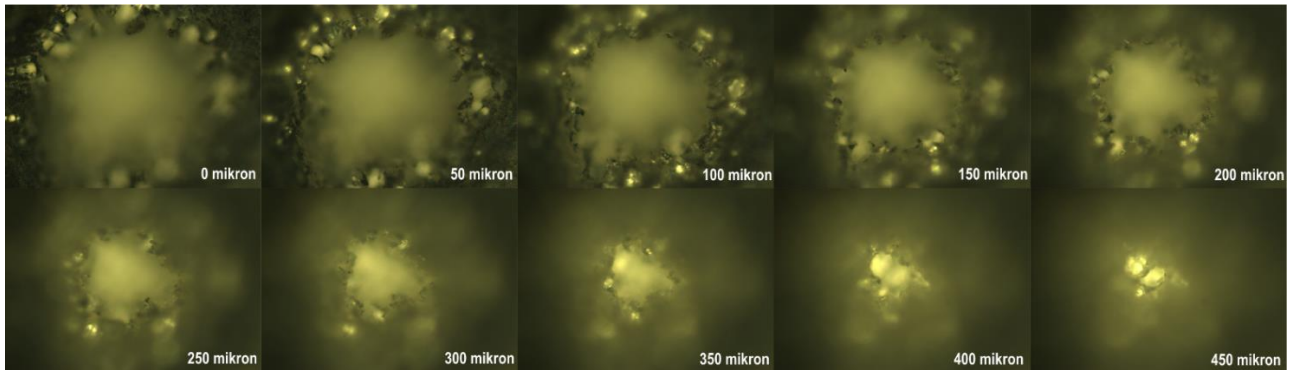
$$V_k = \sum_i V_i = \sum_i \frac{1}{3} \pi (d_{i+1} - d_i) (r_i^2 + r_i r_{i+1} + r_{i+1}^2) \quad (1)$$

gdje indeks i ide po uzastopnim vrijednostima parova (radijus r_i , dubina d_i) mjenog kratera.



Slika 12. Princip određivanja ukupnog volumena ablacijskog kratera optičkom mikroskopijom. Volumeni krnjih stožaca sa različitim bazama u sumi daju ukupni volumen kratera.

Na slici 13. prikazan je niz slika ablacijskog kratera dobivenog snimanjem fokusiranih slika na različitim dubinama od površine do dna sa korakom 50 μm . Moguće je jasno uočiti smanjenje dijametra kratera sa dubinom. Očekivano je da poluprofil kratera prate Gaussovu funkciju ovisnosti radijusa o dubini.



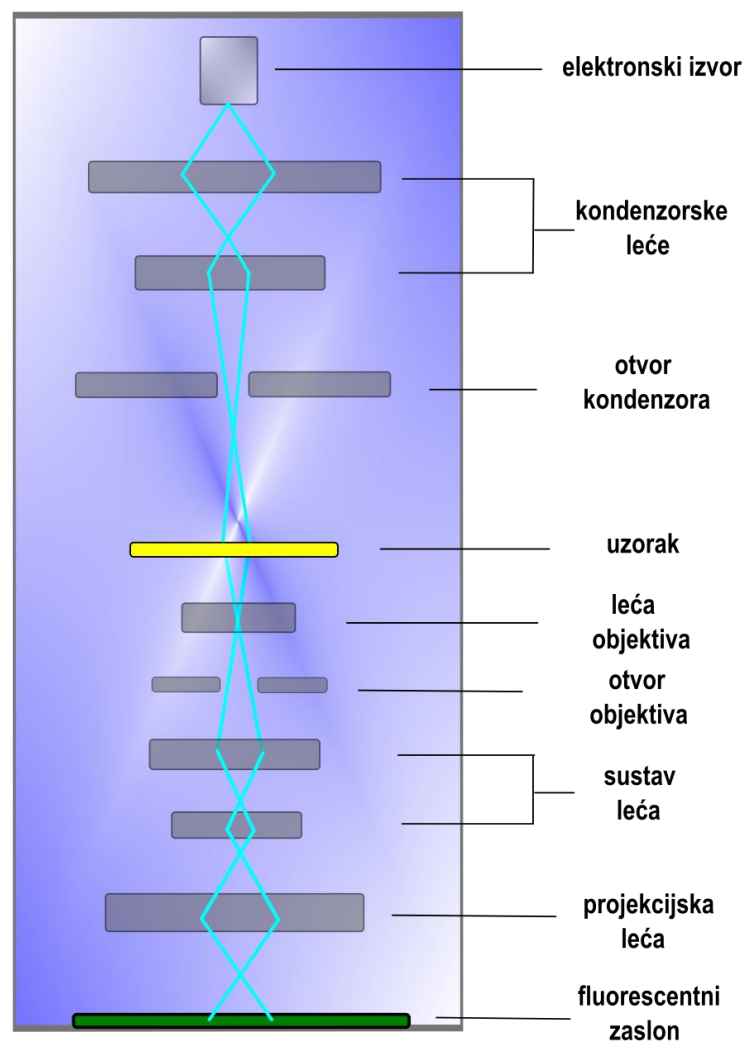
Slika 13. Niz slika ablacijskog kratera sa fokusom optičkog mikroskopa na različitim dubinama počevši od površine sa korakom 50 μm . Moguće je uočiti smanjenje dijametra kratera sa većom dubinom.

2.3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija

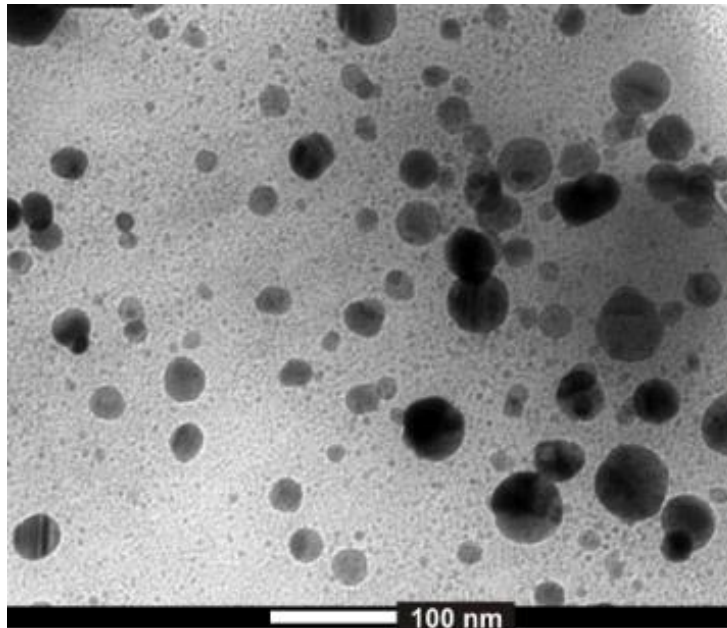
Ulazni parametri	Izlazni parametri
apsorpcija, raspršenje i transmisijska elektronskog snopa	raspodjela po veličini i morfologija nanočestica

Najpouzdanija karakterizacijska tehnika za veličinu, monodisperznost, oblik i agregacijsko stanje nanočestica je transmisijska elektronska mikroskopija [7]. Za razliku od optičke mikroskopije, transmisijska elektronska mikroskopija koristi elektronski snop umjesto vidljive svjetlosti u svrhu značajno bolje rezolucije i povećanja promatranih uzoraka. Prema de Broglievoj relaciji o valnoj prirodi materije, valna duljina elektrona nastalih termionskom emisijom i ubrzanih naponom reda veličine 200 kV je reda veličine 0.02 Å. Elektroni te valne duljine u interakciji sa metalnim nanočesticama mogu biti apsorbirani, elastično i neelastično raspršeni. Nakon fokusiranja elektronskog snopa kroz elektromagnetske leće na fluorescentni ekran ili fotografski film, dobiva se 2D projekcija nanočestica koja se snima CCD kamerom. Povećanje elektronskog mikroskopa je reda veličine 100 000x i rezolucija 0.24 nm što je pogodno za kvantitativnu analizu koloidnih nanočestica čiji raspon dimenzija iznosi 1-100 nm. Prema Abbeovoj formuli za rezoluciju danoj sa $d = \frac{\lambda}{2 \cdot NA}$ gdje je d rezolucijski limit, λ valna duljina upadnog zračenja i NA numerički otvor sustava, uz aberacijske korekcije optičkog sustava moguće je postići rezoluciju od 0.05 nm. Konkretno, za mjerenje morfologije i raspodjele po veličini srebrnih nanočestica korišten je transmisijski elektronski mikroskop FEI Tecnai G2 20 Twin. Slika 14. prikazuje princip rada transmisijskog elektronskog mikroskopa. S obzirom da je za analizu elektronskom mikroskopijom nužno da debljina uzorka bude reda veličine 100 nm, priprema koloidnih nanočestica za mjerenje zahtijeva određenu proceduru. U tu svrhu nekoliko kapi koloidne otopine srebrnih nanočestica nakapano je na bakrenu rešetku obloženu ugljikovim slojem. Slike su napravljene nakon isparavanja vode. Kvantitativna analiza digitalnih slika napravljena je pomoću programa ImageJ. Budući da nakon sušenja uzorka srebrne nanočestice nisu aglomerirale te je koloidna otopina nanočestica homogena, moguća je pouzdana i precizna analiza njenih parametara. Na slici 15. prikazana TEM slika pokazuje sfernu morfologiju nanočestica s rasponom veličina do 100 nm. Također, sferna morfologija omogućuje primjenu Mieove teorije raspršenja za mjerenje optičkog spectra koloidnih nanočestica. Na uzorku od 720 nanočestica pomoću grafičkog programa za analizu

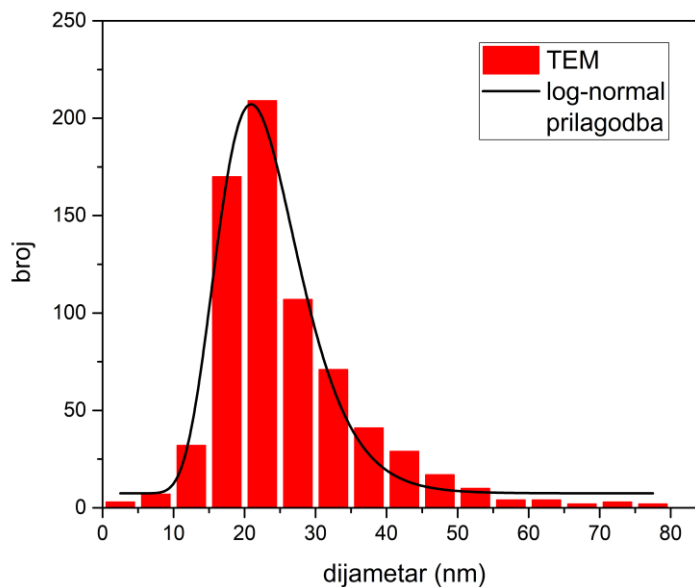
slika ImageJ, izmjeren je dijametar srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom sa 5000 pulseva u deioniziranoj vodi i iznosi $D_{TEM} = (20.9 \pm 0.1)$ nm. Navedena vrijednost dijametra sa pripadnom greškom određena je prilagodbom log-normalne funkcije raspodjele ($R^2 = 0.96$) koja najbolje opisuje raspodjelu nanočestica po veličini dobivenih laserskom ablacijom i predstavlja mode odnosno najčešću veličinu nanočestica u koloidnoj otopini. Dobiveni histogram i prilagodba broja nanočestica o dijametru log-normalnom funkcijom prikazani su na slici 16. Više o log-normalnoj funkciji raspodjele i njenoj važnosti bit će riječi kasnije.



Slika 14. Princip rada transmisijskog elektronskog mikroskopa.



Slika 15. Srebrne nanočestice iz koloidnog uzorka dobivenog laserskom ablacijom sa 5000 pulseva snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom. Vidljiva je sferna morfologija nanočestica te postojanje raspodjele po veličini nanočestica.

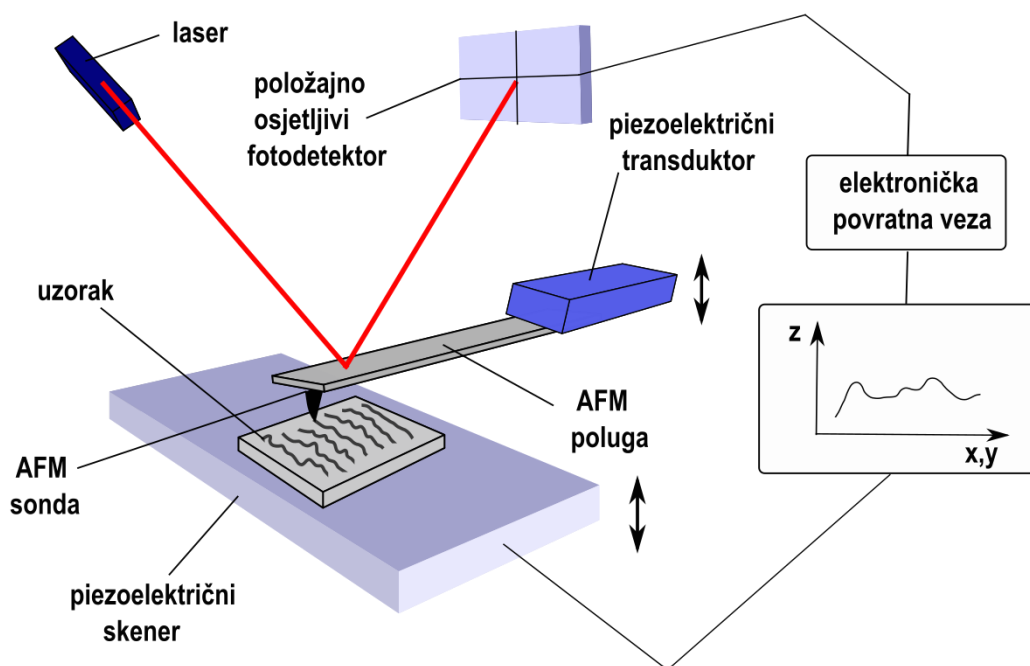


Slika 16. Histogram broja nanočestica po intervalnim razredima dijametara u rasponu od 5 do 80 nm dobiven TEM tehnikom. Raspodjela nanočestica po veličini prati log-normalnu raspodjelu.

2.3.4. Mikroskopija atomske sile

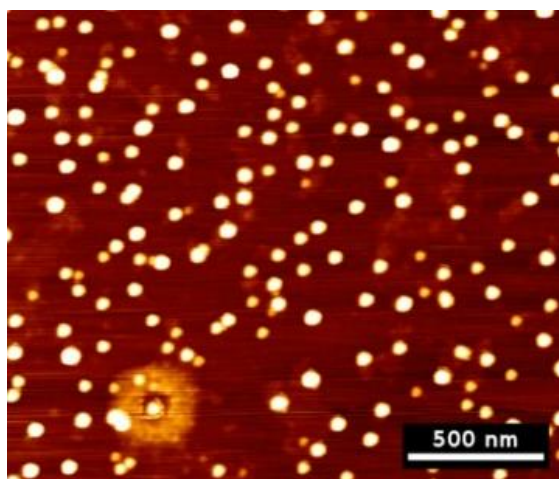
Ulazni parametri	Izlazni parametri
međuatomske sile	raspodjela po veličini i morfologija nanočestica

Za razliku od transmisijske elektronske mikroskopije, mikroskopija atomske sile omogućuje 3D kvantitativnu analizu veličina i morfologije nanočestica kao i brzu analizu elementarnog sastava [48]. Tehnika se bazira na interakciji AFM sonde čiji vrh skenira topologiju ispitivanog uzorka. AFM sonda montirana je na polugu koja uslijed djelovanja međuatomskih sila između uzorka i vrha AFM sonde pokazuje različita odstupanja ovisno o sili interakcije odnosno topologiji uzorka. Piezoelektrični skener kontrolira lateralne i horizontalne pomake AFM sonde i time omogućuje rad u modu konstantne visine iznad uzorka ili konstantne sile. Budući da su odstupanja AFM poluge reda veličine nanometra, ona se mjere refleksijom laserske zrake od AFM poluge na položajno osjetljivi fotodetektor. Elektronička povratna veza signalizira vertikalni pomak vrha AFM sonde za rad u modu konstantne interakcijske sile odnosno konstantnog odstupanja AFM poluge. Time je omogućena topografija ispitivanog uzorka u koordinatnom prostoru. Konkretno, za mjerenje na uzorku srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi sa 5000 pulseva, korišteni su kontakti i AC mod rada AFM-a. U kontaktnom modu vrh AFM sonde je u stalnom kontaktu sa uzorkom i u režimu odbojnih sila te se uz pomoć povratne veze održava konstantno odstupanje AFM poluge odnosno stalna interakcijska sila. U AC modu ujedno i nekontaktnom modu, piezoelektrični aktuator uzrokuje oscilaciju AFM poluge blizu rezonantne frekvencije. Oscilacija poluge provodi vrh AFM sonde kroz područje privlačnih sila sa uzorkom te u blizini površine uzorka dolazi do gušenja oscilacijskih amplituda. Povratna veza omogućuje konstantnu oscilacijsku amplitudu i time stalnu interakcijsku silu. Na taj način se provodi skeniranje topologije uzorka sa subnanometarskom rezolucijom (0.5 nm). AFM poluge imaju konstantu elastičnosti <1 N/m čime se postiže veća osjetljivost i minimizira oštećenje vrha sonde. Na slici 17. je prikazan princip rada atomske mikroskopije.



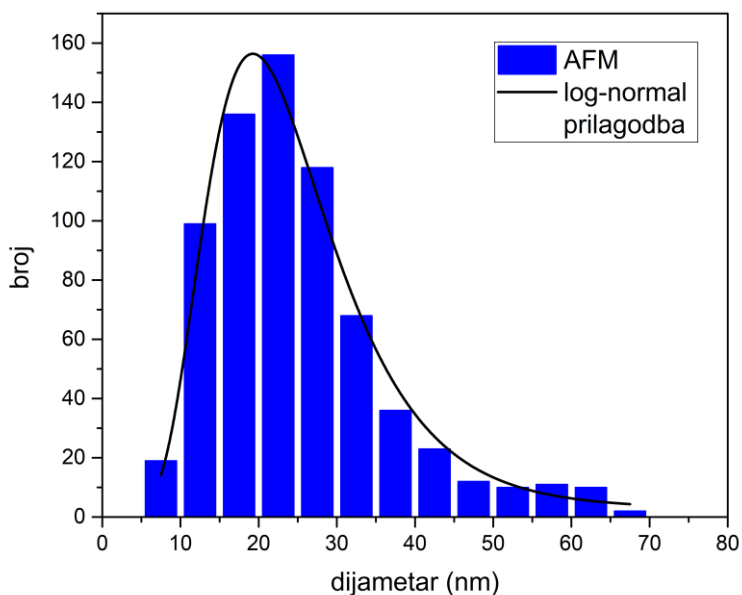
Slika 17. Princip rada mikroskopa atomske sile.

Procedura za pripremu uzorka srebrnih nanočestica za mjerenje AFM-om je sljedeća: 5 μl koloidne otopine srebrnih nanočestica nakapano je na toplinski i električni izolator liskun. Nakon sušenja, AFM slike dobivene su u standardnim uvjetima u kontaktnom modu pomoću DNP-10 sonda (Bruker, SAD) na Multimode III instrumentu (Digital Instruments, SAD) te u AC modu pomoću PPP-NCHAuD sonda (Nanosensors, Švicarska) na Nanowizard 4 instrumentu (JPK, Njemačka). AFM slike digitalno su obrađene pomoću grafičkog programa Gwyddion. AFM slike pokazuju sfernu morfologiju srebrnih nanočestica i odsutstvo agregacije što omogućuje preciznu analizu njihovih dimenzija budući da visina nanočestica odgovara njihovoj lateralnoj dimenziji. Na slici 18. prikazane su srebrne nanočestice dobivene laserskom ablacijom srebrne mete u vodi sa 5000 pulseva.



Slika 18. Srebrne nanočestice iz koloidnog uzorka dobivenog laserskom ablacijom sa 5000 pulseva snimljene mikroskopom atomske sile. Vidljiva je sferna morfologija i postojanje raspodjele po veličini nanočestica.

Raspodjela po veličini napravljena je na 700 srebrnih nanočestica i prati log-normalnu funkciju raspodjele ($R^2 = 0.97$) sa mode (najčešćom) vrijednošću $D_{AFM} = (19.3 \pm 0.1)$ nm. Na slici 19. prikazan je histogram i log-normalna prilagodba raspodjele nanočestica po veličini. Pripadna greška odgovara rezoluciji mikroskopa.

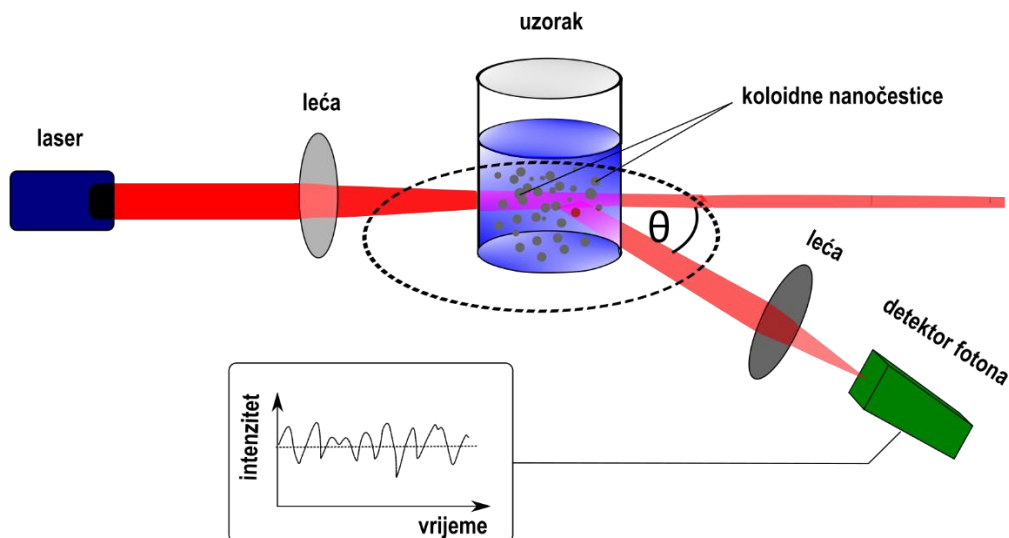


Slika 19. Histogram broja nanočestica po dijimetru u rasponu od 5 do 70 nm dobiven AFM tehnikom. Raspodjela nanočestica po veličini prati log-normalnu raspodjelu.

2.3.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

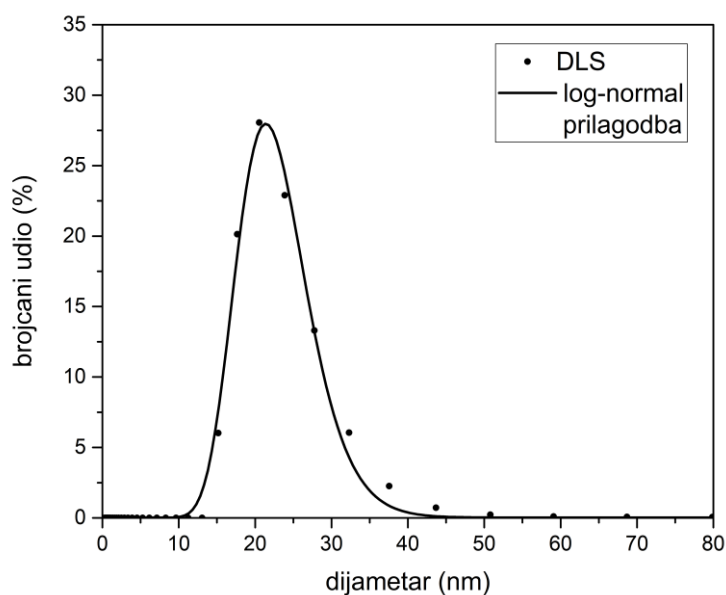
Ulazni parametri	Izlazni parametri
raspršenje vidljive svjetlosti	raspodjela po veličini i koncentracija nanočestica

Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) je kvantitativna neinvazivna optička tehnika za određivanje raspodjele po veličini i koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama [49]. Temelji se na raspršenju svjetlosti na koloidnim nanočesticama i mjerenju broja raspršenih fotona na detektoru. Pod uvjetima sferne morfologije nanočestica, izotropnog raspršenja svjetlosti i veličina koje su unutar Rayleighovog limita, moguće je ustanoviti linearnu vezu između intenziteta raspršene svjetlosti i broja detektiranih raspršenih fotona za određeni raspon brojčanih koncentracija. Štoviše, u Rayleighovom režimu veličina nanočestica znatno manjih od valne duljine svjetlosti, postoji relacija između intenziteta raspršene svjetlosti i veličine te koncentracije nanočestica, $I = I_0 \alpha \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 D^6 c$ gdje je I raspršena svjetlost, I_0 upadna svjetlost, α faktor instrumenta, m omjer indeksa loma nanočestica i medija u kojem se nalaze, D dijametar nanočestica i c brojčana koncentracija nanočestica. Također vrijedi da je intenzitet dan relacijom $I = BP$ gdje je P broj detektiranih raspršenih fotona i B linearna konstanta proporcionalnosti. Poznavanjem referentnog uzorka monodisperznih koloidnih nanočestica sa vrijednostima P i c , moguće je naći linearnu kalibracijsku vezu za određivanje koncentracija koloidnih nanočestica u ovisnosti o broju raspršenih fotona. Na slici 20. prikazan je princip mjerenja tehnikom dinamičkog raspršenja svjetlosti sa izlaznim grafom ovisnosti intenziteta raspršene svjetlosti u vremenu.



Slika 20. Princip mjerenja tehnikom dinamičkog raspršenja svjetlosti.

Mjerenje DLS-om (Malvern Panalytical, UK) na koloidnom uzorku srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi sa 5000 pulseva dobiven je histogram ovisnosti brojčanog udjela nanočestica o dijametru nanočestica. Maksimum raspodjele iznosi $D_{DLS} = (22 \pm 2)$ nm što je očekivano veće od vrijednosti dobivenih TEM i AFM tehnikama budući da DLS mjeri hidrodinamički dijametar nanočestica u koloidnoj otopini. Dobiveni histogram sa log-normalnom prilagodbom raspodjele nanočestica po veličini prikazan je na slici 21.

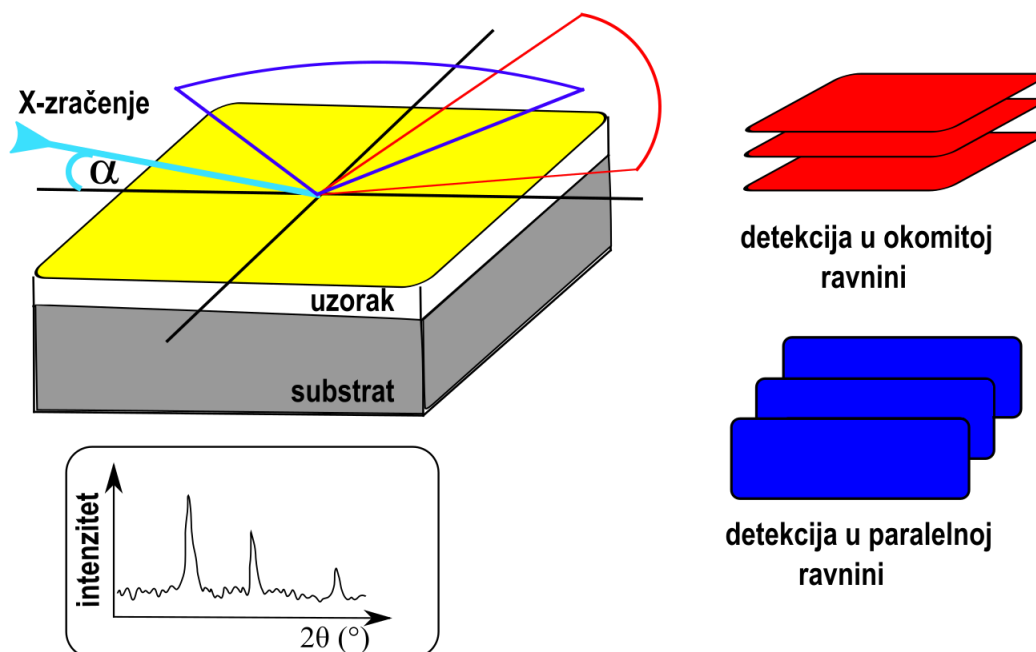


Slika 21. Brojčani udio nanočestica sa danim dijametrom u rasponu od 13 do 55 nm. Raspodjela nanočestica po veličini prati log-normalnu raspodjelu.

2.3.6. Rendgenska difrakcija

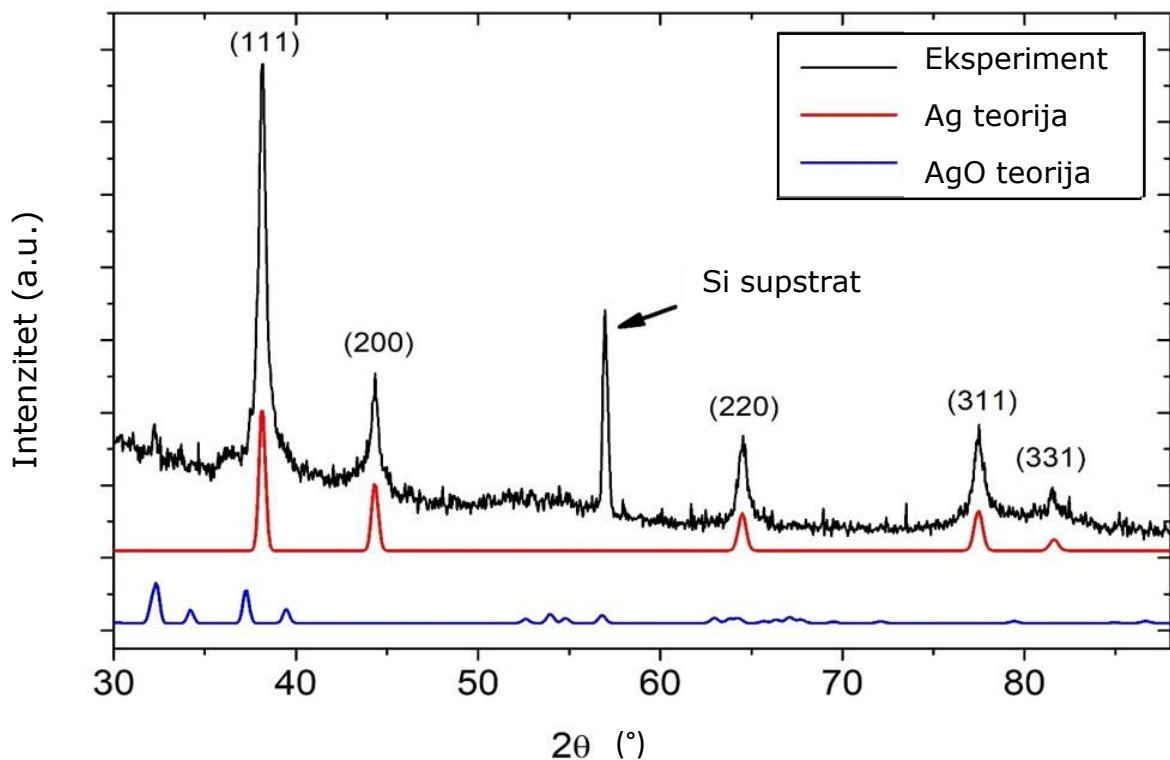
Ulazni parametri	Izlazni parametri
difrakcija X-zračenja	veličina, sastav i kristalna struktura nanočestica

Rendgenska difrakcija (XRD) je kvantitativna tehnika koja se temelji na difrakciji X-zračenja na kristalnoj rešetci ispitivanog uzorka [50]. U svrhu karakterizacije nanočestica koristi se za određivanje veličine, kristalne strukture i sastava. Veličina nanočestica se pritom određuje na temelju širine najintenzivnijeg XRD vrha pomoću Scherrerove jednadžbe, a sastav usporedbom pozicije i intenziteta pojedinih XRD vrhova sa referentnim u ICDD bazi (International Centre for Diffraction Data). Kristalna struktura srebrnih nanočestica istražena je pomoću Siemens D5000 difraktometra u geometriji paralelnih zraka sa $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem, kolimatorom i točkastim detektorom. GIXRD (grazing incidence XRD) tehnika je korištena u tu svrhu koju karakterizira konstantni mali kut upada X-zračenja na uzorak ($\alpha_i=1^\circ$) kako bi raspršeni signal obuhvatio cijelu debljinu filma. Princip rada XRD tehnike prikazan je shematski na slici 22.



Slika 22. Princip mjerenja rendgenskom difrakcijom.

Priprema uzorka za GIXRD sastoji se u nakapavanju koloidne otopine srebrnih nanočestica na silicijev supstrat dok se ne formira film srebrnih nanočestica dovoljne debljine. GIXRD spektar pokazuje eksperimentalne Braggove vrhove i simulirane za fcc srebro i srebrov oksid. Usporedbom eksperimentalnih i simuliranih vrhova, moguće je zaključiti da dominiraju fcc srebro vrhovi što svodi oksidaciju srebra u koloidnoj otopini na minimum. Braggov vrh slabijeg intenziteta na $2\theta = 32.18^\circ$ može se pripisati fazi srebrovog oksida što odgovara površinskoj oksidaciji srebrnih nanočestica no vrlo male koncentracije. Dakle, može se ustanoviti da su laserskom ablacijom srebra u vodi sa 5000 pulseva sintetizirane čiste kristalne nanočestice srebra. Također, s obzirom da se u spektru javljaju svi važniji Braggovi vrhovi za srebrnu fazu, zaključujemo da su kristalne faze srebrnih nanočestica nasumično orijentirane. Opisani XRD spektar srebrnih nanočestica prikazan je na slici 23.

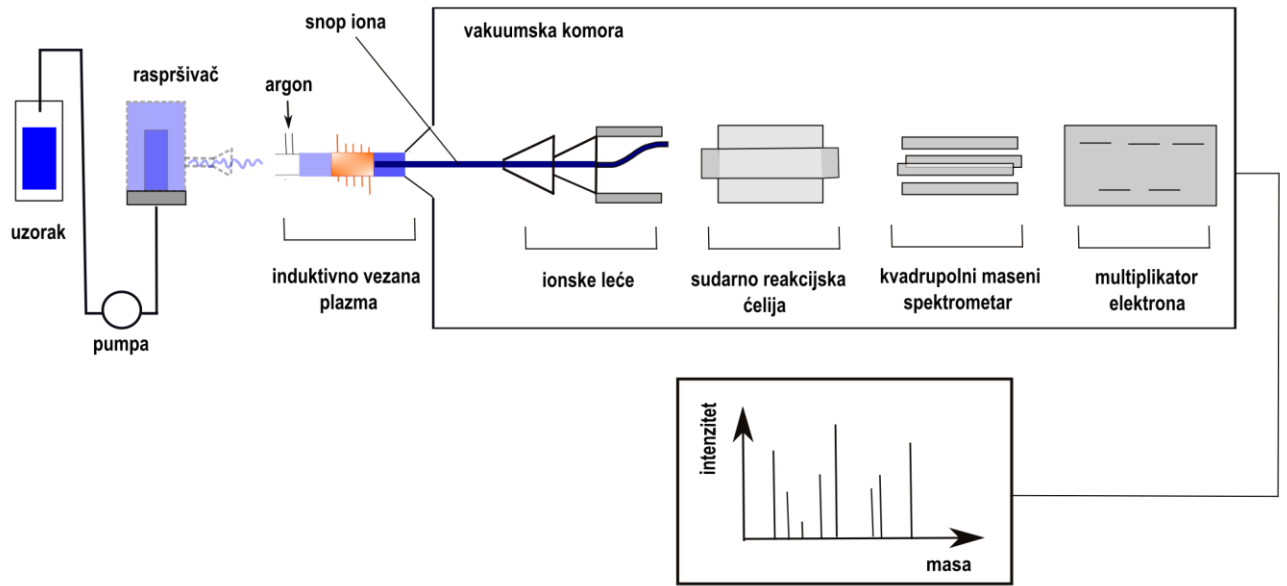


Slika 23. XRD spektar dobiven mjerenjem na uzorku srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom sa 5000 pulseva.

2.3.7. Induktivno vezana plazmena masena spektroskopija

Ulazni parametri	Izlazni parametri
ionizirane čestice	masena koncentracija i sastav nanočestica

Induktivno vezana plazmena masena spektroskopija (ICP-MS) je invazivna kvantitativna i kvalitativna tehnika koja se temelji na atomizaciji uzorka pomoću induktivno vezane plazme te diferencijaciji nabijenih čestica masenom spektroskopijom [51]. Svrha ove tehnike je određivanje koncentracije pojedinog elementa u uzorku kao i određivanje elementarnog sastava mjenenog uzorka. Riječ je o vrlo osjetljivoj tehnici koja može dosegnuti vrijednosti koncentracija od 1 ppt. Konkretno, za koloidni sustav srebrnih nanočestica ova tehnika omogućuje određivanje masene koncentracije srebra u koloidnoj otopini. Za potrebe modeliranja u ovom radu, korištena je komercijalno dostupna baza podataka tvrtke NanoComposix unutar koje su provedena mjerenja ICP-MS-om. ICP-MS instrument kojim navedena tvrtka raspolaže je Thermo Fisher Xseries2 koji se sastoji od postava za induktivno vezanu plazmu te masenog spektrometra. Induktivno vezanu plazmu čini električno vodljivi plin argon na temperaturi od 10 000 K koji atomizira i ionizira raspršenu koloidnu otopinu srebrnih nanočestica. Kvadrupolni maseni spektrometar diferencira ionizirane čestice na temelju omjera mase m i naboja q te do ionskog detektora dolaze samo one sa dovoljnom brzinom i određenim parametrom $\frac{m}{q}$. Shema rada ICP-MS tehnike prikazana je na slici 24. Na temelju početne ukupne mase uzorka i ICP-MS-om određene koncentracije u ppb, moguće je odrediti masenu koncentraciju uzorka u mg/L. Prilikom razvijanja modela u kasnijim poglavljima ovog rada korištene su vrijednosti masenih koncentracija za 25 različitih koloidnih otopina srebrnih nanočestica sintetiziranih i izmjerenih od strane tvrtke Nanocomposix.

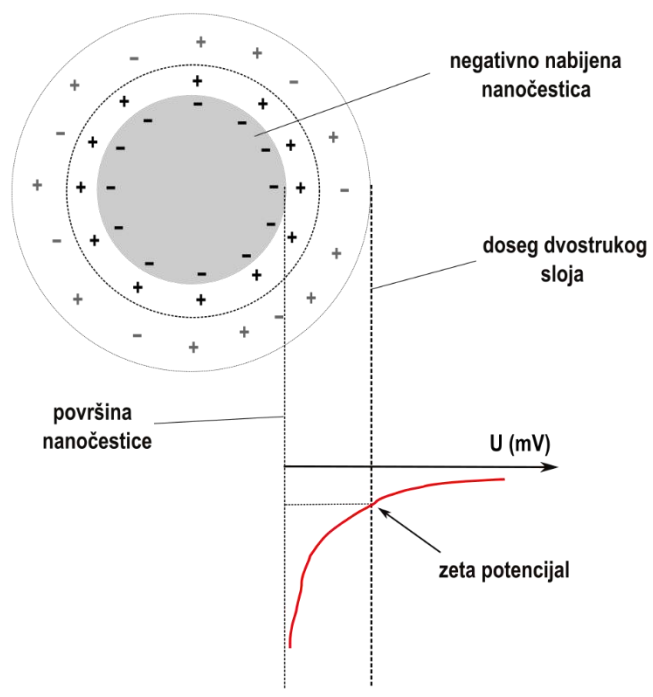


Slika 24. Princip mjerenja pomoću induktivno vezane plazma masene spektroskopije.

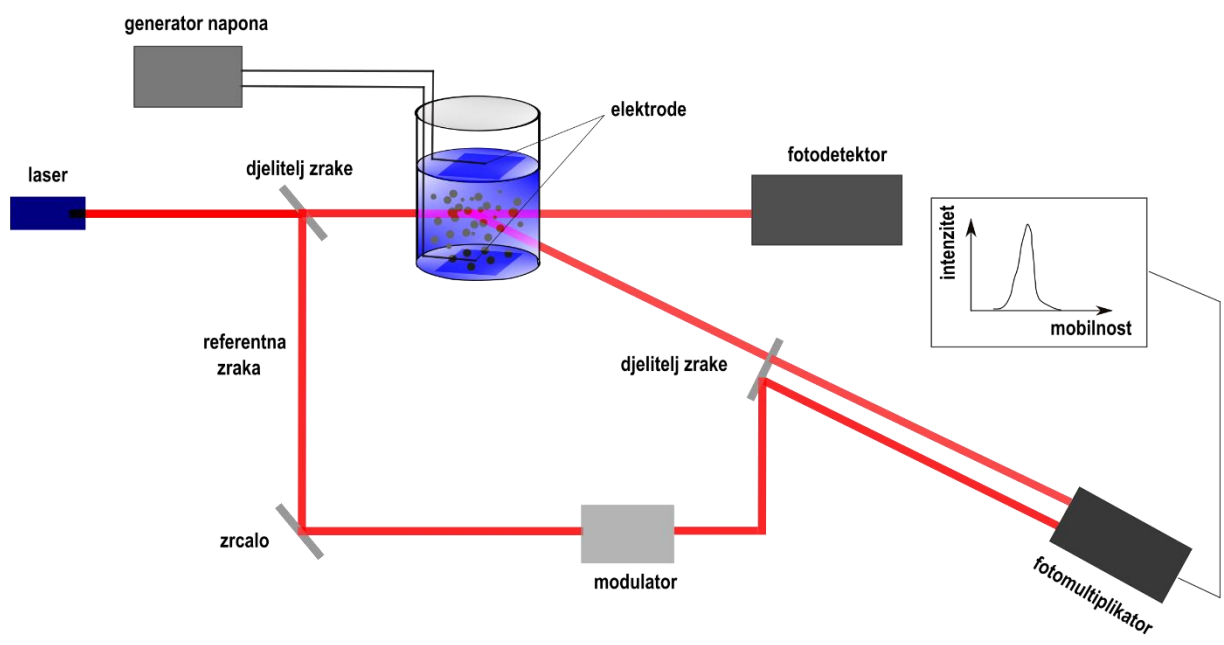
2.3.8. Zeta potencijal

Ulazni parametri	Izlazni parametri
elektroforetska mobilnost	zeta potencijal

Zeta potencijal je neinvazivna tehnika mjerenja površinske nabijenosti koloidnih nanočestica [52]. Budući da su laserski, ali i kemijski sintetizirane nanočestice površinski nabijene, ioni suprotnog naboja stvaraju tzv. dvostruki sloj oko nanočestica koji ih okružuje i za vrijeme difuzije nanočestica kroz koloidnu otopinu. Potencijal na granici dvostrukog sloja koji se proteže u rasponu od -100 mV do 100 mV naziva se zeta potencijal i pokazatelj je stabilnosti koloidne otopine nanočestica. Ukoliko je zeta potencijal između -25 mV i 25 mV koloidni sustav nanočestica nije stabilan te će one eventualno aglomerirati. Shema sa definicijom zeta potencijala prikazana je na slici 25. Zeta potencijal prvenstveno služi za predviđanje stabilnosti i trajanja koloidne otopine nanočestica, ali i za praćenje promjena na njihovoj površini prilikom laserskog ili kemijskog tretiranja. U svrhu određivanja zeta potencijala koloidne otopine srebrnih nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi sa 5000 pulseva korišteno je elektroforetsko raspršenje svjetlosti korištenjem instrumenta ZetaSizer Ultra (Malvern Panalytical, UK). Zeta potencijal nanočestica određen je preko Henryeve jednadžbe korištenjem Smoluchowski aproksimacije ($f(ka) = 1.5$) iz mjerene elektroforetske mobilnosti [13]. Konačni rezultat dan je kao srednja vrijednost tri mjerenja. Analiza mjerenja napravljena je pomoću programa ZS Xplorer 1.20 (Malvern Panalytical, UK). Konkretno, za mjerenu koloidnu otopinu srebrnih nanočestica dobiven je zeta potencijal -51 mV što je pokazatelj stabilnosti koloidne otopine i do nekoliko mjeseci. Princip mjerenja zeta potencijala sa izlaznom ovisnošću intenziteta raspršene svjetlosti o mobilnosti nanočestica prikazan je na slici 26.



Slika 25. Shematski prikaz definicije zeta potencijala.



Slika 26. Princip mjerenja zeta potencijala.

3. TEORIJSKI UVOD

3.1. Srebrne nanočestice – svojstva i primjene

Metali na nanoskalama pokazuju izražena fizikalna i kemijska svojstva naspram njihovih makroskopskih oblika. Osobito se ističu plemeniti metali poput zlata i srebra koji imaju izražena nanoplazmonska svojstva određena njihovim dielektričnim funkcijama. Brojna svojstva nanočestica počevši od optičkih, mehaničkih, termodinamičkih, električnih, magnetskih, transportnih, reakcijskih, katalitičkih, energijskih direktno ovise o veličini nanočestica. Ta ovisnost dana je kao funkcija navedenih fizikalno-kemijskih svojstava o veličini nanočestica kao nezavisnoj varijabli. Pregled navedenih funkcionalnih ovisnosti dan je u Tablici 3.

Tablica 3. Neka od fizikalnih i kemijskih svojstava srebrnih nanočestica sa zavisnim varijablama i oblikom funkcije o veličini nanočestica

Redni broj	Fizikalna/kemijska svojstva	Zavisna varijabla	Funkcija veličine nanočestica D
1	optička	ekstinkcijski udarni presjek σ_e [53]	$\sigma_e(D) = f_1(\epsilon(\lambda), \lambda) \cdot D^3 + f_2(\epsilon(\lambda), \lambda) \cdot D^6$
2	energijsko vezanje	van der Waalsove energije W [54]	$W(D_1, D_2) = -f(A, d) \cdot \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2}$
3	mehanička	Youngov modul elastičnosti Y [55]	$Y(D) = f(Y_0) \cdot \left(1 - \frac{2d_a}{D}\right)$
4	termodinamička	specifični toplinski kapacitet C [56]	$C(D) = f(C_0) \cdot \left(1 - \frac{2d_a}{D}\right)^{-1}$
5	električna	električna vodljivost σ [57]	$\sigma(D) = \sigma(\infty) \cdot \left(1 + \frac{1}{f(D, l_0)}\right)^{-1}$
6	magnetska	magnetska energija anizotropije E_a [58]	$E_a(D) = f(K, \theta) \cdot D^3$
7	transportna	koeficijent trenja u fluidu ζ [59]	$\zeta(D) = f(\mu) \cdot D$
8	reakcijska	reaktivnost r [60]	$r(D) = f(D^{-n})$
9	katalitička	brzina katalize k [61]	$k(D) = f_1(\dots) \cdot e^{-f_2(\dots) \cdot D}$

$$\left| \frac{E}{E_0} \right|^4 = f(D)$$

Uz veličinu nanočestica važnost koncentracije kao parametra je u optimalnoj efikasnosti i netoksičnosti ovisno o primjeni za koju se koriste. Primjene nanočestica za koje je nužno precizno znati koncentraciju nanočestica zbog netoksičnosti su toksikologija, mikrobiologija i nanomedicina. Nanoplazmonska svojstva metalnih nanočestica zbog jedinstvene pojave lokalne površinske plazmonske rezonancije (LSPR) omogućuju primjene u senzoricima [63], energetici [64], nanomedicini [65], fototermalnoj terapiji [66], staničnom oslikavanju [67], antimikrobnosti [68], transportu lijekova [69], tretmanu raka [70], optoelektronici [71], površinski pojačanoj Ramanovoj spektroskopiji [72]. Neke od primjena sa pridruženim efektima navedene su u Tablici 4.

Tablica 4. Neke od primjena srebrnih nanočestica i efekta na kojima se temelje

Primjena	Učinak
senzorika	spektralni pomak LSPR-a
energetika	povećanje udarnog presjeka raspršenja
fototermalni efekti	lokalno zagrijavanje
antimikrobnost	citotoksičnost za viruse i bakterije
stanično oslikavanje	povećanje udarnog presjeka raspršenja
optoelektronika	povećana električna vodljivost
nanomedicina	LSPR farmakokinetika
površinski pojačana Ramanova spektroskopija	osjetljiva dijagnostika malih koncentracija molekula

Laserska sinteza koloidnih nanočestica zbog velikog broja eksperimentalnih parametara omogućuje velik prostor za kontrolu veličina, raspodjela po veličini i koncentracija nanočestica. To je osobito važno jer se time direktno utječe na svojstva nanočestica navedena u Tablici 3. koja potom određuju efikasnost primjena navedenih u Tablici 4. Kao osobito potencijalnu primjenu srebrnih nanočestica navodimo tretman raka. Naime, činjenica što metalne nanočestice poput zlata i srebra posjeduju LSPR kojeg je moguće podesiti u smislu položaja (valna duljina), širine (FWHM) i amplitude (apsorbancija) otvara brojne mogućnosti u pristupu tretmana raka. Budući da veličina nanočestica određuje valnu duljinu LSPR-a odnosno njen

položaj, moguće je sintetizirati nanočestice takve veličine da se njihov LSPR nalazi u infracrvenom području. Takve nanočestice mogu biti vezane na ligande koji djeluju kao receptori za stanice raka. Jednom kad se tako strukturirane nanočestice nađu na ciljanom mjestu, vežu na sebe stanice raka, a vanjskim infracrvenim zračenjem koje nije štetno za zdrave stanice i koje penetrira do ciljanog mjesta se pobuđuje LSPR. Uslijed fototermalnih efekata lokalno se zagrijava ciljani volumen oko nanočestica i time ablatiraju stanice raka. Na taj je način uz fenomen LSPR-a i infracrveno zračenje moguće postići isti odnosno bolji efekt od kemoterapije i ionizirajućeg zračenja za tretman raka [73].

3.2. Beer-Lambertov zakon

U svrhu spektrofotometrijskih i kolorimetrijskih analiza nužno je poznavati kako je atenuacija elektromagnetskog zračenja vezana uz karakteristike sustava kroz koji prolazi [74]. Konkretno, za koloidni sustav nanočestica koncentracije c upadna svjetlost intenziteta I_0 koja prolazi kroz optički put l daje izlaznu svjetlost intenziteta I koja zadovoljava sljedeću diferencijalnu jednadžbu:

$$\frac{dI}{I} = -\sigma_E c dl \quad (2)$$

gdje je σ_E ekstinkcijski udarni presjek. Dakle, promjena intenziteta svjetlosti ovisi o promjeni optičkog puta kroz koji prolazi uz faktor proporcionalnosti koji predstavlja ekstinkcijski koeficijent. Integracijom jednadžbe (2) na putu od 0 do l dobivamo Beer-Lambertov zakon u eksponencijalnom obliku:

$$I = I_0 e^{-\sigma_E c l} \quad (3)$$

gdje je I_0 intenzitet upadne svjetlosti, a I intenzitet transmitirane svjetlosti kroz uzorak. U spektrofotometrijskim analizama korisniji oblik Beer-Lambertovog zakona glasi:

$$A \cdot \ln(10) = \sigma_E c l \quad (4)$$

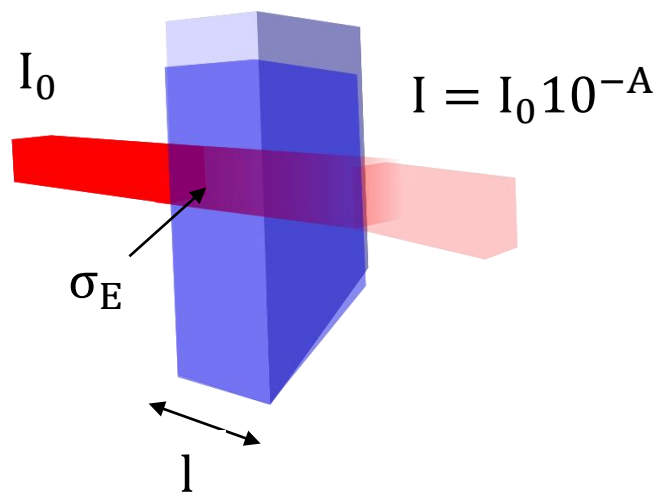
pri čemu se definira absorbancija A kao negativni logaritam omjer intenziteta transmitirane i upadne svjetlosti:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (5)$$

Absorbancija je parametar kojeg UV-Vis spektrofotometar mjeri te se kao izlazni rezultat dobiva UV-Vis spektar ovisnosti absorbancije o valnoj duljini svjetlosti. Fizikalna interpretacija absorbancije je u postotku atenuirane odnosno transmitirane svjetlosti u odnosu na upadnu. Tablica 5. zorno prikazuje značenje određenih vrijednosti absorbancija. Na slici 27. dana je shema parametara preko kojih je definiran Beer-Lambertov zakon.

Tablica 5. Postotak transmitirane svjetlosti u ovisnosti o vrijednosti absorbancije

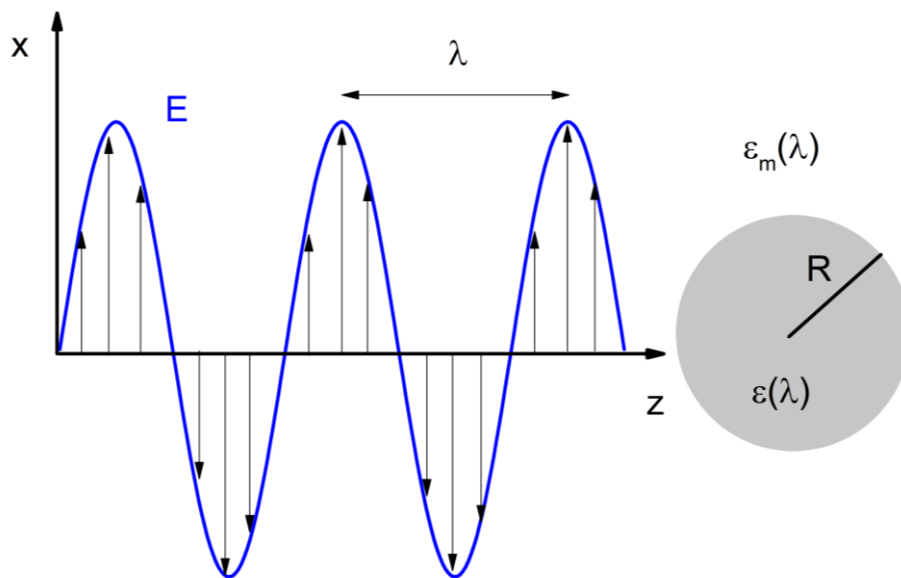
absorbancija A	% transmitirane svjetlosti
0.01	97.7
0.1	79.4
0.5	31.6
1	10
2	1



Slika 27. Shema za izvod Beer-Lambertovog zakona

3.3. Mieva teorija raspršenja

Raspršenje ravnog vala svjetlosti na homogenoj, izotropnoj sferi koja se nalazi u neapsorbirajućem mediju dano je egzaktno Mievim teorijom raspršenja [13]. Kao parametri koji utječu na ekstinkcijske koeficijente javljaju se parametar veličine $x = k \cdot R$ gdje je $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$ valni vektor, a R radijus nanočestice te dielektrične funkcije nanočestice $\epsilon(\lambda)$ i medija u kojem se nalaze $\epsilon_m(\lambda)$. Shema interakcije elektromagnetskog vala sa sfernom česticom prikazana je na slici 28.



Slika 28. Općeniti prikaz polariziranog ravnog elektromagnetskog vala definirane valne duljine λ i sferne čestice proizvoljne dimenzije R sa dielektričnom funkcijom $\epsilon(\lambda)$ i dielektričnom funkcijom okolnog medija $\epsilon_m(\lambda)$.

Analitičkim rješavanjem Maxwellovih jednadžbi moguće je pronaći elektromagnetska polja unutar i izvan sferne nanočestice u multipolnom razvoju vektorskih sfernih harmonika [13]. Budući da je od većeg interesa promatrati udarne presjeke za apsorpciju i raspršenje svjetlosti odnosno ekstinkciju svjetlosti, rješava se jednadžba očuvanja energijskog toka w kroz zatvoreni volumen nanočestice:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{S} \quad (6)$$

gdje je J gustoća struje, E električno polje, H magnetsko polje i $S = E \times H$ Poyntingov vektor. U stacionarnom slučaju $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$ kao rješenja te jednadžbe moguće je dobiti udio apsorbirane u volumenu W_0 , raspršene W_s i ekstinkcijske W_e elektromagnetske energije u vremenu:

$$W_0 = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \oint (E_{\text{in}} \times H_{\text{in}}^*) \quad (7)$$

$$W_s = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \oint (E_s \times H_s^*) \quad (8)$$

$$W_e = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \oint (E_{\text{in}} \times H_s^* + E_s \times H_{\text{in}}^*) \quad (9)$$

gdje su E_{in} i H_{in} upadna, E_s i H_s raspršena elektromagnetska polja.

Omjerom dobivenih vremenskih udjela energija po upadnom intenzitetu svjetlosti moguće je dobiti udarne presjeke nanočestica za pojedinu vrstu interakcije svjetlosti sa nanočesticom. Konkretno, udarni presjeci dani su sljedećim izrazima:

$$\sigma_s = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \{|a_l|^2 + |b_l|^2\} \quad \text{RASPRŠENJE} \quad (10)$$

$$\sigma_e = -\frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [\operatorname{Re}(a_l) + \operatorname{Re}(b_l)] \quad \text{EKSTINKCIJA} \quad (11)$$

gdje je k valni vektor, a l prirodni broj koji predstavlja dipolni ($l = 1$), kvadrupolni ($l = 2$) i više multipolne članove udarnih presjeka. Koeficijenti raspršenja a_l i b_l dani su Ricatti-Besselovim funkcijama ψ_l i χ_l :

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi_l'(x) - \psi_l'(mx)\psi_l(x)}{m\psi_l(mx)\chi_l'(x) - \psi_l'(mx)\chi_l(x)} \quad (12)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi_l'(x) - m\psi_l'(mx)\psi_l(x)}{\psi_l(mx)\chi_l'(x) - m\psi_l'(mx)\chi_l(x)} \quad (13)$$

gdje je $m = \frac{n}{n_m}$ relativni indeks loma ($n = n_{\text{Re}} + in_{\text{Im}}$ indeks loma nanočestica), a n_m indeks loma medija. Pod uvjetom da je parametar veličine $x \ll 1$ odnosno veličina nanočestica znatno manja od valne duljine svjetlosti, Ricatti-Besselove funkcije je moguće razviti u red potencija. U najnižem redu razvoja (dipolni član, $l = 1$) za $s^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_m}$ vrijedi sljedeća aproksimacija [75]:

$$a_1^{(0)} = \frac{2i s^2 - 1}{3 s^2 + 2} x^3 \quad (14)$$

dok je kvadrupolni član ($l = 2$) dan sa:

$$a_2^{(0)} = \frac{i}{30} \frac{s^2 - 1}{s^2 + \frac{3}{2}} X^5 \quad (15)$$

Procedurom razvoja u elektrostatskoj aproksimaciji i dipolnom limitu te uvrštavanjem dobivenih izraza u one za udarne presjeke, konačno se dobije:

$$\sigma_a = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} \quad (16)$$

$$\sigma_s = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (17)$$

Izrazi za apsorpcijski udarni presjek σ_a i raspršni udarni presjek σ_s ovise o parametrima koji su dani u Tablici 6.

Tablica 6. Popis parametara o kojima ovise udarni presjeci nanočestica u Mievoj teoriji raspršenja.

Parametar	Značenje
D	dijametar nanočestica [nm]
λ	valna duljina svjetlosti [mm]
ϵ_1	realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_2	imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_m	realna komponenta dielektrične funkcije medija

Promotrimo li izraze za udarne presjeke (16) i (17) u dipolnoj aproksimaciji, možemo uočiti da udarni presjeci dostižu maksimum kada je zadovoljen tzv. Frohlichov uvjet [76]:

$$\epsilon_1(\lambda) = -2\epsilon_m(\lambda) \quad (18)$$

i tada su oni dani izrazima:

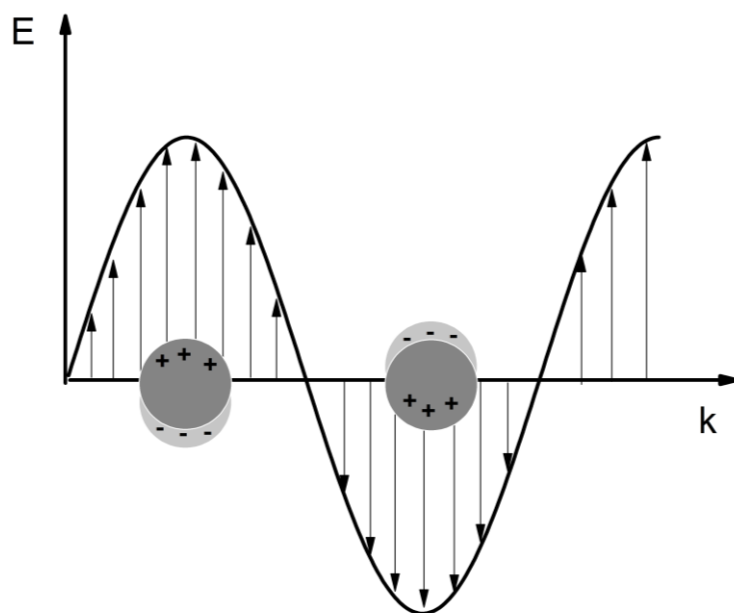
$$\sigma_a = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{1}{\epsilon_2} \frac{D^3}{\lambda} \quad (19)$$

$$\sigma_s = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(-3\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{\epsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (20)$$

Ovaj fenomen naziva se lokalizirana površinska plazmonska rezonancija (LSPR) i karakteristična je za nanočestice plemenitih metala jer se javlja kao maksimum UV-Vis spektra u vidljivom području elektromagnetskog zračenja. LSPR predstavlja kolektivne oscilacije vodljivih elektrona u metalnim nanočesticama na granici sa dielektričnim medijem [77]. Uvjet rezonancije je određen realnom komponentom dielektrične funkcije nanočestica i dielektrične funkcije medija i definira valnu duljinu LSPR maksimuma. LSPR je moguće promatrati u analogiji harmoničkog oscilatora mase vezane na oprugu budući da je matematički mehanizam isti. Opisan je diferencijalnom jednačbom 2. reda u kojoj pogonsku silu daje oscilirajuće elektromagnetsko polje, povratnu silu Coulombska interakcija elektrona sa stacionarnim ionima, silu gušenja elektronski sudari i radijativni gubici. U elektrostatskoj aproksimaciji LSPR je u potpunosti opisan dielektričnim funkcijama nanočestica i medija i definira se faktor dobrote LSPR-a:

$$Q_{\text{LSPR}} = -\frac{\text{Re}(\epsilon)}{\text{Im}(\epsilon)} \quad (21)$$

Što je vrijednost faktora dobrote LSPR-a veća po apsolutnoj vrijednosti, to je rezonantni maksimum uži i viši. FWHM LSPR-a u UV-Vis spektru pokazatelj je dekoherencije kolektivnih oscilacija elektrona uzrokovane radijativnim i neradijativnim gušenjem. Važno svojstvo LSPR-a je povećanje lokalnih elektromagnetskih polja u volumenu oko nanočestica što otvara mogućnosti brojnih primjena poput nanoplazmonske sensorike i subnanometarske rezolucije [78]. Crveni pomak LSPR maksimuma je indikator promjene u dielektričnim svojstvima medija u kojem se nanočestice nalaze ili rasta veličine nanočestice [79]. Rastom veličine nanočestica do izražaja dolaze radijativni gubici uslijed depolarizacije i zračenja akceleriranih elektrona što rezultira raspršenjem svjetlosti na većoj valnoj duljini [80]. Na slici 29. prikazana je shema principa lokalizirane površinske plazmonske rezonancije. Oblak vodljivih elektrona uslijed oscilirajućeg elektromagnetskog polja se pomiče u odnosu na stacionarne ione.



Slika 29. Shema lokalizirane površinske plazmonske rezonancije na metalnim nanočesticama pod utjecajem oscilirajućeg elektromagnetskog polja.

3.4. Log-normalna funkcija raspodjele

U svrhu opisa raspodjele po veličini laserski sintetiziranih nanočestica koristi se log-normalna funkcija raspodjele [81]. S druge strane, opis raspodjele po veličini kemijski sintetiziranih nanočestica bolji je sa normalnom (Gaussovom) raspodjelom [82]. Za razumijevanje log-normalne raspodjele nužno je razumjeti normalnu raspodjelu. Iako je ustaljeno mišljenje da je normalna raspodjela fundamentalnija u smislu opisa procesa koji su prisutni u prirodi, fizikalno gledajući log-normalna raspodjela daje bolje prilagodbe. Razlog tome je činjenica što je log-normalna raspodjela asimetrična za razliku od normalne što je pogodno za opis prirodnih procesa koji teže grupiranju oko nekih vrijednosti slučajne varijable. Drugi razlog je činjenica što je slučajna varijabla u log-normalnoj raspodjeli uvijek pozitivna za razliku od slučajne varijable u normalnoj raspodjeli. Budući da je velik broj fizikalnih veličina poput mase, intenziteta, koncentracije, dimenzija pozitivan, log-normalna raspodjela je „prirodniji“ izbor funkcije raspodjele budući da normalna raspodjela može dati pozitivne vjerojatnosti za negativne varijable. Konkretno, za opis laserski sintetiziranih nanočestica pokazalo se da procesi drifta i difuzije atoma kroz zonu rasta nanočestica rezultiraju log-normalnom raspodjelom broja nanočestica po dijametru. Teorijski dokaz log-normalne raspodjele laserski sintetiziranih nanočestica po veličini slijedi iz dva uvjeta: 1. brzina promjene mase odnosno volumena nanočestice apsorpcijom atoma proporcionalna je površini nanočestice, 2. vrijeme prisutnosti nanočestica u aktivnoj zoni rasta je log-normalno raspodjeljeno kad je transport nanočestica uvjetovan procesima drifta i difuzije. Rezultat diferencijalne jednačbe 1. uvjeta daje proporcionalnost volumena nanočestica sa kubom vremena odnosno radijusa nanočestica linearno sa vremenom. Ovaj rezultat u kombinaciji s 2. uvjetom daje log-normalnu raspodjelu radijusa nanočestica. Budući da je svojstvo log-normalne funkcije da svaka potencirana varijabla log-normalno raspodjeljene varijable je također log-normalno raspodjeljena, to znači da je volumen nanočestica također log-normalno raspodjeljen. Više detalja o dokazu uvjeta 2 dano je u [83].

Normalna distribucija dana je sljedećom formulom:

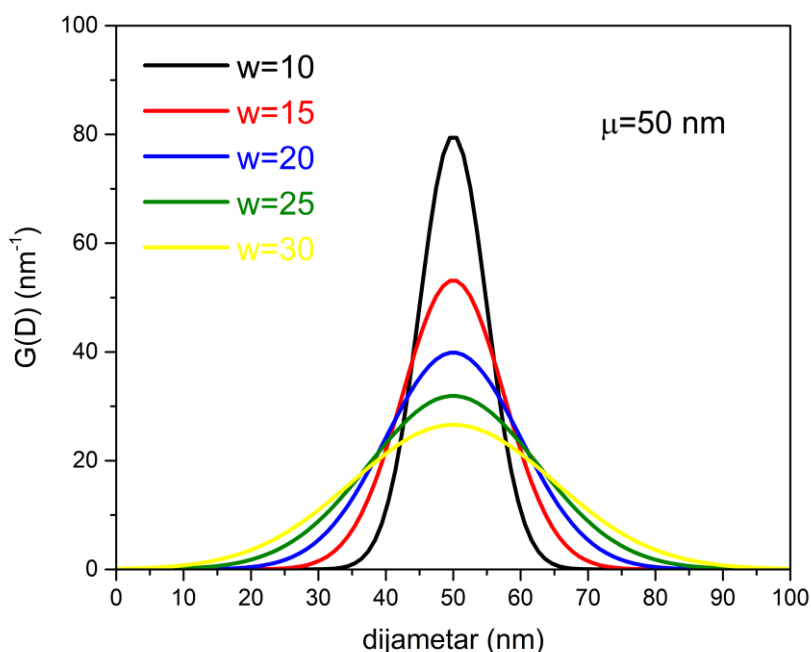
$$G(D) = \frac{P}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{D-\mu}{w}\right)^2} \quad (22)$$

Parametri o kojima ovisi normalna (Gaussova) raspodjela dana je u Tablici 7.

Tablica 7. Parametri i njihova značenja u normalnoj raspodjeli.

Parametar	Značenje
D	dijametar [nm]
μ	mode, medijan, srednji dijametar [nm]
w	standardna devijacija [nm]
P	površina ispod krivulje [-]

Na slici 30. je prikazana normalna raspodjela po dijametru kao slučajnoj varijabli. Za fiksni srednji dijametar $\mu = 50$ nm i površinu ispod krivulje $P = 1000$ prikazan je utjecaj standardne devijacije w na oblik, širinu i amplitudu raspodjele. Za raspon standardnih devijacija 10-30 nm sa korakom 5 nm može se uočiti smanjenje amplitude raspodjele sa istovremenim povećavanjem FWHM (širina polumaksimuma) dok oblik raspodjele ostaje simetričan. Za normalnu raspodjelu je karakteristično da su mode (najčešći), medijan (50 %-tni) i srednji dijametar međusobno jednaki. Također, standardna devijacija za normalnu raspodjelu je aditivna što znači da u $1w$ rasponu oko srednjeg dijametra, $\mu \pm w$ se nalazi oko 68 % ukupnog broja nanočestica.



Slika 30. Utjecaj standardne devijacije w na oblik, širinu i amplitudu normalne raspodjele sa fiksnim srednjim dijametrom i površinom ispod krivulje.

Normalna raspodjela nanočestica po veličini karakteristična je za kemijski sintetizirane nanočestice kod kojih proces rasta nanočestica kontroliraju koagulacija i očuvanje mase prema Smoluchowskyevom modelu [83].

Za raspodjelu po slučajnoj varijabli kažemo da je log-normalna ukoliko je ona normalna po logaritmu slučajne varijable. Konkretno, za raspodjelu nanočestica po dijametru vrijedi formula:

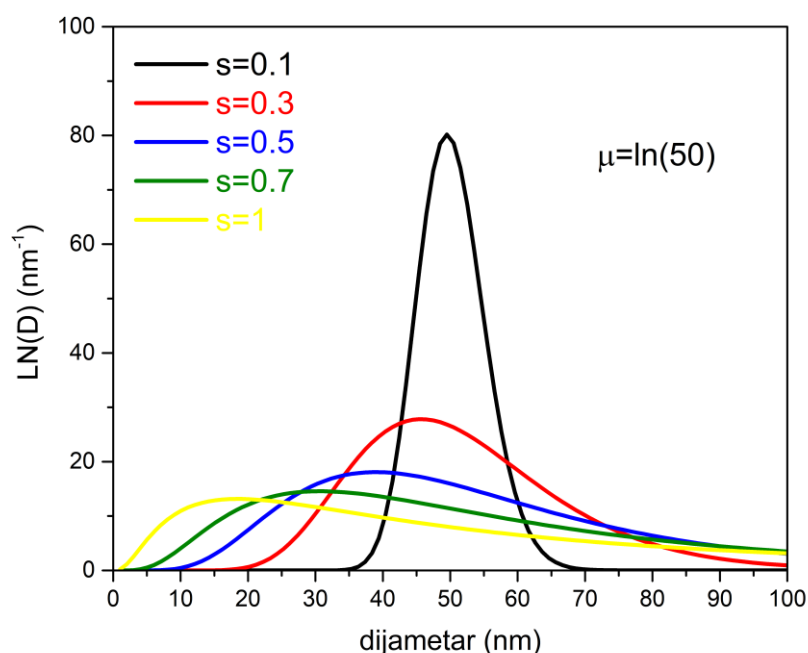
$$LN(D) = \frac{P}{\sqrt{2\pi}sD} e^{-\left(\frac{(\ln(D)-\mu)^2}{2s^2}\right)} \quad (23)$$

Parametri o kojima ovisi log-normalna raspodjela dana je u Tablici 8.

Tablica 8. Parametri i njihova značenja u log-normalnoj raspodjeli

Parametar	Značenje
D	dijametar [nm]
μ	logaritam medijan dijametra [-]
s	standardna devijacija [-]
P	površina ispod krivulje [-]

Na slici 31. je prikazan utjecaj standardne devijacije s na oblik, širinu i amplitudu log-normalne raspodjele za fiksni logaritam medijan dijametra $\mu = \ln(50)$ i površinu ispod krivulje $P = 1000$. Na slici 31. je vidljivo da za fiksni μ rastuća standardna devijacija smanjuje amplitudu raspodjele, pomiče je prema manjim dijametrima, širi je te je čini asimetričnijom. Budući da s predstavlja standardnu devijaciju logaritma dijametra, log-normalna raspodjela je multiplikativna u odnosu na medijan dijametar po broju nanočestica u danom intervalu. Ako se definira $\mu^* = e^\mu$ i $s^* = e^s$ tada je 68% ukupnog broja nanočestica u intervalu $[\frac{\mu^*}{s^*}, \mu^* \cdot s^*]$.



Slika 31. Utjecaj standardne devijacije s na oblik, širinu i amplitudu log-normalne raspodjele sa fiksnim medijan dijametrom i površinom ispod krivulje.

U ovom radu korišten je sljedeći oblik log-normalne raspodjele:

$$LN(D) = \frac{P}{\sqrt{2\pi}sD} e^{-\left(\frac{(\ln(D)-\ln(D_x))^2}{2s^2}\right)} \quad (24)$$

Tri karakteristična dijametra raspodjele: mode, medijan i srednji (mean) za log normalnu raspodjelu dani su izrazima u Tablici 9.

Tablica 9. Karakteristični dijometri za log-normalnu raspodjelu.

Dijametar	Formula
Mode	D_m
Medijan	$D_x = D_m e^{s^2}$
Mean	$\bar{D} = D_m e^{\frac{3}{2}s^2}$

Log-normalna raspodjela opisuje raspodjelu laserski sintetiziranih nanočestica po veličini bolje od normalne raspodjele iz prethodno navedenih razloga. Alternativni oblik log-normalne raspodjele koji je izveden i također korišten u radu glasi:

$$LN(D) = \frac{P}{\sqrt{2\pi}sD_m} e^{-\frac{s^2}{2}} \cdot e^{-\left(\frac{(\ln(D)-\ln(D_m))^2}{2s^2}\right)} \quad (25)$$

Prednost ovog izraza je u ovisnosti o mode dijametru i izbjegavanju varijable D u amplitudnom faktoru raspodjele.

4. MATEMATIČKO MODELIRANJE

4.1. Modelirani parametri koloidnih sustava nanočestica

Neovisno o metodi sinteze, koloidni sustavi nanočestica pokazuju svojstva koja je moguće modelirati budući da ih je, u istim uvjetima, moguće reproducirati. Takva svojstva rezultat su zakonitosti po kojima se izvjesni procesi događaju i moguće je naći funkcionalnu vezu istih o parametrima koji opisuju sustav. U ovom odjeljku, izneseni su modelirani parametri koloidnog sustava metalnih nanočestica i sustavno prikazani u Tablici 10. Modelirani parametri koji su relevantni za opis koloidnog sustava nanočestica su redom: ekstinkcijski udarni presjek, dijametar nanočestica, koncentracija nanočestica, standardna devijacija raspodjele po veličini nanočestica, valna duljina lokalne površinske plazmonske rezonancije, UV-Vis spektar, potpuna raspodjela po veličini nanočestica. Razvijeni modeli za navedene parametre su međusobno neovisni stoga parametri o kojima ovise, a koji se ponavljaju samo potvrđuju da postoje interrelacije između fizikalnih varijabli što u konačnici daje dobro utvrđen odnos neovisnih (eksperimentalnih) i ovisnih (modeliranih) parametara. Osim za volumen kratera za kojeg je verifikacija modela temeljena na optičkoj mikroskopiji, svi ostali razvijeni modeli baziraju se na UV-Vis spektroskopiji što je i poanta ovog rada. Iako je sama verifikacija modeliranih parametara provedena preko više tehnika poput TEM, AFM, DLS, XRD, ICP-MS te Zeta potencijala, cilj je bio svesti metodologiju za ulazne varijable (input) modela na jednostavnu, povoljnu i lako dostupnu tehniku. Izlazne (output) varijable koje UV-Vis spektroskopija daje, absorbancija i valna duljina LSPR-a, funkcije su fundamentalnih parametara što je i pokazano u ovom radu. Time je omogućeno bolje razumijevanje ne samo optičkih spektara koloidnih sustava nanočestica već i utjecaja parametara poput raspodjele nanočestica po veličini za čije mjerenje su razvijene ostale pouzdane tehnike. U Tablici 10. je dan popis modeliranih i neovisnih parametara te metodologija za njihovo mjerenje. U dodatku P1 dana je tablica svih parametara iz ovog potpoglavlja.

Tablica 10. Popis modeliranih i neovisnih parametara koloidnog sustava nanočestica te metodologija za mjerenje ulaznih varijabli

Redni broj	Modelirani parametar	Parametri o kojima ovisi	Metodologija za ulazne varijable
1	Ekstinkcijski udarni presjek σ_e	$\sigma_e(D, \lambda, \varepsilon(\lambda))$	UV-Vis spektroskopija
2,3,4	Dijametar nanočestica D_m	$D_m(A, \lambda, V_k, V_{liq}, l, \varepsilon(\lambda))$ LSPR $D_m(A, \lambda, V_k, V_{liq}, l, \varepsilon(\lambda))$ $D_m(\lambda, \varepsilon(\lambda))$	
5	Koncentracija nanočestica c	$c(D_m, V_k, V_{liq}, s)$	
6	Standardna devijacija raspodjele po veličini nanočestica s	$s(\lambda, \varepsilon(\lambda))$	
7	Valna duljina LSPR-a λ_{LSPR}	$\lambda_{LSPR}(D_m, \varepsilon(\lambda))$	
8	UV-Vis spektar	$A(\lambda, D_m, V_k, V_{liq}, s, l, A_0)$ sa i bez $\varepsilon(\lambda)$	
9	Potpuna raspodjela po veličini nanočestica	$f_D(D_m, s, P)$	

4.2. Analitički model koncentracija koloidnih nanočestica

Problem određivanja brojčane koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama je prema tvrdnjama neovisnih autora [84] još uvijek izazov. Naime, pouzdano poznavanje koncentracije nanočestica je od velike važnosti prvenstveno zbog efikasnosti u pojedinim primjenama odnosno toksičnosti u ostalim. Analizom optičkih svojstava koloidnih srebrnih nanočestica, indirektno su određene koncentracije za različite uzorke laserski i kemijski sintetiziranih nanočestica. Budući da je poznato da raspodjela laserski sintetiziranih nanočestica u koloidnim otopinama prati log-normalnu funkciju, a eksperimentalno mjereni parametri su volumen ablatiranog kratera i volumen tekućine valja definirati koncentraciju preko tih parametara. S obzirom na pristup problemu određivanja koncentracije, razlikujemo spektroskopski odnosno mikroskopski pristup. Pritom se prvi odnosi na određivanje apsorpcijske koncentracije c_A definirane Beer-Lambertovim zakonom iz UV-Vis spektroskopije dok se drugi odnosi na određivanje volumne koncentracije c_V definirane omjerom volumena kratera i volumena jedne nanočestice s log-normalnom vjerojatnošću raspodjele iz optičke mikroskopije. Bitno je napomenuti da je jednakost apsorpcijske i volumne koncentracije nužna budući da moraju odgovarati stvarnoj koncentraciji koloidnih nanočestica u otopini neovisno o načinu njenog određivanja. Općenito, za oba pristupa određivanju koncentracije vrijedi definicijska formula:

$$c_{A,V} = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{liq}}} \quad (26)$$

gdje je N_{tot} ukupan broj nanočestica, a V_{liq} volumen tekućine. Tablica svih parametara iz ovog potpoglavlja dana je u dodatku P2. Cilj je dakle odrediti ukupnu koncentraciju koloidnih nanočestica no valja prvo analizirati raspodjelu koncentracija po dijametru nanočestica $D_j = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$. Za apsorpcijsku koncentraciju možemo pisati:

$$c_A(D_j) = c_A \cdot p(D_j) = c_A \cdot \frac{f(D_j)\Delta D}{\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} f(D)dD} \quad (27)$$

dok za volumnu koncentraciju vrijedi:

$$c_V(D_j) = \frac{N_j(D_j)}{V_{\text{liq}}} = \frac{V_k}{V_j V_{\text{liq}}} \cdot p(D_j) = \frac{6V_k}{V_{\text{liq}} \pi D_j^3} \cdot p(D_j) = \frac{6V_k}{V_{\text{liq}} \pi D_j^3} \cdot \frac{f(D_j)\Delta D}{\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} f(D)dD} \quad (28)$$

Izraz za apsorpcijsku koncentraciju pritom ovisi o ukupnoj apsorpcijskog koncentraciji c_A koja je a priori nepoznata te log-normalnoj vjerojatnosti $p(D_j)$ koja je jednaka normaliziranoj funkciji raspodjele po dijametrima nanočestica. Izraz za volumnu koncentraciju ovisi o

volumenu kratera V_k , volumenu tekućine V_{liq} i volumenu jedne nanočestice $V_j = \frac{1}{6} \pi D_j^3$ gdje je D_j j-ti dijametar dan sa $D_j = D_{min} + j \cdot \Delta D$ gdje je $\Delta D = \frac{D_{max} - D_{min}}{n}$, a $j = [1..n]$. Log-normalna vjerojatnost je dana sa:

$$f(D_j)\Delta D = \frac{P\Delta D}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_j} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} + \frac{\frac{1}{D_{j+1}} e^{-\frac{((\ln(D_{j+1}) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} - \frac{\frac{1}{D_j} e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} \right) \quad (29)$$

,a normalizacija sa:

$$\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D) dD = P \quad (30)$$

Nužnim uvjetom jednakosti ukupne apsorpcijske i ukupne volumne koncentracije možemo pisati:

$$\int_{D_{min}}^{D_{max}} c_A(D) dD = \int_{D_{min}}^{D_{max}} c_V(D) dD \quad (31)$$

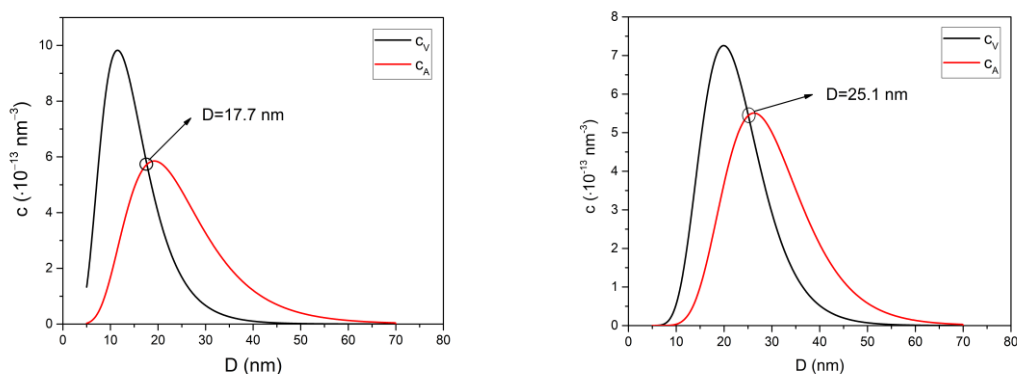
iz čega slijedi ukupna apsorpcijska koncentracija:

$$c_A = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{D_m^3 e^{-\frac{3}{2}s^2}} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\left(D_m e^{-\frac{1}{2}s^2}\right)^3} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (32)$$

Pritom je izraz za ukupnu apsorpcijsku koncentraciju analogan onom za volumnu koncentraciju

gdje stoji $\int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{1}{D_j^3} \frac{f(D_j)dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D)dD} = \frac{1}{\langle D \rangle^3}$. Dakle, $c_A = c_V(\langle D \rangle)$. Dobiveni dijametar $\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{s^2}{2}}$

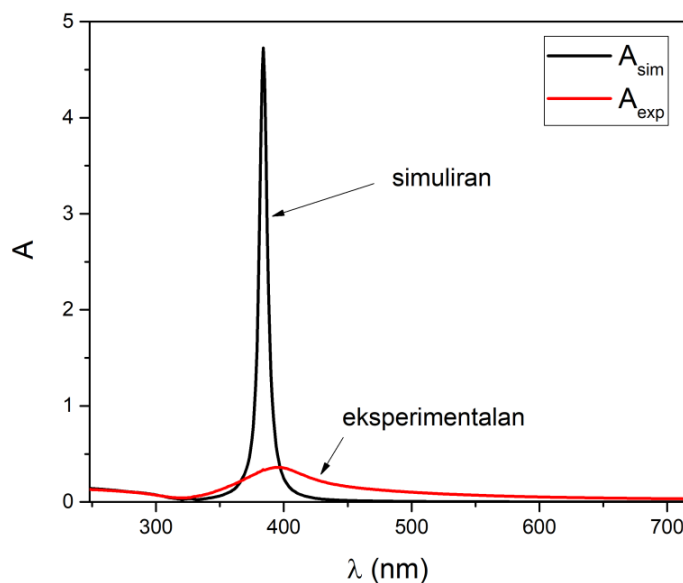
je srednji volumni dijametar što će se pokazati analizom u potpoglavlju 4.3.2.



Slika 32. Koncentracije $c_A(D)$ i $c_V(D)$ u ovisnosti o dijamentru nanočestica za uzorke Ag₅ i AgIn₁. Presjek koncentracija odgovara srednjem volumnom dijamentru $\langle D \rangle$.

Iz slike 32. je vidljivo funkcionalno ponašanje koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$. Zanimljivo je primjetiti da ukupna koncentracija $c_A = c_V = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3}$ ovisi o srednjem volumnom dijametri $\langle D \rangle$ koji je dan presjekom $c_A(D)$ i $c_V(D)$ što je vidljivo na dva neovisna uzorka koloidnih nanočestica.

Simulacijom UV-Vis spektra koristeći koncentraciju $c_V(D)$ pokazuje se odstupanje u odnosu na eksperimentalni UV-Vis spektar. To odstupanje vidljivo je u položaju LSPR maksimuma, širini LSPR-a te intenzitetu LSPR-a. Očito je da koncentracija koja odgovara onoj na LSPR-u mora biti modificirana u odnosu na volumnu koncentraciju. To je i očekivano budući da su koncentracije $c_A(D)$ i $c_V(D)$ međusobno pomaknute, a Beer-Lambertov zakon ovisi o koncentraciji $c_A(D)$. Budući da su eksperimentalno mjereni parametri volumen kratera i volumen tekućine, nužno je koristiti koncentraciju $c_V(D)$ te naći vezu sa koncentracijom $c_A(D)$. U tu svrhu uvode se generirajuće funkcije pomaka koje pomiču cijeli UV-Vis spektar za definirane strukturalne parametre i dielektrične funkcije nanočestica i medija. Fizikalna interpretacija generirajućih funkcija pomaka je dvojaka: ili modificiraju volumnu koncentraciju tako da generiraju apsorpcijsku koncentraciju ili za danu volumnu koncentraciju modificiraju dielektrične funkcije koje rezultiraju radijativnim gušenjem odnosno crvenim pomakom UV-Vis spektra.



Slika 33. Usporedba simuliranog i eksperimentalnog UV-Vis spektra za koloidne srebrne nanočestice uzorka Ag_5.

Generirajuće funkcije pomaka su konstruirane sa sljedećim općenitim oblikom:

$$f(D_n, n) = K_n \cdot \frac{D_n^n}{(\lambda_{LSPR} - \lambda_0)^2 + D_n^2} \quad (33)$$

gdje je K_n konstanta pomaka n -tog reda, D_n dijametar za kojeg vrijedi $c_A(D_n) = c_V(D_n)$ u n -tom redu, λ_{LSPR} eksperimentalna LSPR valna duljina i λ_0 teorijska LSPR valna duljina. Uloga generirajućih funkcija pomaka je u prvom pristupu modifikacija volumne koncentracije u svrhu rekonstrukcije apsorpcijske koncentracije. Dakle, sljedeća jednažba mora vrijediti:

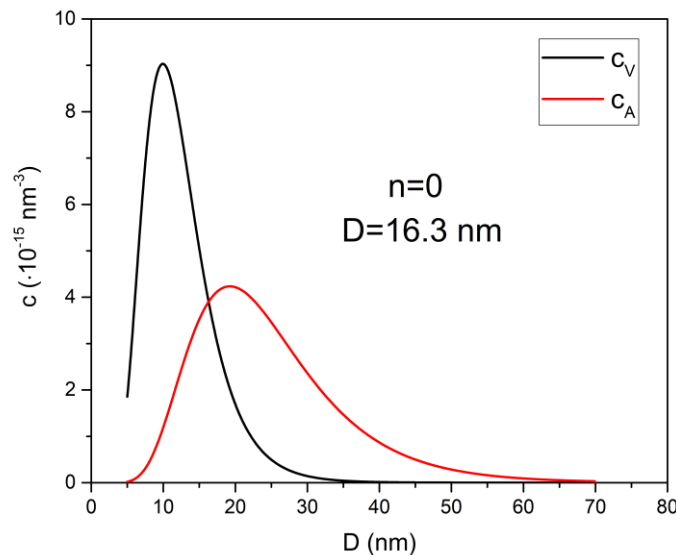
$$c_A(D) = c_V(D) \cdot f(D_n, n) \quad (34)$$

Slijedi analiza 5 redova generirajućih funkcija pomaka ($n = 0, 1, 2, 3, 5$) i njihov efekt na koncentracije $c_A(D)$ i $c_V(D)$ uz uvjet jednakosti ukupnih koncentracija (31).

Slučaj $n = 0$

Generirajuća funkcija pomaka reda $n = 0$ glasi:

$$f(D_0, n = 0) = K_0 \cdot \frac{1}{(\lambda_{LSPR} - \lambda_0)^2 + D_0^2} \quad (35)$$



Slika 34. Raspodjela koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ po dijimetru za $n = 0$ red generirajućih funkcija pomaka. Dijametar presjeka koncentracijskih krivulja je funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini.

Na slici 34. je prikazan odnos koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ za uzorak koloidnih srebrnih nanočestica Ag₅ za red $n = 0$. Za navedeni uzorak određena je log-normalna raspodjela

nanočestica po veličini s mode dijametrom $D_m = 19.3$ nm i standardnom devijacijom $s = 0.41$. Zanimljivo je primjetiti da dijametar D_0 koji odgovara presjeku koncentracijskih krivulja iznosi $D_0 = D_m e^{-s^2}$. Konstanta K_0 je fiksirana uvjetom da je ukupna koncentracija koloidnih nanočestica sa i bez djelovanja generirajuće funkcije pomaka jednaka. Dakle, generirajuće funkcije pomaka ne mijenjaju ukupnu koncentraciju koloidnih nanočestica. Može se pokazati da je zadovoljena relacija:

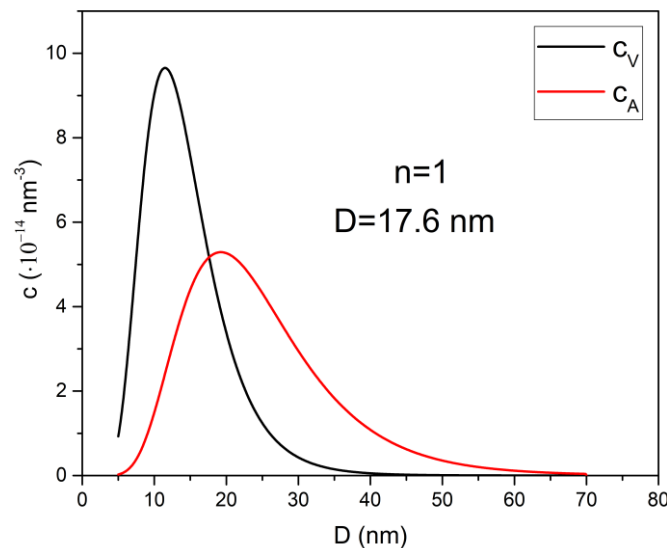
$$\frac{1}{D_0^3} \cdot K_0 \frac{1}{(\Delta\lambda)^2 + D_0^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (36)$$

iz koje slijedi izraz za konstantu K_0 . Pritom je konstanta K_0 u jedinicama $[\text{nm}^2]$.

Slučaj $n = 1$

Generirajuća funkcija pomaka reda $n = 1$ glasi:

$$f(D_1, n = 1) = K_1 \cdot \frac{D_1}{(\lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_0)^2 + D_1^2} \quad (37)$$



Slika 35. Raspodjela koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ po dijametru za $n = 1$ red generirajućih funkcija pomaka. Dijametar presjeka koncentracijskih krivulja je funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini.

Na slici 35. je prikazan odnos koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ za uzorak koloidnih srebrnih nanočestica Ag_5 za red $n = 1$. Kao i u slučaju $n = 0$, presjek koncentracijskih krivulja D_1 je

funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini i iznosi $D_1 = D_m e^{-\frac{s^2}{2}}$. Konstantu K_1 je moguće odrediti iz ekvivalentnog uvjeta očuvanja ukupne koncentracije:

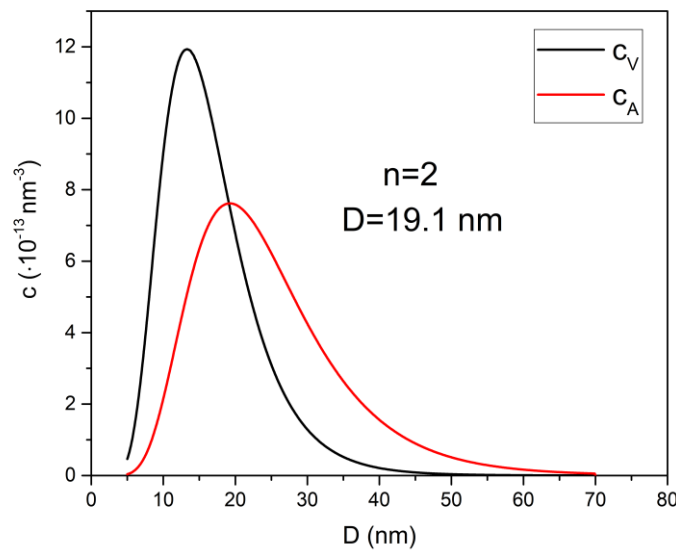
$$\frac{1}{D_1^3} \cdot K_1 \frac{D_1}{(\Delta\lambda)^2 + D_1^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (38)$$

iz kojeg slijedi izraz za konstantu K_1 , Pritom je konstanta K_1 u jedinicama [nm].

Slučaj $n = 2$

Generirajuća funkcija pomaka reda $n = 2$ glasi:

$$f(D_2, n = 2) = K_2 \cdot \frac{D_2^2}{(\lambda_{LSPR} - \lambda_0)^2 + D_2^2} \quad (39)$$



Slika 36. Raspodjela koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ po dijametru za $n = 2$ red generirajućih funkcija pomaka. Dijametar presjeka koncentracijskih krivulja je funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini.

Na slici 36. je prikazan odnos koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ za uzorak koloidnih srebrnih nanočestica Ag_5 za red $n = 2$. Dijametar presjeka koncentracijskih krivulja D_2 se opet pokazuje kao funkcija mode dijametra i to $D_2 = D_m$. Ovaj rezultat je posebno zanimljiv jer se navedeni dijametar nanočestica javlja kao rezultat jednostavnog modela razvijenog u potpoglavlju 4.3.1. Konstanta K_2 slijedi iz uvjeta očuvanja ukupne koncentracije:

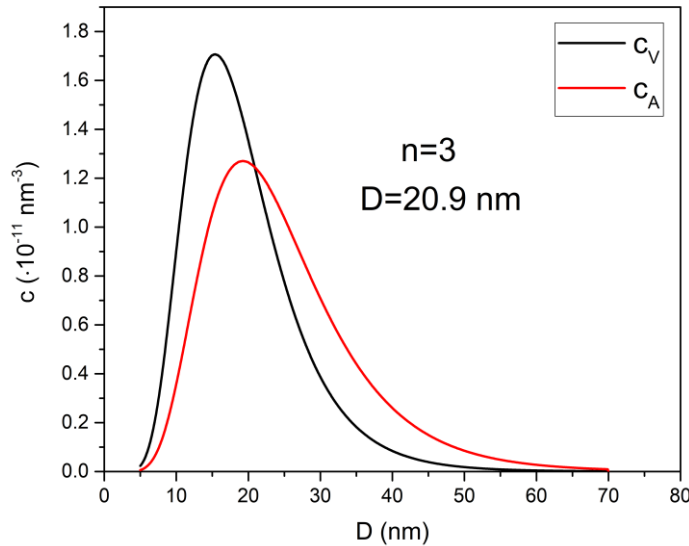
$$\frac{1}{D_2^3} \cdot K_2 \frac{D_2^2}{(\Delta\lambda)^2 + D_2^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (40)$$

Konstanta K_2 je bezdimenzionalna.

Slučaj $n = 3$

Generirajuća funkcija pomaka reda $n = 3$ glasi:

$$f(D_3, n = 3) = K_3 \cdot \frac{D_3^3}{(\lambda_{LSPR} - \lambda_0)^2 + D_3^2} \quad (41)$$



Slika 37. Raspodjela koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ po dijametru za $n = 3$ red generirajućih funkcija pomaka. Dijametar presjeka koncentracijskih krivulja je funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini.

Na slici 37. je prikazan odnos koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ za uzorak koloidnih srebrnih nanočestica Ag_5 za red $n = 3$. Dijametar D_3 koji odgovara presjeku koncentracijskih krivulja ponovno je funkcija mode dijametra i standardne devijacije log-normalne funkcije raspodjele nanočestica po veličini i glasi $D_3 = D_m e^{\frac{s^2}{2}}$. Konstanta K_3 slijedi iz zakona očuvanja ukupne koncentracije prema kojem vrijedi:

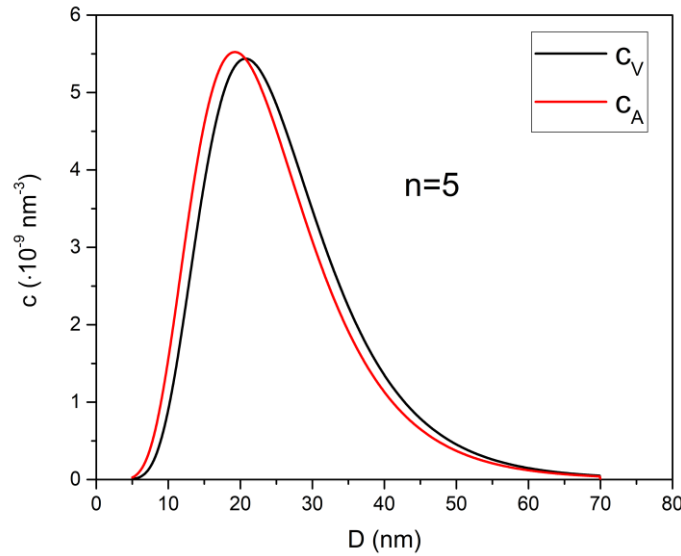
$$\frac{1}{D_3^3} \cdot K_3 \frac{D_3^3}{(\Delta\lambda)^2 + D_3^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (42)$$

Konstanta K_3 je u jedinicama $[\text{nm}^{-1}]$.

Slučaj $n = 5$

Generirajuća funkcija pomaka reda $n = 5$ glasi:

$$f(D_5, n = 5) = K_5 \cdot \frac{D_5^5}{(\lambda_{LSPR} - \lambda_0)^2 + D_5^2} \quad (43)$$



Slika 38. Raspodjela koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ po dijametru za $n = 5$ red generirajućih funkcija pomaka.

Na slici 38. je prikazan odnos koncentracija $c_A(D)$ i $c_V(D)$ za uzorak koloidnih srebrnih nanočestica Ag_5 za red $n = 5$. Ovaj slučaj je posebno zanimljiv jer dobivamo gotovo podudaranje koncentracijskih krivulja. U ovom slučaju teško je definirati dijametar D_5 koji bi odgovarao presjeku koncentracijskih krivulja iako je moguće naći univerzalnu formulu veze reda n te dijametara presjeka D_n i konstanti K_n . Ukoliko izaberemo D_5 prema određenom konzistentnom kriteriju tada iz zakona očuvanja koncentracije mora vrijediti:

$$\frac{1}{D_5^3} \cdot K_5 \frac{D_5^5}{(\Delta\lambda)^2 + D_5^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (44)$$

pri čemu je konstanta K_5 u jedinicama $[\text{nm}^{-3}]$.

Formiramo li nizove dijametara presjeka D_n po redovima $n = 0.5$ i konstante K_n također, možemo naći univerzalne formule:

$$D_n = D_m \left(e^{\frac{s^2}{2}} \right)^{n-2} \quad (45)$$

$$K_n = \frac{D_n^{3-n}(D_n^2 + (\Delta\lambda)^2)}{\langle D \rangle^3} \quad (46)$$

Prema formuli (45), dijimetru presjeka generirajuće funkcije pomaka reda $n = 5$ odgovarao bi dijametar $D_5 = D_m e^{\frac{3}{2}S^2}$.

Kao što će se pokazati u kasnijim potpoglavljima, generirajuća funkcija pomaka $n = 2$ inkorporirana u Beer-Lambertov zakon, objašnjava UV-Vis spektar koloidnih nanočestica srebra.

4.3. Modeli za dijemetre nanočestica

Veličina i koncentracija nanočestica predstavljaju najrelevantnije parametre koji opisuju koloidne sustave. Neke od metoda za određivanje dijametara nanočestica obuhvaćaju elektronsku mikroskopiju, atomsku mikroskopiju, rendgensku difrakciju i dinamičko raspršenje svjetlosti. S druge strane, određivanje koncentracije koloidnih nanočestica bazira se na dva pristupa: mjerenje ansambla nanočestica i individualno brojanje nanočestica. Određivanje koncentracije na temelju mjerenja kolektivnih svojstava ansambla nanočestica uključuje gravimetriju, turbidimetriju, apsorpciju svjetlosti, dinamičko raspršenje svjetlosti te laserski inducirani raspad nanočestica [84]. Individualno brojanje nanočestica većinski se bazira na transmisijskoj mikroskopiji, senzoricu otpornog pulsa, induktivno vezanoj plazma masenoj spektroskopiji te pojedinačnom dinamičkom raspršenju svjetlosti. Potreba za simulacijama i modeliranjem dijametara i koncentracija koloidnih nanočestica utoliko postoji jer je na temelju rezultata moguće predvidjeti svojstva nanočestica, a samim time i očekivane primjene sintetiziranih nanočestica. Modelirane parametre je potom moguće verificirati eksperimentalnim tehnikama. U nastavku slijedi potpuni opis konceptualizacije, hipoteza, izvoda, formalne analize i razvoja modela za dijemetre i koncentracije koloidnih nanočestica isključivo na temelju UV-Vis spektroskopije.

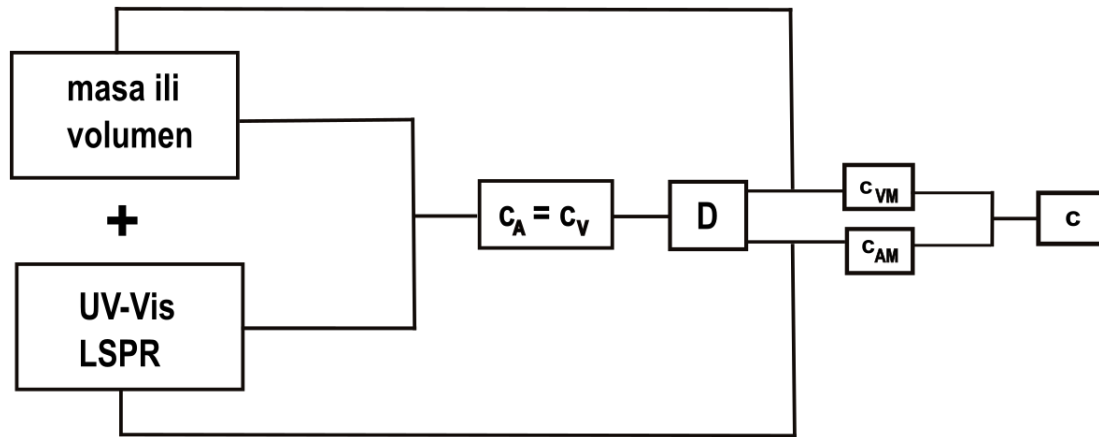
4.3.1. Jednostavni model

Julio Car, Damjan Blažeka, Tamara Bajan, Lucija Krce, Ivica Aviani, Nikša Krstulović: A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids. *Applied Physics A* (2021) 127:838. [16]

Unatoč izvjesnom broju članaka koji se bave problematikom određivanja veličine koloidnih nanočestica, model koji je jednostavan, brz, efikasan, ne zahtijeva puno eksperimentalnih parametara, ne zahtijeva kalibraciju te je neovisan o vrsti, obliku i veličini nanočestica ostaje izazov. Prednost takvog modela je činjenica da elektronska mikroskopija kao i sve ostale relevantne eksperimentalne tehnike za određivanje veličine nanočestica postaju nepotrebne. Ovaj model se prvenstveno odnosi na laserski sintetizirane nanočestice dobivene laserskom ablacijom metalne mete u tekućini. Temelji se na dvije hipoteze:

1. sav ablatirani materijal pretvoren je u nanočestice sferne morfologije
2. koncentracija nanočestica dobivena iz fotoapsorpcijskih mjerenja je jednaka koncentraciji dobivenoj iz volumena ablatiranog kratera i raspodjeli nanočestica po veličini

Iako prva pretpostavka predstavlja idealizirani slučaj kakav se događa u praksi iako ne uvijek, druga pretpostavka je fizikalno utemeljena budući da je očekivano da je neovisno o metodi izračuna koncentracije nanočestica, ona jednaka stvarnoj koncentraciji koja je za dane eksperimentalne uvjete jedinstvena i konstantna u vremenu. Prva pretpostavka verificirana je elektronskom mikroskopijom, dok je druga pokazana optičkom mikroskopijom i UV-Vis spektroskopijom upotrebom Beer-Lambertovog zakona i Mieove teorije raspršenja u dipolnoj aproksimaciji. Inovativnost ovog modela je u tome što omogućuje određivanje dijametara koloidnih nanočestica na temelju položaja i intenziteta (valne duljine i apsorbancije) maksimuma UV-Vis spektra koji odgovara lokaliziranoj površinskoj plazmonskoj rezonanciji i volumena (mase) ablacijskog kratera. Dakle, ovaj model nije temeljen na cijelom UV-Vis spektru već samo na paru mjerenih varijabli koje odgovaraju LSPR-u. Jednostavna shema ideje iza razvijenog modela dana je na slici 39. Prednost modela je u tome što nije potrebna kalibracija odnosno referentni uzorci nanočestica poznatih veličina i koncentracija. Tablica svih parametara u ovom potpoglavlju dana je u dodatku P3.

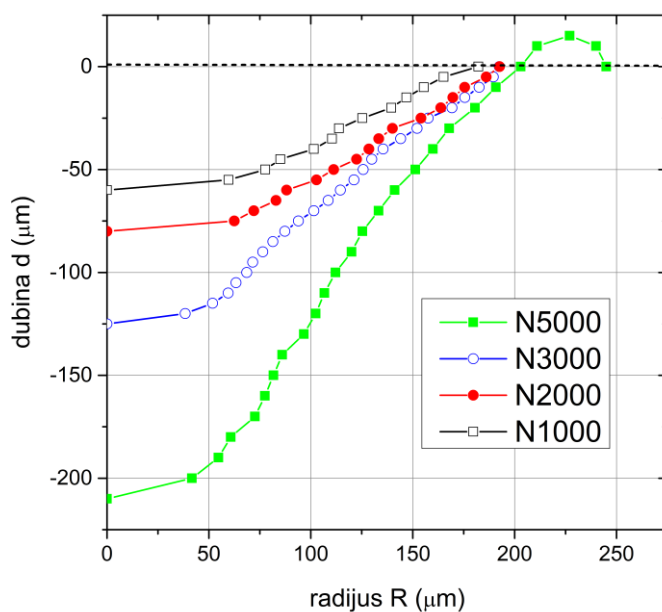


Slika 39. Shematski prikaz ideje iza jednostavnog modela za određivanje dijametara nanočestica u koloidnoj otopini (apsorpcijska koncentracija c_A , volumna koncentracija c_V , dijametar nanočestica D , modelirana apsorpcijska koncentracija c_{AM} , modelirana volumna koncentracija c_{VM} , stvarna koncentracija c).

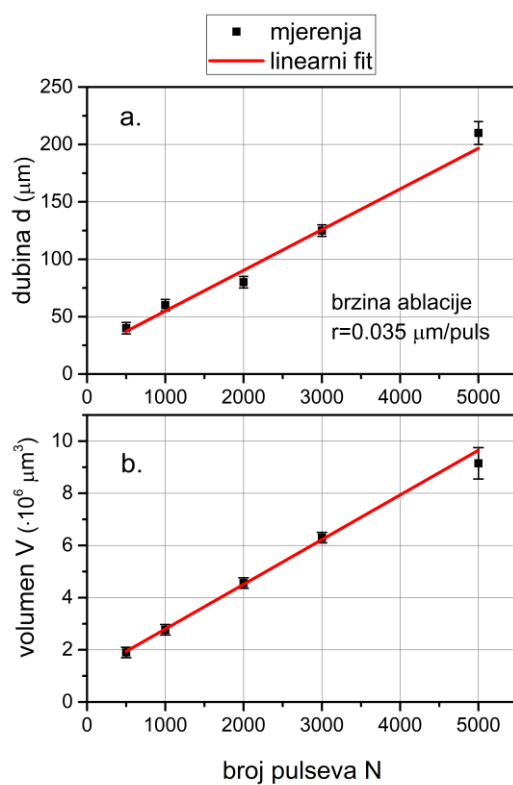
Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju metalne (srebrne) mete je opisan u drugom poglavlju. Karakterizacija sintetiziranih koloidnih nanočestica napravljena je pomoću optičke mikroskopije i UV-Vis spektroskopije. Valja napomenuti da prilikom laserske ablacije mete u tekućini dolazi do redepozicije ablatiranog materijala na stijenke kratera što zahtijeva definiciju efektivnog volumena kratera:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{krater}} - V_{\text{rub}} \quad (47)$$

Efektivni volumen kratera predstavlja ukupni volumen srebra iz kojeg su sintetizirane sferne nanočestice prema funkciji distribucije po veličini. Analizom slika kratera dobivenih optičkom mikroskopijom opisanom u potpoglavlju 2.3.2. dobiveni su poluprofil kratera kao ovisnost dubine kratera o radijusu. Svrha poluprofila kratera je određivanje oblika te dubine kratera odnosno ablacijske efikasnosti laserskih pulseva danih parametara. Na slici 40. vidljiva je gausijanska ovisnost dubine o radijusu kratera što je direktna posljedica gausijanskog profila laserskih pulseva. Slika 41.a. pokazuje linearnu ovisnost dubine kratera o broju pulseva dok slika 41.b. pokazuje linearnu ovisnost volumena kratera o broju pulseva.



Slika 40. Ovisnost dubine o radijusu kratera (poluprofilu kratera) za različit broj laserskih pulseva.

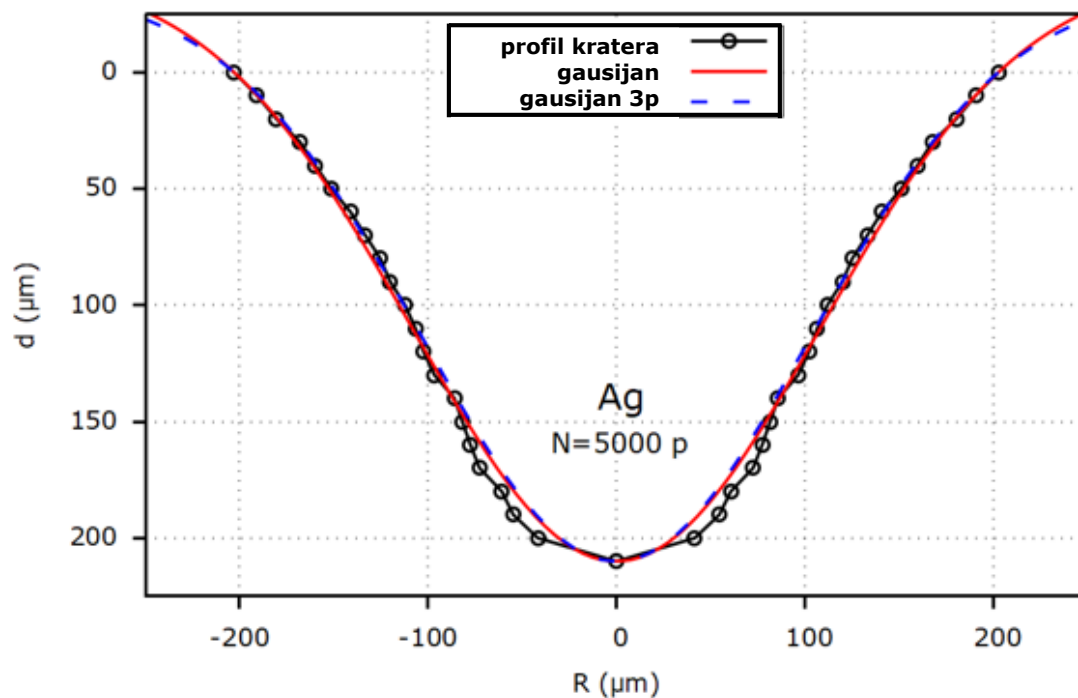


Slika 41. Ovisnost dubine kratera o broju pulseva (a.) i volumena ablatiranog kratera o broju pulseva (b.). Mjerenja prate linearnu ovisnost. Na slici a. dana je i brzina ablacije mete.

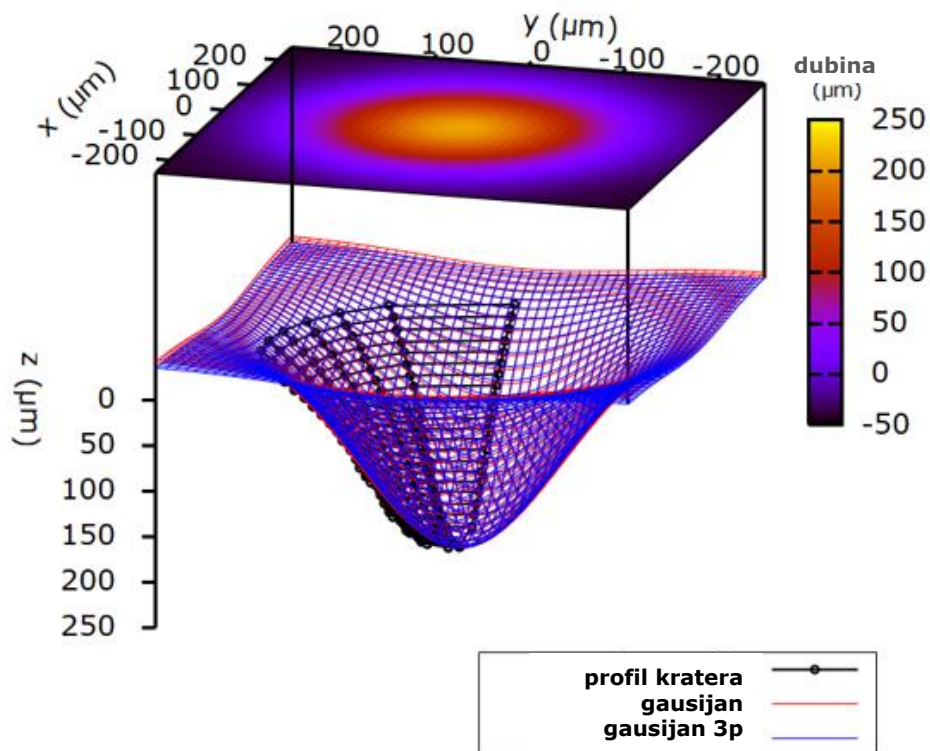
Linearna ovisnost dubine i volumena kratera sa brojem laserskih pulseva dokaz je da je prilikom laserske ablacije u prosjeku jednaka energija pulsa deponirana u krater. Budući da poluprofil kratera ima gausijanski oblik kao i tok laserskog zračenja, deponirana energija ne ovisi o lokalnom obliku kratera već je svojstvo isključivo širine laserskog pulsa. Na slici 42. prikazan je 2D, a na slici 43. 3D profil kratera dobivenog laserskom ablacijom srebrne mete u vodi sa 5000 laserskih pulseva. Profili su dobiveni rekonstrukcijom gausijanske ovisnosti radijusa R o dubini d kratera prema izrazu:

$$d(R) = \frac{D}{1 - e^{-\frac{2}{\omega^2} R_0^2}} \cdot \left(e^{-\frac{2}{\omega^2} R^2} - e^{-\frac{2}{\omega^2} R_0^2} \right) \quad (48)$$

gdje je D ukupna dubina, R_0 površinski radijus i ω radijus na $\frac{1}{e^2} \cdot D$ kratera. Napravljene su prilagodbe na profil kratera prema izrazu (48) pri čemu gausijan predstavlja prilagodbu na sve mjerene parove (R, d) dok se gausijan 3p odnosi na prilagodbu 3 karakteristične točke: rub kratera ($R_0, 0$), točku $(\omega, \frac{1}{e^2} D)$ i dno kratera (0, D).



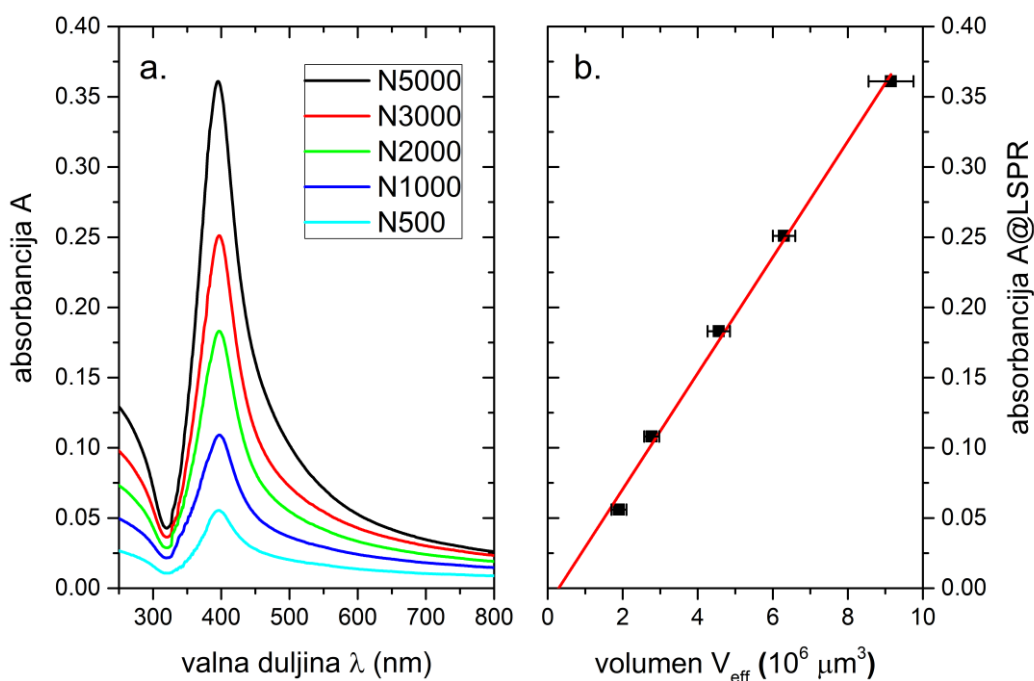
Slika 42. 2D profil kratera dobivenog laserskom ablacijom srebrne mete u vodi sa 5000 laserskih pulseva sa gausijanskom i gausijanskom 3p prilagodbom.



Slika 43. 3D profil kratera dobivenog laserskom ablacijom srebrne mete u vodi sa 5000 laserskih pulseva sa gausijanskom i gausijanskom 3p prilagodbom.

Iz UV-Vis fotoapsorpcijskih krivulja danih na slici 44.a. vidljiv je LSPR maksimum na 395 nm za sve uzorke koloidnih nanočestica osim onog za 500 pulseva koji ima maksimum na 397 nm. Širina na pola visine maksimuma (FWHM~80 nm) UV-Vis krivulja indikator je relativno široke distribucije po veličini koloidnih nanočestica. Slika 44.b. prikazuje ovisnost absorbancija LSPR maksimuma sviju koloidnih otopina o volumenima ablatiranih kratera. Očekivano je da ova ovisnost postoji zbog činjenice da je absorbancija linearno ovisna o koncentraciji nanočestica prema Beer-Lambertovom zakonu dok je koncentracija linearna funkcija ukupnog volumena nanočestica. Linearni karakter ove ovisnosti pokazuje faktor $R^2 = 0.99$ što implicira da je efikasnost ablacije konstantna tijekom vremena ozračivanja. Dakle, efekti poput deaglomeracije, promjene morfologije ili smanjenje veličine nanočestica nisu u znatnijoj mjeri prisutni. Nadalje, budući da je absorbancija linearna funkcija volumena kratera, a LSPR maksimumi sviju koloidnih otopina dobivenih različitim brojem pulseva su podjednake širine sa valnom duljinom LSPR-a oko 395 nm, možemo zaključiti da je tada koncentracija također

linearna funkcija volumena kratera. Iako je takav zaključak teorijski očekivan, ovom analizom je on eksperimentalno potvrđen. Iz svega navedenog, a prvenstveno zbog linearnosti absorbancije o volumenu kratera očekivano je da je veličina nanočestica za sve ispitivane koloidne otopine približno jednaka. U prilog tome ide visok R^2 faktor kao i činjenica da ukoliko je koncentracija nanočestica ovisna o volumenu kratera, tada je ovisna i o veličini nanočestica. Zaključak analize UV-Vis spektara je konstantna ablacijska proizvodnja nanočestica sličnih veličina.



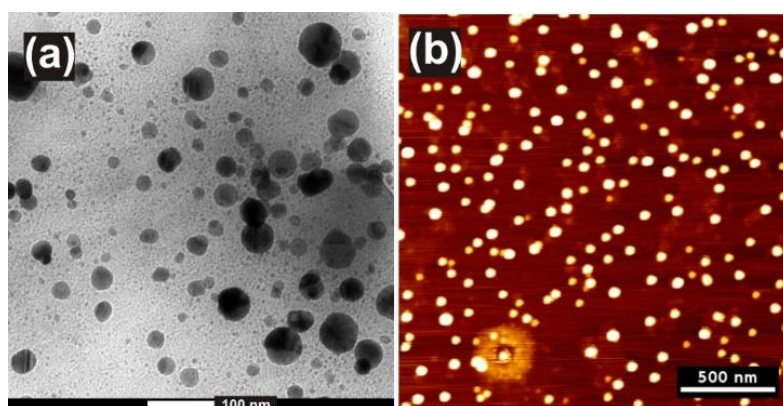
Slika 44. Ovisnost absorbancije o valnoj duljini ulazne svjetlosti za kraterne ablatirane sa različitim brojem laserskih pulseva (a.) i ovisnost absorbancije na LSPR-u o efektivnom volumenu kratera za pripadni broj laserskih pulseva (b.).

Analiza slika 45.a. i b. dobivenih transmisijskom elektronskom mikroskopijom i atomskom mikroskopijom pokazuju sfernu morfologiju nanočestica sa rasponom veličina do 100 nm. Također, nanočestice nisu grupirane već su individualno raspoređene. Sferni oblik nanočestica kojeg pokazuju i TEM i AFM slike omogućuje određivanje njihovog dijametra preko visina nanočestica. Preko statistički relevantnog uzorka određene su raspodjele nanočestica po veličini za uzorak dobiven sa 5000 pulseva opisane u potpoglavlju 2.3. Nanočestice kristalizirane iz plinovite faze karakteristične za lasersku ablaciju rastu driftom i difuzijom atoma u zonu nukleacije. Pokazuje se da takav oblik rasta nanočestica najbolje opisuje log-normalna funkcija

raspodjele što je elaborirano u potpoglavlju 3.4. U Tablici 11. prikazani su mode dijametri koji odgovaraju maksimumu log-normalnih raspodjela za AFM, TEM i DLS tehniku mjerenja.

Tablica 11. Prikaz korištenih eksperimentalnih tehnika za mjerenje raspodjele po veličini nanočestica sa vrijednostima mode (najčešćeg) dijametra

Redni broj	Tehnika	Mode dijametar (nm)
1	AFM	(19.3±0.1)
2	TEM	(20.9±0.1)
3	DLS	(22±2)



Slika 45. TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica (a) i AFM slika koloidnih srebrnih nanočestica (b). Vidljiva je sferna morfologija nanočestica različitih veličina.

Na temelju eksperimentalnih zaključaka može se izvesti sljedeći model. Ukupan broj sintetiziranih nanočestica N_{tot} u koloidnoj otopini dan je sa:

$$N_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{1\text{NP}}} \quad (49)$$

gdje je $V_{1\text{NP}} = \frac{1}{6}\pi D^3$ volumen jedne nanočestice. Volumna koncentracija nanočestica c_V definirana je kao omjer ukupnog broja nanočestica N_{tot} i volumena koloidne otopine V_{liq} :

$$c_V = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{liq}}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{\text{liq}} \cdot V_{1\text{NP}}} \quad (50)$$

gdje je $V_{\text{liq}} = 25$ mL tijekom cijelog eksperimenta. Ključna pretpostavka modela je da je cijeli volumen V_{eff} pretvoren u nanočestice sfernog oblika bez nepravilnih struktura što zahtijeva potvrdu kroz detaljniju analizu. U tu svrhu napravljena je usporedba volumne koncentracije c_V

i koncentracije c_A temeljene na absorbanciji određene iz UV-Vis spektra. Absorbancija A koju mjeri UV-Vis spektrometar pokazatelj je ekstinkcije upadne svjetlosti i definirana je sa:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (51)$$

gdje je I_0 upadna svjetlost, a I transmitirana svjetlost kroz mjereni uzorak. Pomoću Beer-Lambertovog zakona $I = I_0 e^{-\sigma_e c_A l}$, moguće je ustanoviti vezu absorbancije A sa ekstinkcijskim udarnim presjekom σ_e , koncentracijom c_A i optičkim putem l :

$$\ln(10) \cdot A = \sigma_e \cdot c_A \cdot l \quad (52)$$

gdje je ekstinkcijski udarni presjek jednak sumi apsorpcijskog σ_a i raspršnog σ_s udarnog presjeka, a optički put je definiran duljinom kivete, $l = 1$ cm tijekom cijelog eksperimenta. Ekstinkcijski udarni presjek izračunat je prema Mievoj teoriji u dipolnoj aproksimaciji za veličine nanočestica znatno manje od valne duljine svjetlosti, $D \ll \lambda$. Relacije za udarne presjeke su:

$$\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s \quad (53)$$

$$\sigma_a = 3\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} \approx 30 \cdot \frac{D^3}{\lambda} \quad (54)$$

$$\sigma_s = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \approx 5 \cdot 10^4 \cdot \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (55)$$

gdje su σ_a i σ_s apsorpcijski i raspršni udarni presjeci, D dijametar nanočestica, λ valna duljina svjetlosti, ε_1 realni dio dielektrične konstante materijala (srebra), ε_2 imaginarni dio dielektrične konstante materijala (srebra) i ε_m realni dio dielektrične konstante medija (deionizirane vode). Prilikom izvoda modela uzeto je u obzir da relevantne valne duljine LSPR-a su u području zanemarive apsorpcije medija u kojem se nanočestice nalaze. Bitno je naglasiti da dijametar D nije *a priori* definiran već je njegova definicija rezultat modela. Utjecaj viših multipolnih članova, konkretno kvadrupolnih u ekstinkcijskom udarnom presjeku, na rezultat modela bit će naknadno pokazan.

Budući da je raspon dijametara srebrnih nanočestica u koloidnoj otopini [5..70] nm, a parametar veličine $x = \frac{2R\pi}{\lambda} < 1$, zaključujemo da je dipolna aproksimacija Mieve teorije opravdana.

Konkretno, za valnu duljinu LSPR-a od 395 nm, dielektrične konstante za srebro su $\varepsilon_1 = -4.155$ i $\varepsilon_2 = 0.204$, a za vodu $\varepsilon_m = 1.794$. Vrijednosti dielektričnih konstanti preuzeti su iz literature [85].

Kao preduvjet za razvoj jednostavnog modela potrebno je verificirati početnu hipotezu jednakosti apsorpcijske c_A i volumne c_V koncentracije na 5 uzoraka laserski sintetiziranih nanočestica. Verifikacija se provodi za 6 neovisnih vrijednosti dijametara nanočestica od kojih dio odgovara mjerenim dijametrima AFM, TEM, DLS tehnikama, a dio čine dijametri izabrani s obzirom na simetriju problema. Konkretno, riječ je o dijametrima:

a. $\bar{D} = (25 \pm 1) \text{ nm}$

b. $D_{\text{DLS}} = (22 \pm 2) \text{ nm}$

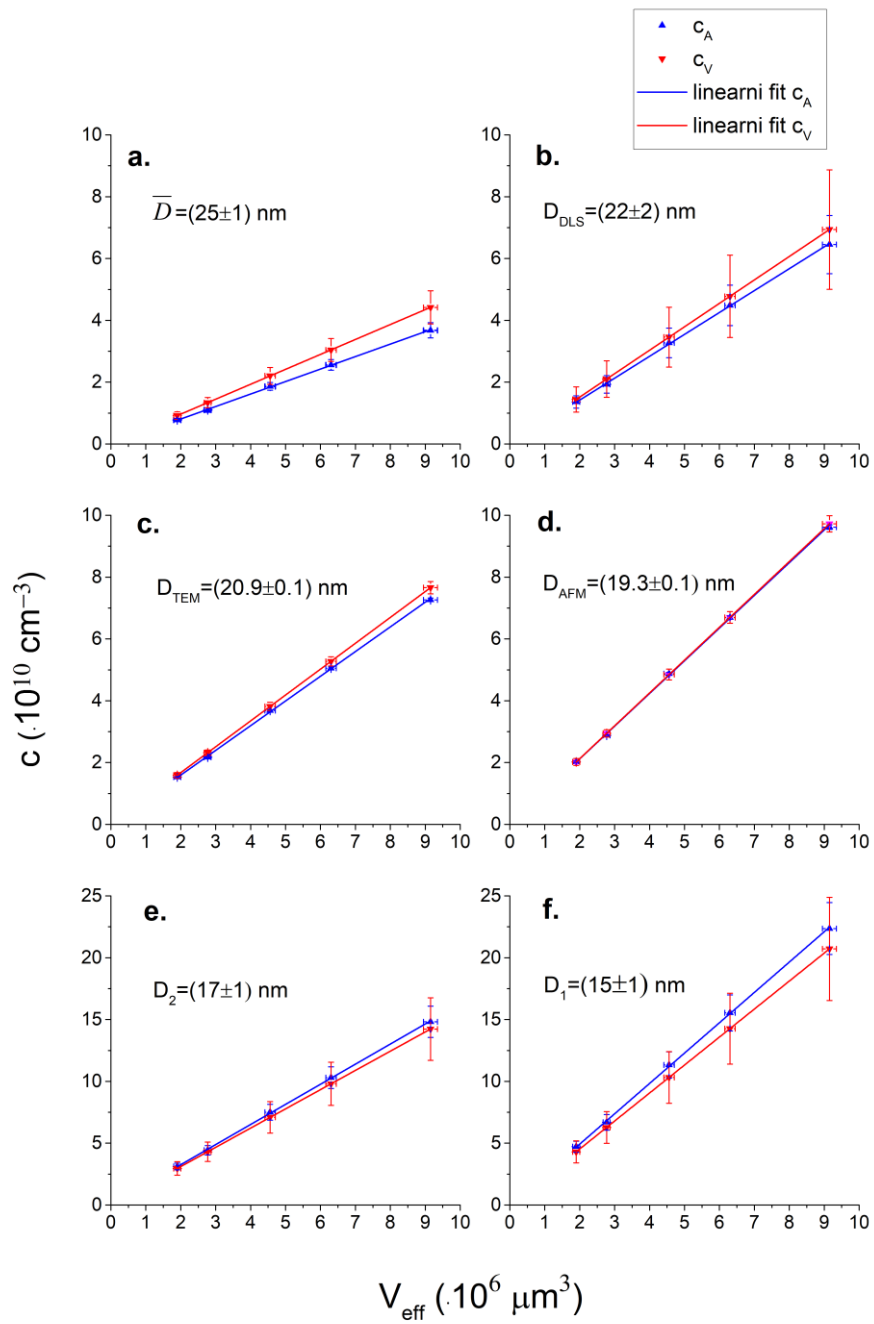
c. $D_{\text{TEM}} = (20.9 \pm 0.1) \text{ nm}$

d. $D_{\text{AFM}} = (19.3 \pm 0.1) \text{ nm}$

e. $D_2 = (17 \pm 1) \text{ nm}$

f. $D_1 = (15 \pm 1) \text{ nm}$

Koncentracije c_A su izračunate iz formule (52) dok su koncentracije c_V izračunate iz formule (50). Iz grafova ovisnosti koncentracija c_A i c_V o volumenu kratera na slici 46., vidljiv je linearni trend što je i očekivano budući da je dijametar fiksiran. Kvantifikacija odstupanja fiksnog dijametara od stvarnog moguća je preko koeficijenata smjera $c_A - V_{\text{eff}}$ i $c_V - V_{\text{eff}}$ ovisnosti. Naime, ukupna koncentracija mora biti neovisna o metodi pristupa: putem UV-Vis spektroskopije ili optičke i elektronske mikroskopije. Tablica 12. prikazuje koeficijente smjera k_A i k_V za sortirane dijemetre u rastućem smjeru.



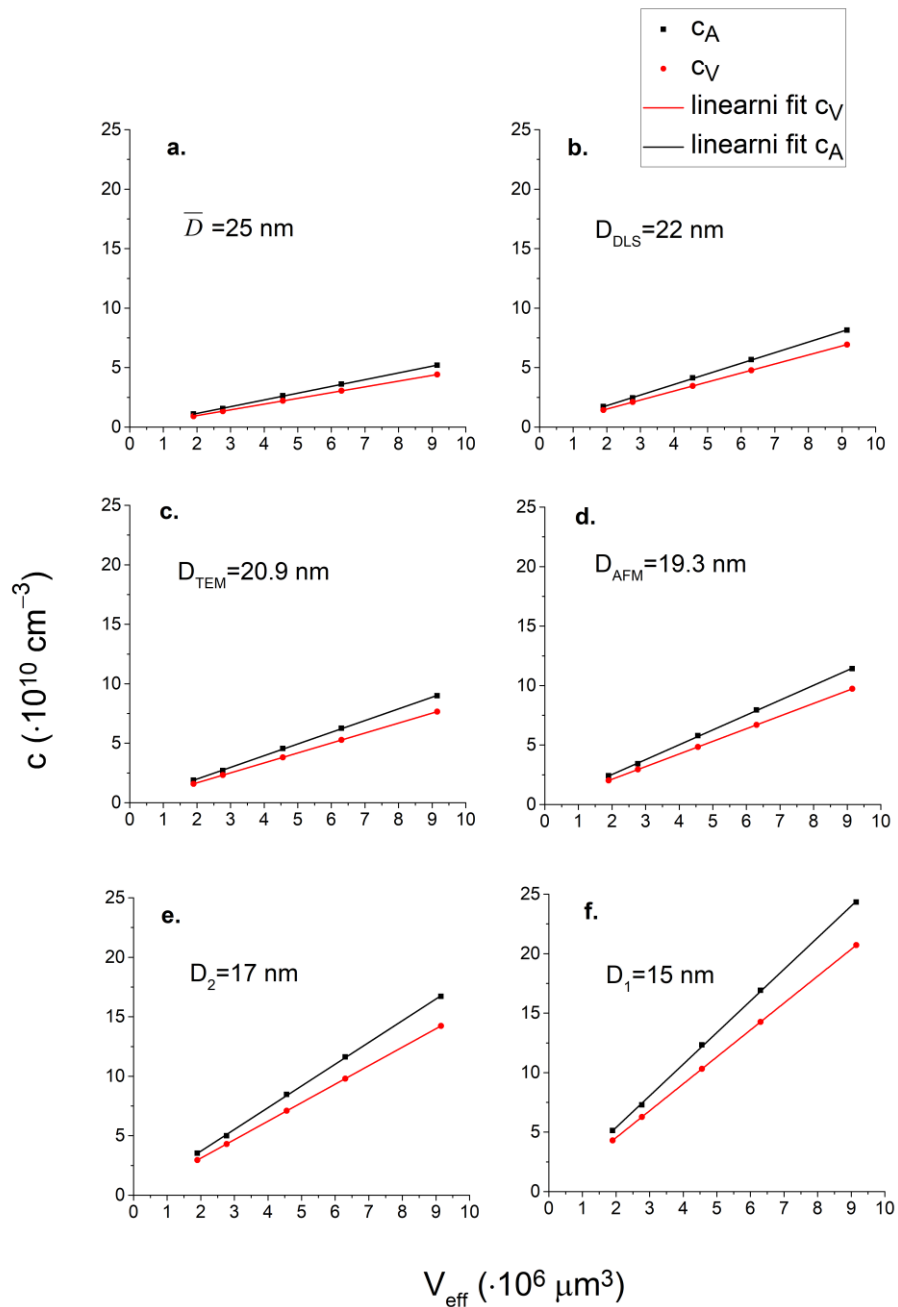
Slika 46. Ovisnost koncentracija c_A i c_V o efektivnom volumenu kratera V_{eff} za različite vrijednosti dijametara nanočestica (a.-f.)

Tablica 12. Koeficijenti smjera k_A i k_V ovisnosti koncentracija nanočestica o volumenu kratera za različite dijemetre nanočestica s pripadnim razlikama i relativnim odstupanjem

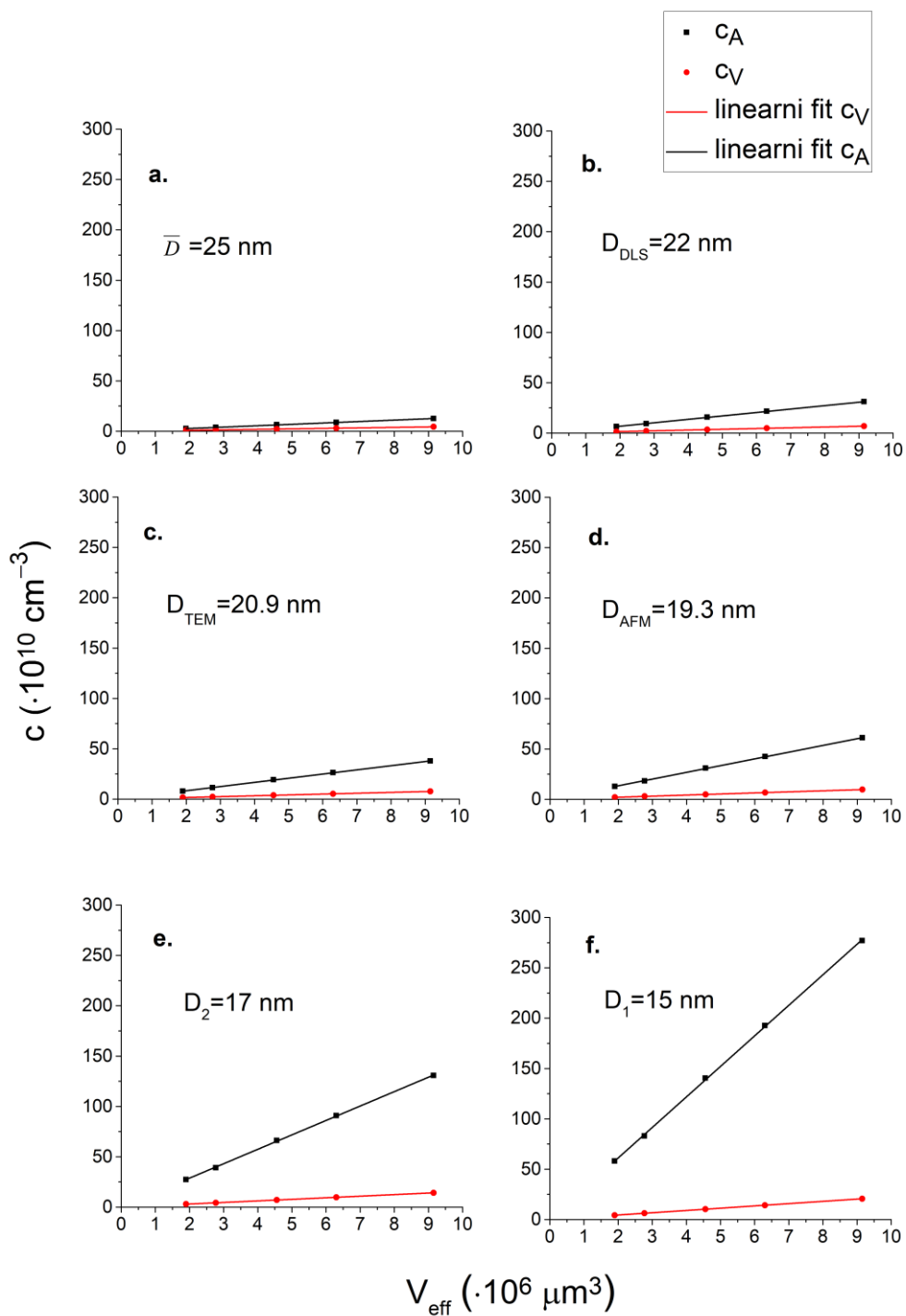
D (nm)	k_A ($\cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \mu\text{m}^{-3}$)	k_V ($\cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \mu\text{m}^{-3}$)	$\Delta k_{AV} = k_A - k_V$ ($\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-3}$)	$\left \frac{\Delta k_{AV}}{k_V} \right $ (%)
15	2.46	2.26	1921.44	8.49
17	1.63	1.56	715.21	4.60
19.3	1.060	1.062	-52.07	0.49
20.9	0.80	0.84	-376.65	4.50
22	0.71	0.76	-496.43	6.55
25	0.40	0.48	-791.78	16.39

Iz Tablice 12. koeficijentata smjera je vidljivo da povećanjem dijametra koeficijenti k_A i k_V padaju no različitim brzinama, a budući da njihova razlika Δk_{AV} prelazi iz pozitivne u negativnu domenu očito postoji vrijednost dijametra za koju je ona 0. Zadnji stupac Tablice 12. prikazuje apsolutnu vrijednost relativnog odstupanja te je moguće primjetiti da ona iznosi svega 0.49% za vrijednost dijametra 19.3 nm. Dakle, teorijska vrijednost dijametra D_T za koju je $\Delta k_{AV} = 0$ je bliska toj vrijednosti. Uzrok smanjenja k_A i k_V je u obrnutoj proporcionalnosti sa dijametrom nanočestica koja je oblika $k_A \sim \frac{1}{D^3 + D^6}$ dok je $k_V \sim \frac{1}{D^3}$, dakle k_A brže pada. U tom slučaju postoji presjek odnosno jednakost $k_A = k_V$. Zanimljivo je primjetiti da ukoliko umjesto ekstinkcijskog udarnog presjeka promatramo samo apsorpcijski ili samo raspršni, dijametar za koji je $\Delta k_{AV} = 0$ ne postoji. U slučaju samo apsorpcijskog udarnog presjeka, $k_A \sim \frac{1}{D^3}$ i $k_V \sim \frac{1}{D^3}$ što implicira jednake brzine smanjenja sa rastućim dijametrom i nepostojanje presjeka što je prikazano na slici 47. S druge strane, za samo raspršni udarni presjek oblik je $k_A \sim \frac{1}{D^6}$ i $k_V \sim \frac{1}{D^3}$ što implicira različite brzine smanjenja no bez presjeka u fizikalno relevantnom rasponu dijametara što je prikazano na slici 48. Kroz analizu na 5 koloidnih uzoraka laserski sintetiziranih nanočestica, za ekstinkcijski udarni presjek koji odgovara sumi apsorpcijskog i raspršnog, dobivena je teorijska vrijednost dijametra $D_T = 19.0$ nm. Dakle, za tu vrijednost dijametra jednakost koncentracija $c_A = c_V$ je zadovoljena. Ovaj rezultat potvrđuje postojanje dijametara za koji $c_A = c_V$ na temelju ekstinkcijskog udarnog presjeka budući da nije *a priori* očito da takav dijametar postoji i to upravo za sumu apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka (slika 46.). Slijedi razvoj jednostavnog modela baziranog na navedenoj hipotezi kombinacijom teorijskih (Beer-Lambert

zakon, dielektrične konstante nanočestica i medija, ekstinkcijski udarni presjeci u dipolnoj aproksimaciji Mieove teorije) i eksperimentalnih (apsorbancija, volumen kratera, volumen tekućine, optički put, valna duljina LSPR-a) podataka. Raspodjele nanočestica po veličini dobivene elektronskom i atomskom mikroskopijom više nisu relevantne budući da su korištene samo za verifikaciju hipoteze $c_A = c_V$.



Slika 47. Ovisnost koncentracija c_A i c_V o efektivnom volumenu kratera V_{eff} za različite vrijednosti dijametara nanočestica (a.-f.) uzimajući u obzir samo apsorpcijski udarni presjek.



Slika 48. Ovisnost koncentracija c_A i c_V o efektivnom volumenu kratera V_{eff} za različite vrijednosti dijametara nanočestica (a.-f.) uzimajući u obzir samo raspršni udarni presjek.

Dijametar nanočestica je moguće izračunati manipulacijom Beer-Lambertovog zakona:

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma_e c_A l} \quad (56)$$

što daje:

$$\ln(10) A = \sigma_e c_A l = (\sigma_a + \sigma_s) c_A l \quad (57)$$

gdje je absorbcija A definirana sa (51). Ključ modela je u sljedećem koraku: korištenjem dokazane jednakosti $c_A = c_V$, apsorpcijski, a potom i raspršni član Beer-Lambertovog zakona moguće je napisati u sljedećem obliku:

$$\sigma_a c_A l = \sigma_a c_V l = K_1 \frac{D^3}{\lambda} \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_1 V_{\text{liq}}} \cdot l = K_1 \frac{D^3}{\lambda} \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{\frac{1}{6} D^3 \pi V_{\text{liq}}} \cdot l = \frac{6K_1 V_{\text{eff}} l}{\lambda \pi V_{\text{liq}}} = V_{\text{eff}} \cdot B_1 \quad (58)$$

gdje je $K_1 = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$, a $B_1 = \frac{6K_1 l}{\lambda \pi V_{\text{liq}}}$. Valja primjetiti da u izrazu (58) ne postoji

ovisnost o dijametru D . Analogno, za raspršni član Beer-Lambertovog zakona dobivamo:

$$\sigma_s c_A l = \sigma_s c_V l = K_2 \frac{D^6}{\lambda^4} \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_1 V_{\text{liq}}} \cdot l = K_2 \frac{D^6}{\lambda^4} \frac{V_{\text{eff}}}{\frac{1}{6} D^3 \pi V_{\text{liq}}} \cdot l = \frac{6K_2 V_{\text{eff}} l}{\lambda^4 \pi V_{\text{liq}}} \cdot D^3 = V_{\text{eff}} \cdot B_2 \cdot D^3 \quad (59)$$

gdje je $K_2 = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$, a $B_2 = \frac{6K_2 l}{\lambda^4 \pi V_{\text{liq}}}$. Valja primjetiti da u izrazu (59) postoji jasna

ovisnost o dijametru D . Kombinacijom izraza (58) i (59) sa (57), konačno dobivamo:

$$D_M = \sqrt[3]{\frac{\ln(10)A - B_1 V_{\text{eff}}}{B_2 V_{\text{eff}}}} \quad (60)$$

Formula (60) daje modelirani (M) dijametar nanočestica na temelju UV-Vis spektroskopije (absorbancija, valna duljina LSPR-a, dielektrične konstante nanočestica i medija, optički put, volumen tekućine) i optičke mikroskopije (volumen kratera). Zanimljivo je da ovisnost D_M o V_{eff} nestaje ukoliko je $A - V_{\text{eff}}$ linearna funkcija što se u ovom slučaju pokazuje istinito. Pritom valja naglasiti da je ovaj model baziran na maksimumu UV-Vis spektra odnosno absorbanciji i valnoj duljini koje odgovaraju LSPR-u. Također, budući da su konstante B_1 i B_2 osjetljive na vrijednost dielektričnih konstanti nanočestica (ϵ_1 i ϵ_2) i medija (ϵ_m) važno je poznavati njihove točne vrijednosti.

Primjena izvedenog izraza za modelirani dijametar bazira se na eksperimentalnim podacima ($\lambda_{\text{LSPR}}, A_{\text{LSPR}}$) koji se koriste za izračun ekstinkcijskih udarnih presjeka, a potom sa volumenima kratera V_{eff} se određuje D_M . Korištenjem izračunatog dijametra D_M preko izraza (60) i izraza (52) za koncentraciju c_A dobivamo koncentraciju c_{AM} (gdje supskript M označava

model), a izraza (50) za koncentraciju c_V dobivamo koncentraciju c_{VM} . Napomenimo da je jednostavnost ovog modela samo u činjenici što promatramo ekstinkcijski udarni presjek u dipolnoj aproksimaciji Mieove teorije rapršenja. Hipoteza $c_A = c_V$ je općenito valjana i neovisna o redu multipolnog razvoja ekstinkcijskog udarnog presjeka.

Tablica 13. Prikaz mjerenih ulaznih parametara (broj pulseva N , absorbancije na LSPR-u A i efektivni volumeni kratera V_{eff}) te izlaznih modeliranih parametara (dijametar nanočestica D_M , apsorpcijske koncentracije c_{AM} i volumne koncentracije c_{VM}) s pripadnim greškama.

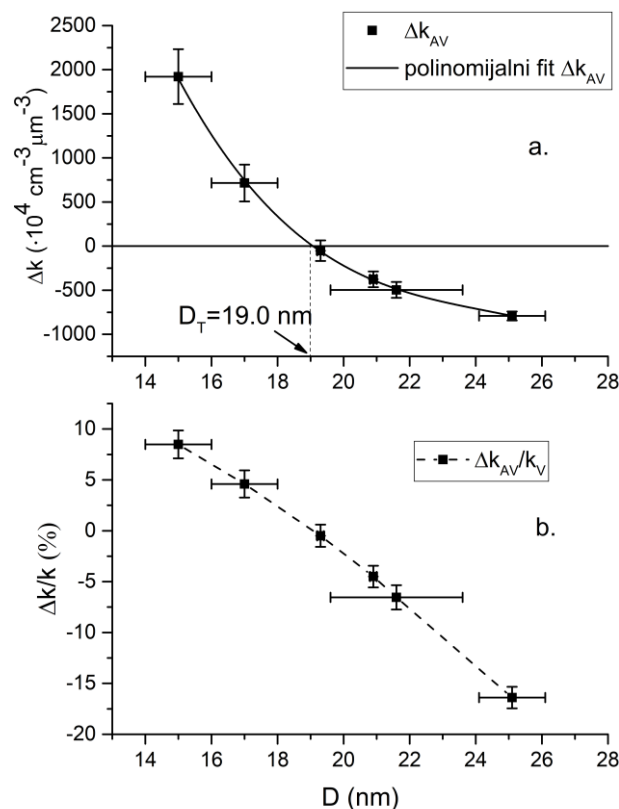
N/puls	$(A \pm M_A)/\text{a. u.}$	$(V_{\text{eff}} \pm M_V)$ / $\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$	$(D_M \pm M_D)$ /nm	$(c_{AM} \pm M_{c_{AM}})$ $\cdot 10^{10}/\text{cm}^{-3}$	$(c_{VM} \pm M_{c_{VM}})$ $\cdot 10^{10}/\text{cm}^{-3}$
500	(0.056 ± 0.001)	(1.90 ± 0.01)	(19.4 ± 0.7)	(2.0 ± 0.3)	(2.0 ± 0.2)
1000	(0.108 ± 0.001)	(2.77 ± 0.01)	(18.3 ± 0.4)	(3.4 ± 0.3)	(3.4 ± 0.2)
2000	(0.183 ± 0.001)	(4.56 ± 0.02)	(19.5 ± 0.3)	(4.7 ± 0.2)	(4.7 ± 0.2)
3000	(0.251 ± 0.001)	(6.30 ± 0.02)	(19.3 ± 0.2)	(6.7 ± 0.2)	(6.7 ± 0.2)
5000	(0.361 ± 0.001)	(9.15 ± 0.02)	(18.8 ± 0.1)	(10.4 ± 0.3)	(10.4 ± 0.2)

Rezultati jednostavnog modela za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica dani su u Tablici 13. Iz Tablice 13. je vidljivo da je raspon modeliranih dijametara $D_M = (18.3 - 19.5)$ nm što je posljedica malih reziduala u ovisnosti $A - V_{\text{eff}}$ na slici 44.b. Dobiveni raspon dijametara obuhvaća vrijednost dijametra izmjerenu AFM tehnikom, $D_{\text{AFM}} = (19.3 \pm 0.1)$ nm. U Tablici 13. valja primjetiti da je $c_{AM} = c_{VM}$ što je posljedica hipoteze $c_A = c_V$ koja omogućuje određivanje dijametara D_M . Standardne pogreške dobivenih koncentracija c_{AM} i c_{VM} propagiraju se od neodređenosti mjerenih absorbancija danih specifikacijama UV-Vis spektrometra te volumena kratera danih poluprofilom kratera. Na temelju 5 analiziranih uzoraka određena je srednja vrijednost i pogreška za modelirani dijametar i dobiveno je $\overline{D_M} = (19.1 \pm 0.1)$ nm što je rezultat sa odstupanjem od svega 1% u odnosu na mjereni, $D_{\text{AFM}} = (19.3 \pm 0.1)$ nm. Očekivano, teorijska vrijednost dijametara $D_T = 19.0$ nm je unutar 1σ okoline od $\overline{D_M}$. Valja naglasiti da modelirani dijametri predstavljaju mode (najčešće, najfrekventnije) dijametre nanočestica u koloidnoj otopini i samim time su određene mode koncentracije c_{AM} i c_{VM} . Na temelju te činjenice moguće je zaključiti da dijametar nanočestica koji odgovara LSPR maksimumu u UV-Vis spektru je ujedno dijametar koji odgovara maksimumu log-normal

raspodjele po veličini i jednak je najčešćem dijametri nanočestica u koloidnoj otopini. Na slici 49. prikazane su razlike koeficijenata apsorpcijske i volumne koncentracije te teorijski dijametar koji odgovara uvjetu $k_A = k_V$. Preostaje odrediti srednje koncentracije nanočestica za što su potrebni srednji dijametri log-normalne raspodjele nanočestica po veličini. Iz teorije log-normalne distribucije poznata je veza između mode i srednje vrijednosti nezavisne varijable (u našem slučaju dijametra nanočestica):

$$\langle D \rangle = D_m e^{\frac{3}{2}s^2} \quad (61)$$

gdje je $\langle D \rangle$ srednja aritmetička vrijednost dijametra, D_m mode vrijednost dijametra i s standardna devijacija log-normalne raspodjele. Konkretno, za AFM mjerenja $s = (0.41 \pm 0.03)$.



Slika 49. Ovisnost razlike koeficijenata smjera absorpcijske i volumne koncentracije o dijametri nanočestica (a.) i relativno odstupanje razlike koeficijenata o dijametri nanočestica (b.).

Korištenjem izraza (61) u izvodu formule (57), dobiveni su srednji modelirani dijametri za svaki krater i prikazani u Tablici 14. Usrednjavanjem srednjeg modeliranog dijametra za svih 5 kratera dobiveno je $\langle\langle D \rangle\rangle = (24.6 \pm 0.2)$ nm što obuhvaća srednju vrijednost dijametra određenu iz raspodjele nanočestica po veličini, $\bar{D} = (25 \pm 1)$ nm. Analognom procedurom određene su i srednje koncentracije $\overline{c_{AM}}$ i $\overline{c_{VM}}$ koje su očekivano manje i međusobno različite u odnosu na mode vrijednosti c_{AM} i c_{VM} .

Tablica 14. Prikaz mjerenih ulaznih parametara (broj pulseva N , absorbancije na LSPR-u A i efektivni volumeni kratera V_{eff}) te izlaznih modeliranih parametara (srednji dijametar nanočestica $\langle D \rangle$, srednje apsorpcijske koncentracije $\overline{c_{AM}}$ i srednje volumne koncentracije $\overline{c_{VM}}$) s pripadnim greškama.

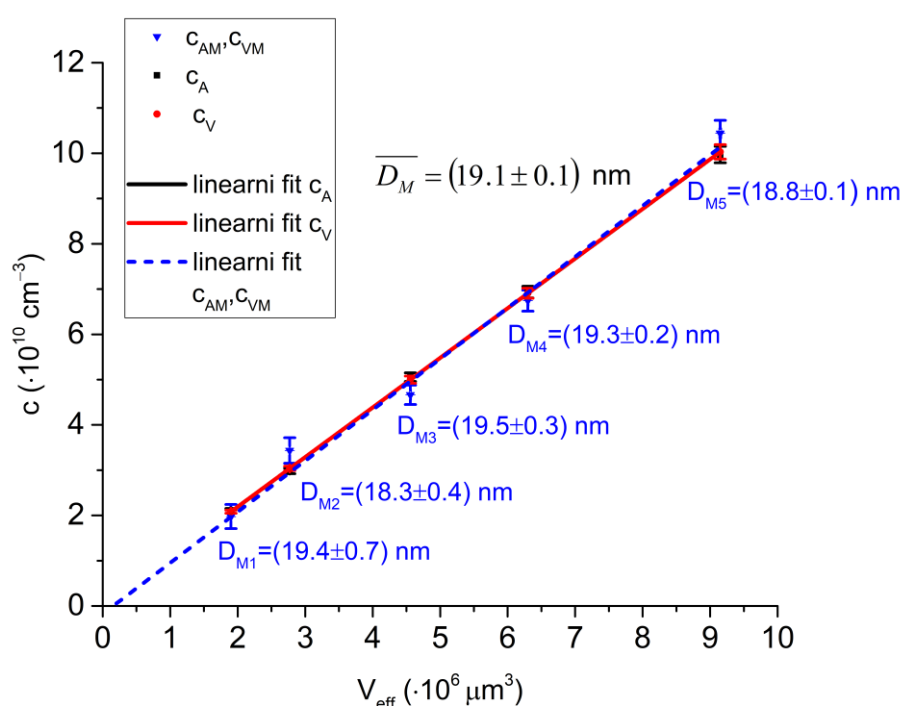
N/puls	$(A \pm M_A)/a. u.$	$(V_{eff} \pm M_V)$ / $\cdot 10^6 \mu m^3$	$(\langle D \rangle \pm M_D)$ /nm	$(\overline{c_{AM}} \pm M_{c_{AM}})$ $\cdot 10^{10}/cm^{-3}$	$(\overline{c_{VM}} \pm M_{c_{VM}})$ $\cdot 10^{10}/cm^{-3}$
500	(0.056 ± 0.001)	(1.90 ± 0.01)	(25 ± 1)	(0.8 ± 0.1)	(0.9 ± 0.1)
1000	(0.108 ± 0.001)	(2.77 ± 0.01)	(23.7 ± 0.7)	(1.4 ± 0.1)	(1.6 ± 0.1)
2000	(0.183 ± 0.001)	(4.56 ± 0.02)	(25.2 ± 0.5)	(1.8 ± 0.1)	(2.2 ± 0.1)
3000	(0.251 ± 0.001)	(6.30 ± 0.02)	(24.8 ± 0.5)	(2.7 ± 0.2)	(3.1 ± 0.2)
5000	(0.361 ± 0.001)	(9.15 ± 0.02)	(24.3 ± 0.4)	(4.2 ± 0.3)	(4.9 ± 0.3)

Treba napomenuti da za koloidne srebrne nanočestice dimenzija manjih od 50 nm, u ekstinkcijskom spektru dominira apsorpcijski udarni presjek $\sigma_a \sim \frac{D^3}{\lambda}$ pred raspršnim $\sigma_s \sim \frac{D^6}{\lambda^4}$. Ta činjenica opravdava korištenje samo apsorpcijskog udarnog presjeka za opis optičkih svojstava koloidnih srebrnih nanočestica no ne bi omogućilo određivanje njihovog dijametra. Prilikom izvoda formule (60), ovisnost o dijametu nanočestica u apsorpcijskom članu $\sigma_a c_A l$ se skrati, dok ona ostaje u raspršnom članu $\sigma_s c_A l$. Dakle, zanemarivanjem raspršenja informacija o dijametu nanočestica ne bi bila dostupna.

Linearnost ovisnosti $A - V_{eff}$ ide u prilog činjenici da u ekstinkcijskom spektru dominira apsorpcijski član koji je proporcionalan V_{np} dok je raspršni član prisutan u manjoj mjeri i proporcionalan V_{np}^2 . Također, moguće je zaključiti da su laserskom ablacijom sintetizirane sferne nanočestice jer bi u suprotnom postojale devijacije od linearne ovisnosti $A - V_{eff}$ koje

dolaze od nepravilnih struktura. Dodatni zaključak je da zbog linearnosti maksimuma absorpcije o volumenu kratera ne postoji ovisnost dijametara nanočestica o volumenu kratera. Ovaj model moguće je proširiti i na nelinearni režim ovisnosti $A - V_{\text{eff}}$ što će rezultirati širim rasponom modeliranih dijametara. U konačnici, jednostavni model je moguće koristiti i za određivanje dijametara i koncentracije iz jednog kratera.

Slika 50. predstavlja konačni rezultat jednostavnog modela. Prikazana je ovisnost koncentracija c_A i c_V o efektivnom volumenu kratera za srednju mode vrijednost dijametara $\overline{D_M}$ te mode koncentracije c_{AM} i c_{VM} o efektivnom volumenu kratera za pripadne modelirane dijemetre D_M .



Slika 50. Ovisnost apsorpcijske c_A i volumne koncentracije c_V o efektivnom volumenu kratera V_{eff} za konačni rezultat jednostavnog modela $\overline{D_M} = (19.1 \pm 0.1)$ nm te za pojedine vrijednosti modeliranih dijametara.

Izvori pogrešaka u razvijenom jednostavnom modelu su potcjenjivanje odnosno precjenjivanje volumena kratera kao i vrijednost dielektričnih konstanti budući da su direktno vezane uz valnu duljinu LSPR-a. Budući da je raspodjela po veličini nanočestica u ovom eksperimentu takva da je opravdana upotreba Mieove teorije u dipolnoj aproksimaciji, moguće je odrediti koncentracije nanočestica preko Beer-Lambertovog zakona.

Razvijeni model je proširen uvođenjem kvadrupolne aproksimacije u ekstinkcijskom udarnom presjeku. Koristeći jednostavne elektrostatske aproksimacije analitičkog oblika za optička

svojstva plazmonski aktivnih nanosfera iz [75], određen je kvadrupolni doprinos ekstinkcijskom udarnom presjeku koji sada ima sljedeći oblik:

$$\sigma_e = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} + \frac{5}{24} \pi^4 \epsilon_m^{\frac{5}{2}} \frac{\epsilon_2}{\left(\left(\epsilon_1 + \frac{3}{2}\epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^2\right)} \frac{D^5}{\lambda^3} + \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (62)$$

Budući da sada nije moguće dobiti jednostavni analitički oblik za modelirani dijametar, procedura izvoda je analogna sa prethodnom no rješenje se dobiva numeričkom (Newtonovom) metodom. U Tablici 15. su dani modelirani dijametri dobiveni u kvadrupolnoj aproksimaciji ekstinkcijskog udarnog presjeka.

Tablica 15. Modelirani dijametri prema izrazu (57) sa ekstinkcijskim udarnim presjekom (62) za kratere dobivene laserskom ablacijom s različitim brojem pulseva.

N/pulseva	$(D_q \pm M_D)$ /nm
500	(19.4 ± 0.7)
1000	(18.3 ± 0.4)
2000	(19.5 ± 0.3)
3000	(19.3 ± 0.2)
5000	(18.8 ± 0.1)

Razlika u odnosu na modelirane dijometre u dipolnoj aproksimaciji je u drugoj decimali što je zanemarivo uzevši u obzir standardne pogreške mjerenja volumena kratera i absorbancije. Statističkom analizom Tablice 15. ponovno je dobiven rezultat za modelirani mode dijametar u kvadrupolnoj aproksimaciji $\overline{D_{Mq}} = (19.1 \pm 0.1)$ nm.

Primjenjivost razvijenog modela provjerena je i na zlatnim nanočesticama. Amendola i Menenghetti [86] koristili su Mie-Gans model za prilagodbu UV-Vis spektra zlatnih nanočestica prilikom čega su određeni srednji dijametar nanočestica, LSPR eksinkcijski udarni presjek te procjena koncentracije nanočestica u koloidnoj otopini. Koristeći vrijednosti koncentracija i ekstinkcijskih udarnih presjeka kao ulazne parametre u jednostavni model, dobiveni su dijametri nanočestica koji su konzistentno manji od onih dobivenih u navedenom radu TEM mikroskopijom i Mie-Gans prilagodbom. Takvi rezultati su očekivani budući da jednostavni model daje mode (najčešće) dijometre nanočestica dok su prilagodbom Mie-Gans modela dobiveni srednji dijametri nanočestica. Usporedba rezultata dana je u Tablici 16.

Tablica 16. Usporedba dijametara dobivenih jednostavnim modelom sa rezultatima iz [86]: D_c sa koncentracijom kao ulaznim parametrom, D_{σ_E} sa ekstinkcijskim udarnim presjekom kao ulaznim parametrom te izmjereni D_{TEM} i Mie-Gans prilagodbom dobiveni D_{MG} dijometri.

Uzorak	D_c /nm	D_{σ_E} /nm	D_{TEM} /nm	D_{MG} /nm
AuNP-1	13.1	12.9	14.0	14.8
AuNP-2	6.3	6.3	8.4	7.6
AuNP-3	8.6	8.7	10.0	10.2
AuNP-4	3.4	3.4	4.4	4.4
AuNP-5	16.3	16.3	17.8	17.8

Razvijeni jednostavni model za određivanje dijametara i koncentracije koloidnih nanočestica je brz, efikasan i nekalibracijski. Zaključno se mogu utvrditi sljedeće činjenice:

1. Model je valjan pod pretpostavkom da prilikom sinteze nanočestica nastaju nanočestice sferne morfologije bez nepravilnih mikro/nanostrukture kako bi bila moguća definicija volumne koncentracije kao omjera volumena kratera i volumena jedne nanočestice
2. Apsorpcijska koncentracija (određena iz UV-Vis spektra i veličine nanočestica) i volumna koncentracija (određena iz volumena kratera i veličine nanočestica) su jednake i predstavljaju neovisan pristup određivanju stvarne koncentracije koloidnih nanočestica ($c_A = c_V$)
3. Ekstinkcijski udarni presjek za lokaliziranu površinsku plazmonsku rezonanciju određen je iz Mieove teorije raspršenja u dipolnoj aproksimaciji ($D \ll \lambda_{LSPR}$) i moguće ga je proširiti na kvadrupolni doprinos za veće nanočestice
4. Glavni rezultat modela je analitičko određivanje dijametara i koncentracije koloidnih nanočestica na temelju nekoliko ulaznih parametara: absorpcije A_{LSPR} , valne duljine λ_{LSPR} te volumena kratera V_{eff} bez upotrebe elektronske mikroskopije ili drugih relevantnih eksperimentalnih tehnika
5. Model je moguće primjeniti na druge monometalne nanočestice poput zlatnih nanočestica

4.3.2. Napredni model

Julio Car, Damjan Blažeka, Nikša Krstulović: Advanced quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 290, (2022.) [17]

Prethodno razvijeni jednostavni model za određivanje dijametra i koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama baziran je isključivo na LSPR maksimumu UV-Vis spektra i volumenu ablatiranog kratera. Daljnji cilj je pokazati i dokazati značenje i fizikalni smisao dijametra nanočestica kojeg jednostavni model daje i to korištenjem UV-Vis spektra u cijelom rasponu valnih duljina. Također, proveden je matematički dokaz i izveden uvjet koji u monodisperznom limitu daje egzaktno kvalitativan opis modeliranog dijametra. Pokazano je da taj dijametar slijedi iz srednjeg volumnog i/ili srednjeg aritmetičkog dijametra nanočestica iz log-normalne raspodjele nanočestica po veličini upotrebom faktora pomaka koji ovise samo o standardnoj devijaciji log-normalne funkcije. Verifikacija modela provedena je na neovisnim mjerenjima dobivenim AFM, TEM i DLS tehnikama. Dobiveni rezultat se pokazuje kao univerzalno svojstvo log-normalne funkcije.

Većina modela za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica bazira se na metalnim specifičnim konstantama koje su empirijske prirode što znači da su određene *a posteriori* eksperimentalnim mjerenjima i prilagodbama [87] uz iterativne procedure [88]. Payne et al. [89] su proveli kvantitativnu analizu veličina i oblika individualnih nanočestica koristeći ekstinkcijsku mikroskopiju za mjerenje optičkih udarnih presjeka u dipolnom limitu, no cilj naprednog modela je koristiti samo jednostavnu UV-Vis spektroskopiju i optičku mikroskopiju. Također, cilj je neovisna potvrda analitičkog modela koji nije dobiven funkcijom prilagodbe na cijelom UV-Vis spektru već samo na jednoj njegovoj točki. Dakle, napredni model uvodi veću pouzdanost i preciznost u određivanju dijametra nanočestica budući da uzima širok raspon valnih duljina svjetlosti, a ne samo na LSPR-u. Iako je fokus stavljen na metalne nanočestice sferne morfologije, napredni model je moguće primjeniti i na nanočestice metalnih oksida [21].

Potreba za naprednim modelom je prvenstveno zbog objašnjenja zašto dijametar u jednostavnom modelu odgovara najčešćem, a ne srednjem dijametru nanočestica u koloidnoj otopini. Potvrda tog rezultata provedena je integralnim pristupom. Također, u cilju da se objasni veza mode dijametra sa karakterističnim dijametrima za raspodjelu po veličini, pronađeno je novo svojstvo log-normalne funkcije. Rezultat jednostavnog modela za D_M :

$$D_M = \sqrt[3]{\frac{\ln(10)A - B_1 V_{\text{eff}}}{B_2 V_{\text{eff}}}} \quad (63)$$

je funkcija LSPR absorpcije A , volumena kratera V_{eff} kao i konstanti B_1 i B_2 koje ovise o dielektričnim konstantama nanočestica i medija, volumenu tekućine V_{liq} , optičkom putu l te LSPR valnoj duljini λ_{LSPR} . Cilj ovog modela je pokazati da je modelirani dijametar zaista najčešći dijametar nanočestica u koloidnoj otopini tj. $D_M = D_m$. Tablica svih parametara u ovom potpoglavlju dana je u dodatku P4.

Širina raspodjele po veličini nanočestica određena je najmanjim D_{min} i najvećim D_{max} eksperimentalno mjerenim dijametrom nanočestica u koloidnoj otopini. Pretpostavka je da su nanočestice određenih dijametara grupirane po intervalima ΔD (određeni rezolucijskom moći instrumenta) tako da čine ukupno $\frac{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}}{\Delta D}$ stupaca u histogramu broja nanočestica u ovisnosti o dijametru. Prilagodбом log-normalne funkcije na danu raspodjelu moguće je odrediti za dani dijametar $D_i = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$ broj N_i nanočestica tako da je ukupan broj nanočestica očuvan: $\sum_i N_i = N_{\text{tot}}$. U izrazu za volumnu koncentraciju u jednostavnom modelu, $c_V = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{liq}}}$ gdje je $N_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{1\text{NP}}}$, $V_{1\text{NP}}$ predstavlja volumen jedne nanočestice. Postoje dva smisljena pristupa kako odrediti volumen jedne nanočestice $V_{1\text{NP}}$. On odgovara jednom od sljedeća dva volumena:

- i) srednji volumen sviju nanočestica u koloidnoj otopini u rasponu $D_i = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$
- ii) volumen dobiven iz srednjeg dijametra sviju nanočestica u koloidnoj otopini u rasponu $D_i = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$

Budući da u jednostavnom modelu volumen jedne nanočestice $V_{1\text{NP}}$, a samim time ni dijametar $D_{1\text{NP}}$ koji mu odgovara, nije *a priori* definiran razlikujemo dvije definicije za $V_{1\text{NP}}$ odnosno $D_{1\text{NP}}$ u skladu s prethodnim pristupima. Za općeniti zapis $V_{1\text{NP}} = \frac{1}{6} \pi D_{1\text{NP}}^3$, te definicije su:

- i) $V_I = \frac{1}{6} \pi D_I^3 = \frac{1}{6} \pi \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i^3 = \frac{1}{6} \pi \langle D \rangle^3$
- ii) $V_{II} = \frac{1}{6} \pi D_{II}^3 = \frac{1}{6} \pi \left(\frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i \right)^3 = \frac{1}{6} \pi \bar{D}^3$

gdje je $D_I = \langle D \rangle = \sqrt[3]{\frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i^3}$ srednji volumni dijametar, a $D_{II} = \bar{D} = \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i$ je srednji aritmetički dijametar. Pritom je N_i broj nanočestica s dijametrom D_i u intervalu ΔD i vrijedi $\sum_i N_i = N_{\text{tot}}$. Neovisno o funkcijskom karakteru raspodjele po veličini nanočestica, moguće je izvesti sljedeću relaciju za broj nanočestica N_i :

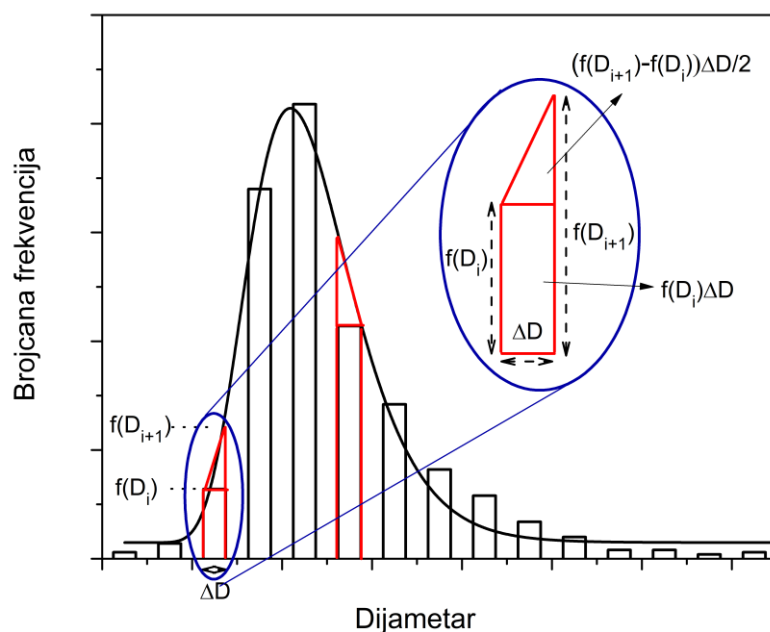
$$N_i = \frac{V_{\text{eff}}}{V_i} p(D_i) = \frac{6V_{\text{eff}}}{\pi D_i^3} p(D_i) \quad (64)$$

gdje V_i predstavlja volumen nanočestice dijametra D_i , a $p(D_i)$ predstavlja vjerojatnost pojave nanočestica s dijametrom D_i u koloidnoj otopini. Valja primjetiti da produkt $V_{\text{eff}} \cdot p(D_i)$ predstavlja udio ukupnog volumena kratera kojeg čine nanočestice sa dijametrom D_i . Dosad je izvod relacija bio općenit i neovisan o obliku funkcije vjerojatnosti no uzmemo li u obzir da raspodjelu po veličini nanočestica najbolje opisuje log-normalna funkcija možemo zaključiti da je vjerojatnost moguće izraziti preko gustoće vjerojatnosti (probability density function, PDF) i/ili kumulativne funkcije distribucije (cumulative distribution function, CDF):

$$p(D_i) = \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_i} \cdot e^{-\frac{(\ln(D_i)-\ln(D_x))^2}{2s^2}} + \frac{1}{D_{i+1}} \cdot e^{-\frac{(\ln(D_{i+1})-\ln(D_x))^2}{2s^2}} - \frac{1}{D_i} \cdot e^{-\frac{(\ln(D_i)-\ln(D_x))^2}{2s^2}} \right) \quad (\text{PDF})$$

$$p(D_i) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{\ln(D_i+\Delta D)-\ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) - \text{erf} \left(\frac{\ln(D_i)-\ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) \right] \quad (\text{CDF})$$

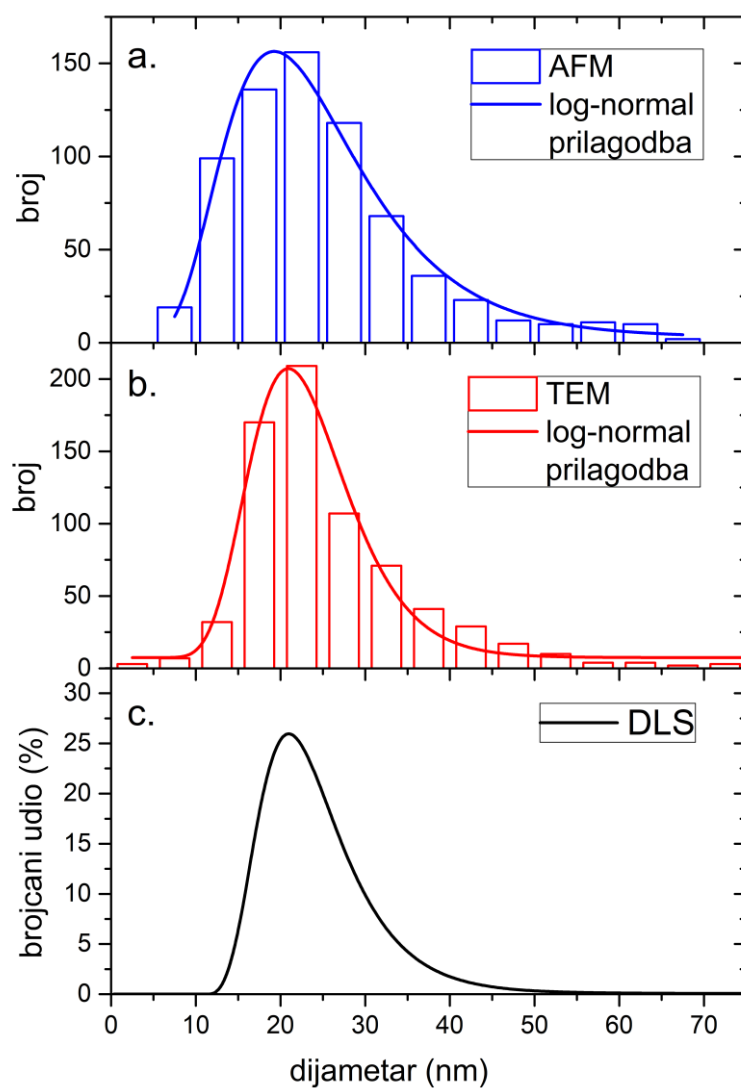
gdje D_x predstavlja medijan dijametar, a s standardnu devijaciju log-normalne funkcije. Budući da su PDF i CDF formule konzistentne i opisuju log-normalnu funkciju raspodjele, očekivano je da su vjerojatnosti koje daju iste. Temeljni oblik PDF formule u shematskom obliku dan je na slici 51. Čine ga dva dijela, pravokutni kojeg predstavlja prvi član PDF formule te trokutasti kojeg predstavlja drugi član PDF formule.



Slika 51. Histogram sa log-normalnom prilagodbom raspodjele nanočestica po veličini. Crveno označeni stupci korišteni su za izračun broja nanočestica u intervalu ΔD za dijametere u rasponu $D_i = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$.

Riječ je o vjerojatnostima dobivenim kao suma površina ispod log-normalne krivulje: $f(D_i)\Delta D$ i $\frac{f(D_{i+1})-f(D_i)}{2}\Delta D$. Budući da se u oba izraza za volumen jedne nanočestice V_I i V_{II} javljaju omjeri $\frac{N_i}{N_{\text{tot}}}$ gdje su i brojnik i nazivnik proporcionalni volumenu kratera, isti se zbog toga pokraći te u konačnici nema ovisnosti o V_{eff} . Za potrebe ovog modela korištene su raspodjele po veličini nanočestica dobivene AFM, TEM i DLS tehnikama prikazane na slici 52. Na danim raspodjelama vidljivi su eksperimentalni mode dijametri koji se koriste za provjeru valjanosti modela. Kombiniranjem PDF i CDF formula sa izrazom za broj nanočestica (64), moguće je izračunati volumene jedne nanočestice V_I i V_{II} odnosno odgovarajuće dijametere $D_I = \langle D \rangle$ i $D_{II} = \bar{D}$. Vrijednosti dijametara D_I i D_{II} dobivenih neovisno za PDF i CDF formule preko oba pristupa (i) i ii)) dani su u Tablici 17. Valja primjetiti slaganje za D_I dobivene preko PDF i CDF formula preko pristupa i) te za D_{II} dobivene preko PDF i CDF formula preko pristupa ii) što je u skladu sa očekivanjem. Naravno, D_I i D_{II} se međusobno razlikuju budući da su dobiveni

različitim pristupima. U Tablici 17. dani su relevantni dijametri za sve 3 tehnike dobiveni pristupom I i II.



Slika 52. Raspodjele po veličini srebrnih nanočestica dobivenih a. TEM, b. AFM i c. DLS tehnikama sa log-normalnom prilagodbom.

Tablica 17. Srednji volumni $\langle D \rangle$, srednji brojeani \bar{D} i mode dijametri D_m dobiveni pristupima I i II uz pomoć faktora pomaka koristeći PDF i CDF vjerojatnosti log-normalne distribucije. Prikazani su rezultati za AFM, TEM i DLS analize.

Pristup	I		II	
Distribucijska funkcija	CDF	PDF	CDF	PDF
AFM				
$\langle D \rangle \bar{D}$ (nm)	17.65	17.65	14.92	14.92
D_m (nm)	19.21	19.21	19.26	19.26
D_m^{exp} (nm)	19.3			
TEM				
$\langle D \rangle \bar{D}$ (nm)	20.15	20.15	18.72	18.72
D_m (nm)	20.90	20.89	20.89	20.89
D_m^{exp} (nm)	20.9			
DLS				
$\langle D \rangle \bar{D}$ (nm)	21.04	21.03	20.19	20.19
D_m (nm)	21.51	21.51	21.58	21.58
D_m^{exp} (nm)	21.6			

Matematički gledano, log-normalnu funkciju distribucije karakteriziraju 3 dijametara [18]:

1. Mode (najčešći) dijametar D_m
2. Medijan dijametar $D_x = D_m e^{s^2}$
3. Mean (srednji) dijametar $D_s = D_m e^{\frac{3}{2}s^2}$

gdje je s standardna devijacija log-normalne funkcije. Analizom dijametara D_I i D_{II} i načina njihove konstrukcije, ustanovljeno je da postoji veza između njih i mode dijametara dane log-normalne funkcije i to preko faktora pomaka oblika $e^{f(s)}$ gdje je $f(s)$ funkcija standardne devijacije s . Pokazuje se da za pristup I odnosno $D_I = \langle D \rangle$ vrijedi sljedeća relacija:

$$D_m = \langle D \rangle \cdot e^{\frac{s^2}{2}} \quad (65)$$

Koristeći relaciju (65) izračunati su dijametri D_m i dani u Tablici 17. Za usporedbu s dobivenim dijametrima D_m , u Tablici 17. su dani i eksperimentalno mjereni dijametri D_m^{exp} za sve 3 tehnike. Velika podudarnost dijametara D_m i D_m^{exp} vodi do zaključka da je riječ o univerzalnom svojstvu log-normalne funkcije distribucije budući da vrijedi neovisno za sve 3 tehnike mjerenja (AFM, TEM i DLS). Dakle, mode dijametar D_m dane log-normalne funkcije moguće je rekonstruirati iz dijametara $\langle D \rangle$ koji odgovara srednjem volumenu sviju nanočestica u koloidnoj otopini uz faktor pomaka $e^{\frac{s^2}{2}}$. Konačno, koristeći pristup I moguće je napisati relaciju:

$$D_m = \sqrt[3]{\frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i^3} e^{\frac{s^2}{2}} \quad (66)$$

Riječima, mode dijametar D_m nanočestica u koloidnoj otopini moguće je rekonstruirati poznavanjem raspona dijametara nanočestica $D_i = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$ koji slijede log-normalnu funkciju distribucije uz definiciju broja nanočestica N_i danu sa (64). Obratno i relevantnije, srednji volumni dijametar $\langle D \rangle$ moguće je dobiti iz mode dijametara D_m uz faktor pomaka $e^{\frac{s^2}{2}}$.

Sa istim ulaznim parametarima kao i za pristup I, pristup II umjesto srednjih volumnih $D_I = \langle D \rangle$ daje srednje brojčane dijametre $D_{II} = \bar{D}$. Iako fundamentalno drugačiji od dijametara D_I s obzirom na konstrukciju, dijametri D_{II} također pokazuju da postoji veza sa mode dijametrom D_m preko faktora pomaka oblika $e^{f(s)}$. Konkretno, ta veza ima oblik:

$$D_m = \bar{D} \cdot e^{\frac{3s^2}{2}} \quad (67)$$

Potvrda valjanosti relacije (67) dana je u Tablici 17. Kao i za pristup I, direktna relacija između mode dijametara D_m i log-normalne raspodjele po veličini nanočestica za pristup II dana je sa:

$$D_m = \left(\frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i \right) e^{\frac{3s^2}{2}} \quad (68)$$

Slično kao i za pristup I, interpretacija relacije (68) je sljedeća: mode dijametar D_m nanočestica u koloidnoj otopini moguće je rekonstruirati poznavanjem raspona dijametara nanočestica $D_i = [D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$ koji slijede log-normalnu funkciju distribucije uz definiciju broja nanočestica N_i danu sa (64). Obratno i relevantnije, srednji brojčani dijametar \bar{D} moguće je dobiti iz mode dijametara D_m uz faktor pomaka $e^{\frac{3s^2}{2}}$.

Zaključno, dijametar potreban za određivanje volumena 1 nanočestice moguće je dobiti preko i) srednjeg volumnog dijametra $\langle D \rangle$ i ii) srednjeg brojčanog dijametra \bar{D} uz pripadne faktore pomaka za određivanje mode dijametra D_m . Svi parametri korišteni za izračun dani su u Tablicama A1, A2 i A3 u dodatku A.

U svrhu verifikacije jednostavnog modela za određivanje dijametara nanočestica iz poglavlja 4.3.1. korišten je integralni pristup. Razlog korištenja ovog pristupa je u dokazu valjanosti jednostavnog modela bez potrebe za velikim brojem ulaznih podataka kao ni kompliciranih izraza za određivanje dijametara nanočestica. Prethodno elaboriran identitet $c_A = c_V$ daje dijemetre koje uzimamo kao standard u odnosu na koji uspoređujemo integralni pristup. To je opravdano budući da je identitet $c_A = c_V$ temeljen na Beer-Lambertovom zakonu i eksperimentalnim podacima mjerenih volumena kratera i UV-Vis spektra. Integralni pristup temelji se na ekstinkcijskim udarnim presjecima koji su funkcija dijametara, valne duljine i dielektričnih funkcija srebra. Koncentracije su izražene preko vjerojatnosti za log-normalnu raspodjelu po veličini nanočestica. Ako se integralni pristup pokaže konzistentnim s rezultatima jednostavnog modela, nestat će svaka potreba za mjerenjem raspodjele nanočestica po veličini odnosno upotrebe elektronske mikroskopije. Jedini relevantni ulazni podaci za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica u koloidnoj otopini bit će volumen (ili masa) kratera određen optičkom mikroskopijom (analitičkom vagon) i UV-Vis spektar i to samo LSPR absorbancije i pripadne valne duljine.

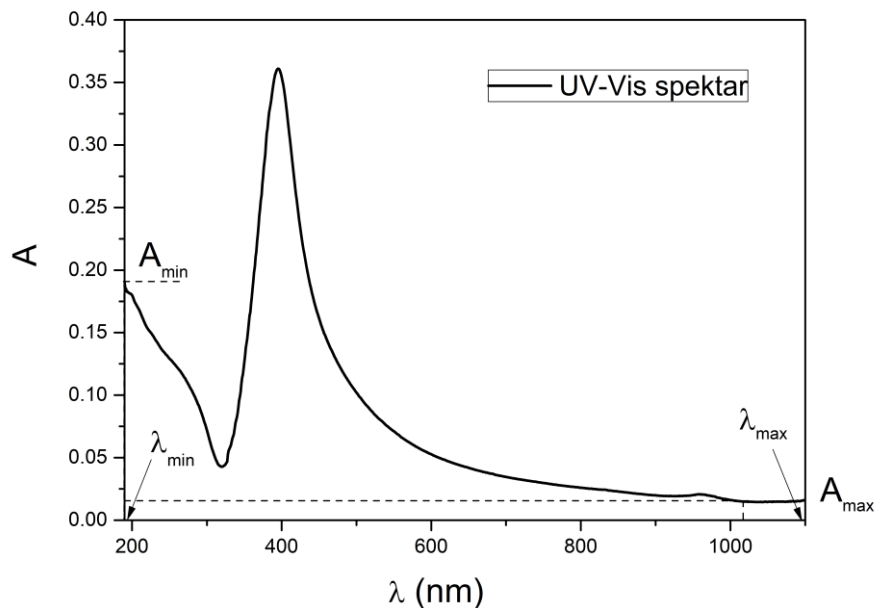
Integralni pristup se temelji na Beer-Lambertovom zakonu sa ekstinkcijskim udarnim presjecima $\sigma_e(D_j, \lambda, \epsilon(\lambda))$ koji ovise o dijametrima, valnoj duljini i dielektričnim konstantama srebrnih nanočestica. UV-Vis spektar u integralnom pristupu razmatramo kao kontinuiranu funkciju absorbancije o valnoj duljini iako je mjerenje dano u diskretnim koracima valne duljine $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ u rasponu $[\lambda_{\min}.. \lambda_{\max}]$. Osnovne postavke integralnog pristupa su sljedeće:

1. Koloidna otopina nanočestica sastoji se od N_i nanočestica s dijametrom D_i u rasponu $D_i = [D_{\min}.. D_{\max}]$ s intervalom ΔD tako da je ukupan broj nanočestica $N_{\text{tot}} = \sum_i N_i$ i raspodjela po veličini je log-normalna s PDF/CDF vjerojatnostima.
2. Budući da je geometrijski presjek ulazne zrake UV-Vis spektrofotometra na koloidni uzorak dovoljno velik da obuhvati statistički raspodjeljene nanočestice svih veličina, moguće je tvrditi sljedeće: *Nanočestice svih veličina u rasponu $D_i = [D_{\min}.. D_{\max}]$ sudjeluju u procesu ekstinkcije međusobno neovisno na svakoj valnoj duljini ulazne svjetlosti.* Ekvivalentno bi bilo reći i: *Nanočestice danog dijametara daju doprinos*

procesu ekstinkcije na cijelom rasponu valnih duljina ulazne svjetlosti $\lambda_i = [\lambda_{min}.. \lambda_{max}]$ međusobno neovisno. Ova tvrdnja je i dokazana prema izvorima [90] [91]. Ove postavke omogućuju pisanje sljedeće jednadžbe:

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} A(\lambda) \ln(10) d\lambda = \sum_j \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} (\sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda)) d\lambda) \cdot c_j(D_j) \cdot l \quad (69)$$

što je temelj integralnog pristupa. Za razliku od jednostavnog modela, u ovom pristupu razmatra se cijeli UV-Vis spektar u rasponu $[\lambda_{min}.. \lambda_{max}]$ dok se u jednostavnom modelu u obzir uzima samo $(\lambda_{LSPR}, A_{LSPR})$. Lijevu stranu jednadžbe čini integral po valnoj duljini apsorbancija odnosno površina ispod UV-Vis spektra dok desnu stranu čini integral po valnoj duljini ekstinkcijskih udarnih presjeka u rasponu $[\lambda_{min}.. \lambda_{max}]$ te suma produkata ekstinkcijskih udarnih presjeka i koncentracija po dijametrima $[D_{min}.. D_{max}]$. Valja primjetiti da je u obzir uzet cijeli UV-Vis spektar konkretno u rasponu $[190..1100]$ nm. Na slici 53. je dan eksperimentalni UV-Vis spektar za srebrne nanočestice u vodi dobiven laserskom ablacijom sa 5000 pulseva s označenim relevantnim varijablama.



Slika 53. UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica korišten u integralnom pristupu s označenim relevantnim minimalnim i maksimalnim varijablama: absorbancije A i valne duljine λ .

Ekstinkcijski udarni presjeci $\sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda))$, dipolne i kvadrupolne apsorpcijske i raspršne konstante $K_1(\lambda)$, $K_2(\lambda)$, $K_{1q1}(\lambda)$ [75] kao i koncentracije $c_j(D_j)$ dane su sljedećim izrazima:

$$\sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda)) = \frac{K_1(\lambda)}{\lambda} D_j^3 + \frac{K_{1q1}(\lambda)}{\lambda^3} D_j^5 + \frac{K_2(\lambda)}{\lambda^4} D_j^6 \quad (70)$$

$$c_j(D_j) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{V_k}{V_{liq}} \frac{6}{\pi D_j^3} \cdot \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j + \Delta D) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) \right] \\ \frac{V_k}{V_{liq}} \frac{6}{\pi D_j^3} \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_j} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} + \frac{1}{D_{j+1}} e^{-\frac{((\ln(D_{j+1}) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} - \frac{1}{D_j} e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} \right) \end{array} \right. \quad (71)$$

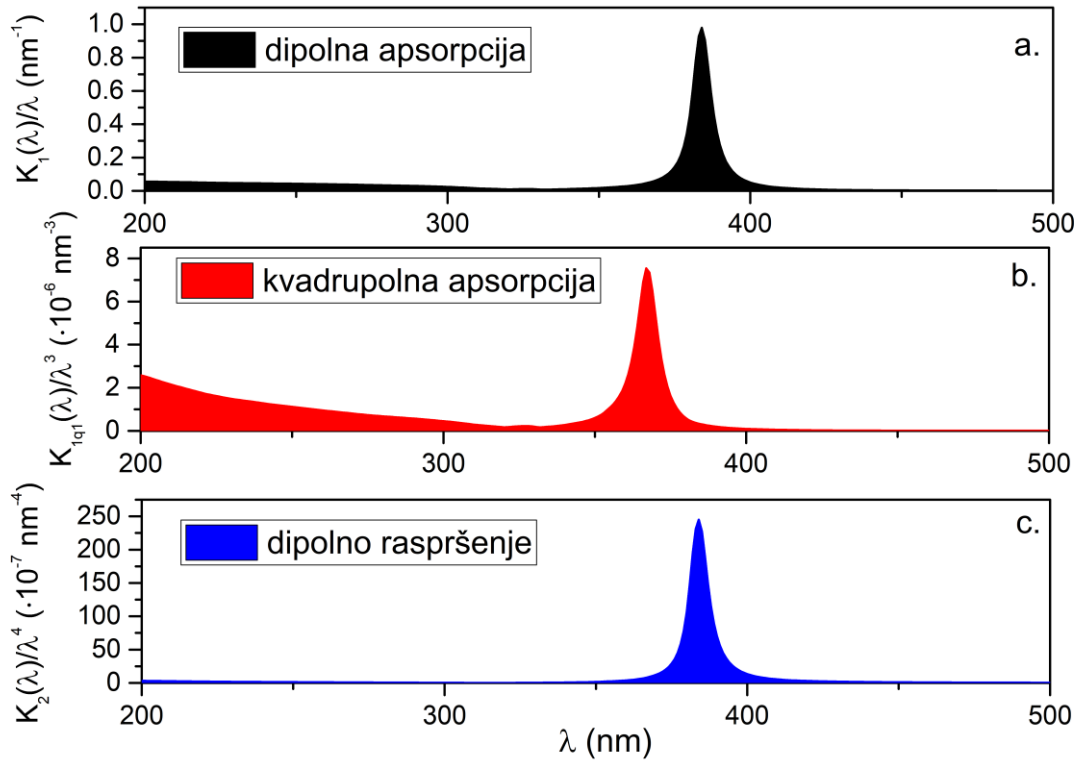
$$K_1(\lambda) = 3\pi^2 \varepsilon_m^{\frac{3}{2}}(\lambda) \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (72)$$

$$K_{1q1}(\lambda) = \frac{5}{24} \pi^4 \varepsilon_m^{\frac{5}{2}}(\lambda) \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{\left((\varepsilon_1(\lambda) + \frac{3}{2}\varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda) \right)} \quad (73)$$

$$K_2(\lambda) = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_m^2(\lambda) \frac{(\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda))^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (74)$$

Puni izvod izraza za koncentraciju nanočestica (71) je dan u Dodatku B. Primjetimo da su izrazi (70-74) zapis po komponentama glavne jednadžbe (69) integralnog pristupa. Kombinirajući navedene izraze sa izrazima za log-normalnu funkciju vjerojatnosti PDF/CDF dobivamo jednadžbu sljedećih karakteristika: lijevu stranu čini integral preko 911 interpoliranih (λ_i, A_i) točaka dok desnu stranu čini integral 911 interpoliranih $\frac{K(\lambda)}{f(\lambda)}$ omjera ($K(\lambda)$ ekstinkcijske konstante i $f(\lambda)$ potencije valne duljine) te dodatna suma preko 650 vrijednosti dijametara pri čemu svaki član sadrži nepoznatu varijablu D_x koja predstavlja medijan dijametar log-normalne funkcije distribucije. Korišteni raspon dijametara u integralnom pristupu je $D_i = [5..70]$ nm s korakom $\Delta D = 0.1$ nm. Na slici 54. prikazani su $\frac{K(\lambda)}{f(\lambda)}$ omjeri koji predstavljaju dipolnu apsorpciju, kvadrupolnu apsorpciju i dipolno raspršenje ekstinkcijskog udarnog presjeka. Valja primjetiti da su dipolni doprinosi dominantni u blizini LSPR vrha dok se kvadrupolna apsorpcija ujedno proteže i u međupojasno područje (interband region) u UV području spektra.

Također, maksimumi $\frac{K(\lambda)}{f(\lambda)}$ omjera su na različitim valnim duljinama u skladu sa teorijskim predviđanjima [77].



Slika 54. Integralne površine a. dipolne apsorpcije, b. kvadrupolne apsorpcije i c. dipolnog raspršenja ekstinkcijskog udarnog presjeka. Valne duljine vrhova su međusobno pomaknute.

Ulazni parametri za integralni pristup dani su u Tablici 18., a dielektrične konstante srebra preuzete su iz [85].

Tablica 18. Parametri korišteni za određivanje dijametra nanočestica u integralnom pristupu.

Parametar	λ_{\min} /nm	A_{\min}	λ_{\max} /nm	A_{\max}	$\int \frac{K_1(\lambda)}{\lambda} d\lambda$	$\int \frac{K_{1q1}(\lambda)}{\lambda^3} d\lambda$	$\int \frac{K_2(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda$	$\int A(\lambda) d\lambda$
Vrijednosti	190	0.19	1100	0.015	16.54	$2.57 \cdot 10^{-4}$	$2.89 \cdot 10^{-4}$	70.05

Rezultati dobiveni integralnim pristupom u odnosu na rezultate dobivene jednostavnim modelom prikazani su u Tablici 19.

Tablica 19. Rezultati integralnog pristupa za mode dijametar nanočestica i usporedba s rezultatima jednostavnog modela. Glavni rezultati su podebljani. D_T – dijametar dobiven iz $c_A = c_V$ identiteta, D_M – dijametar dobiven iz jednostavnog modela, D_M^{srednji} – usrednjeni mode dijametar iz jednostavnog modela, D_m^{CDF} – dijametar dobiven integralnim pristupom preko CDF formule, D_m^{PDF} – dijametar dobiven integralnim pristupom preko PDF formule.

Dijametar Model	D_T/nm	D_M/nm	$D_M^{\text{srednji}}/\text{nm}$	$D_m^{\text{CDF}}/\text{nm}$	$D_m^{\text{PDF}}/\text{nm}$
Jednostavni model	19.0	18.8	19.1	-	-
Integralni pristup	-	-	-	18.8	18.8

Usporedbom dijametara dobivenih jednostavnim modelom i integralnim pristupom zaključujemo da LSPR maksimum supstituira cijeli UV-Vis spektar po pitanju određivanja dijametara nanočestica u koloidnoj otopini. Tablica 19. je dokaz da integralni pristup koji se temelji na velikom broju ulaznih podataka što uključuje elektronsku mikroskopiju i cijeli UV-Vis spektar uistinu reproducira rezultat kao i jednostavni model koji koristi samo LSPR podatke.

Nadalje, moguće je pokazati da za definiciju broja nanočestica s dijametrom D_i danu s (64) postoji veza između srednjeg volumnog, srednjeg brojčanog te mode dijametara. Dokaz te relacije temelji se na identitetu $c_A = c_V$. Polazeći od definicije koncentracija nanočestica, moguće je napisati:

$$\frac{V_{\text{eff}}}{V_{1\text{NP}}V_{\text{liq}}} = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{liq}}} \quad (75)$$

Kombinirajući relaciju (75) sa definicijom srednjeg brojčanog dijametara (76):

$$\bar{D} = \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_i N_i D_i \quad (76)$$

može se napisati:

$$\frac{V_{\text{eff}}}{V_{1\text{NP}}} = \frac{1}{\bar{D}} \sum_i N_i D_i \quad (77)$$

Raspisivanjem $V_{1NP} = \frac{1}{6} \pi \langle D \rangle^3$ gdje je $\langle D \rangle$ srednji volumni dijametar i broj nanočestica N_i dan sa (64) i PDF vjerojatnošću, moguće je napisati sljedeće relacije:

$$\frac{6V_{\text{eff}}}{\pi \langle D \rangle^3} = \frac{1}{\bar{D}} \sum_i \frac{6V_{\text{eff}} \Delta D}{\pi \sqrt{2\pi} s D_i^3} e^{-\frac{\ln^2(\frac{D_i}{\bar{D}_x})}{2s^2}} \quad (78)$$

$$\frac{1}{\langle D \rangle^3} = \frac{1}{\bar{D}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} s} \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} \frac{dD}{D^3} e^{-\frac{\ln^2(\frac{D}{\bar{D}_x})}{2s^2}} \quad (79)$$

Ako se nadalje iskoristi dobro poznata veza između medijan D_x i mode D_m dijametra log-normalne distribucije:

$$D_x = D_m e^{s^2} \quad (80)$$

slijedi, rješavanjem integrala po rasponu $[D_{\text{min}} \cdot D_{\text{max}}]$, relacija između $\langle D \rangle$, \bar{D} i D_m :

$$\frac{1}{\langle D \rangle^3} = \frac{1}{\bar{D}} \frac{1}{2D_m^2} \left(\text{erf} \left(\frac{\ln(\frac{D_{\text{max}}}{D_m})}{\sqrt{2}s} + \frac{s}{\sqrt{2}} \right) - \text{erf} \left(\frac{\ln(\frac{D_{\text{min}}}{D_m})}{\sqrt{2}s} + \frac{s}{\sqrt{2}} \right) \right) \quad (81)$$

Budući da izraz u zagradama ovisi o obliku log-normalne raspodjele, za eksperimentalno mjerene dijometre D_{min} i D_{max} i mode dijametar D_m sa pripadnom standardnom devijacijom s , pokazuje se da iznosi 2 što pojednostavljuje izraz na konačni oblik:

$$\langle D \rangle^3 = D_m^2 \cdot \bar{D} \quad (82)$$

Dobivenu relaciju moguće je provjeriti direktnim korištenjem dijametara $\langle D \rangle$ iz pristupa I i dijametara \bar{D} iz pristupa II danih u Tablici i to neovisno za AFM, TEM i DLS tehnike. Motivacija za izvođenjem relacije (82) je prvenstveno u objašnjenju značenja dijametara D korištenog u razvoju jednostavnog modela pri čemu je *a priori* pretpostavljeno da volumenu 1 nanočestice odgovara dijametar D koji je ujedno i dijametar u ekstinkcijskom udarnom presjeku. Budući da apsorpcijska koncentracija c_A ovisi o srednjem brojčanom dijametri \bar{D} , a volumna koncentracija c_V o srednjem volumnom dijametri $\langle D \rangle$, identitet $c_A = c_V$ zahtijeva sljedeće:

$$D = \bar{D} = \langle D \rangle \quad (83)$$

što je moguće jedino ako je standardna devijacija log-normalne raspodjele $s = 0$. U tom slučaju iz relacije (82) slijedi da je dijametar D upravo jednak mode dijametri D_m . Drugim riječima, jedna vrijednost dijametara koja zamjenjuje nanočestice svih dijametara u koloidnoj otopini na valnoj duljini LSPR-a je upravo mode (najčešći) dijametar nanočestica prema log-normalnoj

raspodjeli po veličini. Budući da je, gledano po definiciji volumne koncentracije nanočestica, volumen kratera podijeljen na nanočestice istog dijametra, to povlači jednakost $\bar{D} = \langle D \rangle$ te se ovim pokazuje da je u monodisperznom slučaju taj dijametar upravo mode dijametar D_m . U praksi, to znači da što su bliže vrijednosti srednjeg volumnog $\langle D \rangle$ i srednjeg brojčanog \bar{D} dijametra, to je rezultat jednostavnog modela bliži stvarnom mode dijamentu D_m . Dakle, moguće je pisati sljedeće:

$$\lim_{\langle D \rangle \rightarrow \bar{D}} D = D_m \quad (84)$$

Nadalje, valja razmotriti značenje srednjeg volumnog dijametra $\langle D \rangle$ u kontekstu ukupne koncentracije nanočestica u koloidnoj otopini. Naime, počevši od relacije (64) za broj nanočestica N_i u koloidnoj otopini, vrijedi:

$$\sum_i N_i = \frac{6V_{\text{eff}}}{\pi} \sum_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD_i} e^{-\frac{\ln^2(\frac{D_i}{D_m})}{2s^2}} \Delta D \quad (85)$$

što prelaskom na integralni oblik daje rješenje:

$$\sum_i N_i = \frac{6 V_{\text{eff}} e^{\frac{3}{2}s^2}}{\pi 2D_m^3} \cdot \left(\text{erf} \left(\sqrt{2}s + \frac{\ln(\frac{D_{\text{max}}}{D_m})}{\sqrt{2}s} \right) - \text{erf} \left(\sqrt{2}s + \frac{\ln(\frac{D_{\text{min}}}{D_m})}{\sqrt{2}s} \right) \right) \quad (86)$$

Za eksperimentalne podatke dane u Tablici 17., izraz u zagradi iznosi 2 što u konačnici daje:

$$\boxed{\sum_i N_i = \frac{6 V_{\text{eff}} e^{\frac{3}{2}s^2}}{\pi D_m^3} = \frac{6 V_{\text{eff}}}{\pi \left(D_m e^{-\frac{s^2}{2}} \right)^3} = \frac{6 V_{\text{eff}}}{\pi \langle D \rangle^3}} \quad (87)$$

Iz relacije (87) je vidljivo da se pojavljuje dijametar $\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{s^2}{2}}$ koji je oblikom identičan srednjem volumnom dijamentu iz pristupa I. Dakle, zanimljiv je rezultat da upravo dijametar $\langle D \rangle$ određuje ukupan broj nanočestica u koloidnoj otopini, naravno pod uvjetom da vrijedi relacija (64). Također, upravo za tu definiciju dijametra $\langle D \rangle$ integralni pristup daje isti rezultat kao i jednostavni model. Treba naglasiti da integralni pristup isto kao i jednostavni model uvelike ovise o dielektričnim konstantama koje se pokazuju kao najrelevantniji parametar u određivanju dijametra nanočestica iz UV-Vis spektra.

Valjanost relacije (83) moguće je vidjeti iz same definicije srednjeg volumnog $\langle D \rangle$ i srednjeg brojčanog dijametra \bar{D} :

$$\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{s^2}{2}} \quad (88)$$

$$\bar{D} = D_m e^{-\frac{3s^2}{2}} \quad (89)$$

Sveobuhvatno je moguće napisati:

$$\langle D \rangle \rightarrow \bar{D} \rightarrow D_m \text{ ako } s \rightarrow 0: \begin{cases} \lim_{s \rightarrow 0} \langle D \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \left(D_m e^{-\frac{s^2}{2}} \right) = D_m \\ \lim_{s \rightarrow 0} \bar{D} = \lim_{s \rightarrow 0} \left(D_m e^{-\frac{3s^2}{2}} \right) = D_m \end{cases} \quad (90)$$

Drugim riječima, u monodisperznom limitu kada se srednji volumni dijametar približava srednjem brojčanom, ukupan broj nanočestica, a samim time i koncentracija nanočestica ovise isključivo o mode (najčešćem) dijametri što je i rezultat jednostavnog modela. Nadalje, uz dovoljnu preciznost mjerenih eksperimentalnih varijabli LSPR absorbcije i volumena ablacijskog kratera, prema identitetu $c_A(D) = c_V(D)$ slijedi da valnoj duljini maksimuma UV-Vis spektra tj. LSPR-u odgovara dijametar maksimuma log-normalne distribucije nanočestica po veličini tj. mode dijametar. Budući da u praksi raspodjela po veličini nanočestica u koloidnoj otopini je takva da je $s > 0$, teorijski je moguće pokazati da je odstupanje dijametara D prema jednostavnom modelu i stvarnog mode dijametara D_m dano sa:

$$\frac{\Delta D}{D_m} = \left[\left(e^{-\frac{s^2}{2}} - 1 \right), \left(e^{\frac{s^2}{2}} - 1 \right) \right] \quad (91)$$

Ispitivanje značenja dijametara D kojeg daje jednostavni model provedeno je detaljnom analizom log-normalne funkcije, Beer-Lambertovog zakona i Mie te teorije u dipolnom i kvadrupolnom limitu. U tu svrhu predstavljen je integralni pristup problemu određivanja dijametara nanočestica u koloidnoj otopini. Iz cjelokupne analize moguće je izvući sljedeće zaključke:

1. Mode dijametre nanočestica moguće je dobiti na temelju 2 neovisna pristupa: (I) iz srednjeg volumena nanočestica s rasponom dijametara $D_j = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$ i korakom ΔD te (II) volumena srednjeg dijametara nanočestica sa rasponom dijametara $D_j = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$ i korakom ΔD . Pritom dobiveni srednji volumni dijametar $\langle D \rangle$ iz pristupa (I) i srednji brojčani dijametar \bar{D} iz pristupa (II) valja pomnožiti sa faktorom pomaka $e^{\frac{s^2}{2}}$ odnosno $e^{\frac{3s^2}{2}}$ koji su funkcije isključivo standardne devijacije s log-normalne distribucije nanočestica po veličini. Ovo svojstvo predstavlja univerzalno svojstvo log-

normalne funkcije budući da se pokazuje valjano i konzistentno za rezultate dobivene trima neovisnim tehnikama mjerenja: AFM, TEM i DLS.

2. Korištenjem integralnog pristupa koji se temelji na Beer-Lambertovom zakonu i Mievoj teoriji raspršenja raspisivanjem ekstinkcijskih udarnih presjeka koji su funkcija dijametara, valne duljine i dielektričnih konstanti te koncentracija koje su funkcija dijametara za cijeli raspon valnih duljina $\lambda_i = [\lambda_{\min} \cdot \lambda_{\max}]$ i cijeli raspon dijametara $D_j = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$, određen je mode dijametar nanočestica. Pokazuje se da ukupno 911 parova (λ_i, A_i) u integralnom pristupu daje isti rezultat kao i jednostavan model koji se temelji samo na LSPR-u ($D_m^{\text{CDF}} = D_m^{\text{PDF}} = D_M = 18.8 \text{ nm}$). Proširenje integralnog pristupa na interband područje (190-320 nm) rezultira nezamjetnom promjenom vrijednosti mode dijametara što dokazuje da laserskom ablacijom nisu formirani oksidi ni hibridi već samo čisto kristalinične nanočestice srebra.
3. Matematički je pokazano da očekivani dijametar koji jednostavni model daje odgovara mode dijametru log-normalne distribucije nanočestica po veličini. Pokazuje se da je upravo mode dijametar D_m ono što povezuje srednji volumni dijametar $\langle D \rangle$ dobiven pristupom (I) i srednji broječni dijametar dobiven pristupom (II) kroz relaciju: $\langle D \rangle^3 = D_m^2 \cdot \bar{D}$. U monodisperznom limitu, ta relacija direktno daje: $\langle D \rangle = \bar{D} = D_m$.

Konzistentnost zaključaka 1. i 3. govori u prilog tome da u realnim koloidnim otopinama, rezultat jednostavnog modela, uz uvjet točnih dielektričnih konstanti, daje dijametar blizak mode dijametru nanočestica ovisno o standardnoj devijaciji s log-normalne distribucije. Konzistentnost točke 2. sa rezultatom jednostavnog modela indicira da je korištenje velikog broja ulaznih podataka odnosno cijelog UV-Vis spektra te elektronske mikroskopije nepotrebno već je dimenzije nanočestica moguće odrediti samo iz jednog para vrijednosti $(\lambda_{\text{LSPR}}, A_{\text{LSPR}})$ dobivenog UV-Vis spektroskopijom.

4.3.3. Analitički model

Julio Car and Nikša Krstulović: Analytical Model for Determination of Size-Distribution of Colloidal Silver Nanoparticles from Surface Plasmon Resonance Wavelength and Dielectric Functions. *Nanomaterials*, 12, 3474. (2022) [92]

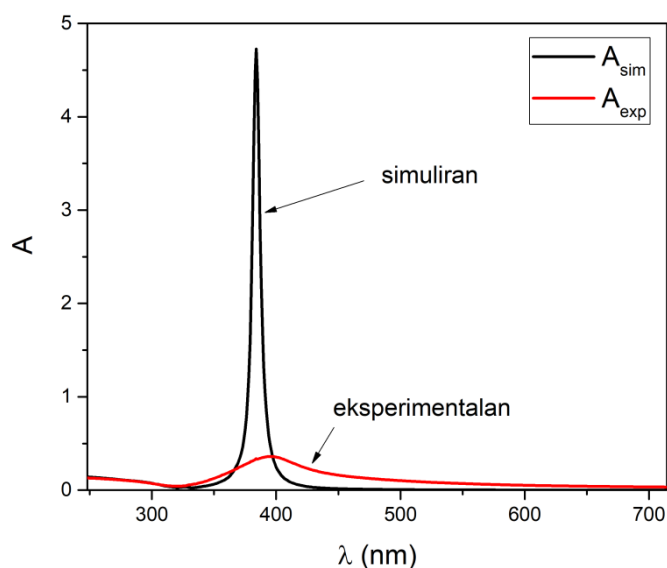
Određivanje dimenzija i koncentracija koloidnih nanočestica koristeći optičku mikroskopiju i UV-Vis spektroskopiju demonstrirano je jednostavnim modelom 4.3.1. Pokazuje se da je daljnjim reduciranjem potrebnih ulaznih podataka za određivanje navedenih parametara još uvijek moguće dobiti analitički model. Konkretno, korištenjem samo UV-Vis spektroskopije moguće je odrediti dimenzije nanočestica na temelju njihovog LSPR maksimuma te dielektričnih funkcija nanočestica i medija u kojem se nalaze. Inovativnost pristupa u razvoju ovog modela je u tome što koristi generirajuće funkcije pomaka za koncentracije odnosno ekstinkcijske udarne presjeke kako bi se objasnilo odstupanje simuliranog od eksperimentalnog UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica određenih dimenzija. Generirajuće funkcije pomaka pritom daju ovisnost o karakterističnim dijametrima log-normalne raspodjele nanočestica po veličini. Uvođenjem Lagrangian analogona ekstinkcijskog udarnog presjeka definirana je konstanta crvenog pomaka koja ovisi o dielektričnim funkcijama te raspodjeli nanočestica po veličini. Time je pokazano da je moguće odrediti dimenzije nanočestica koristeći samo UV-Vis spektroskopiju.

Brojni autori bavili su se problematikom određivanja dimenzija koloidnih nanočestica no uz upotrebu više od jednog eksperimentalnog ulaznog parametra. Većina autora se pritom poziva na značajan rad Haiss et al. [93] u kojem je demonstrirano određivanje dimenzija i koncentracija nanočestica kroz nekoliko pristupa. Jedan od pristupa se temelji na korekciji Drudeovog dielektričnog modela za veličinu nanočestica i Mievoj teoriji raspršenja pomoću kojih je pokazano da LSPR valna duljina ima eksponencijalnu ovisnost o dijametru nanočestica. Drugi pristup temeljio se na omjeru LSPR absorbancija i absorbancija na 450 nm u ovisnosti o logaritmu dijametra koji pokazuje linearan zakon. No ono što je diskutabilno kod oba pristupa je to što su parametri prilagodbe fizikalno nedefinirani i ograničeni na monodisperzne sferne koloidne nanočestice. Mansour et al. [94] su pokazali da je ekstinkcijskom spektroskopijom moguće rekonstruirati raspodjelu po veličini zlatnih nanočestica rješavanjem inverznog problema koristeći Mievu teoriju raspršenja i metodu najmanjih kvadrata. Pashkov et al. [95] su demonstrirali rješavanje inverznog problema strukturalnih parametara koloidnih otopina nanočestica preko njihovih optičkih svojstava koristeći algoritme strojnog učenja. Martinez et

al. [96] su razvili metodu analize principalnih komponenata i pokazali da je veličinu zlatnih nanočestica moguće odrediti iz LSPR maksimuma. Model razvijen u ovom potpoglavlju dokazuje da je mode dijametar koloidnih nanočestica s veličinama raspodjeljenim po log-normalnoj funkciji moguće odrediti na temelju LSPR maksimuma i dielektričnih funkcija nanočestica i medija u kojem se nalaze. Motivacija za razvoj ovog modela je daljnje pojednostavljenje prethodno razvijenih modela u smislu potrebnih ulaznih eksperimentalnih parametara bez korištenja elektronske mikroskopije, atomske mikroskopije ili XRD tehnika. Budući da postoji značajan broj radova iz ove problematike za zlatne nanočestice, ovdje je razvijen model za srebrne nanočestice. Teorijski okvir temelji se na Mievoj teoriji raspršenja, log-normalnim funkcijama raspodjele i generirajućim funkcijama pomaka za rekonstrukciju eksperimentalnog UV-Vis spektra. Pitanje veze između LSPR valne duljine i dimenzije koloidnih nanočestica je riješeno kroz Lagrangian analogon ekstinkcijskog udarnog presjeka. Također, širina UV-Vis spektra je inkorporirana u standardnu devijaciju log-normalne raspodjele koja je funkcija konstante crvenog pomaka i LSPR valne duljine. Razvijeni model je testiran na 79 neovisnih uzoraka koloidnih nanočestica sa relevantnim podacima dobivenim UV-Vis spektroskopijom [97] [98] [99] [100].

Rekonstrukcija eksperimentalnog UV-Vis spektra koristeći dielektrične funkcije za bulk srebro [85] pokazuje značajno odstupanje od mjerenja. O ovom problemu pisali su i drugi autori [101] budući da simulirani UV-Vis spektar rezultira uskom širinom i visokim maksimumom što je direktna posljedica dielektričnih funkcija nanočestica. Dakle, formulom oblika (92) nije moguće rekonstruirati eksperimentalni UV-Vis spektar za dielektrične funkcije bulk srebra:

$$A(\lambda) \ln(10) = \sum_j \sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda)) \cdot c_j(D_j) \cdot l \quad (92)$$

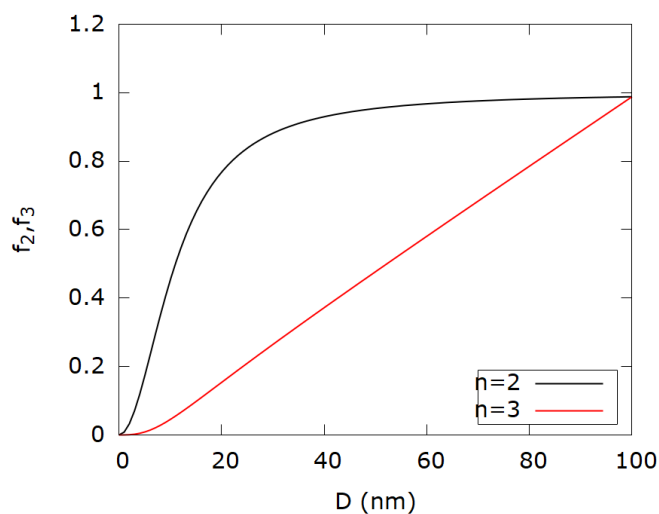


Slika 55. Usporedba simuliranog i eksperimentalnog UV-Vis spektra prema formuli (92) za podatke iz [16].

Zanimljivo je da su integralne površine ispod simuliranog i eksperimentalnog UV-Vis spektra podjednake što govori o očuvanju ukupnog broja nanočestica no položaj, širina i visina LSPR-a su različite. Kako bi se objasnilo to odstupanje, uvedene su funkcije pomaka za koje je pretpostavljen sljedeći oblik:

$$f_n(D_j) = K_n \frac{D_j^n}{D_j^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (93)$$

gdje je n prirodni broj, a j dijаметar nanočestica u rasponu $D_j = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$.



Slika 56. Funkcije pomaka $f_2(D)$ i $f_3(D)$ za konstante $K_2 = 1$ i $K_3 = 0.01$.

Tablica svih parametara iz ovog potpoglavlja dana je u dodatku P5. Generirajuće funkcije pomaka oblika (93) predstavljaju funkcije crvenog pomaka uslijed radijativnog gušenja LSPR-a. Naglasak je stavljen na funkciju f_2 koja predstavlja Lorentzian iz najmanje 3 neovisna razloga. Radijativno gušenje LSPR-a najbolje je predstavljeno Lorentzianom zbog činjenice što je riječ o gušenom harmoničkom oscilatornom gibanju koje u frekventnom prostoru preko Fourierove transformacije daje Lorentzian ovisnost intenziteta oscilacija o frekvenciji [102]. Drugi razlog je u tome što za slabo disipativne nanočestice, u Rayleighovoj aproksimaciji, udarni presjek za raspršenje je upravo Lorentzian [103]. Treći razlog je u činjenici što je teorijski pokazano [80] da radijativni gubici za plazmوني aktivne nanočestice rastu s kvadratom veličine nanočestica. Iz slike 56. je vidljivo da funkcija pomaka f_2 teži asimptotski prema vrijednosti konstante crvenog pomaka K_2 u ovisnosti o dijimetru nanočestica za fiksnu razliku valnih duljina $\Delta\lambda = \lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_0$. Fiksna razlika eksperimentalne λ_{LSPR} i teorijske λ_0 valne duljine predstavlja konstantan pomak teorijskog spektra prema eksperimentalnom. S druge strane, funkcija pomaka $f_3(D)$ ima linearan karakter. Budući da funkcija pomaka $f_2(D)$ djeluje na volumnu koncentraciju nanočestica i transformira je u apsorpcijsku koncentraciju, za maksimum UV-Vis spektra možemo pisati sljedeću jednadžbu:

$$A(\lambda_{\text{LSPR}}) \ln(10) = \sum_j \sigma_j(D_j, \lambda_{\text{LSPR}}, \varepsilon(\lambda_{\text{LSPR}})) \cdot c_A(D_j) \cdot l \quad (94)$$

gdje je

$$c_A(D_j) = c_j(D_j) \cdot f_n(D_j) \quad (95)$$

$$c_j(D_j) = \frac{N_j(D_j)}{V_{\text{liq}}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_j V_{\text{liq}}} \cdot p(D_j) = \frac{6V_{\text{eff}}}{V_{\text{liq}} \pi D_j^3} \cdot p(D_j) \quad (96)$$

$$p(D_j) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{\ln(D_j + \Delta D) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) - \text{erf} \left(\frac{\ln(D_j) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) \right] \quad (97)$$

Cilj je dakle pomoću funkcija pomaka i očuvanja koncentracije pronaći vezu između relevantnih valnih duljina i dijametara karakterističnih za log-normalnu distribuciju (mode, medijan, srednji aritmetički, srednji volumni dijаметar). To je moguće postići promatranjem efekta funkcija pomaka $f_2(D)$ i $f_3(D)$ na brojčanu koncentraciju uz uvjet očuvanja ukupne koncentracije. Iz navedenog je moguće napisati sljedeće izraze:

$$K_2 \frac{1}{D_m} \cdot \frac{1}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (98)$$

$$\frac{K_3}{\left(D_m e^{\frac{s^2}{2}}\right)^2 + (\Delta\lambda)^2} = \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (99)$$

gdje je izraz (98) rezultat djelovanja funkcije pomaka $f_2(D)$ dok je izraz (99) rezultat djelovanja funkcije pomaka $f_3(D)$ na volumnu koncentraciju nanočestica. Kombiniranjem tih dvaju izraza, dobiva se:

$$K_3 = K_2 \frac{1}{D_m} \cdot \frac{\left(D_m e^{\frac{s^2}{2}}\right)^2 + (\Delta\lambda)^2}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (100)$$

Mansour et al. [94] su pokazali da je širina LSPR-a direktno vezana uz standardnu devijaciju log-normalne raspodjele nanočestica po veličini. U teorijskom izvodu ovog modela dobiveno je:

$$e^{\frac{s^2}{2}} = \sqrt[3]{K_2} \cdot \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{\text{LSPR}}}\right)^3 \quad (101)$$

čime su povezane standardna devijacija log-normalne raspodjele s , konstanta crvenog pomaka K_2 i širina LSPR-a $\frac{\lambda_0}{\lambda_{\text{LSPR}}}$.

Detaljan izvod modela počinje sa izrazom:

$$D_M^3 = K_2 \frac{D_m^5}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (102)$$

i u konačnici završava sa analitičkim izrazom za mode dijametar koloidnih nanočestica:

$$D_m = \sqrt[3]{K_2} \frac{\lambda_0}{\lambda_{\text{LSPR}}} \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{\text{LSPR}}}{\lambda_0}\right)^9 - 1}} \quad (103)$$

Puni izvod izraza (103) dan je u Dodatku C. Valja primjetiti da mode dijametar nanočestica dan izrazom (103) ovisi isključivo o eksperimentalnoj LSPR valnoj duljini λ_{LSPR} , teorijskoj rezonantnoj valnoj duljini λ_0 ($\lambda_0 = 384$ nm za srebrne nanočestice u vodi) te njihovoj razlici $\Delta\lambda$. U konstanti crvenog pomaka K_2 nalaze se dielektrične funkcije nanočestica i medija u kojem se nalaze. Pitanje fizikalne interpretacije konstante K_2 riješeno je preko definicije ekstinkcijskih udarnih presjeka i funkcije pomaka $f_2(D)$. Konkretno, promatramo dvije funkcije:

$$\sigma_e^+(D) = \sigma_a(D) + \sigma_s(D) = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} + \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (104)$$

$$\sigma_e^-(D) = \sigma_a(D) - \sigma_s(D) = 3\pi^2 \epsilon_m^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} - \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (105)$$

Funkcija $\sigma_e^+(D)$ predstavlja ekstinkcijski udarni presjek u Mievoj teoriji raspršenja i jednaka je sumi apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka koji su izvedeni u dipolnoj aproksimaciji iz [75]. S druge strane $\sigma_e^-(D)$ odgovara razlici apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka i predstavlja Lagrangian analogon ekstinkcijskog udarnog presjeka i ključna je funkcija za fizikalnu interpretaciju modela. Radi jednostavnosti zapisa, izraze (104) i (105) je moguće napisati:

$$\sigma_e^+(D) = K_1^* \frac{D^3}{\lambda} + K_2^* \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (106)$$

$$\sigma_e^-(D) = K_1^* \frac{D^3}{\lambda} - K_2^* \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (107)$$

gdje je $K_1^* = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$ i $K_2^* = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$. Analiza navedenih funkcija napravljena je na primjeru UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica sa LSPR valnom duljinom 395 nm i mode dijametrom log-normalne distribucije 19.3 nm. Dielektrične funkcije preuzete su iz [85].

Analiza funkcija $\sigma_e^+(D)$ i $\sigma_e^-(D)$ temelji se na traženju njihovih ekstrema budući da su oni relevantni za opis UV-Vis spektra na LSPR valnoj duljini. Konkretno, za funkciju $\sigma_e^+(D)$ pokazuje se da postoji globalni minimum koji se postiže za dijametar:

$$D_{\min} = -\sqrt[3]{\frac{1}{2} \frac{3 K_1^*}{K_2^*}} \lambda_{\text{LSPR}} \quad (108)$$

$$\sigma_e^+(D_{\min}) = -\frac{1}{4} \frac{K_1^{*2}}{K_2^*} \lambda_{\text{LSPR}}^2 \quad (109)$$

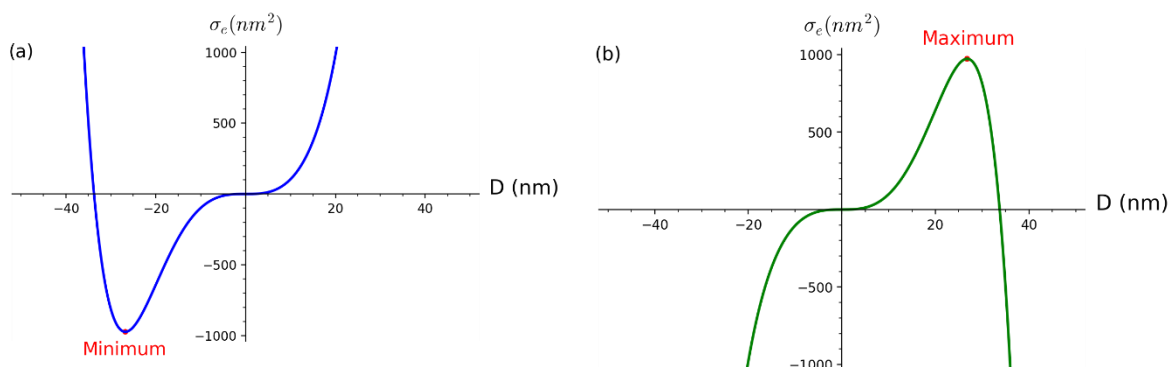
Fizikalna interpretacija dobivenih rezultata je izazovna. Razlog je u tome što su oba rezultata negativna i kao takva nemaju fizikalno značenje. No sama činjenica što ekstrem ekstinkcijskog udarnog presjeka postoji mora imati implikaciju na dijametar nanočestica koji odgovara LSPR valnoj duljini. S druge strane, funkcija $\sigma_e^-(D)$ koja predstavlja razliku apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka ima globalni maksimum koji se postiže za dijametar:

$$D_{\max} = \sqrt[3]{\frac{1}{2} \frac{3 K_1^*}{K_2^*}} \lambda_{\text{LSPR}} \quad (110)$$

$$\sigma_e^-(D_{\max}) = \frac{1}{4} \frac{K_1^{*2}}{K_2^*} \lambda_{\text{LSPR}}^2 \quad (111)$$

Valja primjetiti da su dobiveni rezultati pozitivni i simetrični u odnosu na ekvivalentne rezultate funkcije $\sigma_e^+(D_{\min})$. Time je dana prednost funkciji $\sigma_e^-(D)$ u fizikalnom objašnjenju korelacije između dijametara nanočestica koji odgovaraju LSPR valnoj duljini. Zanimljivo je promotriti ovaj rezultat iz druge perspektive: budući da funkcija $\sigma_e^-(D)$ predstavlja razliku apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka slijedi da je maksimum te funkcije na dijametru koji odgovara upravo LSPR-u. Razlog je u tome što na LSPR valnoj duljini apsorpcijski udarni presjek dostiže maksimum i razlika u odnosu na raspršni udarni presjek je najveća. Drugim riječima, LSPR valnoj duljini odgovara dijametar nanočestica D_{\max} . Na slici 56. su prikazane funkcije $\sigma_e^+(D)$ i $\sigma_e^-(D)$ sa označenim globalnim minimumom odnosno maksimumom za fiksirane $K_1^* = 40$, $K_2^* = 64151$ koji odgovaraju LSPR valnoj duljini 395 nm.

Zanimljivo je primjetiti konstrukciju funkcije $\sigma_e^-(D)$ budući da podsjeća na Lagrangian iz klasične mehanike koji je dan kao razlika kinetičke i potencijalne energije stoga rezultat za D_{\max} daje težinu rezultatu za D_{\min} odnosno interpretacija mjerenog $\sigma_e^+(D)$ je moguća preko funkcije $\sigma_e^-(D)$.



Slika 56. Funkcije (a) $\sigma_e^+(D)$ i (b) $\sigma_e^-(D)$ u ovisnosti o dijametru nanočestica. Na oba grafa su označeni globalni minimum odnosno maksimum navedenih funkcija.

Analiza funkcija $\sigma_e^+(D)$ i $\sigma_e^-(D)$ omogućila je fizikalnu pozadinu za interpretaciju i određivanje konstante crvenog pomaka K_2 . Konstanta crvenog pomaka K_2 pojavljuje se kao faktor u funkciji crvenog pomaka kako bi se uračunao efekt pomaka u valnoj duljini eksperimentalnog u odnosu na simulirani UV-Vis spektar. Sama konstanta je bezdimenzionalna no moguća interpretacija je $K_2 = \frac{\Delta\lambda}{\Delta D} \left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}} \right]$ tj. promjena valne duljine svjetlosti po promjeni dijametra. Sama funkcija crvenog pomaka odnosi se na redefiniciju dielektričnih funkcija koje su nužno

drugačije od korištenih no tome će biti posvećeno posebno potpoglavlje. Istraživanje utjecaja funkcije pomaka $f_2(D)$ najjednostavnije je preko ekstinkcijske efikasnosti na LSPR maksimumu. Produkt ekstinkcijske efikasnosti na teorijskom LSPR maksimumu simuliranog UV-Vis spektra i funkcije pomaka $f_2(D)$ daje ekstinkcijsku efikasnost na LSPR maksimumu eksperimentalnog spektra:

$$\frac{\sigma_e^+(D_{\max}, \lambda_0)}{\sigma_g(D_{\max}, \lambda_0)} \cdot K_2 \frac{D_{\max}^2}{D_{\max}^2 + (\Delta\lambda)^2} = \frac{\sigma_e^+(D_{\max}, \lambda_{\text{LSPR}})}{\sigma_g(D_{\max}, \lambda_{\text{LSPR}})} \quad (112)$$

Teorijski je očekivano $\lambda_0 \rightarrow \lambda_{\text{LSPR}}$ stoga možemo pisati:

$$K_2 \frac{D_{\max}^2}{D_{\max}^2 + (\Delta\lambda)^2} = 1 \quad (113)$$

iz čega uz pomoć relacije za maksimum ekstinkcijske efikasnosti slijedi:

$$K_2 = 1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{D_{\max}}\right)^2 = 1 + 4^{\frac{2}{3}} \left(\frac{K_2^*}{K_1^*}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{LSPR}}}\right)^2 \quad (114)$$

Konačni analitički izraz za dimenzije nanočestica slijedi iz (103) i (114) i glasi:

$$\mathbf{D_m = \sqrt[3]{1 + 4^{\frac{2}{3}} \left(\frac{K_2^*}{K_1^*}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{LSPR}}}\right)^2} \frac{\lambda_0}{\lambda_{\text{LSPR}}} \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{\text{LSPR}}}{\lambda_0}\right)^9 - 1}}} \quad (115)$$

gdje je $K_1^* = 3\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$ i $K_2^* = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$. Sve karakteristične dijemetre log-normalne raspodjele nanočestica po veličini (mode, medijan, srednji aritmetički, srednji volumni) moguće je dobiti preko izraza (101) i (115).

Rezultati dobiveni prema analitičkoj formuli (115) uspoređeni su sa podacima iz izvora [104].

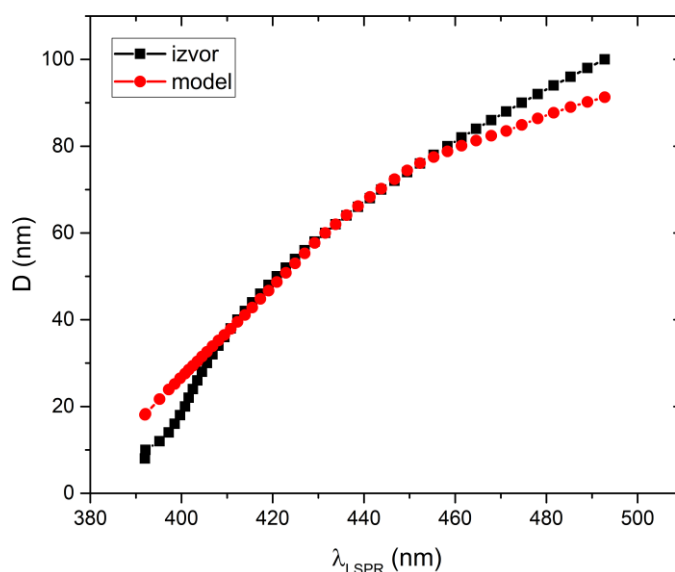
U Tablici 20. je dan pregled rezultata.

Tablica 20. LSPR valne duljine, stvarni dijametri iz referenci i modelirani dijametri prema formuli (115) za 47 koloidnih uzoraka srebrnih nanočestica.

Uzorak i	LSPR valna duljina λ_{LSPR}	Stvarni dijametar D	Modelirani dijametar D_m	Referenca
1	392	8	18.1	[104]
2	392.1	10	18.3	[104]
3	395.2	12	21.7	[104]
4	397.2	14	23.9	[104]
5	398.5	16	25.2	[104]
6	399.7	18	26.5	[104]
7	400.8	20	27.6	[104]
8	401.6	22	28.5	[104]
9	402.5	24	29.4	[104]
10	403.5	26	30.4	[104]
11	404.5	28	31.5	[104]
12	405.6	30	32.6	[104]
13	406.8	32	33.9	[104]
14	408.1	34	35.2	[104]
15	409.4	36	36.5	[104]
16	410.8	38	37.9	[104]
17	412.3	40	39.5	[104]
18	413.9	42	41.1	[104]
19	415.5	44	42.8	[104]
20	417.3	46	44.8	[104]
21	419.1	48	46.7	[104]
22	420.9	50	48.7	[104]
23	422.9	52	50.8	[104]
24	424.9	54	53.0	[104]
25	427	56	55.3	[104]
26	429.2	58	57.7	[104]
27	431.5	60	60.0	[104]
28	433.8	62	62.0	[104]
29	436.2	64	64.1	[104]
30	438.7	66	66.2	[104]

31	441.3	68	68.3	[104]
32	443.8	70	70.2	[104]
33	446.7	72	72.4	[104]
34	449.5	74	74.4	[104]
35	452.3	76	76.1	[104]
36	455.3	78	77.5	[104]
37	458.3	80	78.8	[104]
38	461.4	82	80.1	[104]
39	464.6	84	81.3	[104]
40	467.9	86	82.4	[104]
41	471.2	88	83.5	[104]
42	474.6	90	84.9	[104]
43	478.1	92	86.4	[104]
44	481.6	94	87.7	[104]
45	485.3	96	89.0	[104]
46	489	98	90.2	[104]
47	492.8	100	91.3	[104]

Tablica 20. prikazuje vrlo dobro slaganje modeliranih dijametara sa stvarnim u rasponu od [30..80] nm. Izvan tog raspona nastupaju devijacije. Razlog tome je dvojak: za nanočestice veličina manjih od 30 nm, ovisnost dielektričnih funkcija o veličini nanočestica postaje značajna zbog usporedivosti sa srednjim elektronskim putem i površinskim raspršenjem. S druge strane, za nanočestice veće od 80 nm, dolaze do izražaja viši multipolni članovi koji su zanemareni u izvodu analitičkog izraza (115) uslijed kompleksnosti konačnog izraza. Absolutna relativna pogreška svih uzoraka je $|\Delta| = \left| \frac{D-D_m}{D_m} \right| \cdot 100\% = 9.7\%$ dok je za raspon [30..80] nm ta greška svega $|\Delta| = 1.3\%$. Na slici 57. je grafički prikazano funkcionalno ponašanje dijametara iz Tablice 20. te je jasno vidljivo podudaranje u rasponu [30..80] nm dok je izvan tog raspona odstupanje značajnije. Može se pokazati da za raspon dijametara do 30 nm vrijedi formula brze ocjene dimenzija nanočestica $D_m = \Delta\lambda \cdot \left(\frac{\lambda_{LSPR}}{\lambda_0} \right)^3$.



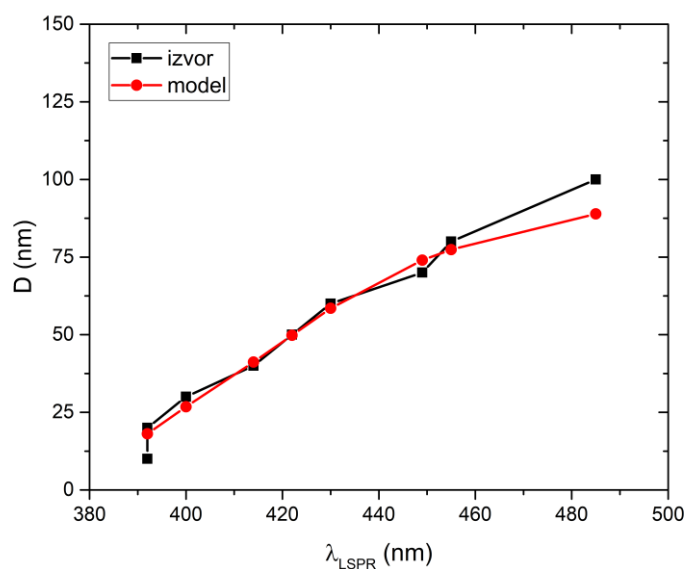
Slika 57. Usporedba ovisnosti stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za uzorke koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 20. Valja primjetiti odstupanje izvan raspona [30..80] nm.

Tablica 21. LSPR valne duljine, stvarni dijametri iz referenci i modelirani dijametri prema formuli (115) za 21 koloidni uzorak srebrnih nanočestica.

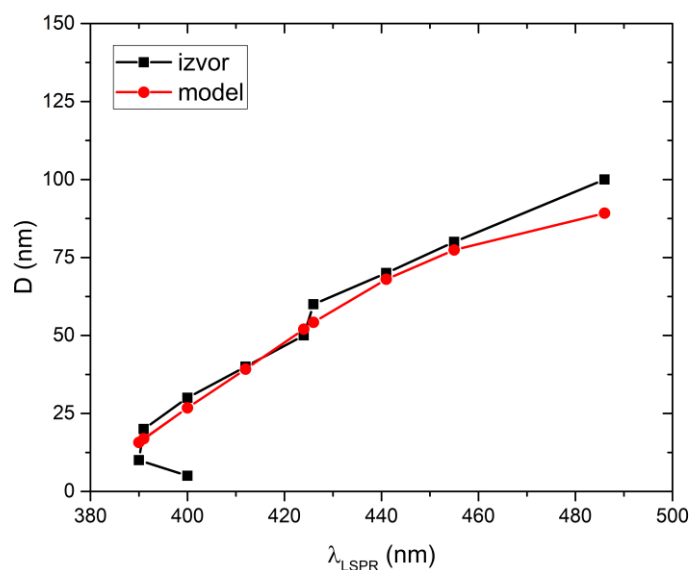
Uzorak i	LSPR valna duljina λ_{LSPR}	Stvarni dijametar D	Modelirani dijametar D_m	Referenca
1	392	10	18.1	[98]
2	392	20	18.1	[98]
3	400	30	26.8	[98]
4	414	40	41.2	[98]
5	422	50	49.8	[98]
6	430	60	58.5	[98]
7	449	70	74.0	[98]
8	455	80	77.4	[98]
9	485	100	88.9	[98]
10	486	200	89.2	[98]
11	400	5	26.8	[99]
12	390	10	15.7	[99]
13	391	20	16.9	[99]

14	400	30	26.8	[99]
15	412	40	39.2	[99]
16	424	50	52.0	[99]
17	426	60	54.2	[99]
18	441	70	68.0	[99]
19	455	80	77.4	[99]
20	486	100	89.2	[99]
21	468	200	82.5	[99]

Iz Tablice 21. je vidljivo analogno ponašanje kao i u Tablici 20.. Dakle za raspon izvan [30..80] nm nastaju odstupanja iz istih fizikalnih razloga kao i ranije. Najveći doprinos apsolutnoj relativnoj pogrešci dolazi od dijametara 100 i 200 nm što je i očekivano i ona iznosi $|\Delta| = \left| \frac{D-D_m}{D_m} \right| \cdot 100\% = 25.9\%$. Ako se uzme u obzir samo raspon [30..80] nm ta pogreška postaje $|\Delta| = 4.62\%$. Slika 58. prikazuje ovisnost stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za prvih 10 uzoraka iz Tablice 21. Očekivano, odstupanja nastaju za nanočestice manje od 20 nm i veće od 80 nm. Slika 59. prikazuje ovisnost stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za uzorke 11-21. Kao i u prethodnom slučaju, odstupanja nastaju za dimenzije manje od 20 nm i veće od 80 nm.



Slika 58. Usporedba ovisnosti stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za prvih 10 uzoraka koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 21. Valja primjetiti odstupanje izvan raspona [20..80] nm.

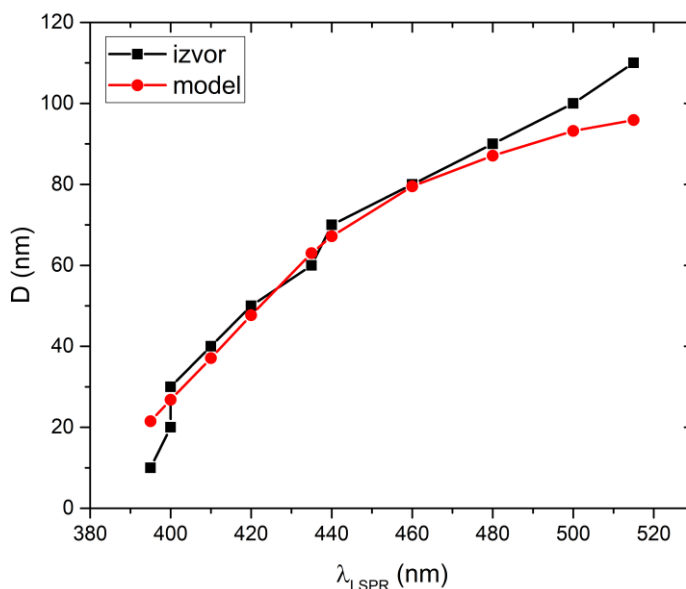


Slika 59. Usporedba ovisnosti stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za uzorke 11-21 koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 21. Valja primjetiti odstupanje izvan raspona [20..80] nm.

Tablica 22. LSPR valne duljine, stvarni dijametri iz referenci i modelirani dijametri prema formuli (115) za 11 koloidnih uzoraka srebrnih nanočestica.

Uzorak i	LSPR valna duljina λ_{LSPR}	Stvarni dijametar D	Modelirani dijametar D_m	Referenca
1	395	10	21.5	[100]
2	400	20	26.8	[100]
3	400	30	26.8	[100]
4	410	40	37.1	[100]
5	420	50	47.7	[100]
6	435	60	63.0	[100]
7	440	70	67.2	[100]
8	460	80	79.5	[100]
9	480	90	87.1	[100]
10	500	100	93.2	[100]
11	515	110	95.9	[100]

Na temelju Tablice 22. mogu se izvući isti zaključci kao i za prethodne podatke. Za dijemetre 10 i 20 nm kao i 100 i 110 nm odstupanja su očita. Apsolutna relativna pogreška sada iznosi $|\Delta| = \left| \frac{D-D_m}{D_m} \right| \cdot 100\% = 18.6\%$ dok za raspon [30..90] nm iznosi $|\Delta| = 5\%$. Slika 60. prikazuje ovisnost stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za svih 11 uzoraka iz Tablice 22. Raspon dijametara sa vrlo dobrim podudaranjem je [20..90] nm.



Slika 60. Usporedba ovisnosti stvarnih i modeliranih dijametara o LSPR valnoj duljini za uzorke koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 22. Valja primjetiti odstupanje izvan raspona [20..90] nm.

U ovom potpoglavlju opisana je procedura izvoda analitičkog modela za dimenzije koloidnih nanočestica. Analitička formula za mode dijametar koloidnih nanočestica funkcija je teorijske LSPR valne duljine, eksperimentalne LSPR valne duljine, njihove razlike te dielektričnih funkcija nanočestica i medija. Izvod se temelji na promatranju utjecaja funkcija pomaka $f_2(D)$ i $f_3(D)$ na simulirani UV-Vis spektar u svrhu rekonstrukcije eksperimentalnog UV-Vis spektra. Pokazuje se da je relevantnija funkcija pomaka $f_2(D)$ odnosno konstanta K_2 koja iako bezdimenzionalna predstavlja pomak u valnoj duljini relativno na promjenu dijametara nanočestica. Određivanje konstante K_2 zahtijevalo je analizu funkcija $\sigma_e^+(D)$ i $\sigma_e^-(D)$ gdje prva predstavlja ekstinkcijski udarni presjek prema Mievoj teoriji raspršenja dok je druga umjetno konstruirana i predstavlja razliku apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka. Pokazuje se da su ekstremi navedenih funkcija simetrični što je relevantno za fizikalnu interpretaciju konstante K_2 . Konkretno, vrijednost dijametara D_{max} za koju se postiže maksimum funkcije $\sigma_e^-(D)$

odnosno maksimalna razlika apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka mora odgovarati LSPR maksimumu UV-Vis spektra. Prema rezultatima jednostavnog modela iz potpoglavlja 4.3.1. slijedi veza između mode dijametara log-normalne raspodjele nanočestica i dijametara koji maksimizira funkciju $\sigma_e^-(D)$. Time je dana veza između eksperimentalnih parametara sintetiziranih nanočestica i njihovih optičkih svojstava. Usporedba modeliranih dijametara za onima iz različitih izvora pokazano je da je najbolje podudaranje u rasponu [30..80] nm. Za nanočestice manje od 30 nm nužna je korekcija dielektričnih funkcija srebra uslijed usporedivosti srednjeg elektronskog puta i veličine nanočestica dok je za nanočestice veće od 80 nm nužno uvesti više multipolne članove ekstinkcijskog udarnog presjeka u opisu UV-Vis spektra.

4.4. Funkcija prilagodbe UV-Vis spektra i rekonstrukcija raspodjele nanočestica po veličini

Julio Car and Nikša Krstulović: Fitting Procedure to Reconstruct the Size Distribution and the Concentration of Silver Colloidal Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Nanomaterials* 12, no. 19: 3302. (2022.) [19]

U svrhu potpunog opisa UV-Vis spektra srebrnih nanočestica, razvijena je funkcija prilagodbe prema neovisnom i nekonvencionalnom pristupu. Novoizvedena funkcija prilagodbe temelji se na Beer-Lambertovom zakonu, log-normalnoj funkciji raspodjele nanočestica po veličini te Mievoj teoriji raspršenja no razlikuje se od postojećih Mie i Mie-Gans pristupa rekonstrukciji UV-Vis spektra. Inovativnost ovog pristupa je u tome što funkcija prilagodbe ne koristi nikakav dielektrični model permitivnosti te je samim time iz jednadžbe isključena ovisnost o dielektričnim funkcijama nanočestica i medija u kojem se nalaze. Također, funkcija prilagodbe se temelji na 10 fizikalnih parametara što omogućuje da se direktno iz prilagodbe odrede svojstva nanočestica koje se nalaze u koloidnoj otopini. Razvijena funkcija prilagodbe verificirana je na 33 neovisna UV-Vis spektra srebrnih nanočestica kako laserski sintetiziranih tako i kemijski sintetiziranih čime je pokazano da vrijedi neovisno o metodi proizvodnje nanočestica. Originalnost funkcije prilagodbe je u tome što omogućuje određivanje mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica u koloidnoj otopini direktno iz UV-Vis spektra čime je omogućena rekonstrukcija raspodjela po veličini ispitivanih nanočestica. Detaljna analiza i definicija svih parametara o kojima funkcija prilagodbe ovisi je dana s naglaskom na Lorentzian ovisnost kojom je Beer-Lambertov zakon proširen i fizikalno objašnjenje u analogiji sa harmoničkim oscilatorom za lokaliziranu površinsku plazmonska rezonanciju u srebrnim nanočesticama. Na temelju parametara prilagodbe rekonstruirana je raspodjela po veličini nanočestica te određena njihova koncentracija u koloidnim otopinama.

Primjene nanočestica u brojnim područjima poput katalize, optoelektronike, energetike, senzoričke, toksikologije, nanomedicine, tretmana raka uvelike ovise o dimenziji nanočestica budući da ona određuje njihova svojstva. Činjenica da je LSPR frekvencija srebrnih nanočestica niža od frekvencije gušenja te se nalazi u vidljivom području spektra [77] proširuje njihovu primjenu i na stanično oslikavanje i označavanje molekula. Kolorimetrijska varijacija koloidnih otopina indikator je kemijske aktivnosti unutar otopine, ali i direktni indikator dimenzije nanočestica budući da je LSPR valna duljina funkcija dijametra nanočestica. Konvencionalne tehnike za određivanje dimenzija i koncentracija nanočestica uključuju elektronsku

mikroskopiju, atomsku mikroskopiju, dinamičko raspršenje svjetlosti, rendgensku difrakciju, pulsne senzore otpora, induktivno-vezanu plazma masenu spektroskopiju itd. Sve navedene tehnike su vremenski i tehnički zahtjevne uslijed čega je nužna jednostavna i brza alternativa koju daje UV-Vis spektroskopija. Potreba za funkcijom prilagodbe je dakle u tome što omogućuje direktno očitavanje izlaznih parametara koji karakteriziraju nanočestice. Postojeći modeli za određivanje dijametara koloidnih nanočestica razvijeni od drugih autora često uključuju konstante prilagodbe koje nisu fizikalno definirane već isključivo rezultat prilagodbe. Razvijena funkcija prilagodbe u ovom radu ima sve parametre prilagodbe fizikalno definirane što je pokazano kroz proces njenog izvoda. Za provjeru valjanosti funkcije prilagodbe korištena su ukupno 33 UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica od čega je 5 autorskih uzoraka dobivenih laserskom ablacijom [16], 25 UV-Vis spektara komercijalno dostupnih od tvrtke Nanocomposix i 3 neovisna od raznih autora [105] [106] [107]. Od 25 UV-Vis spektara tvrtke Nanocomposix, 10 čine NanoXact srebrne nanočestice stabilizirane natrijevim citratom [98], 10 čine BioPure srebrne nanočestice očišćene od svih kemijskih stabilizatora [99] te 5 čine Econix srebrne nanočestice površinski stabilizirane sa PVP (polivinilpirolidon) [108].

UV-Vis spektar dan kao ovisnost absorbancije o valnoj duljini pouzdan je pokazatelj interakcije elektromagnetskog zračenja sa materijom na nanoskali. Procesi absorpcije i raspršenja svjetlosti na nanočesticama funkcija su dimenzija i oblika nanočestica kao i valne duljine i dielektričnih konstanti materijala koji ih čini te okolnog medija u kojem su disperzirane. Kako bi se istražila optička svojstva nanočestica korištenjem elektrodinamičkog modela nužno je poznavati statističku raspodjelu nanočestica po veličini budući da Beer-Lambertov zakon za volumne faktore popunjenosti ispod određene granice dozvoljava određivanje absorbancije koloidnog sustava nanočestica kao sume produkata ekstinkcijskih udarnih presjeka i koncentracija nanočestica po pojedinim dijametrima u rasponu dijametara nanočestica prisutnih u koloidnoj otopini. Prema mjerenjima AFM, TEM i DLS tehnikama pokazano je da je raspodjela nanočestica po veličini u koloidnim otopinama log-normalna te je karakteriziraju dva parametra: mode (najčešći) dijametar i standardna devijacija distribucije. Funkcionalno poznavanje raspodjele nanočestica po veličini omogućuje određivanje koncentracije nanočestica u određenom rasponu dijametara što uz analitički oblik ekstinkcijskog udarnog presjeka i optičkog puta omogućuje određivanje absorbancije uzorka na određenoj valnoj duljini. Beer-Lambertov zakon daje linearnu vezu između absorbancije i ekstinkcijskog udarnog presjeka, koncentracije i optičkog puta svjetlosti u koloidnom uzorku:

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \frac{1}{\ln(10)} \sigma_e c_A l \quad (116)$$

što je direktno dobiveno iz eksponencijalnog oblika $10^{-A} = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\sigma_e c_A l}$. Tablica svih parametara iz ovog potpoglavlja dana je u dodatku P6. Komponente Beer-Lambertovog zakona redom su:

1. Ekstinkcijski udarni presjek σ_e : Mieva teorija raspršenja definira ekstinkcijski udarni presjek kao sumu absorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka preko efikasnosti absorpcije odnosno raspršenja i geometrijskog udarnog presjeka. Ekstinkcijski udarni presjek predstavlja omjer energije ekstinkcije i upadnog toka zračenja te je za metalne nanočestice višestruko veći od geometrijskog udarnog presjeka. Analitičkim rješavanjem Maxwellovih jednadžbi elektromagnetskih valova za sferne nanočestice u dipolnom limitu dobivaju se izrazi za udarne presjeke:

$$\sigma_a = 3\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \frac{D^3}{\lambda} = K_1 \frac{D^3}{\lambda} \quad (117)$$

$$\sigma_s = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \frac{D^6}{\lambda^4} = K_2 \frac{D^6}{\lambda^4} \quad (118)$$

Kao što će se pokazati, udarni presjeci u dipolnom limitu dovoljni su za opis UV-Vis spektra nanočestica u rasponu od 20 do 90 nm.

2. Koncentracija nanočestica c : definirana kao omjer ukupnog broja nanočestica i volumena medija u kojem se nalaze. Pritom razlikujemo dvije vrste koncentracija: volumnu c_V i apsorpcijsku c_A . Volumna koncentracija c_V ovisi o ukupnom volumenu nanočestica disperziranih u mediju (za laserski sintetizirane odgovara volumenu ablacijskog kratera), volumenu jedne nanočestice i statističkoj distribuciji nanočestica po veličini (log-normal). S druge strane definira se apsorpcijska koncentracija c_A koja se nalazi u Beer-Lambertovom zakonu i koja se razlikuje od volumne koncentracije c_V . Razlika dolazi od efektivnog dijametara nanočestica koji supstituira cijeli raspon dijametara nanočestica koje se nalaze u koloidnoj otopini za različite valne duljine upadne svjetlosti na koloidni uzorak. Naime, iako je koncentracija nanočestica koju pojedine valne duljine svjetlosti 'vide' u osvijetljenom volumenu koloidnog uzorka jednaka, efektivni dijametar koji predstavlja ansambl nanočestica se razlikuje po pitanju apsorpcijske i raspršne efikasnosti za pojedinu valnu duljinu. Ta promjena efektivnog dijametara utječe na efektivnu koncentraciju nanočestica koja je funkcija dijametara

nanočestica i valne duljine svjetlosti za definiran ekstinkcijski udarni presjek ili ekvivalentno utječe na efektivan ekstinkcijski udarni presjek za definiranu volumnu koncentraciju nanočestica. U prvom slučaju ta efektivna koncentracija je upravo ono što definiramo kao apsorpcijska koncentracija c_A . Hipoteza je da funkcija koja opisuje ovisnost efektivne koncentracije odnosno efektivnog udarnog presjeka o dijametru nanočestica i valnoj duljini ima Lorentzian oblik budući da fizikalno predstavlja crveni pomak raspršenih valnih duljina svjetlosti uslijed elektromagnetske depolarizacije uzrokovane dimenzijom nanočestica. Razlog zašto je Lorentzian najprikladnija funkcija za opis ovog fenomena je višestruk. Štoviše, postoje barem 3 razloga koja idu u prilog upravo toj funkciji. Više o tim razlozima bit će riječi u diskusiji.

3. Optički put l : linearna dimenzija koloidnog uzorka kroz koju se transmitira svjetlost

Dakle, razvijena funkcija prilagodbe temelji se na Beer-Lambertovom zakonu i čine je apsorpcijski i raspršni udarni presjek, efektivna koncentracija (apsorpcijska koncentracija c_A) i optički put l . Matematički, za ekstinkcijski udarni presjek vrijedi relacija:

$$\sigma_e = K_1(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_m) \frac{D_j^3}{\lambda} + K_2(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_m) \frac{D_j^6}{\lambda^4} \quad (119)$$

dok za volumnu koncentraciju c_V vrijedi:

$$c_V(D_j) = \frac{N_j(D_j)}{V_{liq}} = \frac{V_{eff}}{V_j V_{liq}} \cdot p(D_j) = \frac{6V_{eff}}{V_{liq} \pi D_j^3} \cdot p(D_j) = \frac{6V_{eff}}{V_{liq} \pi D_j^3} \cdot \frac{f(D_j) \Delta D}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D) dD} \quad (120)$$

Broj nanočestica sa dijametrom D_j je dakle dan kao omjer produkta efektivnog volumena kratera i vjerojatnosti pojave nanočestice sa dijametrom D_j i volumena nanočestice sa dijametrom D_j . Vjerojatnost $p(D_j)$ je dana log-normalnom funkcijom za koju možemo pisati:

$$f(D_j) = \frac{P}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_m e^{\frac{s^2}{2}}} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_m))^2)}{2s^2}} \right) \quad (121)$$

gdje parametar P predstavlja površinu ispod log-normalne raspodjele i ujedno ukupan broj nanočestica za koje je raspodjela napravljena. Matematički, za parametar P vrijedi:

$$\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D) dD = P \quad (122)$$

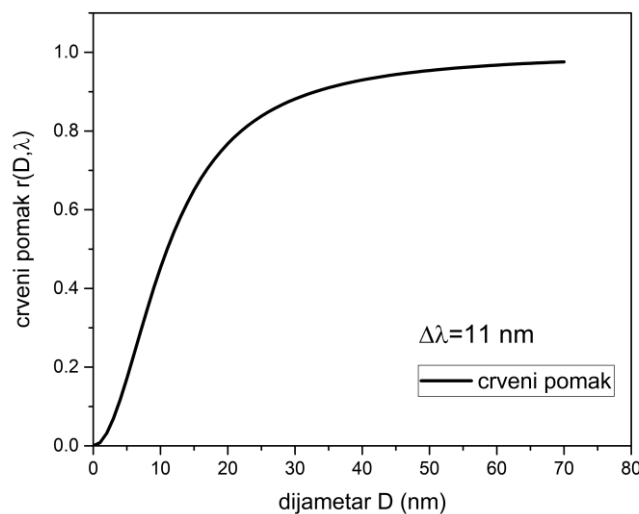
Parametri karakteristični za log-normalnu raspodjelu su pritom mode dijаметar D_m i standardna devijacija s . Apsorpcijska koncentracija je dana kao produkt volumne koncentracije c_V i funkcije crvenog pomaka $r(D, \lambda)$:

$$c_A(D, \lambda) = c_V(D) \cdot r(D, \lambda) \quad (123)$$

pri čemu $r(D, \lambda)$ predstavlja funkciju crvenog pomaka i u slučaju efektivne koncentracije uvodi ovisnost o valnoj duljini. Valja primjetiti sljedeće: funkcija $r(D, \lambda)$ je pretpostavljena kao Lorentzian u varijabli valne duljine no ujedno je i funkcija dijametra. Kako bi se istražila ovisnost o dijamentru i time odredila efektivna (apsorpcijska) koncentracija nužno je fiksirati valnu duljinu. Prirodan odabir fiksne valne duljine je valna duljina LSPR-a budući da je crveni pomak najuočljiviji na maksimumu UV-Vis spektra. Funkcija crvenog pomaka $r(D, \lambda)$ je dana sa:

$$r(D_i, \lambda) = K \cdot \frac{D_i^2}{D_i^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (124)$$

gdje je K bezdimenzionalna konstanta crvenog pomaka oblika $\left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}}\right]$ što je moguće interpretirati kao $\left[\frac{\Delta\lambda}{\Delta D}\right]$ tj. pomak spektra po valnoj duljini s obzirom na promjenu dijametra nanočestica, D_i je dijаметar nanočestica u rasponu $D_i = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$ i $\Delta\lambda = \lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_0$ pomak eksperimentalne LSPR valne duljine u odnosu na teorijsku. Teorijska valna duljina rezonancije λ_0 je ona za koju je zadovoljen Frochlihov uvjet: $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$. Graf funkcije crvenog pomaka dan je na Slici 61.



Slika 61. Crveni pomak nanočestica dijametara D za konstantu $K = 1$ i fiksni $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$.

Iz slike 61. je vidljivo da za fiksni pomak u valnoj duljini $\Delta\lambda$ i fiksnu konstantu K , veza crvenog pomaka o dijametri D je nelinearna i asimptotski teži ka vrijednosti K . Valja primjetiti da postoji jednoznačna veza između D i K takva da je $r(D, \lambda) = 1$ što je posljedica veze D i $\Delta\lambda$. Pritom je D onaj dijametar nanočestica koji supstituira cijeli raspon nanočestica sa dijametrom $D_i = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$ što se pokazuje da je mode dijametar D_m .

Funkcija prilagodbe kao nezavisnu varijablu koristi valnu duljinu svjetlosti λ s obzirom na činjenicu da je UV-Vis spektar ovisnost absorpcije o valnoj duljini. Stoga valja modelirati crveni pomak $r(D, \lambda)$ po varijabli D kako bi se dobila ovisnost isključivo o valnoj duljini λ . Budući da se dijametar D javlja kao varijabla i u ekstinkcijskom udarnom presjeku i koncentraciji nanočestica, potrebno je naći vezu između dijametara D i valne duljine λ . Budući da se u koloidnoj otopini nalaze nanočestice u rasponu dijametara $D_i = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$, moguće je napisati $D_i = D \cdot \frac{\lambda_{LSPR}}{\lambda}$ gdje je D nepoznat dijametar koji je rezultat funkcije prilagodbe, a λ_{LSPR} eksperimentalna valna duljina LSPR-a. Teorijski je očekivano da je D blago pomaknut u odnosu na mode dijametar D_m budući da je $\frac{\lambda_{LSPR}}{\lambda_0} \neq 1$. Valja naglasiti sljedeće: ekstinkcijski udarni presjek, koncentracija i funkcija crvenog pomaka su sve funkcije dijametara nanočestica. Budući da općenito vrijedi $A(\lambda)\ln(10) = \sum_i \sigma_e(D_i, \lambda) \cdot c(D_i) \cdot r(D_i, \lambda) \cdot l$, očekivano je da su dijometri D_i u ekstinkcijskom udarnom presjeku i koncentraciji ekvivalentni no postavlja se pitanje što je sa dijametrima D_j u funkciji crvenog pomaka? Naime, prema [109] pokazuje se da je FWHM UV-Vis spektra obrnuto proporcionalan dijametri nanočestica što znači da su UV-Vis spektri manjih nanočestica širi od spektara većih nanočestica. To znači da je dijetre D_j u funkciji $r(D_j, \lambda)$ moguće modelirati kao $D_j = D \cdot \frac{\lambda}{\lambda_{LSPR}}$ što je inverzno od D_i . Pritom je dijametar D identičan za D_i i D_j budući da on skalira vezu dijametar-valna duljina. Valjanost ovakvih modela pokazat će se kasnije prilikom prilagodbe razvijene funkcije. Također funkcija crvenog pomaka bez fiksnog pomaka postaje $r(D_j, \lambda) = K \cdot \frac{D_j^2}{D_j^2 + (\lambda - \lambda_0)^2}$. Dakle, u ekstinkcijskom udarnom presjeku i koncentraciji stoji dijametar D_i dok u funkciji crvenog pomaka stoji dijametar D_j . Od parametara u funkciji prilagodbe preostaje definirati konstantu crvenog pomaka K . Svih 10 parametara u funkciji prilagodbe dano je u Tablici 23.

Tablica 23. 10 fizikalno definiranih parametara u razvoju funkcije prilagodbe UV-Vis spektra

Simbol	Značenje
V_{eff}	efektivni volumen kratera
V_{liq}	volumen tekućine
D_m	mode dijametar log-normalne raspodjele
D	skalirani dijametar
s	standardna devijacija log-normalne raspodjele
K_1	efektivni apsorpcijski član udarnog presjeka
x_0	korigirana valna duljina LSPR-a
λ_0	teorijska valna duljina LSPR-a
l	optički put
A_0	odsječak
R^2	statistički faktor (=0.99)

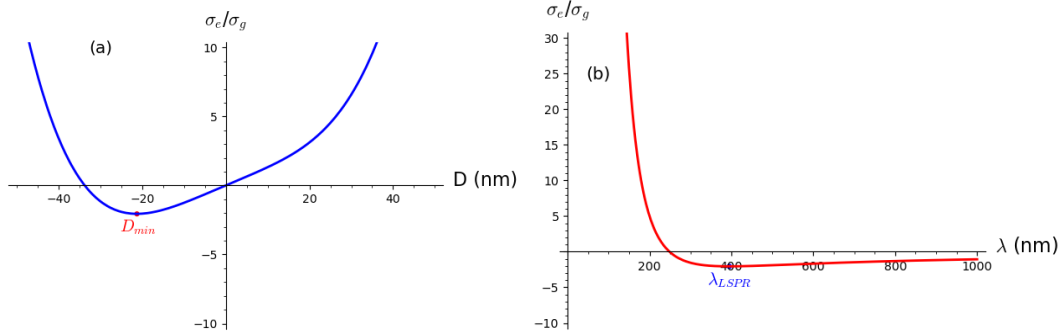
Konstanta crvenog pomaka K se definira kao pomak u valnoj duljini raspršene svjetlosti po jediničnom dijametru te je bezdimenzionalna ($\left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}}\right]$), a ovisi o dielektričnim svojstvima nanočestica, veličini i raspodjeli po veličini nanočestica u koloidnoj otopini. Teorijski izvod konstante K polazi od ekstinkcijske efikasnosti nanočestica na danj valnoj duljini svjetlosti. Ekstinkcijska efikasnost definira se kao omjer ekstinkcijskog udarnog presjeka i geometrijskog udarnog presjeka $\sigma_g = \frac{\pi}{4} D^2$:

$$\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right) \left(\frac{D}{\lambda}\right) = \frac{4}{\pi} \frac{D}{\lambda} \left(K_1(\lambda) + K_2(\lambda) \left(\frac{D}{\lambda}\right)^3 \right) \quad (125)$$

Ukoliko fiksiramo parametre $K_1(\lambda)$, $K_2(\lambda)$ i λ što je moguće za određenu valnu duljinu (u ovom slučaju LSPR) dobivamo ovisnost ekstinkcijske efikasnosti o dijametru nanočestica. Grafički i računski se pokazuje da ovisnost $\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right) (D)$ ima minimum. Matematički, taj minimum se ostvaruje za:

$$\frac{\partial \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)}{\partial D} = 0 \rightarrow D_{\min} = -\sqrt[3]{\frac{1}{4} \frac{K_1(\lambda)}{K_2(\lambda)}} \lambda \quad (126)$$

Na Slici 62. je prikazana funkcionalna ovisnost $\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)\left(\frac{D}{\lambda}\right)$ u dva slučaja: (a) graf ovisnosti ekstinkcijske efikasnosti o dijametri nanočestica za fiksne $K_1(\lambda_{LSPR})$, $K_2(\lambda_{LSPR})$ i λ_{LSPR} i (b) graf ovisnosti ekstinkcijske efikasnosti o valnoj duljini svjetlosti za fiksne $K_1(\lambda_{LSPR})$, $K_2(\lambda_{LSPR})$ i D .



Slika 62. Ovisnost ekstinkcijske efikasnosti nanočestica o (a) dijametri i (b) valnoj duljini svjetlosti. Korištene su dielektrične konstante [85].

Budući da je minimalni dijametar $D_{min} < 0$, fizikalno on ne predstavlja nanočestice u koloidnoj otopini no matematički predstavlja ekstrem na kojeg funkcija crvenog pomaka djeluje te pomiče spektar. Ovaj ekstrem je utoliko povoljan jer je njegovim pomicanjem najuočljiviji efekt funkcije crvenog pomaka. Fizikalno, mora vrijediti:

$$\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)(D_0, \lambda_0) \cdot K \cdot \frac{D^2}{(\Delta\lambda)^2 + D^2} = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)(D_{LSPR}, \lambda_{LSPR}) \quad (127)$$

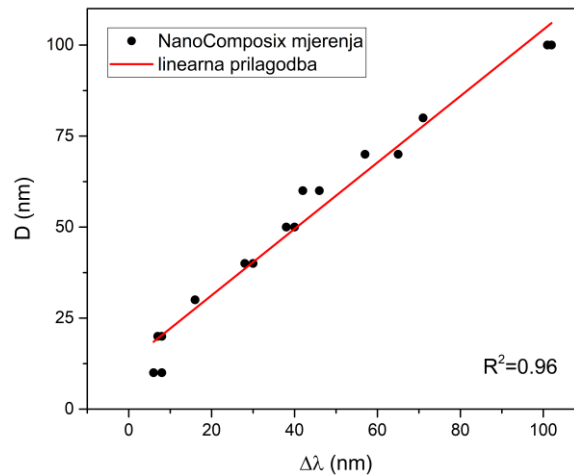
što predstavlja pomak ekstinkcijske efikasnosti sa teorijske rezonancije λ_0 dane dielektričnim funkcijama bulk materijala na ekstinkcijsku efikasnost eksperimentalne LSPR valne duljine λ_{LSPR} . Pritom dijametri D_0 i D_{LSPR} predstavljaju minimalne dijemetre nanočestica za dane valne duljine dok je dijametar D u funkciji crvenog pomaka još uvijek nedefiniran. Budući da konstanta crvenog pomaka mora biti vezana za određene nanočestice odnosno njihovu karakterističnu valnu duljinu LSPR-a, može se napisati:

$$\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)(D_{LSPR}, \lambda_{LSPR}) \cdot K \cdot \frac{D_{LSPR}^2}{(\Delta\lambda)^2 + D_{LSPR}^2} = \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right)(D_{LSPR}, \lambda_{LSPR}) \quad (128)$$

budući da ovaj izraz mora vrijediti za svaki par (D, λ) tako vrijedi i za $D = D_{LSPR}$. Iz toga slijedi da mora vrijediti $r(D_{LSPR}, \lambda) = K \cdot \frac{D_{LSPR}^2}{(\Delta\lambda)^2 + D_{LSPR}^2} = 1$ odnosno:

$$K = 1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{D_{\text{LSPR}}}\right)^2 = 1 + 4^{\frac{2}{3}} \left(\frac{K_2(\lambda_{\text{LSPR}})}{K_1(\lambda_{\text{LSPR}})}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{LSPR}}}\right)^2 \quad (129)$$

Dobiven izraz za konstantu crvenog pomaka K ovisi isključivo o valnim duljinama teorijskog i eksperimentalnog LSPR-a kao i o dielektričnim funkcijama koje se nalaze u $K_1(\lambda_{\text{LSPR}})$ i $K_2(\lambda_{\text{LSPR}})$. Zanimljivo je da se nigdje ne pojavljuje ovisnost o veličini i raspodjeli po veličini nanočestica iako je očekivano da konstanta crvenog pomaka o njima ovisi. Iz tog se nameće zaključak da se dijametar nanočestica kao parametar nalazi u omjeru valnih duljina $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{LSPR}}}$. Teorijski je poznato i eksperimentalno izmjereno da funkcionalna ovisnost λ_{LSPR} o D postoji [93]. Za potrebe ovog rada provedena je prilagodba ovisnosti $D(\lambda_{\text{LSPR}})$ za neovisna mjerenja tvrtke NanoComposix na NanoXact i BioPure nanočesticama. Dobivena je linearna ovisnost $D(\lambda_{\text{LSPR}}) = 13 + 0.91 \cdot |\lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_0|$, a graf je prikazan na slici 63.

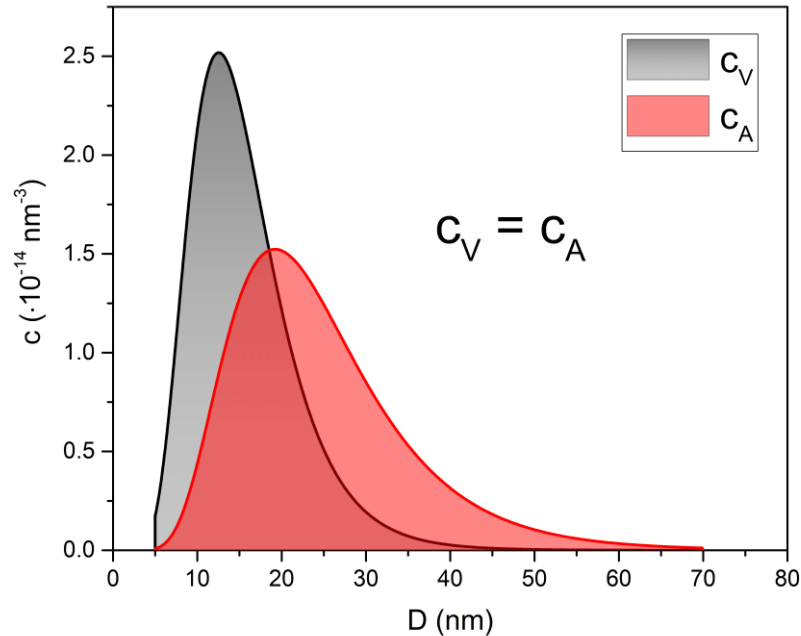


Slika 63. Ovisnost mode dijametra nanočestica dobivenih TEM mjerenjima tvrtke NanoComposix o pomaku eksperimentalne od teorijske LSPR valne duljine.

Kako bi se izolirala direktna ovisnost konstante crvenog pomaka o raspodjeli nanočestica po veličini, valja promotriti identitet $c_V = c_A$. Volumna koncentracija c_V dana je preko raspodjele volumena nanočestica i definirana je izrazom (120) dok je apsorpcijska koncentracija c_A dana preko raspodjele broja nanočestica po dijametru i za nju vrijedi:

$$c_A(D_j) = c_A \cdot p(D_j) = c_A \cdot \frac{f(D_j)\Delta D}{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D)dD} \quad (130)$$

Promotrimo li raspodjele $c_V(D_j)$ i $c_A(D_j)$ grafički (slika 64.), vidimo da je funkcionalno ponašanje s dijametrom slično, no razlika u položaju ekstrema postoji.



Slika 64. Raspodjela volumne $c_V(D)$ i apsorpcijske $c_A(D)$ koncentracije po dijametru nanočestica za koloidni uzorak Ag_5.

Razlog je u činjenici što je volumna koncentracija dana volumnom raspodjelom nanočestica koja pomiče raspodjelu koncentracije prema manjim dijametrima, dakle ulijevo dok je apsorpcijska koncentracija dana brojčanom log-normalnom raspodjelom nanočestica. Uvjet jednakosti ukupnih koncentracija po cijelom rasponu dijametara nužan je zbog činjenice što je koncentracija jedinstvena i nepromjenjiva za dani koloidni sustav nanočestica stoga je moguće pisati:

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} c_A(D) dD = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} c_V(D) dD \quad (131)$$

Kvalitativno još valja primjetiti da postoji takav dijametar D_j da vrijedi $c_V(D_j) = c_A(D_j)$ koji, kako će se pokazati, nije slučajan. Integriranjem izraza za volumnu i apsorpcijsku koncentraciju prema jednadžbi (131) dobivamo:

$$c_A = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{D_m^3 e^{-\frac{3}{2}s^2}} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\left(D_m e^{-\frac{1}{2}s^2}\right)^3} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3} = c_V \quad (132)$$

gdje se kao supstitucijski dijаметar za cijeli raspon dijametara nanočestica u koloidnoj otopini javlja $\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{1}{2}s^2}$ odnosno srednji volumni dijаметar. Interesantno je to da upravo dobiveni srednji volumni dijаметar odgovara onom dijametru D za koji su raspodjele $c_V(D)$ i $c_A(D)$ jednake što odgovara njihovom presjeku na slici 64. Dakle, uvjet jednakosti ukupnih koncentracija fiksira presjek raspodjela koncentracija po dijametru i daje dijаметar koji supstituira čitav raspon dijametara nanočestica u koloidnoj otopini. Drugim riječima, poznavanjem samo srednjeg volumnog dijametara za raspodjelu nanočestica u koloidnom sustavu koja prati log-normalnu raspodjelu, moguće je odrediti ukupnu koncentraciju nanočestica u tom sustavu.

Djelovanjem funkcije crvenog pomaka na volumnu koncentraciju kako bi se uračunao efekt spektralnog pomaka daje relaciju:

$$\int_{D_{min}}^{D_{max}} c_A(D) dD = \int_{D_{min}}^{D_{max}} c_V(D) \cdot K \cdot \frac{D^2}{(\Delta\lambda)^2 + D^2} dD \quad (133)$$

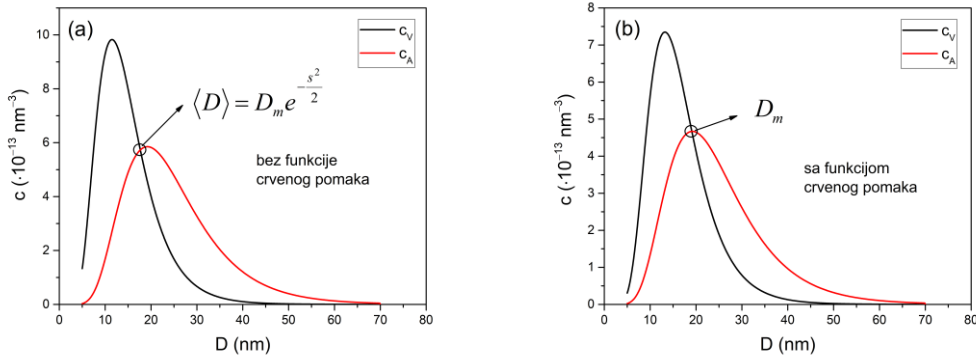
Rješavanjem dobivene jednadžbe dobivamo izraz za apsorpcijsku koncentraciju:

$$c_A = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{\int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{1}{D^3} p(D) \cdot r(D, \lambda) dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} p(D) dD} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot K \cdot \frac{1}{D_m} \frac{1}{((\Delta\lambda)^2 + D_m^2)} \quad (134)$$

Valja napomenuti da integral u brojniku izraza (134) nije moguće analitički riješiti, no zatvoreni oblik je određen numeričkim testiranjem. Rezultat kojeg je moguće odmah uočiti je da utjecaj funkcije crvenog pomaka uklanja ovisnost o standardnoj devijaciji log-normalne raspodjele nanočestica te se kao jedini relevantan parametar nameće mode dijаметar D_m .

Usporedimo li apsorpcijske odnosno volumne koncentracije sa i bez funkcije crvenog pomaka uočavamo pomicanje presjeka apsorpcijske i volumne koncentracije sa srednjeg volumnog dijametara $\langle D \rangle$ na mode dijаметar D_m . Upravo utjecaj funkcije crvenog pomaka na supstitucijski dijаметar sviju nanočestica u koloidnom sustavu osigurava određivanje ukupne koncentracije nanočestica budući da je mode dijаметar D_m nepromjenjivo svojstvo log-normalne raspodjele sa očuvanim ukupnim brojem nanočestica. Grafički, koncentracije c_V i c_A moguće je odrediti preko izraza (120) i (130) bez funkcije crvenog pomaka odnosno

izraza (120) i (134) sa funkcijom crvenog pomaka te jednadžbe očuvanja ukupune koncentracije. Rezultat djelovanja funkcije crvenog pomaka prikazan je na slici 65.



Slika 65. Utjecaj funkcije crvenog pomaka na volumnu koncentraciju u odnosu na apsorpcijsku koncentraciju. Presjek volumne i apsorpcijske koncentracije se pomiče sa srednjeg volumnog dijametra $\langle D \rangle$ (a) na mode dijametar D_m (b).

Alternativni izraz za konstantu crvenog pomaka K moguće je odrediti usporedbom izraza (132) i (134):

$$K = e^{\frac{3}{2}s^2} \cdot \left(1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{D_m}\right)^2\right) = e^{\frac{3}{2}s^2} \cdot \left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^3 \quad (135)$$

pri čemu je konačni izraz dobiven numeričkim testiranjem.

Budući da je svih 10 parametara funkcije prilagodbe sada definirano, može se napisati inicijalni oblik funkcije prilagodbe:

$$A(\lambda) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \sigma_e(D, \lambda) \cdot c(D) \cdot l + A_0 \quad (136)$$

Ovaj oblik kao nezavisne varijable koristi valnu duljinu λ i dijametar nanočestica D stoga je nužan prijelaz na isključivo jednu nezavisnu varijablu. Budući da se radi prilagodba UV-Vis spektra koji je dan kao ovisnost absorpcije o valnoj duljini svjetlosti, logično je da nezavisna varijabla bude valna duljina svjetlosti. Uz prethodno elaborirano modeliranje dijametara D , on postaje parametar prilagodbe i uz korištenje izraza (119) za ekstinkcijski udarni presjek te izraza (123) za koncentraciju nanočestica, funkcija prilagodbe poprima oblik:

$$A(x) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \left(\frac{6V_k}{\pi\sqrt{2\pi}sV_{liq}D_m} \cdot e^{-\frac{s^2}{2}} \cdot \left(\frac{K_1}{x} + \frac{K_2}{x^4} \cdot \left(D \frac{x_0}{x} \right)^3 \right) \cdot e^{-\frac{\left(\ln \left(\frac{Dx_0}{D_m} \right) \right)^2}{2s^2}} \cdot l \cdot K \cdot \frac{\left(D \frac{x}{x_0} \right)^2}{(x-x_0)^2 + \left(D \frac{x}{x_0} \right)^2} \right) + A_0 \quad (137)$$

pri čemu je varijabla x modelirana valna duljina svjetlosti, a x_0 modelirana rezonantna valna duljina svjetlosti. Uz inicijalno definirane volumen kratera V_k , volumen tekućine V_{liq} i duljinu optičkog puta l , svi parametri prilagodbe se dobro ponašaju osim parametara K_1 i K_2 koji predstavljaju dipolni apsorpcijski i raspršni udarni presjek. Kako bi se izbjegla prevelika parametrizacija funkcije prilagodbe, pronađena je veza između parametara K_1 i K_2 preko konstante crvenog pomaka pa se izjednačavanjem izraza (129) i (135) dobiva:

$$K_2 = K_1 \cdot \frac{\left(e^{\frac{3}{2}s^2} \left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)^3 - 1 \right)^{\frac{3}{2}}}{4 \left(1 - \frac{\lambda_0}{x_0} \right)^3} \quad (138)$$

pri čemu je λ_0 teorijska rezonantna valna duljina. Budući da je očekivano da x_0 odgovara λ_{LSPR} , to znači da vrijedi $x_0 = \lambda_0 + \Delta\lambda$. Pomak u valnoj duljini je pritom moguće odrediti iz izraza (135) i glasi:

$$\Delta\lambda = D_m \cdot \sqrt{\left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)^3 e^{\frac{3}{2}s^2} - 1} \quad (139)$$

Konačan oblik funkcije prilagodbe sa svim supstitucijama sada glasi:

$$A(x) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \left(\frac{6V_k\Delta D}{\pi\sqrt{2\pi}sV_{liq}D_m} \cdot e^{-\frac{s^2}{2}} \cdot \left(\frac{K_1}{x} + \frac{K_1 \cdot \left(e^{\frac{3}{2}s^2} \left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)^3 - 1 \right)^{\frac{3}{2}}}{4 \left(1 - \frac{\lambda_0}{x_0} \right)^3} \cdot \left(D \frac{x_0}{x} \right)^3 \right) \cdot e^{-\frac{\left(\ln \left(\frac{Dx_0}{D_m} \right) \right)^2}{2s^2}} \cdot l \cdot e^{\frac{3}{2}s^2} \cdot \left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)^3 \cdot \frac{\left(D \frac{x}{x_0} \right)^2}{\left(x - \left(\lambda_0 + D_m \cdot \sqrt{\left(\frac{x_0}{\lambda_0} \right)^3 e^{\frac{3}{2}s^2} - 1} \right) \right)^2 + \left(D \frac{x}{x_0} \right)^2} \right) + A_0 \quad (140)$$

Dobiveni oblik funkcije prilagodbe UV-Vis spektra izgleda složeno no njime se eksplicitno određuju svojstva nanočestica u koloidnom sustavu te je svih 10 fizikalnih parametara jasno određeno i korelirano u smislu srednjih vrijednosti prilagodbe i malom srednjom nepouzdanosću. Ovaj oblik funkcije prilagodbe provjeren je na 33 neovisna UV-Vis spektra

srebrnih nanočestica različitih dimenzija u rasponu od [20..100] nm. Od navedenih 33 spektara, 5 ih je autorskih, sintetiziranih laserskom ablacijom u vodi i izmjerenih UV-Vis spektroskopijom, 25 ih je kemijski sintetizirano i karakterizirano od strane tvrtke NanoComposix dok je 3 spektra od neovisnih autora.

Iz teorije laserske sinteze nanočestica u tekućini, poznato je da je dobivena raspodjela nanočestica po veličini najbolje opisana log-normalnom funkcijom raspodjele. Važnost poznavanja raspodjele po veličini nanočestica u koloidnoj otopini je u tome što iz utjecaja širine (FWHM) raspodjele na širinu i oblik UV-Vis spektra možemo zaključiti o relativnom postotku pojedinih dimenzija nanočestica u koloidnoj otopini. Također, budući da se u primjenama nanočestica često teži monodisperznoj raspodjeli, poznavanje veze između parametara poput mode dijametra i standardne devijacije log-normalne raspodjele nanočestica po veličini i širine, asimetričnosti i intenziteta UV-Vis spektra omogućuje brzo i jednostavno određivanje najčešće dimenzije nanočestica koja dominira u koloidnoj otopini. Rekonstrukcija raspodjele po veličini nanočestica iz UV-Vis spektra napravljena je sljedećom procedurom. Log-normalna funkcija raspodjele potpuno je određena trima parametrima: mode dijametrom D_m , standardnom devijacijom s i integralom ispod krivulje P . U funkciji prilagodbe, log-normalna funkcija inkorporirana je u raspodjeli koncentracije po dijametrima nanočestica. Zanimljivo je primjetiti da parametar P nije nužan za rekonstrukciju raspodjele po veličini nanočestica budući da je relevantan relativni postotak broja nanočestica u određenom intervalu dijametara. Time za rekonstrukciju relevantni ostaju mode dijametar i standardna devijacija. Stoga je moguće napisati sljedeću formulu za određivanje raspodjele nanočestica po veličini:

$$r_i\% = \frac{f(D_i)}{\sum_{i=1}^n f(D_i)} \cdot 100\% = \frac{e^{-\frac{(\ln(\frac{D_i}{D_m}))^2}{2s^2}}}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{(\ln(\frac{D_i}{D_m}))^2}{2s^2}}} \cdot 100\% \quad (141)$$

gdje je n broj intervala (stupaca) u histogramu u rasponu dijametara $D_i = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$, a ΔD interval dijametara. Pritom je definirano $D_i = D_{\min} + i \cdot \Delta D$ odnosno $\Delta D = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{n}$. Također, moguće je pokazati identitet očuvanja ukupne vjerojatnosti pojave dijametara D_i u rasponu $[D_{\min} \cdot D_{\max}]$:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{(\ln(\frac{D}{D_m}))^2}{2s^2}} dD = \sqrt{2\pi}s D_m e^{\frac{s^2}{2}} \quad (142)$$

Korištenjem uvjeta $f(D_{\min}) = f(D_{\max})$ na log-normalnu funkciju raspodjele moguće je dobiti sljedeći izraz:

$$D_{\min} \cdot D_{\max} = D_m^2 \quad (143)$$

Pritom valja naglasiti da D_{\min} i D_{\max} predstavljaju granične dijemetre između kojih se rekonstruira raspodjela po veličini nanočestica za koje je nužno da obuhvate što širi raspon dimenzija stvarnih nanočestica u koloidnoj otopini za što precizniju rekonstrukciju. Budući da je log-normalna raspodjela definirana na intervalu $[0. . +\infty]$, izvedeni su sljedeći izrazi za granične dijemetre:

$$D_{\max} = \frac{1}{2} \left(n\Delta D + \sqrt{n^2 \Delta D^2 + 4D_m^2} \right) \quad (144)$$

$$D_{\min} = \frac{2D_m^2}{n\Delta D + \sqrt{n^2 \Delta D^2 + 4D_m^2}} \quad (145)$$

za unaprijed određene i fiksirane ΔD i n . Određivanjem D_{\min} i D_{\max} za poznate ΔD i n moguće je rekonstruirati relativne postotke nanočestica u rasponu $[D_{\min} . . D_{\max}]$ pomoću izraza (141). Također, izveden je alternativni izraz za relativne postotke broja nanočestica po intervalnim razredima:

$$r_i \% \approx \frac{e^{-\frac{\left(\ln\left(\frac{D_i}{D_m}\right)\right)^2}{2s^2}} \Delta D}{\sqrt{2\pi}s D_m e^{\frac{s^2}{2}}} \cdot 100\% \quad (146)$$

Alternativna procedura je odrediti D_{\max} na temelju činjenice što je log-normalna raspodjela dovoljno ravna u repu raspodjele. Ta činjenica omogućuje da se vjerojatnost pojave dijametra u intervalu ΔD u rasponu $[D_{\max} - \Delta D . . D_{\max}]$ napiše kao $f(D_{\max})\Delta D$. Razumno je pretpostaviti da vjerojatnost $f(D_{\max})\Delta D$ čini manje ili jednako 1% ukupne vjerojatnosti pojave dijametra u cijelom rasponu $[D_{\min} . . D_{\max}]$. Dakle, potrebno je riješiti sljedeću jednadžbu:

$$f(D_{\max})\Delta D \leq 0.01 \cdot \int_0^{\infty} f(D)dD \quad (147)$$

Za dani interval ΔD , moguće je dobiti D_{\max} :

$$D_{\max} \geq D_m \cdot e^{\sqrt{-2s^2 \ln\left(\sqrt{2\pi}s D_m e^{\frac{s^2}{2}} \cdot \frac{0.01}{\Delta D}\right)}} \quad (148)$$

Za tako dobiveni D_{\max} slijedi $D_{\min} = \frac{D_m^2}{D_{\max}}$. Budući da je ΔD unaprijed određen, broj intervala je jednak $n = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{\Delta D}$. Tada se korištenjem početnog izraza (141) može rekonstruirati raspodjela nanočestica po veličini.

U nastavku su izdvojeni uzorci koloidnih srebrnih nanočestica za koje je korištena funkcija prilagodbe na UV-Vis spektar, a na temelju dobivenih parametara mode dijametara i standardne devijacije napravljena rekonstrukcija nanočestica po veličini.

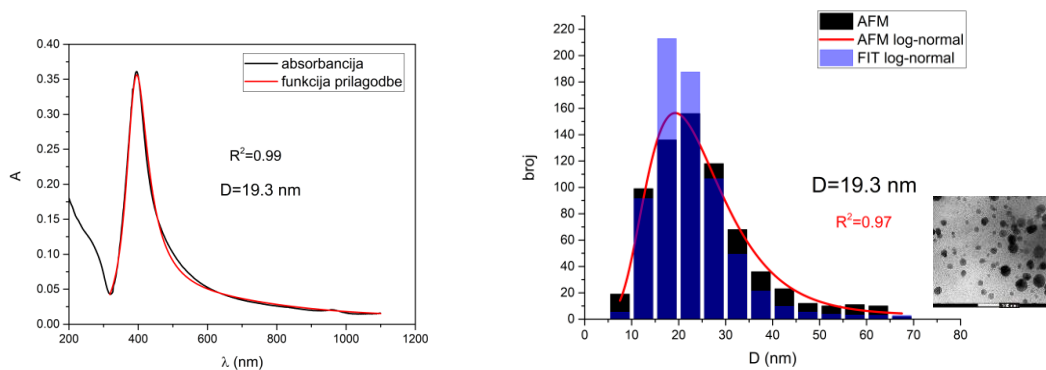
Tablica sa odabranim najrelevantnijim uzorcima koloidnih otopina srebrnih nanočestica izdvojena je iz ukupnog broja uzoraka. Iz Tablice 24. je vidljivo odlično slaganje eksperimentalno mjerenih dijametara D_{TEM} , dijametara dobivenih razvijenom funkcijom prilagodbe D_{FIT} te očekivanih dijametara D_{EXP} dobivenih linearnom prilagodbom mjerenja NanoXact i BioPure koloidnih srebrnih nanočestica.

Tablica 24. Popis najrelevantnijih uzoraka koloidnih otopina srebrnih nanočestica sa brojem uzorka n , oznakom, vrstom, LSPR valnom duljinom λ_{LSPR} te mjerenim dijametrom D_{TEM} , dijametrom dobivenim prilagodbom D_{FIT} i očekivanim dijametrom D_{EXP} sa referencama.

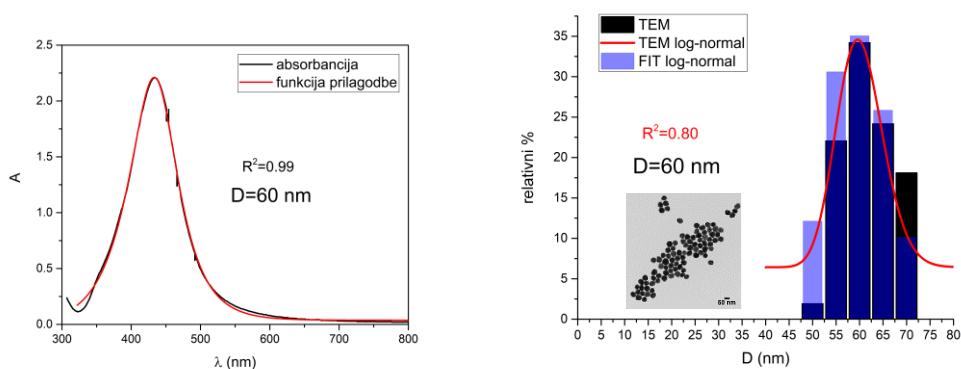
n	Oznaka	Vrsta	λ_{LSPR}	D_{TEM} (nm)	D_{FIT} (nm)	D_{EXP} (nm)	Ref.
5	Ag_5	PLAL	395	(19.3±0.1)	(18.9±0.4)	(23±2)	[16]
11	NanoX_6	NanoXact	430	(59±5)	(58.9±0.4)	(55±3)	[98]
19	BioP_4	BioPure	400	(29±3)	(28.7±0.2)	(28±2)	[99]
27	EcoX_2	Econix	397	(24±3)	(24.4±0.2)	(25±2)	[108]
31	AgIn_1	PLAL	400	(26.3±0.4)	(20.7±0.1)	(28±2)	[105]

Slaganja dijametara mjerenih elektronskom mikroskopijom D_{TEM} i dijametara dobivenih prilagodbom razvijene funkcije D_{FIT} su očita te se nalaze u 1σ rasponu predviđenom očekivanim dijametrom D_{EXP} prema Tablici 24. Može se uočiti da odstupanja dijametara dobivenih prilagodbom u odnosu na mjerene nastupaju za vrijednosti veće od 90 nm što je posljedica nedostatnosti Mieve teorije u dipolnoj aproksimaciji u opisu UV-Vis spektara budući da su kvadrupolni doprinosi ekstinkcijskom udarnom presjeku tada već znatni. S druge strane, za vrijednosti dijametara manje od 20 nm, odstupanja nastupaju zbog kvantnomehaničkih

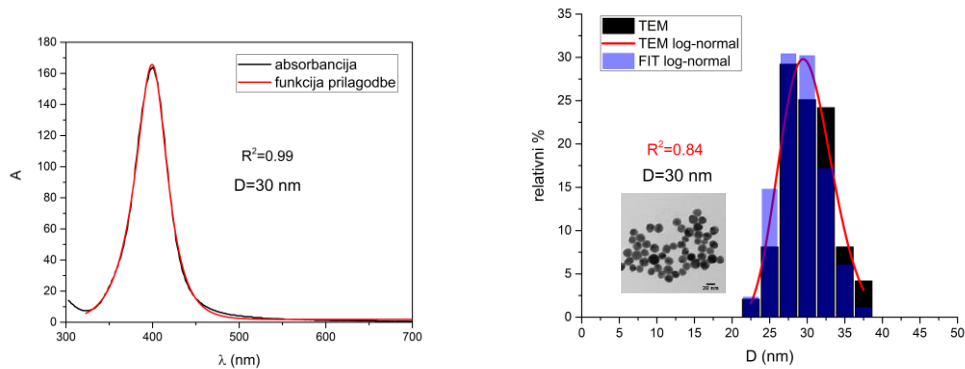
efekata odnosno usporedivosti srednjeg elektronskog puta (~ 50 nm za srebro) sa dimenzijom nanočestica i površinskim raspršenjem koje doprinosi ukupnom udarnom presjeku raspršenja. Dakle, možemo zaključiti da razvijena funkcija prilagodbe daje točne dimenzije nanočestica u rasponu [20..90] nm. Na slikama 66.-70. prikazani su UV-Vis spektri koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 24. sa funkcijom prilagodbe te rekonstruiranim raspodjelama po veličini i TEM slikama uzoraka.



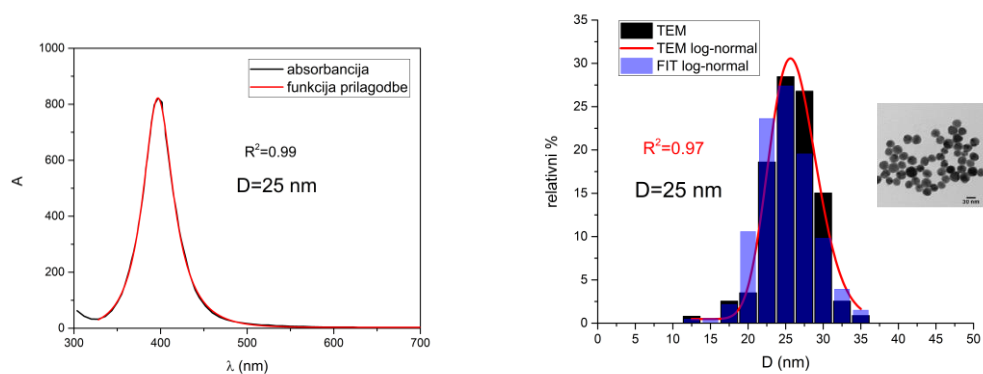
Slika 66. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak Ag₅ (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i AFM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



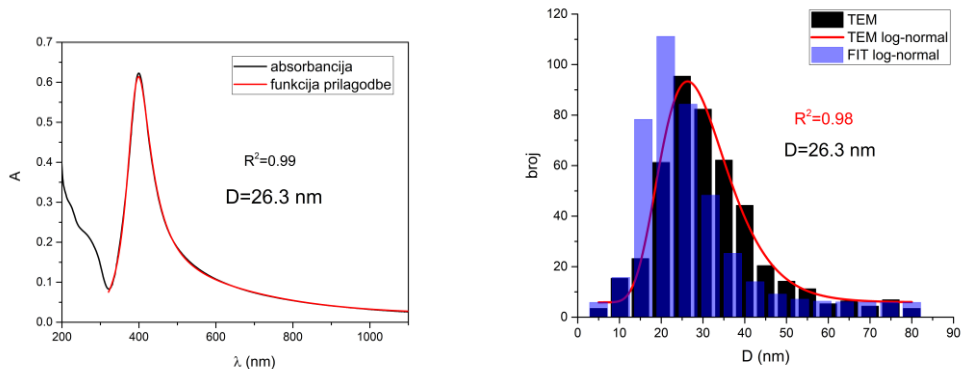
Slika 67. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak NanoX₆ (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 68. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak BioP_4 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 69. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak EcoX_2 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 70. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak AgIn_1 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.

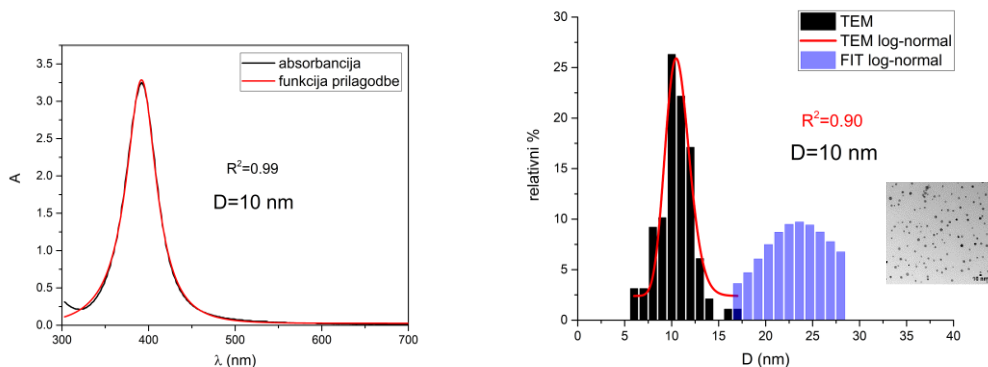
Na slikama 66.-70. je vidljivo da funkcija prilagodbe dobro prati oblik spektra što potvrđuje visoki R^2 faktor te da rekonstruirana raspodjela po veličini ima širinu i položaj maksimuma bliske stvarnoj mjerenoj raspodjeli.

U Tablici 25. su dani primjeri uzoraka koloidnih srebrnih nanočestica za koje funkcija prilagodbe na UV-Vis spektar ne daje eksperimentalno mjerene rezultate. Jasno, dimenzije nanočestica kojima ti spektri odgovaraju su izvan raspona [20..90] nm.

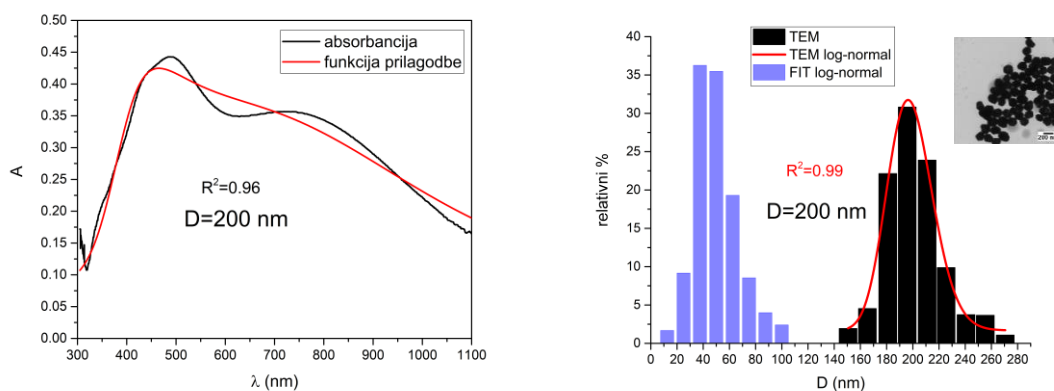
Tablica 25. Popis najrelevantnijih uzoraka koloidnih otopina srebrnih nanočestica sa brojem uzorka n , oznakom, vrstom, LSPR valnom duljinom λ_{LSPR} te mjerenim dijametrom D_{TEM} , dijametrom dobivenim prilagodbom D_{FIT} i očekivanim dijametrom D_{EXP} sa referencama.

n	Oznaka	Vrsta	λ_{LSPR}	D_{TEM} (nm)	D_{FIT} (nm)	D_{EXP} (nm)	Ref.
6	NanoX_1	NanoXact	392	(10±2)	(23.5±0.2)	(20±2)	[98]
15	NanoX_10	NanoXact	486	(194±22)	(43±3)	(106±5)	[98]
17	BioP_2	BioPure	390	(10±2)	(22.4±0.1)	(19±2)	[99]
25	BioP_10	BioPure	486	(97±11)	(137±3)	(106±5)	[99]
26	EcoX_1	Econix	401	(6±1)	(38.8±0.5)	(29±2)	[108]

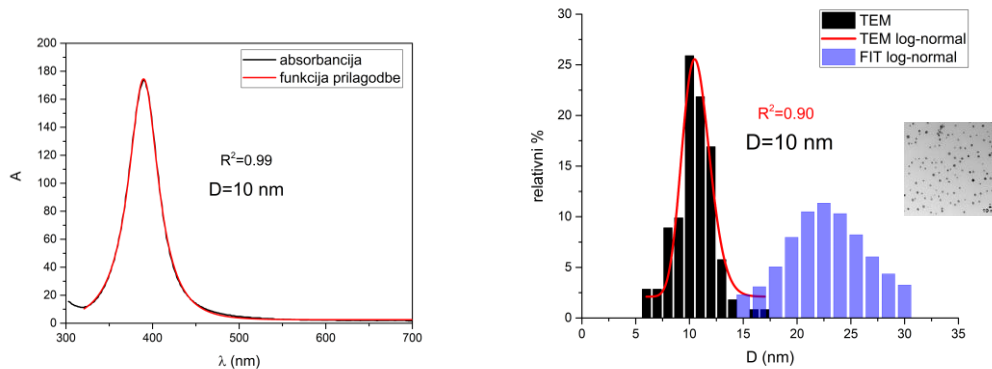
Na slikama 71.-75. prikazani su UV-Vis spektri koloidnih srebrnih nanočestica iz Tablice 25. sa funkcijom prilagodbe te rekonstruiranim raspodjelama po veličini i TEM slikama uzoraka za koje parametri prilagodbe ne odgovaraju eksperimentalno mjerenim.



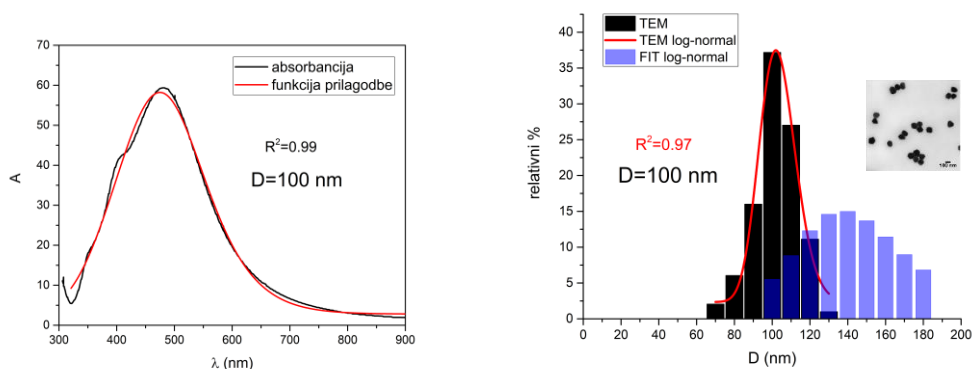
Slika 71. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak NanoX_1 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



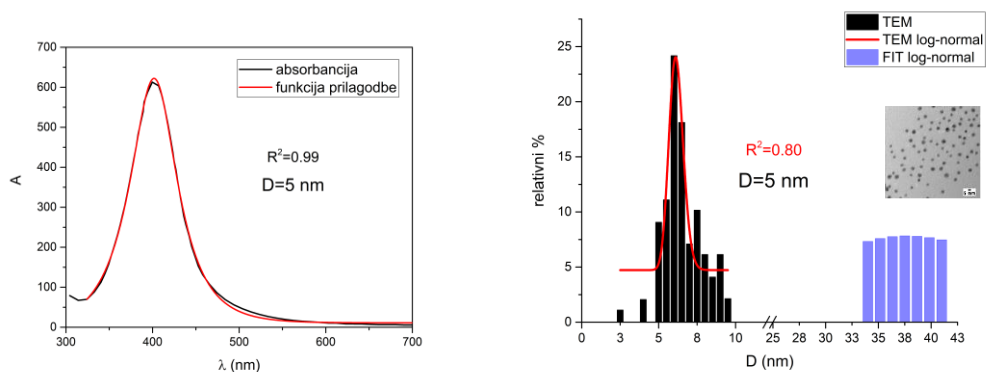
Slika 72. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak NanoX_10 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 73. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak BioP_2 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 74. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak BioP_10 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.



Slika 75. UV-Vis spektar sa funkcijom prilagodbe za uzorak EcoX_1 (lijevo). Izmjerena i rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica je dana desno. Također je prikazana i TEM slika koloidnih srebrnih nanočestica.

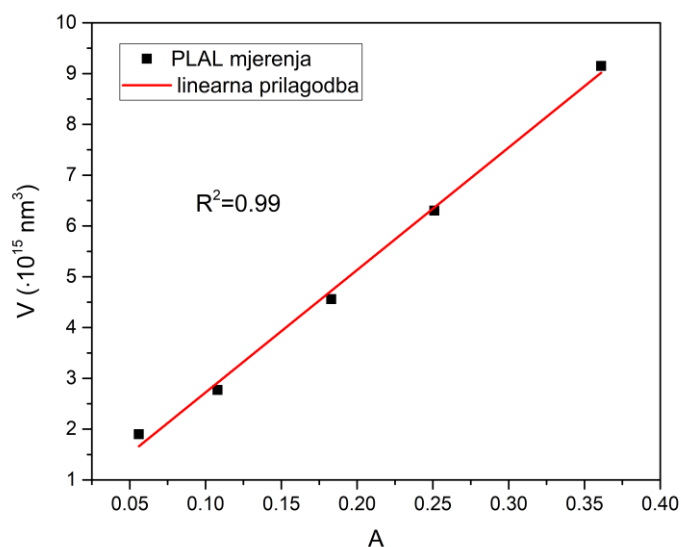
Na slikama 71.-75. je vidljivo da nedovoljno dobra prilagodba UV-Vis spektra rezultira devijacijom u rekonstruiranoj raspodjeli nanočestica po veličini što je osobito izraženo za dimenzije iznad 100 nm. No valja primjetiti da iako je prilagodba dobra za dimenzije nanočestica ispod 20 nm, rekonstruirana raspodjela po veličini nanočestica nije. Dakle, za dimenzije nanočestica manje od 20 nm, razvijena funkcija prilagodbe nije pouzdana za određivanje raspodjele po veličini nanočestica u koloidnim otopinama. Uzrok tome je u teorijski poznatoj ovisnosti relaksacijske konstante o dimenziji nanočestica za vrlo male nanočestice što u razvoju funkcije prilagodbe nije uzeto u obzir. Iako je moguće pretpostaviti da je došlo do pogreške u mjerenju budući da je za različite dimenzije nanočestica izmjerena ista valna duljina LSPR-a, kao kriterij valjanosti razvijene funkcije prilagodbe uzimamo one UV-Vis spektre za koje je minimalna valna duljina LSPR-a 395 nm. Time su izuzeti dijametri nanočestica manji od 20 nm te je funkcija prilagodbe pouzdana u dobivenim parametrima.

Potrebno je elaborirati uvođenje Lorentziana odnosno generirajuće funkcije pomaka $n = 2$ u opis realnog UV-Vis spektra. Naime, pokazuje se da pretpostavljeni oblik generirajuće funkcije za $n = 2$ fizikalno predstavlja crveni pomak ekstinkcijske efikasnosti teorijskog UV-Vis spektra. Alternativno se pokazuje da ista ta generirajuća funkcija djelovanjem na volumnu koncentraciju koloidnih nanočestica reproducira apsorpcijsku koncentraciju koja direktno ulazi u Beer-Lambertov zakon. Fizikalno objašnjenje generirajuće funkcije pomaka $n = 2$ koja funkcionalno odgovara Lorentzianu u valnoj duljini je sljedeće:

lokalizirana površinska plazmonska rezonancija predstavlja kolektivne oscilacije elektrona na granici dielektričnog medija i metala sa različitim predznakom dielektričnih funkcija pod utjecajem oscilirajućeg elektromagnetskog polja i kao takvu ju je moguće opisati diferencijalnom jednačbom 2. reda za harmonički oscilator. Po analogiji sa sustavom mase na opruzi, na LSPR-u ulogu mase predstavlja elektronska gustoća, povratnoj sili opruge odgovara Coulombova sila interakcije elektrona sa pozitivnim ionima dok konstanta gušenja dolazi od radijativnog (elastično raspršenje) i neradijativnog (elektronski relaksacijski procesi) doprinosa koji rezultiraju dekoherencijom elektronskih oscilacija [77]. Padajuća amplituda plazmone oscilacija omogućuje da se rješenje LSPR diferencijalne jednačbe prikaže kao superpozicija oscilacija različitih frekvencija različitih amplituda preko Fourierove transformacije. Iz spektralne analize je poznato da se Fourierovom transformacijom harmonijskog gušenog oscilatornog gibanja dobiva Lorentzian funkcionalni profil intenziteta u frekventnom prostoru. To je dakle glavni razlog pretpostavke Lorentzian oblika za funkciju crvenog pomaka. Drugi uvjerljivi razlog korištenja Lorentzian oblika za funkciju crvenog pomaka je činjenica da raspršni udarni presjek u dipolnoj aproksimaciji za slabo disipativne nanočestice u okolini LSPR-a uz upotrebu Drudeovog dielektričnog modela u Taylorovom razvoju daje upravo Lorentzian [103]. Pokazuje se da ovaj Lorentzian član doprinosi radijativnom gušenju koje je proporcionalno dimenziji nanočestica. Štoviše, pokazano je da radijativno gušenje ovisi o kvadratu dimenzije nanočestica [80]. Za nanočestice sa dominantnim neradijativnim gušenjem, nužno je uvesti dodatne članove za opis UV-Vis spektra. Konkretno, za srebrne nanočestice frekvencija interband prijelaza viša je od LSPR frekvencija što znači da relaksacija energije plazmona ne ide preko interband prijelaza već drugim mehanizmima. To je vidljivo na UV-Vis spektru srebrnih nanočestica kao jedinstveni maksimum određene širine bez interferencije sa interband prijelazima. Ta činjenica čini srebro superiornijem plazmone materijalom u odnosu na druge plemenite metale poput zlata.

Nadalje, razvijena funkcija prilagodbe ovisi o 10 fizikalno definiranih parametara od čega se inicijaliziraju oni koji nisu direktan rezultat prilagodbe UV-Vis spektra. Uz volumen tekućine u kojoj se radi laserska ablacija mete V_{liq} te optički put odnosno širina kivete sa uzorkom l , to je i volumen ablatiranog kratera V_k . Problem inicijalizacije volumena kratera V_k bez dodatnih mjerenja je utoliko veći ukoliko se analiziraju kemijski sintetizirane nanočestice pri čemu taj volumen odgovara ukupnom volumenu nanočestica u koloidnoj otopini koji slijedi iz omjera ukupne mase nanočestica i njihove gustoće. Budući da je samo

red veličine nužan za ispravnu prilagodbu, a volumen kratera predstavlja amplitudu koncentracije prema izrazu (134), moguće je napisati sljedeću proporcionalnost $A \sim c \sim V_k$. Ova proporcionalnost implicira linearnu vezu između absorbancijskih maksimuma UV-Vis spektara i volumena kratera iz kojeg su sintetizirane nanočestice. Prilagodbom linearne funkcije oblika $V(A) = a + b \cdot A$ na 5 uzoraka laserski sintetiziranih nanočestica moguća je kalibracija volumena kratera o maksimalnim absorbancijama. Pritom je pretpostavljeno da je za svih 5 uzoraka dimenzija nanočestica jednaka što je i dokazano jednostavnim modelom u potpoglavlju 4.3.1. Ova pretpostavka omogućuje ne samo ovu vrstu kalibracije već je i razumna budući da inicijalni mode dijametar za svaku prilagodbu ima istu vrijednost. Linearna prilagodba na 5 mjerenih uzoraka daje $V(A) = 3.1 \cdot 10^{14} + 2.4 \cdot 10^{16} \cdot A$ u jedinicama [nm^3]. Ova relacija omogućuje određivanje volumena kratera u slučaju laserske sinteze nanočestica odnosno ukupnog volumena nanočestica u slučaju kemijske sinteze na temelju maksimuma absorbancije UV-Vis spektra. Linearan graf $V(A)$ prikazan je na slici 76.



Slika 76. Ovisnost volumena ablatiranog kratera o LSPR absorbanciji za 5 uzoraka laserski sintetiziranih nanočestica.

U Tablicama 26. i 27. je dan popis istih uzoraka koloidnih srebrnih nanočestica kao u Tablicama 24. i 25. no sa izmjerenim koncentracijama koloidnih nanočestica, koncentracijama dobivenih prilagodbom bez i sa funkcijom crvenog pomaka.

Tablica 26. Oznake, vrste, oblici nanočestica u najrelevantnijim uzorcima sa izmjerenim koncentracijama koloidnih nanočestica i koncentracijama dobivenim prilagodbom.

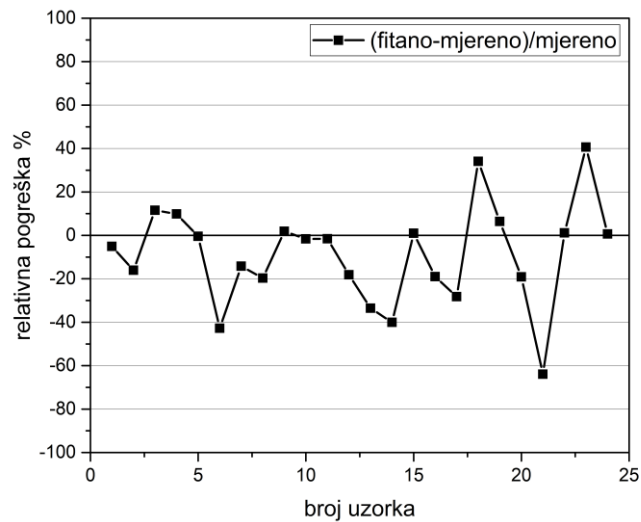
Broj uzorka	Oznaka	Vrsta	Oblik	Izmjerena koncentracija ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija bez $r(\mathbf{D}, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija sa $r(\mathbf{D}, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)
5	Ag_5	PLAL, 5000 p	sferni	10.4	(11.9±0.7)	(10.4±0.7)
11	NanoX_6	NanoXact	sferni	1.9	(1.96±0.04)	(1.87±0.04)
19	BioP_4	BioPure	sferni	770	(790±20)	(780±20)
27	EcoX_2	Econix	sferni	6500	(6800±200)	(6600±200)
31	AgIn_1	PLAL	sferni	1	(23.9±0.3)	(20.5±0.3)

Tablica 27. Oznake, vrste, oblici nanočestica u najrelevantnijim uzorcima sa izmjerenim koncentracijama koloidnih nanočestica i koncentracijama dobivenim prilagodbom za koje postoje devijacije u izmjerenim i parametrima prilagodbe.

Broj uzorka	Oznaka	Vrsta	Oblik	Izmjerena koncentracija ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija bez $r(\mathbf{D}, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija sa $r(\mathbf{D}, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)
6	NanoX_1	NanoXact	sferni	370	(29.2±0.7)	(28.0±0.7)
15	NanoX_10	NanoXact	sferni	0.055	(6±1)	(5±1)
17	BioP_2	BioPure	sferni	20000	(1810±20)	(1750±20)
25	BioP_10	BioPure	sferni	21	(8.0±0.5)	(7.6±0.5)
26	EcoX_1	Econix	sferni	370000	(1640±60)	(1570±60)

Relativne nepouzdanosti koncentracija dobivenih mjerenjem i prilagodbom prikazane su na slici 77. Pritom uzorci NanoX_1, NanoX_10, BioP_1, BioP_2, EcoX_1 and EcoX_5 nisu prikazani jer njihove nepouzdanosti premašuju razuman raspon. Riječ je o uzorcima za koje funkcija prilagodbe UV-Vis spektra ne daje parametre prilagodbe u skladu s mjerenim što odgovara rasponu dijametara izvan [20..90] nm. Slika 77. prikazuje relativne nepouzdanosti svih uzoraka u odnosu na mjerenja koncentracija osim za one izvan [20..90] nm raspona. Valja primjetiti da su najveća odstupanja za nanočestice koje su tretirane polimernim slojem zbog stabilizacije (Econix) u koloidnim otopinama. Analizom grafa vidimo da su relativne pogreške uglavnom negativne odnosno da su koncentracije dobivene prilagodbom manje od mjerenih.

Mogući uzrok odstupanja je činjenica što su eksperimentalno mjerene masene koncentracije invazivnom ICP-MS tehnikom na temelju kojih su poznavanjem srednjeg dijametra i gustoće srebrnih nanočestica određene brojčane koncentracije.

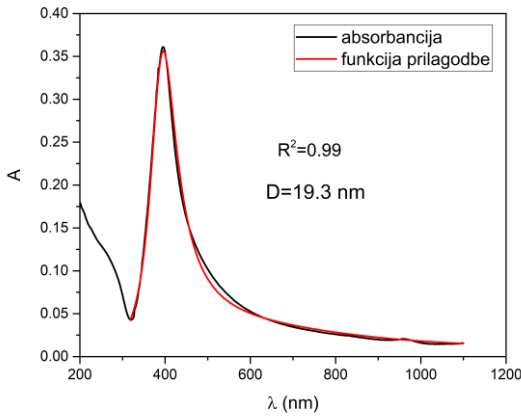


Slika 77. Usporedba koncentracija dobivenih mjerenjima i prilagodbom za sve uzorke.

Primjer potpune liste parametara prilagodbe za uzorak Ag_5 dana je u Tablici 28. uz sliku 78. Kao što je moguće vidjeti, 3 od 10 fizikalno definiranih parametara je prvotno fiksirano. Konkretno ta 3 parametra su volumen kratera V_k , volumen tekućine V_{liq} te optički put l . Iz Tablice 28. parametara je vidljivo da su nepouzdanosti pojedinih parametara relativno male što je rezultat čvrste međuovisnosti između njih u razvoju funkcije prilagodbe.

Tablica 28. Parametri i vrijednosti u funkciji prilagodbe UV-Vis spektra

Parametri	Vrijednosti
V_c	$9.15E15 \pm 0$
s	0.3102 ± 0.0056
V_{liq}	$2.5E22 \pm 0$
D_m	18.78194 ± 0.37096
K_1	1544.77525 ± 115.76406
D	38.47666 ± 0.29011
x_0	391.06727 ± 0.80189
l	$1E7 \pm 0$
A_0	0.01057 ± 0.00128
R^2	0.99536



Slika 78. Primjer funkcije prilagodbe na UV-Vis spektru uzorka koloidnih srebrnih nanočestica Ag₅ sa potpunom listom parametara prilagodbe. Prilagodba pokazuje male nepouzdanosti parametara te visok R^2 faktor.

U ovom potpoglavlju demonstriran je izvod i procedura razvoja funkcije prilagodbe UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica bazirana na Mievoj teoriji raspršenja i Beer-Lambertovom zakonu. Funkciju prilagodbe čini 10 fizikalno definiranih parametara koji su međusobno povezani što rezultira pouzdanim rezultatima prilagodbe sa malim relativnim pogreškama. Najrelevantniji parametri prilagodbe su pritom mode dijametara i standardna devijacija raspodjele nanočestica po veličini čime je omogućena rekonstrukcija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica u koloidnoj otopini. Valjanost razvijene funkcije prilagodbe testirana je na 33 neovisna UV-Vis spektra laserski i kemijski sintetiziranih nanočestica i pouzdanost je utvrđena za raspon dijametara [20..90] nm. Za nanočestice manje od 20 nm, funkcija prilagodbe daje visok R^2 faktor no dijametrima prilagodbe znatno odstupaju od eksperimentalnih. Budući da funkcija prilagodbe ne koristi nikakav dielektrični model poput Drude-Lorentzovog, očigledno je da za manje nanočestice kvantni efekti uslijed usporedivosti elektronskog slobodnog puta i dimenzije nanočestice nisu zanemarivi što zahtijeva uvođenje dodatnih članova u funkciju prilagodbe. S druge strane, za dimenzije nanočestica veće od 90

nm pojava kvadrupolnog i ostalih multipolnih doprinosa uzrokuje smanjenje R^2 faktora prilagodbe i očekivano znatnije devijacije dijametara u odnosu na eksperimentalne. Kako bi se ispitala valjanost prilagodbe, napravljena je rekonstrukcija raspodjele po veličini nanočestica i uspoređena sa eksperimentalno dobivenim histogramima relativnog postotka o dijametru nanočestica TEM mjerenjima. Rekonstruirane raspodjele nanočestica po veličini se dobro slažu sa mjerenima što potvrđuje ispravan funkcionalan oblik funkcije prilagodbe. Također, u razvoju funkcije prilagodbe uveden je dodatan član oblika Lorentziana koji uzima u obzir korekciju crvenog pomaka ekstinkcijske efikasnosti u odnosu na teorijski UV-Vis spektar. Razlog Lorentzian oblika uvedenog člana elaboriran je kroz kolektivne oscilacije elektrona u obliku harmoničkog oscilatora koje odgovaraju lokaliziranoj površinskoj plazmonske rezonanciji. Budući da Fourierovom transformacijom gušenog harmonijskog oscilatornog gibanja dobivamo Lorentzian u intenzitetu što je poznato iz spektralne analize, može se zaključiti da Lorentzian član ima korijen upravo u harmoničkom oscilatoru LSPR-a. Dodatan razlog je činjenica što za slabo disipativne nanočestice u razvoju raspršnog udarnog presjeka oko LSPR-a dobivamo upravo Lorentzian. Prednosti razvijene funkcije prilagodbe su dakle analitički oblik te velika međuovisnost parametara što čini nepouzdanosti parametara nakon prilagodbe relativno malima. Također, funkcija prilagodbe ne koristi nikakav dielektrični model za ekstinkcijski udarni presjek što je uvelike razlikuje od konvencionalnih pristupa opisu UV-Vis spektara. Mane funkcije prilagodbe su ograničen raspon pouzdanosti za nanočestice dimenzija [20..90] nm te potreba za inicijalnim definiranjem reda veličine volumena kratera i valne duljine LSPR-a. Također, kako bi se proširio raspon pouzdanosti na manje i veće nanočestice od zadanog raspona potrebno je dodati članove odgovorne za multipolne doprinose ekstinkcijskom udarnom presjeku odnosno za kvantne efekte i površinsko raspršenje kao i moguće višestruko raspršenje za visoko koncentrirane koloidne otopine. U Tablici 29. dan je popis svih uzoraka sa dijametrima koloidnih srebrnih nanočestica, a u Tablici 30. sa koncentracijama koloidnih srebrnih nanočestica. U Tablici 31. dan je popis svih 33 koloidnih uzoraka srebrnih nanočestica sa prilagodbom UV-Vis spektra te rekonstrukcijom raspodjele po veličini nanočestica sa eksperimentalnim TEM slikama.

Tablica 29. Potpuna lista oznaka, vrsta, dijametara dobivenih mjerenjem (D_{TEM}), prilagodbom (D_{FIT}), očekivanih (D_{EXP}) koloidnih srebrnih nanočestica za 33 različita uzorka sa referencama.

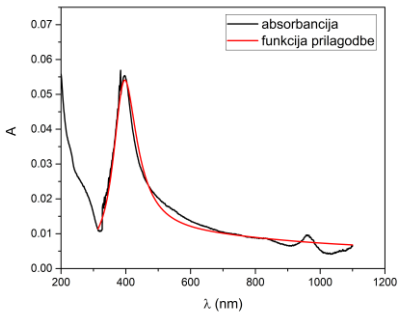
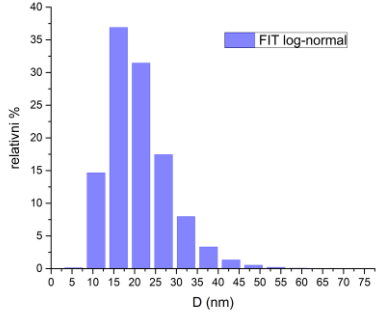
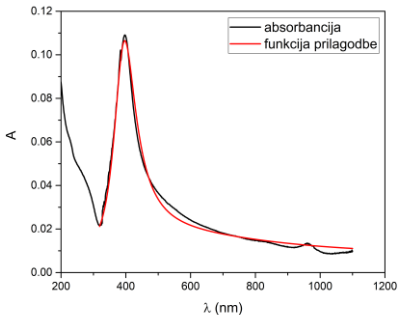
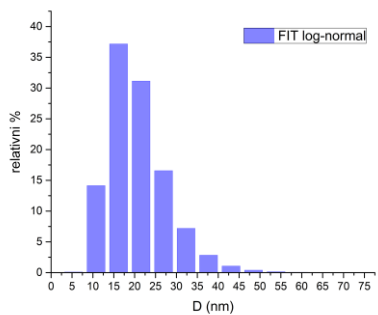
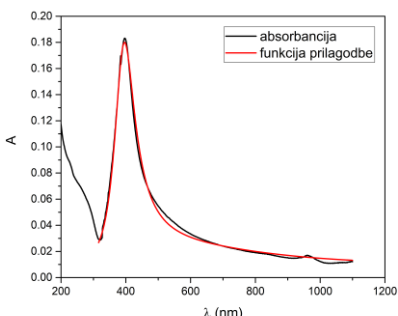
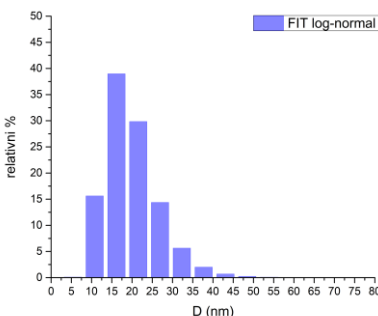
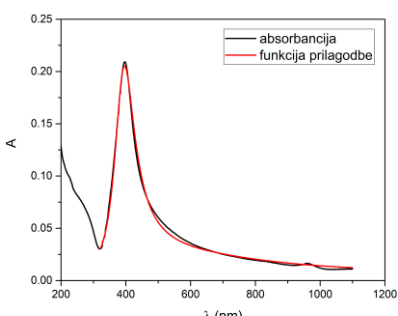
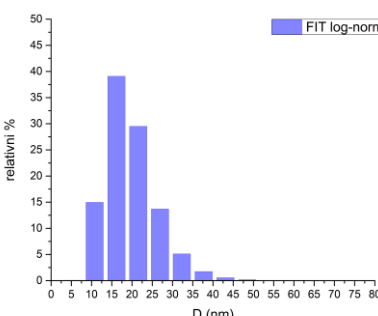
Za prva 4 uzorka mjereni dijametar je jednak onom dobivenom jednostavnim modelom [16].

Broj uzorka	Oznaka	Vrsta	LSPR valna duljina	D_{TEM} (nm)	D_{FIT} (nm)	D_{EXP} (nm)	Ref.
1	Ag_1	PLAL, 500 p	397	(19.4±0.7)	(20±1)	(25±2)	[16]
2	Ag_2	PLAL, 1000 p	395	(18.3±0.4)	(19.5±0.7)	(23±2)	[16]
3	Ag_3	PLAL, 2000 p	395	(19.5±0.3)	(18.8±0.4)	(23±2)	[16]
4	Ag_4	PLAL, 3000 p	395	(19.3±0.2)	(18.7±0.3)	(23±2)	[16]
5	Ag_5	PLAL, 5000 p	395	(18.8±0.1)	(18.9±0.4)	(23±2)	[16]
6	NanoX_1	NanoXact	392	(10±2)	(23.5±0.2)	(20±2)	[98]
7	NanoX_2	NanoXact	392	(20±3)	(23.8±0.2)	(20±2)	[98]
8	NanoX_3	NanoXact	400	(29±3)	(30.3±0.2)	(28±2)	[98]
9	NanoX_4	NanoXact	414	(41±3)	(43.7±0.3)	(40±2)	[98]
10	NanoX_5	NanoXact	422	(51±6)	(50.0±0.3)	(48±3)	[98]
11	NanoX_6	NanoXact	430	(59±5)	(58.9±0.4)	(55±3)	[98]
12	NanoX_7	NanoXact	449	(73±8)	(74.2±0.7)	(72±3)	[98]
13	NanoX_8	NanoXact	455	(79±7)	(85±1)	(78±4)	[98]
14	NanoX_9	NanoXact	485	(95±9)	(108±5)	(105±5)	[98]
15	NanoX_10	NanoXact	486	(194±21)	(43±3)	(106±5)	[98]
16	BioP_1	BioPure	400	(5.2±0.9)	(39.1±0.1)	(28±2)	[99]
17	BioP_2	BioPure	390	(10±2)	(22.4±0.1)	(19±2)	[99]
18	BioP_3	BioPure	391	(20±3)	(23.6±0.2)	(19±2)	[99]
19	BioP_4	BioPure	400	(29±3)	(28.7±0.2)	(28±2)	[99]
20	BioP_5	BioPure	412	(39±4)	(42.2±0.3)	(39±2)	[99]
21	BioP_6	BioPure	424	(48±5)	(53.4±0.4)	(49±3)	[99]
22	BioP_7	BioPure	426	(59±6)	(53.7±0.3)	(51±3)	[99]
23	BioP_8	BioPure	441	(70±7)	(68.6±0.5)	(65±3)	[99]
24	BioP_9	BioPure	455	(79±7)	(85±1)	(78±4)	[99]
25	BioP_10	BioPure	486	(97±11)	(137±3)	(106±5)	[99]
26	EcoX_1	Econix	401	(6±1)	(38.8±0.5)	(29±2)	[108]
27	EcoX_2	Econix	397	(24±3)	(24.4±0.2)	(25±2)	[108]
28	EcoX_3	Econix	430	(51±9)	(45±2)	(55±3)	[108]
29	EcoX_4	Econix	465	(78±7)	(78±2)	(87±4)	[108]
30	EcoX_5	Econix	503	(106±14)	(76±3)	(121±5)	[108]
31	AgIn_1	PLAL	400	(26.3±0.4)	(20.7±0.1)	(28±2)	[105]
32	AgIn_2	redukcija AgNO ₃	412	(15±5) radijus	(30±5)	(39±2)	[106]
33	AgIn_3	redukcija AgNO ₃	443	(34±5) radijus	(80±6)	(67±3)	[107]

Tablica 30. Oznake, vrste, oblici, izmjerena koncentracija i koncentracije dobivene prilagodbom sa i bez funkcije crvenog pomaka $r(D, \lambda)$ za koloidne otopine srebrnih nanočestica sa pripadnim nepouzdanostima.

Broj uzorka	Oznaka	Vrsta	Oblik	Izmjerena koncentracija ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija bez $r(D, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	Koncentracija sa $r(D, \lambda)$ ($\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)
1	Ag_1	PLAL, 500 p	sferne	2.0	(2.3±0.4)	(1.9±0.3)
2	Ag_2	PLAL, 1000 p	sferne	3.4	(3.4±0.3)	(2.9±0.3)
3	Ag_3	PLAL, 2000 p	sferne	4.7	(6.2±0.3)	(5.2±0.3)
4	Ag_4	PLAL, 3000 p	sferne	6.7	(8.6±0.4)	(7.4±0.4)
5	Ag_5	PLAL, 5000 p	sferne	10.4	(11.9±0.7)	(10.4±0.7)
6	NanoX_1	NanoXact	sferne	370	(29.2±0.7)	(28.0±0.7)
7	NanoX_2	NanoXact	sferne	52	(30.4±0.8)	(29.8±0.8)
8	NanoX_3	NanoXact	sferne	16	(14.0±0.3)	(13.7±0.3)
9	NanoX_4	NanoXact	sferne	5.7	(4.68±0.09)	(4.58±0.09)
10	NanoX_5	NanoXact	sferne	3	(3.16±0.06)	(3.06±0.06)
11	NanoX_6	NanoXact	sferne	1.9	(1.96±0.04)	(1.87±0.04)
12	NanoX_7	NanoXact	sferne	0.95	(1.01±0.03)	(0.94±0.03)
13	NanoX_8	NanoXact	sferne	0.76	(0.66±0.02)	(0.62±0.02)
14	NanoX_9	NanoXact	sferne	0.43	(0.30±0.04)	(0.29±0.04)
15	NanoX_10	NanoXact	sferne	0.055	(6±1)	(5±1)
16	BioP_1	BioPure	sferne	120000	(301±2)	(283±2)
17	BioP_2	BioPure	sferne	20000	(1810±20)	(1750±20)
18	BioP_3	BioPure	sferne	2400	(1460±40)	(1440±40)
19	BioP_4	BioPure	sferne	770	(790±20)	(780±20)
20	BioP_5	BioPure	sferne	320	(264±6)	(259±6)
21	BioP_6	BioPure	sferne	180	(134±3)	(129±3)
22	BioP_7	BioPure	sferne	92	(130±2)	(123±2)
23	BioP_8	BioPure	sferne	54	(61±1)	(57±1)
24	BioP_9	BioPure	sferne	40	(34±1)	(32±1)
25	BioP_10	BioPure	sferne	21	(8.0±0.5)	(7.6±0.5)
26	EcoX_1	Econix	sferne	370000	(1640±60)	(1570±60)
27	EcoX_2	Econix	sferne	6500	(6800±200)	(6600±200)
28	EcoX_3	Econix	sferne	760	(1300±200)	(1100±100)
29	EcoX_4	Econix	sferne	200	(220±20)	(200±20)
30	EcoX_5	Econix	sferne	83	(330±30)	(220±30)
31	AgIn_1	PLAL	sferne	1	(23.9±0.3)	(20.5±0.3)
32	AgIn_2	redukcija AgNO ₃	sferne	-	-	-
33	AgIn_3	redukcija AgNO ₃	sferne	-	-	-

Tablica 31. Analizirani uzorci sa prilagodbom UV-Vis spektara i rekonstrukcijom raspodjele po veličini nanočestica dobivenih formulama (140) i (141). TEM slike su prikazane za NanoComposix uzorke.

Uzorak	Prilagodba UV-Vis spektara	Rekonstrukcija raspodjele po veličini
<p>Ag_1</p> <p>$D_M=(19.4\pm 0.7)$ $D_{FIT}=(20\pm 1)$</p> <p>$STEM=(-)$ $S_{FIT}=(0.35\pm 0.03)$</p>		
<p>Ag_2</p> <p>$D_M=(18.3\pm 0.4)$ $D_{FIT}=(19.5\pm 0.7)$</p> <p>$STEM=(-)$ $S_{FIT}=(0.34\pm 0.02)$</p>		
<p>Ag_3</p> <p>$D_M=(19.5\pm 0.3)$ $D_{FIT}=(18.8\pm 0.4)$</p> <p>$STEM=(-)$ $S_{FIT}=(0.33\pm 0.01)$</p>		
<p>Ag_4</p> <p>$D_M=(19.3\pm 0.2)$ $D_{FIT}=(18.7\pm 0.3)$</p> <p>$STEM=(-)$ $S_{FIT}=(0.322\pm 0.008)$</p>		

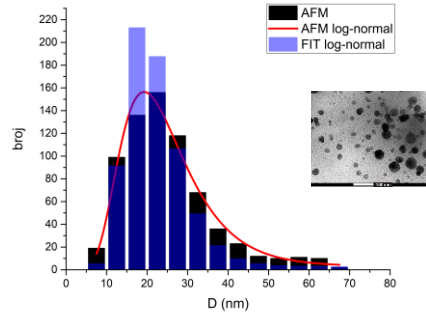
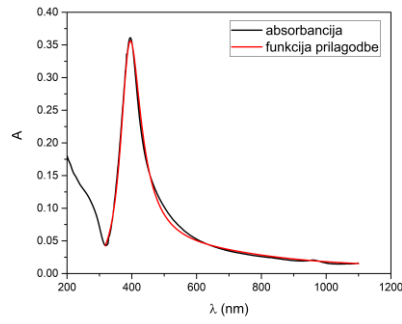
Ag_5

$$D_{AFM}=(18.8\pm 0.1)$$

$$D_{FIT}=(18.9\pm 0.4)$$

$$S_{AFM}=(0.41\pm 0.03)$$

$$S_{FIT}=(0.309\pm 0.005)$$



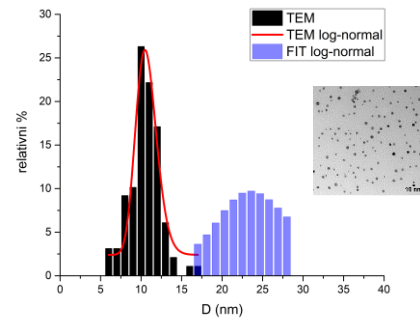
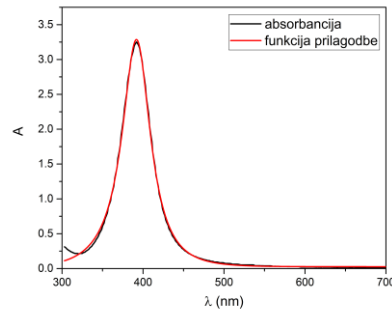
NanoX_1

$$D_{TEM}=(10\pm 2)$$

$$D_{FIT}=(23.5\pm 0.2)$$

$$S_{TEM}=(0.12\pm 0.02)$$

$$S_{FIT}=(0.172\pm 0.005)$$



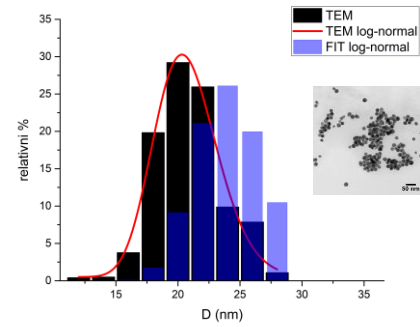
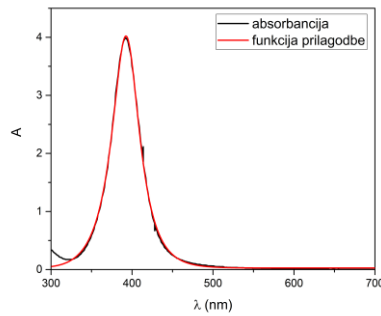
NanoX_2

$$D_{TEM}=(20\pm 3)$$

$$D_{FIT}=(23.8\pm 0.2)$$

$$S_{TEM}=(0.12\pm 0.01)$$

$$S_{FIT}=(0.120\pm 0.003)$$



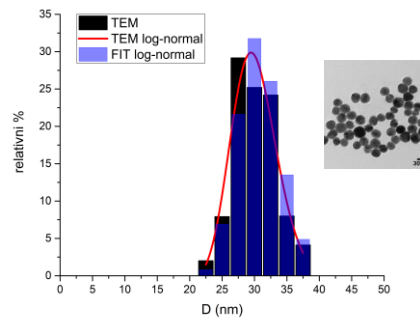
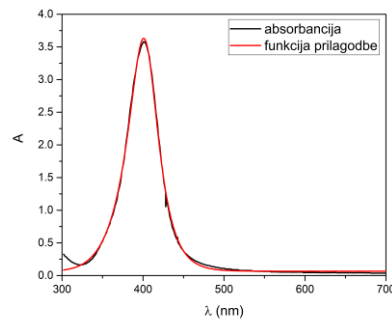
NanoX_3

$$D_{TEM}=(29\pm 3)$$

$$D_{FIT}=(30.3\pm 0.2)$$

$$S_{TEM}=(0.12\pm 0.04)$$

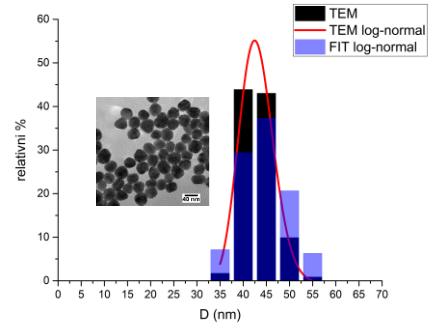
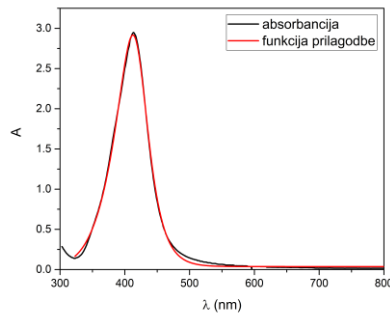
$$S_{FIT}=(0.110\pm 0.002)$$



NanoX_4

$$D_{\text{TEM}}=(41\pm 3)$$
$$D_{\text{FIT}}=(43.7\pm 0.3)$$

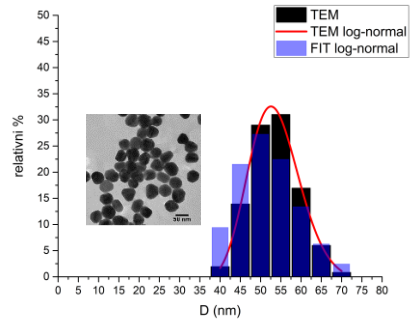
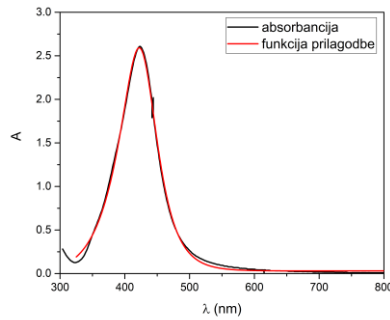
$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.04)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.121\pm 0.002)$$



NanoX_5

$$D_{\text{TEM}}=(51\pm 6)$$
$$D_{\text{FIT}}=(50.0\pm 0.3)$$

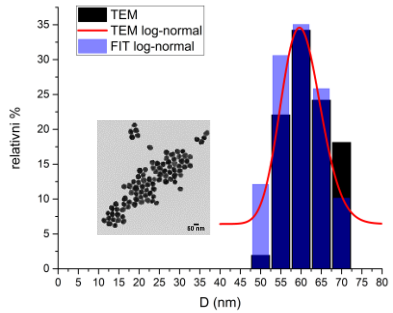
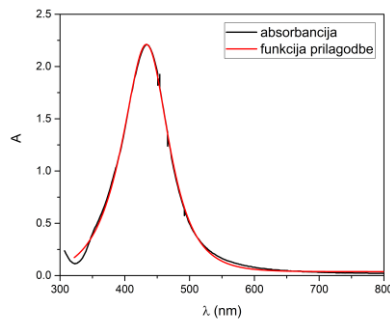
$$S_{\text{TEM}}=(0.119\pm 5e-3)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.153\pm 0.003)$$



NanoX_6

$$D_{\text{TEM}}=(59\pm 5)$$
$$D_{\text{FIT}}=(58.9\pm 0.4)$$

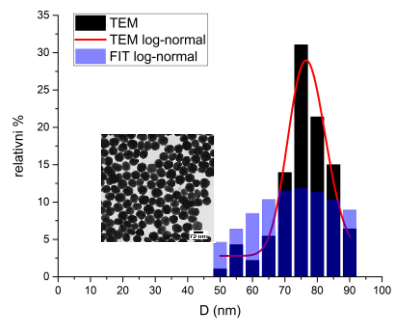
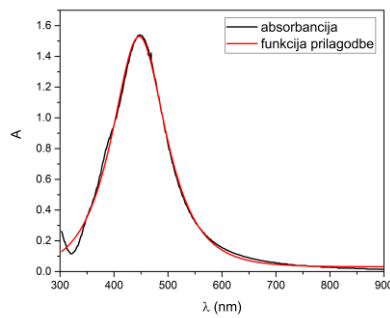
$$S_{\text{TEM}}=(0.18\pm 0.26)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.178\pm 0.003)$$



NanoX_7

$$D_{\text{TEM}}=(73\pm 8)$$
$$D_{\text{FIT}}=(74.2\pm 0.7)$$

$$S_{\text{TEM}}=(0.08\pm 0.01)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.221\pm 0.004)$$



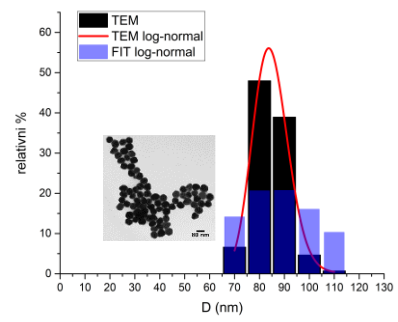
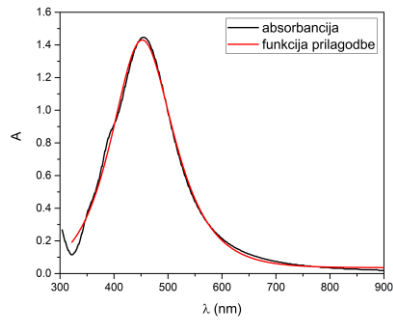
NanoX_8

$$D_{\text{TEM}}=(79\pm 7)$$

$$D_{\text{FIT}}=(85\pm 1)$$

$$S_{\text{STEM}}=(0.083\pm 7e-3)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.211\pm 0.004)$$



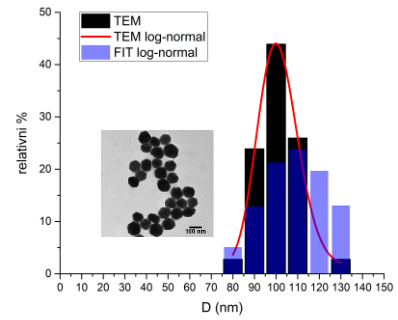
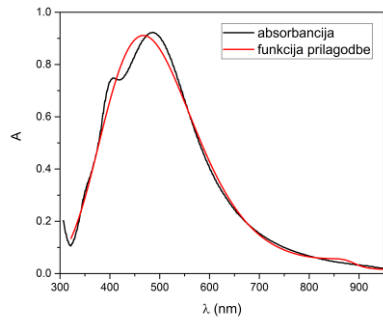
NanoX_9

$$D_{\text{TEM}}=(95\pm 9)$$

$$D_{\text{FIT}}=(108\pm 5)$$

$$S_{\text{STEM}}=(0.092\pm 4e-3)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.159\pm 0.002)$$



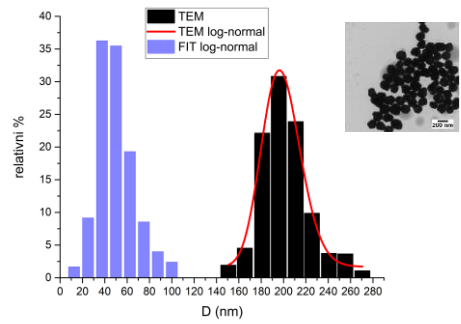
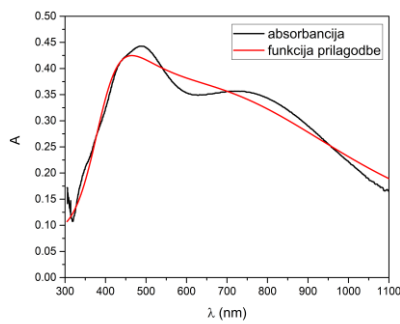
NanoX_10

$$D_{\text{TEM}}=(194\pm 21)$$

$$D_{\text{FIT}}=(43\pm 3)$$

$$S_{\text{STEM}}=(0.092\pm 4e-3)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.30\pm 0.01)$$



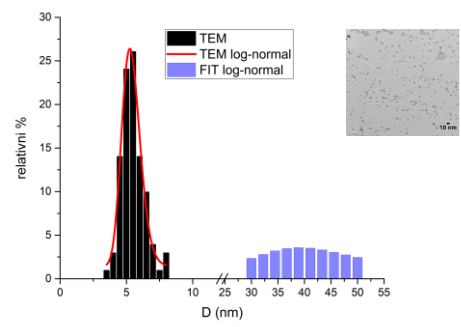
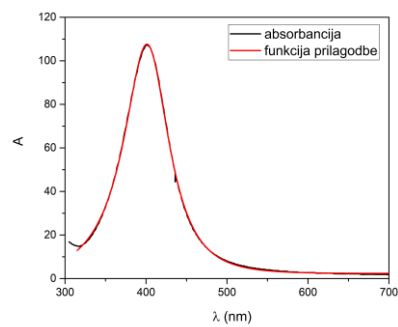
BioP_1

$$D_{\text{TEM}}=(5.2\pm 0.9)$$

$$D_{\text{FIT}}=(39.1\pm 0.1)$$

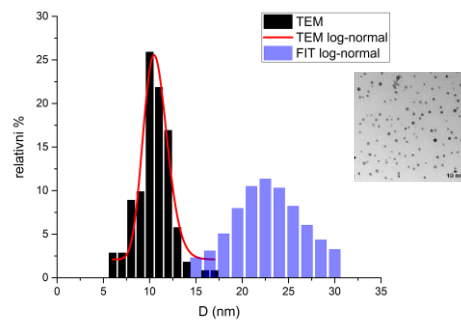
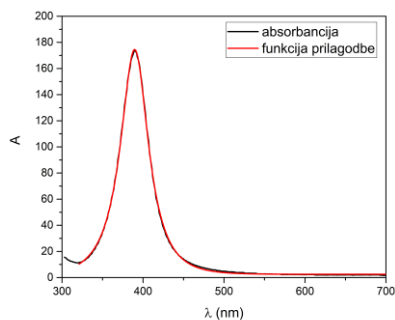
$$S_{\text{STEM}}=(0.13\pm 0.01)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.201\pm 0.002)$$



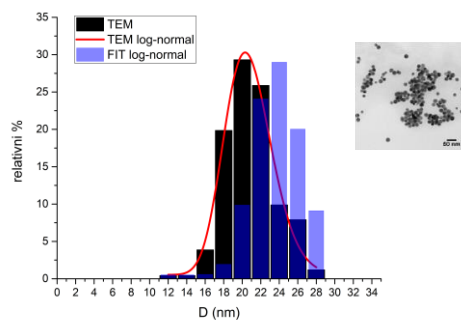
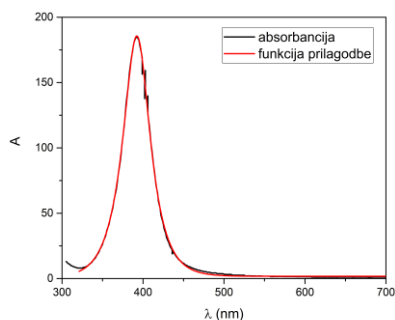
BioP_2

$$D_{\text{TEM}}=(10\pm 2)$$
$$D_{\text{FIT}}=(22.4\pm 0.1)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.02)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.144\pm 0.002)$$



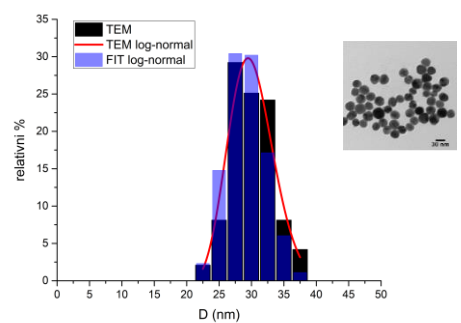
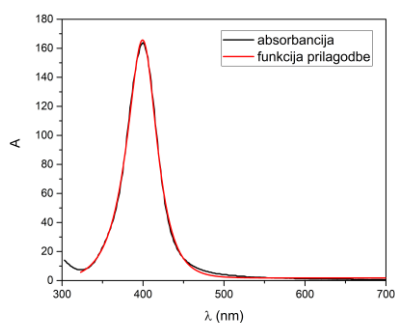
BioP_3

$$D_{\text{TEM}}=(20\pm 3)$$
$$D_{\text{FIT}}=(23.6\pm 0.2)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.01)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.110\pm 0.002)$$



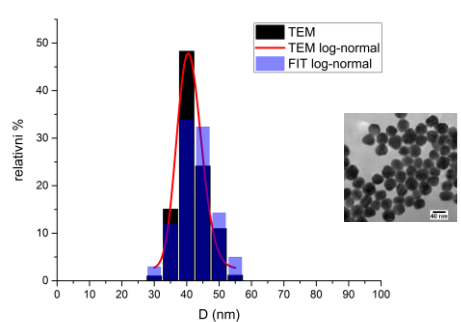
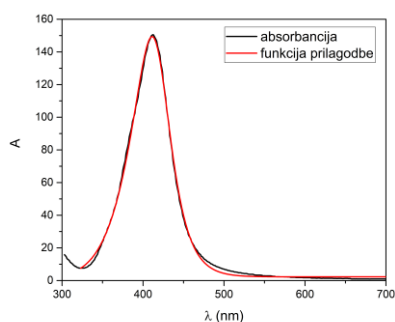
BioP_4

$$D_{\text{TEM}}=(29\pm 3)$$
$$D_{\text{FIT}}=(28.7\pm 0.2)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.04)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.111\pm 0.002)$$



BioP_5

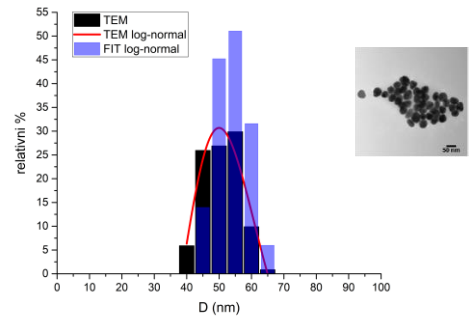
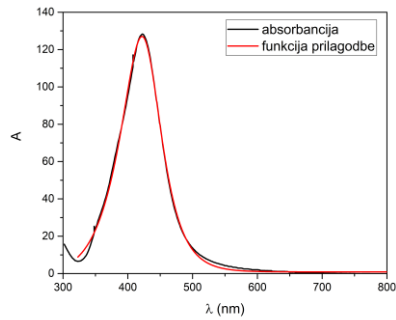
$$D_{\text{TEM}}=(39\pm 4)$$
$$D_{\text{FIT}}=(42.2\pm 0.3)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.09\pm 0.01)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.115\pm 0.002)$$



BioP_6

$$D_{\text{TEM}}=(48\pm 5)$$
$$D_{\text{FIT}}=(53.4\pm 0.4)$$

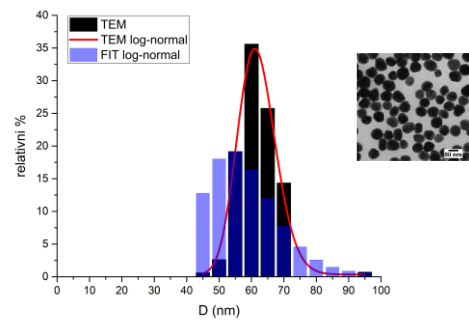
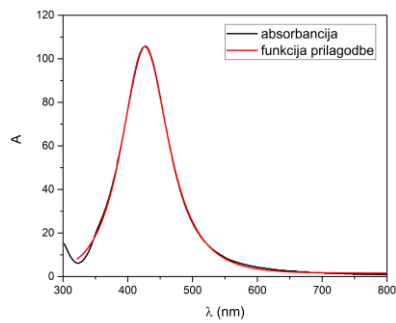
$$S_{\text{TEM}}=(0.22\pm 0.22)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.151\pm 0.003)$$



BioP_7

$$D_{\text{TEM}}=(59\pm 6)$$
$$D_{\text{FIT}}=(53.7\pm 0.3)$$

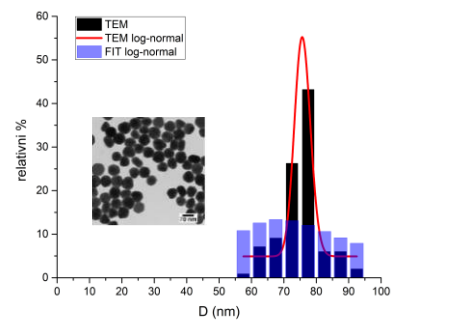
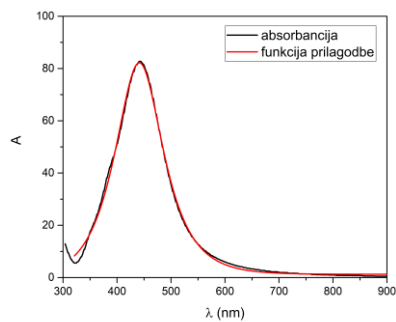
$$S_{\text{TEM}}=(0.094\pm 7e-3)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.193\pm 0.002)$$



BioP_8

$$D_{\text{TEM}}=(70\pm 7)$$
$$D_{\text{FIT}}=(68.6\pm 0.5)$$

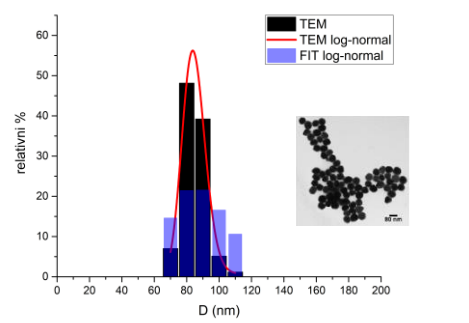
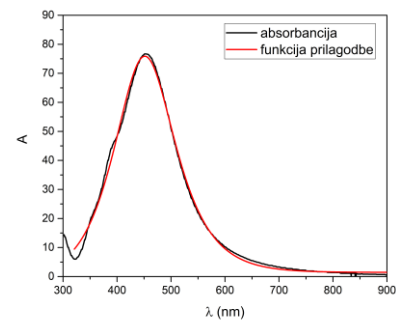
$$S_{\text{TEM}}=(0.03\pm 0.01)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.208\pm 0.003)$$



BioP_9

$$D_{\text{TEM}}=(79\pm 7)$$
$$D_{\text{FIT}}=(85\pm 1)$$

$$S_{\text{TEM}}=(0.083\pm 0.07)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.206\pm 0.004)$$



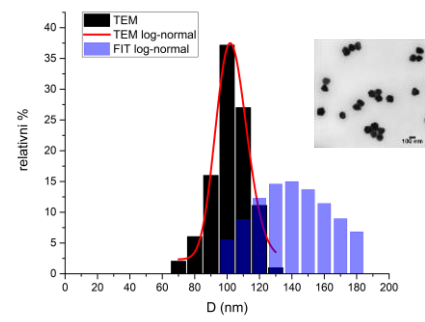
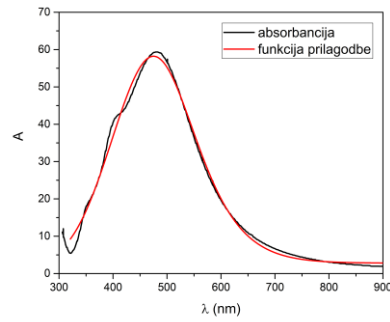
BioP_10

$$D_{\text{TEM}}=(97\pm 11)$$

$$D_{\text{FIT}}=(137\pm 3)$$

$$S_{\text{TEM}}=(0.093\pm 8e-3)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.189\pm 0.003)$$



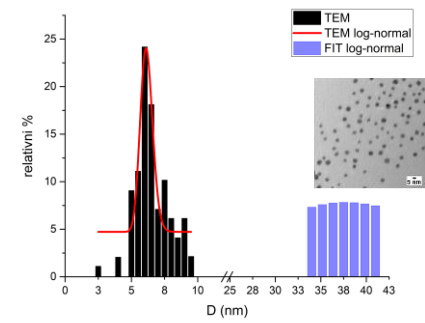
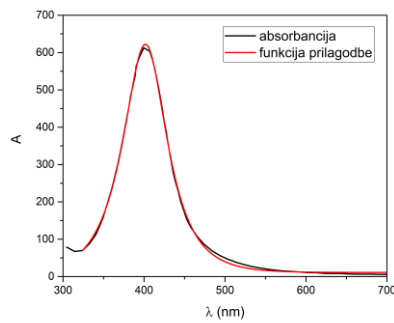
EcoX_1

$$D_{\text{TEM}}=(6\pm 1)$$

$$D_{\text{FIT}}=(38.8\pm 0.5)$$

$$S_{\text{TEM}}=(0.08\pm 0.01)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.172\pm 0.007)$$



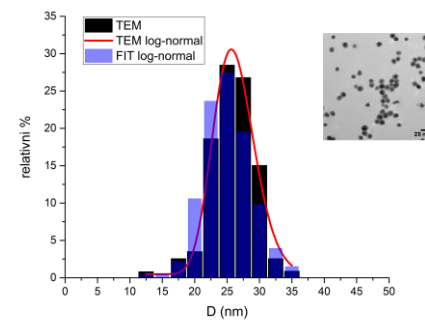
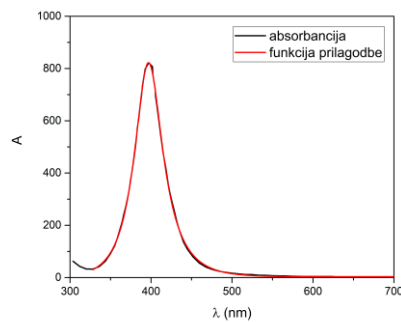
EcoX_2

$$D_{\text{TEM}}=(24\pm 3)$$

$$D_{\text{FIT}}=(24.4\pm 0.2)$$

$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.01)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.141\pm 0.006)$$



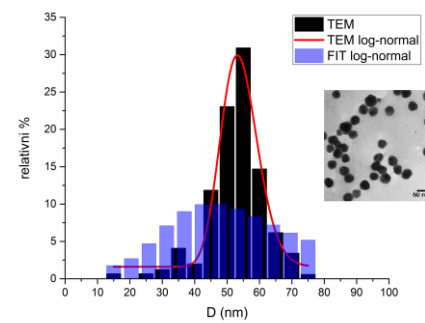
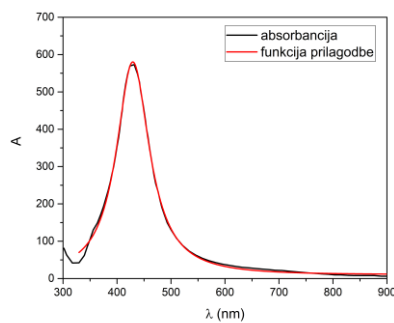
EcoX_3

$$D_{\text{TEM}}=(51\pm 9)$$

$$D_{\text{FIT}}=(45\pm 2)$$

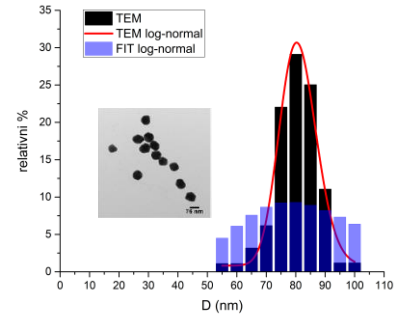
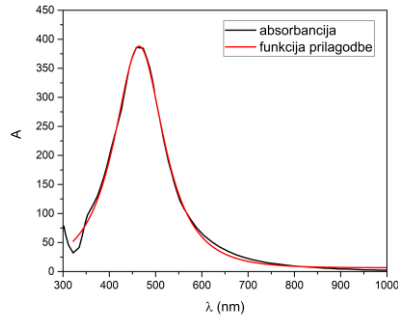
$$S_{\text{TEM}}=(0.106\pm 8e-3)$$

$$S_{\text{FIT}}=(0.39\pm 0.06)$$



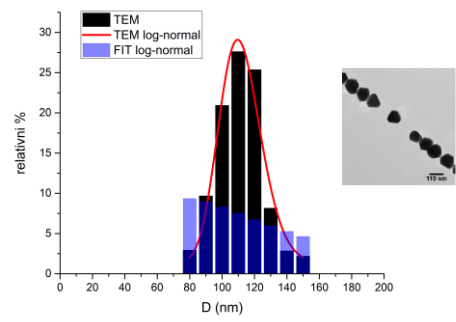
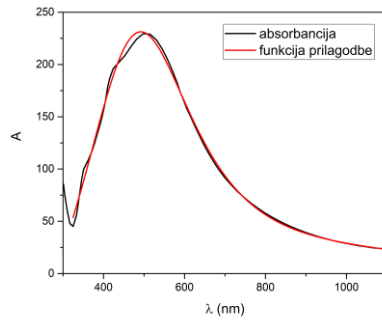
EcoX_4

$$D_{\text{TEM}}=(78\pm 7)$$
$$D_{\text{FIT}}=(78\pm 2)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.077\pm 5e-3)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.27\pm 0.02)$$



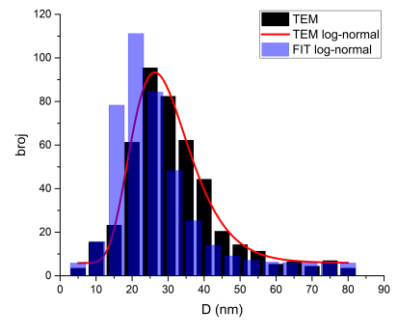
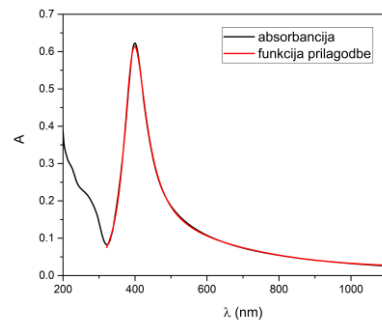
EcoX_5

$$D_{\text{TEM}}=(106\pm 14)$$
$$D_{\text{FIT}}=(76\pm 3)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.12\pm 0.02)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.51\pm 0.01)$$



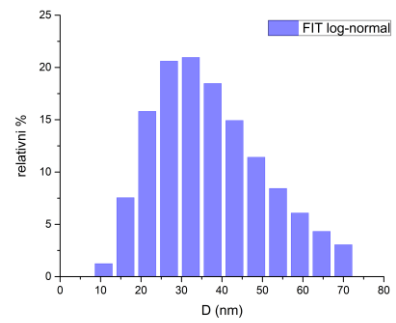
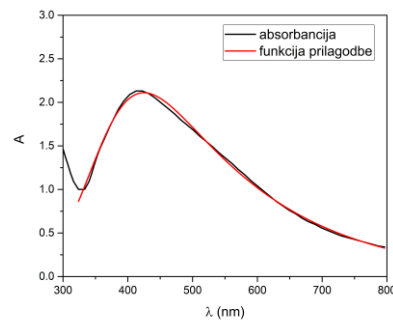
AgIn_1

$$D_{\text{TEM}}=(26.3\pm 0.4)$$
$$D_{\text{FIT}}=(20.7\pm 0.1)$$
$$S_{\text{TEM}}=(0.30\pm 0.01)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.318\pm 0.002)$$



AgIn_2

$$R_{\text{TEM}}=(15\pm 5)$$
$$D_{\text{FIT}}=(30\pm 5)$$
$$S_{\text{TEM}}=(-)$$
$$S_{\text{FIT}}=(0.43\pm 0.03)$$



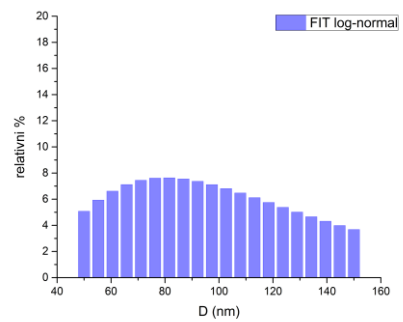
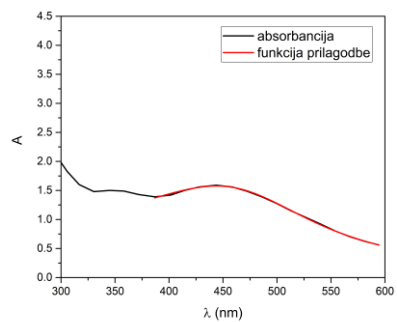
AgIn_3

$R_{\text{TEM}}=(34\pm 5)$

$D_{\text{FIT}}=(80\pm 6)$

$S_{\text{STEM}}=(-)$

$S_{\text{FIT}}=(0.52\pm 0.06)$



4.5. Redefinicija dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica

Simulacije UV-Vis spektara koloidnih metalnih nanočestica često se rade Mie-Gans pristupom s Drudeovim dielektričnim modelom za opis ovisnosti apsorbancija o valnoj duljini svjetlosti. Autori u tu svrhu često koriste eksperimentalno mjerene dielektrične konstante refleksijsko-transmisijskim metodama prema poznatom radu autora Johnson&Christy [85]. U praksi se pokazuje da korištenjem dielektričnih konstanti autora Johnson&Christy ne reproducira eksperimentalno mjerene UV-Vis spektre koloidnih metalnih nanočestica. O ovom problemu su pisali i drugi autori [101] koji navode da su simulirani UV-Vis spektri dobiveni dielektričnim konstantama autora Johnson&Christy pomaknuti prema manjim valnim duljinama, uži i viši u odnosu na eksperimentalne UV-Vis spektre nanočestica istih strukturalnih i fizikalnih parametara. Konkretno, korištenjem Beer-Lambertovog zakona u komponentnom zapisu možemo simulirati UV-Vis spektar uz poznatu log-normalnu raspodjelu koloidnih nanočestica po veličini. Komponentni zapis Beer-Lambertovog zakona odnosi se na sumu produkata ekstinkcijskih udarnih presjeka i koncentracija nanočestica koji su funkcija dijametara nanočestica. Takav zapis slijedi iz činjenice da doprinos ekstinkciji svjetlosti upadnog intenziteta na danj valnoj duljini daju nanočestice svih dijametara u danom rasponu neovisno jedna o drugoj. To vrijedi prvenstveno za koloidne otopine nanočestica sa malim volumnim faktorom odnosno one u kojima je prosječna udaljenost između nanočestica znatno veća u odnosu na dimenzije nanočestica. Matematički, komponentni zapis Beer-Lambertovog zakona glasi:

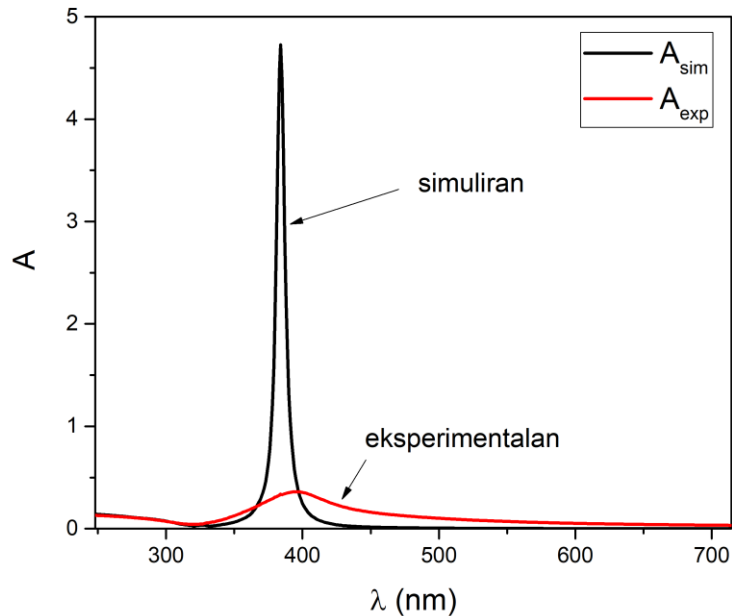
$$A(\lambda) \ln(10) = \sum_j \sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda)) \cdot c_j(D_j) \cdot l \quad (149)$$

odnosno uz poznate izraze za ekstinkcijske udarne presjeke $\sigma_j(D_j, \lambda, \varepsilon(\lambda))$ i koncentracije $c_j(D_j)$:

$$A_{\lambda_i} \ln(10) = \sum_j \left(K_{1i} \frac{D_j^3}{\lambda_i^3} + K_{1q1i} \frac{D_j^5}{\lambda_i^5} + K_{2i} \frac{D_j^6}{\lambda_i^4} \right) \left(\frac{V_k}{V_{liq}} \frac{6}{\pi D_j^3} \cdot \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j + \Delta D) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j) - \ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) \right] \right) l \quad (150)$$

gdje se A_{λ_i} odnosi na apsorbanciju na valnoj duljini λ_i , dijometri $D_j = [D_{\min} \cdot D_{\max}]$, K_{1i} , K_{1q1i} i K_{2i} na dipolne apsorpcijske, kvadrupolne apsorpcijske i dipolne raspršne faktore udarnih presjeka, V_k volumen ablacijskog kratera, V_{liq} volume tekućine, s standardnu devijaciju log-normalne raspodjele, D_x medijan dijametara log-normalne raspodjele i l optički put. Tablica svih parametara iz ovog potpoglavlja dana je u dodatku P7. Korištenjem izraza (150) moguće je simulirati UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica uzorka Ag_5 sa mode dijametrom

$D_m = 19.3$ nm i standardnom devijacijom $s = 0.41$ uz upotrebu dielektričnih konstanti autora Johnson&Christy. Rezultat je ranije spomenuti spektar:



Slika 79. Usporedba simuliranog i eksperimentalnog UV-Vis spektra za koloidne srebrne nanočestice uzorka Ag_5. Razlike su vidljive u položaju, FWHM i visini LSPR-a.

Iz slike 79. je vidljivo da je odstupanje simuliranog od eksperimentalnog UV-Vis spektra prisutno u 3 segmenta: položaj, FWHM i visina LSPR-a. Dodatno, razlika je i u simetriji spektra u odnosu na maksimum. Upravo ovi razlozi su uzrok uvođenja generirajućih funkcija pomaka opisanih u potpoglavlju 4.2. Budući da su raspodjele nanočestica jednake za oba spektra, očito razlika mora dolaziti od dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica. Postojanje ove razlike je očekivano budući da su eksperimentalna mjerenja autora Johnson&Christy napravljena za tanke filmove dok je ovdje riječ o individualnim srebrnim nanočesticama. Kao dokaze koji idu u prilog ovim tvrdnjama, navodimo sljedeće:

1. Položaj LSPR maksimuma

Mieva teorija raspršenja predviđa maksimum dipolnog apsorpcijskog udarnog presjeka za sljedeći odnos dielektričnih konstanti:

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \quad (151)$$

gdje je ε_1 realni dio dielektrične funkcije nanočestica, a ε_m dielektrična konstanta medija u kojem se nanočestice nalaze. To je tzv. Frohlichov uvjet lokalizirane površinske plazmonske rezonancije. Iz slike 79. je vidljivo da su položaji LSPR-a u valnoj duljini različiti ($\lambda_{\text{sim}} = 384$ nm, $\lambda_{\text{exp}} = 395$ nm) što je prvi pokazatelj razlike u dielektričnim funkcijama u odnosu na mjerene.

2. FWHM LSPR-a

Taylorovim razvojem ekstinkcijskog udarnog presjeka oko valne duljine LSPR-a moguće je dobiti izraz za FWHM odnosno širinu spektra:

$$\text{FWHM} \approx \frac{2\varepsilon_2(\omega_{\text{LSPR}})}{\left. \frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_{\text{LSPR}}}} \quad (152)$$

Analizom ovog izraza i usporedbom sa dobivenim spektrima na slici 79. vidljivo je sljedeće: budući da je FWHM eksperimentalnog spektra puno širi u odnosu na simulirani, očito razlika dolazi od imaginarnog dijela dielektrične funkcije $\varepsilon_2(\omega_{\text{LSPR}})$ koja je u brojniku izraza, ali i o strmosti $\left. \frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_{\text{LSPR}}}$ koja je u nazivniku tog izraza. Dakle, da bi se objasnilo odstupanje u širini spektra mora vrijediti da je ili imaginarna komponenta dielektrične funkcije veća od mjerene od strane autora Johnosn&Christy ili strmost realne komponente dielektrične funkcije manja od mjerene od istih autora ili oboje.

3. Faktor dobrote LSPR-a

Kao pokazatelj kvalitete LSPR-a tj. stabilnosti rezonantnih oscilacija sa dugim relaksacijskim vremenom dekoherencije definira se faktor dobrote LSPR-a. Što je taj faktor veći, to je LSPR uži i viši, a samim time i kvalitetniji. Prema radu [77], taj faktor se definira kao:

$$Q_{\text{LSPR}} = -\frac{\text{Re}(\varepsilon(\lambda_{\text{LSPR}}))}{\text{Im}(\varepsilon(\lambda_{\text{LSPR}}))} \quad (153)$$

i u elektrostatskoj aproksimaciji sa dimenzijama nanočestica puno manjim od valne duljine svjetlosti, ne ovisi o raspodjeli nanočestica po veličini i obliku. Iz slike 79. je očito da je faktor dobrote Q_{LSPR} različit za simulirani odnosno eksperimentalni spektar što je prema izrazu (153) direktna posljedica različitih realnih i imaginarnih komponenti dielektričnih funkcija nanočestica.

Ova 3 argumenta dokazuju da postoji potreba za redefinicijom dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica. Procedura redefinicije uključuje modele razvijene u ovom radu. Konkretno, rješavanjem sustava za mode dijametre nanočestica koje daju jednostavni model razvijen u potpoglavlju 4.3.1. i analitički model u potpoglavlju 4.3.3. moguće je rekonstruirati dielektrične funkcije nanočestica srebra. Za rekonstrukciju dielektričnih funkcija korišteni su uzorci koloidnih srebrnih nanočestica tabelirani u potpoglavlju 4.4. Početni sustav jednadžbi glasi ovako:

$$D_m = \sqrt[3]{\frac{\text{AIn}(10) - B_1 V_k}{B_2 V_k}} \quad (154)$$

$$D_m = \sqrt[3]{\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{K_1}{K_2}} \lambda_{\text{LSPR}}} \quad (155)$$

gdje je prvi izraz rezultat jednostavnog modela, a drugi izraz jedan od rezultata analitičkog modela. Konkretno, izraz (155) je rezultat za dijаметar koji odgovara ekstremu razlike apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka dan jednadžbom: $\frac{d}{dD} (\sigma_A(\lambda_{\text{LSPR}}) - \sigma_S(\lambda_{\text{LSPR}})) = 0$. Rješavanjem sustava jednadžbi (154) i (155) po nepoznicama K_1 i K_2 dobivamo vrijednosti za različite valne duljine LSPR-a koje uspoređujemo sa Mievim koeficijentima za dipolnu apsorpciju i raspršenje. Valja napomenuti da u prvoj jednadžbi sustava, nepoznanice K_1 i K_2 se nalaze u izrazima $B_1 = \frac{6K_1 l}{\lambda \pi V_{\text{liq}}}$ i $B_2 = \frac{6K_2 l}{\lambda^4 \pi V_{\text{liq}}}$. Konkretno, rješenja navedenog sustava dana su sa:

$$K_1 = \frac{\text{AIn}(10)}{V_k} \frac{1}{\frac{1}{2} \lambda_{\text{LSPR}}^3 B_2^* + B_1^*} \longleftrightarrow K_1 = 3\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (156)$$

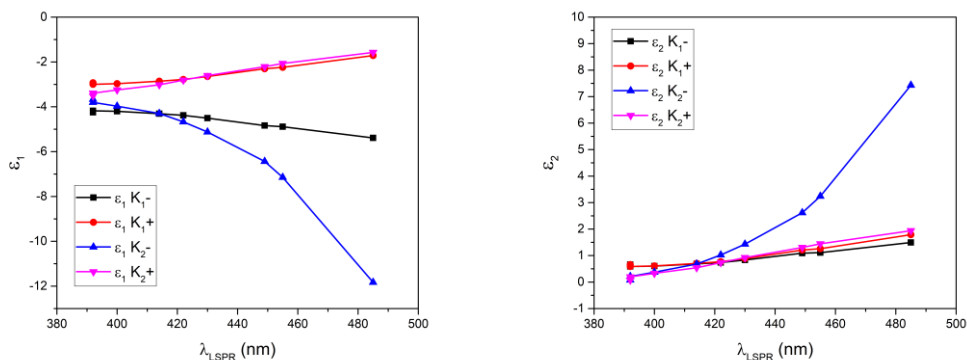
$$K_2 = \frac{\text{AIn}(10)}{V_k} \frac{1}{\frac{1}{2} \lambda_{\text{LSPR}}^3 B_2^* + B_1^*} \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_{\text{LSPR}}}{D_m} \right)^3 \longleftrightarrow K_2 = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (157)$$

te se uspoređuju sa Mievim koeficijentima na desnoj strani. Pritom su $B_1^* = \frac{6l}{\lambda \pi V_{\text{liq}}}$ i $B_2^* = \frac{6l}{\lambda^4 \pi V_{\text{liq}}}$. Stvarne nepoznanice koje tražimo su realna i imaginarna komponenta dielektrične

funkcije srebrnih nanočestica, ε_1 i ε_2 . Problem nastaje što sada imamo sustav dvije jednadžbe s dvije nepoznanice, no one nisu linearne već kvadratne. Rješenje ovog problema je u dodatnom uvjetu na odnos nepoznanica ε_1 i ε_2 koji je komplementaran drugoj jednadžbi u početnom sustavu. Konkretno, tražimo ekstrem ekstinkcijskog udarnog presjeka po imaginarnoj komponenti dielektrične funkcije jer minimalan ε_2 maksimizira apsorpciju i minimizira FWHM LSPR-a što je konzistentno s uvjetom dijametra koji maksimizira razliku apsorpcijskog i raspršnog udarnog presjeka. Taj uvjet je dan sa:

$$\frac{d}{d\varepsilon_2}(\sigma_E(\varepsilon_1, \varepsilon_2)) = 0 \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_1 = -(2\varepsilon_m + X\varepsilon_2) \pm \sqrt{3X\varepsilon_m\varepsilon_2 + (X^2 + 1)\varepsilon_2^2} \quad (158)$$

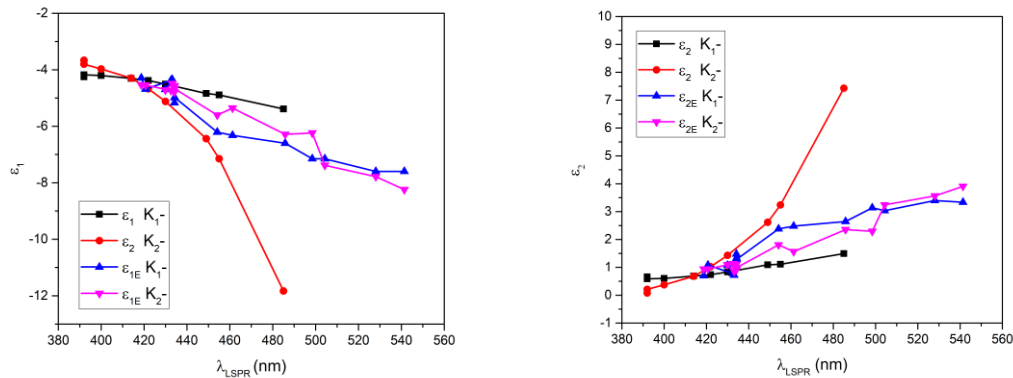
gdje je $X = 6\varepsilon_m \left(\frac{D_m}{\lambda_{LSPR}}\right)^3$. Dobiveni sustav jednadžbi sa nepoznicama ε_1 i ε_2 jasno pokazuje da je dielektrična funkcija srebrnih nanočestica funkcija mode dijametra nanočestica, $\varepsilon = f(D_m)$. To je i očekivano jer Frohlichov uvjet LSPR-a predviđa pomicanje valne duljine LSPR-a u ovisnosti o dimenziji nanočestica. Taj pomak je prema većim valnim duljinama za rastuće dimenzije nanočestica što je u skladu s eksperimentalno opaženim crvenim pomakom UV-Vis spektara. Četiri grane nezavisnih rješenja ovih jednadžba postoje i prikazane su grafički na slici 80.



Slika 80. 4 nezavisne grane rješenja sustava jednadžbi za nepoznanice ε_1 (lijevo) i ε_2 (desno). Rješenja se sastoje od 2 rastuće i 2 padajuće grane za ε_1 odnosno sve 4 rastuće grane za ε_2 .

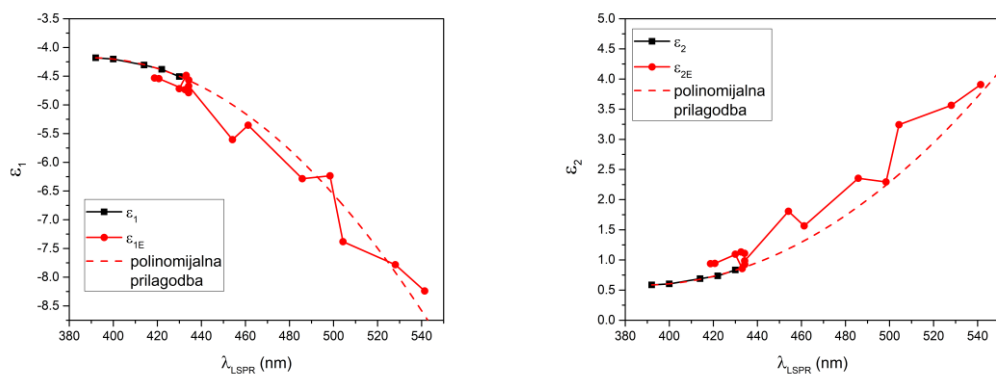
Kako bi se utvrdila vjerodostojnost dobivenih rezultata, određeni su koeficijenti K_1 i K_2 iz eksperimentalnih mjerenja neovisnih autora [110] koji su mjerili apsorpcijske i raspršne udarne presjeke za različite veličine nanočestica. Iz njihovih mjerenja uz pomoć Mieove teorije raspršenja izračunati su koeficijenti K_1 i K_2 iz kojih su istom procedurom određene dielektrične

funkcije $\varepsilon_1(\lambda)$ i $\varepsilon_2(\lambda)$. Na slici 81. su prikazane dvije padajuće grane za ε_1 dobivene na temelju tabeliranih uzoraka koloidnih srebrnih nanočestica iz potpoglavlja 4.4. te dvije padajuće grane za ε_1 prema rezultatima navedenih autora [110].



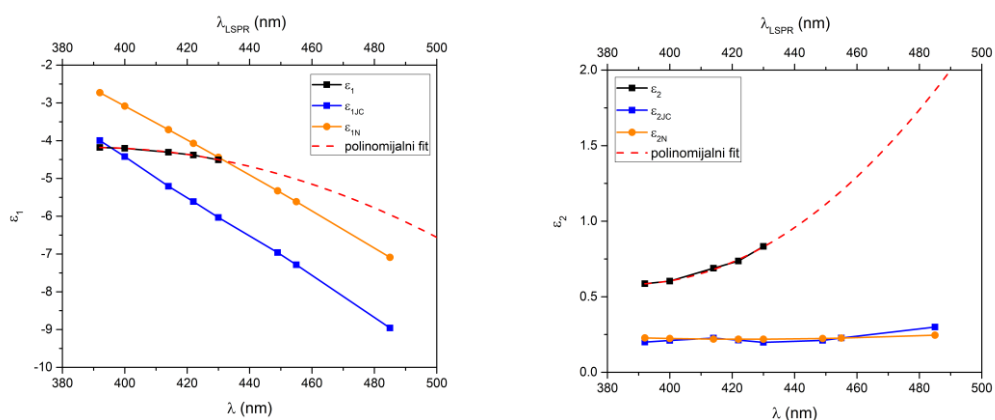
Slika 81. Padajuće grane rješenja sustava jednačbi za $\varepsilon_1(\lambda)$ (tabelirani uzorci iz poglavlja 4.4.) i $\varepsilon_{1E}(\lambda)$ (neovisni autori [110]) te za $\varepsilon_2(\lambda)$ (tabelirani uzorci iz potpoglavlja 4.4.) i $\varepsilon_{2E}(\lambda)$ (neovisni autori [110]).

Prema slici 81. je odmah jasno da je moguće isključiti rastuće grane realne komponente dielektričnih funkcija budući da bi one implicirale pomak spektra ulijevo (prema manjim valnim duljinama, plavi pomak) s rastućom veličinom nanočestica što je upravo suprotno od onog što se u eksperimentima opaža. Također, to je suprotno predviđanjima Drudeovog i Lorentzovog modela dielektričnih funkcija. Dakle, preostaju padajuće grane rješenja za $\varepsilon_1(\lambda)$. Budući da su takve grane dvije i obje su u skladu s teorijskim predviđanjima Drudeovog modela, valja ih diferencirati. Uzmemo li u obzir sliku 81. gdje je napravljena usporedba sa realnim komponentama dielektrične funkcije srebrnih nanočestica dobivenim iz mjerenja neovisnih autora [110], očekivano je da crna grana $\varepsilon_1 K_1^-$ – predstavlja ispravno rješenje budući da pokazuje trend koji odgovara eksperimentalnim mjerenjima neovisnih autora. Analogno vrijedi za imaginarnu komponentu dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica gdje crna grana $\varepsilon_2 K_1^-$ – također predstavlja konačno rješenje. Iako fizikalno opravdane, crvene grane na slici $\varepsilon_1 K_2^-$ – i $\varepsilon_2 K_2^-$ – su odbačene jer pomoću njih nije moguće rekonstruirati UV-Vis spektre koloidnih srebrnih nanočestica. Na slici 82. su izolirane grane ispravnih rješenja te su ekstrapolirane na rasponu valnih duljina do 550 nm kako bi se uočio trend ponašanja i usporedio sa eksperimentalnom granom neovisnih autora.



Slika 82. Usporedba grana ispravnih rješenja komponenti dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica ε_1 i ε_2 ekstrapoliranih na rasponu do 550 nm sa eksperimentalnim mjerenjima neovisnih autora [110].

Na slici 82. se vidi podudarajući trend ponašanja dielektričnih funkcija sa mjerenjima neovisnih autora. Ono što preostaje je usporediti redefinirane dielektrične funkcije s dielektričnim funkcijama autora Johnson&Christy te dodatno s mjerenjima autora Jiang et al. [111].



Slika 83. Usporedba redefiniranih dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica s ekstrapolacijskom krivuljom sa eksperimentalnim rezultatima Johnson&Christy (ε_{JC}) te Jiang et al. (ε_N)

Na slici 83. je prikazana usporedba redefiniranih dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica sa eksperimentalnim rezultatima Johnson&Christy te Jiang et al. Ono što je prvo uočljivo jest da sve tri ovisnosti realne komponente dielektrične funkcije imaju padajući trend što je u skladu s teorijskim predviđanjem Drudeovog modela dielektričnih funkcija. Za razliku od

eksperimentalnih mjerenja koja su gotovo paralelni pravci, redefinirane realne komponente dielektrične funkcije srebrnih nanočestica imaju blaži gradijent pada. S druge strane, imaginarne komponente pokazuju rastući trend koji se znatno razlikuje od eksperimentalnih mjerenja koja se gotovo podudaraju. Kao prvi argument za odstupanje obaju komponenta dielektričnih funkcija od eksperimentalnih navodimo činjenicu što se one odnose na koloidne srebrne nanočestice dok su mjerenja napravljena za tanke filmove srebra različitih debljina. Nadalje, redefinirane dielektrične funkcije srebrnih nanočestica valja promatrati na skali LSPR valnih duljina (gornja skala na slici 83.) dok eksperimentalne dielektrične funkcije na skali valnih duljina upadnog zračenja (donja skala na slici 83.). Zanimljivo je uočiti da su redefinirane dielektrične konstante funkcija dimenzija nanočestica dok su eksperimentalna mjerenja napravljena za tanke filmove srebra fiksnih debljina što objašnjava njihovu razliku. Također, prisjetimo li se simuliranog UV-Vis spektra dobivenog korištenjem dielektričnih funkcija autora Johnson&Christy (slika 79.) i argumentacije oko razloga odstupanja od eksperimentalnog spektra za koloidni uzorak Ag₅, točka 2. jasno tvrdi da je FWHM eksperimentalnog spektra moguće dobiti ako je $\varepsilon_2(\omega_{\text{LSPR}})$ veći od korištenog ili $\left. \frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_{\text{LSPR}}}$ manji od korištenog ili oboje. Pogledamo li sliku vidimo da je to upravo ono što je dobiveno: $\varepsilon_2(\omega_{\text{LSPR}})$ je veći od eksperimentalnih vrijednosti, a $\left. \frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_{\text{LSPR}}}$ manji od eksperimentalnih vrijednosti. Također, na slici ovisnosti imaginarnih komponenti dielektrične funkcije je vidljivo još jedno fundamentalno svojstvo koje razlikuje nanočestice od filmova: rastući trend $\varepsilon_2(\lambda)$ pokazatelj je oscilatornog ponašanja slobodnih elektrona u metalnim nanočesticama odgovornim za LSPR (maksimum absorbancije) dok gotovo konstantna vrijednost $\varepsilon_2(\lambda)$ kod tankih filmova ukazuje na relaksacijsko ponašanje elektrona i izostanak LSPR-a (minimum absorbancije) [13]. Analiza realne komponente dielektrične funkcije srebrnih nanočestica također ukazuje da ona postaje negativnija sa rastućom valnom duljinom LSPR-a što je analogno rastućim dimenzijama nanočestica što odgovara crvenom pomaku UV-Vis spektra u skladu s mjerenjima. Također, za manje dimenzije nanočestica, $\varepsilon_1(\lambda)$ postaje manje negativan što prema Drudeovom modelu daje veću koncentraciju slobodnih elektrona što rezultira plavim pomakom UV-Vis spektra što je također eksperimentalno potvrđeno [112]. S druge strane, analiza imaginarne komponente dielektrične funkcije pokazuje da s većom valnom duljinom LSPR-a što odgovara rastućoj dimenziji nanočestica raste i $\varepsilon_2(\lambda)$ što rezultira širim FWHM što se eksperimentalno i opaža [113]. Također, s rastućom dimenzijom nanočestica pada i Mieov koeficijent dipolne apsorpcije i počinje dominirati raspršenje što je

također eksperimentalno pokazano [110]. Dakle, ove analize pokazuju fizikalnu konzistentnost sa eksperimentima i kao takve predstavljaju relevantan rezultat. Preostaje pokazati da je pomoću redefiniranih dielektričnih funkcija srebrnih nanočestica moguće rekonstruirati UV-Vis spektre koloidnih srebrnih nanočestica u rasponu do 100 nm čime bi se potvrdila njihova ispravnost.

Rekonstrukcija eksperimentalnih UV-Vis spektara napravljena je pomoću redefiniranih dielektričnih funkcija. Procedura uključuje određivanje Mieovih koeficijenata koji se koriste u ekstinkcijskom udarnom presjeku i Beer-Lambertovom zakonu sa Lorentzovim članom za opis LSPR-a. Po koracima, rekonstrukcija izgleda ovako:

1. Polinomijalna prilagodba realne i imaginarne komponente dielektrične funkcije za dobivanje ovisnosti $\varepsilon_1(\lambda)$ i $\varepsilon_2(\lambda)$

2. Određivanje Mieovih koeficijenata iz izraza $K_1(\lambda) = 3\pi^2\varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda)+2\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2^2(\lambda)}$ i

$$K_2(\lambda) = \frac{2}{3}\pi^5\varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon_1(\lambda)-\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2^2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda)+2\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2^2(\lambda)}$$
 za dielektrične funkcije iz koraka 1.

3. Razvoj funkcije prilagodbe temeljene na Beer-Lambertovom zakonu i Lorentzovom članu u valnoj duljini za opis LSPR-a (varijablu λ supstituira x)

$$A(x) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \left(K_1(x) \cdot \frac{(D_{m,x_0})^3}{x} + K_2(x) \cdot \frac{(D_{m,x_0})^6}{x^4} \right) \cdot \frac{6V_k}{\pi V_{liq} D_m^3} \cdot l \cdot K \cdot \frac{(D_{m,x_0})^2}{\left((D_{m,x_0})^2 + (x - (\lambda_0 + D_m \sqrt{K-1}))^2 \right)} + A_0 \quad (159)$$

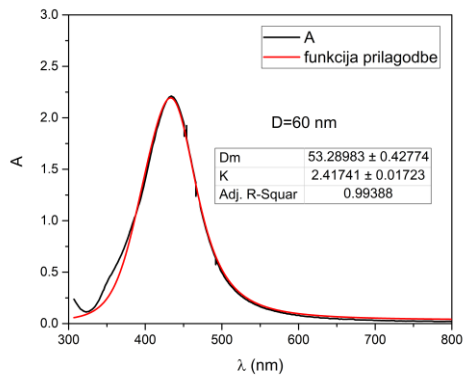
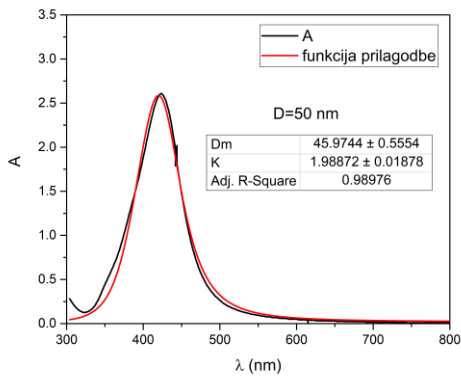
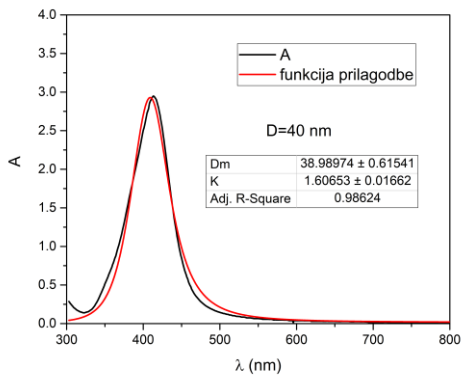
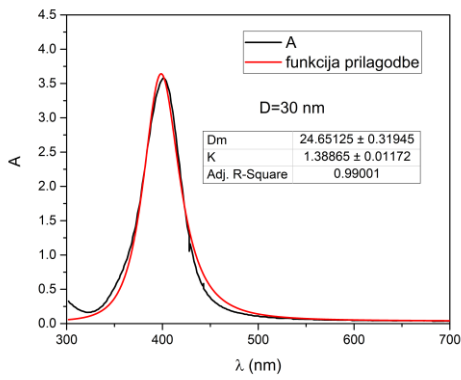
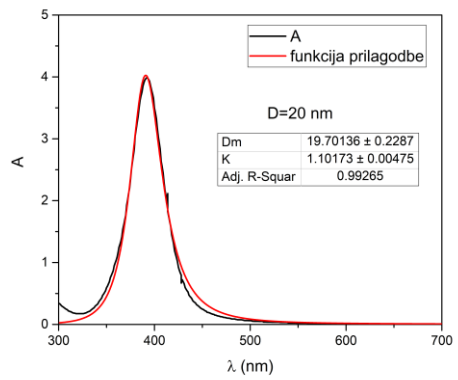
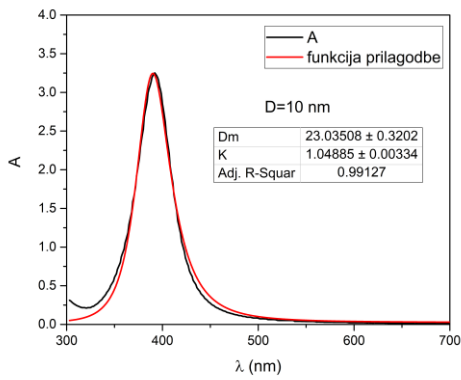
gdje su

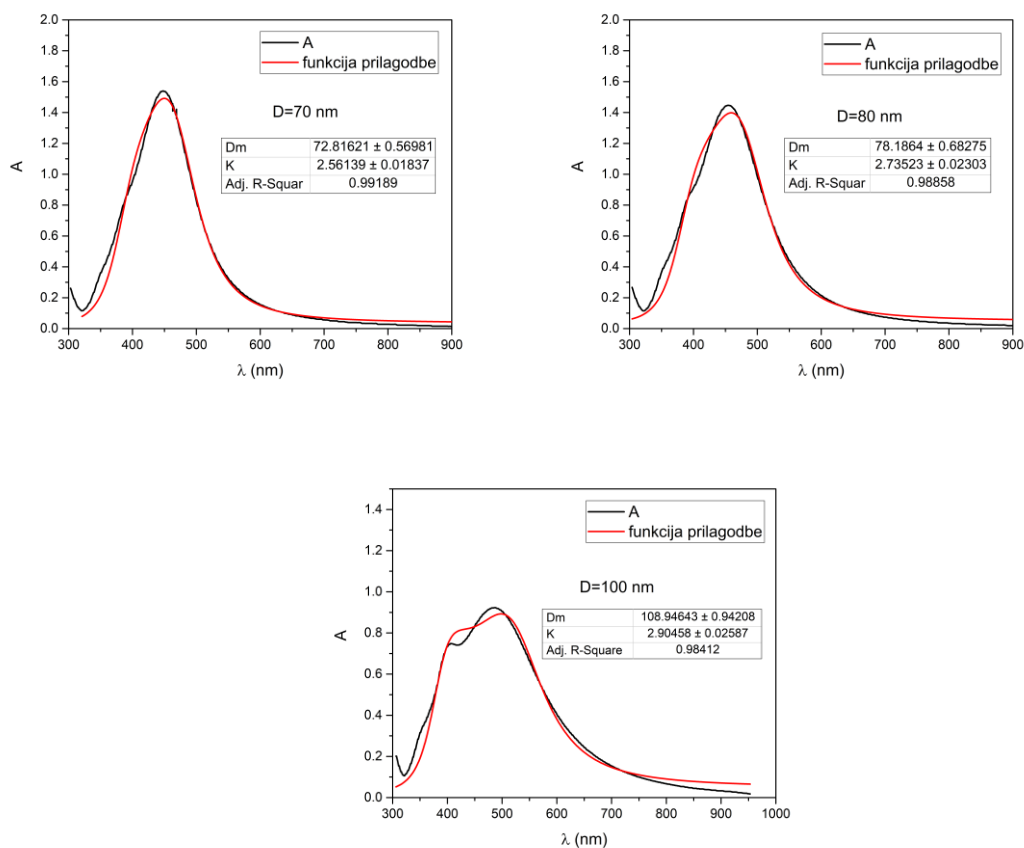
$$K_1(x) = -0.05 + 6239.8 \cdot \frac{116.3}{4(x-387)^2+116.3^2} \quad i$$

$$K_2(x) = 351.8 + 2482817 \cdot \frac{84.2}{4(x-386.7)^2+84.2^2}$$

Mievi koeficijenti koji funkcionalno odgovaraju Lorentzianima u valnoj duljini.

Rezultati prilagodbe funkcije razvijene pod točkom 3. dani su na slici 84.:





Slika 84. Primjeri prilagodbe razvijene funkcije sa redefiniranim dielektričnim funkcijama srebrnih nanočestica pod točkom 3. na 9 UV-Vis spektara koloidnih srebrnih nanočestica sa dimenzijama u rasponu [10..100] nm. Na pojedinim slikama su istaknute izmjerene dimenzije nanočestica (D) te parametri prilagodbe mode dijametara (D_m) i konstanta pomaka (K).

Na slici 84. su prikazani primjeri prilagodbe funkcije pod točkom 3. s redefiniranim dielektričnim funkcijama srebrnih nanočestica. Prilagodba je napravljena na 9 UV-Vis spektara koloidnih srebrnih nanočestica i daje konzistentne rezultate sa eksperimentalnim. Zanimljivo je primjetiti da Mievi koeficijenti za dipolnu apsorpciju i raspršenje su Lorentziani u valnoj duljini i na dimenzijama nanočestica iznad 80 nm u prilagodbi prepoznaju kvadrupolni doprinos.

Valja primjetiti jednu zanimljivost u kontekstu jednostavnog modela iz potpoglavlja 4.3.1. Naime, uračunamo li generirajuću funkciju pomaka u Beer-Lambertov zakon u vidu Lorentziana koji opisuje LSPR, može se pokazati da za valnu duljinu LSPR-a sa redefiniranim dielektričnim funkcijama vrijedi sljedeća jednačba:

$$A_{\text{LSPR}} \ln(10) = \underbrace{\left(K_1(\lambda_{\text{LSPR}}) \frac{D_m^3}{\lambda_{\text{LSPR}}} + K_2(\lambda_{\text{LSPR}}) \frac{D_m^6}{\lambda_{\text{LSPR}}^4} \right)}_{\sigma_E} \cdot \underbrace{\frac{6V_k}{\pi V_{\text{liq}} \Delta \lambda (D_m^2 + \Delta \lambda^2)}}_{c_A} \cdot l \quad (160)$$

Prisjetimo li se definicije generirajuće funkcije pomaka reda $n = 2$ i njezinog djelovanja na volumnu koncentraciju c_V kako bi se dobila apsorpcijska koncentracija c_A , može se pokazati da vrijedi:

$$c_A = c_V \cdot f_2(D_m) = \frac{K}{D_m} \frac{1}{D_m^2 + \Delta \lambda^2} \quad (161)$$

Usporedimo li dva izraza za apsorpcijske koncentracije, slijedi da mora vrijediti:

$$K = \frac{D_m}{\Delta \lambda} \left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}} \right] \quad (162)$$

Dakle, ovime je pokazano čemu odgovara konstanta pomaka reda $n = 2$. Primjetimo da je za razliku od prethodnih pretpostavki da je riječ o pomaku valne duljine po jediničnom dijametru ovime pokazano da je upravo inverzno: dijametar po pomaku valne duljine.

4.6. Usporedba razvijenih modela sa postojećima

U ovom potpoglavlju uspoređujemo razvijene modele dane u potpoglavljima 4.2. i 4.3. sa postojećim modelima trenutno u upotrebi. Konkretno, komparativna analiza je napravljena za 2 rada neovisnih autora i istaknute su prednosti i mane u odnosu na modele razvijene u ovom radu.

1. Wolfgang Haiss, Nguyen T. K. Thanh, Jenny Aveyard, and David G. Fernig; Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra, *Analytical Chemistry* **2007** 79 (11), 4215-4221 [93]

U ovom značajnom radu, Haiss et. al koristili su kemijski sintetizirane nanočestice zlata dobivene redukcijom HAuCl_4 te komercijalne zlatne nanočestice (BBInternational) za usporedbu. Optička svojstva zlatnih nanočestica istražena su eksperimentalno i teorijski te je pronađena relacija između ekstinkcijske efikasnosti i dijametara zlatnih nanočestica što je omogućilo određivanje njihove koncentracije.

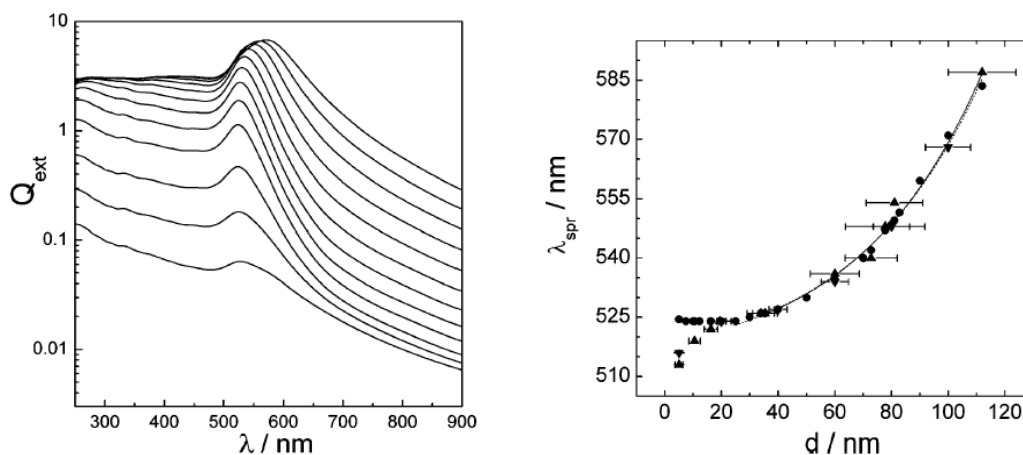
Teorijska analiza počela je multipolnim razvojem ekstinkcijskog udarnog presjeka kao rješenja Mieve teorije raspršenja:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum (2L + 1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (163)$$

gdje je $k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda}$ valni vektor, $a_L(R, \lambda)$ i $b_L(R, \lambda)$ koeficijenti raspršenja dani preko Ricatti-Besselovih funkcija $\eta_L(x)$ i $\psi_L(x)$. Ti koeficijenti funkcija su parametra veličine $x = k \cdot R$ i relativnog indeksa loma $m = \frac{n}{n_m}$ gdje je n indeks loma nanočestica, a n_m indeks loma medija u kojem se nalaze. Za izračun ekstinkcijskih efikasnosti Q_{ext} korišten je FORTRAN kod kojeg su razvili Bohren i Huffman. Dielektrične funkcije korištene u računu su preuzete od autora Johnson&Christy za *bulk* zlato, a za indeks loma okolnog medija (voda pri 20°C) je uzeta konstantna vrijednost $n = 1.333$. Relacija koja povezuje ekstinkcijsku efikasnost sa apsorbancijom koloidnih nanočestica na danoj valnoj duljini je:

$$A = \frac{\pi R^2 Q_{\text{ext}} d_0 N}{2.303} \quad (164)$$

gdje je d_0 optički put, a N brojčana koncentracija nanočestica. U obzir su uzete i korekcije dielektričnih funkcija zlata na dimenziju nanočestica uslijed usporedivosti veličine nanočestica sa srednjim slobodnim putem vodljivih elektrona prema proširenom Drudeovom modelu.



Slika 85. Izračunate ekstinkcijske efikasnosti Q_{ext} o valnoj duljini λ za dijamente zlatnih nanočestica u rasponu od 2.5 do 100 nm (lijevo). Ovisnost valne duljine LSPR-a o dijamentu zlatnih nanočestica u vodi za teorijske i eksperimentalne vrijednosti sa eksponencijalnom prilagodbom za dijamente veće od 25 nm (desno). Preuzeto iz [93]

Na slici 85. su prikazani rezultati modela razvijenog u [93]. Ovisnost ekstinkcijskih efikasnosti o valnoj duljini prikazana je na slici lijevo sa rastućim krivuljama za rastuće dijamente nanočestica. Na slici desno je prikazana ovisnost valnih duljina LSPR-a o dijamentu zlatnih nanočestica sa eksponencijalnom prilagodbom za dijamente veće od 25 nm. Zanimljivo je da kao i u modelu razvijenom u potpoglavlju 4.3.3. te funkciji prilagodbe u potpoglavlju 4.4., u ovom modelu postoje odstupanja za nanočestice manje od 20 nm. Kao razlog se navodi veći omjer površinskih atoma za manje veličine nanočestica u odnosu na bulk atome. Haiss et al. su pronašli vezu između valnih duljina LSPR-a i dijamenta zlatnih nanočestica eksponencijalnom prilagodbom oblika:

$$\lambda_{\text{LSPR}} = \lambda_0 + L_1 e^{L_2 d} \quad (165)$$

iz čega slijedi da je dijamentar zlatnih nanočestica dan sa:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad (166)$$

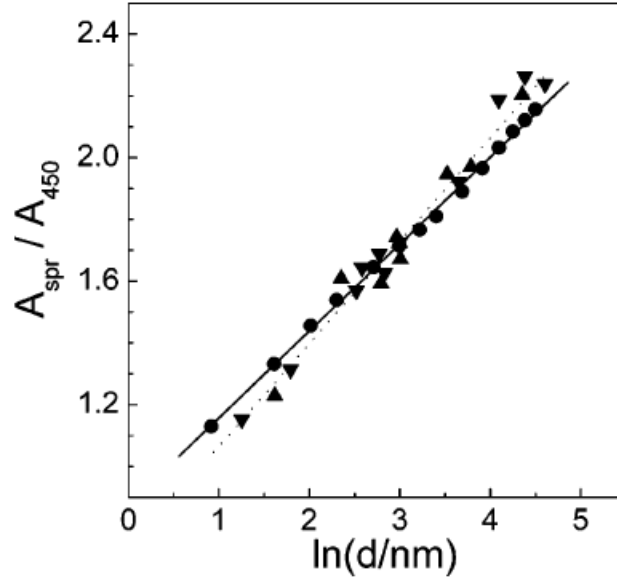
gde je $\lambda_0 = 512$ nm, $L_1 = 6.53$, $L_2 = 0.0216$ s absolutnom relativnom greškom od svega 3% u rasponu dijametara 35-110 nm. Usporedimo li izraz za dijemetre nanočestica sa izrazom analitičkom modela iz potpoglavlja 4.3.3. možemo uočiti sličnosti i razlike:

$$D_m = \sqrt[3]{1 + 4\frac{2}{3}\left(\frac{K_2^*}{K_1^*}\right)^2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{LSPR}}\right)^2} \frac{\lambda_0}{\lambda_{LSPR}} \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{LSPR}}{\lambda_0}\right)^9 - 1}} \quad (167)$$

gdje su $K_1^* = 3\pi^2\epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$ i $K_2^* = \frac{2}{3}\pi^5\epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$.

Iako model kojeg su razvili Haiss et al. izgleda jednostavnije u smislu kraćeg analitičkog izraza, oslanja se na parametre prilagodbe λ_0 , L_1 i L_2 za koje nije ponuđena fizikalna interpretacija već da su to rezultati prilagodbe. Zanimljivo je da u oba modela postoji parametar λ_0 koji predstavlja teorijsku valnu duljinu koja u slučaju analitičkog modela razvijenog u potpoglavlju 4.3.3. predstavlja teorijsku rezonantnu valnu duljinu za srebrne nanočestice u vodi prema dielektričnim funkcijama bulk srebra autora Johnson&Christy. S druge strane, iako analitički model izgleda kompleksnije, svi parametri su fizikalno interpretirani i egzaktni što znači da nisu rezultat prilagodbe. Također, analitički model koristi dielektrične funkcije nanočestica i medija te je time fizikalno egzaktniji. Zanimljivo je da oba modela imaju donju granicu primjenjivosti formula i ona iznosi 30 nm za dijemetre nanočestica. Činjenica što su Haiss et al. koristili eksponencijalnu prilagodbu za izračunate i eksperimentalne vrijednosti valnih duljina LSPR-a o dijametru zlatnih nanočestica i dobili gotovo istu donju granicu valjanosti kao i pristup analitičkog modela iz potpoglavlja 4.3.3. sa generirajućim funkcijama pomaka govori o fizikalnosti generirajuće funkcije pomaka. Zanimljivo je da su Haiss et al. uveli korekciju dielektričnih funkcija za male veličine nanočestica i svejedno dobili odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti dok analogne korekcije nisu uvedene u razvoju analitičkog modela potpoglavlja 4.3.3. Iz navedenog se nameće zaključak da dielektrične funkcije bulk materijala nisu egzaktna u opisu optičkih svojstava na nanoskali te zahtijevaju redefiniciju poput one iz potpoglavlja 4.5.

Za raspon dijametara do 35 nm, Haiss et al. ponudili su alternativni pristup. Naime, budući da za padajuću vrijednost dijametara nanočestica absorbancija LSPR-a znatno pada u odnosu na absorbancije na ostalim valnim duljinama, moguće je odrediti dimenzije nanočestica iz omjera absorbancija bez poznavanja koncentracije nanočestica. Konkretno, promatran je omjer absorbancija na LSPR-u i valnoj duljini 450 nm u ovisnosti o logaritmu dijametara nanočestica za teorijske i eksperimentalne vrijednosti.



Slika 86. Ovisnost omjera LSPR absorpcije i absorpcije na 450 nm o logaritmu dijametara nanočestica za teorijske (kružići) i eksperimentalne (trokutići) vrijednosti. Prikazane su linearne prilagodbe za teorijske (isprekidana crta) i eksperimentalne (puna crta) vrijednosti. Preuzeto iz [93]

Na slici 86. je prikazana linearna prilagodba na eksperimentalne (puna crta) i teorijske (isprekidana crta) vrijednosti omjera LSPR absorpcije i absorpcije na 450 nm o logaritmu dijametara zlatnih nanočestica. Ova prilagodba na linearnoj skali dijametara odgovara obliku:

$$d = e^{\left(B_1 \frac{A_{LSPR}}{A_{450}} - B_2\right)} \quad (168)$$

gdje su B_1 i B_2 parametri prilagodbe, a A_{LSPR} i A_{450} absorpcije na LSPR-u i na 450 nm. Ovaj model je moguće usporediti sa jednostavnim modelom iz potpoglavlja 4.3.1. budući da se temelji na LSPR absorpciji. Podsjetimo se konačnog rezultata jednostavnog modela:

$$D_M = \sqrt[3]{\frac{\ln(10)A_{LSPR} - B_1 V_{eff}}{B_2 V_{eff}}} \quad (169)$$

Primjetimo da konstante B_1 i B_2 imaju drugačiju fizikalnu interpretaciju u oba modela. Dok u modelu kojeg su razvili Haiss et al. one predstavljaju bezdimenzionalne parametre prilagodbe, u jednostavnom modelu one su dane izrazima $B_1 = \frac{6K_1^* l}{\lambda \pi V_{liq}} [\text{nm}^{-3}]$ i $B_2 = \frac{6K_2^* l}{\lambda^4 \pi V_{liq}} [\text{nm}^{-6}]$ gdje su

$$K_1^* = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \text{ i } K_2^* = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}.$$

Usporedimo li ova dva izraza za dijemetre nanočestica primjećujemo sljedeće:

1. Prema modelu Haiss et al. dijametar zlatnih nanočestica raste eksponencijalno sa LSPR absorbancijom dok prema jednostavnom modelu dijametar srebrnih nanočestica raste sporije sa potencijom $\frac{1}{3}$
2. Svi parametri u jednostavnom modelu su egzaktni i fizikalno definirani za razliku od modela Haiss et al.
3. Prilagodbom dobivenog izraza Haiss et al dobiven je parametar $B_1 = 3.0$ za eksperimentalne podatke dok u jednostavnom modelu faktor uz LSPR absorbanciju iznosi $\ln(10) \approx 2.3$
4. Postoji fundamentalna razlika u optičkim svojstvima zlata i srebra u ovisnosti o dijametru nanočestica što je vidljivo kroz funkcionalni oblik ovisnosti. Mogući razlog je u imaginarnoj komponenti dielektrične funkcije zlata koja je znatno veća od srebra u rasponu 200-1200 nm

Točka 4. je posebice zanimljiva budući da su zlato i srebro plemeniti metali sa najboljim nanoplazmanskim svojstvima pri čemu srebro prednjači uslijed većeg faktora dobrote. LSPR faktor dobrote definiran je sa $Q_{\text{LSPR}} = -\frac{\text{Re}(\epsilon)}{\text{Im}(\epsilon)}$ što znači da srebro ima manje disipacije rezonantnih oscilacija radijativnim i neradijativnim gušenjem što je kvantificirano imaginarnom komponentom dielektrične funkcije. Činjenica što veća LSPR absorbancija kod zlatnih nanočestica znači eksponencijalni rast dijametra, a kod srebrnih nanočestica rast koji usporava je direktan dokaz različite ekstinkcijske efikasnosti zlatnih odnosno srebrnih nanočestica. Promotrimo li izraze $K_1^* = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$ za dipolnu apsorpciju i $K_2^* = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$ za dipolno raspršenje vidimo da na LSPR-u kad je zadovoljen Frohlichov uvjet ($\epsilon_1 = -2\epsilon_m$) vrijedi:

$$K_{1\text{LSPR}}^* = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{1}{\epsilon_2} \quad (170)$$

$$K_{2\text{LSPR}}^* = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(-3\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{\epsilon_2^2} \quad (171)$$

Dakle, ekstinkcijska efikasnost na LSPR-u je direktno vezana uz imaginarnu komponentu dielektričnih funkcija ϵ_2 . Konkretno, što je ϵ_2 veći $K_{1\text{LSPR}}^*$ i $K_{2\text{LSPR}}^*$ su manji što znači slabiju dipolnu apsorpciju i raspršenje. To znači da koloidne zlatne nanočestice imaju manju LSPR absorbanciju u odnosu na koloidne srebrne nanočestice iste koncentracije na valnoj duljini određenoj Frohlichovim uvjetom. Zahtijevamo li da LSPR absorbancije zlatnih i srebrnih nanočestica budu jednake kako bismo mogli usporediti izraze (168) i (169) to je moguće samo

ako je dijametar zlatnih nanočestica veći od srebrnih budući da apsorpcijski udarni presjek $\sim D^3$, a raspršni udarni presjek $\sim D^6$. Dakle, očekivano je da je rast dijametra zlatnih nanočestica u ovisnosti o LSPR absorbanciji brži u odnosu na srebrne nanočestice.

Brojčanu koncentraciju nanočestica kao preostali parametar moguće je odrediti uz prethodno određivanje dijametra nanočestica. Haiss et al. pokazali su da ekstinkcijska efikasnost na 450 nm za dijemetre u rasponu do 100 nm prati Gaussovu raspodjelu. Koristeći parametre prilagodbe Gaussove raspodjele ekstinkcijske efikasnosti na 450 nm po dijametru nanočestica, određen je izraz za brojčanu koncentraciju koloidnih zlatnih nanočestica:

$$N = \frac{A_{450} \cdot 10^{14}}{d^2 \left(-0.295 + 1.36 \cdot e^{-\left(\frac{d-96.8}{78.2}\right)^2} \right)} \quad (172)$$

Ovaj izraz možemo usporediti sa analitičkim modelom koncentracija koloidnih nanočestica iz potpoglavlja 4.2. odnosno 4.4.:

$$c_A = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3} \equiv \frac{6V_k}{\pi V_{liq} \Delta\lambda (D_m^2 + \Delta\lambda^2)} \quad (173)$$

Budući da je u poglavlju 4.4. pokazana linearna veza $A_{LSPR} \sim V_k$ slijedi da vrijedi:

$$c_A \sim \frac{A_{LSPR}}{\langle D \rangle^3} \sim \frac{A_{LSPR}}{\Delta\lambda (D_m^2 + \Delta\lambda^2)} \quad (174)$$

Oba modela pokazuju proporcionalnost brojčane koncentracije sa absorbancijom koloidne otopine nanočestica i obrnutu proporcionalnost sa dijametrom nanočestica. Provede li se dimenzionalna analiza vidljivo je da model kojeg su razvili Haiss et al. je matematički u jedinicama $[\text{nm}^{-2}]$ dok je analitički model koncentracija u jedinicama $[\text{nm}^{-3}]$ što je fizikalno. Također je moguće uočiti da uvođenjem generirajućih funkcija pomaka brojčana (apsorpcijska) koncentracija ovisi o pomaku u valnoj duljini što je korekcija na volumnu koncentraciju uzrokovana radijativnim gušenjem koji rezultira spektralnim pomakom prema većim valnim duljinama. Valja primjetiti da u slučaju $\Delta\lambda \approx D_m$ vrijedi:

$$c_A \sim \frac{A_{LSPR}}{\Delta\lambda D_m^2 \left(1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{D_m}\right)^2 \right)} \sim \frac{A_{LSPR}}{2\Delta\lambda D_m^2} \quad (175)$$

što je usporedivo s izrazom za brojčanu koncentraciju Haiss et al.

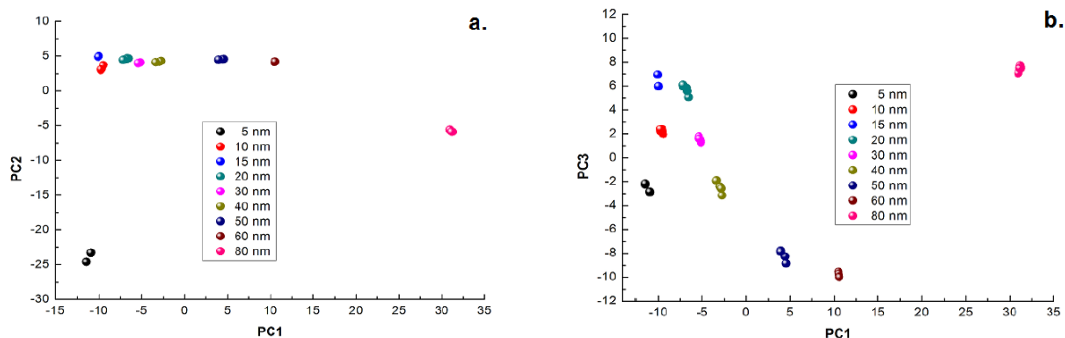
Ovu komparativnu analizu možemo zaključiti sljedećim tabličnim prikazom 32.

Tablica 32. Prednosti i mane modela Haiss et al. [93] u odnosu na model Car et al. [16] [92]

Model	Prednosti	Mane
Haiss et al. [93]	Kratki analitički izrazi	Vrijede samo za monodisperzne sferne zlatne nanočestice
	Verificirani na teorijskim i eksperimentalnim podacima	Fizikalno nedefinirani parametri prilagodbe
	Dostatnost UV-Vis spektroskopije za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica	Postojanje donje granice primjenjivosti modela
Car et al. [16] [92]	Fizikalno definirani svi parametri	Kompleksni analitički izrazi
	Verificirani na laserski i kemijski sintetiziranim nanočesticama	Vrijede samo za sferne srebrne nanočestice
	Dostatnost UV-Vis spektroskopije za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica	Postojanje donje i gornje granice primjenjivosti modela

2. J. C. Martínez, N. A. Chequer, J. L. González, T. Cordova, "Alternative Methodology for Gold Nanoparticles Diameter Characterization Using PCA Technique and UV-VIS Spectrophotometry", *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2 No. 6, 2012, pp. 184-189. [96]

Razvojem nanotehnologije i materijala na nanoskali širi se utjecaj na biomedicinu, bioslikavanje i tretman raka. U tom polju osobito je značajna pouzdana karakterizacija raspodjela po veličini zlatnih nanočestica. Martinez et al razvili su metodologiju za precizno određivanje veličina zlatnih nanočestica pomoću UV-Vis spektroskopije i metode analize principalnih komponenti. Korelacija teorijskog modela i eksperimentalno poznatih veličina nanočestica u rasponu 5-80 nm je napravljena i pokazano je dobro slaganje. Naglašeno je da ova metoda ne zahtijeva kalibraciju LSPR maksimuma već radi na apsolutnom mjerenju UV-Vis spektara koloidnih zlatnih nanočestica. Analiza principalnih komponenti (PCA) je procedura analize strukture podataka koja se temelji na smanjenju njihove dimenzionalnosti traženjem alternativnih komponenti – principalnih komponenti. Principalne komponente su linearne kombinacije originalnih varijabli koje su međusobno ortogonalne i konstruirane na način da minimaliziraju varijancu mjerenih podataka. Za 9 koloidnih uzoraka zlatnih nanočestica sa veličinama u rasponu 5-80 nm napravljeno je ukupno 45 UV-Vis mjerenja, 5 za svaki uzorak. Matrica kovarijance kao mjera širine varijance u odnosu na srednju vrijednost pojedinih varijabli je konstruirana i pronađeni su svojstveni vektori i svojstvene vrijednosti. Sortiranje svojstvenih vrijednosti od najveće do najmanje pokazuje razinu značaja pojedinih komponenti. U radu su korištene prve tri principalne komponente. Grafičkim prikazom principalnih komponenti jednih u odnosu na druge, uočeno je grupiranje (klasteriranje) podataka što je povezano sa spektralnom grupom nanočestica istih veličina.



Slika 87. Ovisnosti principalnih komponenti PC2 o PC1 (a.) i PC3 o PC1 (b.) s očitim grupiranjem podataka po vrijednostima PC1. To je pokazatelj relacije između prve principalne komponente i veličine nanočestica. Preuzeto iz [96].

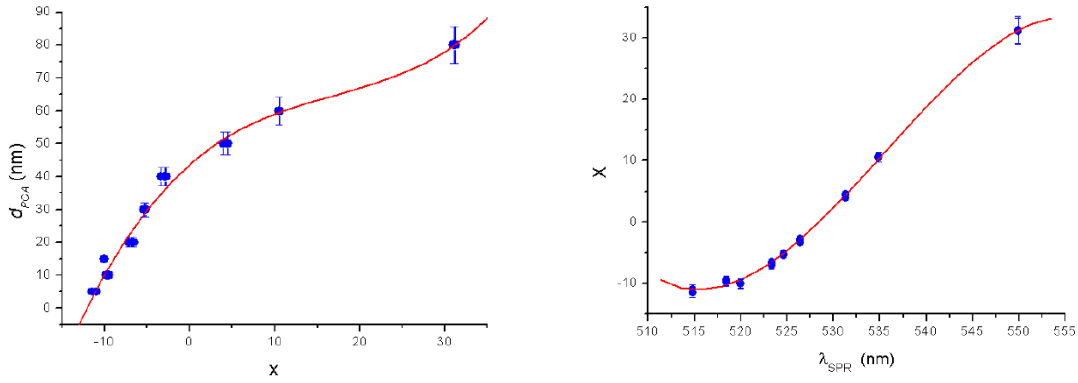
Na slici 87. je vidljivo da prikazivanjem ovisnosti principalnih komponenti PC2 o PC1 (a.) odnosno PC3 o PC1 (b.) postoji grupiranje podataka po vrijednostima PC1. Drugim riječima, rastući trend PC1 prati rastući trend veličina nanočestica što je indikator postojanja međuovisnosti. Konkretno, polinomijalna funkcija pokazuje dobru prilagodbu:

$$d_{PCA} = a_1 + a_2x + a_3x^2 + a_4x^3 \quad (176)$$

gdje su a_i parametri prilagodbe, a x vrijednosti prve principalne komponente PC1. Također, pokazuje se da je ovisnost prve principalne komponente o valnoj duljini LSPR-a nanočestica različitih veličina polinomijalna funkcija:

$$x = b_1 + b_2\lambda_{LSPR} + b_3\lambda_{LSPR}^2 + b_4\lambda_{LSPR}^3 \quad (177)$$

Grafički prikazi izraza (176) i (177) prikazani su na slici 88.



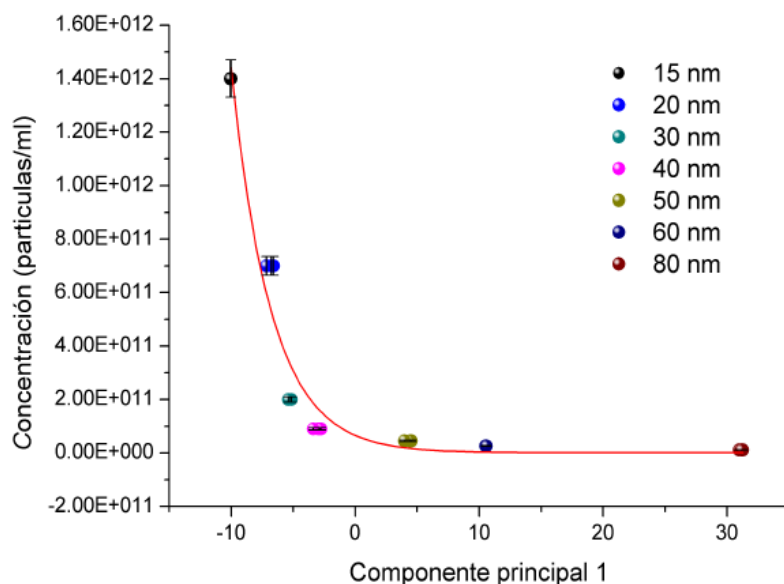
Slika 88. Ovisnosti dijametra zlatnih nanočestica d_{PCA} o prvoj principalnoj komponenti x (lijevo) i prve principalne komponente x o LSPR valnoj duljini λ_{LSPR} (desno). Preuzeto iz [96].

Na slici 88. je vidljivo da je dijametar zlatnih nanočestica funkcija prve principalne komponente te da je prva principalna komponenta funkcija valne duljine LSPR-a. Iz tog slijedi da je dijametar zlatnih nanočestica funkcija LSPR valne duljine preko prve principalne komponente. Funkcija $d_{PCA}(\lambda_{LSPR})$ je također polinomijalna i također rastuća te se može usporediti sa analitičkim izrazom iz potpoglavlja 4.3.3.:

$$D_m = \sqrt[3]{1 + 4 \frac{2}{3} \left(\frac{K_2^*}{K_1^*} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{LSPR}} \right)^2 \frac{\lambda_0}{\lambda_{LSPR}} \frac{\Delta \lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{LSPR}}{\lambda_0} \right)^9 - 1}}} \quad (178)$$

gdje su $K_1^* = 3\pi^2 \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$ i $K_2^* = \frac{2}{3} \pi^5 \epsilon_m^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$. Oba modela daju rastuću funkciju dijametra nanočestica sa LSPR valnom duljinom no razlike su očite. Dok model kojeg su razvili Martinez et al. je potpuno matematički bez fizikalne pozadine i temelji se na brojnim parametrima prilagodbe koji su koeficijenti polinoma, analitički model je fizikalno definiran i egzakatan u fizikalnoj interpretaciji korištenih parametara. Iako je PCA općenita i precizna metoda i moguće ju je primjeniti na drugim skupovima podataka, ne daje fizikalno objašnjenje za pojedine parametre već je rezultat prilagodbe. Također, pokazana je eksponencijalna ovisnost koncentracije koloidnih nanočestica o prvoj principalnoj komponenti:

$$c = 5.18 + 6.53 \cdot e^{-\frac{x}{3.24}} \quad (179)$$



Slika 89. Ovisnost koncentracije koloidnih zlatnih nanočestica o prvom principalnoj komponenti za različite veličine nanočestica. Uočen je padajući eksponencijalan trend. Preuzeto iz [96].

Na slici 89. je vidljivo da koncentracija nanočestica eksponencijalno pada sa prvom principalnom komponentom za rastuće veličine nanočestica. To je u skladu sa izrazima dobivenim u analitičkom modelu koncentracija nanočestica u potpoglavlju 4.2.:

$$c_A = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3} \equiv \frac{6V_k}{\pi V_{liq} \Delta\lambda (D_m^2 + \Delta\lambda^2)} \quad (180)$$

gdje koncentracija također padajuća funkcija s rastućim dijametrom nanočestica. Također, valja primjetiti da budući da je koncentracija funkcija prve principalne komponente koja je funkcija LSPR valne duljine, a ujedno varijabla u polinomijalnoj funkciji za dijametar nanočestica, to opravdava pojavu ovisnosti koncentracije c_A o valnoj duljini u izrazu (180). Taj izraz također govori o smanjenju koncentracije s rastućom LSPR valnom duljinom odnosno spektralnim pomakom $\Delta\lambda$. Dakle, Martinez et al. su pokazali da je PCA metodom moguće odrediti dijametre, LSPR valne duljine i koncentracije nanočestica kao funkcije prve principalne komponente. Konačno, možemo zaključiti ovu komparativnu analizu tabličnim prikazom 33.:

Tablica 33. Prednosti i mane modela Martinez et al. [96] u odnosu na model Car et al. [92]

Model	Prednosti	Mane
Martinez et al. [96]	Nema granice primjenjivosti modela	Općeniti polinomijalni izrazi
	Verificirani na eksperimentalnim podacima	Fizikalno nedefinirani parametri prilagodbe
	Dostatnost UV-Vis spektroskopije za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica	Zahtjevni proračuni matrice kovarijance
Car et al. [92]	Fizikalno definirani svi parametri	Kompleksni analitički izrazi
	Verificirani na laserski i kemijski sintetiziranim nanočesticama	Vrijede samo za sferne srebrne nanočestice
	Dostatnost UV-Vis spektroskopije za određivanje dijametara i koncentracija nanočestica	Postojanje donje i gornje granice primjenjivosti modela

5. PRIMJENE LASERSKI SINTETIZIRANIH NANOČESTICA U RAZVOJU POLIMERA SA POJAČANOM UV ZAŠTITOM

U ovom poglavlju razmatrane su primjene koloidnih srebrnih i cink oksid nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi sa 1000 pulseva nanosekundnog Nd:YAG lasera valne duljine 1064 nm i energije pulsa 100 mJ. Motivacija za ovo istraživanje je određivanje u kojoj mjeri su polimeri impregnirani sa nanočesticama propusni za ultraljubičasto zračenje.

Metodologija se sastoji od:

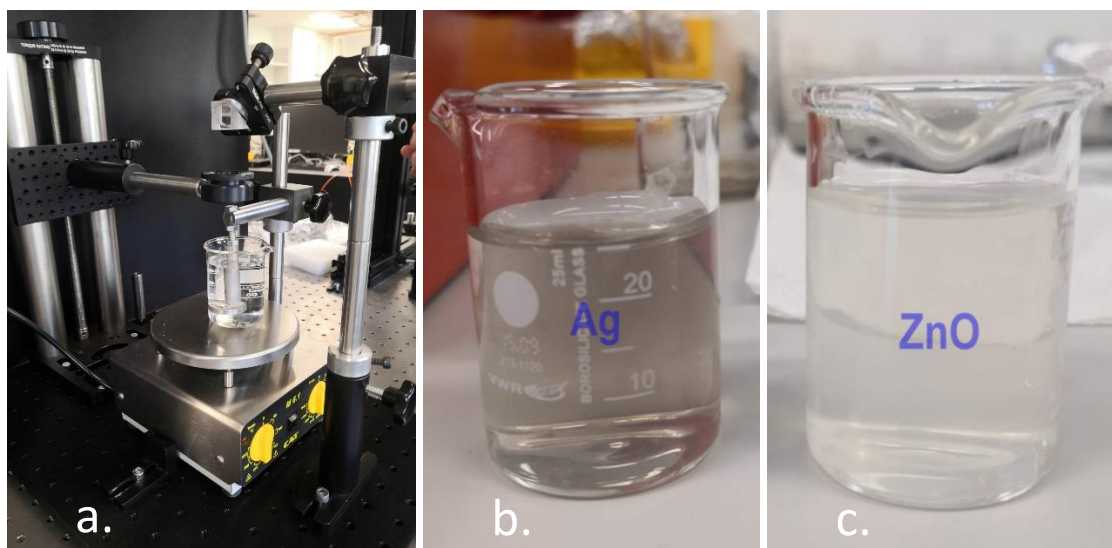
- 1) Laserske sinteze koloidnih srebrnih (Ag) i cink oksid (ZnO) nanočestica
- 2) Mjerenja dimenzija Ag i ZnO nanočestica metodom dinamičog raspršenja svjetlosti (DLS)
- 3) Analize volumena ablatiranih kratera putem optičke mikroskopije
- 4) Impregnacije nanočestica u polietilentereftalat (PET) putem atmosferskog plazmenog mlaza (APPJ, eng. *atmospheric pressure plasma jet*)
- 5) Mjerenja absorpcije ZnO i Ag nanočestica putem UV-Vis spektroskopije
- 6) Mjerenja transmisije netretiranih i tretiranih PET uzoraka putem UV-Vis spektroskopije
- 7) Mjerenja FTIR spektara netretiranih i tretiranih PET uzoraka
- 8) Mjerenja kontaktnog kuta kapljice vode na netretiranim i tretiranim PET uzorcima pomoću goniometra

Cilj istraživanja je ispitivanje utjecaja broja i veličina impregniranih nanočestica na površini polimera na zaštitu od ultraljubičastog zračenja što je kvantificirano UPF (eng. *ultraviolet protection factor*) faktorima. Također, u analizi eksperimentalnih mjerenja korišteni su modeli razvijeni u ovom radu u svrhu određivanja dijametara i koncentracija koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica.

METODOLOGIJA

5.1. Laserska sinteza nanočestica

Ekperimentalni postav za lasersku sintezu nanočestica čine nanosekundni Nd:YAG laser, prizma, infracrvena leća te pločice srebra i cink oksida uronjene u staklenu čašu s deioniziranom vodom volumena 25 mL. Sintetizirane su koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica koristeći 1000 laserskih pulseva. Parametri laserskih pulseva su energija pulsa 100 mJ, valna duljina 1064 nm, trajanje pulsa 5 ns te frekvencija repeticije 5 Hz. Budući da zbog apsorpcije u vodi do mete stigne 40 mJ početne energije pulsa te su ablatirani površinski radijusi 0.58 mm u slučaju srebra odnosno 0.68 mm u slučaju cink oksida, tok zračenja na površini srebrne pločice iznosi 38 mJ/mm^2 dok za cink oksid tok zračenja iznosi 28 mJ/mm^2 . Udaljenost meta od površine tekućine držana je konstantnom na 5 cm zbog efikasnosti ablacije. Prilikom laserske ablacije, položaj fokusa je reguliran radi konstantnog toka zračenja na metu. Dobivene koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica pokazuju karakteristične boje koje potvrđuju nanoskaliranost materijala. Ekperimentalni postav za lasersku sintezu nanočestica i dobivene koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica prikazani su na slici 90.



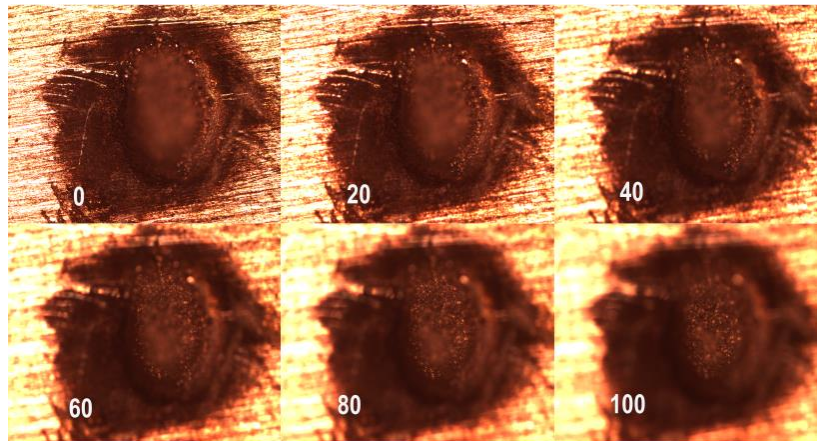
Slika 90. Ekperimentalni postav za lasersku sintezu nanočestica (a.), koloidna otopina srebrnih nanočestica (b.) i koloidna otopina cink-oksida nanočestica (c.)

5.2. Analiza ablatiranih kratera optičkom mikroskopijom

Ablatirani krateri srebra i cink oksida snimljeni su optičkim mikroskopom Leica DM2700 prikazanim na slici 91. Korišteno je povećanje 50x s vidnim poljem mikroskopa $2.49 \times 1.87 \text{ mm}^2$. Krater srebra snimljen je u 13 koraka sa dubinskim intervalom $10 \text{ }\mu\text{m}$ što daje ukupnu dubinu $130 \text{ }\mu\text{m}$ te je raspon mjerenih radijusa $0\text{-}578 \text{ }\mu\text{m}$. Krater cink oksida snimljen je u 8 koraka sa dubinskim intervalom $50 \text{ }\mu\text{m}$ s rasponom radijusa $0\text{-}676 \text{ }\mu\text{m}$. Slike dobivene optičkim mikroskopom analizirane su programom ImageJ prema proceduri opisanoj u potpoglavlju 2.3.2. Sekvenca svake druge uzastopne slike kratera srebra prikazana je na slici 92.

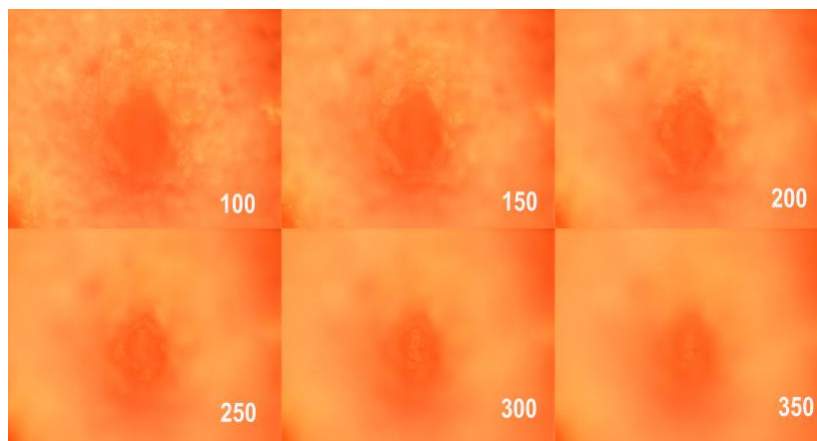


Slika 91. Optički mikroskop Leica DM2700 korišten za analizu ablatiranih kratera srebra i cink oksida.



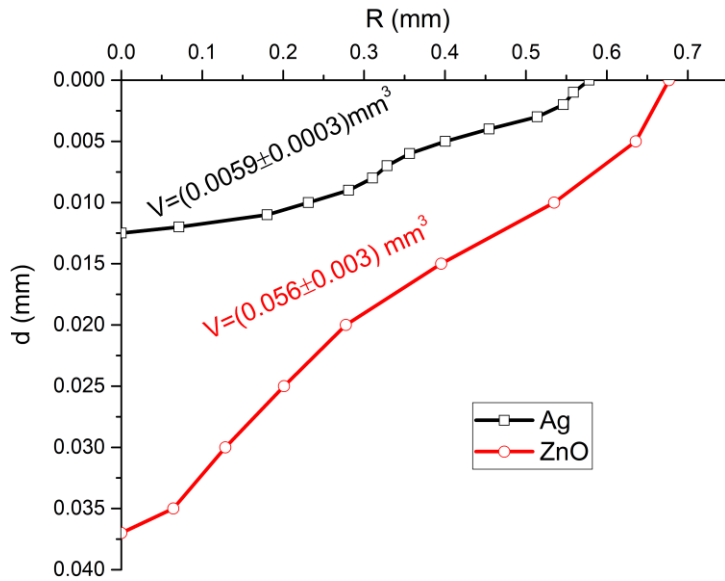
Slika 92. Sekvenca slika kratera srebra sa dubinskim intervalom 20 μm do dubine 100 μm . Brojevi označeni na slikama predstavljaju dubinu kratera u μm .

Sekvenca uzastopnih slika kratera cink oksida prikazana je na slici 93. Obje sekvence profila kratera pokazuju da s dubinom pada radijus kratera što ukazuje na gausijansku ili paraboličnu funkciju dubine o radijusu kratera.



Slika 93. Sekvenca slika kratera cink oksida sa dubinskim intervalom 50 μm počevši od dubine 100 μm . Brojevi označeni na slikama predstavljaju dubinu kratera u μm .

Poznavanjem parova vrijednosti (radijus, dubina) kratera moguće je izračunati ukupan volumen kratera prema izrazu iz potpoglavlja 2.3.2. Grafički prikaz poluprofila kratera srebra i cink oksida sa pripadnim volumenima dan je na slici 94.



Slika 94. Poluprofil kratera srebra i cink oksida sa pripadnim volumenima.

Nepouzdanosti volumena procjenjene su na 5% zbog neodređenosti u mjerenju površinskog radijusa ablatiranih kratera. Poluprofil kratera očekivano pokazuju ponašanje koje je u slučaju srebra parabolično dok je za cink oksid gausijanskog oblika. Posljedica je to činjenice da je promjena dubine kratera srebra sa radijusom linearna dok je kod cinkovog oksida ona eksponencijalna što znači da su ablacijski mehanizmi ovisni o optičkim svojstvima materijala odnosno njihovim dielektričnim funkcijama. U slučaju srebra, apsorpcijski koeficijent u infracrvenom području je veći u odnosu na cink oksid što potvrđuje UV-Vis spektar. Dolazi do ravnomjerne ablacije u smislu konstantne brzine ablacije i procesa poput taljenja i isparavanja. Međutim, u slučaju cink oksida brzina ablacije je promjenjiva te su prisutni procesi poput stvaranja udarnih valova i fazne eksplozije. Budući da su oba kratera ablatirana sa 1000 laserskih pulseva, a volumen kratera cink oksida je za red veličine veći, može se zaključiti da je u slučaju cink oksida ablacija bila efikasnija.

5.3. Analiza koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica dinamičkim raspršenjem svjetlosti

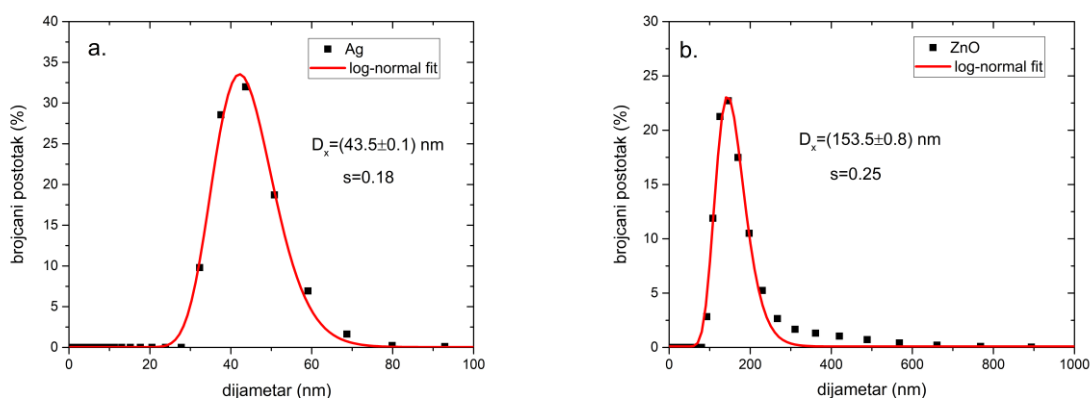
Dinamičko raspršenje svjetlosti temelji se na analizi ovisnosti intenziteta raspršene svjetlosti u vremenu o veličini i brojčanoj koncentraciji koloidnih nanočestica. Ova tehnika opisana je detaljnije u potpoglavlju 2.3.5. Uređaj za DLS prikazan je na slici 95. Provedena je analiza veličina koloidnih srebrnih i cink oksid nanočestica te je dobivena ovisnost broja nanočestica o dijametru nanočestica. Grafički prikazi dobivenih ovisnosti za koloidne srebrne i cink oksid nanočestice prikazani su na slici 96.



Slika 95. Uređaj za analizu dinamičkim raspršenjem svjetlosti

Na slici 96. se može uočiti da za obje koloidne otopine postoje primarni maksimumi brojčanog postotka nanočestica po veličini iz čega slijedi da su koloidne otopine monodisperzne. Vidljivo je da broj nanočestica koloidnog srebra i cink oksida ima raspodjelu po dijametru nanočestica koja je najbolje opisana log-normalnom raspodjelom. Razlog tome je u činjenici što je vrijeme koje nanočestice provedu u aktivnoj zoni rasta, ukoliko je njihov transport uvjetovan procesima difuzije i drifta, log-normalno raspodjeljeno. Prilagodбом log-normalne raspodjele na DLS

mjerenja kao izlazne parametre dobivamo medijan dijametre D_x i standardne devijacije s za pojedinu koloidnu otopinu koji su prikazani na slici 96.



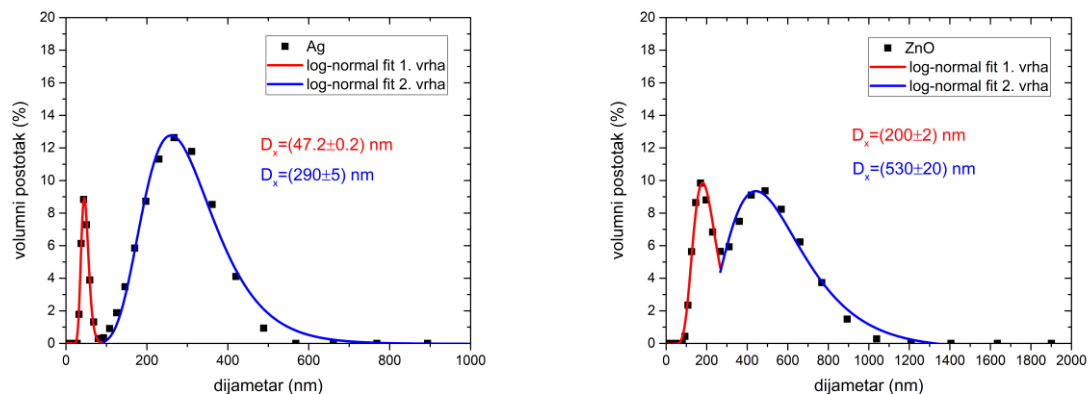
Slika 96. Grafički prikazi ovisnosti brojčanog postotka koloidnih nanočestica srebra (a.) i cink oksida (b.) sa prilagodbom log-normalne raspodjele. Prikazani su medijan dijametri D_x i standardne devijacije s raspodjela.

Prema parametrima vidljivim na slici 96. može se izračunati srednja koncentracija nanočestica po brojčanom postotku prema izrazu $\bar{c} = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{D^3}$ pri čemu je V_k volumen kratera mjeren optičkom mikroskopijom i prikazan na slici 94. Rezultati za srednje koncentracije koloidnih nanočestica su dani u Tablici 34.

Tablica 34. Srednje koncentracije prema brojčanom postotku po veličini koloidnih otopina nanočestica srebra i cink oksida

Uzorak	Srednja koncentracija \bar{c} ($\cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$)
Ag	(5.20 ± 0.30)
ZnO	(1.10 ± 0.06)

Ukoliko promotrimo DLS mjerenja volumnog postotka po veličini nanočestica, možemo uočiti zanimljiv fenomen. Za razliku od mjerenja brojčanog postotka po veličini nanočestica, ova mjerenja pokazuju postojanje sekundarnog maksimuma i time sugeriraju polidisperzne koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica. Ove maksimume je moguće diferencirati i analizirati prilagodbom log-normalne raspodjele. Rezultati sa prilagodbom log-normalne raspodjele na oba vrha obiju koloidnih otopina prikazani su na slici 97.



Slika 97. Grafički prikazi ovisnosti volumnog postotka po veličini koloidnih nanočestica srebra (a.) i cink oksida (b.) sa prilagodbom log-normalne raspodjele. Prikazani su medijan dijometri D_x obiju log-normalnih raspodjela.

Log-normalne raspodjele obaju maksimuma za obje koloidne otopine pokazuju visok R^2 faktor što sugerira njihovu polidisperznost. Pritom treba naglasiti da volumni postotak, za razliku od brojčanog postotka po veličini nanočestica, može značiti mali broj velikih nanočestica koje značajno doprinose ukupnom volumenu nanočestica što je relevantno za ekstinkcijske procese. Budući da brojčani postotak nanočestica po veličini sugerira monodisperznost, a volumni postotak nanočestica po veličini polidisperznost koloidnih otopina, treba istražiti kako to utječe na ukupnu koncentraciju nanočestica u koloidnim otopinama. Činjenica je da ukupna koncentracija srebrnih, odnosno cink oksid nanočestica mora biti očuvana neovisno o vrsti mjerenja. Kako je pokazano u potpoglavlju 4.2., apsorpcijska koncentracija nanočestica odgovara volumnoj koncentraciji za srednji volumni dijametar $\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{s^2}{2}}$ i dana je izrazom:

$$c_V = \frac{6V_k}{V_{liq}\pi} \cdot \frac{1}{\langle D \rangle^3} \quad (181)$$

Ukoliko se izračuna ukupna volumna koncentracija sumacijom obiju log-normalnih raspodjela za srebrne i cink oksid nanočestice prema raspodjeli volumnog postotka prikazanom na slici 97., dobivaju se koncentracije dane u Tablici 35.

Tablica 35. Volumne koncentracije koloidnih otopina nanočestica srebra i cink oksida.

Uzorak	Volumna koncentracija c_V ($\cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$)
Ag	(5.20 ± 0.30)
ZnO	(0.92 ± 0.05)

Uspoređujući rezultate iz Tablica 34. i 35. može se vidjeti da je podudarnost izvrsna. Prema potpoglavlju 4.3.2, egzaktni izraz za volumnu koncentraciju dobiven integriranjem izraza

$c_V(D) = \frac{V_k}{V_1 V_{liq}} p(D)$ glasi:

$$c_V = \frac{6V_k}{\pi V_{liq}} \frac{e^{\frac{9}{2}s^2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{3\sqrt{2}s^2 + \sqrt{2} \ln \left(\frac{D_{max}}{D_x} \right)}{2s} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{3\sqrt{2}s^2 + \sqrt{2} \ln \left(\frac{D_{min}}{D_x} \right)}{2s} \right) \right)}{2D_x^3} \quad (182)$$

Sumacijom izraza preko obiju log-normalnih raspodjela koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica, moguće je dobiti ukupne volumne koncentracije nanočestica. Rezultati dobiveni korištenjem izraza (182) dani su u Tablici 36.

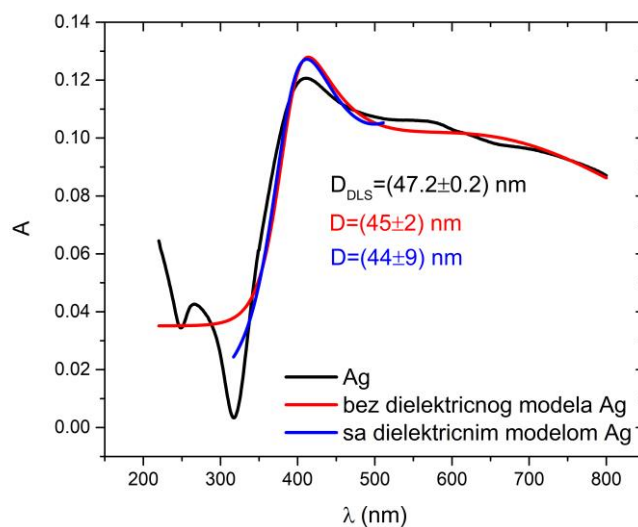
Tablica 36. Volumne koncentracije koloidnih otopina srebra i cink oksida prema egzaktnom izrazu (182).

Uzorak	Volumna koncentracija c_V ($\cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$)
Ag	(5.20±0.30)
ZnO	(0.87±0.05)

Usporedimo li Tablice 34., 35. i 36. možemo primijetiti da je podudarnost dobivenih koncentracija izvrsna što implicira da brožčani i volumni postotak nanočestica po veličini zahtijevaju drugačiji pristup u izračunu koncentracije. Također, dok brožčani postotak po veličini prikazuje monodisperzne koloidne otopine, volumni postotak otkriva da je ipak riječ o polidisperznim koloidnim otopinama. Općenito, ovisno o primjeni koloidnih nanočestica bitniji može biti brožčani odnosno volumni postotak po veličini. Dok je brožčani postotak po veličini relevantniji kod ispitivanja toksičnosti, interakcije nanočestica sa biomolekulama i sinteze lijekova, volumni postotak po veličini je relevantniji kad primjena ovisi o omjeru površina-volumen nanočestica poput reaktivnosti nanočestica i ekstinkcije svjetlosti. Konkretno, za ispitivanje UV zaštite polimera impregnacijom nanočestica relevantniji je volumni postotak nanočestica po veličini budući da su procesi ekstinkcije direktno ovisni o volumenima nanočestica. Preciznije, apsorpcijski se udarni presjek skalira sa $\sim V$ dok se raspršni udarni presjek skalira sa $\sim V^2$.

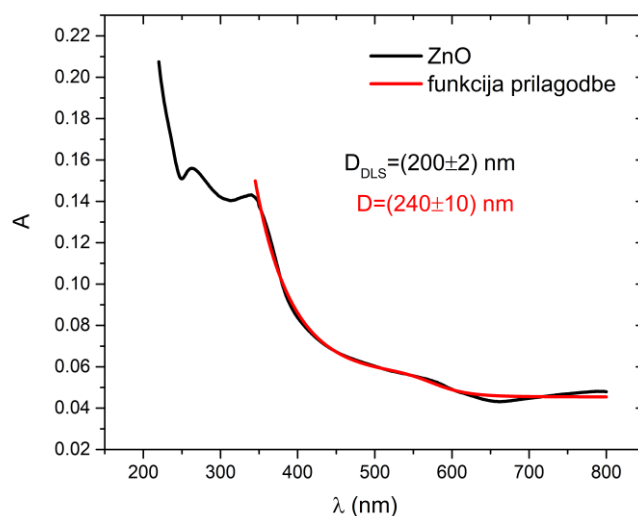
5.4. Ispitivanje funkcije prilagodbe bez i sa dielektričnim modelom na mjerene UV-Vis spektre koloidnih nanočestica

U potpoglavlju 4.4. razvijena je funkcija prilagodbe UV-Vis spektara koloidnih nanočestica temeljena na Beer-Lambertovom zakonu, log-normalnoj funkciji raspodjele nanočestica po veličini te Mievoj teoriji raspršenja u dipolnoj aproksimaciji. Razvijena funkcija prilagodbe UV-Vis spektara ne koristi nikakav dielektrični model nanočestica te je predviđena za spektre monodisperznih nanočestica sa izraženim LSPR maksimumom poput srebrnih nanočestica no ne i za cink oksid nanočestice budući da je riječ o poluvodičkim nanočesticama čiji se spektar znatno razlikuje od metalnih nanočestica. Isto tako, budući da su dielektrične funkcije u potpoglavlju 4.5. rekonstruirane samo za srebrne nanočestice, očekivano je da nije moguće napraviti prilagodbu za cink oksid nanočestice. Međutim, pokazuje se da funkcija prilagodbe bez dielektričnog modela dobro opisuje i UV-Vis spektar cink oksid nanočestica što je suprotno očekivanjima. Prilagodba funkcije sa i bez dielektričnog modela srebrnih nanočestica dana je na slici 98., a funkcije bez dielektričnog modela cink oksid nanočestica na slici 99. Analizom slike 98. može se uočiti sljedeće: funkcija prilagodbe bez dielektričnog modela na relevantnom rasponu valnih duljina iznad 350 nm dobro prati UV-Vis spektar iako je riječ o polidisperznoj koloidnoj otopini srebrnih nanočestica što potvrđuje oblik UV-Vis spektra sa dva maksimuma: jedan na 410 nm i drugi na 580 nm. Time je pokazano da je za ekstinkciju svjetlosti relevantan volumni postotak nanočestica po veličini. Prvi LSPR maksimum odgovara srebrnim nanočesticama veličine 42 nm dok drugi odgovara veličini 269 nm. S druge strane, funkcija prilagodbe sa dielektričnim modelom srebrnih nanočestica zahtijeva ograničenje raspona prilagodbe u valnoj duljini koji obuhvaća samo prvi LSPR maksimum budući da je namijenjena isključivo za monodisperzne koloidne otopine srebrnih nanočestica.



Slika 98. Funkcija prilagodbe na UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica sa i bez dielektričnog modela za srebrne nanočestice. Navedeni su dijametri dobiveni DLS mjerenjima te rezultati funkcija prilagodbe.

Na slici 99. prikazana je funkcija prilagodbe bez dielektričnog modela na cink oksid nanočestice. Izvan očekivanja, prilagodba daje kao izlazni parametar dijametar koji sa standardnom devijacijom odgovara mode dijametru cink oksid nanočestica prema DLS mjerenjima. Treba naglasiti da funkcija prilagodbe u slučaju cink oksid nanočestica radi ako se za teorijsku rezonantnu valnu duljinu uzme vrijednost energije energetskog procijepa ZnO nanočestica $E_g = 3.37$ eV ($\lambda_0 = 368$ nm) što je u skladu sa [21]. Iako je funkcija prilagodbe razvijena za UV-Vis spektre metalnih nanočestica sa izraženim LSPR maksimumom, pokazuje se da ima univerzalno ponašanje koje bi trebalo dodatno ispitati budući da su UV-Vis spektri poluvodičkih nanočestica znatno drukčiji od metalnih nanočestica.



Slika 99. Funkcija prilagodbe na UV-Vis spektar koloidnih nanočestica cink oksida bez dielektričnog modela za cink oksid nanočestice. Navedeni su dijametri dobiveni DLS mjerenjima te rezultat funkcije prilagodbe.

Izlazni parametri funkcije prilagodbe sa dielektričnim modelom srebrnih nanočestica mogu se koristiti za određivanje koncentracije koloidnih srebrnih nanočestica i usporediti sa rezultatima iz potpoglavlja 1.3. U tu svrhu se koristi izraz za koncentraciju koloidnih nanočestica direktno preko UV-Vis spektroskopije dan u potpoglavlju 4.5. koji glasi:

$$c_A = \frac{6V_k}{\pi V_{liq} \Delta\lambda (D_m^2 + \Delta\lambda^2)} \quad (183)$$

Isti se ne mogu koristiti za određivanje koncentracije koloidnih otopina cink oksid nanočestica budući da dielektrični model za ZnO nanočestice nije poznat. U Tablici 37. je dan rezultat za apsorpcijsku koncentraciju koloidnih Ag nanočestica sa pripadnom nepouzdanošću.

Tablica 37. Apsorpcijska koncentracija s pripadnom nepouzdanošću za koloidne srebrne nanočestice dobivena prilagodbom UV-Vis spektra sa dielektričnim modelom.

Uzorak	Apsorpcijska koncentracija c_A ($\cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$)
Ag	(6±2)

S druge strane, budući da funkcija prilagodbe UV-Vis spektara koloidnih srebrnih i cink oksid nanočestica bez dielektričnih modela dobro prati eksperimentalne UV-Vis spektre, možemo

izračunati volumne koncentracije nanočestica prema izrazu (181). Rezultati za volumne koncentracije su dani u Tablici 38.

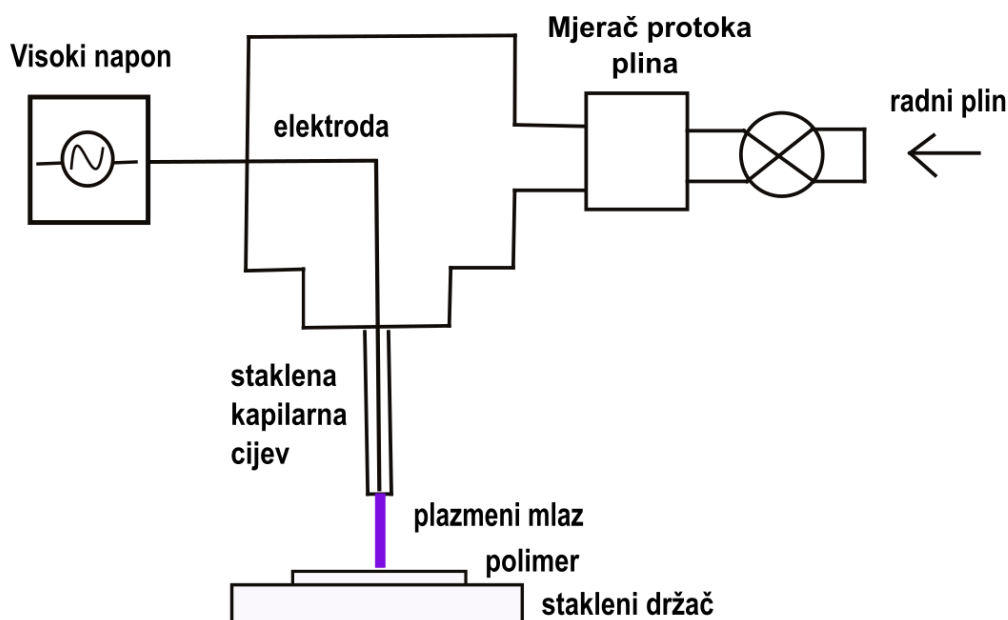
Tablica 38. Volumne koncentracije koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica prema funkciji prilagodbe bez dielektričnog modela.

Uzorak	Volumna koncentracija c_V ($\cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$)
<i>Ag</i>	(4.5±0.6)
<i>ZnO</i>	(1.5±0.2)

Usporedimo li vrijednosti koncentracija u Tablici 35. i 38. vidimo da su one za Ag nanočestice unutar 1σ raspona dok je taj raspon za ZnO nanočestice 2σ . Lošiji rezultat za ZnO nanočestice je očekivan budući da funkcija prilagodbe nije prvotno razvijana za UV-Vis spektre poluvodičkih nanočestica.

5.5. Impregnacija koloidnih nanočestica srebra i cink oksida na polimer i tretman atmosferskim plazmenim mlazom

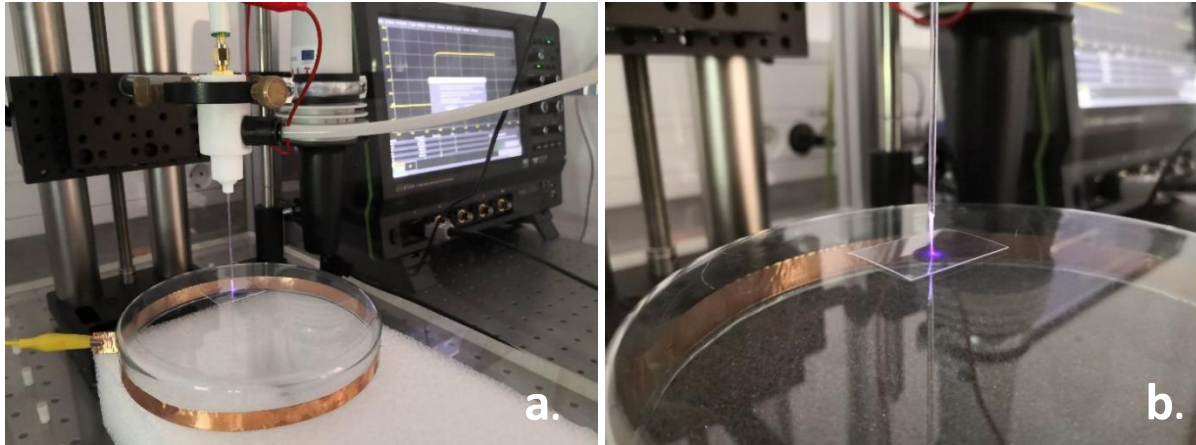
U svrhu ispitivanja zaštite polimera od UV zračenja korišten je PET (polietilentereftalat) u obliku tankih listića dimenzija 3x2 cm na koje su nakapane koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica. Prije nakapavanja koloidnih nanočestica na polimerne uzorke napravljen je tretman uzoraka atmosferskim plazmenim mlazom (eng. *atmospheric pressure plasma jet*, APPJ). Shema eksperimentalnog postava za APPJ prikazana je na slici 100.



Slika 100. Eksperimentalni postav za atmosferski plazmeni mlaz (APPJ).

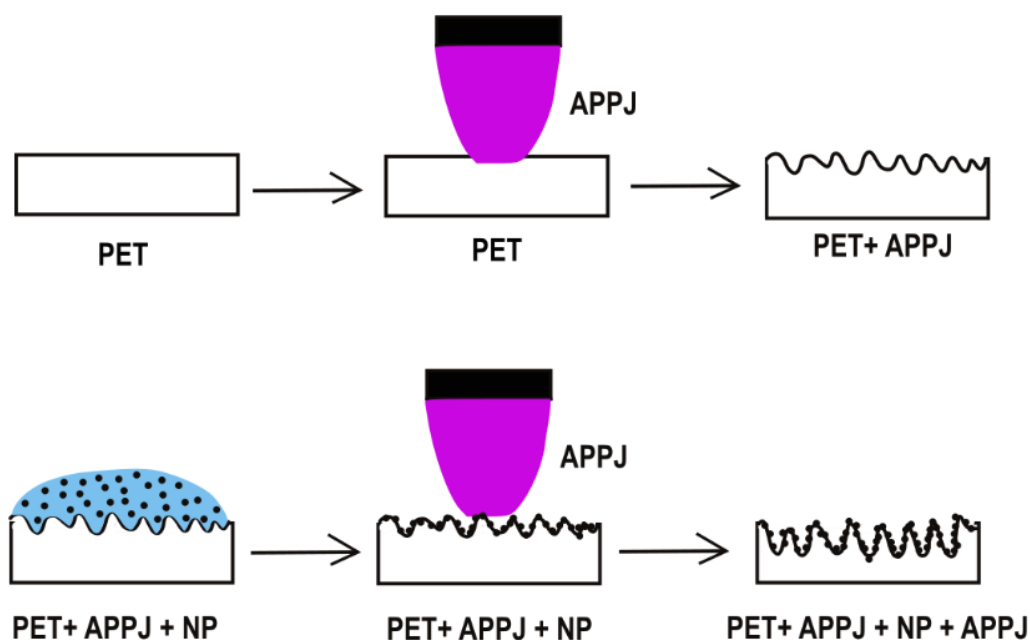
Postav čine izvor visokog pravokutnog napona, radni plin, mjerač protoka plina, bakrena elektroda te staklena kapilarna cijev na čijem kraju izlazi plazmeni mlaz. Tip APPJ-a je jednoelektrodni plazmeni mlaz dobiven izlaznim vršnim naponom od 10 kV i frekvencijom 10 kHz. Elektroda je bakrena žica promjera 0.15 mm. Elektroda je umetnuta u borosilikatnu staklenu cijev unutarnjeg dijametra 1.2 mm i vanjskog dijametra 1.5 mm i duljine 75 mm. Radni plin je argon (Ar) visoke čistoće. Protok plina mjereno je digitalnim mjeracom protoka (Cole-Parmer) i postavljen na 1 slm (eng. *standard litre per minute*). Radna udaljenost plazmenog

mlaza do površine polimernih uzoraka je 0.5 cm. Slika 101. prikazuje postav za APPJ te interakciju APPJ-a sa površinom polimera.



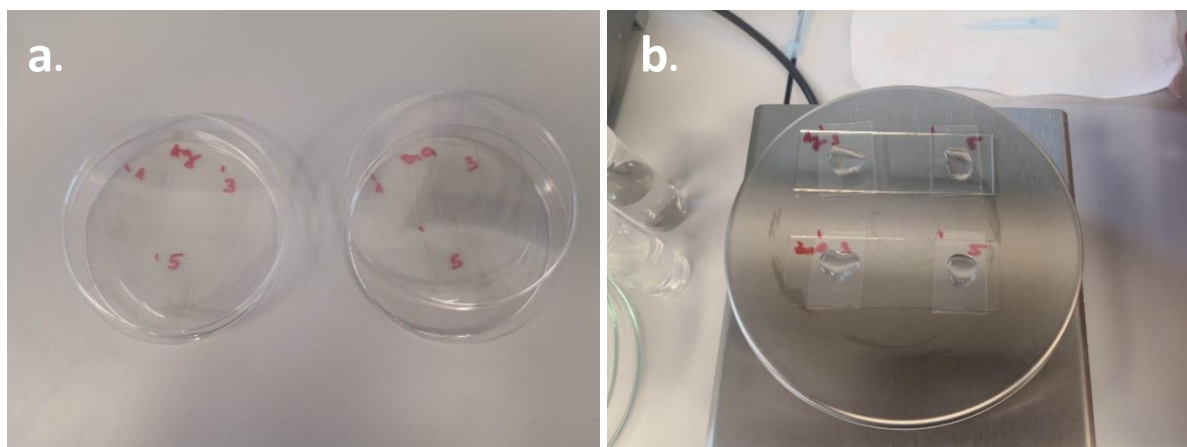
Slika 101. Prikaz postava za atmosferski plazmeni mlaz APPJ (a.) te interakcije APPJ-a sa površinom polimera (b.).

Napravljeno je 6 polimernih uzoraka ravnomjerno tretiranih APPJ-om u trajanju od 2 minute. Utjecaj APPJ-a na polimer ispitan je FTIR spektroskopijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*), UV-Vis spektroskopijom te mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na površini polimera. Shema interakcije APPJ-a sa polimerom te impregnacije nanočestica prikazana je na slici 102.



Slika 102. Shema tretmana polimera APPJ-om i nakapavanja koloidnih nanočestica koja dovodi do impregnacije nanočestica.

Očekivan efekt interakcije APPJ-a sa površinom polimera je povećanje hrapavosti, odnosno jetkanja bez formiranja novih kemijskih veza i kemijskih spojeva što je potvrđeno FTIR spektroskopijom. To je važno jer time APPJ ne mijenja kemijsku strukturu polimera što može biti relevantno za mnoge primjene. Nakon tretmana APPJ-om pristupilo se nakapavanju koloidnih nanočestica na polimerne uzorke. Nakapavanje koloidnih nanočestica (eng. *drop coating*) pokazuje se kao efikasan i jednostavan način 2D impregnacije nanočestica na površinu polimera. Konkretno, nakapano je 100, 300 i 500 μL koloidne otopine srebrnih, odnosno cink oksid nanočestica te je dobiveno ukupno 6 uzoraka koji su uspoređeni s kontrolnim uzorkom bez nanočestica. Proces nakapavanja koloidnih nanočestica na polimerne uzorke PET-a prikazan je na slici 103.



Slika 103. Čisti polimerni uzorci PET-a (a.) i nakapani uzorci sa koloidnim srebrnim i cink oksid nanočesticama (b.).

Tablica 39. prikazuje broj nanočestica srebra, odnosno cink oksida na pojedinim uzorcima prema prethodno izračunatim koncentracijama prikazanim u Tablici 35. Kako bi se impregnacija nanočestica u polimerne uzorke poboljšala, napravljen je dodatni tretman polimernih uzoraka sa nanočesticama sa APPJ-om. Dodatni tretman je identičan prvotnom tretmanu APPJ-om u smislu parametara i trajanja tretmana. Time su dobiveni konačni uzorci polimera sa impregniranim nanočesticama koji su potom analizirani prethodno navedenim eksperimentalnim tehnikama. Analiza dobivenih polimernih uzoraka napravljena je UV-Vis spektroskopijom u svrhu mjerenja transmisije svjetlosti pojedinih valnih duljina kroz uzorke, FTIR spektroskopijom u svrhu identifikacije kemijskih veza i infracrvenih modova vibracija molekula te ispitivanjem hidrofobnosti ili hidrofilnosti mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na uzorcima.

Tablica 39. Broj impregniranih nanočestica na pojedinim uzorcima polimera

Indeks	Uzorak	Broj nanočestica ($\cdot 10^8$)
1	PET+Ag 100 μ L	(5.2 \pm 0.3)
2	PET+Ag 300 μ L	(15.6 \pm 0.8)
3	PET+Ag 500 μ L	(26 \pm 1)
4	PET+ZnO 100 μ L	(1.07 \pm 0.06)
5	PET+ZnO 300 μ L	(3.2 \pm 0.2)
6	PET+ZnO 500 μ L	(5.4 \pm 0.3)

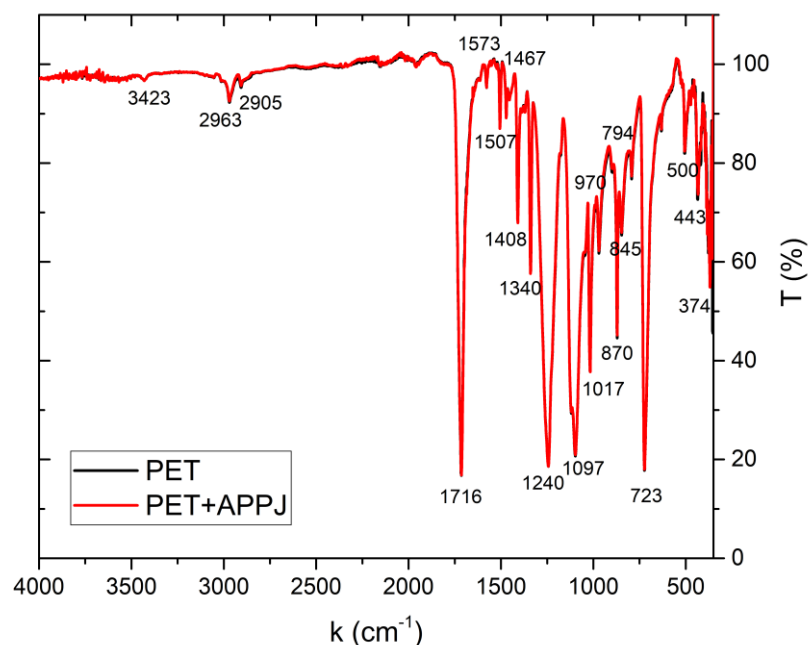
5.6. FTIR spektroskopija

FTIR (eng. *Fourier Transform Infrared*) spektroskopija je metoda analize uzoraka u infracrvenom području EM spektra u svrhu detekcije, identifikacije i kvantifikacije molekula različitih kemijskih spojeva. Temelji se na interferenciji snopa infracrvenog zračenja koje pobuđuje različite modove vibracija molekula i snopa koji prolazi kroz referentni materijal s minimalnom apsorpcijom u IR području. Dobiveni interferogram intenziteta svjetlosti u vremenskoj domeni se potom Fourierovom transformacijom prevodi u spektar u domeni valnih brojeva. Kao izlazni spektar dobiva se ovisnost transmisije svjetlosti kroz uzorak u ovisnosti o valnim brojevima u rasponu $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. FTIR spektrometar prikazan je na slici 104.



Slika 104. FTIR spektrometar.

Kako bi se ispitaio utjecaj APPJ-a na površinu PET-a, izmjeren je FTIR spektar čistog PET-a te PET-a tretiranog APPJ-om. Dobiveni spektri prikazani su na slici 105.



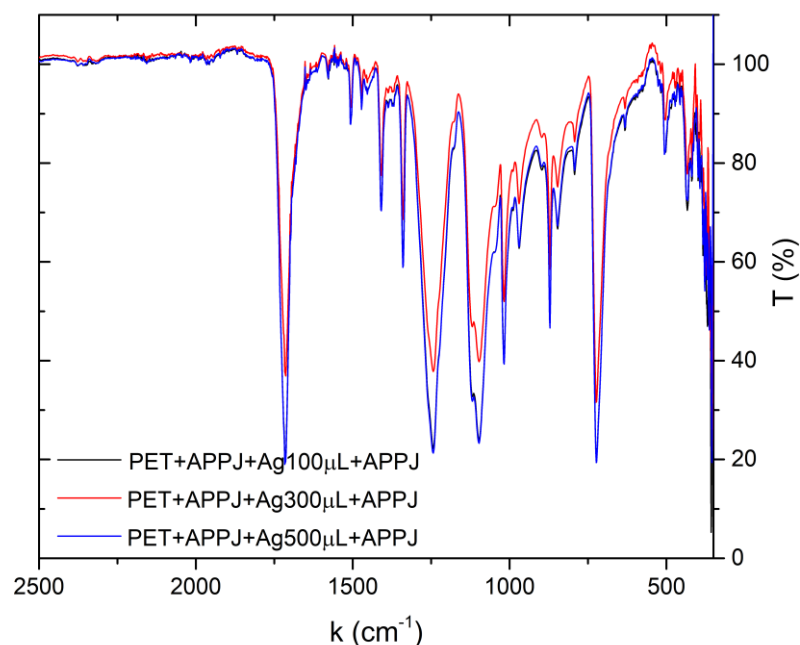
Slika 105. FTIR spektar polimera PET i PET-a tretiranog APPJ-om. Može se uočiti da APPJ ne uvodi nikakve nove funkcionalne grupe ili kemijske veze na površini polimera.

Na slici 105. vidljivo je da FTIR spektri PET-a i PET-a tretiranog APPJ-om ne pokazuju nikakvu razliku u apsorpcijskim maksimumima što znači da plazmeni mlaz ne mijenja strukturu površine polimera. U suprotnom bi došlo do pojave novih apsorpcijskih maksimuma različitih intenziteta na različitim valnim brojevima. Izdvojeni vibracijski modovi karakterističnih valnih brojeva za PET polimer dani su u Tablici 40.

Tablica 40. Izdvojeni apsorpcijski modovi vibracija karakterističnih valnih brojeva za PET [114].

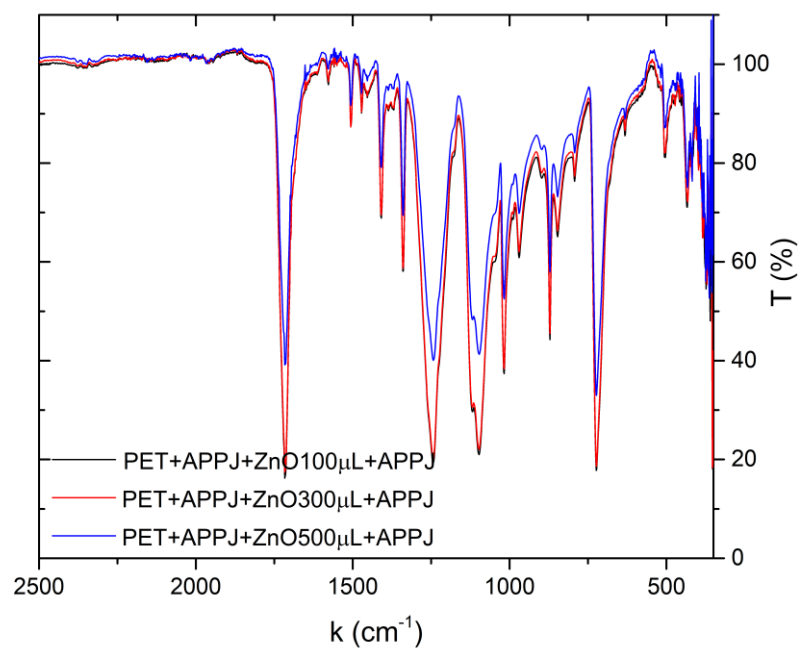
VALNI BROJ (cm ⁻¹)	MOD VIBRACIJE
723	benzenska grupa van ravnine
845	CH ₂ zibanje glikola
870	benzenska grupa van ravnine
970	C-O istezanje glikola
1017	benzenska grupa u ravnini
1090-1100	istezanje estera C=O
1230-1240	istezanje estera C=O
1710	Istezanje C=O
1340	CH ₂ klaćenje glikola
1370	CH ₂ klaćenje glikola
1408	istezanje aromatskog prstena u ravnini

U svrhu ispitivanja utjecaja impregniranih nanočestica na kemijsku strukturu polimera, mjeren je FTIR spektar i uspoređen za sva 3 uzorka sa srebrnim nanočesticama. FTIR spektar PET-a sa srebrnim nanočesticama prikazan je na slici 106. Usporedimo li spektre PET-a sa impregniranim različitim brojem srebrnih nanočestica, uočavamo produbljivanje apsorpcijskih modova tj. pojačanu apsorpciju karakterističnih modova vibracija molekula u polimeru sa rastom broja nanočestica. Ovaj rezultat je očekivan budući da je apsorpcijski koeficijent srebrnih nanočestica u infracrvenom području valnih duljina reda veličine 10⁵ cm⁻¹ iako sam LSPR nema doprinos budući da je on u vidljivom dijelu spektra. Dakle, srebrne nanočestice u većem broju smanjuju transmisiju svjetlosti kroz uzorak što je posljedica pojačane apsorpcije, ali ne uvode nove apsorpcijske maksimume u spektar u mjerenom rasponu valnih brojeva. Ovaj efekt poznat je kao SEIRA (eng. *surface enhanced infrared absorption*) i javlja se uslijed interakcije elektromagnetskih polja oko nanočestica sa vibracijskim modovima PET-a. Uzrok promjene intenziteta vrhova karakterističnih za PET može biti i promjena orijentacije i konformacije PET lanaca uslijed prisutnosti srebrnih nanočestica na površini polimera.



Slika 106. FTIR spektar polimernih uzoraka PET-a tretiranih APPJ-om sa impregniranim različitim brojem srebrnih nanočestica. Zbog boljeg uočavanja razlika u spektrima, raspon valnih brojeva je 350-2500 cm^{-1} .

S druge strane, FTIR spektar PET-a tretiranog sa APPJ i impregniranim različitim brojem nanočestica cink oksida prema Tablici 39. pokazuje suprotno ponašanje. Naime, kao što je vidljivo na slici 107., nakapavanjem većeg volumena koloidne otopine cink oksida, odnosno većeg broja nanočestica na površini polimera, apsorpcijski maksimumi padaju u intenzitetu odnosno transmisija na valnim brojevima karakterističnim za PET raste. Interpretacija ovakvog rezultata je sljedeća: apsorpcijski koeficijent cink oksid nanočestica u IR području je reda veličine 10^3 što je za dva reda veličine manje u odnosu na srebrne nanočestice što objašnjava manju apsorpciju. Nadalje, može se uočiti da s većim brojem nanočestica apsorpcija pada. To je objašnjivo pomoću Mieovog koeficijenta raspršenja koji ovisi o dijametru D^6 i konkretno za srebrne nanočestice mode dijametra 42 nm je dva reda veličine manji od cink oksid nanočestica mode dijametra 144 nm u IR području. Dakle, veće dimenzije cink oksid nanočestica kumulativno doprinose većem raspršenju svjetlosti što rezultira manjom apsorpcijom u FTIR spektru.



Slika 107. FTIR spektar polimernih uzoraka PET-a tretiranih APPJ-om sa impregniranim različitim brojem cink oksid nanočestica. Zbog boljeg uočavanja razlika u spektrima, raspon valnih brojeva je 350-2500 cm⁻¹.

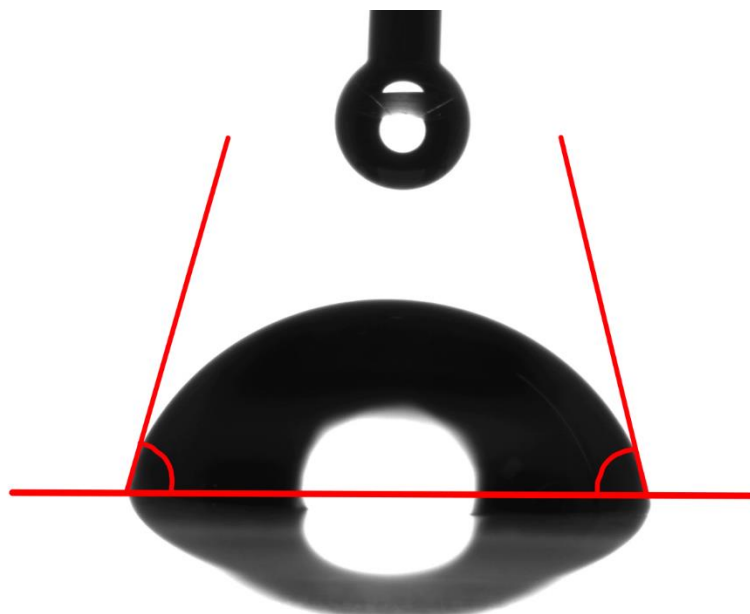
5.7. Mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na polimernim uzorcima bez i sa impregniranim nanočesticama

U svrhu ispitivanja hidrofobnosti/hidrofilnosti polimernih uzoraka tretiranih APPJ-om i impregniranim nanočesticama korišten je goniometar za mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na površini uzoraka. Korišteni goniometar (Dataphysics) prikazan je na slici 108.



Slika 108. Goniometar korišten za mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na polimernim uzorcima.

Hidrofobnost polimernih uzoraka se nužno mijenja nakon tretmana sa APPJ-om budući da se mijenja fizikalna struktura površine polimera i to prvenstveno po pitanju hrapavosti (eng. *roughness*). Rezultat je to sudara iona i slobodnih radikala plazmenog mlaza koji jetkaju površinu polimera te je čine reljefastom [115]. Promjena hidrofobnosti indikator je promjena na površini polimera uzrokovanih APPJ-om kao i impregniranih nanočesticama. Na slici 109. prikazan je princip mjerenja kontaktnog kuta između površine polimera i kapljice tekućine.



Slika 109. Princip mjerenja kontaktnog kuta između površine polimera i kapljice tekućine.

Mjerenja kontaktnog kuta kapljice vode na površini polimera dana su u Tablici 40. Kao rezultat mjerenja u Tablici 41. uzeta je srednja vrijednost kontaktnih kuteva sa suprotnih strana dodira kapljice vode i površine polimera.

Tablica 41. Mjerenja kontaktnog kuta kapljice vode na površini polimernih uzoraka.

Indeks	Uzorak	Kontaktni kut (°)
1	PET	93.76
2	PET+APPJ	55.13
3	PET+APPJ+ZnO100 μ L+APPJ	33.64
4	PET+APPJ+ZnO300 μ L+APPJ	41.94
5	PET+APPJ+ZnO500 μ L+APPJ	55.49
6	PET+APPJ+Ag100 μ L+APPJ	45.56
7	PET+APPJ+Ag300 μ L+APPJ	44.98
8	PET+APPJ+Ag500 μ L+APPJ	44.71

Iz Tablice 41. je vidljivo da tretman PET-a APPJ-om značajno reducira kontaktni kut sa 93.76° na 55.13° što je očekivan rezultat. Dakle, utjecaj plazmenog mlaza na polimer je vidljiv kroz

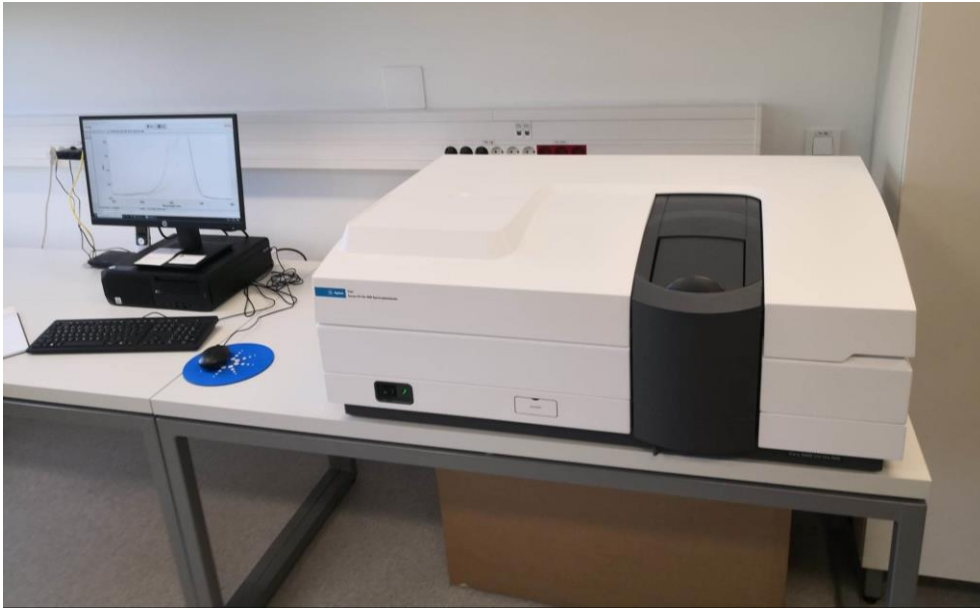
veću hidrofilnost polimera što znači da je promijenjena površinska energija polimera. Prema Youngovoj jednadžbi koja povezuje površinsku energiju polimera σ_S , površinsku napetost tekućine σ_L te interkacijsku energiju polimera i tekućine σ_{SL} , smanjenje kontaktnog kuta θ_C uz uvjet jednake površinske napetosti tekućine σ_L znači povećanje razlike između površinske energije polimera σ_S i interkacijske energije polimera i tekućine σ_{SL} . Youngova jednadžba glasi:

$$\sigma_L \cos \theta_C = \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (184)$$

Dakle, površinska napetost tekućine ima veću komponentu duž kontaktne linije kapljice i polimera te polimer postaje hidrofilniji. Utjecaj impregniranih ZnO nanočestica vidljiv je kroz povećanje kontaktnog kuta sa većim brojem nanočestica što znači da polimer postaje hidrofobniji. Mogući razlozi su sljedeći: impregnacija ZnO nanočestica na površinu polimera, a koje su prema DLS mjerenjima velike (>100 nm) rezultira još hrapavijom i nepravilnijom površinom polimera što rezultira rastom kontaktnog kuta. Također, ZnO nanočestice zbog male površinske energije koja je posljedica smanjenog omjera površine i volumena nanočestica, smanjuju ukupnu površinsku energiju polimera što rezultira povećanom hidrofobnošću. S druge strane, Ag nanočestice gotovo ne mijenjaju hidrofobnost površine polimera što je vidljivo iz Tablice 41. Razlog je u tome što se Ag nanočestice ravnomjerno dispergiraju po površini polimera i ne doprinose hrapavosti i nepravilnim strukturama na površini polimera. Također, Ag nanočestice su relativno kemijski inertne po pitanju interakcije sa PET-om i samim time ne utječu na njegovu hidrofobnost.

5.8. UV-Vis spektroskopija

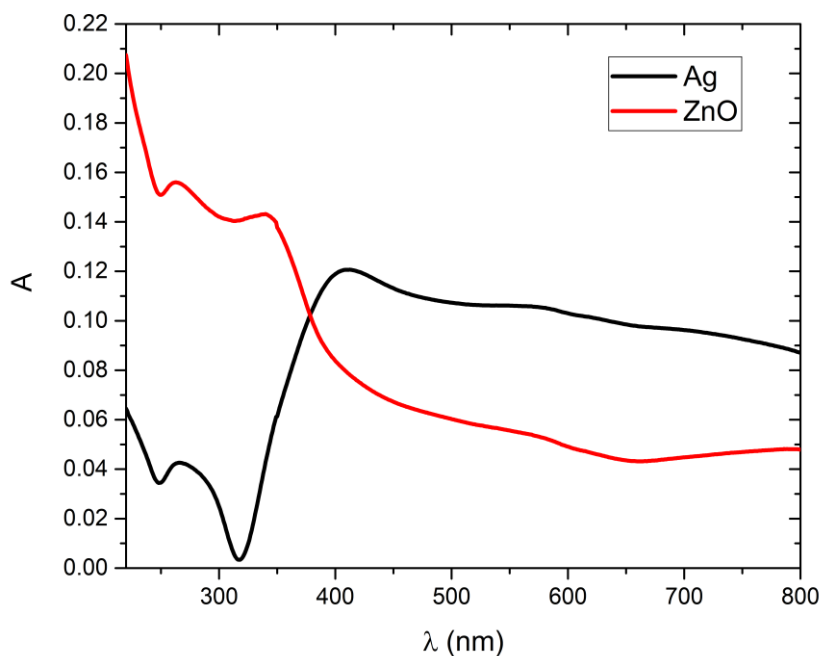
UV-Vis spektroskopija kao neinvazivna dijagnostička tehnika za optička svojstva koloidnih uzoraka nanočestica, u ovom slučaju korištena je za mjerenje transmisije PET uzoraka sa i bez impregiranih nanočestica. UV-Vis spektrofotometar korišten za mjerenja prikazan je na slici 110.



Slika 110. UV-Vis spektrofotometar.

Cilj mjerenja UV-Vis spektroskopijom je opaziti kvalitativno i kvantitativno u kojoj mjeri impregnirane nanočestice na površini polimera utječu na smanjenje transmisije svjetlosti kroz uzorak s naglaskom na UV područje. Očekivano je da veći broj impregiranih nanočestica uzrokuje veću apsorpciju, a samim time manju transmisiju UV zračenja kroz uzorak i to više u slučaju cink oksid nego srebrnih nanočestica. Ove tvrdnje se temelje na izgledu UV-Vis spektara koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica prikazanim na slici 111. Kao što je vidljivo na slici 111. UV-Vis spektar cink oksid nanočestica pokazuje snažnu apsorpciju u UV području dok je ona slabije izražena u slučaju srebrnih nanočestica. Posljedica je to elektronskih struktura srebrnih i cink oksid nanočestica koja je fundamentalno različita budući da srebro karakterizira parcijalno popunjena d-orbitala, dok su cink oksid poluvodičke nanočestice sa energijom procijepa u UV području. Također, iz UV-Vis spektra srebrnih nanočestica vidljivo je da je riječ o polidisperznoj koloidnoj otopini što je lako uočljivo po

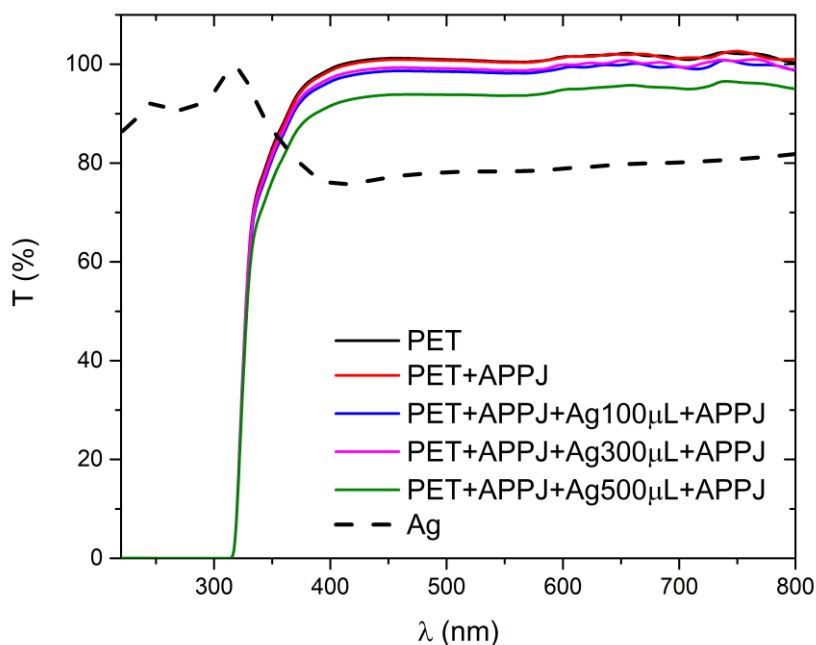
sekundarnom maksimumu na oko 580 nm što odgovara DLS mjerenjima volumnog postotka nanočestica po veličini [116].



Slika 111. UV-Vis spektri koloidnih srebrnih i cink oksid nanočestica.

Mjerenjem transmisije svjetlosti u rasponu valnih duljina 220-800 nm kroz polimerne uzorke sa i bez impregniranih nanočestica, istražen je utjecaj različitog broja nanočestica srebra odnosno cink oksida na apsorpciju zračenja sa naglaskom na UV zračenje. Na slici 112. prikazan je utjecaj impregniranih srebrnih nanočestica na transmisiju svjetlosti različitih valnih duljina kroz polimerni uzorak. Iz slike 112. je vidljivo da povećanjem broja nanočestica na površini polimera pada transmisija svjetlosti kroz uzorke iako ne linearno. Razlike između svijetlih polimernih uzoraka praktički nema do 350 nm kada počinje razdvajanje grana transmisije u ovisnosti o broju impregniranih nanočestica. Na slici 112. je za usporedbu nacrtan UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica u transmisiji. Vidljivo je da se točka infleksije za sve polimerne uzorke podudara sa točkom LSPR-a UV-Vis spektra koloidnih srebrnih nanočestica. Dok je transmisija svjetlosti za PET i PET tretiran APPJ-om gotovo jednaka što potvrđuju FTIR mjerenja o nepostojanju utjecaja APPJ-a na kemijsku strukturu polimera, dodavanje srebrnih nanočestica smanjuje transmisiju i to najviše oko LSPR-a. Zanimljivo je primijetiti da za broj nanočestica srebra u 300 μ L koloidne otopine dobivamo gotovo isti UV-Vis spektar kao i za

100 μL koloidne otopine. Mogući uzrok je u polidisperznoj koloidnoj otopini srebrnih nanočestica kod koje je velika razlika medijan dijametara dviju raspodjela (47.2 nm i 290 nm) stoga je moguće da su dodane nanočestice dominantno manje budući da apsorpcijski udarni presjek ovisi o $\sim D^3$.

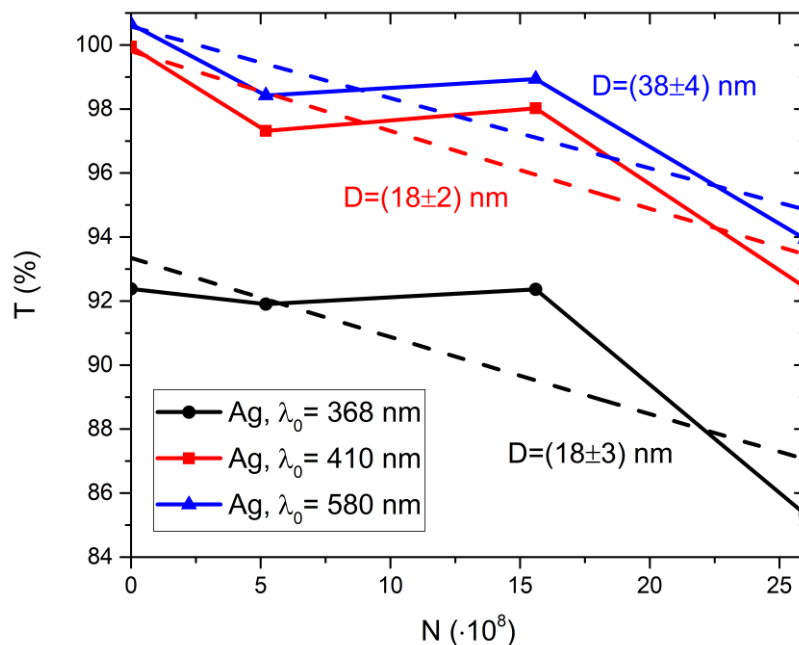


Slika 112. UV-Vis spektar PET-a sa i bez impregniranih srebrnih nanočestica i tretiranih APPJ-om. Radi usporedbe prikazan je i UV-Vis spektar koloidnih srebrnih nanočestica u transmisiji.

Kako bi se kvalitativno pokazao utjecaj ne samo broja već i veličine nanočestica na smanjenje transmisije svjetlosti kroz polimer, može se grafički prikazati ovisnost transmisije svjetlosti kroz uzorak u ovisnosti o broju impregniranih nanočestica prema Tablici 39. Konkretno, ova ovisnost nacrtana je za 3 različite valne duljine: valnu duljinu koja odgovara energiji energijskog procjepa ZnO nanočestica ($\lambda_0 = 368$ nm), valnu duljinu koja odgovara primarnom maksimumu Ag nanočestica ($\lambda_0 = 410$ nm) i valnu duljinu koja odgovara sekundarnom maksimumu Ag nanočestica ($\lambda_0 = 580$ nm). Dodatno je razvijen model koji opisuje ponašanje transmisije svjetlosti kroz PET u ovisnosti o broju impregniranih nanočestica:

$$T(N) = T_A \cdot 10^{-\left(K_1 \frac{D^3}{\lambda_0} + K_2 \frac{D^6}{\lambda_0^4}\right) \frac{N}{V}} + T_0 \quad (185)$$

gdje je T_A amplitudna transmisija, λ_0 valna duljina na kojoj se mjeri promjena transmisije, K_1 apsorpcijski koeficijent za dane nanočestice u PET matrici na valnoj duljini λ_0 , K_2 raspršni koeficijent za dane nanočestice u PET matrici na valnoj duljini λ_0 , D efektivni dijamentar nanočestica, N broj nanočestica, V volumen zahvaćen impregniranim nanočesticama, l dubina impregnacije i T_0 pozadinska transmisija. Efektivno, omjer $\frac{1}{V}$ daje recipročnu površinu zahvaćenu impregniranim nanočesticama. Rezultati prilagodbe modela (185) na mjerenja transmisije svjetlosti kroz PET sa različitim brojem impregniranih srebrnih nanočestica dani su na slici 113.

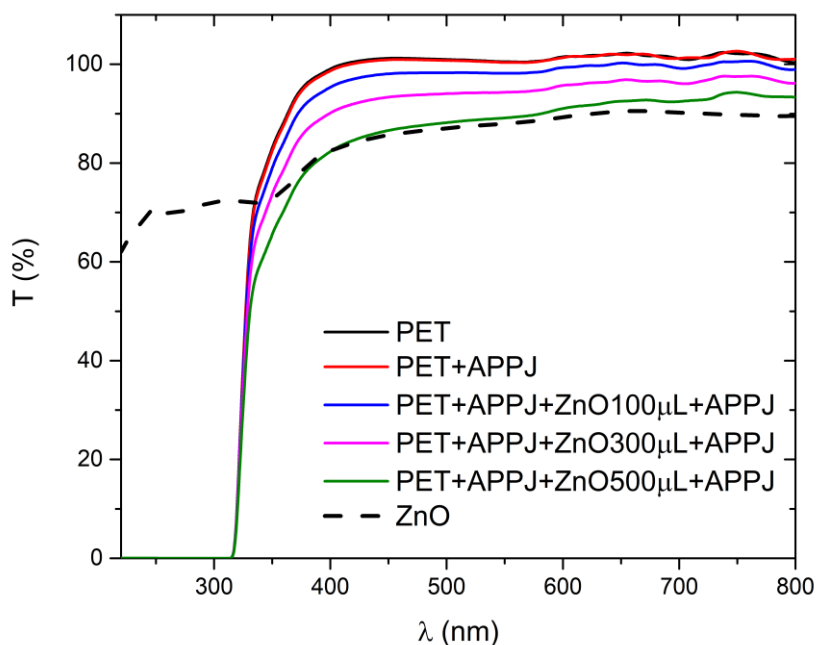


Slika 113. Ovisnost transmisije svjetlosti kroz PET uzorke impregnirane različitim brojem srebrnih nanočestica sa prilagodbom modela (185). Prikazani su efektivni dijamentri koji odgovaraju pojedinim krivuljama.

Na slici 113. vidljivo je da promjena transmisije svjetlosti kroz PET uzorke impregnirane sa različitim brojem srebrnih nanočestica nije linearna što je moguće objasniti utjecajem različitih veličina nanočestica na pojedinim uzorcima. Prilagodba modela daje efektivne dijamentre nanočestica za sve uzorke te je prema njihovim vrijednostima vidljivo da je na različitim valnim duljinama (UV i vidljivo područje) doprinos pojedinih nanočestica prvo nepromijenjen potom različit. DLS mjerenja prema brojčanom postotku za Ag nanočestice daju medijan dijamentar $D_x = (43.5 \pm 0.1)$ nm dok volumni postotak daje $D_x = (47.2 \pm 0.2)$ nm i $D_x = (290 \pm 5)$

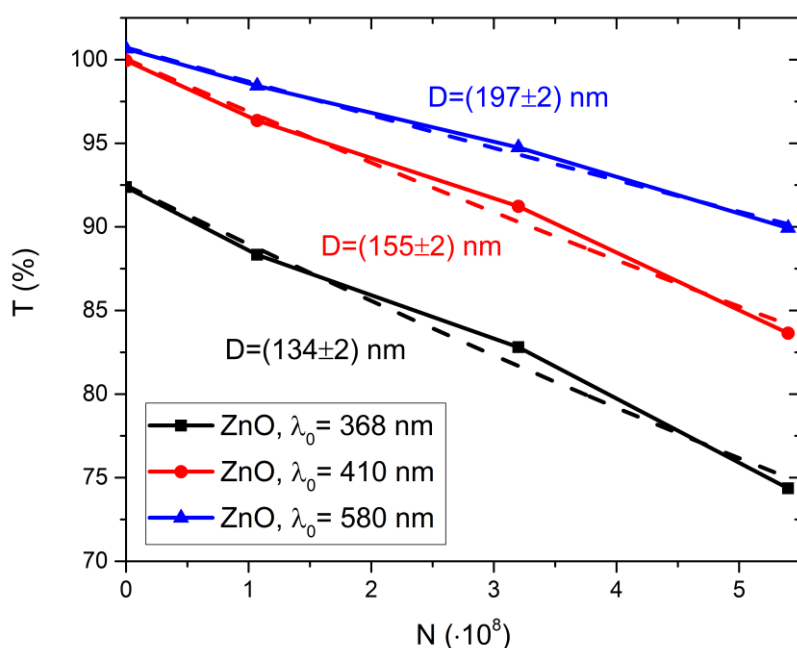
nm. Usporedimo li ove vrijednosti s onima na slici 113. vidimo da na svakom uzorku dominiraju nanočestice općenito manjih veličina. Zanimljiv je rezultat za $\lambda_0 = 580$ nm gdje je za efektivni dijametar dobivena vrijednost koja u 1σ rasponu obuhvaća medijan dijametre log-normalne raspodjele DLS mjerenja po brojčanom odnosno u 2σ rasponu dijametre po volumnom postotku po veličini nanočestica. Vrijednost efektivnog dijametra je praktički ista za $\lambda_0 = 368$ nm i $\lambda_0 = 410$ nm iz čega je vidljiv doprinos manjih nanočestica ekstinkciji na tim valnim duljinama. Promotrimo li UV-Vis spektar srebrnih nanočestica na slici 111. vidimo da absorbancija raste između 368 nm i 410 nm, a potom blago pada do $\lambda_0 = 580$ nm. Budući da za srebrne nanočestice do dijametra 60 nm koji odgovara rezonantnoj valnoj duljini $\lambda_0 = 430$ nm dominira apsorpcijski udarni presjek, a iznad 60 nm raspršni udarni presjek, na valnim duljinama $\lambda_0 = 368$ nm i $\lambda_0 = 410$ nm očekivana je dominantna apsorpcija. S druge strane, na valnoj duljini $\lambda_0 = 580$ nm dominiraju veće nanočestice i samim time pojačano raspršenje svjetlosti. Naime, za $\lambda_0 = 368$ nm razlika u transmisiji između kontrolnog uzorka i uzorka s najvećim brojem impregniranih srebrnih nanočestica je 7.0 %, za $\lambda_0 = 410$ nm iznosi 7.5 % dok za $\lambda_0 = 580$ nm iznosi 6.7 %. U ovoj analizi korištene su rekonstruirane dielektrične funkcije srebrnih nanočestica iz potpoglavlja 4.5. Efektivni dijometri za pojedine valne duljne usko su povezani sa ekstinkcijskim koeficijentima srebrnih nanočestica koje ovise o dielektričnim funkcijama na tim valnim duljinama. Njihova vrijednost uvjetovana je i nelinearnom ovisnosti transmisije svjetlosti kroz uzorke sa brojem impregniranih srebrnih nanočestica.

Na slici 114. prikazan je UV-Vis spektar PET-a sa i bez impregniranih cink oksid nanočestica i tretiranih APPJ-om. Za usporedbu prikazan je i UV-Vis spektar ZnO koloidnih nanočestica u transmisiji. Iz slike 114. je vidljivo da rastom broja cink oksid nanočestica pada transmisija svjetlosti do 800 nm sa jasnim odvajanjem grana transmisije oko 330 nm. Posljedica je to snažnije UV apsorpcije ZnO nanočestica u odnosu na Ag. Vidljivo je također da je sa rastom broja ZnO nanočestica promjena u transmisiji gotovo linearna što upućuje na volumni i broječni doprinos nanočestica ukupnoj ekstinkciji. Budući da je koloidna otopina cink oksid nanočestica u volumnom postotku također polidisperzna i medijan dijametri obje raspodjele po veličini su istog reda veličine (200 nm i 530 nm), očekivano je da su promjene u transmisiji veće u odnosu na srebrne nanočestice budući da su apsorpcijski i raspršni udarni presjeci puno veći te je apsorpcija relevantna za UV područje puno snažnija.



Slika 114. UV-Vis spektar PET-a sa i bez impregniranih cink oksid nanočestica i tretiranih APPJ-om. Radi usporedbe prikazan je i UV-Vis spektar koloidnih cink oksid nanočestica u transmisiji.

Ponovi li se procedura ispitivanja utjecaja veličine nanočestica na primjeru PET uzoraka impregniranih cink oksid nanočesticama na transmisiju svjetlosti kroz uzorke, dobivamo grafički prikaz sa prilagodbom modela (185) na slici 115.



Slika 115. Ovisnost transmisije svjetlosti kroz PET uzorke impregnirane različitim brojem cink oksid nanočestica sa prilagodbom modela (185). Prikazani su efektivni dijameetri koji odgovaraju pojedinim krivuljama.

Prema slici 115. vidljivo je da je promjena transmisije svjetlosti kroz PET uzorke sa impregniranim različitim brojem cink oksid nanočestica gotovo linearna s brojem nanočestica. Prilagodbom modela (185) vidljivo je da efektivni dijameetar raste sa valnom duljinom što znači da ekstinkciji na većim valnim duljinama više doprinose nanočestice s većim dijametrom. DLS mjerenja prema brojčanom postotku za ZnO nanočestice daju medijan dijameetar $D_x = (153.5 \pm 0.8)$ nm dok volumni postotak daje $D_x = (200 \pm 2)$ nm i $D_x = (530 \pm 20)$ nm. Usporedimo li ove vrijednosti s onima na slici 115. vidimo da na svakom uzorku postoji promjenjiv odnos broja nanočestica različitih veličina. Razlika dolazi od ekstinkcijske efikasnosti nanočestica različitih veličina na pojedinim valnim duljinama. Zanimljivo je da za raspon valnih duljina od 368 nm do 580 nm, vrijednost efektivnog dijameetra raste od 134 nm do 197 nm što je pokazatelj da smanjenjem ekstinkcijskog koeficijenta efektivni dijameetar raste kako bi ukupna promjena transmisije bila očuvana. Naime, za $\lambda_0 = 368$ nm razlika u transmisiji između kontrolnog uzorka i uzorka s najvećim brojem impregniranih cink oksid nanočestica je 18.0 %, za $\lambda_0 = 410$ nm iznosi 16.3 % dok za $\lambda_0 = 580$ nm iznosi 10.7 %. Ta

razlika dolazi od činjenice da na većim valnim duljinama u ekstinkciji veći doprinos daju veće nanočestice. Treba primjetiti da su vrijednosti efektivnog dijametra bliske medijan dijametru log-normalne raspodjele DLS mjerenja po brojčanom i volumnom postotku nanočestica po veličini. Ovaj trend je posljedica gotovo linearne ovisnosti transmisije svjetlosti kroz uzorke o broju impregniranih nanočestica. Kao i kod srebrnih nanočestica, vrijednosti efektivnih dijametara ovise o ekstinkcijskim koeficijentima cink oksid nanočestica koji su funkcija dielektričnih konstanti na pojedinim valnim duljinama. Budući da za ZnO nanočestice nisu rekonstruirane dielektrične funkcije, korištene su dielektrične funkcije ZnO tankih filmova prema Aguilar et al. [117].

Kvantifikacija UV zaštite polimera prikazuje se preko UPF faktora čije vrijednosti su funkcija broja, veličine i apsorpcijskih koeficijenata impregniranih nanočestica na površini polimera. Definicijski izraz UPF faktora glasi [118]:

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \Delta\lambda} \quad (186)$$

gdje je E_{λ} relativna eritermalna spektralna efektivnost, S_{λ} solarna spektralna iradijancija [$Wm^{-2}nm^{-1}$], T_{λ} spektralna transmisija uzorka, $\Delta\lambda$ korak u valnoj duljini [nm]. Sumacija u brojniku i nazivniku izraza obuhvaća valne duljine UV područja (290-400 nm) s korakom od $\Delta\lambda = 5$ nm. Vrijednosti za E_{λ} i S_{λ} su tablične i dostupne iz baza mjerenja [119]. Relevantan parametar koji razlikuje polimerne uzorke sa različitim brojem srebrnih i cink oksid nanočestica je transmisija T_{λ} koja je mjerena UV-Vis spektroskopijom. Rezultati za svih 6 polimernih uzoraka te kontrolnog uzorka dani su u Tablici 42. Nepouzdanost u transmisiji UV-Vis spektara iznosi 1 %.

Tablica 42. Vrijednosti UPF faktora za polimerne uzorke bez i sa impregniranim različitim brojem srebrnih i cink oksid nanočestica.

Indeks	Uzorak	UPF faktor
0	PET+APPJ	(10±1)
1	PET+Ag 100 µL	(11±1)
2	PET+Ag 300 µL	(11±1)
3	PET+Ag 500 µL	(12±1)
4	PET+ZnO 100 µL	(11±1)
5	PET+ZnO 300 µL	(12±1)
6	PET+ZnO 500 µL	(13±2)

Iz Tablice 42. je vidljivo da kontrolni uzorak (PET+APPJ) ima UPF faktor 10 te da dodavanje nanočestica povećava vrijednost faktora no ne u znatnijoj mjeri. Uzrok tome je činjenica što je riječ o relativnom malom broju nanočestica ($\sim 10^8$ prema Tablici 39.), odnosno relativno malom volumenu nanočestica koje sudjeluju u apsorpciji i raspršenju UV zračenja. Zanimljivo je da iako je koncentracija cink oksid nanočestica manja od srebrnih nanočestica (do 5 puta) za jednak nakapan volumen koloidnih otopina, UPF faktor je veći što je očekivano budući da ZnO nanočestice bolje apsorbiraju u UV-području od Ag nanočestica. Ovi rezultati odnose se na UVA područje (315-380 nm) i doprinos impregniranih nanočestica u UV zaštiti u ovom području je značajan ovisno o njihovom broju i veličini. Treba napomenuti da prema UV-Vis spektrima PET uzoraka impregniranih srebrnim i cink oksid nanočesticama, apsorpcija PET-a ispod valne duljine 300 nm je 100 %-tna stoga su UPF faktori maksimalni za UVB (280-315 nm) i UVC (200-280 nm) područje neovisno o impregniranim nanočesticama.

U ovom poglavlju opisane su primjene laserski sintetiziranih koloidnih srebrnih i cink oksid nanočestica u razvoju polimera sa pojačanom UV zaštitom. Također, primjenjeni su prethodno razvijeni modeli za određivanje veličina i koncentracija koloidnih nanočestica UV-Vis spektroskopijom. Koloidne srebrne i cink oksid nanočestice sintetizirane su laserskom ablacijom meta srebra i cink oksida u deioniziranoj vodi pomoću nanosekundnog Nd:YAG lasera valne duljine 1064 nm energije pulsa 100 mJ sa ukupno 1000 pulseva. Ablirani krateri srebra i cink oksida analizirani su optičkom mikroskopijom u svrhu određivanja volumena kratera za potrebe određivanja koncentracije koloidnih nanočestica. Karakterizacija koloidnih

otopina sintetiziranih nanočestica napravljena je dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) i UV-Vis spektroskopijom dok su polimerni uzorci PET-a bez i sa impregniranim nanočesticama tretirani atmosferskim plazmenim mlazom (APPJ) i analizirani UV-Vis spektroskopijom, FTIR spektroskopijom te mjerenjem kontaktnog kuta kapljice tekućine na površini polimera. Istraživanjem je pokazano da je impregnacijom nanočestica na površinu polimera moguće dobiti pojačanu UV zaštitu što uvelike ovisi o broju impregniranih nanočestica, njihovoj veličini, odnosno volumenu te ekstinkcijskom udarnom presjeku u relevantnom rasponu valnih duljina (290-400 nm). Mjerenja DLS-om i UV-Vis spektroskopijom koloidnih otopina srebrnih i cink oksid nanočestica dobiveni su dijometri i koncentracije nanočestica koji su konzistentni s prethodno razvijenim modelima u ovom radu. Obje tehnike pokazuju da su sintetizirane polidisperzne koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica čime je pokazano da nije relevantan samo broj već i volumen nanočestica u pojačanju UV zaštite polimera. Ispitivanje razvijenih funkcija prilagodbe bez i sa dielektričnim modelom srebrnih nanočestica odnosno bez dielektričnog modela cink oksid nanočestica pokazalo se uspješno budući da su dobiveni dijometri nanočestica u skladu sa DLS mjerenjima. FTIR spektroskopija pokazala je da utjecaj APPJ-a na površinu PET-a ne mijenja kemijsku strukturu (stvaranje novih kemijskih veza) polimera što je relevantno za njihovu daljnju primjenu. Impregnacija nanočestica na površinu polimera nakapavanjem koloidnih otopina i tretmanom APPJ-om uvodi promjene u intenzitete modova vibracija karakterističnih valnih brojeva za PET što je moguće objasniti pojačanom apsorpcijom srebrnih nanočestica odnosno pojačanim raspršenjem cink oksid nanočestica u infracrvenom području. UV-Vis spektroskopija polimernih uzoraka sa impregniranim nanočesticama pokazala je trend pada u transmisiji svjetlosti koji je izraženiji za cink oksid u odnosu na srebrne nanočestice. Uzrok tome je u dominantno većim nanočesticama cink oksida u odnosu na srebrne iako je broj cink oksid nanočestica i do 5 puta manja od koncentracije srebrnih nanočestica. Ovaj rezultat je kvantificiran UPF faktorima koji su nešto veći za ZnO nanočestice u odnosu na Ag što je dokaz da unatoč 5 puta manjem broju, ZnO nanočestice zbog svoje veličine i pojačane apsorpcije u UV području predstavljaju bolji izbor u razvoju polimera sa pojačanom UV zaštitom. Ovo također pokazuje da su UPF faktori funkcija transmisije svjetlosti kroz uzorak, a transmisija je funkcija i broja i veličine nanočestica. Dakle, u svrhu dobivanja polimera sa što boljom UV zaštitom treba sintetizirati nanočestice sa pojačanom UV apsorpcijom u što većem broju i što većih dijametara. U slučaju nanočestica koje pokazuju LSPR u vldljivom području spektra to je moguće postići skaliranjem dijametara nanočestica, a samim time i LSPR-a prema plavom dijelu spektra. Isto vrijedi i za poluvodičke nanočestice budući da njihova energija procijepa ovisi o dijametru nanočestica.

6. Zaključak

Pulsna laserska ablacija u tekućinama (PLAL) pokazala se kao jednostavna i efikasna metoda sinteze koloidnih nanočestica iz metalnih meta sa očuvanim stehiometrijskim sastavom. Velik broj varijabilnih parametara eksperimentalnog postava (broj pulseva, energija, tok zračenja, valna duljina, frekvencija repeticije, optički elementi, vrsta medija, visina sloja medija iznad mete, položaj fokusa) omogućio je lasersku sintezu koloidnih srebrnih nanočestica dobro definiranih raspodjela po veličini i koncentracija. Karakterizacija sintetiziranih nanočestica napravljena je transmisivskom elektronskom mikroskopijom, atomskom mikroskopijom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti, rendgenskom difrakcijom, mjerenjem zeta potencijala i UV-Vis spektroskopijom. Karakterizacija ablatiranih kratera u metama napravljena je optičkom mikroskopijom. Cilj ovog doktorskog rada bio je razviti analitičke i numeričke modele za određivanje veličine, raspodjele po veličini i koncentracije koloidnih nanočestica zbog rastućih potreba za njihovim poznavanjem u raznim primjenama. Te primjene odnose se na sensoriku, energetiku, fototermalne efekte, nanomedicinu, stanično oslikavanje, površinski pojačanu Ramanovu spektroskopiju, optoelektroniku, tretman raka itd. U svim navedenim primjenama veličina i koncentracija nanočestica je od ključne važnosti budući da one određuju fizikalna i kemijska svojstva nanočestica. Teorijski je pokazano da optička, termička, mehanička, električna, magnetska, katalitička i reakcijska svojstva nanočestica su direktna funkcija njihovih dimenzija. Uloga koncentracija je efikasnost i kontrola toksičnosti nanočestica u pojedinim primjenama. Motivacija za razvojem prvenstveno analitičkih modela za veličine i koncentracije koloidnih nanočestica bila je pojednostavljenje, egzaktnost i preciznost u određivanju navedenih parametara uz minimalan broj ulaznih eksperimentalnih podataka. Cilj je bio anulirati potrebu za elektronskom i atomskom mikroskopijom kao konvencionalnim, ali tehnički i vremenski zahtjevnim tehnikama karakterizacije nanočestica i svesti je na jednostavnu UV-Vis spektroskopiju i optičku mikroskopiju. Konkretno, razvijena su 2 analitička modela i 1 numerički model za veličine nanočestica, funkcija prilagodbe UV-Vis spektra te analitički model koncentracija koloidnih nanočestica. Jednostavni model za određivanje veličina koloidnih nanočestica temelji se na Beer-Lambertovom zakonu, Mievoj teoriji raspršenja i definiciji volumne koncentracije nanočestica te kao ulazne eksperimentalne parametre koristi samo LSPR absorbanciju dobivenu UV-Vis spektroskopijom i volumen ablatiranog kratera dobivenog optičkom mikroskopijom. Glavni rezultat jednostavnog modela je činjenica da LSPR absorbanciji odgovara mode dijametar log-normalne raspodjele koloidnih nanočestica što je verificirano kvantitativnom analizom. Također pokazana je linearna ovisnost

koncentracija koloidnih uzoraka srebrnih nanočestica dobivenih PLAL metodom za različit broj laserskih pulseva o volumenu ablatiranih kratera. Linearna funkcija koncentracije o volumenu je dokaz da je koeficijent smjera funkcija dijametra nanočestica. Budući da je koeficijent smjera konstanta, to znači da je i dijametar nanočestica u laserski sintetiziranim uzorcima konstantan što znači da su energija i valna duljina laserskih pulseva ulazni parametri koji određuju veličinu nanočestica. Napredni model razvijen je u cilju dokazivanja da maksimumu absorbancije UV-Vis spektra odgovara maksimum log-normalne funkcije raspodjele nanočestica po veličini odnosno mode dijametar. U tu svrhu ispitana su dva pristupa problematici karaktera tog dijametara kroz srednji volumni i srednji aritmetički dijametar i pokazano je da postoji veza između ta dva dijametara upravo preko mode dijametra. Time je pokazano novo svojstvo log-normalne funkcije raspodjele nanočestica po veličini što je verificirano pomoću AFM, TEM i DLS tehnika. Nadalje, kroz integralni pristup UV-Vis spektru i Beer-Lambertov zakon uz Mieove ekstinkcijske udarne presjeke pokazano je da je moguće numerički odrediti mode dijametar nanočestica u koloidnim otopinama. Dobiven je rezultat u skladu sa rezultatom jednostavnog modela. Analitički model za određivanje dijametara nanočestica pomoću generirajućih funkcija pomaka uvedenih u svrhu objašnjenja crvenog pomaka simuliranog u odnosu na eksperimentalni UV-Vis spektar temelji se na LSPR valnoj duljini kao jedinom eksperimentalnom ulaznom parametru. Taj model ovisi i o dielektričnim funkcijama nanočestica i medija u kojem se nalaze te teorijskoj rezonantnoj valnoj duljini za koju je zadovoljen Frohlichov uvjet LSPR-a. Rezultati modela provjereni su na 79 neovisnih uzoraka koloidnih srebrnih nanočestica i prosječno apsolutno odstupanje u odnosu na eksperimentalne dijametare iznosi oko 5% za raspon dijametara [30..80] nm. Kako bi se uzeo u obzir cijeli UV-Vis spektar, a ne samo LSPR razvijena je funkcija prilagodbe koja se sastoji od 10 fizikalno definiranih parametara. Pritom su najrelevantniji parametri mode dijametar i standardna devijacija log-normalne raspodjele pomoću kojih su rekonstruirane raspodjele po veličini nanočestica u koloidnim otopinama i uspoređene sa TEM mjerenjima. Prilagodba razvijene funkcije napravljena je na 33 neovisna UV-Vis spektra laserski i kemijski sintetiziranih nanočestica sa vrlo dobrim slaganjem za raspon dijametara [20..90] nm. U skladu s time, rekonstruirane log-normalne raspodjele po veličini koloidnih nanočestica su u vrlo dobrom slaganju sa TEM mjerenjima u rasponu mode dijametara [20..90] nm. Razvijenim modelima i funkcijom prilagodbe pokazano je da valna duljina i absorbancija LSPR-a supstituiraju cijeli UV-Vis spektar po pitanju određivanja mode dijametara koloidnih nanočestica. Nadalje, razvijen je analitički model koncentracija koloidnih nanočestica u kojem razlikujemo volumnu i apsorpcijsku koncentraciju koje zbog očuvanja ukupne koncentracije moraju biti jednake.

Volumna koncentracija definirana je kao omjer ablatiranog volumena kratera i volumena nanočestica i-tog dijametra s log-normalnom raspodjelom vjerojatnosti pojave i-tog dijametra nanočestica u koloidnoj otopini. Apsorpcijska koncentracija definirana je kao log-normalna raspodjela broja nanočestica i-tog dijametra. Iz uvjeta jednakosti volumne i apsorpcijske koncentracije dobiven je jednostavan izraz za ukupnu koncentraciju nanočestica koji ovisi o srednjem volumnom dijametru. Uvedene su i generirajuće funkcije pomaka koje prevode volumnu koncentraciju u apsorpcijsku u svrhu objašnjenja crvenog pomaka eksperimentalnog UV-Vis spektra u odnosu na simulirani. One uvode ovisnost apsorpcijske koncentracije o valnoj duljini odnosno o standardnoj devijaciji log-normalne raspodjele nanočestica po veličini. Nadalje, redefinirane su dielektrične funkcije srebrnih nanočestica budući da eksperimentalno mjerene dielektrične funkcije na tankim filmovima srebra od strane autora Johnson&Christy pokazuju znatna odstupanja u simulaciji UV-Vis spektra u odnosu na eksperimentalni kao i u primjeni razvijenih modela. Potreba za redefinicijom dielektričnih funkcija je elaborirana kroz 3 argumenta kao i činjenicom da nanočestice očekivano moraju imati različiti optički odziv u odnosu na tanke filmove odnosno bulk materijale. Redefinicija dielektričnih funkcija napravljena je preko prethodno razvijenih modela u ovom radu. Njihova valjanost potvrđena je rekonstrukcijom eksperimentalnih UV-Vis spektara i konzistentnim rezultatima modela sa eksperimentalno mjerenim vrijednostima. Naposljetku, napravljena je usporedba razvijenih modela sa postojećima pri čemu je fokus stavljen na značajan rad autora Haiss et al. na kojeg se pozivaju brojni autori koji se bave ovom tematikom. Komparativna analiza je napravljena i za dva teorijska rada, analizom UV-Vis spektara i metodom analize principalnih komponenti te su ukazane prednosti i mane pojedinih modela u odnosu na razvijene u ovom radu. Općenito, prednosti modela razvijenih u ovom radu su egzaktnost i potpuna fizikalna definicija sviju varijabli i parametara modela, verifikacija na laserski i kemijski sintetiziranim koloidnim nanočesticama srebra te dostatnost UV-Vis spektroskopije za određivanje veličina i koncentracija koloidnih nanočestica. Mane su kompleksniji, ali analitički izrazi za dijemetre i koncentracije nanočestica, valjanost samo za sferne srebrne nanočestice te postojanje donje (kvantni efekti) i gornje (multipolni članovi udarnog presjeka) granica primjenjivosti modela. Primjene laserski sintetiziranih srebrnih i cink oksid nanočestica u razvoju polimera sa pojačanom UV zaštitom dokazuju kako je inkorporacijom nanočestica u polimere moguće stvoriti polimerne nanokompozite sa boljim svojstvima od individualnih komponenta. Laserskom ablacijom srebrne i cink oksid mete u vodi sintetizirane su polidisperzne koloidne otopine srebrnih i cink oksid nanočestica. Karakterizacija koloidnih nanočestica napravljena je dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) i UV-Vis spektroskopijom te su mjereni rezultati

verificirani razvijenom funkcijom prilagodbe UV-Vis spektra sa i bez dielektričnog modela u slučaju srebra te bez dielektričnog modela u slučaju cink oksida. Pripremljeni su polimerni uzorci PET-a tretirani atmosferskim plazmeni mlazom (APPJ) na koje su nakapavanjem dodani različiti brojevi koloidnih srebrnih odnosno cink oksid nanočestica. Nakon sušenja uzoraka ponovljen je tretman sa APPJ-om. Na taj način je postignuta 2D impregnacija nanočestica na površinu polimera koja je istražena infracrvenom spektroskopijom (FTIR), UV-Vis spektroskopijom te mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na površini čistog polimera i polimernih nanokompozita. Infracrvena spektroskopija (FTIR) čistog polimernog uzorka pokazala je nepromjenjenu kemijsku strukturu uslijed tretmana APPJ-om dok je u slučaju polimernih nanokompozita uočena promjena inteziteta apsorpcijskih modova vibracija na valnim brojevima karakterističnim za PET. U slučaju polimernih uzoraka impregniranih Ag nanočesticama uočeno je produblivanje apsorpcijskih modova odnosno smanjenje transmisije što je objašnjeno visokom vrijednošću apsorpcijskog koeficijenta srebra u infracrvenom području te interakcijom elektromagnetskih polja oko nanočestica sa vibracijskim modovima PET-a. S druge strane, polimerni uzorci sa impregniranim ZnO nanočesticama pokazuju smanjenje intenziteta apsorpcijskih modova odnosno porast transmisije što je posljedica manjeg apsorpcijskog koeficijenta cink oksida u infracrvenom području te velikog raspršnog koeficijenta zbog velikih dijametara nanočestica. Mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na polimernim uzorcima potvrdilo je povećanje hidrofilnosti polimera tretmanom APPJ-om. Za polimerne uzorke impregnirane srebrnim nanočesticama kontaktni kut kapljice vode s površinom ostao je gotovo nepromjenjen što govori o kemijskoj inertnosti i homogenoj raspodjeli inkorporiranih srebrnih nanočestica. S druge strane, polimerni uzorci impregnirani cink oksid nanočesticama pokazuju povećanje kontaktnog kuta kapljice vode na površini sa povećanjem broja impregniranih nanočestica i time otkrivaju hidrofobnu prirodu cink oksida te smanjenje površinske energije polimera zbog manjeg omjera površine i volumena nanočestica. UV-Vis spektroskopija polimernih uzoraka sa i bez impregniranih nanočestica pokazuje padajući trend u transmisiji svjetlosti kroz uzorke sa brojem impregniranih nanočestica na rasponu valnih duljina mjerenja. Dok je ovisnost transmisije svjetlosti kroz polimerne uzorke nelinearna u slučaju srebrnih nanočestica, ona je gotovo linearna u slučaju cink oksid nanočestica. Modeliranjem ove ovisnosti pokazano je da efektivni dijometri koji odgovaraju polimernim uzorcima sa srebrnim nanočesticama su općenito manji što sugerira manje ekstinkcijske udarne presjeke i manji pad transmisije u UV-Vis spektrima što se i opaža. S druge strane, pad transmisije svjetlosti kroz polimerne uzorke sa impregniranim nanočesticama cink oksida je veći što sugerira veće ekstinkcijske udarne presjeke, a samim time i veće

efektivne dijemetre nanočestica. Ove rezultate potvrđuju mjerenja kontaktnih kuteva kapljica vode na površini polimera budući da srebrne nanočestice manjih veličina doprinose hidrofilnosti dok cink oksid nanočestice većih veličina hidrofobnosti polimernih uzoraka. Kvantifikacija zaštite polimera u UV području (290-400 nm) napravljena je pomoću UPF (eng. *ultraviolet protection factors*) faktora te je pokazano da iako je korišten relativno mali broj impregniranih nanočestica, UPF faktori polimernih nanokompozita su veći od čistog polimera. Važan rezultat je da u slučaju polimernih uzoraka impregniranih cink oksid nanočesticama iako 5 puta manjeg broja, UPF faktori su nešto veći u odnosu na srebrne nanočestice. Dokaz je to činjenice da su UPF faktori funkcija transmisije svjetlosti kroz polimerne uzorke, a koja ovisi i o broju i o veličini nanočestica. Treba napomenuti da je neovisno o impregnaciji nanočesticama polimer PET u UVB (280-315 nm) i UVC (200-280 nm) području gotovo 100% nepropusan za UV zračenje dok impregnacija nanočesticama uvelike utječe na UV propusnost u UVA (315-380 nm) području. Ovim istraživanjem pokazano je da je moguće razviti polimerne nanokompozite sa pojačanom UV zaštitom i da ona ovisi o broju i veličini impregniranih nanočestica kao i o apsorpcijskom koeficijentu nanočestica u UV području. Zaključno, rezultati dobiveni u ovom radu mogu biti relevantni za optimizaciju fizikalnih parametara nanočestica korištenih u nanoplazmnskoj senzorici, fotovoltaičima, nanomedicini, antimikrobnim istraživanjima te UV zaštiti materijala u raznim industrijama.

7. Dodaci

P1. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.1.

LSPR - lokalizirana površinska plazmonska rezonancija
D - dijametar nanočestica
λ - valna duljina svjetlosti
$\epsilon(\lambda)$ - dielektrične funkcije
$\sigma_e(D, \lambda, \epsilon(\lambda))$ - ekstinkcijski udarni presjek
A - absorbancija
A_0 - pozadinska absorbancija
V_k - volumen kratera
V_{liq} - volumen tekućine
l - duljina optičkog puta
s - standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
P - površina ispod log-normalne krivulje
$D_m(A, \lambda, V_k, V_{liq}, l, \epsilon(\lambda))$ LSPR - mode dijametar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica na temelju LSPR-u
$D_m(A, \lambda, V_k, V_{liq}, l, \epsilon(\lambda))$ - mode dijametar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica na temelju cijelog spektra
$D_m(\lambda, \epsilon(\lambda))$ - mode dijametar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica na temelju valne duljine i dielektričnih funkcija
D_m - mode dijametar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
$c(D_m, V_k, V_{liq}, s)$ - koncentracija koloidnih nanočestica
$s(\lambda, \epsilon(\lambda))$ - standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica u ovisnosti o valnoj duljini i dielektričnim funkcijama
$\lambda_{LSPR}(D_m, \epsilon(\lambda))$ - valna duljina LSPR-a u ovisnosti o mode dijimetru i dielektričnim funkcijama
$A(\lambda, D_m, V_k, V_{liq}, s, l, A_0)$ sa i bez $\epsilon(\lambda)$ - absorbancija UV-Vis spektra sa i bez korištenja dielektričnog modela
$f_D(D_m, s, P)$ - funkcija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica

P2. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.2.

c_A	- ukupna apsorpcijska koncentracija
c_V	- ukupna volumna koncentracija
N_{tot}	- ukupan broj nanočestica
V_{liq}	- volumen tekućine
D_{min}	- minimalni dijаметar nanočestica u koloidnoj otopini
D_{max}	- maksimalni dijаметar nanočestica u koloidnoj otopini
n	- broj intervalnih razreda u histogramu broja nanočestica
j	- indeks u rasponu [1.. n]
D_j	- j -ti dijаметar u rasponu [D_{min} .. D_{max}]
$c_A(D_j)$	- raspodjela apsorpcijskih koncentracija po dijаметru D_j
$c_V(D_j)$	- raspodjela volumnih koncentracija po dijаметru D_j
$p(D_j)$	- raspodjela log-normalne vjerojatnosti
$f(D_j)$	- raspodjela log-normalne funkcije po dijаметru D_j
ΔD	- interval dijametara
$N_j(D_j)$	- raspodjela broja nanočestica po dijаметru D_j
V_k	- volumen kratera
V_j	- volumen sferne nanočestice dijametara D_j
P	- površina ispod log-normalne krivulje
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
D_x	- medijan dijаметar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
D_m	- mode dijаметar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
$\langle D \rangle$	- srednji volumni dijаметar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
$f(D_n, n)$	- generirajuća funkcija pomaka reda n
K_n	- konstanta generirajuće funkcije pomaka reda n
D_n	- dijаметar takav da vrijedi $c_A(D_n) = c_V(D_n)$ u redu n
λ_{LSPR}	- eksperimentalna LSPR valna duljina
λ_0	- teorijska LSPR valna duljina
$\Delta\lambda$	- pomak eksperimentalne u odnosu na teorijsku LSPR valnu duljinu

P3. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.3.1.

V_{krater}	- volumen kratera
V_{rub}	- volumen redeponiranog materijala na rub kratera
V_{eff}	- efektivni volumen kratera
R	- radijus kratera
R_0	- površinski radijus kratera
d	- dubina kratera
ω	- radijus na $\frac{1}{e^2} \cdot D$ kratera
N_{tot}	- ukupan broj nanočestica
V_{1NP}	- volumen jedne nanočestice
D	- općeniti dijаметar nanočestica
V_{liq}	- volumen tekućine
c_V	- volumna koncentracija
c_A	- apsorpcijska koncentracija
A	- absorbancija
I	- intenzitet transmitirane svjetlosti
I_0	- intenzitet upadne svjetlosti
σ_e	- ekstinkcijski udarni presjek
σ_a	- apsorpcijski udarni presjek
σ_s	- raspršni udarni presjek
l	- duljina optičkog puta
λ	- valna duljina svjetlosti
ϵ_1	- realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_2	- imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_m	- realna komponenta dielektrične funkcije medija
\bar{D}	- srednji dijаметar nanočestica
D_{DLS}	- mode dijаметar log-normalne raspodjele dobiven DLS tehnikom
D_{TEM}	- mode dijаметar log-normalne raspodjele dobiven TEM tehnikom
D_{AFM}	- mode dijаметar log-normalne raspodjele dobiven AFM tehnikom
D_2	- proizvoljno odabrani dijаметar

D_1	- proizvoljno odabrani dijametar
k_A	- koeficijent smjera ovisnosti apsorpcijske koncentracije o volumenu kratera
k_V	- koeficijent smjera ovisnosti volumne koncentracije o volumenu kratera
Δk_{AV}	- razlika koeficijenata smjera apsorpcijske i volumne koncentracije o volumenu kratera
K_1	- apsorpcijski koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
B_1	- apsorpcijska konstanta
K_2	- raspršni koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
B_2	- raspršna konstanta
D_M	- dijametar jednostavnog modela
λ_{LSPR}	- valna duljina na LSPR-u
A_{LSPR}	- absorbancija na LSPR-u
N	- broj laserskih pulseva
c_{AM}	- apsorpcijska koncentracija za dijametar jednostavnog modela
c_{VM}	- volumna koncentracija za dijametar jednostavnog modela
$\overline{D_M}$	- srednji mode dijametar jednostavnog modela
D_T	- teorijski dijametar nanočestica
$\langle D \rangle$	- srednji aritmetički dijametar nanočestica
D_m	- mode dijametar log-normalne raspodjele
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele
$\langle\langle D \rangle\rangle$	- usrednjeni srednji aritmetički dijametar jednostavnog modela
$\overline{c_{AM}}$	- srednja apsorpcijska koncentracija nanočestica jednostavnog modela
$\overline{c_{VM}}$	- srednja volumna koncentracija nanočestica jednostavnog modela
V_{np}	- općeniti volumen nanočestice
D_q	- kvadрупolni mode dijametar nanočestica
$\overline{D_{Mq}}$	- srednji kvadрупolni mode dijametar nanočestica jednostavnog modela
D_c	- dijametar nanočestica dobiven sa koncentracijom kao ulaznim parametrom
D_{σ_E}	- dijametar nanočestica dobiven sa ekstinkcijskim udarnim presjekom kao ulaznim parametrom
D_{MG}	- dijametar nanočestica dobiven Mie-Gans prilagodbom

P4. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.3.2.

A	- absorbancija
V_{eff}	- efektivni volumen kratera
B₁	- apsorpcijska konstanta
B₂	- raspršna konstanta
D_M	- dijametar jednostavnog modela
D_m	- mode dijametar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
D_{min}	- minimalni dijametar nanočestica u koloidnoj otopini
D_{max}	- maksimalni dijametar nanočestica u koloidnoj otopini
ΔD	- interval dijametara
D_i	- i-ti dijametar u rasponu [D_{min} · D_{max}]
N_i	- broj nanočestica dijametara D_i
N_{tot}	- ukupan broj nanočestica
V_{liq}	- volumen tekućine
c_V	- volumna koncentracija nanočestica
V_{1NP}	- volumen jedne nanočestice
D_{1NP}	- dijametar jedne nanočestice
V_I	- volumen nanočestica po pristupu I
V_{II}	- volumen nanočestica po pristupu II
⟨D⟩	- srednji volumni dijametar
\bar{D}	- srednji aritmetički dijametar
V_i	- volumen i-te nanočestice
p(D_i)	- raspodjela log-normalne vjerojatnosti po dijimetru D_i
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele
D_x	- medijan dijametar log-normalne raspodjele
D_m	- mode dijametar log-normalne raspodjele
D_s	- srednji dijametar log-normalne raspodjele
f(D_i)	- funkcija log-normalne raspodjele po dijimetru D_i
λ	- valna duljina svjetlosti
ε(λ)	- dielektrične funkcije

$\sigma_e(\mathbf{D}_j, \lambda, \epsilon(\lambda))$	- ekstinkcijski udarni presjek
$\Delta\lambda$	- spektralna rezolucija UV-Vis spektrometra
λ_{\min}	- minimalna valna duljina svjetlosti od koje UV-Vis spektrometar mjeri
λ_{\max}	- maksimalna valna duljina svjetlosti do koje UV-Vis spektrometar mjeri
$c_j(\mathbf{D}_j)$	- raspodjela koncentracije nanočestica po dijametru \mathbf{D}_j
l	- duljina optičkog puta
$K_1(\lambda)$	- dipolni apsorpcijski koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
$K_2(\lambda)$	- dipolni raspršni koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
$K_{1q1}(\lambda)$	- kvadrupolni apsorpcijski koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
$\epsilon_1(\lambda)$	- realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
$\epsilon_2(\lambda)$	- imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
$\epsilon_m(\lambda)$	- realna komponenta dielektrične funkcije medija
D_T	- teorijski dijametar nanočestica
D_M	- dijametar nanočestica jednostavnog modela
D_M^{srednji}	- srednji dijametar nanočestica jednostavnog modela
D_m^{CDF}	- mode dijametar nanočestica dobiven integralnim pristupom preko CDF formule
D_m^{PDF}	- mode dijametar nanočestica dobiven integralnim pristupom preko PDF formule

A. Detaljni izračuni dijametara za AFM, TEM i DLS tehnike

Tablica A1. Detaljni parametri korišteni za izračun srednjeg volumnog, srednjeg brojčanog i mode dijametara za AFM mjerenja.

AFM	I		II	
Parametar/Formula	CDF	PDF	CDF	PDF
D_x/nm	22.83			
$[D_{\min} \cdot D_{\max}]/\text{nm}$	[5..70]			
$\Delta D/\text{nm}$	0.10			
s	0.41			
$V_{1\text{NP}}/\text{nm}^3$	2876.79	2876.53	1740.51	1740.32
$\langle D \rangle \bar{D}/\text{nm}$	17.65	17.65	14.92	14.92
D_m/nm	19.21	19.21	19.26	19.26
$D_m^{\text{exp}}/\text{nm}$	19.3			
Faktor pomaka	$\frac{s^2}{e^2}$		$\frac{3s^2}{e^2}$	

Tablica A2. Detaljni parametri korišteni za izračun srednjeg volumnog, srednjeg brojčanog i mode dijametara za TEM mjerenja.

TEM	I		II	
Parametar/Formula	CDF	PDF	CDF	PDF
D_x/nm	22.54			
$[D_{\min} \cdot D_{\max}] / \text{nm}$	[1..80]			
$\Delta D/\text{nm}$	0.10			
s	0.27			
V_{1NP}/nm^3	4281.98	4281.83	3436.63	3436.42
$\langle D \rangle \bar{D} / \text{nm}$	20.15	20.15	18.72	18.72
D_m/nm	20.90	20.89	20.89	20.89
$D_m^{\text{exp}}/\text{nm}$	20.9			
Faktor pomaka	$\frac{s^2}{e^2}$		$\frac{3s^2}{e^2}$	

Tablica A3. Detaljni parametri korišteni za izračun srednjeg volumnog, srednjeg brojčanog i mode dijametara za DLS mjerenja.

DLS	I		II	
Parametar/Formula	CDF	PDF	CDF	PDF
D_x/nm	22.38			
$[D_{\min} \cdot D_{\max}] / \text{nm}$	[13..55]			
$\Delta D/\text{nm}$	0.10			
s	0.21			
V_{1NP}/nm^3	4875.36	4875.31	4312.25	4312.16
$\langle D \rangle \bar{D} / \text{nm}$	21.04	21.03	20.19	20.19
D_m/nm	21.51	21.51	21.58	21.58
$D_m^{\text{exp}}/\text{nm}$	21.6			
Faktor pomaka	$\frac{s^2}{e^2}$		$\frac{3s^2}{e^2}$	

B. Izvod formule za koncentraciju nanočestica

Broj koloidnih nanočestica definiran je izrazom:

$$N_j(D_j) = \frac{V_{\text{eff}}}{V_j} p(D_j) = \frac{6V_{\text{eff}}}{\pi D_j^3} p(D_j) \quad (\text{B1})$$

Koncentracija koloidnih nanočestica definirana je preko broja nanočestica (B1):

$$c_j(D_j) = \frac{N_j(D_j)}{V_{\text{liq}}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_j V_{\text{liq}}} \cdot p(D_j) = \frac{6V_{\text{eff}}}{V_{\text{liq}} \pi D_j^3} \cdot p(D_j) \quad (\text{B2})$$

pri čemu je vjerojatnost dana preko log-normalne raspodjele:

$$p(D_j) = \frac{f(D_j)\Delta D}{\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} f(D)dD} \quad (\text{B3})$$

Log-normalna raspodjela dana je sa:

$$f(D_j)\Delta D = \frac{P\Delta D}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_j} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j)-\ln(D_x))^2)}{2s^2}} + \frac{\frac{1}{D_{j+1}} e^{-\frac{((\ln(D_{j+1})-\ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} - \frac{1}{D_j} e^{-\frac{((\ln(D_j)-\ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} \right) \quad (\text{B4})$$

pri čemu je integralna površina ispod log-normalne krivulje dana sa:

$$\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} f(D)dD = P \quad (\text{B5})$$

Raspodjela vjerojatnosti po dijamentru preko log-normalne distribucije je tada dana sa:

$$p(D_j) = \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}s} \cdot \left(\frac{1}{D_j} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j)-\ln(D_x))^2)}{2s^2}} + \frac{\frac{1}{D_{j+1}} e^{-\frac{((\ln(D_{j+1})-\ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} - \frac{1}{D_j} e^{-\frac{((\ln(D_j)-\ln(D_x))^2)}{2s^2}}}{2} \right) \quad (\text{B6})$$

Alternativni izraz za raspodjelu vjerojatnosti preko kumulativne funkcije log-normalne raspodjele:

$$p(D_j) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{\ln(D_j+\Delta D)-\ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) - \text{erf} \left(\frac{\ln(D_j)-\ln(D_x)}{\sqrt{2}s} \right) \right] \quad (\text{B7})$$

Raspodjela koncentracije po dijamentru je konačno dana kombinacijom prethodnih izraza i glasi:

$$c_j(D_j) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{V_k}{V_{liq}} \frac{6}{\pi D_j^3} \cdot \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j + \Delta D) - \ln(D_x)}{\sqrt{2s}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(D_j) - \ln(D_x)}{\sqrt{2s}} \right) \right] \\ \frac{V_k}{V_{liq}} \frac{6}{\pi D_j^3} \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi s}} \cdot \left(\frac{1}{D_j} \cdot e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} + \frac{1}{D_{j+1}} e^{-\frac{((\ln(D_{j+1}) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} - \frac{1}{D_j} e^{-\frac{((\ln(D_j) - \ln(D_x))^2)}{2s^2}} \right) \end{array} \right. \quad (B8)$$

P5. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.3.3.

LSPR	- lokalizirana površinska plazmonska rezonancija
λ	- valna duljina
λ_0	- teorijska LSPR valna duljina
λ_{LSPR}	- eksperimentalna LSPR valna duljina
$\Delta\lambda$	- pomak eksperimentalne u odnosu na teorijsku LSPR valnu duljinu
$A(\lambda)$	- absorbancija
D	- općeniti dijamer nanočestica
D_j	- j-ti dijamer u rasponu [D_{min} .. D_{max}]
ΔD	- interval dijametara $D_{j+1} - D_j$
$\epsilon(\lambda)$	- općenite dielektrične funkcije
$\sigma_j(D_j, \lambda, \epsilon(\lambda))$	- ekstinkcijski udarni presjeci nanočestica sa dijametrom D_j
ϵ_1	- realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_2	- imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_m	- realna komponenta dielektrične funkcije medija
$c_j(D_j)$	- koncentracija nanočestica sa dijametrom D_j
l	- duljina optičkog puta
n	- red funkcije pomaka (prirodni broj)
K_n	- konstanta crvenog pomaka reda n
$f_n(D_j)$	- funkcija pomaka reda n
$c_A(D_j)$	- apsorpcijska koncentracija nanočestica sa dijametrom D_j
$N_j(D_j)$	- broj nanočestica sa dijametrom D_j
$p(D_j)$	- log-normalna funkcija vjerojatnosti
$V_j(D_j)$	- volumen nanočestica sa dijametrom D_j
V_{eff}	- efektivan volumen kratera
V_{liq}	- volumen tekućine
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
D_m	- mode dijamer log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
D_M	- dijamer jednostavnog modela
D_x	- medijan dijamer log-normalne raspodjele po veličini nanočestica

$\langle \mathbf{D} \rangle$	- srednji volumni dijametar log-normalne raspodjele nanočestica po veličini
$\sigma_a(\mathbf{D})$	- apsorpcijski udarni presjek
$\sigma_s(\mathbf{D})$	- raspršni udarni presjek
$\sigma_e^+(\mathbf{D})$	- ekstinkcijski udarni presjek
$\sigma_e^-(\mathbf{D})$	- razlika između $\sigma_a(\mathbf{D})$ i $\sigma_s(\mathbf{D})$
$\sigma_g(\mathbf{D})$	- geometrijski udarni presjek
\mathbf{K}_1^*	- apsorpcijski koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
\mathbf{K}_2^*	- raspršni koeficijent ekstinkcijskog udarnog presjeka
$\frac{\sigma_e^+(\mathbf{D})}{\sigma_g(\mathbf{D})}$	- ekstinkcijska efikasnost
$\frac{\sigma_e^-(\mathbf{D})}{\sigma_g(\mathbf{D})}$	- efikasnost razlike između $\sigma_a(\mathbf{D})$ i $\sigma_s(\mathbf{D})$
\mathbf{D}_{\min}	- dijametar koji odgovara minimumu funkcije $\sigma_e^+(\mathbf{D})$
$\sigma_e^+(\mathbf{D}_{\min})$	- globalni minimum funkcije $\sigma_e^+(\mathbf{D})$
\mathbf{D}_{\max}	- dijametar koji odgovara maksimumu funkcije $\sigma_e^-(\mathbf{D})$
$\sigma_e^-(\mathbf{D}_{\max})$	- globalni maksimum funkcije $\sigma_e^-(\mathbf{D})$
Δ	- srednja relativna pogreška

C. Izvod analitičkog modela za mode dijametare nanočestica

Upotrebom generirajućih funkcija pomaka $f_2(D)$ i $f_3(D)$ (93) na koncentraciju $c_j(D)$ danu izrazom (96) i zakona očuvanja ukupne koncentracije, karakteristični dijometri log-normalne raspodjele po veličini nanočestica su dobiveni. To su mode (najfrekventniji) dijametar D_m , srednji volumni dijametar $\langle D \rangle = D_m e^{-\frac{s^2}{2}}$ i modelirani dijametar $D_M = D_m e^{\frac{s^2}{2}}$. Iz očuvanja ukupne koncentracije nanočestica dobiva se srednji volumni dijametar koji pomnožen sa generirajućom funkcijom pomaka $f_2(D)$ daje mode dijametar D_m , a pomnožen sa generirajućom funkcijom pomaka $f_3(D)$ daje modelirani diameter D_M . Uz to, izvod počinje sljedećim sustavom jednažbi:

$$K_2 \frac{D_m^2}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} = e^{\frac{3}{2}s^2} \quad (C1)$$

$$K_3 \frac{1}{(D_M)^2 + (\Delta\lambda)^2} = \frac{1}{(\langle D \rangle)^3} \quad (C2)$$

Kombinirajući jednažbe (C1) i (C2), relacija između konstanti pomaka je dana:

$$K_3 = K_2 \frac{1}{D_m} \frac{\left(D_m e^{\frac{s^2}{2}} \right)^2 + (\Delta\lambda)^2}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (C3)$$

U svrhu računa pomaka u koncentracija sa generirajućom funkcijom $f_3(D)$, (C3) se koristi i sljedeće mora biti zadovoljeno:

$$K_3 \frac{\left(D_m e^{\frac{s^2}{2}} \right)^3}{\left(D_m e^{\frac{s^2}{2}} \right)^2 + (\Delta\lambda)^2} = K_2 \frac{D_m^2 e^{\frac{3}{2}s^2}}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (C4)$$

Izraz (C4) mora definicijski odgovarati:

$$K_2 \frac{D_m^2 e^{\frac{3}{2}s^2}}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} = \left(\frac{D_M}{\langle D \rangle} \right)^3 \quad (C5)$$

Izraz (C1) moguće je napisati u obliku:

$$e^{\frac{1}{2}s^2} = K_2 \cdot \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{SPR}} \right)^3 \quad (C6)$$

Ponovnim pisanjem jednažbe (C5), dobiva se:

$$D_M^3 = K_2 \frac{D_m^5}{D_m^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (C7)$$

Ako se sad svi dijometri u izrazu (C7) pomaknu za $e^{-\frac{s^2}{2}}$, dobiva se:

$$D_m^3 = K_2 \frac{\left(D_m e^{-\frac{s^2}{2}}\right)^5}{\left(D_m e^{-\frac{s^2}{2}}\right)^2 + (\Delta\lambda)^2} \quad (C8)$$

Koristeći (S6) u (S8) kako bi se eliminirali faktori $e^{-\frac{s^2}{2}}$ dobiva se:

$$D_m^3 = \frac{K_2^{-\frac{2}{3}} D_m^5 \left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^{15}}{K_2^{-\frac{2}{3}} D_m^2 \left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^6 + (\Delta\lambda)^2} \quad (C9)$$

Rješavajući (C9) po varijabli D_m , dobiva se analitički izraz:

$$D_m = K^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{SPR}}\right)^3 \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^9 - 1}} \quad (C10)$$

Konačna formula je pomaknuta u odnosu na (C10) za $\left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^2$ te konačno vrijedi:

$$D_m^* = K^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{SPR}}\right) \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_{SPR}}{\lambda_0}\right)^9 - 1}} \quad (C11)$$

P6. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.4.

LSPR	- lokalizirana površinska plazmonska rezonancija
A	- absorbancija
A_{LSPR}	- absorbancija na LSPR-u
x	- modelirana valna duljina
x₀	- modelirana LSPR valna duljina
λ	- valna duljina
λ₀	- teorijska LSPR valna duljina
λ_{LSPR}	- eksperimentalna LSPR valna duljina
V_k	- volumen kratera (ukupan volumen nanočestica)
V_{liq}	- volumen tekućine
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
s_{TEM}	- standardna devijacija log-normalne raspodjele dobivena TEM tehnikom
s_{FIT}	- standardna devijacija log-normalne raspodjele dobivena sa funkcijom prilagodbe
D_m	- mode dijаметar nanočestica
D_{TEM}	- mode dijаметar nanočestica dobiven TEM tehnikom
D_{FIT}	- mode dijаметar nanočestica dobiven funkcijom prilagodbe
D	- modelirani efektivni dijаметar
D_M	- dijаметar jednostavnog modela
K₁	- efektivni apsorpcijski član ekstinkcijskog udarnog presjeka
K₁₀	- efektivni apsorpcijski član ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ₀
K_{1LSPR}	- efektivni apsorpcijski član ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ_{LSPR}
K₂	- efektivni raspršni član ekstinkcijskog udarnog presjeka
K₂₀	- efektivni raspršni član ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ₀
K_{2LSPR}	- efektivni raspršni član ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ_{LSPR}
l	- duljina optičkog puta
A₀	- pozadinska absorbancija
I_t	- transmitirani intenzitet svjetlosti
I₀	- upadni intenzitet svjetlosti
σ_a	- apsorpcijski udarni presjek

σ_s	- raspršni udarni presjek
σ_e	- ekstinkcijski udarni presjek
σ_g	- geometrijski udarni presjek
ϵ_1	- realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_2	- imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_m	- realna komponenta dielektrične funkcije medija
c_v	- volumna koncentracija
c_A	- apsorpcijska koncentracija
$N_j(D_j)$	- broj nanočestica sa dijametrom D_j
$p(D_j)$	- vjerojatnost pojave dijametra D_j
$f(D_j)$	- log-normalna raspodjela za dijemetre D_j
P	- površina ispod log-normalne krivulje raspodjele
$r(D, \lambda)$	- funkcija crvenog pomaka
K	- bezdimenzionalna konstanta crvenog pomaka
$\Delta\lambda$	- pomak eksperimentalne u odnosu na teorijsku valnu duljinu LSPR-a
D_{min}	- dijametar koji odgovara minimumu ekstinkcijske efikasnosti
D_0	= D_{min} za fiksni λ_0
D_{LSPR}	= D_{min} za fiksni λ_{LSPR}

P7. Tablica parametara iz potpoglavlja 4.5.

λ	- valna duljina svjetlosti
$A(\lambda)$	- absorbancija
$\epsilon(\lambda)$	- dielektrične funkcije
D_{\min}	- minimalni dijаметar nanočestica u koloidnoj otopini
D_{\max}	- maksimalni dijаметar nanočestica u koloidnoj otopini
D_j	- j-ti dijаметar u rasponu [$D_{\min} \cdot D_{\max}$]
$\sigma_j(D_j, \lambda, \epsilon(\lambda))$	- ekstinkcijski udarni presjek za dijаметar D_j
$c_j(D_j)$	- raspodjela koncentracija nanočestica po dijametru D_j
λ_{\min}	- minimalna valna duljina svjetlosti od koje UV-Vis spektrometar mjeri
λ_{\max}	- maksimalna valna duljina svjetlosti do koje UV-Vis spektrometar mjeri
λ_i	- i-ta valna duljina u rasponu [$\lambda_{\min} \cdot \lambda_{\max}$]
A_{λ_i}	- absorbancija na valnoj duljini λ_i
K_{1i}	- koeficijent dipolne apsorpcije ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ_i
K_{1q1i}	- koeficijent kvadrupolne apsorpcije ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ_i
K_{2i}	- koeficijent dipolnog raspršenja ekstinkcijskog udarnog presjeka za λ_i
V_k	- volumen kratera
V_{liq}	- volumen tekućine
ΔD	- interval dijametra
D_x	- medijan dijаметar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
s	- standardna devijacija log-normalne raspodjele po veličini nanočestica
l	- duljina optičkog puta
ϵ_1	- realna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_2	- imaginarna komponenta dielektrične funkcije nanočestica
ϵ_m	- realna komponenta dielektrične funkcije medija
λ_{sim}	- simulirana LSPR valna duljina
λ_{exp}	- eksperimentalna LSPR valna duljina
ω	- frekvencija svjetlosti
Q_{LSPR}	- faktor dobrote LSPR-a
D_m	- mode dijаметar log-normalne raspodjele po veličini nanočestica

\mathbf{B}_1	- apsorpcijska konstanta
\mathbf{B}_2	- raspršna konstanta
\mathbf{K}_1	- koeficijent dipolne apsorpcije ekstinkcijskog udarnog presjeka
\mathbf{K}_2	- koeficijent dipolnog raspršenja ekstinkcijskog udarnog presjeka
σ_A	- apsorpcijski udarni presjek
σ_S	- raspršni udarni presjek
$\Delta\lambda$	- pomak eksperimentalne u odnosu na teorijsku LSPR valnu duljinu
\mathbf{x}	- modelirana valna duljina svjetlosti
\mathbf{x}_0	- modelirana rezonantna valna duljina svjetlosti
$\mathbf{f}_2(\mathbf{D}_m)$	- generirajuća funkcija pomaka reda $\mathbf{n} = 2$
\mathbf{K}	- konstanta generirajuće funkcije pomaka $\mathbf{n} = 2$

8. Literatura

- [1] E. Fazio *et al.*, “Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: Concepts and applications,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, pp. 1–50, 2020, doi: 10.3390/nano10112317.
- [2] V. Amendola and M. Meneghetti, “Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 20, pp. 3805–3821, 2009, doi: 10.1039/b900654k.
- [3] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles : Properties , applications and toxicities,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [4] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, and N. T. K. Thanh, “Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 27, pp. 12871–12934, 2018, doi: 10.1039/c8nr02278j.
- [5] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [6] X. Shi *et al.*, “Optical visualization and imaging of nanomaterials,” *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 4, pp. 889–903, 2021, doi: 10.1039/d0na00945h.
- [7] S. Bonnamy and A. Oberlin, “Transmission Electron Microscopy,” *Mater. Sci. Eng. Carbon Charact.*, no. December 2020, pp. 45–70, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00004-0.
- [8] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003, doi: 10.1103/RevModPhys.75.949.
- [9] P. M. Carvalho, M. R. Felício, N. C. Santos, S. Gonçalves, and M. M. Domingues, “Application of light scattering techniques to nanoparticle characterization and development,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. June, pp. 1–17, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00237.

- [10] R. Sharma, D. P. Bisen, U. Shukla, and B. G. Sharma, "X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials," *Recent Res. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 77–79, 2012
- [11] F. Varenne *et al.*, "Evaluation of zeta potential of nanomaterials by electrophoretic light scattering: Fast field reversal versus Slow field reversal modes," *Talanta*, vol. 205, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.06.062.
- [12] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment.," *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677., doi:10.1021/jp026731y
- [13] Michael Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond", 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, doi:10.1002/9783527633135
- [14] E. I. Alarcon, "Silver nanoparticle applications"/ Engineering Materials, Springer, Switzerland, 2015.
- [15] X. Zhang, Z. Liu, W. Shen, and S. Gurunathan, "Silver Nanoparticles : Synthesis, Characterization, Properties, Applications and Therapeutic Approaches," , *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 1534;, 2016, doi: 10.3390/ijms17091534.
- [16] J. Car, D. Blažeka, T. Bajan, L. Krce, I. Aviani, and N. Krstulović, "A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 11, 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04966-z.
- [17] J. Car, D. Blažeka, and N. Krstulović, "Advanced quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids," , *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* vol. 1, 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2022.108318.
- [18] M. A. F. dos Santos and L. Menon Junior, "Log-Normal Superstatistics for Brownian Particles in a Heterogeneous Environment," *Physics (College. Park. Md.)*, vol. 2, no. 4, pp. 571–586, 2020, doi: 10.3390/physics2040032.
- [19] J. Car and N. Krstulović, "Fitting Procedure to Reconstruct the Size Distribution and the Concentration of Silver Colloidal Nanoparticles from UV-Vis Spectra," , *Nanomaterials* 2022, 12(19), 3302, doi: 10.3390/nano12193302

- [20] K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, S. Malinowski, and C. Wardak, “Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions,” *Talanta*, vol. 243, no. November 2021, 2022, doi: 10.1016/j.talanta.2022.123335.
- [21] D. Blažeka, J. Car, and N. Krstulović, “Concentration Quantification of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of a Ti Target in Water”, *Materials* 2022, 15(9), 3146, doi: 10.3390/ma15093146
- [22] M. Alidadykhah, H. Peyman, H. Roshanfekar, S. Azizi, and M. Maaza, “Functionalization and Modification of Polyethylene Terephthalate Polymer by AgCl Nanoparticles under Ultrasound Irradiation as Bactericidal”, *ACS Omega* 2022, 7, 19141–19151, doi: 10.1021/acsomega.1c07082.
- [23] A. Jurov *et al.*, “Atmospheric pressure plasma jet–assisted impregnation of gold nanoparticles into PVC polymer for various applications,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 101, no. 1–4, pp. 927–938, 2019, doi: 10.1007/s00170-018-2988-4.
- [24] M. S. A. Darwish, M. H. Mostafa, and L. M. Al-harbi, “Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications”, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 1023., doi: 10.3390/ijms23031023
- [25] S. N. Sawant, V. Selvaraj, V. Prabhawathi, and M. Doble, “Antibiofilm Properties of Silver and Gold Incorporated PU , PCLm , PC and PMMA Nanocomposites under Two Shear Conditions”, *PLoS ONE* 8(5): e63311. 2013., doi:10.1371/journal.pone.0063311
- [26] L. Polavarapu, L. M. Liz-marza, and V. A. Online, “Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing,” *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2013, 15, 5288, doi: 10.1039/c2cp43642f.
- [27] W. Nordiana, R. Christopher, J. Wong, T. Ackerly, N. Yagi, and M. Geso, “Polymer gels impregnated with gold nanoparticles implemented for measurements of radiation dose enhancement in synchrotron and conventional radiotherapy type beams” , *Australas Phys Eng Sci Med*, 2012, doi: 10.1007/s13246-012-0157-x.
- [28] W. Liao, B. Wu, H. Nian, H. Chen, J. Yu, and K. Chiu, “Fabrication of a form- and size-variable microcellular-polymer-stabilized metal nanocomposite using supercritical foaming and impregnation for catalytic hydrogenation,” *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:283, doi: 10.1186/1556-276X-7-283

- [29] H. Du *et al.*, “Photovoltaic Properties of Polymer / Fe₂O₃ / Polymer Heterostructured Microspheres”, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 2329-2332
- [30] V. Amendola and M. Meneghetti, “What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 9, pp. 3027–3046, 2013, doi: 10.1039/c2cp42895d.
- [31] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, “Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review,” *KONA Powder Part. J.*, vol. 2017, no. 34, pp. 80–90, 2017, doi: 10.14356/kona.2017009.
- [32] H. Naser *et al.*, “The role of laser ablation technique parameters in synthesis of nanoparticles from different target types,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 21, no. 11, 2019, doi: 10.1007/s11051-019-4690-3.
- [33] V. Nassisi, D. Doria, and A. Pedone, “Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308 nm wavelength,” *Applied Surface Science* 210 (2003) 262–273, doi: 10.1016/S0169-4332(02)01467-8.
- [34] J. Xiao, P. Liu, C. X. Wang, and G. W. Yang, “External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 87, pp. 140–220, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.02.004.
- [35] H. Imam, K. Elsayed, M. A. Ahmed, and R. Ramdan, “Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation,” *Opt. Photonics J.*, vol. 02, no. 02, pp. 73–84, 2012, doi: 10.4236/opj.2012.22011.
- [36] N. Krstulović *et al.*, “Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 440, pp. 916–925, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.295.
- [37] A. R. Shafiq, A. Abdul Aziz, and B. Mehrdel, “Nanoparticle Optical Properties: Size Dependence of a Single Gold Spherical Nanoparticle,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1083, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1083/1/012040.
- [38] D. Guo, G. Xie, and J. Luo, “Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/1/013001.
- [39] S. K. Jalal and S. A. Mawlood, “Size dependent thermodynamic properties of

- nanoparticles,” *Int. J. Thermodyn.*, vol. 23, no. 4, pp. 245–250, 2020, doi: 10.5541/IJOT.771458.
- [40] K. Sharman, “Chemical and Physical Analyses of Synthesized Silver Nanoparticles,” *Vanderbilt Undergrad. Res. J.*, vol. 9, no. October, pp. 0–9, 2013, doi: 10.15695/vurj.v9i0.3794.
- [41] E. Yuliza, R. Murniati, A. Rajak, Khairurrijal, and M. Abdullah, “Effect of Particle Size on the Electrical Conductivity of Metallic Particles,” *Proc. 2014 Int. Conf. Adv. Educ. Technol.*, vol. 11, no. June 2016, 2015, doi: 10.2991/icaet-14.2014.37.
- [42] A. Hernando, P. Crespo, and M. A. García, “Metallic magnetic nanoparticles.,” *ScientificWorldJournal.*, vol. 5, pp. 972–1001, 2005, doi: 10.1100/tsw.2005.121.
- [43] L. Mädler and S. K. Friedlander, “Transport of Nanoparticles in Gases: Overview and Recent Advances,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 304–342, 2007, doi: 10.4209/aaqr.2007.03.0017.
- [44] B. R. Cuenya, “Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3127–3150, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
- [45] R. Begum *et al.*, “Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 48, no. 6, pp. 503–516, 2018, doi: 10.1080/10408347.2018.1451299.
- [46] A. Casal, R. Cerrato, M. P. Mateo, and G. Nicolas, “3D reconstruction and characterization of laser induced craters by in situ optical microscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 374, pp. 271–277, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.249.
- [47] N. Krstulović and S. Milošević, “Drilling enhancement by nanosecond-nanosecond collinear dual-pulse laser ablation of titanium in vacuum,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4142–4148, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.098.
- [48] P. Klapetek, M. Valtr, D. Nečas, O. Salyk, and P. Dzik, “Atomic force microscopy analysis of nanoparticles in non-ideal conditions,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, pp. 1–9, 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-514.
- [49] A. V. Malm and J. C. W. Corbett, “Improved Dynamic Light Scattering using an

- adaptive and statistically driven time resolved treatment of correlation data,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-50077-4.
- [50] C. F. Holder and R. E. Schaak, “Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7359–7365, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05157.
- [51] D. Metarapi, M. Šala, K. Vogel-Mikuš, V. S. Šelih, and J. T. Van Elteren, “Nanoparticle Analysis in Biomaterials Using Laser Ablation-Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 9, pp. 6200–6205, 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b00853.
- [52] T. L. Doane, C. H. Chuang, R. J. Hill, and C. Burda, “Nanoparticle ζ -potentials,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 317–326, 2012, doi: 10.1021/ar200113c.
- [53] E. Petryayeva and U. J. Krull, “Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 706, no. 1, pp. 8–24, 2011, doi: 10.1016/j.aca.2011.08.020.
- [54] Y. Luo, R. Zhao, and J. B. Pendry, “van der Waals interactions at the nanoscale : The effects of nonlocality,” vol. 111, no. 52, pp. 18422–18427, 2014, doi: 10.1073/pnas.1420551111.
- [55] J. Zou, S. P. Ringer, and C. Jagadish, “Determination of Young’s Modulus of Ultrathin Nanomaterials,” *Nano Lett.* 2015, 15, 8, 5279–5283, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01603.
- [56] B. Wang, L. Zhou, and X. Peng, “Surface and Size Effects on the Specific Heat Capacity”, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 27, No. 1, January 2006, doi: 10.1007/s10765-006-0022-9.
- [57] D. Coetzee, M. Venkataraman, J. Militky, and M. Petru, “Influence of Nanoparticles on Thermal and Electrical Conductivity of Composites”, *Polymers* 2020, 12, 742; doi:10.3390/polym12040742
- [58] H. Mamiya, H. Fukumoto, J. L. Cuya Huaman, K. Suzuki, H. Miyamura, and J. Balachandran, “Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 7, pp. 8421–8432, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c02521.

- [59] L. Gara and Q. Zou, "Friction and Wear Characteristics of Water-Based ZnO and Al₂O₃ Nanofluids," *Tribol. Trans.*, vol. 55, no. 3, pp. 345–350, 2012, doi: 10.1080/10402004.2012.656879.
- [60] L. Xu, H. W. Liang, Y. Yang, and S. H. Yu, "Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 7, pp. 3209–3250, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00208.
- [61] X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda, and P. Chen, "Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 138–146, 2010, doi: 10.1021/ja904307n.
- [62] N. D. Israelsen, C. Hanson, and E. Vargis, "Nanoparticle properties and synthesis effects on surface-enhanced Raman scattering enhancement factor: An introduction," *Sci. World J.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/124582.
- [63] E. Martinsson, *Nanoplasmonic Sensing using Metal Nanoparticles*, Linköping Studies in Science and Technology, Dissertation No. 1624, Linköping 2014.
- [64] S. Piltan and D. Sievenpiper, "Field enhancement in plasmonic nanostructures," *J. Opt. (United Kingdom)*, vol. 20, no. 5, pp. 1–15, 2018, doi: 10.1088/2040-8986/aab87e.
- [65] G. Chen, I. Roy, C. Yang, and P. N. Prasad, "Nanochemistry and Nanomedicine for Nanoparticle-based Diagnostics and Therapy," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 5, pp. 2826–2885, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00148.
- [66] M. Salimi, S. Mosca, B. Gardner, F. Palombo, P. Matousek, and N. Stone, "Nanoparticle-Mediated Photothermal Therapy Limitation in Clinical Applications Regarding Pain Management," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 6, pp. 1–29, 2022, doi: 10.3390/nano12060922.
- [67] K. T. Thurn *et al.*, "Nanoparticles for applications in cellular imaging," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 430–441, 2007, doi: 10.1007/s11671-007-9081-5.
- [68] L. Krce *et al.*, "Bacteria exposed to silver nanoparticles synthesized by laser ablation in water: Modelling E. coli growth and inactivation," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3, Feb. 2020, doi: 10.3390/ma13030653.
- [69] C. Y. Chain, D. Millone, M. A. Cisneros, J. S. Ramirez, and E. A. Vela, "Surface Plasmon Resonance as a Characterization Tool for Lipid Nanoparticles Used in Drug

- Delivery,” *Front. Chem*, vol. 8, p. 605307, 2021, doi: 10.3389/fchem.2020.605307.
- [70] H. I. O. Gomes, C. S. M. Martins, and J. A. V. Prior, “Silver nanoparticles as carriers of anticancer drugs for efficient target treatment of cancer cells,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, 2021, doi: 10.3390/nano11040964.
- [71] L. Fontana *et al.*, “Gold and silver nanoparticles based networks as advanced materials for optoelectronic devices,” *IET Conf. Publ.*, vol. 2016, no. CP704, pp. 2–6, 2016, doi: 10.1049/cp.2016.0896.
- [72] R. X. He, R. Liang, P. Peng, and Y. Norman Zhou, “Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 8, pp. 0–10, 2017, doi: 10.1007/s11051-017-3953-0.
- [73] G. A. Sotiriou *et al.*, “Photothermal killing of cancer cells by the controlled plasmonic coupling of silica-coated Au/Fe₂O₃ nanoaggregates,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 19, pp. 2818–2827, 2014, doi: 10.1002/adfm.201303416.
- [74] D. F. Swinehart, “The Beer-Lambert law,” *J. Chem. Educ.*, vol. 39, no. 7, pp. 333–335, 1962, doi: 10.1021/ed039p333.
- [75] D. Schebarchov, B. Auguie, and E. C. Le Ru, “Simple accurate approximations for the optical properties of metallic nanospheres and nanoshells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 12, pp. 4233–4242, 2013, doi: 10.1039/c3cp44124e.
- [76] K. M. Mayer and J. H. Hafner, “Localized surface plasmon resonance sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857, 2011, doi: 10.1021/cr100313v.
- [77] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, “Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 20, 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.
- [78] M. Xia, P. Zhang, K. Qiao, Y. Bai, and Y. H. Xie, “Coupling SPP with LSPR for Enhanced Field Confinement: A Simulation Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 527–533, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08847.
- [79] P. Biagioni, J. S. Huang, and B. Hecht, “Nanoantennas for visible and infrared radiation,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 75, no. 2, 2012, doi: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.

- [80] N. I. Grigorchuk, “Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 29, no. 12, p. 3404, 2012, doi: 10.1364/josab.29.003404.
- [81] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, “Real origin of lognormal size distributions of nanoparticles in vapor growth processes,” *Nanostructured Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 327–332, 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00128-2.
- [82] L. Melo *et al.*, “Size Distributions of Gold Nanoparticles in Solution Measured by Single-Particle Mass Photometry,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, no. 45, pp. 12466–12475, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c05557.
- [83] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, “New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 25–28, 1999, doi: 10.1088/0957-4484/10/1/006.
- [84] J. Shang and X. Gao, “Nanoparticle counting: Towards accurate determination of the molar concentration,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 21. Royal Society of Chemistry, pp. 7267–7278, Nov. 07, 2014, doi: 10.1039/c4cs00128a.
- [85] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical Constant of the Nobel Metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [86] V. Amendola and M. Meneghetti, “Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4277–4285, 2009, doi: 10.1021/jp8082425.
- [87] P. N. Njoki *et al.*, “Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14664–14669, Oct. 2007, doi: 10.1021/jp074902z.
- [88] A. V. Gaikwad, P. Verschuren, E. Eiser, and G. Rothenberg, “A simple method for measuring the size of metal nanoclusters in solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17437–17443, Sep. 2006, doi: 10.1021/jp063644n.
- [89] L. M. Payne, W. Albrecht, W. Langbein, and P. Borri, “The optical nanosizer-quantitative size and shape analysis of individual nanoparticles by high-throughput widefield extinction microscopy,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 30, pp. 16215–16228, 2020,

doi: 10.1039/d0nr03504a.

- [90] D. W. Mackowski, "Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 11, pp. 2851–2861, 1994.
- [91] K. A. Fuller, "Scattering and absorption cross sections of compounded spheres I Theory for external aggregation," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 12, p. 3251, 1994, doi: 10.1364/josaa.11.003251.
- [92] J. Car and N. Krstulović, "Analytical Model for Determination of Size-Distribution of Colloidal Silver Nanoparticles from Surface Plasmon Resonance Wavelength and Dielectric Functions," *Nanomaterials* 2022, 12(19), 3474, doi: 10.3390/nano12193474
- [93] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, and D. G. Fernig, "Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra," *Anal. Chem.* 2007, 79, 4215-4221, doi: 10.1021/ac0702084.
- [94] Y. Mansour, Y. Battie, A. En Naciri, and N. Chaoui, "Determination of the size distribution of metallic colloids from extinction spectroscopy," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, 2021, doi: 10.3390/nano11112872.
- [95] D. M. Pashkov *et al.*, "Quantitative Analysis of the UV-Vis Spectra for Gold Nanoparticles Powered by Supervised Machine Learning," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 16, pp. 8656–8666, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10680.
- [96] J. C. Martínez, N. A. Chequer, J. L. González, and T. Cordova, "Alternative Metodology for Gold Nanoparticles Diameter Characterization Using PCA Technique and UV-VIS Spectrophotometry," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 6, pp. 184–189, 2013, doi: 10.5923/j.nn.20120206.06.
- [97] D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, and D. G. Fernig, "A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra," *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, 2014, doi: 10.1039/c4an00978a.
- [98] "NanoXact silver nanospheres.", izvor: <https://nanocomposix.com/products/nanoxact-silver-nanospheres-bare-citrate>
- [99] "BioPure silver nanospheres.", izvor: <https://nanocomposix.com/collections/material-silver/products/biopure-silver-nanospheres-bare-citrate>

- [100] “Silver nanoparticles NP7.”, izvor: <https://nanocomposix.com/collections/material-silver/shape-spheres>
- [101] R. Borah and S. W. Verbruggen, “Effect of size distribution, skewness and roughness on the optical properties of colloidal plasmonic nanoparticles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 640, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128521.
- [102] Demtroder, W. (2003) *Laser Spectroscopy*. 3rd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York., doi: 10.1007/978-3-662-05155-9
- [103] B. S. Luk’yanchuk *et al.*, “Peculiarities of light scattering by nanoparticles and nanowires near plasmon resonance frequencies in weakly dissipating materials,” *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 9, no. 9, 2007, doi: 10.1088/1464-4258/9/9/S03.
- [104] D. Paramelle *et al.*, “A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra - supplement,” *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, 2014., doi: 10.1039/c4an00978a
- [105] W. Schlemmer *et al.*, “Green procedure to manufacture nanoparticle-decorated paper substrates,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 12, Nov. 2018, doi: 10.3390/ma11122412.
- [106] S. K. Chandraker, M. K. Ghosh, M. Lal, and R. Shukla, “A review on plant-mediated synthesis of silver nanoparticles, their characterization and applications,” *Nano Express*, vol. 2, no. 2, p. 022008, 2021, doi: 10.1088/2632-959x/ac0355.
- [107] S. Ahmed, Saifullah, M. Ahmad, B. L. Swami, and S. Ikram, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract,” *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.jrras.2015.06.006.
- [108] “Econix silver nanospheres.”, izvor: <https://nanocomposix.com/collections/material-silver/products/econix-silver-nanospheres>
- [109] V. Juve *et al.*, “Size dependent surface plasmon resonance broadening in non-spherical nanoparticles: Single gold nanorods,” *2013 Conf. Lasers Electro-Optics Eur. Int. Quantum Electron. Conf. CLEO/Europe-IQEC 2013*, 2013, doi: 10.1109/CLEOE-IQEC.2013.6801889.
- [110] D. D. Evanoff and G. Chumanov, “Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 37, pp. 13957–13962, 2004, doi: 10.1021/jp0475640.

- [111] Y. Jiang, S. Pillai, and M. A. Green, “Realistic Silver Optical Constants for Plasmonics,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/srep30605.
- [112] V. Ershov, N. Tarasova, and B. Ershov, “Evolution of Electronic State and Properties of Silver Nanoparticles during Their Formation in Aqueous Solution,” *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22(19), 10673, doi: 10.3390/ijms221910673
- [113] M. Shabaninezhad and G. Ramakrishna, “Theoretical Investigation of Size , Shape and Aspect Ratio Effect on the LSPR Sensitivity of Hollow-Gold Nanoshells,” *J. Chem. Phys.* **150**, 144116 (2019), doi: 10.1063/1.5090885
- [114] Ana Paula dos Santos Pereira et al., “Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste,” *Mat. Res.*. 2017. Vol. 20(suppl 2):411-420. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0734
- [115] Taiana She Mir Mui et al., "Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle", *Surface and Coatings Technology*, Volume 352, 2018, p. 338-347, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.014.
- [116] T. E. Agustina, W. Handayani, and C. Imawan, “The UV-VIS Spectrum Analysis From Silver Nanoparticles Synthesized Using Diospyros maritima Blume . Leaves Extract”, *Advances in Biological Sciences Research*, pp. 411–419, 2021., doi: 10.2991/absr.k.210621.070
- [117] O. Aguilar, S. de Castro, M. P. F. Godoy, M. R. S. Dias. Optoelectronic characterization of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films as an alternative to photonic crystals in organic solar cells, *Opt. Mater. Express* **9**, 3638-3648 (2019), doi: 10.1364/OME.9.003638
- [118] S. Mondal, “Nanomaterials for UV protective textiles,” *J. Ind. Text.*, vol. 51, no. 4, pp. 5592S-5621S, 2022, doi: 10.1177/1528083721988949.
- [119] Standards Association of Australia. and Standards New Zealand., “Sun protective clothing : evaluation and classification.,” p. 16, AS/NZS 4399:1996

Curriculum Vitae

Julio Car rođen je 16.02.1993. u Zagrebu. Osnovnu školu pohađao je u Mariji Bistici. Srednjoškolsko obrazovanje završio je u XV. gimnaziji u Zagrebu prilikom kojeg je sudjelovao na natjecanjima iz fizike i astronomije. Postigao je 1., 2. i 3. mjesto na državnim natjecanjima iz astronomije sa vlastitim istraživačkim radovima na temu gravitacijske konstante Zemlje, faza planeta Venere i parametara promjenjivosti Zemljinog magnetskog polja. Sudjelovao je na 3 međunarodne olimpijade iz astronomije i astrofizike i to 2009. u Kini, 2010. u Ukrajini te 2011. u Poljskoj. U suradnji sa Zvezdarnicom Zagreb radio je na istraživačkom projektu modulacije galaktičkog kozmičkog zračenja sunčevim i propagaciji niskofrekventnih valova u ionosferi. Dobitnik je dvije stipendije za izvrsnost Hrvatske školske zaklade CSF i Zaklade Adris. Diplomirao je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu na studiju istraživačke fizike 2017. godine. Doktorski studij upisao je na istom fakultetu i zaposlio se na Institutu za fiziku u Zagrebu kao asistent u grupi za plazmena i laserski primjenjena istraživanja pod vodstvom doc.dr.sc. Nikše Krstulovića. Radio je na istraživanjima procesa laserske ablacije metalnih meta u tekućinama i sinteze koloidnih nanočestica sa aspekta određivanja njihove raspodjele po veličini, ekstinkcijskih udarnih presjeka i koncentracija relevantnih za teorijske i praktične primjene. Bio je suradnik na 4 znanstvena i popularizacijska projekta tijekom dokorskog istraživanja. Glavninu istraživanja napravio je u sklopu projekta HrZZ IP-2019-04-6418 „Laserska sinteza nanočestica i primjene“ pod vodstvom doc.dr.sc. Nikše Krstulovića. Rezultati istraživanja objavljeni su u 8 radova u časopisima zastupljenim u *Current Contents* od čega je prvi autor na 4 rada. Sudjelovao je na 5 znanstvenih konferencija na kojima je prezentirao rezultate svojih istraživanja i održao 1 pozvano predavanje. Sudjelovao je na međunarodnoj ljetnoj školi niskotemperaturne fizike plazme 2020. godine. Koautor je 2 patentne prijave na temu sinteze dvokomponentnih nanočestica korištenjem lasera.

Popis znanstvenih članaka (međunarodna recenzija)

1. D. Blažeka, J. Car, N. Klobučar, A. Jurov, J. Zavašnik, A. Jagodar, E. Kovačević, N. Krstulović *Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles*
Materials **13**, 4357 (2020)
DOI: 10.3390/ma13194357
2. J. Car, D. Blažeka, T. Bajan, L. Krce, I. Aviani, N. Krstulović *A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids*
Appl. Phys. A **127**, 838 (2021)
DOI: 10.1007/s00339-021-04966-z
3. K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, S. Malinowski, C. Wardak *Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions*
Talanta **243** 123335 (2022)
DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123335
4. D. Blažeka, J. Car, N. Krstulović *Concentration Quantification of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of a Ti Target in Water*
Materials **15**, 3146. (2022)
DOI: 10.3390/ma15093146
5. J. Car, D. Blažeka, N. Krstulović *Advanced quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids*
Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **290** 108318 (2022)
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108318

6. J. Car, N. Krstulović *Fitting Procedure to Reconstruct the Size Distribution and the Concentration of Silver Colloidal Nanoparticles from UV-Vis Spectra*
Nanomaterials, **12** 3302 (2022)
DOI: 10.3390/nano12193302

7. J. Car, N. Krstulović *Analytical Model for Determination of Size-Distribution of Colloidal Silver Nanoparticles from Surface Plasmon Resonance Wavelength and Dielectric Functions*
Nanomaterials, 12 3474 (2022)
DOI: 10.3390/nano12193474

8. R. Radičić, D. Maletić, D. Blažeka, J. Car, N. Krstulović *Synthesis of Silver, Gold, and Platinum Doped Zinc Oxide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Water*
Nanomaterials, 12 3484 (2022)
DOI: 10.3390/nano12193484

Patenti

1. Patentna prijava (broj P20211098A, nositelj prava: Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska), autori: N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, D. Maletić, M. Rakić *Metoda proizvodnje dvokomponentnih nanočestica korištenjem lasera*
2. Patentna prijava (broj P20220951A, nositelj prava: Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska), autori: N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, D. Maletić, R. Radičić, M. Rakić, *Metoda proizvodnje dvokomponentnih nanočestica iz dvokomponentne mete korištenjem lasera*