

Fenomeni sekundarne nukleacije i termoplazmowski efekt

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek

Ivan Petranović

*univ. mag. chem.*

# Fenomeni sekundarne nukleacije i termoplazmowski efekt

Kemijski seminar I

Zagreb, 2026.

## Sadržaj

Kratki pregled i preliminarni bilješke.....	2
1. Termodinamika sekundarne nukleacije.....	4
1.1. Uvod .....	4
1.2. Klasična teorija nukleacije <sup>2</sup> .....	4
1.3. Sekundarna nukleacija <sup>1</sup> .....	5
1.4. Primjer: nukleacija paracetamola i indikatori stabilizacije <sup>1</sup> .....	6
2. Termoplazmonski efekt .....	8
2.1 Uvod: plazmoni i lokalizirana površinska plazmonska rezonancija (LSPR).....	8
2.2 Osnovne veličine i presjeci .....	9
2.3 Termoplazmonska svojstva zlatnih nanočestica <sup>11</sup> .....	10
2.3.1 Termoplazmonski efekt u pojedinačnim nanočesticama .....	10
2.3.2 Proširenje modela na druge oblike: Laplaceov radijus .....	12
2.3.3 Proširenje na složaje čestica .....	13
2.4 Kolektivno zagrijavanje u koloidnoj disperziji nanočestica <sup>7</sup> .....	13
3 Objedinjena perspektiva .....	14
3.1 Otvorena pitanja.....	14
3.2 Preliminarni eksperimentalni podatci .....	14
3.3 Računalne metode istraživanja nukleacije i termoplazmog efekta .....	15
4 Dodatci .....	15
4.1 Dodatak A: Klasična teorija nukleacije <sup>2</sup> .....	15
4.2 Heterogena nukleacija i efektivna površinska energija.....	16
4.3 Dodatak B: Hamakerova teorija <sup>1</sup> .....	17
5 Izvori.....	19

## Kratki pregled i preliminarne bilješke

U ovom se eseju diskutira fenomen stvaranja nanočestica posredovanjem svjetosti. Posebice se diskutiraju fenomeni sekundarne nukleacije (uz poneku aluziju na rast) metalnih nanočestica koje su osjetljive na termoplazmonsik efekt. Nakon uvođenja dvaju glavnih tema u iduća dva dijela posvećuje im se s objedinje perspektive uz prikaz preliminarne eksperimentalnih rezultata provedenih u jednom od laboratorija, partnera na projektu (POTENTIALS, Plasmon-Assisted Secondary Nucleation and Growth of Nanoparticles, HRZZ IP-2022-10-3456) u sklopu kojeg će se doktorska disertacija izraditi.

Zbog praktičnosti, dulji izračuni i formalni detalji su skupljeni u Dodatcima. Dva središnja rada odabrana za ovaj esej su [I] i [II] navedeni ispod. Sve ostale komplementarne reference se nalaze u popisu izvora na kraju eseja.

[I] L. Bosetti, B. Ahn, M. Mazzoti, *Cryst. Growth Des.* 22 (2022), 87–97

[II] G. Baffou, R. Quidant, F. J. G. de Abajo, *ACS Nano* 4 (2010), 709–716

## 1. Termodinamika sekundarne nukleacije

### 1.1. Uvod

Nukleacija je, uz rast, jedan od dva osnovna procesa koji čine kristalizaciju. To je proces kroz koji se atomi i molekule otopljene tvari okupljaju i stvaraju nova mjesta zvana klasteri na koje se daljnje jedinice mogu nakupiti.

Primarna nukleacija se događa bez prisutnosti drugih kristala ili uz prisutstvo kristala koji interakcijama ne utječu na proces. Primarna nukleacija koja se događa u glavnini otopine se naziva primarnom, a ona koja se događa na nekoj površini ili granici faza se naziva heterogenom. Sekundarna nukleacija se događa kada međudjelovanja drugih kristala direktno pridonose nukleaciji.<sup>1</sup>

Iako se kristalizacija događa i u otopinama i u talinama, modeli opisani u ovom eseju su originalno namjenjeni za otopine. Moguće ih je podesiti da rade za taline, ali otopine su u ovom slučaju od primarnog interesa te će se esej baviti samo njima.

### 1.2. Klasična teorija nukleacije<sup>2</sup>

Homogena nukleacija se može modelirati klasičnom teorijom nukleacije (*Classical Nucleation Theory*, CNT). U toj se teoriji razmatraju dva energetska doprinosa klasteru: prvi uzima u obzir slobodnu energiju potrebnu za dodati još jednu jedinku klasteru, a drugi stvaranje granice između klastera i glavnine. Slobodna energija formiranja klastera s  $N$  čestica,  $\Delta G_{\text{hom}}$ , odnosno razlika između  $N$  jedinki otopljene tvari i klastera od  $N$  jedinki se može izraziti ovako:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -Nk_{\text{B}}T \ln S + \gamma b N^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

Gdje je  $k_{\text{B}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura sustava,  $S$  omjer prezasićenosti koji je za razrijeđene otopine jednak omjeru umnoška koncentracija jedinki otopljene tvari i njenog produkta topljivosti,  $\gamma$  površinska energija i  $b$  geometrijski parametar s jedinicama površine. Parametar  $b$  predstavlja odnos toga koliko dodavanje nove jedinice klasteru doprinosi njegovom oplošju u odnosu na njegov volumen. CNT pretpostavlja da su klasteri sferni te za njih vrijedi  $b = v_0^{\frac{2}{3}} \sqrt{36\pi}$  gdje je  $v_0$  volumen kojeg zauzima jedna jedinka u klasteru. S obzirom da je omjer oplošja i volumena najmanji za kuglu, bilo koji drugi oblik će veću vrijednost parametra  $b$ . Prvi član jednadžbe (1) je negativan jer predstavlja smanjenje slobodne energije i proporcionalan je prvoj potenciji broja jedinki u klasteru:  $(N^{\frac{1}{d}})^d = N$ , gdje je  $d = 3$ . Drugi član predstavlja povećanje energije zbog stvaranja granice među fazama tijekom nastanka klastera i proporcionalan je s  $(N^{\frac{1}{d}})^{d-1} = N^{\frac{2}{3}}$ .

Analiza stacionarnog stanja jednadžbe (1):  $\frac{d\Delta G_{\text{hom}}}{dN} = 0$  pokazuje da postoji kritična veličina klastera  $N^*$

$$N^* = \frac{8\gamma^3 b^3}{27k_{\text{B}}^3 T^3 (\ln S)^3} \quad (2)$$

do koje je rast klastera energetski nepovoljan, a nakon koje postane energije povoljan. Toj veličini odgovara razlika Gibbsove slobodne energije za stvaranje klastera kritične veličine (također zvanog embrij):

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{4\gamma^3 b^3}{27k_{\text{B}}^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (3)$$

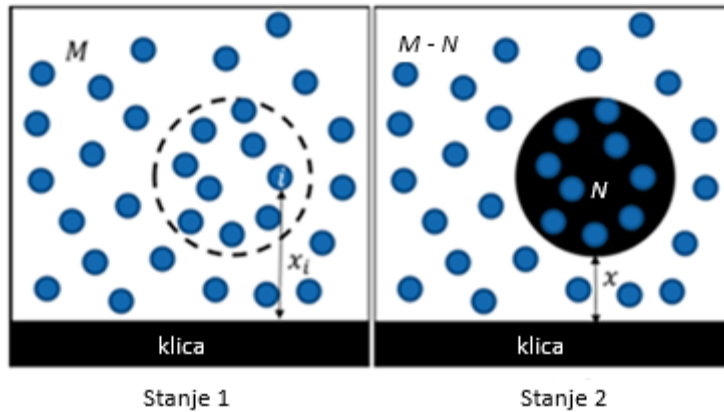
koja odgovara energetskej barijeri koja mora biti savladana da bi promjena faze započela. Detaljniji opis Klasične teorije nukleacije se nalazi u Dodatku A.

### 1.3. Sekundarna nukleacija<sup>1</sup>

Do sekundarne nukleacije dolazi u blizini površine klice. Postoji više mehanizama kroz koje se događa<sup>3</sup>, a jedan od njih je nukleacija pogonjena nemolekulskim interakcijama s tom klicom. Sekundarna interakcija kroz međučestičnu intrakciju (*Secondary Nucleation by Interparticle Energies, SNIPE*) je model koji opisuje takve interakcije baziran na perturbaciji klasične teorije nukleacije. S obzirom da klasteri nastaju u blizini klice, a ne na njejoj površini, volumen i površina klastera su jednaki kao za homogenu nukleaciju, dok se za interakcije s klicom uvode dva nova člana na sljedeći način:

$$\Delta G_{\text{sec}} = -Nk_B T \ln S + \gamma b N^{\frac{2}{3}} + E_{IP}^c(N, x) - \sum_{i=1}^N E_{IP}^m(x_i) \quad (4)$$

Ovdje  $E_{IP}^c(N, x)$  opisuje interakciju novostvorenog klastera s obližnjom klicom, dok  $E_{IP}^m(x_i)$  opisuje interakciju svake pojedine jedinke klastera kakve je imala prije nastanka klastera. Udaljenost klastera od površine klice je označena s  $x$ , dok su  $x_i$  pojedinačne udaljenosti jedinki od klice. Novi članovi predstavljaju promjenu interakcija jedinki s klicom između bivanja u glavnini otopine i bivanja u klasteru. (Slika 1)



Slika 1. Nastanak klastera s  $N$  jedinki. Prije nastanka svaka jedinka ima zasebne interakcije s klicom koje ovise o udaljenosti od površine. Nakon formiranja klastera, klaster kao cjelina međudjeluje s klicom dok je  $N$  jedinki efektivno uklonjeno iz otopine.<sup>1</sup>

Za procjenu doprinosa ovih dvaju članove koristi se metoda koju je razvio Hamaker<sup>4</sup> u kojoj se procjenjuje energija zbog Lennard-Jones potencijala između čestica na razmaku  $d$ :

$$E_{IP}^{\text{mol-mol}} = -\frac{a}{d^6} + \frac{b}{d^{12}} \quad (5)$$

gdje su  $a$  i  $b$  empirijske konstante. Doprinos energiji se prvo integrira za svaku točku klice, za neku točkastu česticu, a zatim se taj izraz integrira za cijeli volume klastera. Detaljniji opis kalkulacije se nalazi u Dodatku B. i u pratećim informacijama reference [1].

Koristeći Hamakerovu teoriju<sup>4</sup>,  $E_{IP}^c(N, x)$  se može zapisati kao:

$$E_{IP}^c(N, x) = -\frac{A_c}{6} \left[ \frac{2R_N(x + R_N)}{x(x + 2R_N)} - \ln \left( 1 + \frac{2R_N}{x} \right) \right] + \frac{A_c \sigma_0^6}{7560} \left[ \frac{8R_N + x}{(2R_N + x)^7} + \frac{6R_N - x}{x^7} \right] \quad (6)$$

gdje dva člana na desnoj strani odgovaraju privlačnim van der Waalsovima interakcijama i odbojnim Bornovim interakcijama. Ovdje  $R_N$  odgovara radijusu klastera s  $N$  jedinki kojeg se može odrediti

razmatranjem geometrije,  $\sigma_0$  je Bornov promjer, a  $A_c$  je Hamakerova konstanta koja odgovara jačini van der Waalsovih interakcija između klastera i klice.

Dva granična slučaja jednadžbe (6) su kada je klaster jako daleko od klice ( $x \gg R_N$ ) i kada je jako blizu klici ( $x \ll R_N$ ). U prvom slučaju, jednadžba (6) se svode na:

$$E_{IP, x \gg R_N}^c(N, x) = -\frac{A_c}{6} [0 - \ln(1 + 0)] + \frac{A_c \sigma_0^6}{7560} \left[ \frac{1}{x^6} + \frac{-1}{x^6} \right] = -\frac{A_c}{6} [0] + \frac{A_c \sigma_0^6}{7560} [0] = 0 \quad (7)$$

što očekivano znači da utjecaj blizine klice iščezne. Za drugi slučaj, jednadžba (6) se svode na oblik:

$$E_{IP, x \ll R_N}^c(N, x) = -\frac{A_c}{6} \left[ \frac{R_N}{x} - \ln \left( 1 + \frac{2R_N}{x} \right) \right] + \frac{A_c \sigma_0^6}{7560} \left[ \frac{1}{16(R_N)^6} + \frac{6R_N}{x^7} \right] \quad (8)$$

Taj izraz nije definiran što označava prestanak primjenjivosti ovog modela.

Zbog načina izračuna (Dodatak B), izraz u jednadžbi (6) je isti bez obzira nalaze li se čestice u klasteru ili u otopini tako da se i drugi novi član u jednadžbi (4) može izraziti ovako:

$$\sum_{i=1}^N E_{IP}^m(x_i) = -\frac{A_m}{6} \left[ \frac{2R_N(x + R_N)}{x(x + 2R_N)} - \ln \left( 1 + \frac{2R_N}{x} \right) \right] + \frac{A_m \sigma_0^6}{7560} \left[ \frac{8R_N + x}{(2R_N + x)^7} + \frac{6R_N - x}{x^7} \right] \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^N E_{IP}^m(x_i) = \frac{A_m}{A_c} E_{IP}^c(N, x) \quad (10)$$

gdje je  $A_m$  Hamakerova konstanta za interakcije između pojedinačnih jedinki i klice.

Kombiniranjem jednadžbi (4) i (10) dobije se:

$$\Delta G_{sec} = -Nk_B T \ln S + \gamma b N^{\frac{2}{3}} + \left( 1 - \frac{A_m}{A_c} \right) E_{IP}^c(N, x) \quad (11)$$

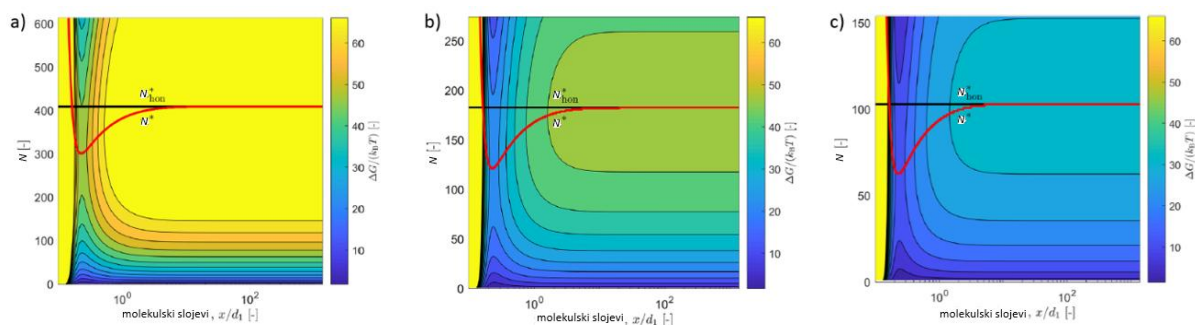
Ovaj izraz pokazuje da SNIPE uz perturbaciju CNT-a uvodi novu varijablu: udaljenost klastera od klice. Kao što je već objašnjeno, kada se klaster nalazi jako daleko od klice, zadnji član jednadžbe (11) nestane i model se svode na CNT, odnosno jednadžbu (1).

#### 1.4. Primjer: nukleacija paracetamola i indikatori stabilizacije<sup>1</sup>

Provedeno je računalno istraživanje ovisnosti kritične veličine klastera o udaljenosti od klice i prezasićenosti za paracetamol u vodi kao primjer gore opisanog modela sekundarne nukleacije. Autori su uzeli parametre paracetamola iz literature te su izračunali  $\Delta G_{sec}$  za raspone vrijednosti  $N$  i  $x$  za tri prezasićenosti i pronašli tri veličine koje su pogodne za opis sustava koji podliježu sekundarnoj nukleaciji.

Iz tih su računa nastali grafovi na Slici 2 koji svi prikazuju kvalitativno jednako ponašanje sustava. Neposredno ponad površine klice kritična veličina raste do iste razine kao što predviđa CNT, što znači da SNIPE ne predviđa promociju nukleacije na površini. Na udaljenosti od nekoliko molekulskih slojeva ima sloj gdje dolazi do znatnog sniženja kritične veličine klastera u odnosu na CNT te je to područje u kojem može doći do sekundarne nukleacije. Iznad tog sloja se kritična veličina asimptotski približava onoj koju predviđa CNT te je efekt blizine klice zanemariva dalje od oko pedeset molekulskih slojeva.

## Fenomeni sekundarne nukleacije i termoplazmionski efekt



Slika 2. Promjena Gibbsove slobodne energije za stvaranje klastera paracetamola u ovisnosti o udaljenosti od klice za prezasićenosti a) 1.5, b) 1.7 i c) 1.9 kakve ih predviđa SNIPE teorija. Crvena linija predstavlja kritičnu veličinu klastera ovisno o udaljenosti od klice.<sup>1</sup>

Nadalje, istraživanje je odabralo tri indikatora stabilnosti koje se može upotrijebiti za kvantifikaciju mogućnosti sekundarne nukleacije. Prvi od njih je faktor pojačanja prezasićenja  $E_{st}(N, x)$ :

$$E_{st}(N, x) = e^{-\frac{1 \Delta G_{IP}}{N k_B T}} \quad (12)$$

koji je prirodno definiran iz zadnjeg člana jednadžbe (11),  $\Delta G_{IP} = \left(1 - \frac{A_m}{A_c}\right) E_{IP}^c(N, x)$ . To je mjera koliko stabilizacija klastera blizinom klice smanjuje energetska barijeru potrebnu za stvaranje klastera od  $N$  jedinki. Koristeći taj izraz jednadžba 8 se može zapisati:

$$\Delta G_{sec} = -N k_B T \ln(E_{st} S) + \gamma b N^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

Tako se uzrok sekundarne nukleacije također može opisati kao dodatno prezasićenje koje nastaje zato što međumolekulske interakcije u blizini klice lokalno snižavaju topljivost otopljene tvari.

Drugi indikator je stabilizacijska udaljenost  $x_{st}$ . Riječ je o maksimalnoj udaljenosti na kojoj dolazi do značajnog sniženja kritične veličine klastera. Značajno sniženje se ovdje definira odabirom proizvoljne vrijednosti  $\varepsilon$  i izračunom najveće udaljenosti za koju je relativno sniženje kritične veličine klastera:

$$v(S, x) = \frac{N^* - N_{sec}^*(S, x)}{N^*} \quad (14)$$

veće ili jednako toj vrijednosti. Autori istraživanja su za paracetamol odabrali  $\varepsilon = 0,01$ . Primjena ovog indikatora na neki drugi sustav bi zahtjevala odabir vrijednosti na osnovu preliminarnih mjerenja.

Zadnji indikator stabilizacije je maksimalno relativno smanjenje kritične veličine,  $\lambda^*$ , koje je maksimalna moguća vrijednost  $v(S, x)$  za dano prezasićenje.

Dodatno je provedeno istraživanje kako indikator stabilizacije ovisi o Hamakerovoj konstanti  $A_c$  i o Bornovom promjeru. Povećanje Hamakerove konstante, koja odgovara jakosti van der Waalsovih interakcija dovodi do rasta svih triju indikatora stabilnosti, dok povećanje Bornovog promjera koji odgovara jakosti Bornovih interakcija dovodi do smanjenja pojačanja prezasićenja i stabilizacijske udaljenosti što je očekivano ponašanje.

Konačno, SNIPE model opisan u ovom radu je uspoređen s ranijim modelom sekundarne nukleacije koagulacijom embrija (*embryo coagulation secondary nucleation*, ECSN). ECSN modelira sekundarnu nukleaciju kroz „katastrofalne“ događaje u kojima se klasteri prilijepe na površinu klice, rastu na njoj i onda se odvoje od klice zbog sila smicanja unutar tekućine.<sup>5</sup> Komentira se da SNIPE omogućuje bolji opis određenih fenomena, ali da ni SNIPE ne vodi računa o elektrostatičkim interakcijama u ionskim otopinama. Ta opaska se može protumačiti kao otvoreno pitanje za buduća istraživanja.

## 2. Termoplazmوني efekt

### 2.1. Uvod: plazmoni i lokalizirana površinska plazmوني rezonancija (LSPR)

Plazmoni su kvantizirane oscilacije gustoće elektrona. Plazmoni se uglavnom dijele na volumne i površinske, dok se površinski plazmoni dodatno dijele na površinske plazmone-polaritone i na lokalizirane površinske plazmone. Zajenički medij u kojima se svi navedeni plazmoni mogu dogoditi je metal jer se u metalu delokalizirani vanjski elektroni ponašaju kao plazma.<sup>6</sup>

Volumni plazmoni su promjene gustoće elektrona u glavnini metala zbog promjene okolnog elektičnog polja. Površinski plazmoni-polaritoni su pojava koja nastaje kada zraka svjetlosti upadne na granicu s fazom čija dielektrična funkcija ima veliku imaginarnu komponentu (npr. metal) što omogućuje formiranje oscilacije koja putuje po površini takve faze.<sup>6</sup>

Konačno, lokalizirana površinska plazmوني rezonancija je fenomen koji se događa kada se čestica nanometarske veličine podvrgne oscilirajućem električnom polju čija je valna duljina nekoliko redova veličine veća od karakteristične veličine čestice. U ovom slučaju elektroni osciliraju po površini i te oscilacije mogu uhvatiti dio energije elektromagnetskog vala. Kako bi se to dogodilo, čestice moraju biti dovoljno male kako bi se elektroni mogli koherentno gibati po površini i kako bi elektromagnetski vlakovi koji padaju na njih nosili dovoljno energije za znatno hvatanje. Grijanje nanočestica zbog apsorpcije svjetla uz konstantno raspršenje topline kroz metal se zove termoplazmوني efekt.<sup>6</sup>

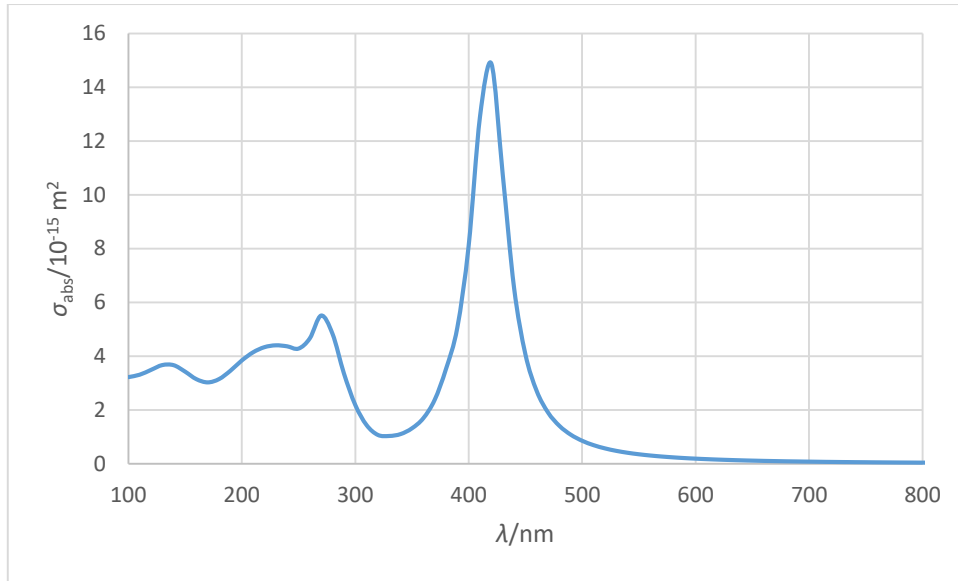
Količina energije koja se ukloni iz upadne zrake kroz neki mehanizam interakcije je opisana optičkim presjekom. Formalne jednostavnosti radi, ti se presjeci mogu definirati kao snaga  $P$  uklonjena iz upadne zrake po jedinici njenog intenziteta. Riječ „presjek“ dolazi od toga što ima dimenziju površine. Upadni intenzitet  $I_i$  je definiran kao upadna snaga  $P_i$  po jedinici proizvoljne referentne površine ravninskog vala:

$$I_i = \frac{P_i}{A} \quad (15)$$

Optički presjek  $\sigma$  je onda:

$$\sigma = \frac{P}{I_i} = \frac{P}{P_i} A \quad (16)$$

Kako je  $P_i$  proporcionalan  $A$  za uniformni upadni val,  $\sigma$  je neovisan o odabranoj referentnoj površini. Drugim riječima,  $\sigma$  je jedinična površina upadnog vala skalirana za frakciju snage uklonjenu iz njega kroz neku interakciju s česticom. Svjetlost može međudjelovati s objektom na više načina koji se ugrubo mogu podijeliti na apsorpciju i raspršenje. Svakom od tih mehanizama se može pridružiti zaseban presjek, a njihov zbroj predstavlja totalni „ekstinkcijski presjek“,  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}} \cdot S$  obzirom da termoplazmوني efekt opisuje toplinsko raspršenje zbog apsorpcije svjetlosti, glavni fokus je na apsorpcijskim spektrima  $\sigma_{\text{abs}}$  (odnosno  $P \equiv P_{\text{abs}}$  u jednadžbama (15) i (16)). Optički presjeci mogu biti veći od geometrijskog presjeka čestice jer postojanje čestice uzrokuje interakcije i s valovima koji prolaze blizu nje, a ne samo onima koji udaraju u njenu površinu. Optički presjeci su definirani za specifičnu česticu, valnu duljinu, medij i polarizaciju te mogu znatno varirati ovisno o tim parametrima. Slika 3 sadrži primjer apsorpcijskog spektra.



Slika 3. Izračunati apsorpcijski spektar zlatnih nanosfera radijusa 20 nm u void.

## 2.2. Osnovne veličine i presjeci

Teorijsko razmatranje termoplazmionskog efekta započinje osvrtnom na opću formu Poissonove jednadžbe:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} g dV = \int_{V(t)} \Sigma_g dV - \oint_{S(t)} \vec{J}_g \cdot d\vec{A} \quad (17)$$

Ta jednadžba kaže da promjena gustoće općenite veličine  $g$  u nekom volumenu  $V$  odgovara zbroju izvornog člana  $\Sigma_g$  u volumenu  $V$  i ukupnog toka te iste veličine  $\vec{J}_g$  kroz granicu tog volumena  $\vec{A}$ . Može se pokazati da se pod pretpostavkom stacionarnog stanja jednadžba (17) svodi na:

$$-\Sigma_g = \vec{\nabla} \cdot (k\vec{\nabla}g) \quad (18)$$

gdje je  $\vec{J}_g = -k\vec{\nabla}g$  opći izraz za tok, a  $k$  fenomenološka konstanta.

Za potrebe ovog eseja toplina je veličina označena s  $g$  u prethodnoj jednadžbi postaje;

$$\vec{\nabla} \cdot (\kappa\vec{\nabla}T) = -p \quad (19)$$

gdje je  $\kappa$  toplinska vodljivost medija za koji je jednadžba riješena, a  $T$  profil termodinamičke temperature a  $p$  gustoća snage izvora topline. Odnos gustoće snage i svojstava upadne svjetlosti ovdje neće biti uzete u obzir.

Prije nastavka potrebno je opravdati primjenivost pretpostavke stacionarnog stanja. Prije stacionarnog stanja, sistem je opisan ovako:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\kappa\vec{\nabla}T) + p \quad (20)$$

gdje je  $\rho$  gustoća mase a  $c_p$  toplinski kapacitet pri stalnom tlaku. Dimenzionalna analiza jednadžbe (20) pokazuje da je vremenska skala  $\tau$  potrebna za dostizanje stacionarnog stanja:

$$\tau \sim \frac{R^2}{D} \quad (21)$$

gdje je  $D$  toplinska difuzivnost definirana kao  $D = \frac{\kappa}{\rho c_P}$ , a  $R$  tipična veličina čestice. Toplinska difuzivnost vode je  $D = 1.43 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ , a veličina čestica je na nanometarskoj skali, takod da je  $\tau$  reda veličine desetina mikrosekundi što je dovoljno brzo da bude makroskopski zanemarivo.

### 2.3. Termoplazmionska svojstva zlatnih nanočestica<sup>11</sup>

Slijedi opis računalnog istraživanja zlatnih nanočestica u vodi obasjanih konstantnim monokromatskim izvorom provedenog kako bi se proučilo ponašanje pojedinačnih čestica, dimera i jednodimenzijskih nizova čestica ovisno o geometrijskom rasporedu sustava. Za daljnje istraživanje se očekuje da će primarni fokus biti na koloidnim disperzijama metalnih nanočestica.

#### 2.3.1. Termoplazmionski efekt u pojedinačnim nanočesticama

Toplinska vodljivost u metalima je stotinama puta veća nego u vodi tako da toplina kroz metal putuje puno brže. S obzirom na to može se uvesti aproksimacija da je temperatura u cijeloj nanočestici jednaka ako je nanočestica dovoljno mala.

Razmotrimo jednu zlatnu nanosferu radijusa  $R$ . Prema rješenju Poissonove jednadžbe asociirane s jednadžbom (19):

$$\nabla^2 T = -\frac{p}{\kappa}$$

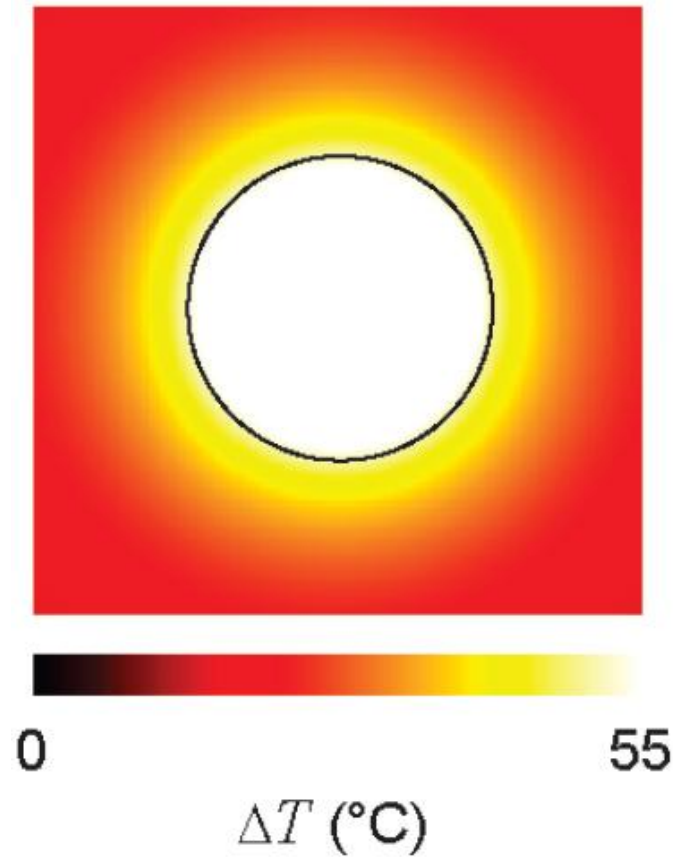
Rješenje jednadžbe uz navedene pretpostavke je da je povećanje temperature u odnosu na neosvijetljeni sustav:

$$\Delta T = \Delta T_{NP} \frac{R}{r} \quad (22)$$

izvan čestice, a

$$\Delta T = \Delta T_{NP} \quad (23)$$

unutar nje (Slika 4).  $\Delta T_{NP}$  je povećanje temperature na površini nanočestice.



Slika 4. Distribucija ravnotežnog povećanja temperature za zlatnu nanosferu promjera 100 nm u vodi pri intenzitetu upadnog svjetla  $1 \frac{\text{mW}}{\mu\text{m}^2}$ .

$\Delta T_{NP}$  ovisi o totalnoj snazi apsorpcije čestice

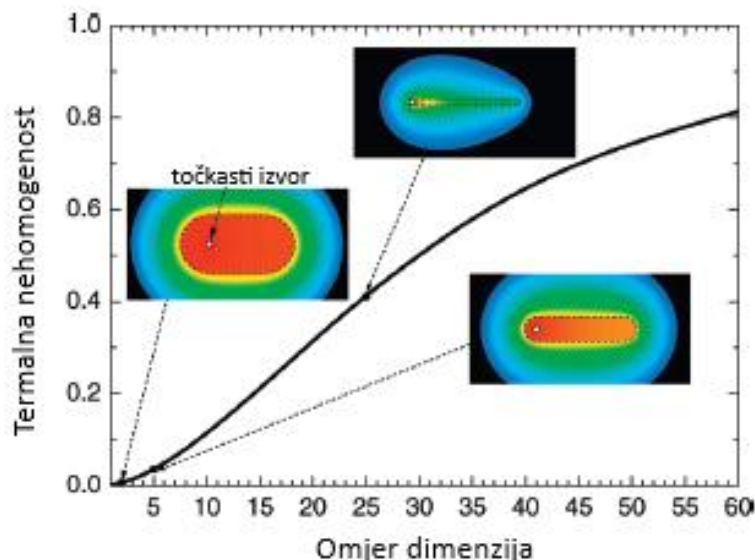
$$P = \int p(\vec{r}) d\vec{r} = \sigma_{\text{abs}} I \quad (24)$$

gdje je  $p(\vec{r})$  gustoća snage apsorbirane u točki  $\vec{r}$ ,  $\sigma_{\text{abs}}$  apsorpcijski presjek, a  $I$  ozračenje zbog upadne svjetlosti koje je obično poznato iz eksperimentalnog postava. Uzevši u obzir sfernu simetriju problema, totalni izraz za  $\Delta T_{NP}$  je:

$$\Delta T_{NP} = \frac{\sigma_{\text{abs}} I}{4\pi R \kappa_{\text{water}}} = \frac{P}{C_{\text{th}}} \quad (25)$$

s  $C_{\text{th}} = 4\pi R \kappa_{\text{water}}$  definiranim kao toplinski kapacitet nanočestice (u vodi).

Pretpostavka konstantne temperature u čestici je provjerena tako da je gore opisana snaga apsorpcije koncentrirana u središtu kape zlatnog nanoštapića (Slika 5). Rezultati pokazuju da aproksimacija vrijedi za omjere duljine i debljine do 10.



Slika 5. Računalna simulacija distribucije porasta temperature za nanocjevčice raznih omjera dimenzija gdje je cijela snaga apsorpcije aplicirana na točku u središtu jedne kape. Aproximacija konstantne temperature unutar nanočestice vrijedi za male omjere dimenzija<sup>11</sup>.

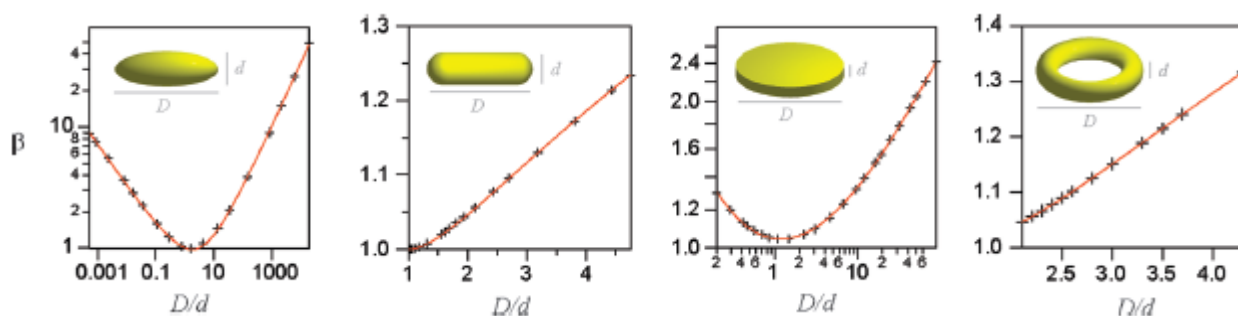
Figure 5. Computer simulation of the temperature increase distribution for nanorods of various aspect ratios where whole absorption power is applied to one point at the centre of one of the caps. The approximation of constant temperature throughout the nanoparticle is valid for small aspect ratios.

### 2.3.2. Proširenje modela na druge oblike: Laplaceov radijus

Prethodno opisan model se može perturbirati kako bi se u obzir uzeli različiti oblici nanočestica tako što se svakom obliku pridoda bezdimenzijski parametar  $\beta$ . Toplinski kapacitet takve čestice se onda može poopćiti:

$$C_{th} = 4\pi R_{eq}\beta\kappa_{water} \quad (26)$$

gdje je  $R_{eq}$  radijus kugle istog volumena kao nanočestice u pitanju. Slika 6 pokazuje izračunatu ovisnost parametra  $\beta$  za nekoliko geometrija o omjeru njihovih karakterističnih mjera. Vrijedi primijetiti da je  $\beta > 1$  za sve proučavane oblike, što implicira da je kugla optimalan oblik za zadržavanje topline. To bi mogao biti slučaj zato što je kugla geometrijsko tijelo s najmanjim oplošjem za zadani volumen.



Slika 6. Ovisnost geometrijskog parametra  $\beta$  o omjeru karakterističnih mjera za elipsoide, štapiće, diskove i toruse. Za omjere koji odgovaraju kugli,  $\beta = 1$ , a za ostale poprima veće vrijednosti.<sup>11</sup>

### 2.3.3. Proširenje na slaganja čestica

Ovaj se model također može proširiti na dimere i nizove.

Provedene su simulacije sustava dimera i nizova gdje se promatrala distribucija zagrijavanja u ovisnosti o razmaku čestica i kutu pod kojim svjetlost upada na os duž koje su čestice poredane, uz ostale već opisane parametre. Otkriveno je da ovisno o kutu upada svjetlosti može doći do zasjenjenja zbog kojeg se povećanje temperature svake čestice u nizu razlikuje. Istraživanje završava opaskom o tome da se ova metoda može poopćiti na proizvoljne distribucije i oblike nanočestica.

### 2.4. Kolektivno zagrijavanje u koloidnoj disperziji nanočestica<sup>7</sup>

Makroskopski gledano, do povećanja temperature ne dolazi samo zbog utjecaja samo jedne nanočestice, nego zbog doprinosa mnogih nanočestica u cijeloj disperziji. Kombinirano povećanje temperature se ponaša kao Greenova funkcija i može biti zapisano kao:

$$\Delta T_N = \sum_{i=1}^N \Delta T_{NP,i} = \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_{\text{abs}} I}{4\pi\kappa_{\text{water}} R_i} \quad (27)$$

Za izračun sume se može upotrijebiti aproksimacija kontinuuma i izraz pretvoriti u integral. Kako bi se utvrdilo je li kontribucija zagrijavanju od susjednih čestica značajna, potrebno je razmotriti gustoću nanočestica u disperziji. Ispada da se za to može upotrijebiti parametar  $\zeta_m$ :

$$\zeta_1 = \frac{d}{a \ln N} \quad (28)$$

$$\zeta_{m>1} = \frac{d}{aN^{\frac{m-1}{m}}}$$

gdje je  $m = 1,2,3$  broj dimenzija,  $d$  proječan razmak između susjednih čestica,  $a$  tipična veličina nanočestice, a  $N$  broj čestica u disperziji.

Kada je  $\zeta_m \gg 1$ , čestice su toliko udaljene jedne od drugih da je relevantno sam zagrijavanje uzrokovano u samoj čestici, a kada je  $\zeta_m \ll 1$ , čestice su toliko gusto naslagane da kolektivno zagrijavanje dominira što uvelike povećava povećanje temperature.

### 3. Objedinjena perspektiva

Slijedi kratak pregled tema koje se pojave kada se fenomeni opisani u prethodne dvije sekcije razmatraju zajedno.

#### 3.1. Otvorena pitanja

Istraživanje u projektu je motivirano mogućnošću proizvodnje metalnih nanočestica (Au, Ag) sekundarnom nukleacijom. Iako se sekundarna nukleacija događa sama od sebe, očekuje se da bi ju prisutnost temperaturnih gradijenata u okolici čestica generiranih grijanjem zbog termoplazmionskog efekta mogla znatno poboljšati. Kako bi se ta mogućnost istražila potrebno je provesti parametarsku studiju kako bi se otkrilo pod kojim uvjetima dominira homogena, pod kojim heterogena, a pod kojim sekundarna (SNIPE) nukleacija.

Parametri od najvećeg interesa su temperatura, koncentracija (odnosno prezasićenost) i geometrija površine klice. Naravno, drugi parametri će doći iz konkretne metode unošenja metalnih iona u glavninu otopine (koncentracije reagensa, pH, i sl.). Iz diskusije u prvoj sekciji se može vidjeti da su heterogena i sekundarna nukleacija u kompeticiji u blizini površina. Do heterogene nukleacije dolazi zbog smanjenja površine klastera, dok do sekundarne nukleacije dolazi zbog interakcija koje lokalno smanjuju topljivost u blizini klice. Tako se s kvalitativnog stajališta može postaviti hipoteza da će „hrapava“ klica s nepravilnom površinom ili kompozicijom znatno različitom od preferirane čvrste faze otopljene tvari preferirano poticati sekundarnu nukleaciju. Slično, ako je klica od tvari koja slabo međudjeluje s otopljenom tvari, moglo bi preferirano doći do primarne nukleacije. Sve postulirane trendove će biti potrebno ispitati računalnom i teorijskom analizom.

Postoji nekoliko važnih razlika između sustava od interesa i sustava odabranog kao primjer u prvoj sekciji. Prvo, primjer opisuje sustav s paracetamolom kao otopljenom tvari, dok se termoplazmionski efekt primarno događa u nanočesticama napravljenim od metala. Svojstva metala se poprilično razlikuju od organskih tvari i postoji mogućnost da će model SNIPE biti potrebno modificirati kako bi se ta razlika uzela u obzir. Nadalje, pretpostavka parne aditivnosti međučestičnih energija pri izračunu interakcija s klicom bi mogla biti upitna i možda nije primijenjiva na sve sustave.

#### 3.2. Preliminarni eksperimentalni podatci

Naša suradnja s Centrom za fiziku materijala u Donostiji – San Sebastianu je nedavno dokazala da u disperziji zlatnih nanobipiramida u vodi stvarno dolazi do termoplazmionskog efekta<sup>8</sup> i da intenzitet istog ovisi o obliku i veličini čestice. Nadalje, dokazano je da toplinska svojstva individualnih nanočestica ne odgovaraju nužno makroskopskim svojstvima njihove suspenzije. Iako porast temperature na jednoj nanočestici raste s njenom veličinom, kolektivni efekt zagrijavanja je jači u slučaju većeg broja manjih nanočestica za istu snagu upadne svjetlosti. Čini se da do iznimke dolazi ukoliko su nanočestice iznimno sitne.

Od značaja je da pri dovoljno velikoj množinskoj gustoći čestica dolazi do dominacije kolektivnog efekta zagrijavanja opisanog u drugoj sekciji te da zagrijavanje suspenzije prijeđe sa reda veličine mikrokelvina na red veličine nekoliko kelvina.<sup>8</sup>

Iz iste suradnje je pokazano kako kada dolazi do heterogene nukleacije solvatiranog srebra nastalog redukcijom ionske otopine na površinu zlatnih nanobipiramida, brzina taloženja srebra nije homogena već ovisi o lokalnoj zakrivljenosti površine nanočestice. Do toga vjerojatno dolazi zbog kombinacije kristalne strukture na zakrivljenim plohama i različitih gradijenata temperature u okolnoj otopini. Svi ti efekti su trenutno pod istragom u našim laboratorijima i ne priopćuju se eksplicitno jer je istraživanje još u tijeku i neobjavljeno. Očekuje se da bi brzina i metoda generiranja solvatiranih atoma srebra mogla biti relevantna.

Ukratko, kako je termoplazmowski efekt sada eksperimentalno dokazan u sustavima koje planiramo istražiti i kako se fenomen heterogene nukleacije i rasta uspješno može potaknuti kroz termoplazmowski efekt, važno je napomenuti kako je sada moguće fokusirati se na problem kako promijeniti uvjete kako bi sustav prešao s heterogene na sekundarnu nukleaciju, a bez da dođe do homogene nukleacije u glavni suspenzije.

### 3.3. Računalne metode istraživanja nukleacije i termoplazmowskog efekta

Mogućnosti za daljnji istraživački rad uključuju kombiniranje više računalni metoda kako bi se kvantitativno modeliralo okolinu čestice i provelo istraživanje parametarskog prostora (koji uključuje temperaturu, prezasićenost i oblik površine čestica).

Cijele nanočestice su prevelike za simulaciju molekulskom dinamikom dostupnim resursima. Kako bi se tome doskočilo, može se upotrijebiti Comsol Multiphysics<sup>9</sup>, programski paket za fizikalne modele baziran na metodi konačnih elemenata (finite element method) kao bi se simuliralo polje temperature u okolici nanočestice. Komad tog polja se onda može unijeti u programski paket za simulaciju molekulske dinamike, kao što su LAMMPS<sup>10</sup> or GROMACS<sup>11</sup>.

Nukleacijski događaji koji se pojave u takvim simulacijama će biti moguće klasificirati prema vrstama opisanim u ovom eseju i parametarski prostor će se moći podijeliti kako bi se otkrilo koji uvjeti promoviraju sekundarnu nukleaciju. Takvo bi istraživanje omogućilo eksperimentalistima ciljanje uvjeta pod kojim se očekuje sekundarna nukleacija što bi otvorilo mogućnost proizvodnje većeg broja vrsti nanočestica. S teorijskog stajališta, simulacije će omogućiti ispitivanje nekoliko modela u polju koje je još oskudno istraženo.

## 4. Dodatci

### 4.1. Dodatak A: Klasična teorija nukleacije<sup>2</sup>

#### 4.1.1. Homogena nukleacija

Homogenu nukleaciju modelira Klasična teorija nukleacije (CNT). Ta teorija uzima pretpostavku konstantnog iznosa promjene Gibbsove slobodne energije  $\Delta G_1$  potrebnog za dodavanje još jedne jedinice u klaster. Ta razlika energije ovisi o temperaturi i prezasićenosti prema dobro poznatoj jednadžbi:

$$\Delta G_1 = -k_B T \ln S \quad (A1)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Prema tome, nastanak klastera od  $N$  jedinica je opisan ekstenzivnom jednadžbom:

$$\Delta G_N = N \Delta G_1 = -N k_B T \ln S \quad (A2)$$

Nadalje, ako je klaster kugla čiji je volumen  $V_N$  proporcionalan broju jedinica u njemu, onda:

$$V_N = N v_0 \quad (A3)$$

gdje je  $v_0$  pojedinačna kontribucija svake jedinice.

Uz energiju ulaska jedinica u klaster, postoji još jedna kontribucija zbog stvaranja granice faza između klastera i glavnine:

$$\Delta G_A = \gamma A_N \quad (A4)$$

gdje je  $\gamma$  površinska energija takve granice, a  $A_N$  njena površina. Koristeći geometrijske argumente, može se pokazati da  $A_N$  ovisi o broju jedinica  $N$  na ovaj način:

$$A_N = \sqrt[3]{36\pi v_0^2 N^2} \quad (A5)$$

Uvođenjem supstitucije  $b = \sqrt[3]{36\pi v_0^2}$ , jednadžba (A5) postaje:

$$\Delta G_A = \gamma b N^{\frac{2}{3}} \quad (A6)$$

Kombiniranjem dviju opisanih kontribucija, ukupna promjena Gibbsove slobodne energije za nastanak klastera od  $N$  atoma je:

$$\Delta G_{\text{hom}} = \Delta G_N + \Delta G_A = -Nk_B T \ln S + \gamma b N^{\frac{2}{3}} \quad (A7)$$

#### 4.1.2. Heterogena nukleacija i efektivna površinska energija

Do heterogene nukleacije dolazi na površini klice i stijenke posude bez direktne stabilizacije od strane materijala površine. Može ju se modelirati modifikacijom CNT-a.

Na površini, klaster umjesto kugle poprima oblik kuglinog odsječka. Nastanak klastera i dalje ima dvije kontribucije: jednu za ulazak jedinki u klaster i jedan za površinu. S obzirom da nema stabilizacije koja olakšava ulazak jedinki u klaster, prvi je član jednak kao u jednadžbi (A1). Međutim, površina granice faza se promijeni. Ako je  $\Delta G_{A,\text{het}}$  energetska kontribucija zbog stvaranja granice faza za slučaj heterogene nukleacije, onda:

$$\Delta G_{A,\text{het}} = \gamma A_{\text{cap},N} \quad (A8)$$

gdje je  $A_{\text{cap},N}$  površina odsječka. Ta se površina može izraziti u ovisnosti o volumenu kojeg bi klaster imao kada bi bio sferan:

$$A_{\text{cap},N} = \Psi A_N = \Psi b N^{\frac{2}{3}} \quad (A9)$$

pomoću s bezdimenzijskog geometrijskog parametra  $\Psi$  koji poprima vrijednosti između 0 i 1. Jednadžbe (A8) i (A9) se onda mogu zapisati ovako:

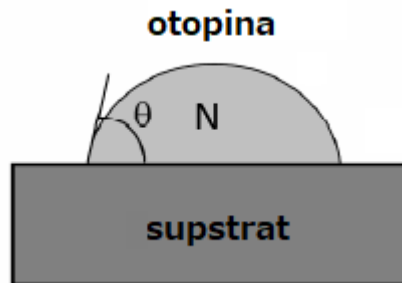
$$\Delta G_{A,\text{het}} = \gamma \Psi b N^{\frac{2}{3}} \quad (A10)$$

Jednadžbe (A1) i (A10) se onda mogu kombinirati kako bi se dobila ukupna promjena Gibbsove energije:

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_N + \Delta G_{A,\text{het}} = -Nk_B T \ln S + \gamma \Psi b N^{\frac{2}{3}} \quad (A11)$$

$\Psi$  je parametriziran preko, tzv. kuta močenja  $\theta$  (Slika A1). Može se pokazati da je odnos tih dviju veličina:

$$\Psi(\theta) = \sqrt[3]{\frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \quad (A12)$$



Slika A1. Za heterogenu nukleaciju, kut močenja je kut između kuglinog odsječka klastera i površine supstrata.<sup>2</sup>

Jednadžba (A12) ima dva rubna uvjeta. Prvi je kada je kut močenja  $180^\circ$ , onda  $\Psi = 1$  i jednadžba (A11) se svede na jednadžbu (7). Drugim riječima, slučaj bez močenja je ekvivalentan homogenoj nukleaciji

Drugi rubni uvjet je kada se kut močenja približava  $0^\circ$ . U tom slučaju  $\Psi$  ide u nulu i član koji odgovara energiji granice faza iščezne. Taj se fenomen naziva potpuno močenje. Međutim, kako klaster i dalje ima neki volumen i dalje dolazi do stvaranja granice, tako da model opisan ovdje prestaje važiti za male kuteve močenja. Detalji o ovom problemu se mogu naći u referenci [12].

U uvjetima osim rubnih se može izračunati nova kritična veličina klastera:

$$N_{\text{het}}^* = \frac{8\gamma^3\Psi^3 b^3}{27k_B^3 T^3 \ln^3 S} \quad (\text{A15})$$

I njoj pripadna energija:

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{4\gamma^3\Psi^3 b^3}{27k_B^2 T^2 \ln^2 S} \quad (\text{A16})$$

Kao što je očekivano, s obzirom da vrijedi  $\Psi \leq 1$ , kritična veličina klastera je manja što snižava energetska barijeru za formiranje embrija u odnosu na homogenu nukleaciju.

#### 4.2. Dodatak B: Hamakerova teorija<sup>1</sup>

Za izračun interakcije između klastera i klice, treba započeti od izraza za energiju Lennard-Jonesove interakcije:

$$E_{IP}^{\text{mol-mol}} = -\frac{a}{d^6} + \frac{b}{d^{12}} \quad (\text{B1})$$

gdje su  $a$  i  $b$  empirijske konstante, a  $d$  udaljenost među česticama.

Prvo treba razmotriti interakcije jedne točkaste čestice s cijelom klicom. Kako je prikazano na Slici B1a, klica se parametrizira u infinitezimalne plohe i onda svaka ploha u infinitezimalne kružne vijence. Izraz za energiju takve interakcije je:

$$E_{IP}^m = \int_{z=x}^{z=\infty} \int_{x=0}^{x=\infty} E_{IP}^{\text{mol-mol}} \sqrt{x^2 + z^2} p(w) dz dw \quad (\text{B2})$$

gdje je  $(w)dzdw = 2\pi\rho dzdw$  brojeva gustoća jedinki u infinitezimalnom elementu.

Integriranjem se dobije izraz:

$$E_{IP}^m = \pi\rho \left( -\frac{a}{6d^3} + \frac{b}{45d^9} \right) \quad (\text{B3})$$

Taj se izraz onda integrira za sve položaje u sfernom klasteru kako bi se dobila ukupna energija interakcija svih jedinki klice sa svim jedinkama klastera. (Slika B1b)

$$E_{IP}^m = n \int_{z=0}^{z=2R} E_{IP}^m(d+z)q(z)dz$$

Gdje je  $q(z) = \frac{\pi(2R-z)z}{\frac{4}{3}\pi R^3}$  brojeva gustoća u svakom infinitezimalnom dijelu klastera.

Integriranjem se dobije izraz:

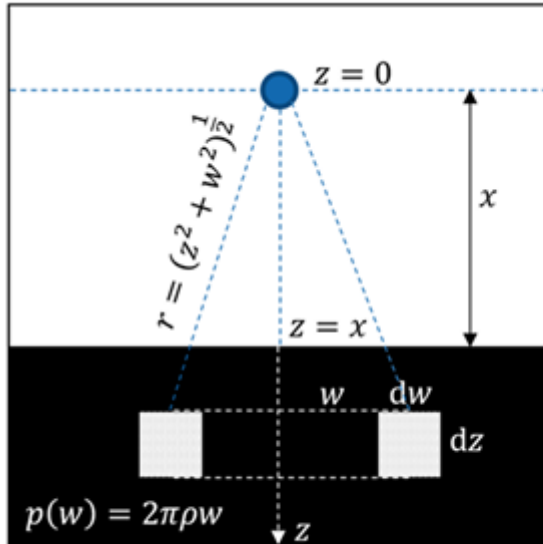
$$E_{IP}^m = -\frac{a\pi^2\rho^2}{6} \left[ \frac{2R_N(x+R_N)}{x(x+2R_N)} - \ln\left(1 + \frac{2R_N}{x}\right) \right] + \frac{b\pi^2\rho^2}{7560} \left[ \frac{8R_N+x}{(2R_N+x)^7} + \frac{6R_N-x}{x^7} \right] \quad (\text{B5})$$

Veličina  $A := a\pi^2\rho^2$  se zove Hamakerova konstanta definirana za specifičnu trojku klastera, medija i klice.

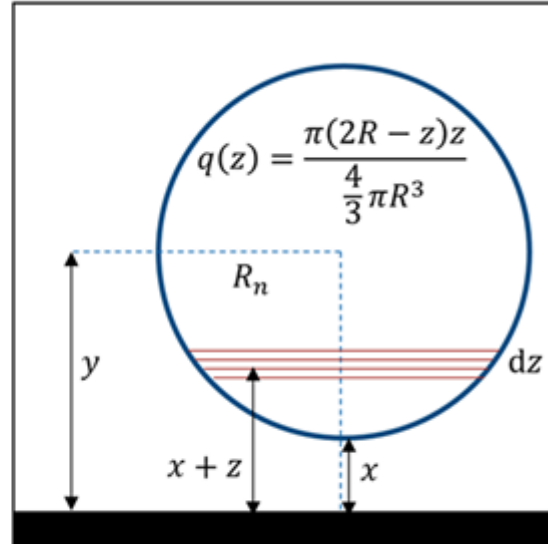
Dodatnim uvođenjem  $A := \frac{b\pi^2\rho^2}{\sigma^6}$ , gdje je  $\sigma$  Bornov promjer, cijela jednadžba postane:

$$E_{IP}^m = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R_N(x + R_N)}{x(x + 2R_N)} - \ln \left( 1 + \frac{2R_N}{x} \right) \right] + \frac{A\sigma^6}{7560} \left[ \frac{8R_N + x}{(2R_N + x)^7} + \frac{6R_N - x}{x^7} \right]$$

Može se primijetiti da ova metoda zapravo ne ovisi o tome sadrži li volumen prozvan klasterom zapravo klaster ili otopljene jedinice. Zahvaljujući tome, interakcije prije i nakon nastajanja klastera je moguće tretirati na isti način. Jedino što se razlikuje je snaga interakcija (odnosno konstante  $a$  i  $b$ ), a time i Hamakerova konstanta.



(a) Interakcije jedinice s klicom



(b) Interakcije klastera s klicom

Slika B1. Shematski prikaz parametrizacije a) klice i b) klastera korištene za izračun ukupne energije interakcije između klice i klastera. Klica je parametrizirana u infinitezimalne kružne vijence, a klaster u infinitezimalne plohe.<sup>1</sup>

## 5. Izvori

- [1] P. M. Doran, *Bioprocess Engineering Principles Second Edition*, Academic Press, London 2013, str. 549
- [2] D. Kashchiev, G. M. van Rosmalen, *Cryst. Res. Technol.*, **38** (2003), 555–574
- [3] L. Bosetti, *Cryst. Growth Des.*, **20** (2020), 307–319; opis dva modela sekundarne nukleacije osipanjem
- [4] H. C. Hamaker, *Physica*, **4** (1937), 1058–1072
- [5] R. Y. Qian, G. D. Botsaris, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997), 3429–3440
- [6] S. Manzhos, G. Giorgi, J. Lüder, M. Ihara, *Advances in Physics: X*, **6** (2021), 1908848
- [7] G. Baffou, *Thermoplasmonics – Heating Metal Nanoparticles Using Light*, Cambridge University Press, Cambridge 2018, 50-52
- [8] A. M. Naik, A. Sánchez-Iglesias, J. L. Montaño-Priede, N. M. D'souza, J. Sancho-Parramon, S. A. Mezzasalma, A. Rao, M. Grzelczak, *Adv. Opt. Mater* 2025, **13**, e01006
- [9] Multiphysics, C. (1998), *Introduction to COMSOL multiphysics extregistered*, COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, accessed Feb, 9, 2018.
- [10] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton, *Comp. Phys. Comm.*, **271** (2022) 10817
- [11] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX*, **1–2** (2015) 19–25
- [12] D. Kashchiev, *Nucleation – Basic Theory with Application*, Butterworth-Heineman, Burlington 2000

Napomena: Citati naznačeni u naslovima se odnose na cijeli sadržaj pod tim naslovom.