

Hladnom plazmom potpomognuta laserska sinteza nanočestica u tekućinama i primjene

Jurov, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:217:090313>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Andrea Jurov

**HLADNOM PLAZMOM POTPOMOĞNUTA
LASERSKA SINTEZA NANOČESTICA I
PRIMJENE**

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE

Andrea Jurov

Diplomski rad

**Hladnom plazmom potpomognuta
laserska sinteza nanočestica i primjene**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Nikša Krstulović

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je na *Institutu za fiziku* u Zagrebu i djelomično je financiran iz HrZZ projekta '*Dijagnostika interakcije lasera i hladne plazme*' (HrZZ - IP-11-2013-2753).

Zahvale

Hvala svima koji su mi pisanje diplomskog rada učinili najzabavnijim dijelom studija, posebno Nikši, Deanu i Marijanu.

Hvala obitelji na bezuvjetnoj podršci.

Hvala prijateljima na dobroj zabavi.

Hvala kompanjonki Beli jer me jedina uvijek razveseli.

Sažetak

U ovom radu proučavali smo utjecaje različitih metoda impregnacije nanočestica na polimere. Ovo istraživanje je potaknuto željom da se pronade što efikasniji način impregnacije nanočestica na polimere zbog njihovog raznolikog i vrlo korisnog utjecaja. Nanočestice same po sebi polimerima mijenjaju razna optička, fizikalna i kemijska svojstva te se tako mijenja kut močenja, učinkovitost apsorpcije, površinska mikrobiološka svojstva, funkcionalnost itd. S druge strane, tretiranje polimera atmosferskim plazmenim mlazom povećava hrapavost površine, a time najčešće polimeri postaju hidrofilniji, odnosno povećava se efektivna površina koja sudjeluje u impregnaciji nanočestica. Pretpostavka je da ćemo kombiniranjem ta dva procesa poboljšati željenje rezultate i povećati učinkovitost impregnacije polimera nanočesticama.

Kako bi mogli impregnirati nanočestice, prvo smo ih sintetizirali metodom laserske ablacije u tekućini. Neke od dobivenih koloidnih otopina nanočestica smo analizirali pomoću spektrofotometra kako bi dobili ovisnosti apsorpcije o valnim duljinama. Zanimao nas je kut močenja te smo mjerili kontaktne kuteve svih polimera za razne tekućine (deionizirana voda, koloidne otopine srebra, zlata i aluminijske) što nam je dalo podatak o hidrofobnosti samih polimera.

Pri procesu sinteze nanočestica laserskom ablacijom u tekućini, snimali smo optičke emisijske spektre plazme koja se stvara interakcijom laserske zrake i mete. Usporedbom spektra laserske ablacije mete na zraku sa Planckovim krivuljama zračenja crnog tijela odredili smo temperaturu mete. Za razliku od spektara laserske ablacije na zraku, koji uz kontinuum imaju jako izražene emisijske linije atoma i iona, spektri laserske ablacije u tekućini su dominantno kontinuirani. Ovi spektri ukazuju na to da u koloidnim otopinama nanočestica, dobivenih laserskom ablacijom u tekućini, prevladavaju nanočestice i njihovi aglomerati, a ne pojedinačni atomi i ioni.

Optičke emisijske spektre smo snimali i pri procesu tretiranja polimera atmosferskim plazmenim mlazom. U ovom smo slučaju, uz neke linije atoma, primjetili i molekulske vrpce dušika te linije molekulskog iona dušika. U spektrima se ne vidi velika razlika između plazmenog mlaza na zraku i plazmenom mlaza pri interakciji sa polimerom.

Uzorke smo impregnirali nanočesticama pomoću više metoda. Kao kontrolu smo koristili metodu centrifuge jer je to najčešća metoda impregnacije nanočestica. Pri toj metodi, jedan uzorak smo predtretirali plazmenim mlazom kako bi vidjeli postoji li razlika zbog utjecaja plazme. Ispostavilo se da je uzorak predtretiran plazmenim mlazom lakše impregnirati nanočesticama. Druga metoda koju smo koristili je metoda kapanja koloidne otopine na uzorak. Nakon isparavanja otopine, na polimeru ostaju samo nanočestice. Treća metoda impregnacije koju smo koristili je metoda gdje smo na polimer nakapali veću količinu koloidne otopine i tretirali ju plazmenim mlazom sve dok otopina nije isparila.

Dobivene uzorke smo analizirali pomoću AFM-a , SEM-a i EDS-a. Iz rezultata se vidi da je najefikasnija metoda impregnacije polimera nanočesticama treća navedena metoda. Na slikama tih uzoraka vidimo najveću hrapavost i najveći broj nanočestica.

U metodičkom dijelu rada obrađena je tema 'Optički linijski spektri' za 4. razred srednje škole. U ovoj nastavnoj jedinici cilj je upoznati učenike sa pojmom optičkog spektra posebno linijskih spektara. Učenici će naučiti razliku između kontinuiranog, emisijskog i apsorpcijskog optičkog spektra te kakvi izvori svjetlosti daju takve spektre.

Cold plasma assisted laser synthesis of nanoparticles in liquids and applications

Abstract

In this thesis we studied different methods of impregnating nanoparticles into polymers. This research was prompted by a desire to find a more efficient way of impregnating nanoparticles into polymers because of their diverse and very useful impact. Nanoparticles by themselves alter the optical, physical and chemical properties of polymers and change the angle of wettability, absorption efficiency, surface microbial properties, functionality etc. On the other hand, the atmospheric pressure plasma treatment of polymers increases effective surface roughness, which makes polymers more hydrophilic, and so the effective surface that participates in the impregnation of nanoparticles increases. The assumption is that in combining the two processes we will achieve the desired results and increase the efficiency of the impregnation of nanoparticles into polymers.

In order to impregnate nanoparticles, first synthesised them through laser ablation in liquid. Some of the obtained colloidal solutions of nanoparticles were analysed using a spectrophotometer to assess the absorbancy spectrum. We were interested in the angle of wettability and we measured the contact angles of polymers for a variety of liquids (deionised water, a colloidal solution of silver, gold and aluminum) which provided us with information on the hydrophobicity of the polymer itself.

In the process of the synthesis of nanoparticles by laser ablation in liquid, we acquired optical emission spectra of the plasma generated by the interaction of the laser beam and the target. By comparing the spectrum of laser ablation targets in the air with Planck's black body radiation curves, we determined the temperature of the target. Unlike the spectra of laser ablation in air, that along the continuum has highly expressed emission lines of atoms and ions, spectra of laser ablation in a liquid are predominantly continuous. These spectra indicate that the colloidal solution of nanoparticles obtained by laser ablation

in a liquid, are predominant by nanoparticle agglomerates and not individual atoms and ions.

Optical emission spectra were also recorded during the process of treatment the polymers with an atmospheric pressure plasma jet. In this case, with a few atomic lines, we detected molecular bands of nitrogen and lines of nitrogen molecular ion. The spectra did not show a big difference between the plasma jet in air and plasma jet in interaction with the polymer.

The samples were impregnated by nanoparticles using multiple methods. As a control, we used spin coating because it is the most common method of impregnating nanoparticles. In this method, a sample was pretreated by a plasma jet to study the difference due to the influence of plasma. It was found that the samples which were pretreated by plasma jet were easier impregnated with nanoparticles. Another method we used was drop coating. After evaporating the solvent, only nanoparticles should remain. The third impregnation method that was used was treating the larger amount of colloidal solution on polymer by the plasma jet until the liquid from the solution evaporated.

The resulting samples were analysed by AFM, SEM and EDS. The results showed that the most effective method of polymer impregnation by nanoparticles is the third mentioned method. These samples show the greatest roughness and the highest number of nanoparticles.

The methodical part of the thesis covers 'Optical line spectra' for the fourth year of high school. In this unit the aim was to acquaint students with the concept of the optical spectrum, particularly the line spectrum. Students will learn the difference between the continuous, emission and absorption optical spectrums and what light sources give these spectra.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 1.1. Laserska ablacija | 2 |
| 1.2. Laserska ablacija u tekućinama | 3 |
| 1.3. Atmosferski plazmeni mlaz | 7 |
| 1.4. Polimeri | 9 |
| 1.5. Impregnacija polimera nanočesticama | 10 |
| 2. Eksperimentalni postav | 14 |
| 2.1. Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama | 14 |
| 2.2. Eksperimentalni postav za atmosferski plazmeni mlaz | 17 |
| 2.3. Eksperimentalni postav za mjerenje kontaktnog kuta | 20 |
| 2.4. Eksperimentalni postav za impregnaciju polimera | 21 |
| 3. Rezultati i diskusija | 25 |
| 3.1. Optički emisijski spektri plazme nastale laserskom ablacijom u tekućini | 25 |
| 3.2. Optički emisijski spektri atmosferskog plazmenog mlaza | 29 |
| 3.3. Kontaktni kut | 37 |
| 3.4. Fotoapsorpcija | 38 |
| 3.5. AFM | 40 |
| 3.6. SEM | 45 |
| 3.7. EDS | 59 |
| 4. Zaključak | 64 |
| 5. Metodički dio diplomskog rada | 65 |
| 5.1. Uvod | 65 |
| 5.2. Priprema nastavnog sata | 67 |
| 6. Literatura | 76 |

1. Uvod

Plazma je četvrto stanje materije te čini 99% vidljive tvari u svemiru. Sadrži elektrone, ione i neutralne čestice u osnovnim i pobuđenim stanjima. S makroskopskog stajališta, plazma je električki neutralna. Međutim, sadrži slobodne nosioce naboja i električki je vodljiva, prema tome plazma je kvazineutralan plin što znači da za razliku od ostalih vodljivih fluida, na plazmu značajan utjecaj imaju električna i magnetska svojstva. Stvara se dovodenjem energije plinu čime se pobuđuju viša energijska stanja konstituenta plazme (ioni, atomi, molekule, molekulski ioni, elektroni). Ta energija može biti termalna, električna ili elektromagnetska [1].

Ovisno o vrsti i količini energije predane plazmi, svojstva plazme se mijenjaju, u vidu elektronske gustoće, stupnja ionizacije ili temperature.

Kad plazmu opisujemo temperaturom, dijelimo ju na ultrahladne, hladne, tople i vruće plazme. Da bi plazmu opisali kao hladnu odnosno vruću, bitan je odnos temperatura (kinetičkih energija) elektrona i temperatura iona, atoma i molekula. Ako je temperatura elektrona veća od temperature iona, atoma i molekula govorimo o hladnim plazmama. U tom slučaju temperature iona su približne sobnoj temperaturi te se njihovo toplinsko gibanje može zanemariti. Ultrahladne plazme su hladne plazme koje se formiraju na temperaturama manjim od 1 K. Ukoliko je temperatura iona, atoma i molekula podjednaka imamo vruće plazme.

S obzirom na stupanj ionizacije, plazme se dijele na potpuno i djelomično ionizirane. Primjer potpuno ioniziranih plazmi su solarni vjetar, unutrašnjost zvijezda te fuzijske plazme. Među djelomično ionizirane plazme spada ionosfera te razni izboji plinova (eng. gas discharge) [2].

U ovom radu smo se susreli s dvije različite plazme. Jedna je dobivena procesom laserske ablacije i naziva se laserski proizvedena plazma (eng. laser produced plasma - LPP) te spada u vruće plazme, a druga je dobivena električnim izbojem u struji plina na atmosferskom tlaku (eng. atmospheric pressure plasma jet - APPJ) i to je hladna plazma.

1.1. Laserska ablacija

Laserska ablacija je fizikalni proces uklanjanja materijala s površine mete kad se meta ozrači laserskom zrakom. Moguće je vršiti lasersku ablaciju u različitim medijima (tekućine, plinovi, vakuum) i na različitim metama (tekućina, plin ili čvrsto tijelo). Laserska ablacija se uglavnom odnosi na uklanjanje materijala pulsnim laserom, međutim uz dovoljno velik tok energije materijal se može ukloniti i kontinuiranom laserskom zrakom.

Kad laserska zraka interagira s metom, njena energija pobuđuje elektrone. Sudarajući se s okolnim elektronima i fononima, pobuđeni elektroni im predaju dio energije. Budući da elektroni predaju energiju fononima dolazi do difuzije topline do unutarnjih slojeva mete koji postižu temperaturu veću od površinskog sloja (koji se efikasnije hladi) pa uslijed povećanog tlaka dolazi do eksplozije materijala s područja zahvaćenog laserskom zrakom i difuzijom. Istovremeno se na površini mete i u prvim slojevima nagomila pozitivni naboj jer s tog područja elektroni napuštaju metu pa dolazi do tzv. Coulombske eksplozije. Ova dva efekta povezuju se u efekt tzv. laserske ablacije. Tad se iznad mete formira oblak laserske plazme koji evoluiru u prostoru i vremenu. Ovakav način odstranjivanja materijala iz mete u obliku laserske plazme je pogodan za analitička mjerenja sastava mete. Tako se može odrediti stehiometrijski sastav mete jer se laserskom ablacijom izbacuju iz mete svi elementi bez obzira na energiju vezanja određenih elemenata u meti. Sudari elektrona s okolnim česticama se odvijaju u redu veličine 1 ps te se kod nanosekundnog laserskog pulsa energija lasera trenutno pretvara u toplinu odnosno dolazi do difuzije topline u meti. Kod femtosekundnog laserskog pulsa elektroni ne stignu interagirati s fononima te nema difuzije topline što znači da se jednim pulsom ablatira manje materijala, a sam krater ablacije je pravilnijeg oblika.

Nama je od interesa pulsna laserska ablacija u tekućinama jer se njome dobivaju koloidne otopine nanočestica. Dobivanje nanočestica laserskom ablacijom u tekućinama ima više prednosti u odnosu na mnoge konvencionalne tehnike. Sinteza nanočestica se konvencionalno radi kemijskim metodama, međutim prednost laserske ablacije je dobivanje čiste koloidne otopine nanočestica bez reagensa.

Laserska ablacija može se primijeniti u raznim tehnološkim procesima. Laserski proizvedene plazme su izvor fotona (EUV, X-ray), iona, atoma i molekula, nanočestica i

nanoklastera. Takve plazme imaju primjenu u laserski induciranoj ‘breakdown’ spektroskopiji (analiza i dijagnostika uzoraka, karakterizacija materijala), za pulsnu lasersku depoziciju (stvaranje tankih filmova), za EUV izvor svjetla (fotolitografija, meteorologija), kao medij za sintezu visokih harmonika, za sintezu nanočestica, mikrostrukture itd. Primjene su uglavnom u područjima visoke tehnologije, medicine, strojarstva itd.

Laserom inducirana ‘breakdown’ spektroskopija (eng. laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS) koristi emisijski spektar plazme u području interakcije laserske zrake i mete. U spektru se vide ioni, atomi i molekule te je ovaj način detekcije izrazito pogodan za određivanje elemenata u tragovima u vodi i potopljenim metama, u sedimentima i stijenama u oceanu, za analizu komponenti izloženih plazmi za vrijeme i nakon rada nuklearnih reaktora, u curenjima u industrijskim postrojenjima, itd. [3].

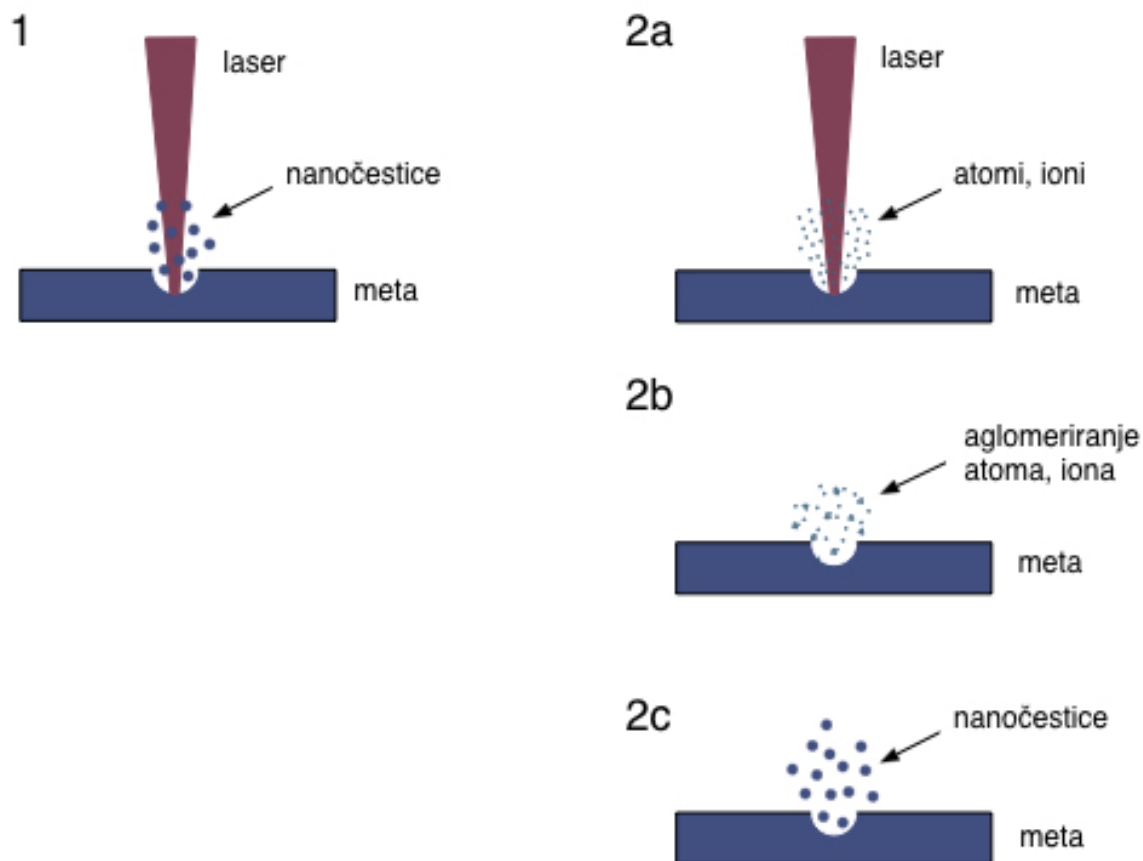
1.2. Laserska ablacija u tekućinama

Kad laserom gađamo krutu metu u tekućini, prvo dolazi do interakcije laserske zrake s metom što znači da produkti ablacije na samom početku ne ovise o tekućini u kojoj se meta nalazi. Zbog interakcije laserske zrake i mete uz ione, atome i molekule nastaju i elektroni i fotoni odnosno ispred mete se formira gusta i vruća plazma. Plazma nastala ablacijom u tekućini je puno gušća od one nastale ablacijom u plinu/vakuumu jer ablatirani materijal ostaje zatočen u tekućini u blizini mete zbog prisutnosti hidrostatskog tlaka.

Laserom proizvedena plazma u tekućini popraćena je udarnim valom (eng. shock wave), te formiranjem i kolapsom kavitacijskog mjehurića. Plazma inducirana blizu fokusa laserske zrake doseže visoke temperature (desetak tisuća Kelvina) i tlakove (stotine atmosfera) te se širi (ekspandira) supersoničnom brzinom (oko 10^5 cm s^{-1}) [4]. Brzo širenje plazme sabija okolnu vodu i uzrokuje formiranje udarnog vala. Udarni valovi mogu biti akustični, niskotlačni koji se propagiraju brzinom zvuka u tekućini te visokotlačni koji se propagiraju supersoničnom brzinom. Kao posljedica prijenosa energije sa plazme na okolnu vodu, sloj vode oko plazme se pretvara u vodenu paru. Kako se plazma hladi, sloj pare raste u kavitacijski mjehurić, a visoka temperatura koju para postigne određuje evoluciju mjehurića u dvije faze: širenje i kolaps. Mjehurić se širi zbog inercije vodene pare i doseže

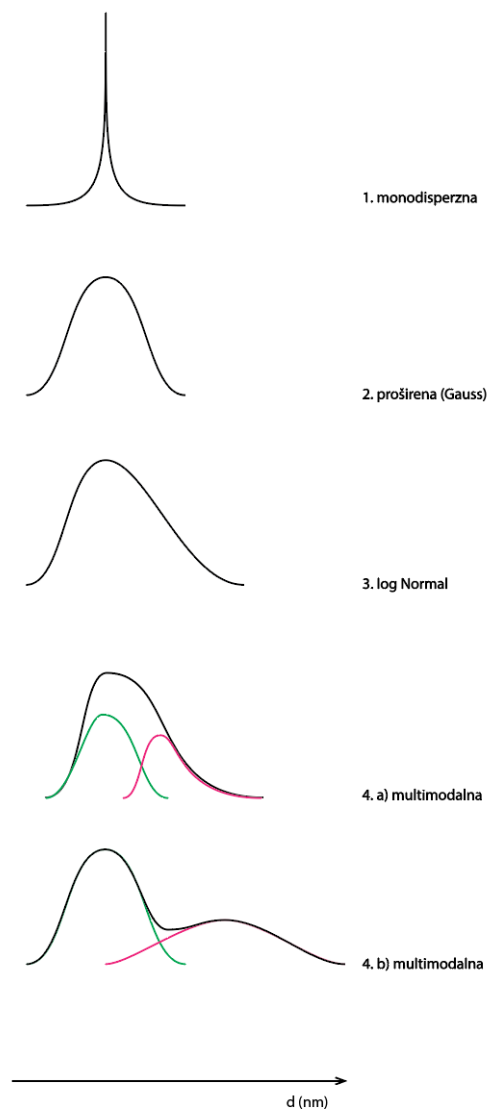
stanje u kojem je tlak unutar mjehurića manji od tlaka okolne tekućine. Da bi se održala ravnoteža tlakova, mjehurić implodira te dolazi u stanje kad je tlak u njemu veći od hidrostatskog. Mjehurić se ponovno počinje širiti te višak energije emitira u obliku udarnog vala. Sa svakom oscilacijom se emitira udarni val, a mjehurić atenuira sve dok mu se energija ne rasprši u okolnu tekućinu. Cijeli proces se odvija između dva pulsa laserske zrake, a karakteristično vrijeme trajanja same plazme je od 100 ns od 10 μ s. Sa svakim laserskim pulsom proces se ponavlja [5]. Na lasersku ablaciju u tekućini i pripadne procese, i dinamiku plazme i udarnih valova, bitno utječe količina tekućin u kojoj se ablacija odvija, posebno iznad površine mete [6].

Sama sinteza nanočestica se odvija unutar plazme odnosno unutar kavitacijskih mjehurića. Na Slici 1. su prikazana dva načina sinteze nanočestica. Prvi način je direktnim putem kad laserska zraka ablatira metu, a dio materijala se raspadne na nanočestice. Drugi način je indirektnim putem, kad laserska zraka ablatira metu te nastaju atomi, ioni koji se aglomeriraju dok ne nastanu nanočestice. Ovaj indirektan proces sinteze nanočestica se odvija pod utjecajem inicijalne laserske zrake (Slika 1. - 2a), pod utjecajem formirane plazme koja dalje zagrijava i tlači metu te se ablatira još dio materijala te pod utjecajem visokog tlaka nastalog kolabiranjem prvog kavitacijskog mjehurića pri čemu se također ablatira još materijala. Pri procesu sinteze nanočestica laserskom ablacijom u tekućini paralelno se odvijaju oba procesa (označena na slici brojevima 1 i 2) [3].



Slika 1. Sinteza nanočestica pri laserskoj ablaciji direktnim (1) i indirektnim (2) putem

Kod koloidne otopine nanočestica sintetiziranih pomoću laserske ablacije u tekućini važan parametar je distribucija veličina nanočestica. Na Slici 2. su prikazane najčešće distribucije nanočestica kod kemijske ili laserske sinteze. Distribucija veličina nanočestica dobivenih laserskom ablacijom je proširena, u odnosu na distribuciju nanočestica dobivenih kemijskim metodama, zbog moguće aglomeracije nanoklastera i zbog mogućeg izbacivanja relativno velikih fragmenata sa mete tijekom ablacije. Kako bi se dobile manje i uniformnije nanočestice izabiru se surfaktanti koji za odgovarajuću koncentraciju u tekućem mediju, okružuju čestice u prikladnoj fazi te na taj način spriječavaju daljnje aglomeriranje i rast. Međutim s ovim načinom kontrole veličina čestica, problem prisutnosti kemijskih reaktanata ostaje. Da bi se to izbjeglo kao tekući medij se izabire voda, a veličina čestica se kontrolira mijenjanjem parametara lasera (valna duljina, trajanje pulsa, fokusiranje snopa itd.).



Slika 2. Najčešće distribucije veličina nanočestica za kemijsku sintezu (1) i lasersku sintezu (2, 3, 4a i 4b)

Iako je ovom metodom teže kontrolirati veličine nanočestica, ona ima pregršt prednosti. Sinteza je jednostavna i jeftina, kao otapalo može se koristiti voda ili razne kombinacije tekućina, nema potrebe za kemikalijama koje bi stabilizirale otopinu, te nema nusprodukata (površinski aktivne supstance, ostatci sredstva za reduciranje), mogu se sintetizirati nanočestice raznih materijala, a laserski pulsevi mogu dodatno sintetizirati, fragmentirati, izmijeniti ili deaglomerirati nanočestice [7].

1.3. Atmosferski plazmeni mlaz

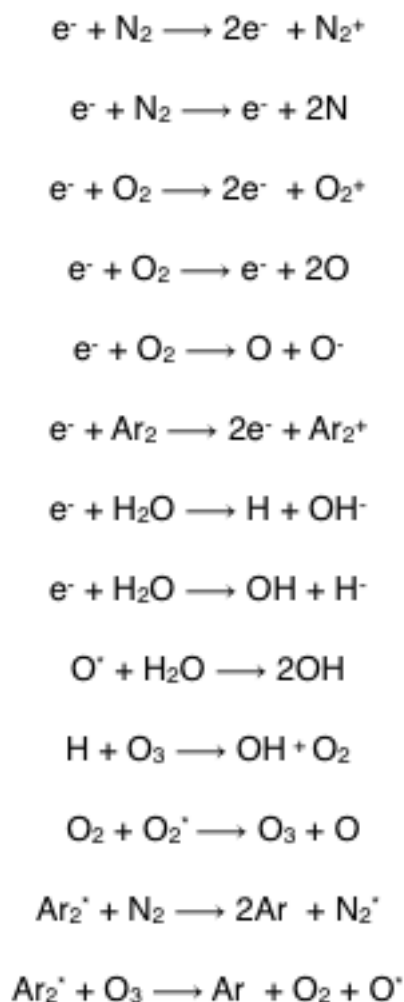
Atmosferski plazmeni mlaz (eng. atmospheric pressure plasma jet - APPJ) je hladni tip atmosferskih plazmi, što znači da su atomi i molekule radnog plina na približno sobnoj temperaturi i na atmosferskom tlaku. Razlika hladnih i vrućih (termalnih) plazmi je u temperaturi iona unutar plazme. U oba slučaja kinetičke energije elektrona su visoke, ali kod hladnih plazmi energije iona, atoma i molekula su male, dok su u slučaju vrućih plazmi energije iona, atoma i molekula približno jednake energijama elektrona. Objekti plazme su kemijski reaktivni, jer su pune radikala i UV svjetla koji interagiraju s materijom. Dakle, u slučaju našeg atmosferskog plazmenog mlaza, plazma se sastoji od elektrona visokih kinetičkih energija i iona, atoma i molekula sa nižim energijama, na temperaturi približnoj sobnoj.

Atmosferske plazme dolaze u više oblika: plazmeni mlaz, plazmena igla, plazmena olovka, pulsna glow-izboj baklja, DBD-izboj itd. [8]. Danas postoji više vrsta plazmenih mlazova, od vrućih do hladnih, od raznih plinova do različitih načina stvaranja plazme. Prednost atmosferskih hladnih plazmi u odnosu na niskotlačne plazme je činjenica da ne trebaju imati vakuum pa je tretman jeftiniji i pristupačniji, a dimenzije tretiranih uzoraka nisu ograničene dimenzijom vakuumske komore. APPJ-om je moguć i in-situ tretman uzoraka (tretman na licu mjesta) bilo u laboratorijskim bilo u atmosferskim uvjetima. Postoji više tipova atmosferskog plazmenog mlaza kojima su radni plinovi plemeniti plinovi, a tip s kojim smo radili je mlaz s jednom elektrodom, kojem je druga elektroda okolni zrak. Shema takvog mlaza je prikazana u poglavlju broj 2.2. o eksperimentalnom postavi atmosferskog plazmenog mlaza, na Slici 7. Ovakav mlaz se može napajati istosmjernom, kHz izmjeničnom, radiofrekventnom (RF) ili pulsnom istosmjernom strujom [9].

Kad je izvor izmjenična struja, plazma koju vidimo izgleda kao kontinuirani mlaz, međutim nije, već se sastoji od plazmenih struktura koje se gibaju velikom brzinom. Strukture su u obliku metaka (eng. plasma bullets), ali nisu prostorno-vremenski homogene. Ovisno o plinu koji se koristi (vrsta, protok), plazmeni mlaz je drugačije boje i duljine. U sredini mlaza plazma je intenzivnije boje što dolazi od radnog plina, a na rubovima se miješa sa okolnim zrakom, pa se i boja mijenja [9].

Atmosferski plazmeni mlaz dobije se tako da se pusti radni plin da struji kroz nevodljivu kapilaru te se preko elektrode, koja završava u kapilari, ionizira radni plin odnosno inducira plazma. Plazma se formira izvan, ali i unutar kapilare, u obliku 'mlaza'. Uzorak koji se tretira se postavi direktno ispod plazmenog mlaza na odgovarajućoj udaljenosti.

Interakcijom elektrona iz plazme i okolnog zraka nastaju razni reaktivni spojevi. Ti se spojevi nazivaju 'plazma koktel' i upravo oni (uz UV koji se emitira iz plazme) reagiraju s metom. Kako se odmičemo od kapilare, spojevi iz zraka imaju veći utjecaj u stvaranju reaktanata od radnog plina. U Tablici 1. su prikazane neke od kemijskih reakcija koje se događaju unutar i u okolini atmosferske plazme.



Tablica 1. Kemijske reakcije u atmosferskim plazmama [10]

Kad se snima optički emisijski spektar ovakve plazme, u njemu se vide vrpce molekula i molekulskih iona, OH i vodik (H - α iz Balmerove serije) te atomske linije radnog plina i atoma koji nastaju međudjelovanjem plazme i okolnog zraka (O, N itd.)

1.4. Polimeri

Polimeri su velike molekule (makromolekule) sastavljene od dijelova koji se ponavljaju (monomeri) povezanih u duge lance. Polimeri s kojima smo radili su organski sintetski polimeri odnosno polimeri dobiveni kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih spojeva. Spadaju u plastomere (termoplaste), dakle građeni su iz linearnih ili razgranatih makromolekula koje su međusobno povezane Van der Waalsovima silama. Pri porastu temperature omekšavaju te se lako prerađuju u različite proizvode (npr. protiskivanjem (vlakna, folije) ili lijevanjem u kalupe (posude)). Na niskim temperaturama očvrstnu bez da im se mijenjaju svojstva. Zbog slabih međumolekulskih veza mogu se ponovno koristiti (reciklirati) [11].

Sintetski polimeri imaju brojne prednosti ispred prirodnih materijala. Dobri su toplinski i električni izolatori, otporni su na vodu, mnogi su otporni prema kiselinama i lužinama, ne korodiraju, lako se oblikuju, dobro upijaju vibracije i imaju niski faktor trenja pa su otporni na trošenje.

Unatoč tome što se mogu reciklirati, biološki su nerazgradivi (za razgradnju prirodnim putem treba oko 450 godina) te su zbog nikakvog ili lošeg saniranja velik ekološki problem. Nedostatak je i slaba otpornost na visoke temperature.

U Tablici 2. su navedeni polimeri koje smo koristili te njihova svojstva i najčešće uporabe.

| Ime polimera, kratica, trgovačko ime | Formula | Monomer | Svojstva | Uporaba |
|---|--|------------------|---|---------------------------------------|
| Polietilen niske gustoće (LD-PE) | $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ | eten (etilen) | mekana krutina | plastične vrećice |
| Polietilen visoke gustoće (HD-PE) | $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ | eten (etilen) | tvrdna prozirna krutina | elektroizolacija, boce, igračke |
| Polivinilklorid (PVC) | $(\text{CH}_2\text{-CHCl})_n$ | vinil klorid | jako tvrda krutina | cijevi, podovi |
| Polistiren (PS) | $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ | stiren | prozirna krutina topiva u organskim otapalima | igračke, kućišta, ambalaža (pjenasti) |
| Politetrafluoretilen (PTFE, Teflon) | $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$ | tetrafluoretilen | glatka, kemijski otporna krutina | elektroizolacija |
| Polimetilmetakrilat (PMMA, Plexiglas) | $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3]$ | metilmetakrilat | tvrdna prozirna krutina | prozorski okviri |
| Dvoosno orijentiran Polietilentereftalat (BoPET, Mylar) | $[\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{O})\text{O}\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O}]$ | etilentereftalat | mekana prozirna krutina | sintetička vlakna, ambalaža |

Tablica 2. Polimeri korišteni u ovom radu i njihova svojstva [11]

1.5. Impregnacija polimera nanočesticama

S obzirom na sve širu primjenu polimera, često se javljaju zahtjevi za poboljšanjem njihovih svojstava za vrlo specifične namjene. Jedan od zahtjeva je i da se polimeri impregniraju nanočesticama (npr. Ag, Au, ZnO, Cu) što im mijenja optička, fizikalna i kemijska svojstva. Tako im se mijenja kut močenja, učinkovitost apsorpcije (npr. za ink jet), površinska mikrobiološka svojstva (kao anti mikrobiološka podloga u medicini), funkcionalnost.

Impregnacija se uglavnom vrši kemijskim putem (npr. centrifugom, eng. spin coating). Također znamo da tretiranje polimera APPJ-om povećava hrapavost površine, a time najčešće polimeri postaju hidrofilni. Time se povećava i efektivna površina koja sudjeluje u impregnaciji nanočestica. Tema ovog istraživanja je upravo APPJ-om

potpomognuta impregnacija nanočestica u polimere gdje su nanočestice sintetizirane pomoću laserske ablacije u tekućini [12].

U Tablici 3. su prikazani podatci iz raznih članaka o vrsti i utjecaju impregnacije nanočestica na polimere. Korišteni su razni polimeri te razne nanočestice, ali neki od utjecaja se ponavljaju poput dobivanja antibakterijskih svojstava polimera. Nanočestice su najčešće kupljene ili dobivene kemijskom redukcijom, a impregnirane su na polimere uglavnom pri samoj polimerizaciji. S obzirom da su ovi podatci pronađenim u člancima iz područja kemije, podatci koji nas zanimaju se ne spominju u svim člancima.

| Polimeri | Vrsta impregnacije | Nanočestice | Utjecaj | Referenca | Napomena |
|-----------------------------|--|--------------------------------|--|-----------|--|
| PMMA | ugradnja nanočestica tijekom polimerizacije | Fe ₃ O ₄ | poboljšana magnetičnost | [13] | - |
| PolyHIPE | ugradnja nanočestica tijekom polimerizacije | Pd | poboljšana katalitičnost | [14] | - |
| LMA, EGDMA | ugradnja nanočestica tijekom polimerizacije | PbS | poboljšana stabilnost i funkcionalnost polimera | [15] | - |
| HD-PE | - | Pd | - | [16] | - |
| PPAA-PET smjesa | kemijska redukcija | CaCl ₂ | antibakterijska svojstva | [17] | plazmom tretiran polimer |
| kenaf/PP | - | Cu, Ag | čvrstoća, elastičnost | [18] | impregnacija nanočestica na kenaf zatim kompozit sa PP |
| PPAA-PP smjesa | in situ, ex situ tijekom polimerizacije | Ag | antimikrobična svojstva | [19] | - |
| HA | uranjanje u AgNO ₃ zatim u NaBH ₄ | Ag | antibakterijska svojstva | [20] | sloj iznad nanočestica različitih debljina |
| razni kopolimeri | višestruka impregnacija tijekom polimerizacije | Ag | antibakterijska svojstva | [21] | - |
| CF-reinforced PPS laminates | uranjanje u otopinu nanočestica zatim u ultrasoničnu kupku | IF-WS ₂ | otpornost na vatru, toplinska vodljivost, savitljivost, kompresija, delaminacija | [22] | - |

Tablica 3. Polimeri impregnirani nanočesticama, eksperimentalni rezultati iz literature

U Tablici 4. su prikazani podaci o promijenjenim svojstvima polimera tretiranih različitim tipovima plazme. Utjecaji su razni, a kao najčešće možemo izdvojiti porast hidrofilnosti i hrapavosti.

| Polimer | Plazma | Plin | Utjecaj | Referenca | Napomena |
|--------------------------------|--|------------------------|--|-----------|--|
| PP | DBS | zrak | raste hrapavost, hidrofilnost | [23] | - |
| PET | APPJ | He, He + O | hidrofilnost, uvođenje slobodnih radikala na polimer | [24] | - |
| PTFE | APPJ | O ₂ | hidrofilnost | [25] | polimer je kemijski tretiran prije plazme |
| PMMA, PE, PEEK, PP, PS, PC, FP | APPJ | Ar, Ar + O | hidrofilnost, hrapavost | [26] | etch rate (jetkanje) |
| PP, PS, PC | APPJ | suhi komprimirani zrak | kontaktni kut, temperatura | [27] | gledali su ovisnost PCT i mijenjali dosta parametara |
| PP | plazmena baklja, hladna atmosferska plazma | N ₂ | adhezija, bonding strength | [28] | - |
| PC, PP, PET | mikrovalna plazma | Ar | hidrofilnost | [29] | |

Tablica 4. Polimeri tretirani plazmom, eksperimentalni rezultati iz literature

2. Eksperimentalni postav

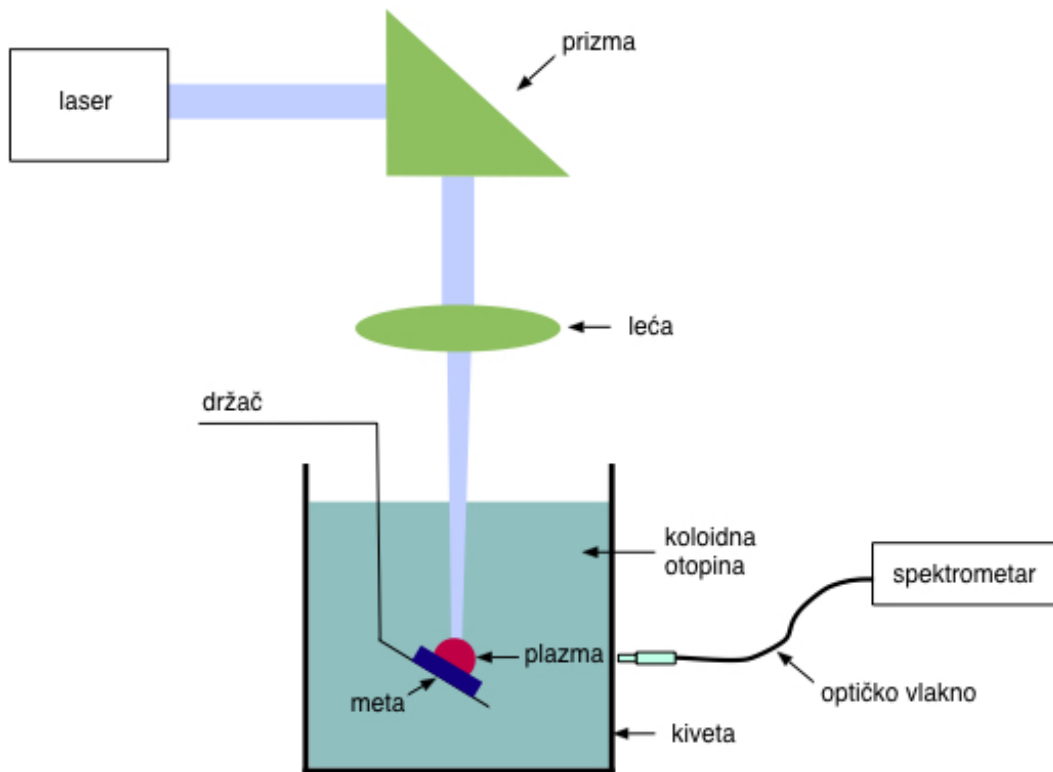
Istraživali smo različite načine impregnacije nanočestica u polimere te njihov utjecaj na sam polimer. Prvo smo sintetizirali nanočestice pomoću laserske ablacije u tekućini, a zatim te nanočestice impregnirali u polimere gdje smo polimere pred-tretirali APPJ-om ili smo vršili impregnaciju potpomognutu APPJ-om.

2.1. Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama

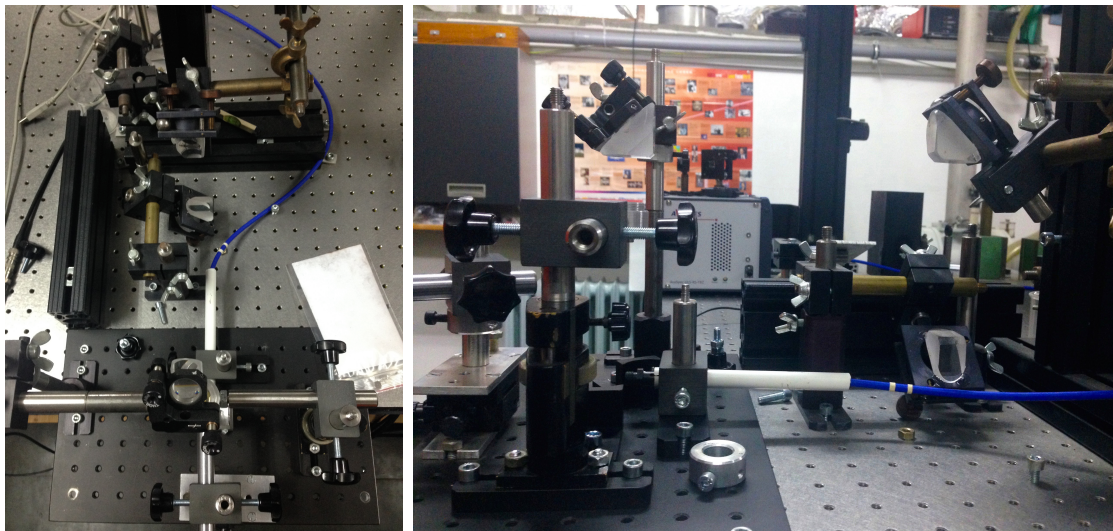
U procesu laserske ablacije korišten je Nd:YAG laser tvrtke Quantell, serije Brilliant. Specifikacije su: trajanje pulsa 5 ns, valna duljina 1064 nm, izlazna energija 290 mJ, repeticijska stopa 1-20 Hz. Nd:YAG laser je laser s krutom jezgrom koja se sastoji od štapića itrij-aluminijevog granata (YAG - eng. yttrium aluminium garnet), dopiranog atomima neodimija ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Aktivni medij lasera su trostruko ionizirani ioni neodimija (Nd^{3+}). Nd:YAG je četverostupanjski laser, koji emitira infracrveno zračenje valne duljine 1064 nm [30].

Meta (pločica debljine 0.1 mm za Au i debljine 1 mm za Ag, Al, Cu, ZnO) je bila učvršćena i uronjena u kvarcnu kivetu ispunjenu s 30 ml deionizirane vode. Laserska zraka je pomoću sustava prizmi (Slika 3.) usmjerena na metu te pomoću leće, žarišne daljine 10 cm, fokusirana na njenu površinu. Debljina sloja vode iznad površine mete bila je oko 1.5 cm. Meta se pomoću držača mete pomicala lijevo-desno u odnosu na upadnu zraku da se izbjegne bušenje kratera (i pripadnih neželjenih efekata) odnosno da laserski pulsevi uvijek upadaju na čistu površinu mete. Proces laserske ablacije i sinteze nanočestica vremenski se pratio pomoću optičke emisijske spektroskopije. U tu svrhu korišteni su CCD spektrometri 12-bitni Avantes i 16-bitni Avantes Sens koji su snimali spektre u području valnih duljina od 200 do 1100 odnosno od 200 do 700 nm.

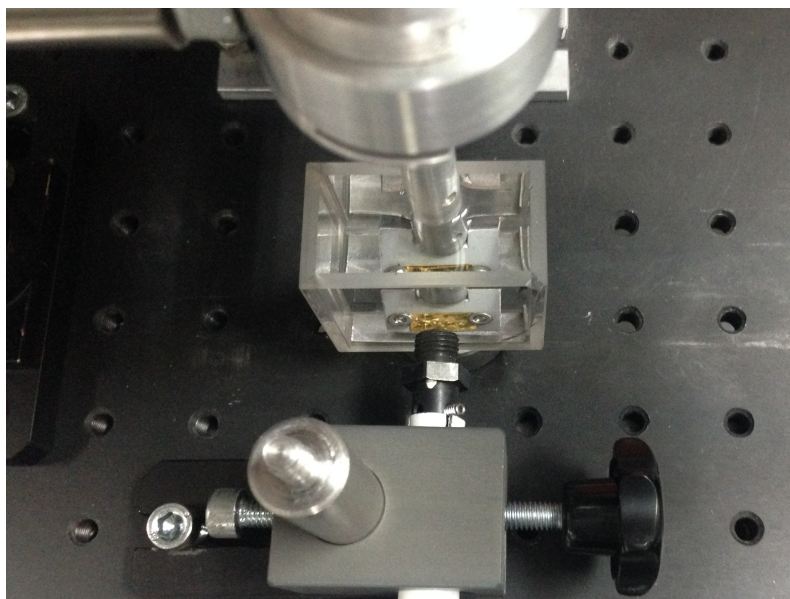
Optičko vlakno, spojeno na spektrometar, postavljeno je okomito na stijenk kivete, usmjereno prema točki interakcije zrake lasera i mete odnosno položaju gdje nastaju laserski proizvedene plazme karakterističnih dimenzija od oko 1 mm. Pojednostavljen prikaz eksperimentalnog postava se nalazi na Slici 3.



Slika 3. Shema eksperimentalnog postava za lasersku ablaciju u tekućini



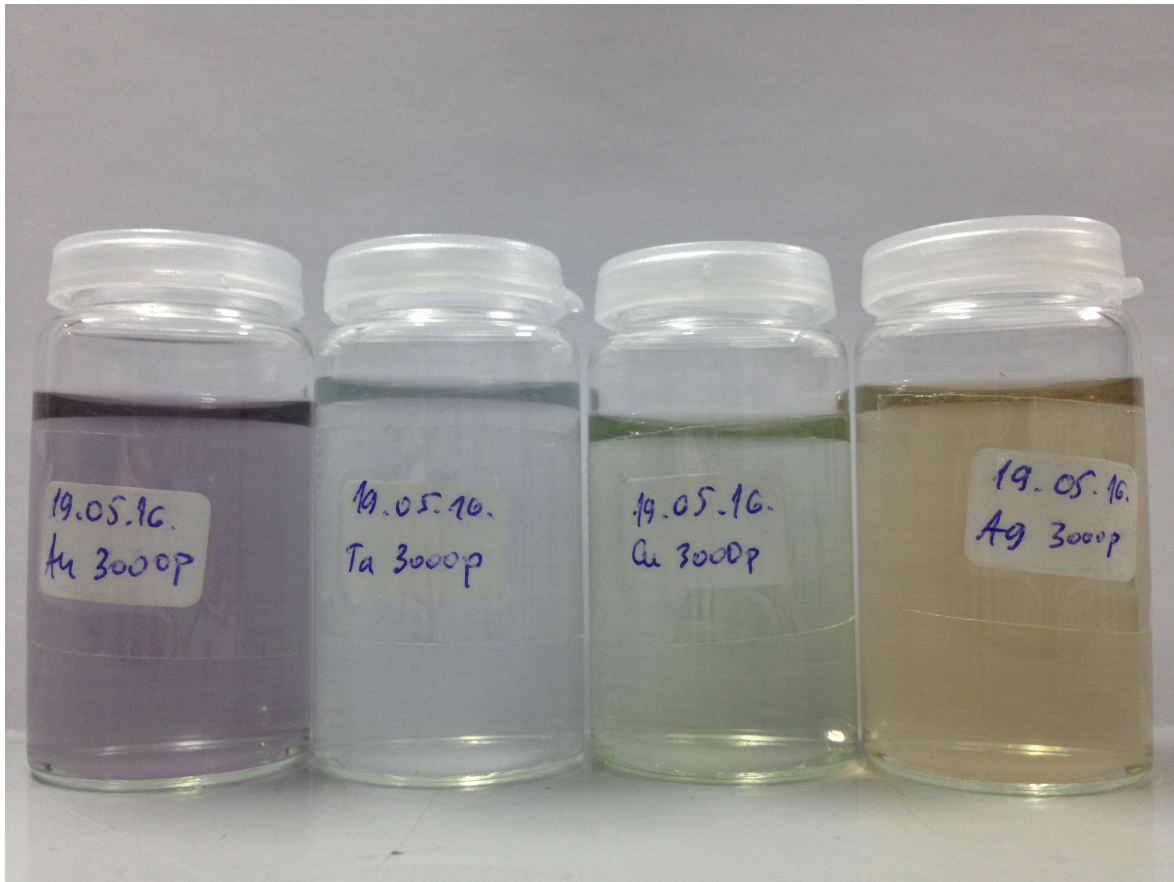
Slika 4. Postav za lasersku ablaciju - sustav prizmi za usmjeravanje laserske zrake i optički kabel za snimanje emisijskog spektra (lijevo - pogled odozgo, desno - pogled sa strane)



Slika 5. Kvarcna kiveta ispunjena deioniziranom vodom sa uronjenom metom zlata i optički kabel

Fotografije eksperimentalnog postava za lasersku ablaciju u tekućini su prikazane na slikama 4. i 5. Na prvoj slici je prikazan (odozgo i sa strane) sustav prizmi pomoću kojih se usmjerava laserska zraka te leća koja tu zraku fokusira na površinu mete. Na sljedećoj slici je prikazana meta zlata na držaču mete, uronjena u deioniziranu vodu, u kiveti. Obje slike prikazuju optički kabel usmjeren prema meti.

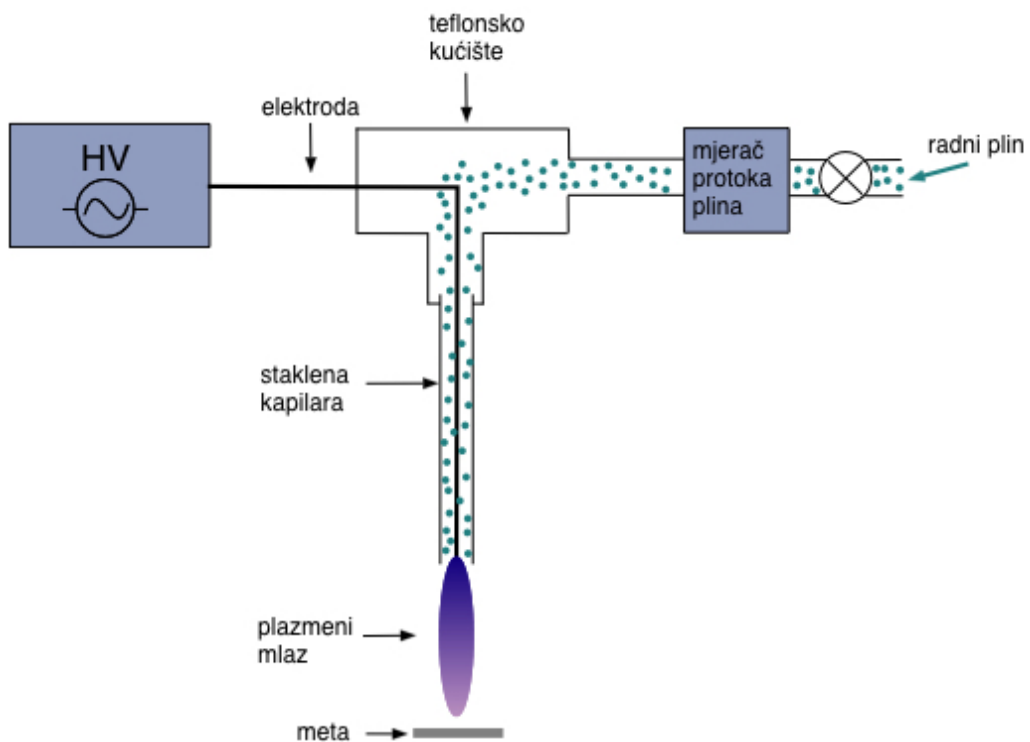
Laserskom ablacijom meta u tekućini su dobivene koloidne otopine nanočestica prikazane na Slici 6. Vidimo da se otopine međusobno razlikuju po boji. Na slici je prikazana koloidna otopina nanočestica tantala koja nije korištena u ovom radu. Te su otopine analizirane pomoću spektrofotometra kako bi se dobili fotoapsorpcijski spektri. Spektrofotometar koji smo koristili je Perkin Elmer, Lambda 25 koji mjeri ovisnost apsorbancije o valnoj duljini u rasponu od 190 do 1100 nm s korakom od 1 nm.



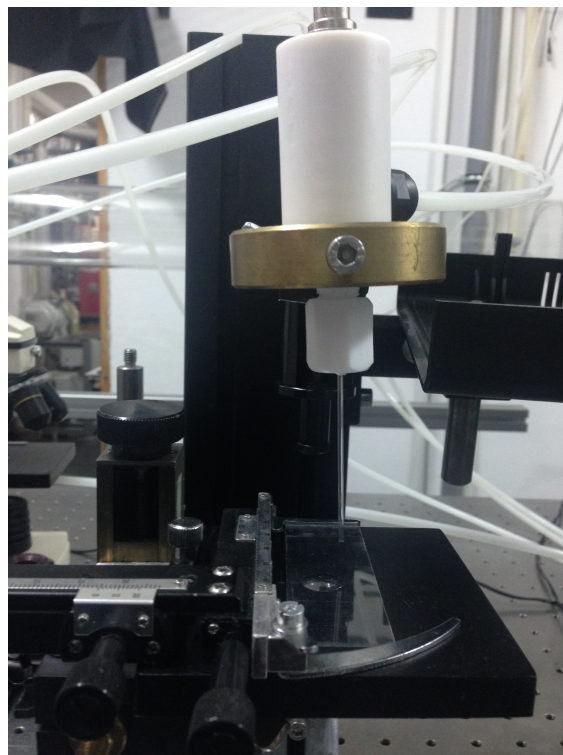
Slika 6. Koloidne otopine nanočestica zlata, tantala, bakra i srebra dobivene laserskom ablacijom meta u tekućini sa 3000 laserskih pulseva

2.2. Eksperimentalni postav za atmosferski plazmeni mlaz

Shema eksperimentalnog postavaa za atmosferski plazmeni mlaz prikazana je na Slici 7. Koristili smo napajanje od 'plazma kugle' koje daje izlazni sinusoidalni signal napona 2.5 kV i frekvencije 20 kHz. Od izvora do kraja dielektrične kapilare promjera 1 mm prolazi bakrena elektroda, debljine 150 μm . Kao radni plin koristili smo plinove Ar, He i Ar/O₂ (90% Ar + 10% O₂). Protok plina mjerio se i kontrolirao pomoću digitalnog mjerača protoka. Duljina plazmenog mlaza ovisila je o jaćini protoka te o vrsti plina (Slika 9.). Karakteristićna duljina plazmenog mlaza bila je oko 1 cm.

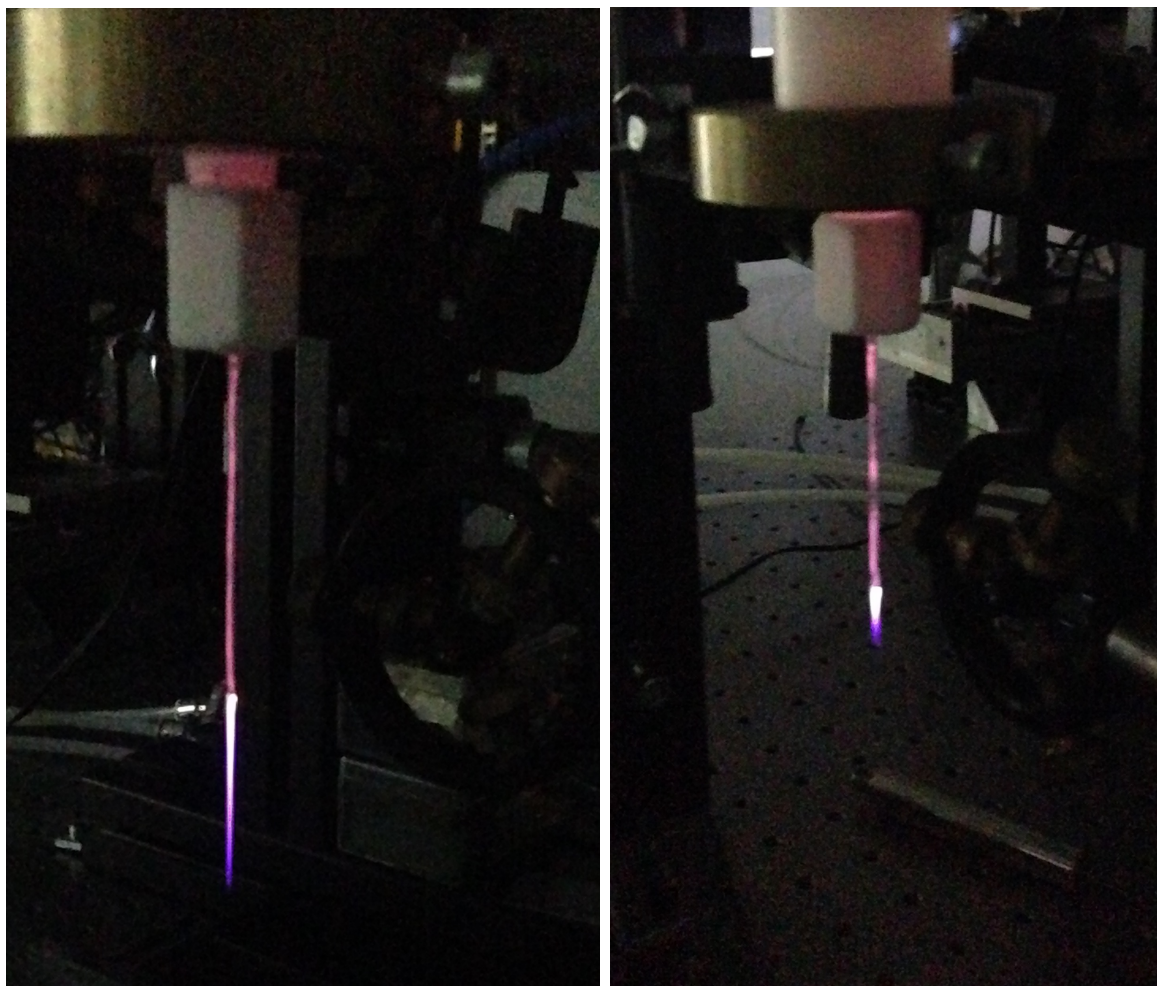


Slika 7. Shema eksperimentalnog postava za atmosferski plazmeni mlaz

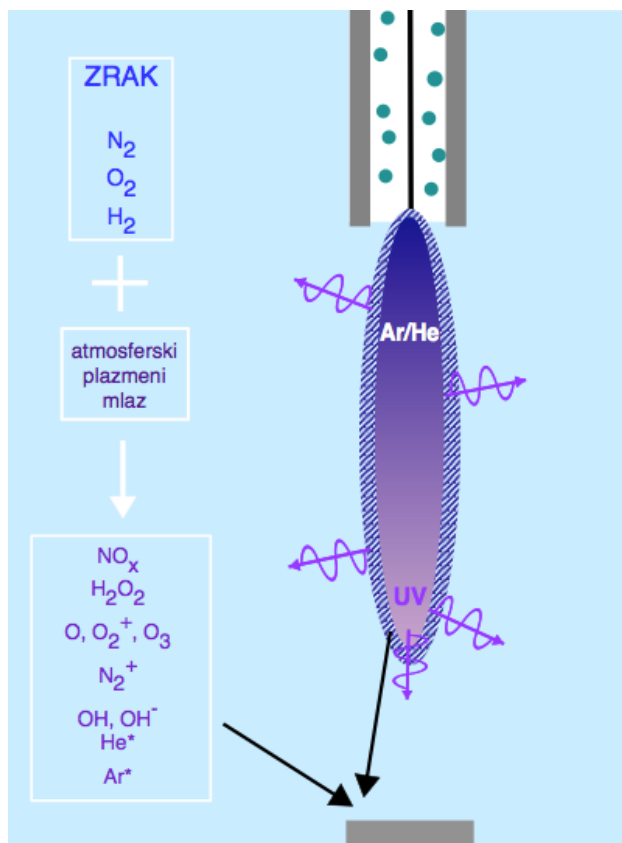


Slika 8. Fotografija eksperimentalnog postava za atmosferski plazmeni mlaz

Fotografija postava za APPJ je prikazana na Slici 8. na kojoj se vide teflonsko kućište i kapilara, a na Slici 9. su prizane plazme helija i argona koje se razlikuju po boji i duljini mlaza.



Slika 9. Fotografija atmosferskog plazmenog mlaza He plazme (lijevo) i Ar plazme (desno)

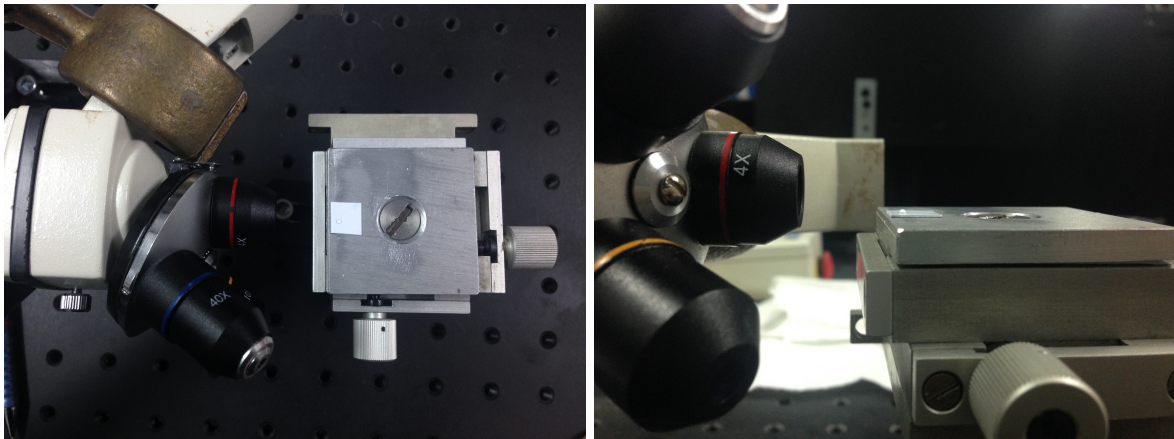


Slika 10. Shema interakcije plazme, okoline i mete kod atmosferskog plazmenog mlaza

Na Slici 10. dan je shematski prikaz interakcije plazmenog mlaza, okoline i mete. Plazma zrači u UV dijelu spektra, te doprinosi sa atomima i molekulama radnog plina. Kad konstituenti plazme interagiraju sa okolnim zrakom, u kojem ima najviše dušika, kisika i vodika, nastaju reaktivni ioni i spojevi koji se nazivaju 'plazmeni koktel'. Kombinacija svih tih spojeva čini plazmeni mlaz vrlo reaktivnim i pogodnim za tretiranje raznih meta.

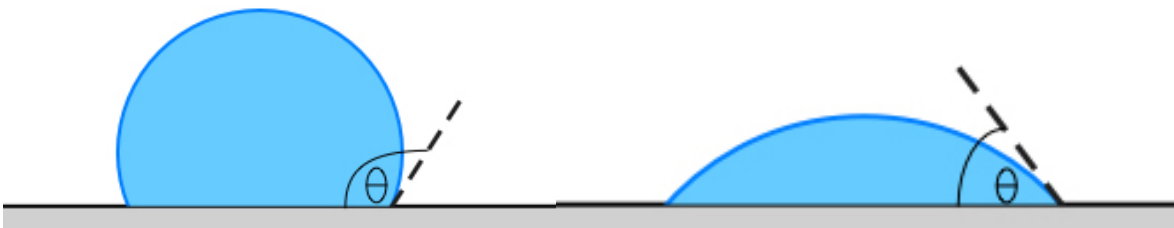
2.3. Eksperimentalni postav za mjerenje kontaktnog kuta

Kontaktni kut smo mjerili pomoću optičkog mikroskopa sa kamerom spojenog na kompjuter i Labview program. Postav izgleda kao na Slici 11. Tekućine za koje smo mjerili kontaktni kut su deionizirana voda te koloidne otopine zlata, srebra i aluminijske prethodno dobivene laserskom ablacijom, a mjerili smo ih za 7 različitih polimera, prije i nakon tretiranja plazmenim mlazom. Kutevi su određeni pomoću programa za uređivanje slika GIMP [31], sa dva kraja kapljice te je uzeta srednja vrijednost tih iznosa.



Slika 11. Fotografije eksperimentalnog postava za mjerenje kontaktnog kuta: lijevo - pogled odozgo, desno - pogled sa strane

Kontaktni kut govori o svojstvu moćenja (eng. wetting) nekog materijala. Ako u točki između podloge i kapljice povučemo tangentu na kapljicu, kontaktni kut je kut između tangente i podloge, prema središtu kapljice, kao što je prikazano na Slici 12. Ako je kut manji od 90° materijal je hidrofilan, a ako je kut veći od 90° materijal je hidrofoban.

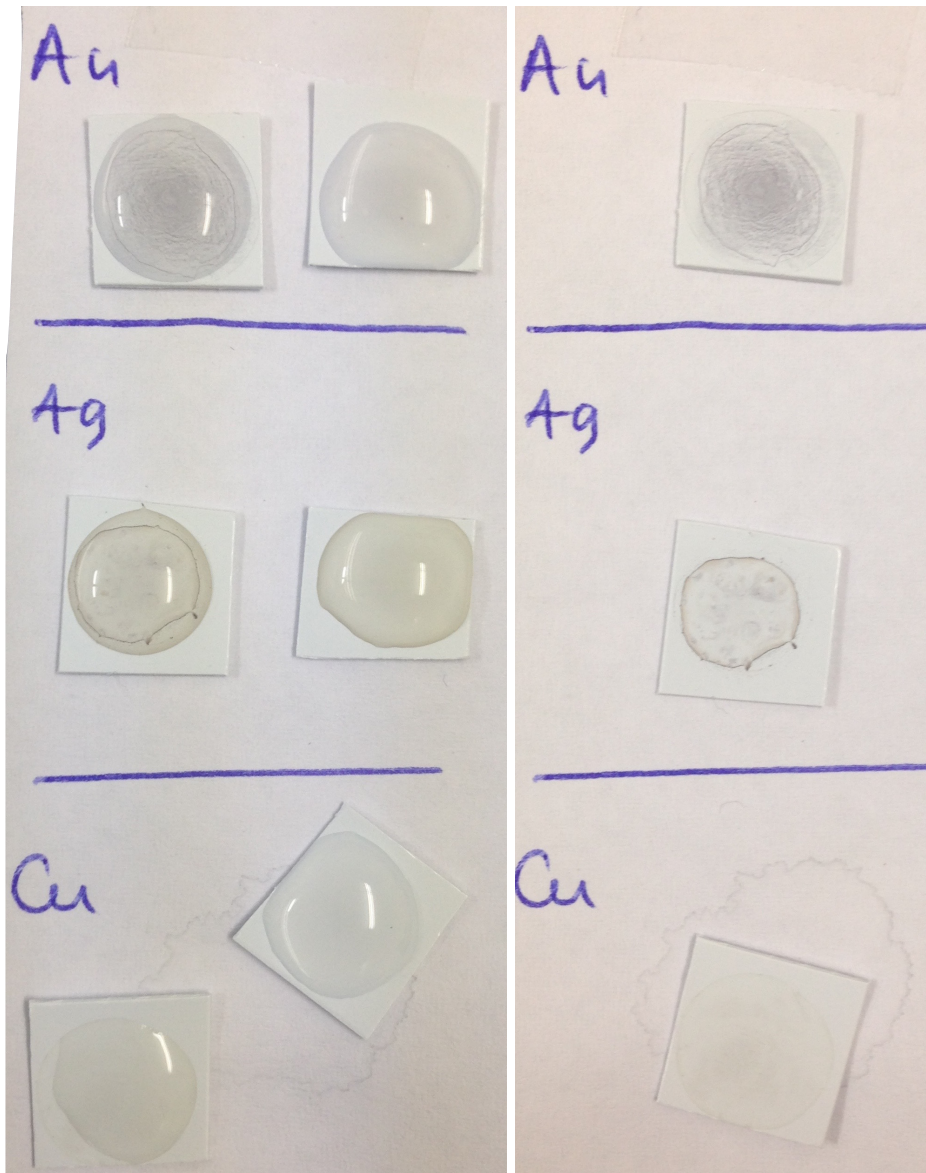


Slika 12. Shema kontaktnog kuta: hidrofobni ($\theta > 90^\circ$) i hidrofilni slučaj ($\theta < 90^\circ$)

2.4. Eksperimentalni postav za impregnaciju polimera

Impregnirali smo polimere nanočesticama na više načina te ih pokušali usporediti. Jedna od metoda koju smo koristili je klasična metoda impregnacije centrifugom (eng. spin coating), gdje smo u stroj za centrifugiranje stavili polimer (PVC) te na njega kapali koloidnu otopinu zlata. S obzirom da je PVC hidrofoban, jedan uzorak smo prvo tretirali plazmenim mlazom te zatim pokušali impregnirati nanočestice centrifugom.

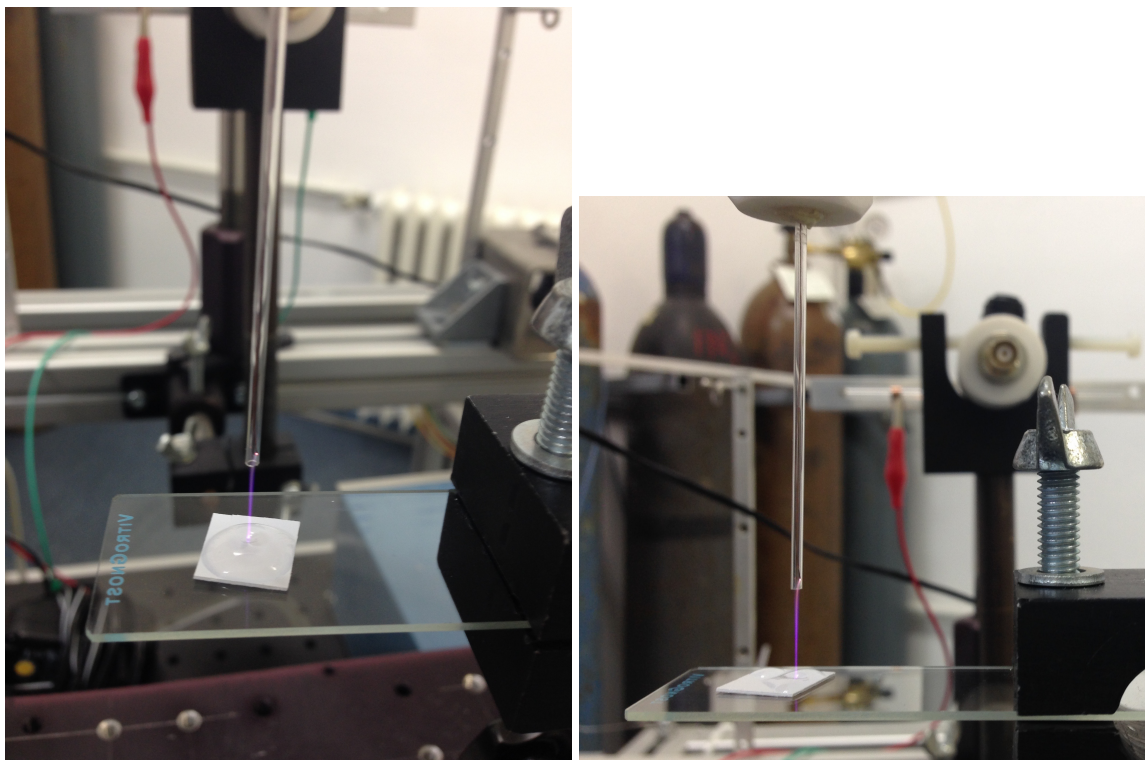
Druga metoda koju smo koristili je kapanje koloidne otopine na polimer (eng. drop coating). Nakon što je otopina isparila, na polimeru ostaju samo nanočestice (Slika 13.). U ovom slučaju ne očekujemo da su nanočestice ušle u polimer, već samo da su na površini. Također smo jedan uzorak prvo tretirali plazmom, a zatim na njega kapali koloidnu otopinu.



Slika 13. Metoda 'drop coating'

Na Slici 13. prikazani su uzorci PVC polimera sa kapljicom koloidne otopine zlata, srebra i bakra. U lijevom stupcu su prikazane kapljice koloidnih otopina zlata, srebra i bakra na polimerima, a lijevom redu (lijevog stupca) su polimeri na kojima se već osušila kapljica pa je postavljena nova, a u desnom redu je postavljena prva kapljica. U desnom stupcu su prikazani polimeri na kojima se osušila kapljica koloidne otopine. Vidimo da svaka koloidna otopina ostavlja drugačiji ‘trag’ na polimeru te pretpostavljamo da su uzrok tome različita svojstva pojedinih otopina, a možda i količina nanočestica u otopini.

Treća metoda je bila da na polimer kapnemo veću količinu koloidne otopine i odmah tretiramo polimer plazmom, sve dok otopina ne ispari. Primjetili smo da pod utjecajem plazme nanočestice aglomeriraju i poslože se po površini kapljice. Također smo uzorke dobivene drugom metodom kapanja naknadno tretirali APPJ-om i proučavali učinak na impregnaciju.



Slika 14. Tretiranje polimera i koloidne otopine plazmenim mlazom

Prikaz treće metode impregnacije odnosno tretiranje polimera i koloidne otopine APPJ-om vidimo na Slici 14. Na obje slike je prikazan PVC s koloidnom otopinom zlata tretiran helijevom plazmom. S lijeve strane je sam početak tretmana kad je kapljica tek postavljena, a s desne strane vidimo kako nakon nekog vremena voda iz koloidne otopine isparava pa se kapljica smanjuje i razdvaja.

3. Rezultati i diskusija

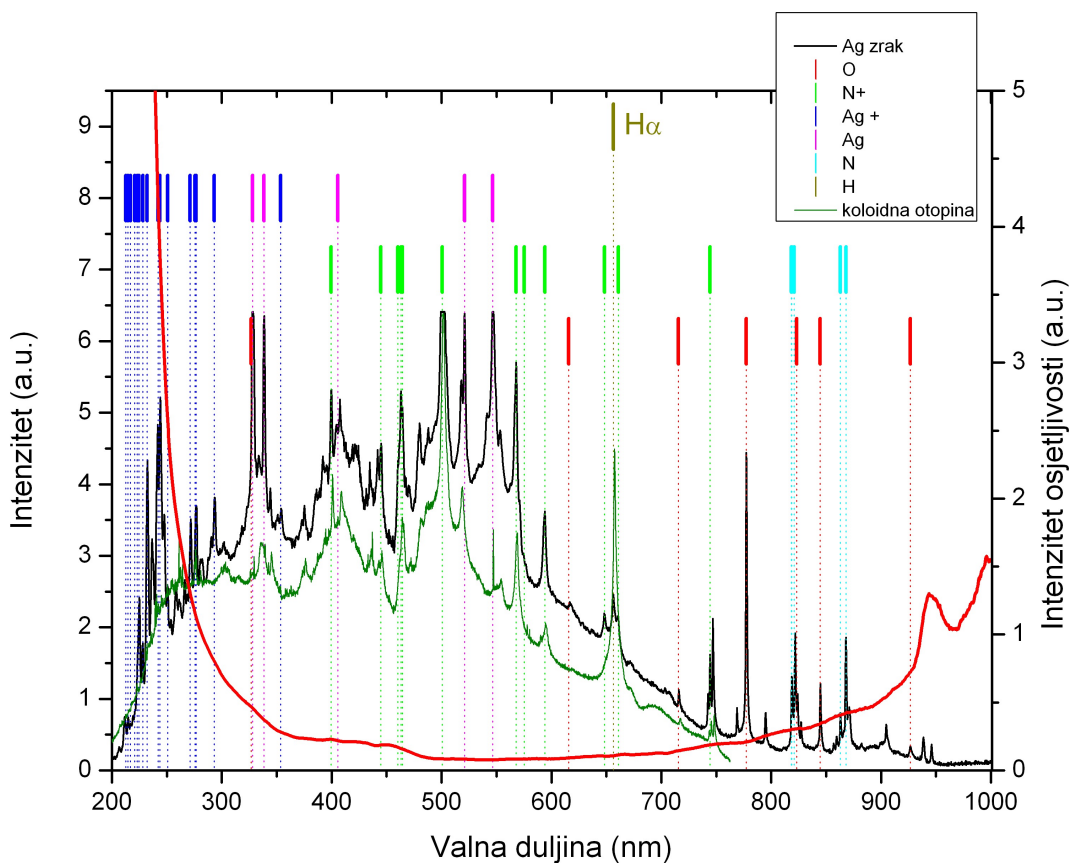
Razne vrste polimera tretirali smo plazmenim mlazom i koloidnim otopinama nanočestica te mjerili njihov utjecaj na svojstva samih polimera. Tako smo mjerili kontaktne kuteve za razne polimere i koloidne otopine, fotoapsorpciju koloidnih otopina, emisijske spektre plazmi kod laserske ablacije u tekućini pri sintezi koloidnih nanočestica i plazmenog mlaza, te smo analizirali polimere prije i/ili nakon tretiranja pomoću mikroskopa atomskih sila (eng. Atomic-force Microscope - AFM), skenirajućeg elektronskog mikroskopa (eng. Scanning Electron Microscope - SEM) i energetske disperzivne spektroskopije (eng. Energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS).

3.1. Optički emisijski spektri plazme nastale laserskom ablacijom u tekućini

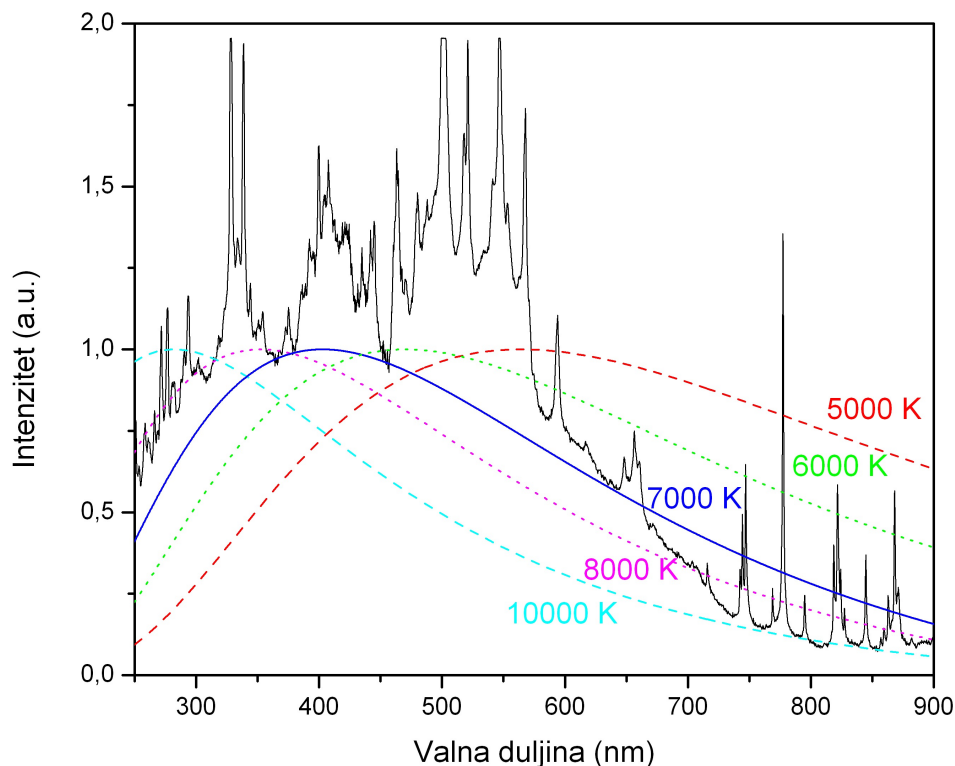
Tijekom laserske ablacije u tekućini pri sintezi koloidnih nanočestica snimali smo optičke emisijske spektre. Spektre smo snimali pri ablaciji meta Au, Ag, ZnO i Al u deioniziranoj vodi te pri ablaciji srebra na zraku da bi imali spektar za usporedbu.

Slika 15. prikazuje emisijski spektar laserske ablacije srebra na zraku (crna linija) sa pripadajućim identificiranim atomskim linijama (svaki atom/ion je prikazan drugom bojom). Također je prikazan spektar ablacije na koloidnoj otopini srebra (zeleno linija), no on je sniman drugim spektrometrom te nisu prikazani intenziteti nakon valne duljine od 760 nm. Iz spektra vidimo da laserska plazma sadrži atome/ione kisika, dušika, srebra i vodika koji se nalaze na izraženom kontinuumu zračenja s maksimumom oko 450-500 nm. Crvena linija označava krivulju osjetljivosti spektrometra s kojom treba pomnožiti spektar kako bi se dobili točni intenziteti svjetlosti po valnim duljinama, jer je spektrometar manje osjetljiv na rubovima spektra u ultraljubičastom i infracrvenom području. Vidimo da je ta krivulja otprilike konstantna u vidljivom području (od 350 do 800 nm) te se snimljeni intenziteti u tom području ne mijenjaju množenjem s krivuljom osjetljivosti. Spektri su snimljeni s vremenom integracije 500 ms dok je repeticijska stopa lasera bila 5 Hz što znači da smo snimili više spektara za vrijeme snimanja. Na Slici 16. uz spektar smo prikazali i Planckove krivulje zračenja crnog tijela za pet različitih temperatura (5000 K,

6000 K, 7000 K, 8000 K i 10000 K). Spektar na toj slici je normiran na vrijednosti za koju pretpostavljamo da je maksimum kontinuiranog spektra. Planckove krivulje smo također normirali, ali ne na određenoj vrijednosti već od 0 do 1. Iz slike vidimo da Planckove krivulje za 7000 i 8000 K najbolje odgovaraju snimljenom kontinuumu. Iz ove prilagodbe zaključujemo da se meta srebra prilikom laserske ablacije na zraku zagrijava na otprilike 7000 - 8000 K što se podudara s očekivanim vrijednostima [32].

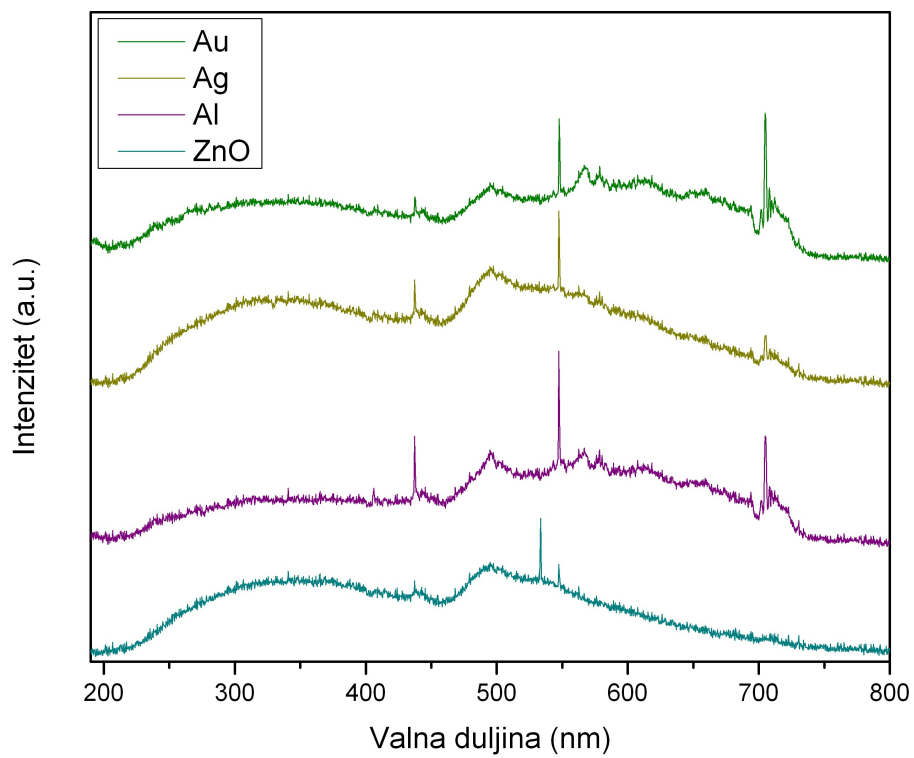


Slika 15. Emisijski spektar srebra na zraku sa atomskim linijama te spektar ablacije na koloidnog otopini srebra i krivulja osjetljivosti spektrometra



Slika 16. Emisijski spektar srebra na zraku (crna linija) sa pet Planckovih krivulja na temperaturama 5000 K, 6000 K, 7000 K, 8000 K i 10000 K

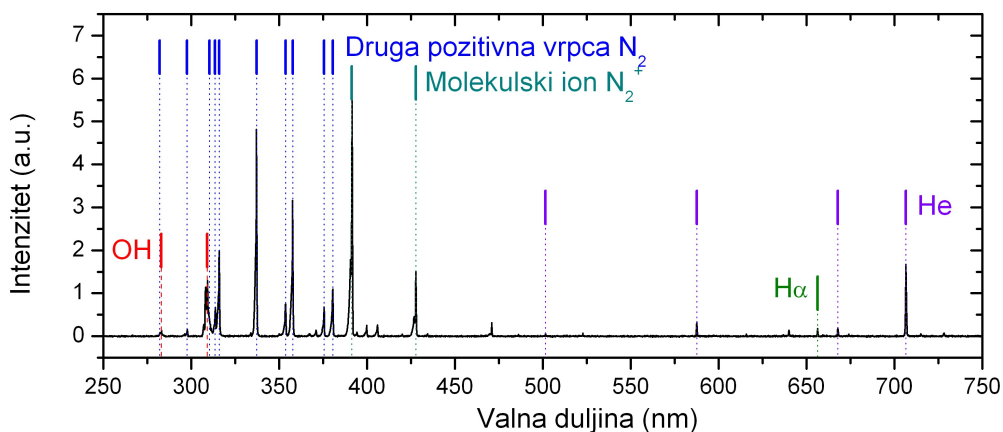
Optički spektri laserske ablacije u deioniziranoj vodi na metama zlata, srebra, aluminijska i cinkovog oksida su prikazani na Slici 17. Ovi spektri su dominantno kontinuirani te su izražene samo neke emisijske linije. Te linije nismo uspjeli identificirati, ali u svakom spektru se vide barem tri iste linije što nam govori da te linije dolaze od vode, a ne od mete. Dakle, glavna razlika u spektrima dobivenim pri laserskoj ablaciji navedenih metala na zraku i u tekućini je u tome da su spektri pri laserskoj ablaciji na zraku bogati emisijskim linijama atoma, iona i molekula, dok su spektri dobiveni laserskom ablacijom u tekućinama dominantno kontinuirani, bez izraženih emisijskih linija.



Slika 17. Optički spektri laserske ablacije u vodi na metama zlata, srebra, aluminija i cinkovog oksida

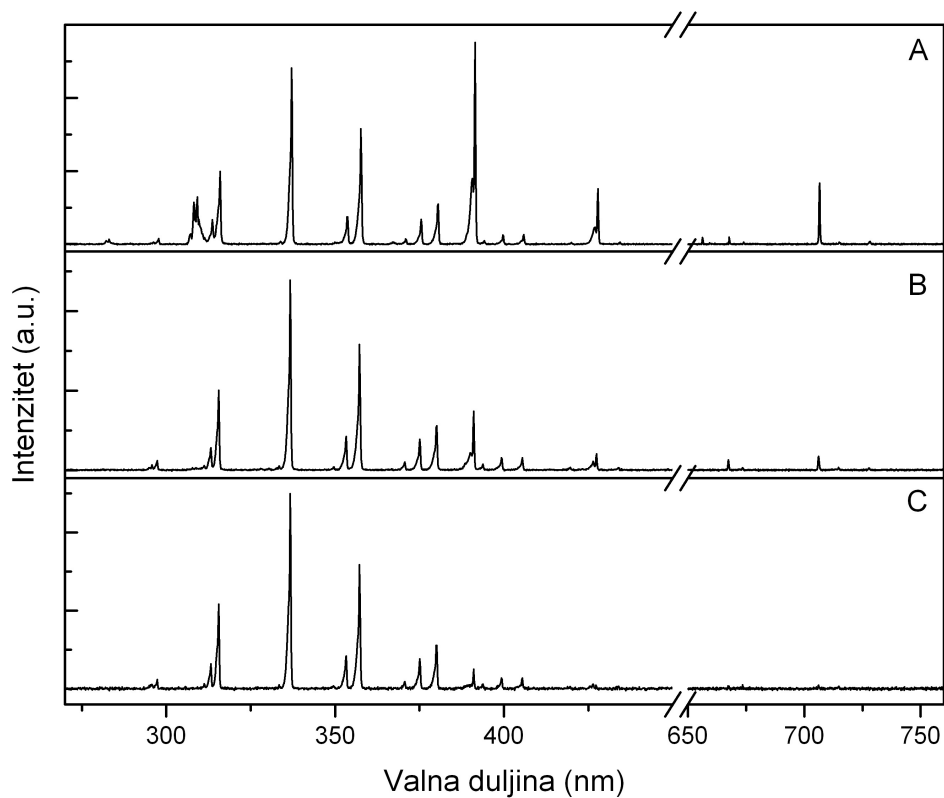
3.2. Optički emisijski spektri atmosferskog plazmenog mlaza

Pomoću spektrometra smo snimali spekre plazmenog mlaza za plazme He, Ar i Ar/O₂ (90% Ar i 10% O₂) na različitim udaljenostima od kapilare, te spektre plazmenog mlaza u interakciji sa PVC polimerom.



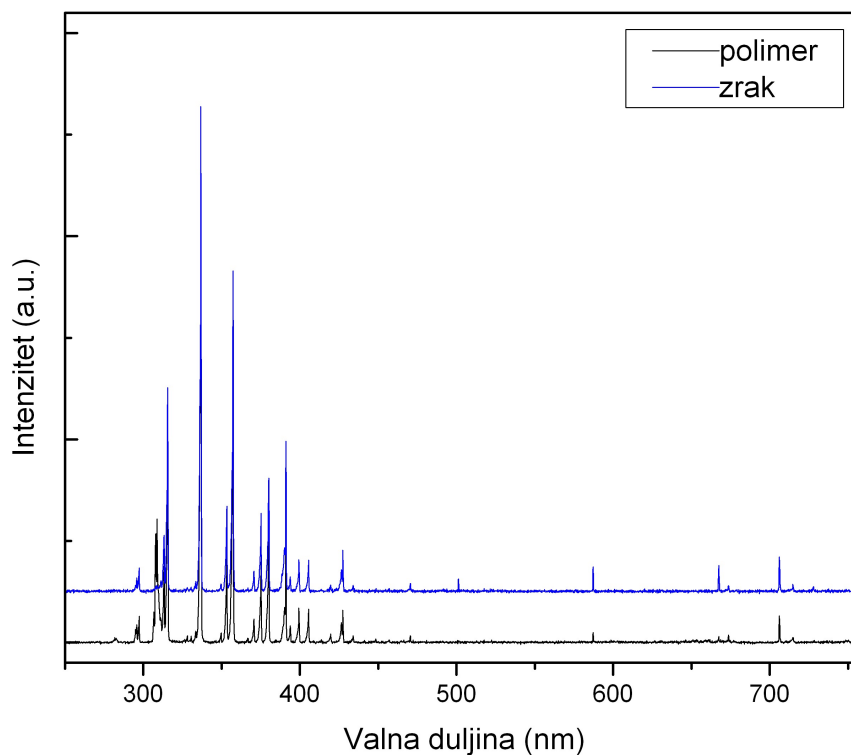
Slika 18. Emisijski spektar atmosferske plazme helija na izlazu iz kapilare

Kako je atmosferski plazmeni mlaz hladan, nema dovoljnu energiju za pobuđivanje iona. Na Slici 18. vidimo da su u plazmi helija pobuđene molekule i molekulske ione dušika, molekule OH, vodik te atomi helija. Dušik, hidroksid i vodik se nalaze u okolnom zraku i pobuđuju se pri interakciji sa plazmenim mlazom, a helij dolazi iz same plazme.



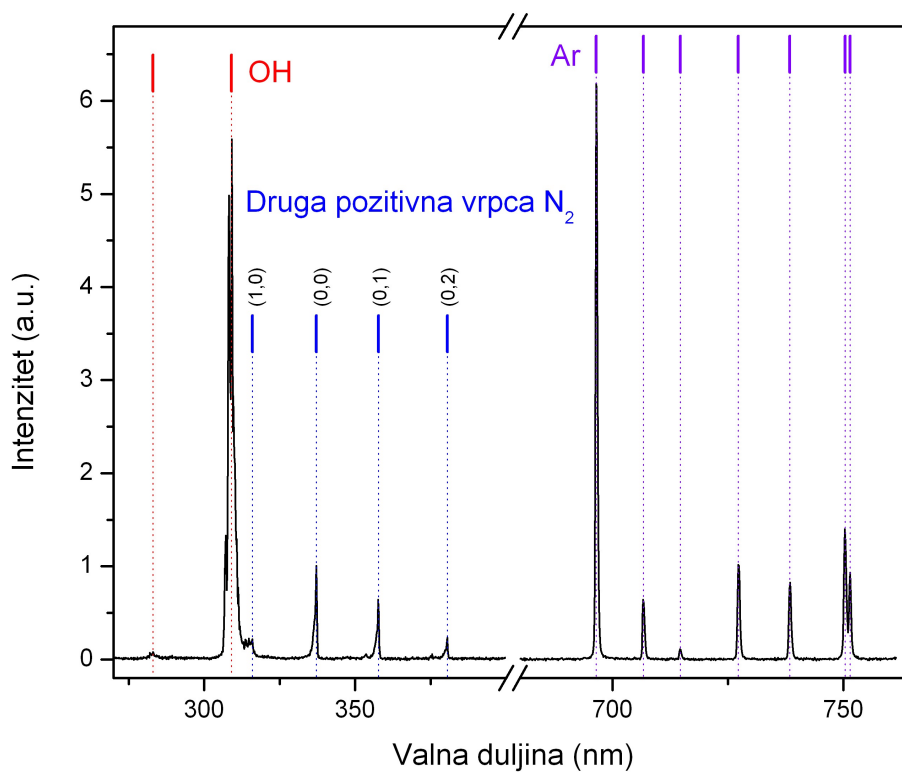
Slika 19. Emisijski spektri atmosfere plazme helija pri dnu (A), sredini (B) i vrhu (C) plazmenog mlaza

Na Slici 19. vidimo spektre snimljene na različitim udaljenostima od kapilare APPJ-a, odnosno na različitim područjima plazmenog mlaza. Dno plazmenog mlaza je najbliže kapilari, a vrh najdalje. Kako se udaljavamo od izlaza iz kapilare, intenziteti dušika, vodika, helija i OH trnu. To znači da je područje najvećeg međudjelovanja plazmenog mlaza i okolnog zraka upravo na izlazu iz kapilare. Plazmeni mlaz helija je dug oko 3 cm i ljubičaste boje.



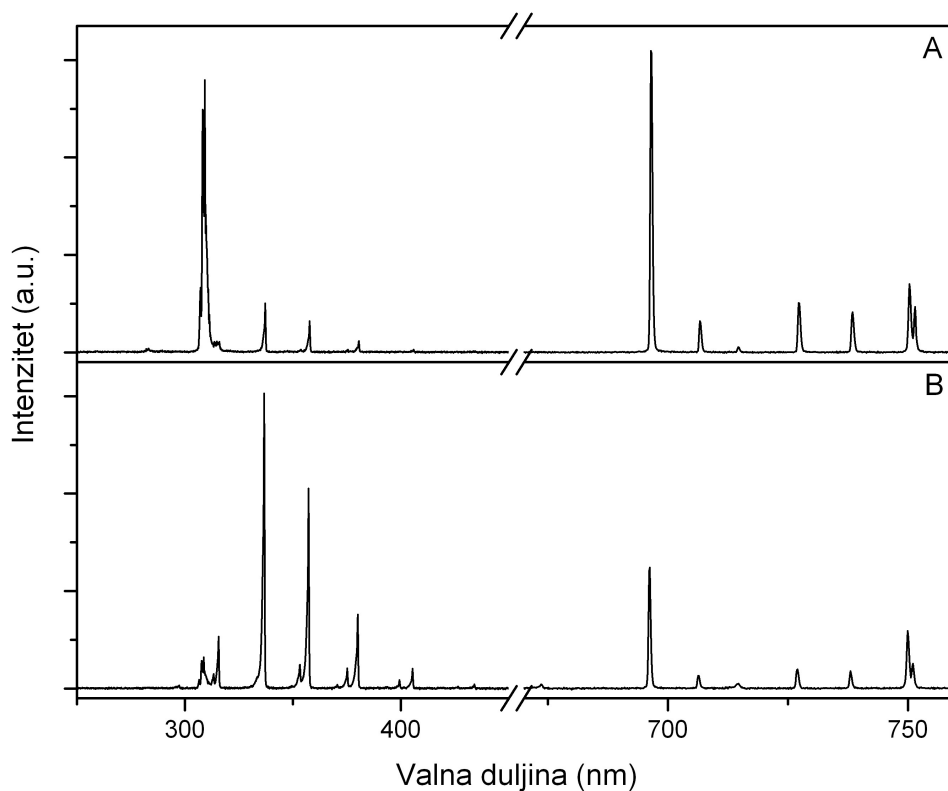
Slika 20. Emisijski spektri atmosfertske plazme helija na zraku i u kontaktu sa polimerom

Usporedba spektara snimljenih na jednakoj udaljenosti od izlaza iz kapilare, gdje je jedan snimljen na vrhu plazme u okolini zraka, a drugi u točki interakcije plazmenog mlaza sa polimerom (Slika 20.) nam pokazuje da polimer ne mijenja svojstva plazme odnosno da plazma znatno ne pobuđuje nikakve atome ni molekule iz polimera.



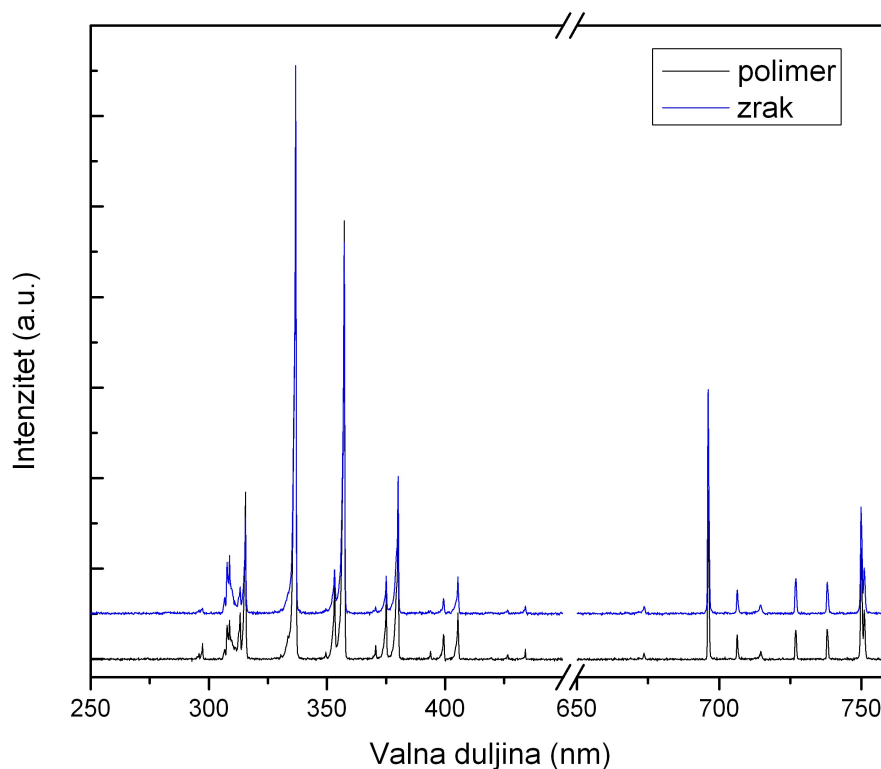
Slika 21. Emisijski spektar atmosfere plazme argona na izlazu iz kapilare

Atmosferski plazmeni mlaz argona na izlazu iz kapilare se razlikuje od mlaza helijeve plazme po tome što u spektru ne vidimo molekulske ione dušika ni vodik te umjesto helijevih atoma vidimo argonove (Slika 21.). Plazmeni mlaz argona je dug oko 7 mm i plave boje.



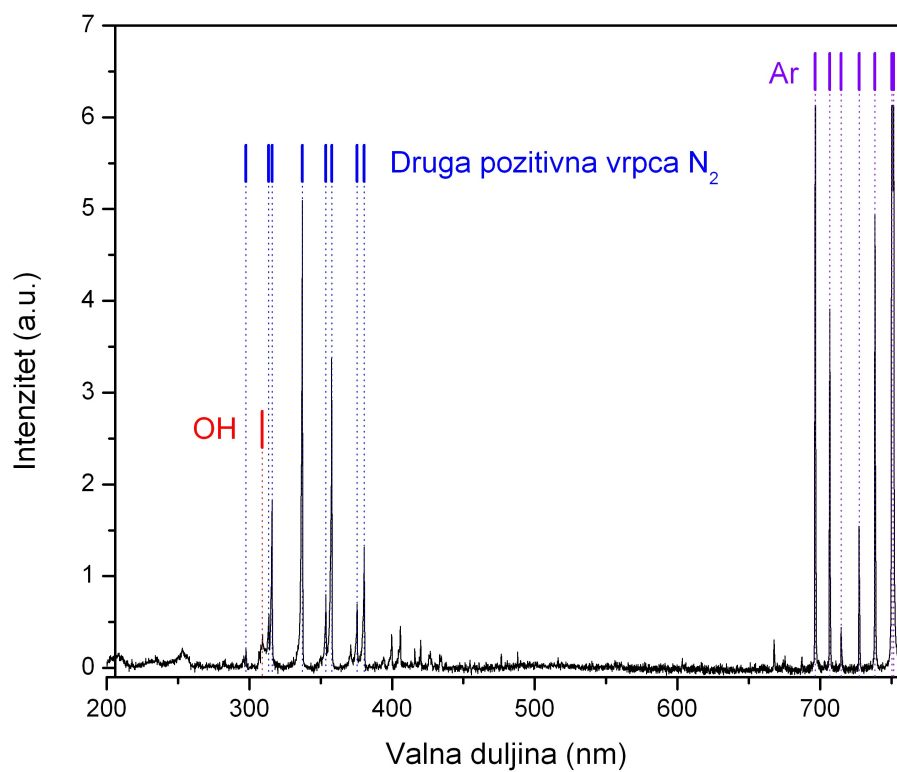
Slika 22. Emisijski spektri na dnu (A) i vrhu (B) mlaza atmosferske plazme argona

Mlaz argonove plazme je kraći od mlaza helijeve plazme, te smo zbog toga snimili spektre samo pri dnu i vrhu plazme (Slika 22.). Pri vrhu plazme (dalje od izlaza iz kapilare) u spektru je izraženija vrpca molekule dušika, dok su hidroksid i emisijske linije atoma argona manjeg intenziteta.



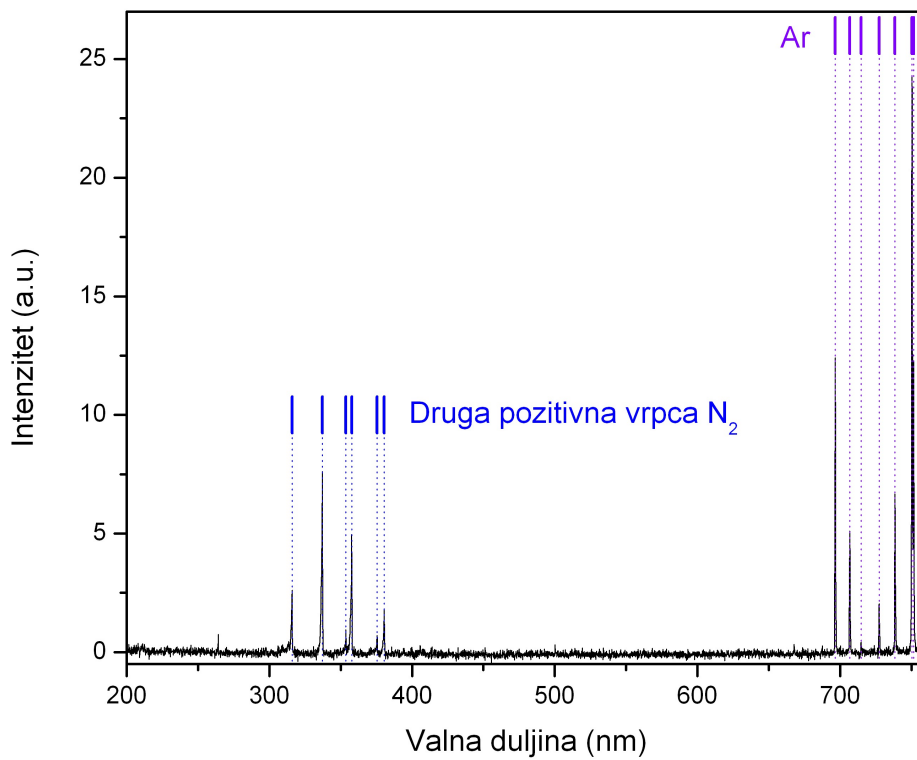
Slika 23. Emisijski spektri atmosfere plazme argona na zraku i u kontaktu sa polimerom (PVC)

Na Slici 23. vidimo da plazma argona, kao ni plazma helija, ne pobuđuje atome ni molekule iz polimera jer spektri plazme argona sa i bez međudjelovanja sa polimerom izgledaju vrlo slično. To je i očekivano jer je APPJ hladna plazma koja ne zagrijava površinu polimera, zbog čega nema isparavanja ni ablacije materijala, te mijenja samo površinska svojstva polimera (npr. hrapavost).



Slika 24. Emisijski spektar atmosfere plazme argon-kisik na izlazu iz kapilare

Atmosferski plazmeni mlaz argon-kisika je najkraći, duljine do 5 mm, i plavo bijele boje. S obzirom na duljinu mlaza, snimili smo spektar samo na jednom položaju plazme. U njemu vidimo da su pobuđeni hidroksid, molekule dušika i atomi argona (Slika 24.).



Slika 25. Emisijski spektar u točki interakcije atmosfenske plazme argon-kisik sa polimerom (PVC)

Spektar u točki interakcije plazme argon-kisika i polimera sadrži neke linije molekulske vrpce molekule dušika i linije atoma argona.

3.3. Kontaktni kut

Za svaki polimer smo mjerili kontaktni kut za deioniziranu vodu te za koloidne otopine zlata, srebra i aluminija, prije i nakon tretiranja polimera plazmenim mlazom.

Tablica 5. prikazuje kontaktne kuteve netretiranih polimera za deioniziranu vodu te za koloidne otopine srebra, aluminija i zlata. Vidimo da se ti kutevi mijenjaju ovisno o tekućini. Najveća promijena u kontaktnom kutu je za polimer HD-PE gdje je razlika između kuteva za deioniziranu vodu i koloidnu otopinu aluminija 33° , a najmanja je za PET kojem je najveća razlika kuteva za koloidne otopina zlata i srebra od 9° .

| Polimer | Voda / ° | Koloidna otopina Ag / ° | Koloidna otopina Al / ° | Koloidna otopina Au / ° |
|---------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| BoPET | 52,5 | 53 | 78 | 73 |
| HD-PE | 108 | 95 | 75 | 82 |
| PS | 75 | 85 | 79 | 77 |
| PTFE | 110 | 104 | 103 | 108 |
| PMMA | 76 | 86 | 78 | 70 |
| LD-PE | 93 | 81 | 83 | 97 |
| PVC | 78 | 72 | 77 | 81 |

Tablica 5. Kontaktni kutevi netretiranih polimera

Polimeri su tretirani atmosferskim plazmenim mlazom. Koristili smo helij čistoće 5.0 te smo polimere postavili na 1 cm od kapilare APPJ-a. Tretman je trajao 2 min. Svi polimeri su tretirani na isti način te su njihovi kontaktni kutevi prikazani u Tablici 6. Vidimo da nakon tretmana plazmom polimeri postaju hidrofilniji, ali se i povećavaju razlike između kontaktnih kuteva za različite tekućine. Tako je najveća razlika između kontaktnih kuteva kod polimera PS za koloidnu otopinu srebra i deioniziranu vodu, a najmanja za HD-PE za koloidnu otopinu zlata i deioniziranu vodu.

| Polimer | Voda / ° | Koloidna otopina Ag / ° | Koloidna otopina Al / ° | Koloidna otopina Au / ° |
|---------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| BoPET | 38,5 | 17 | 61,5 | 62,5 |
| HD-PE | 56,5 | 58,5 | 62 | 64 |
| PS | 38,5 | 95 | 68,5 | 64,5 |
| PTFE | 67,5 | 71,5 | 80,5 | 66 |
| PMMA | 40,5 | 69,5 | 76 | 72,5 |
| LD-PE | 55,5 | 62 | 70,5 | 71,5 |
| PVC | 61 | 72,5 | 79 | 69 |

Tablica 6. Kontaktni kutevi polimera tretiranih atmosferskim plazmenim mlazom

Usporedbom Tablica 5. i 6. vidimo da su nakon tretiranja plazmom polimeri uglavnom postali hidrofilni odnosno hidrofilniji za svaku otopinu. Jedini polimeri koji su postali hidrofobniji su PS, PMMA i PVC za neke koloidne otopine, ali ne i za deioniziranu vodu.

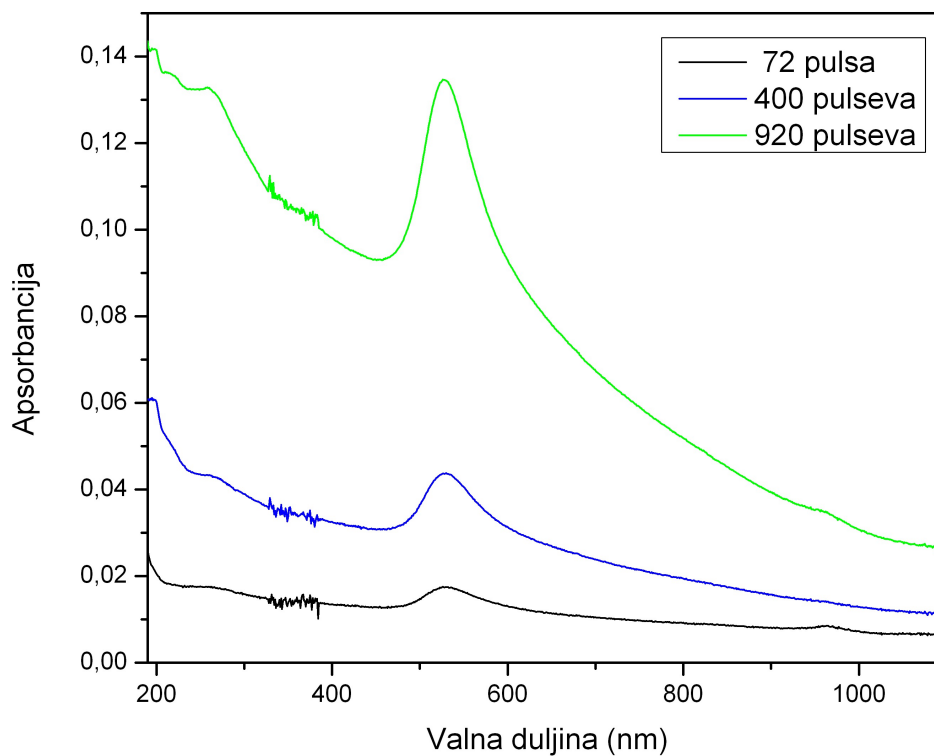
3.4. Fotoapsorpcija

Koloidne otopine nanočestica smo dobili laserskom ablacijom meta zlata, srebra i bakra u deioniziranoj vodi. Za svaku od tih otopina smo izmjerili fotoapsorpcijski spektar pomoću spektrofotometra. Spektrofotometar mjeri ovisnost apsorbancije o valnoj duljini u rasponu od 190 do 1100 nm s korakom od 1 nm. Izraz (2) prikazuje apsorbanciju A dobivenu logaritmiranjem omjera izlaznog i ulaznog intenziteta kroz koloidnu otopinu, a izraz (1) prikazuje ovisnost intenziteta ulazne i izlazne svjetlosti

$$I = I_0 e^{-\sigma n l} \quad (1)$$

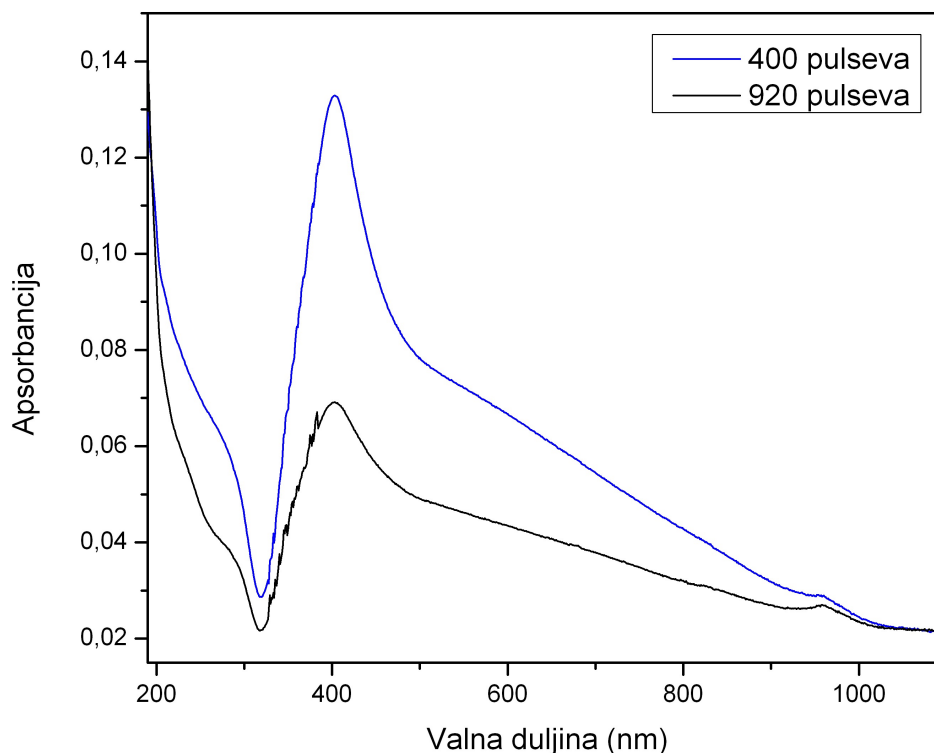
$$A = \sigma n l, \quad (2)$$

gdje je I - intenzitet izlazne svjetlosti, I_0 - intenzitet ulazne svjetlosti, σ - apsorpcijski udarni presjek, n - koncentracija atoma/molekula duž optičkog puta na kojem se apsorpcija fotona odvija i l - duljina medija.



Slika 26. Fotoapsorpcija koloidne otopine zlata za različit broj pulseva

Za koloidne otopine zlata, apsorbancija linearno raste s porastom broja pulseva (Slika 26.). Sve otopine imaju maksimum oko valne duljine od 530 nm, što je tipično za zlatne koloidne naočestice dimenzija nekoliko desetaka nm.



Slika 27. Fotoapsorpcija koloidne otopine srebra za različit broj pulseva

3.5. AFM

Mikroskop atomskih sila (AFM) detektira interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti između šiljaka senzora mikroskopa i površine uzorka. Senzor se sastoji od poluge sa šiljkom i opruge. Otklon opruge se mjeri optičkom detekcijom te se u kontaktnom režimu mjere sile od 10^{-6} do 10^{-10} N, a u nekontaktnom režimu se mjere Van der Waalove sile. Ovim mikroskopom se mogu mjeriti intermolekularne i intramolekularne sile, sile adhezije, elasticitet uzorka te hrapavost površine. Prednost AFM-a u odnosu na druge tipove mikroskopa je u tome što se uzorci ne moraju prethodno pripremati [33].

Hrapavost je mjera odstupanja od savršeno glatke površine. Nas je zanimala efektivna vrijednost hrapavosti (eng. root mean square roughness - RMS) koju smo odredili pomoću programa, za obrađivanje AFM slika, Gwyddion [34]. Kako bi mogli

usporediti hrapavosti različitih uzoraka, uvijek smo ju određivali na jednakoj skali odnosno za slike uzoraka veličine 10 μm x 10 μm . Tablica 7. prikazuje hrapavosti kontrolnih uzoraka odnosno netretiranih polimera i hrapavost uzoraka tretiranih plazmenim mlazom helija. Uzorci tretirani plazmenim mlazom su tretirani 2 minute na udaljenosti od 1 cm. AFM slike su izrađene nekoliko dana nakon tretmana. Hrapavosti uzoraka su se uglavnom dosta povećale, iznimke su polimeri PS i PTFE kod kojih je taj porast malen ili čak negativan (PS porast od 0.94 nm, PTFE pad od 0.3 nm). Hrapavost se najviše povećala za polimere PVC (porast od 10 puta), HD-PE (porast od 6 puta) i LD-PE (porast od 4 puta). S obzirom da efekt koji se postiže tretiranjem uzorka plazmom opada s vremenom jedan uzorak (LD-PE) smo dvaput analizirali, u vremenskom razmaku od 7 tjedana te smo vidjeli da se hrapavost prepolovila u odnosu na tretirani dio odmah nakon tretmana, ali je i dalje duplo veća od netretiranog uzorka. Uzorak analiziran kasnije je prikazan u zadnjem retku tablice i označen *.

| polimer | hrapavost netretiranih polimera / nm | hrapavost tretiranih polimera / nm | porast / nm | povećanje (od x puta) |
|---------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------|
| LD-PE | 51 | 217 | 166 | 4.25 |
| PVC | 15.4 | 159.2 | 143.8 | 10.33 |
| HD-PE | 44.5 | 281 | 236.5 | 6.31 |
| BoPET | 35.8 | 59.3 | 23.5 | 1.65 |
| PMMA | 35.8 | 98.3 | 62.5 | 2.74 |
| PS | 8.46 | 9.4 | 0.94 | 1.11 |
| PTFE | 96.1 | 95.8 | - 0.3 | 0.99 |
| LD-PE | 51 | 103.4 | 52.4 | 2.02 |

Tablica 7. Hrapavost kontrolnih uzoraka (netretirani polimeri) i uzoraka tretiranih plazmenim mlazom (APPJ - He, d = 1 cm, t = 2 min)

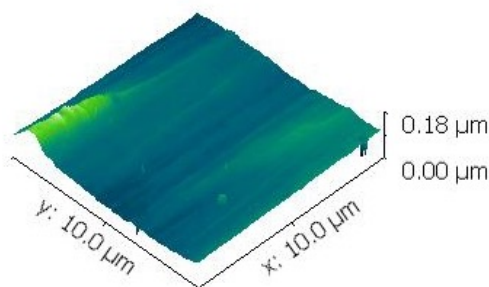
Tablica 8. prikazuje hrapavosti PVC polimera na koje smo različitim metodama impregnirali nanočestice. Uzorci su PVC polimer s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata (Au drop), PVC uronjen u koloidnu otopinu zlata te postavljen u ultrasoničnu kupku

(Au sonic) kojem je jedna strana obrisana metanolom, PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata te tretiran APPJ-om helija, $d = 1 \text{ cm}$, $t = 2 \text{ min}$ (Au + APPJ/He) i PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine srebra te tretiran APPJ-om helija, $d = 1 \text{ cm}$, $t = 2 \text{ min}$ (Ag + APPJ/He). Vidimo da je hrapavost uzoraka na kojima je impregnacija potpomognuta plazmenim mlazom puno veća.

| uzorak | hrapavost / nm |
|--------------------------------------|----------------|
| Au drop | 19.7 |
| Au sonic | 52.1 |
| Au sonic - strana obrisana metanolom | 14.4 |
| Au + APPJ/He | 339 |
| Ag + APPJ/He | 377 |

Tablica 8. Hrapavosti PVC polimera sa različitim metodama impregnacije nanočestica

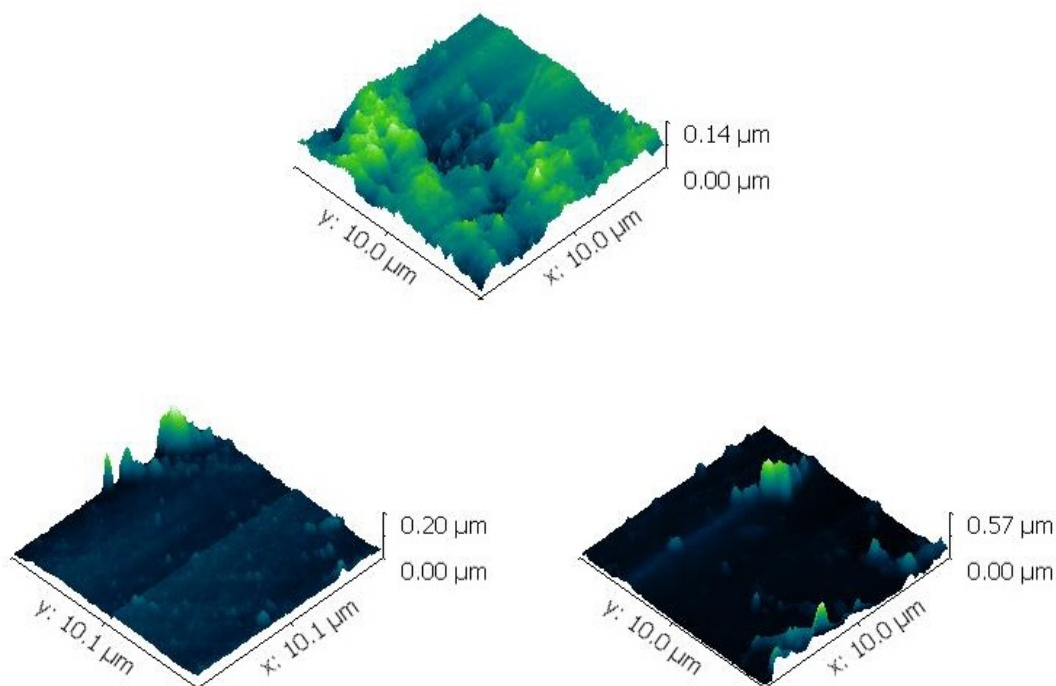
Na Slici 28. je 3D prikaz AFM slike netretiranog PVC polimera. Dimenzije uzorka i najveći iznos visine su prikazani na slici. Vidimo da je uzorak poprilično ravan.



Slika 28. Kontrolni uzorak - netretiran PVC

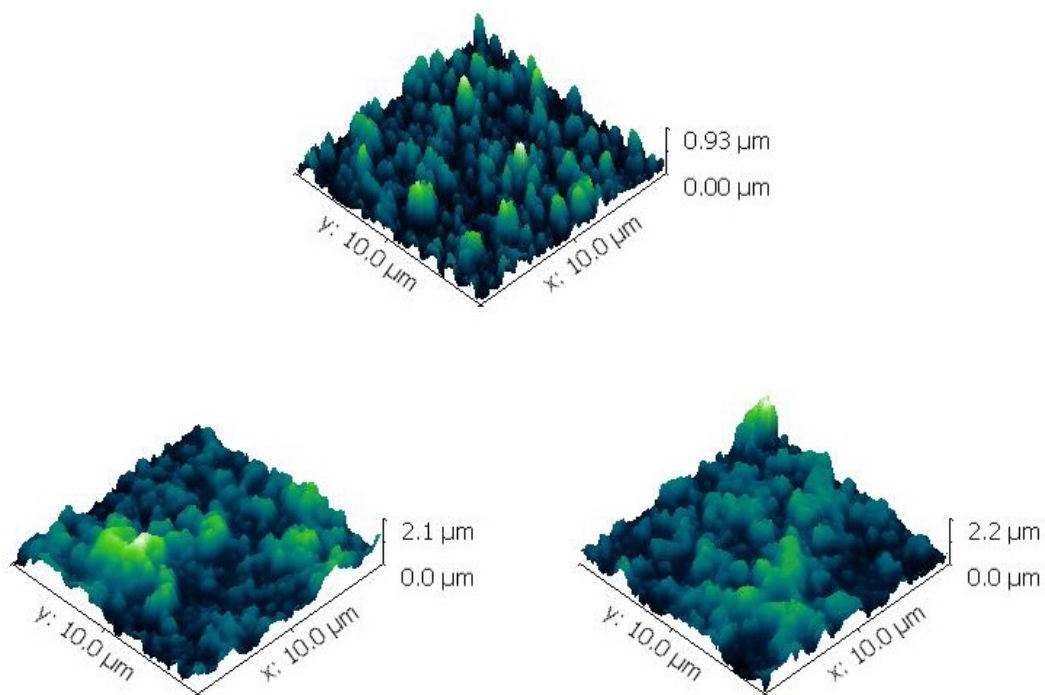
Na Slici 29. su prikazani uzorci PVC-a impregnirani nanočesticama zlata. U gornjem redu je prikazan PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata ('drop coat' metoda), a u donjem redu je prikazan PVC uronjen u koloidnu otopinu zlata te postavljen u ultrasoničnu kupku. Taj polimer je snimljen sa obje strane, gdje je svijetla strana ona

obrisana metanolom da se skinu nanočestice sa same površine (lijeva slika), a tamna strana nije dirana (desna slika). Vidimo da su hrapavosti različite te da je neobrisana (tamna) strana polimera iz ultrasonične kupke najhrapavija.



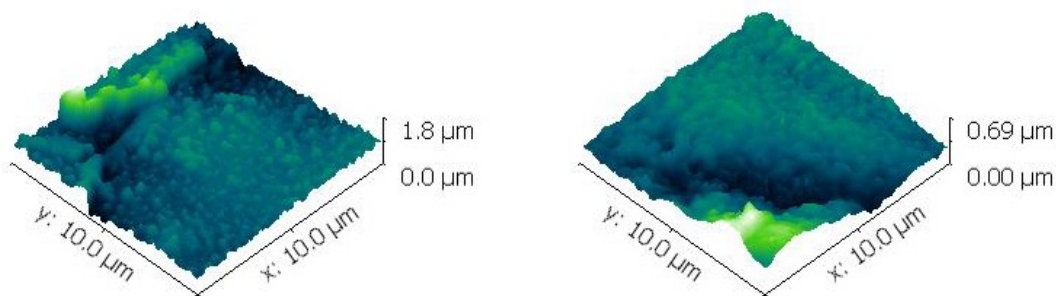
Slika 29. Uzorci impregnirani nanočesticama: PVC sa osušenom kapljicom zlata (gornji red), PVC stavljen u koloidnu otopinu zlata pa u ultrasoničnu kupku - svijetla i tamna strana (donji red - lijevo je svijetla strana, a desno tamna)

Slika 30. prikazuje polimere tretirane plazmenim mlazom, od kojih su neki impregnirani nanočesticama. U gornjem redu je prikazan PVC polimer tretiran APPJ-om helija, a u donjem su prikazani PVC polimeri s osušenim kapljicama koloidnih otopina srebra (lijeva slika) i zlata (desna slika) tretirani APPJ-om helija. Ovi uzorci su puno hrapaviji od uzoraka koji su impregnirani nanočesticama, ali bez tretiranja plazmom. Uzorci impregnirani nanočesticama i tretirani plazmenim mlazom su najhrapaviji uzorci, a međusobna razlika nije velika.



Slika 30. Uzorci tretirani plazmom: PVC tretiran APPJ-om helija (gornji red), PVC s osušenom kapljicom koloidnih otopina srebra i zlata tretirani APPJ-om helija (donji red - lijevo je uzorak sa nanočesticama srebra, a desno s nanočesticama zlata)

Slika 31. prikazuje dva ista uzorka LD-PE polimera čije su AFM slike napravljene sa razmakom od 7 tjedana. Polimer je tretiran plazmenim mlazom helija. Ovom analizom smo htjeli pokazati opadanje utjecaja plazme nakon duljen vremenskog intervala (7 tjedana). Hrapavost se jako smanjila (prepolovila), ali je i dalje duplo veća od netretiranog uzorka kao što se vidi u Tablici 7.



Slika 31. Uzorak LD-PE polimera tretiran APPJ-om helija, desni uzorak je snimljen 7 tjedana nakon lijevog

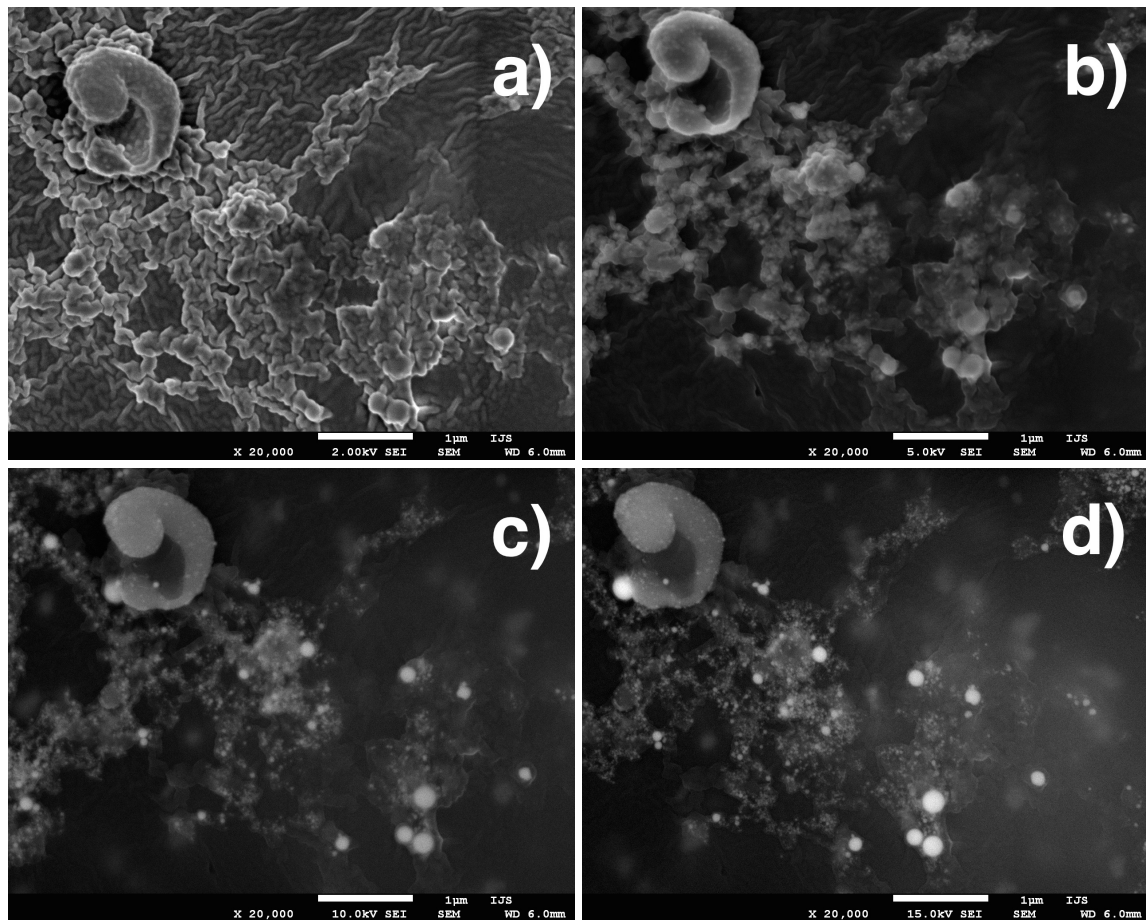
3.6. SEM

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je tip elektronskog mikroskopa koji pomoću fokusirane zrake elektrona skenira površinu mete. Elektroni, ubrzani nekim naponom, interagirajući s atomima u uzorku proizvode razne signale koji sadrže informacije o površini uzorka. Da bi elektroni interagirali s uzorkom, on mora biti vodljiv te se naparuje različitim materijalima. Naši uzorci su napareni s vodljivim slojem kroma debljine 4.3 nm [35].

Slike dobivene SEM-om mogu imati različita povećanja (snimali smo uzorke na povećanjima od 1000 do 50 000 puta), a s obzirom na napon kojim su ubrzavani elektroni možemo vidjeti pliće ili dublje u uzorak. Naponi s kojima smo radili su 2, 5, 10 i 15 kV. Slike se mogu dobiti snimanjem sa dva različito položena detektora, gdje se gornji detektor (SEI) koristi kad želimo slike bolje rezolucije, a donji detektor (LEI) kad nas zanima topografija uzorka.

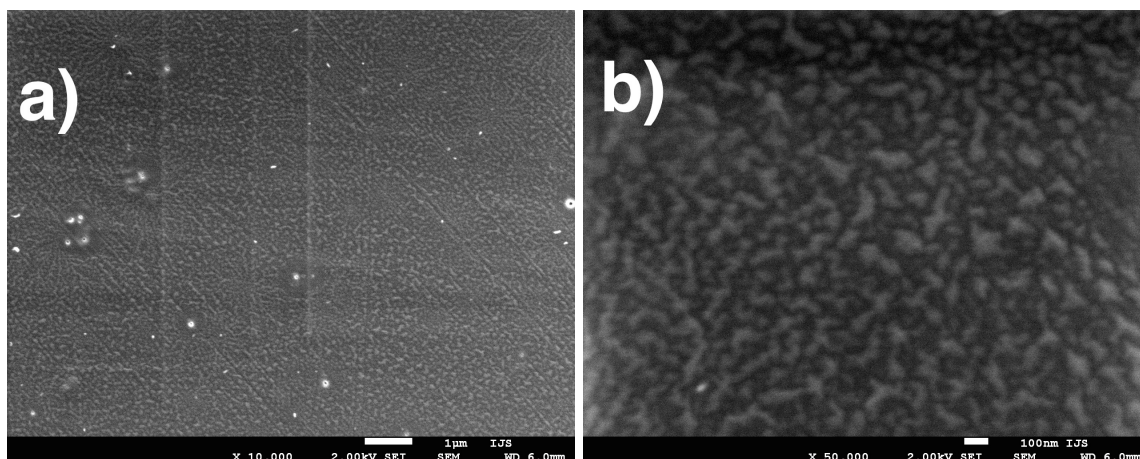
Na Slici 32. je prikazan jedan uzorak (PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata), sniman na istoj poziciji, pri povećanju od 20 000 puta za različite napone ubravanja elektrona. Vidimo da za mali napon (2 i 5 kV) dobivamo sliku same površine polimera pri

čemu je teško odrediti što su zaista nanočestice. Za veća povećanja (10 i 15 kV) s lakoćom možemo odrediti gdje su nanočestice (bijele točke).



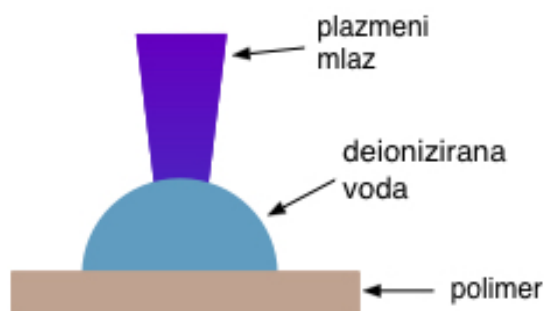
Slika 32. Uzorak sniman na istom mjestu za napone ubrzavanja elektrona od a) 2, b) 5, c) 10 i d) 15 kV

Na Slici 33. prikazan je kontrolni uzorak netretiranog PVC polimera pri povećanjima od 10 000 i 50 000 puta. Bijele strukture koje se vide na uzorku nisu nanočestice nego dolaze od samog polimera. Polimer je relativno ravan i ima uniformnu strukturu.

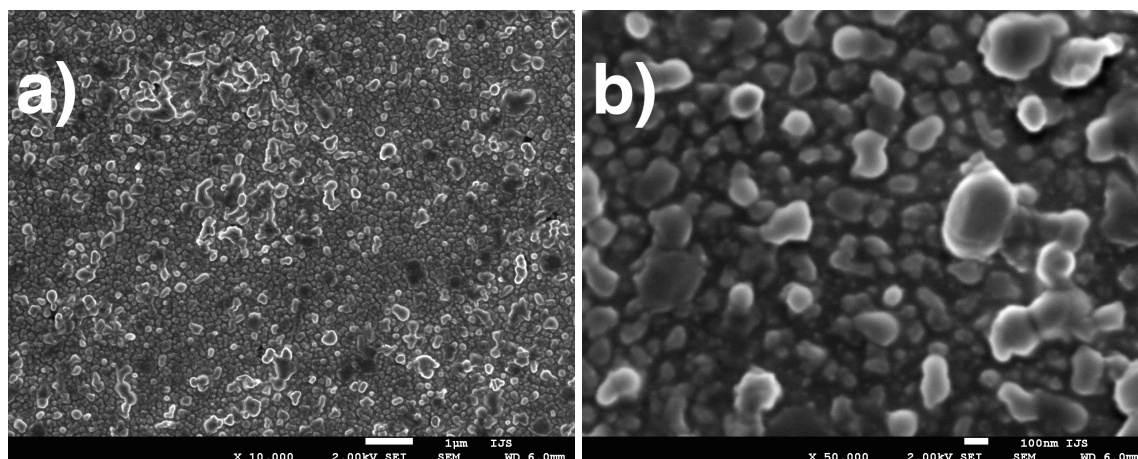


Slika 33. Kontrolni uzorak netretiranog PVC-a pri povećanju od a) 10 000 i b) 50 000 puta

Shema prikazana na Slici 34. prikazuje PVC polimer s kapljicom deionizirane vode tretiran APPJ-om helija. Slika 35. prikazuje taj uzorak pri povećanjima od a) 10 000 i b) 50 000 puta. U ovom uzorku nema nanočestica, a bijele strukture predstavljaju najizbočenije dijelove hrapave površine. U usporedbi sa Slikom 33. gdje je prikazan netretirani polimer, polimer tretiran plazmom ima puno veću hrapavost i bitno različitu površinsku morfologiju. Na površini se javljaju otoci i veća uzdignuća dijametara 100 - 200 nm.

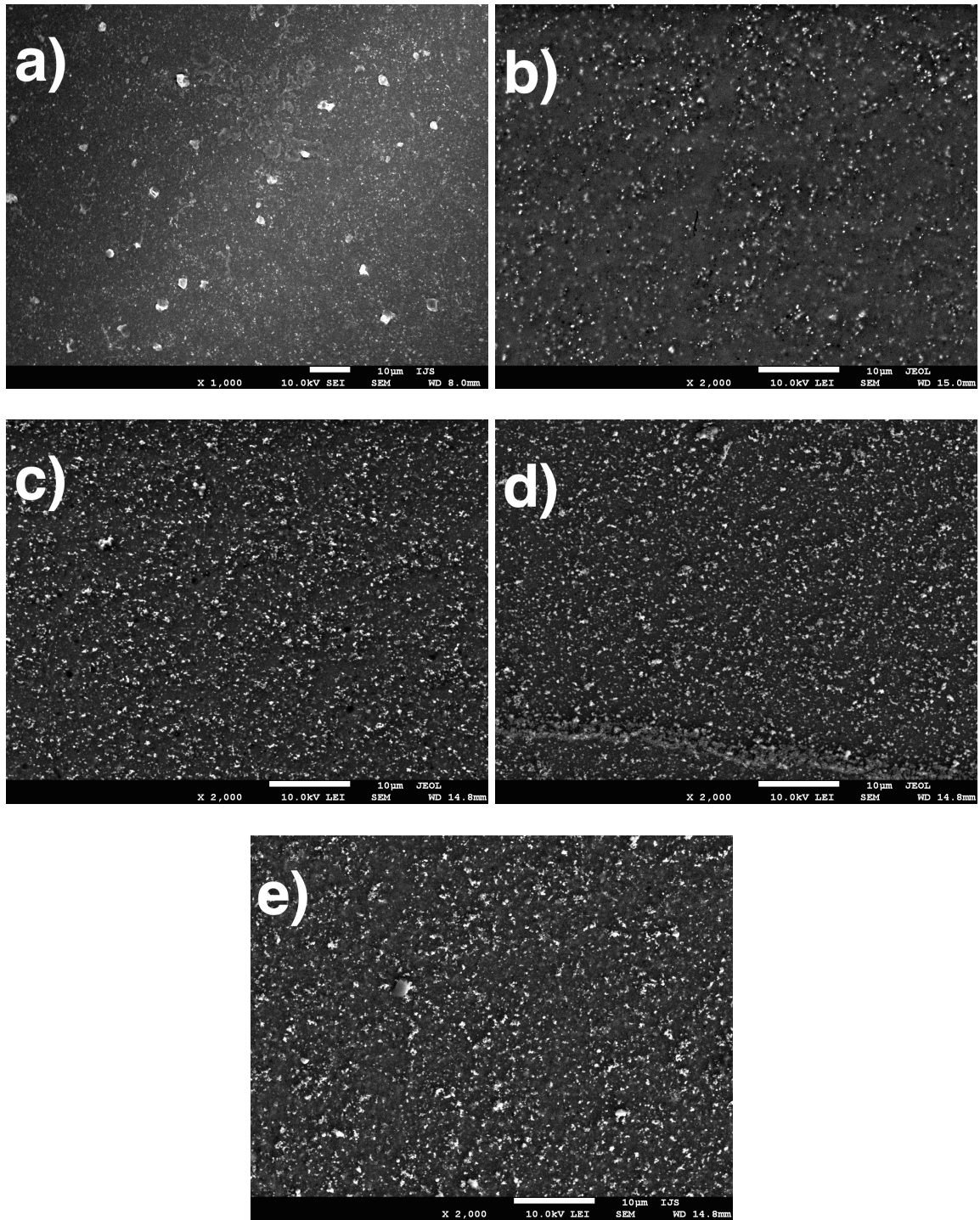


Slika 34. Shema tretiranja uzorka prikazanog na slici 35. plazmenim mlazom



Slika 35. PVC s kapljicom deionizirane vode tretiran APPJ-om helija pri povećanju od
a) 10 000 i b) 50 000 puta

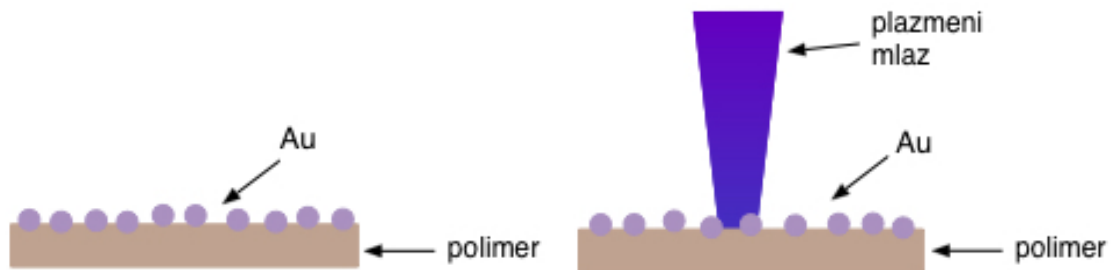
Slika 36. prikazuje PVC polimere pri povećanjima od 1000 i 2000 puta. U prvom redu su PVC sa kapljicom deionizirane vode tretiran APPJ-om i PVC impregniran nanočesticama zlata metodom centrifuge (Slika 36. a) i b)). U drugom redu su PVC predtretiran APPJ-om te onda impregniram nanočesticama zlata metodom centrifuge i PVC s koloidnom otopinom zlata tretiran APPJ-om (Slika 36. c) i d)). U zadnjem redu je prikazan uzorak PVC-a predtretiran APPJ-om s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata (Slika 36. e)). Na ovoj skali postoji velika sličnost između uzoraka sa nanočesticama zlata. Uzorak koji se razlikuje je onaj bez nanočestica i iako na njemu vidimo velike bijele mrlje to nisu nanočestice nego već spomenuta uzdignuća. Uzorci najbogatiji uzdignućima su oni tretirani APPJ-om što je i očekivano. U uzorku a) koji je tretiran deioniziranom vodom i APPJ-om otočići/uzdignuća su rjeđi, ali većih dimenzija (dijametara) što nam govori da APPJ preko deionizirane vode može tretirati polimer vjerojatno putem tzv. plazmom aktivirane vode (eng. plasma activated water).



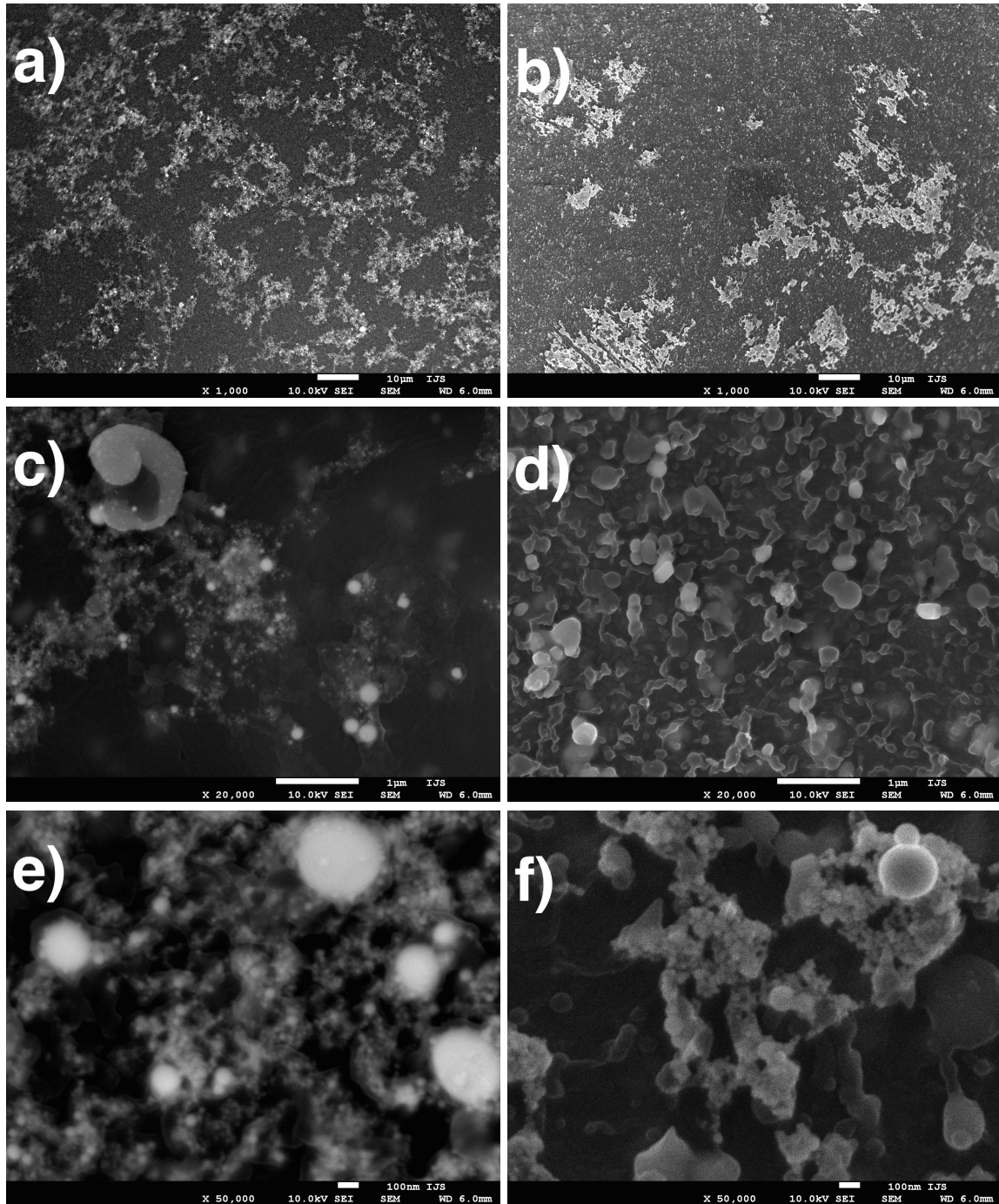
Slika 36. Uzorci PVC polimera sa zlatnim nanočesticama pri povećanjima od 1000 i 2000 puta

Shema na Slici 37. prikazuje impregnaciju nanočestica zlata na PVC polimer. S lijeve strane je prikazana metoda kapanja koloidne otopine nanočestica na polimer, a s desne strane je metoda gdje se prvo kapa koloidna otopina na polimer, a zatim se tretira

APPJ-om helija. Na Slici 38. prikazana su dva uzorka pri različitim povećanjima, u lijevom stupcu prikazan je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata (a), c) i e)), a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine zlata naknadno tretiran APPJ-om helija (b), d) i f)). S najmanjim povećanjem vidimo da su kod uzorka tretiranog plazmom strukture aglomerirale. Pri većim povećanjima vidimo nanočestice u obliku bijelih točki i mrlja. Izgleda kao da ima više nanočestica na polimeru koji nije tretiran APPJ-om.

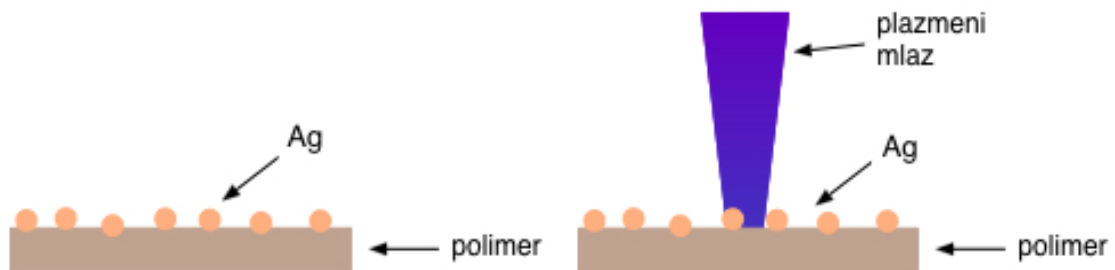


Slika 37. Shema impregnacije nanočestica na polimere za uzorke na Slici 38.

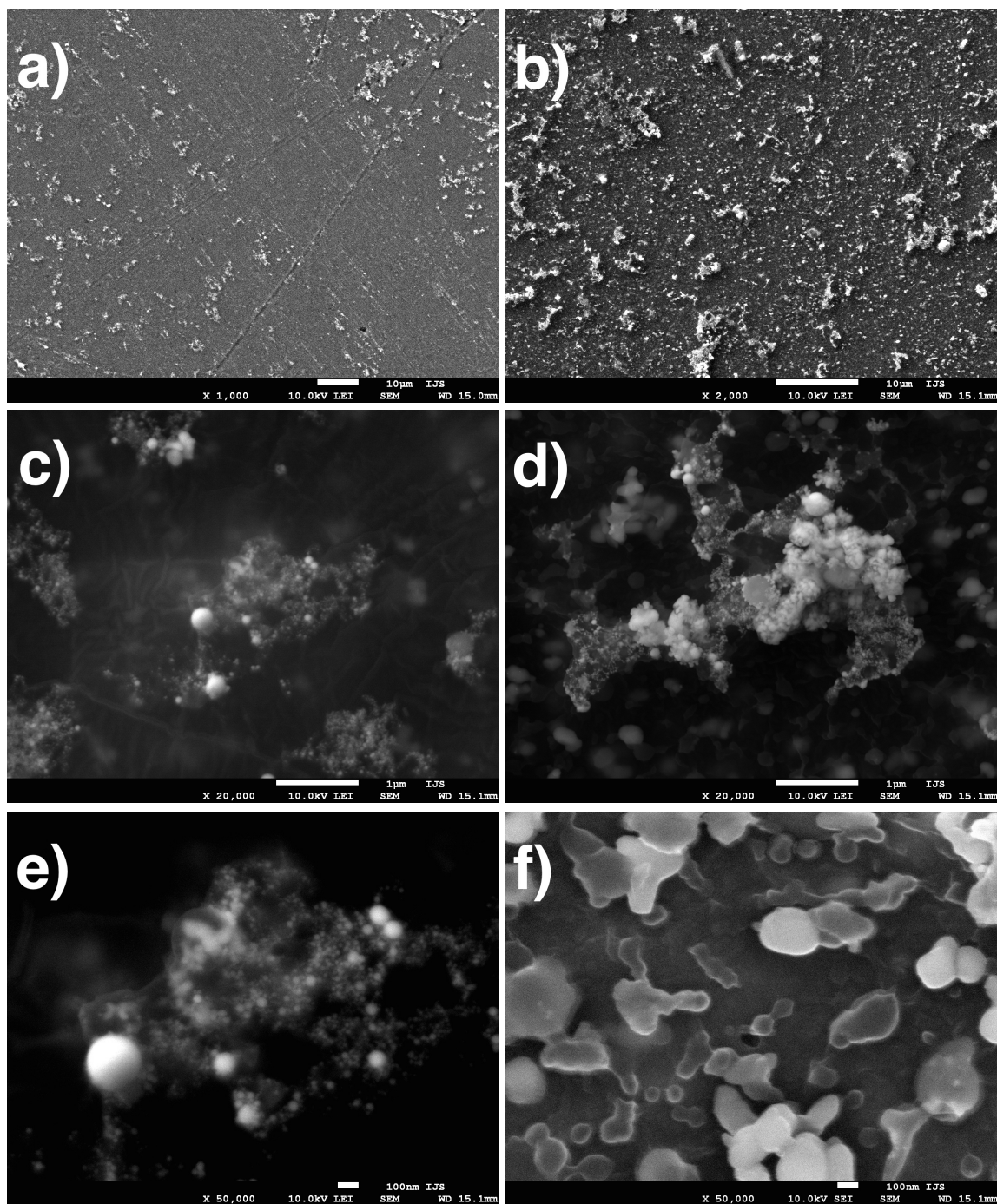


Slika 38. Prikazani su uzorci pri povećanju od a) i b) 1000, c) i d) 20 000 i e) i f) 50 000 puta. U lijevom stupcu je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine zlata, a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine zlata naknadno tretiran APPJ-om helija

Shema na Slici 39. prikazuje impregnaciju nanočestica srebra na PVC polimer. S lijeve strane je prikazana metoda kapanja koloidne otopine nanočestica na polimer, a s desne strane je metoda gdje se prvo kapa koloidna otopina na polimer, a zatim se tretira APPJ-om helija. Na Slici 40. su prikazana dva uzorka pri različitim povećanjima, u lijevom stupcu prikazan je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine srebra (a), c) i e)), a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine srebra naknadno tretiran APPJ-om helija (b), d) i f)). Vidimo sličnosti sa uzorcima prikazanim na Slici 38., a razlika je što u ovom slučaju (Slika 40.) izgleda kao da ima više struktura i nanočestica.

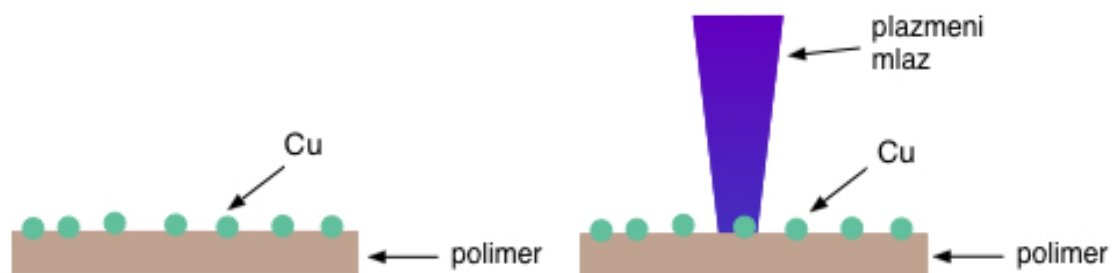


Slika 39. Shema impregnacije nanočestica na polimere za uzorke na Slici 40.

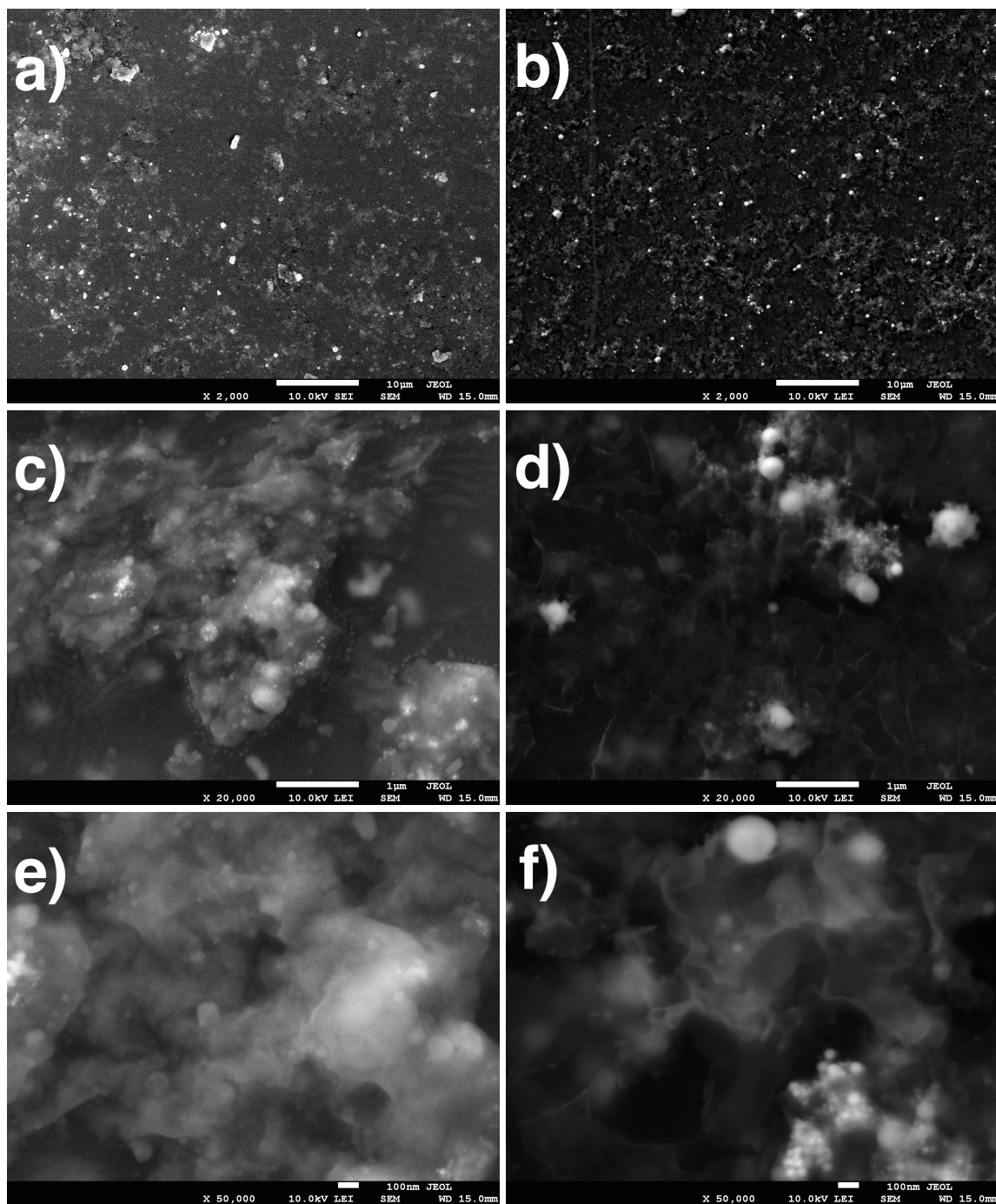


Slika 40. Prikazani su uzorci pri povećanju od a) 1000 odnosno b) 2000, c) i d) 20 000 i e) i f) 50 000 puta. U lijevom stupcu je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine srebra, a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine srebra naknadno tretiran APPJ-om helija

Shema na Slici 41. prikazuje impregnaciju nanočestica bakra na PVC polimer. S lijeve strane je prikazana metoda kapanja koloidne otopine nanočestica na polimer, a s desne strane je metoda gdje se prvo kapa koloidna otopina na polimer, a zatim se tretira APPJ-om helija. Na Slici 42. su prikazana dva uzorka pri različitim povećanjima, u lijevom stupcu prikazan je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine bakra (a), c) i e)), a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine bakra naknadno tretiran APPJ-om helija (b), d) i f)). Za razliku od prošla dva slučaja (Slike 38. i 40.) ovdje vidimo manje izražene strukture. U njima se vide nanočestice, ali teže ih je razaznati od pozadine.



Slika 41. Shema impregnacije nanočestica na polimere za uzorke na Slici 40.



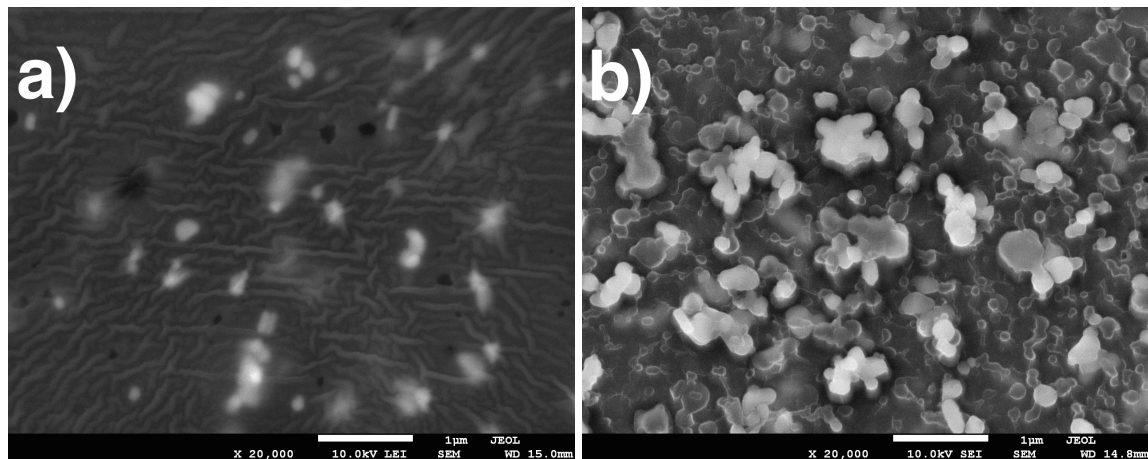
Slika 42. Prikazani su uzorci pri povećanju od a) i b) 2000, c) i d) 20 000 i e) i f) 50 000 puta. U lijevom stupcu je PVC s osušenom kapljicom koloidne otopine bakra, a u desnom PVC s kapljicom koloidne otopine bakra naknadno tretiran APPJ-om helija

Shema na Slici 43. prikazuje metode impregnacije nanočstica zlata na PVC polimer. S lijeve strane je prikazana metoda centrifuge, a s desne također metoda centrifuge, ali je polimer predtretiran APPJ-om helija. Slika 44. prikazuje dva uzorka

polimera pri povećanju od 20 000 puta. Na slici a) prikazan je uzorak impregniran nanočesticama zlata metodom centrifuge, a na slici b) je uzorak koji je tretiran APPJ-om helija prije impregnacije nanočesticama zlata metodom centrifuge. Vidimo da je uzorak predtretiran plazmom višestruko hrapaviji i ima više nanočestica.

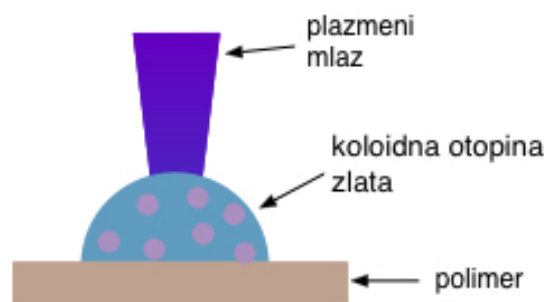


Slika 43. Shema impregnacije nanočestica na polimere za uzorke na Slici 44.

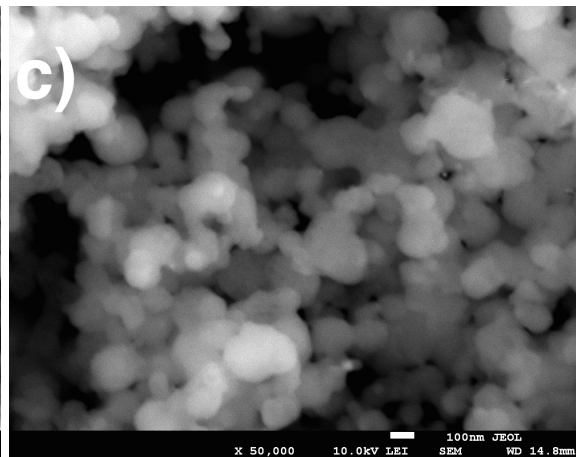
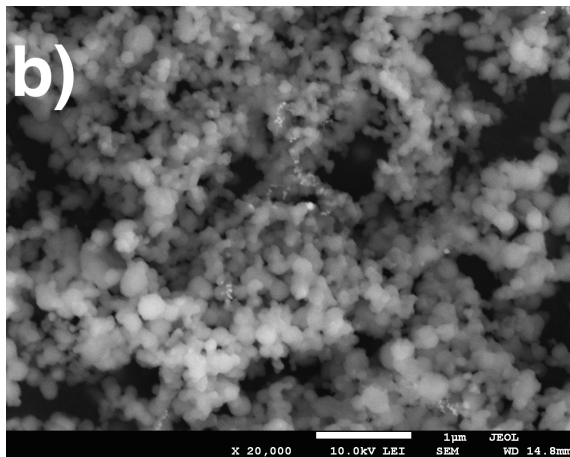
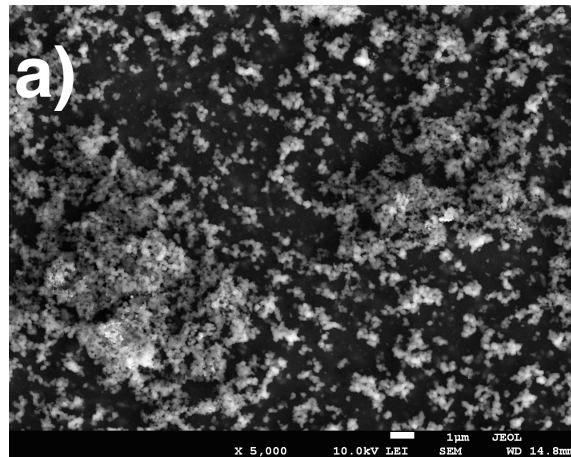


Slika 44. Uzorci PVC polimera impregnirani nanočesticama zlata metodom centrifuge pri povećanju od 20 000 puta. Na slici a) je prikazan polimer impregniran nanočesticama metodom centrifuge, a na slici b) je prikazan polimer koji je prvo tretiran APPJ-om helija, a zatim impregniran nanočesticama metodom centrifuge

Shema prikazana na Slici 45. je shema metode impregnacije potpomognute plazmenim mlazom. Slika 46. prikazuje uzorak PVC polimera pri povećanjima od 5 000 (slika a)), 20 000 i 50 000 (Slike b) i c)) puta. Na ovom uzorku smo impregnaciju nanočestica zlata potpomogli APPJ-om helija tako da smo na uzorak nakapali koloidnu otopinu zlata i istovremeno ju tretirali plazmenim mlazom. Vidimo da ovaj uzorak ima najviše nanočestica, ako ga uspoređujemo sa uzorcima gdje su nanočestice impregnirane drugim metodama. Uzorak izgleda kao da su na njemu narasle hrpe nanočestica (aglomerati ili agregacije), ali iako su u nakupinama svaka nanočestica je lako vidljiva i raspoznaje se od ostalih.

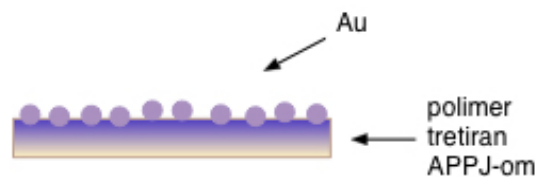


Slika 45. Shema impregnacije nanočestica na polimere za uzorak na Slici 45.

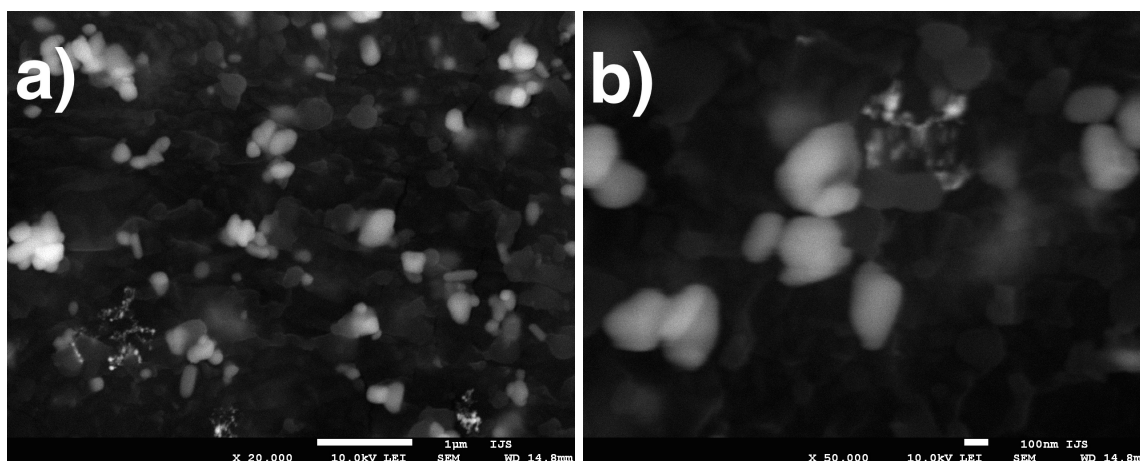


Slika 46. Uzorak PVC polimera pri povećanjima redom od a) 5 000, b) 20 000 i c) 50 000 puta. Uzorak je tretiran APPJ-om helija dok je na njemu bila kapljica koloidne otopine zlata

Slika 48. prikazuje uzorak pri povećanjima od 20 000 (Slika a) i 50 000 (Slika b)) puta. Shema impregnacije nanočestica na ovaj uzorak je prikazana na Slici 47. Na uzorku se vide bijele strukture koje bi mogle biti nanočestice zlata.



Slika 47. Shema impregnacije nanočestica na uzorak prikazan na Slici 48.



Slika 48. Uzorak PVC polimera pri povećanjima od a) 20 000 i b) 50 000 puta. Uzorak je predtretiran APPJ-om, a zatim je na njemu osušena kapljica koloidne otopine zlata

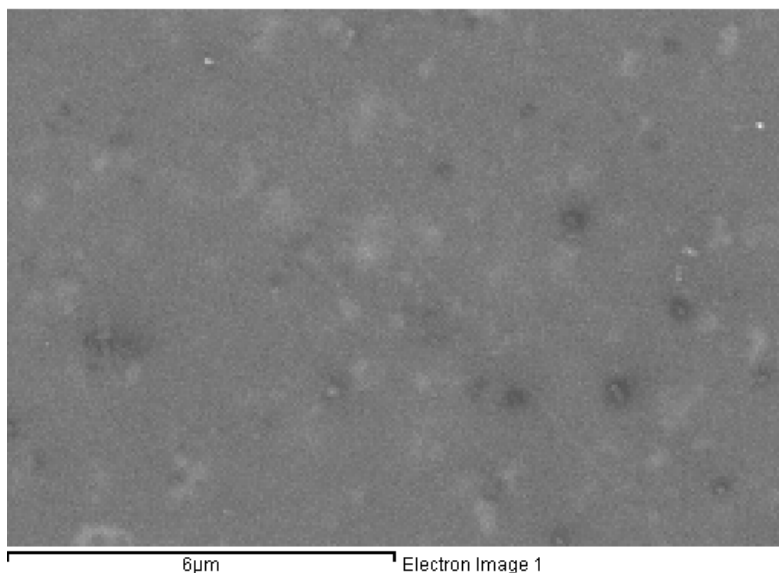
3.7. EDS

Energetska disperzivna spektroskopija (EDS) je spektroskopija kojoj je osnova zračenje uzoraka s visokoenergetskim elektronima i promatranje emitiranih rentgenskih zraka koje su karakteristične za pojedini element. Mjerenjem energije emitiranih zraka može se vršiti kemijska analiza uzorka, odnosno može se dobiti kemijska topografija površinskih slojeva (do dubine prodiranja elektrona) [36].

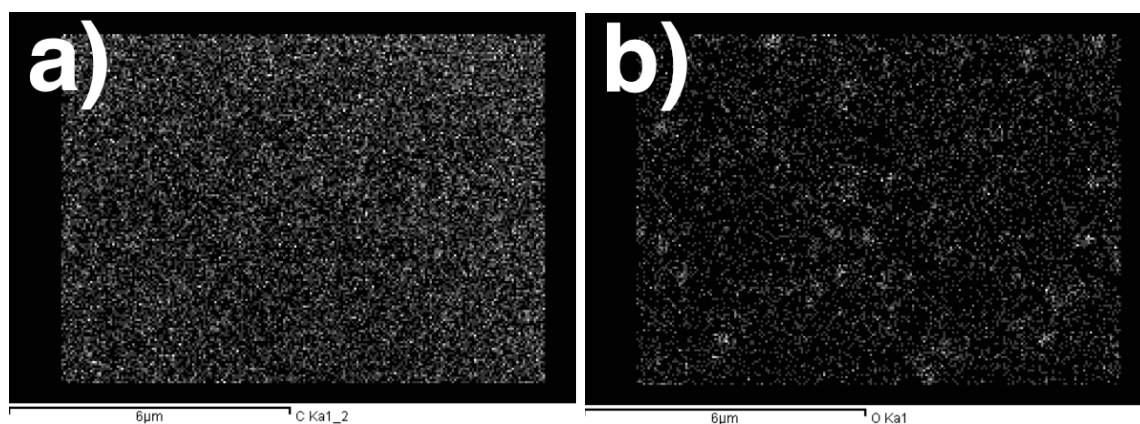
Svi uzorci koje smo analizirali ovom metodom su PVC polimeri koji su sastavljeni od ugljika, vodika i klora i te elemente pronalazimo u svim uzorcima. U uzorcima nalazimo aluminij, titan i neke druge elemente za koje smatramo da su nečistoće te krom koji dolazi od površinskog sloja naparenog za potrebe snimanja SEM-a.

Kontrolni uzorak, netretirani PVC polimer, sadrži ugljik (50%), kisik (5%), titan (5%) i klor (40%). U tragovima sadrži aluminij i krom. Na Slici 49. je prikazan dio uzorka koji je analiziran, a na Slici 50. su topografski prikazni udjeli ugljika (Slika a)) i kisika (Slika b)) u uzorku. Ugljik i klor su jednoliko raspoređeni po uzorku dok je kisik zastupljeniji na nekim dijelovima. Ugljik je u svim uzorcima jednoliko raspoređen, čak i

preko nanočestica te pretpostavljamo da se radi o nečistoći ugljika (iz zraka ili iz vakuumskog sustava).



Slika 49. Kontrolni uzorak - dio koji je analiziran EDS tehnikom



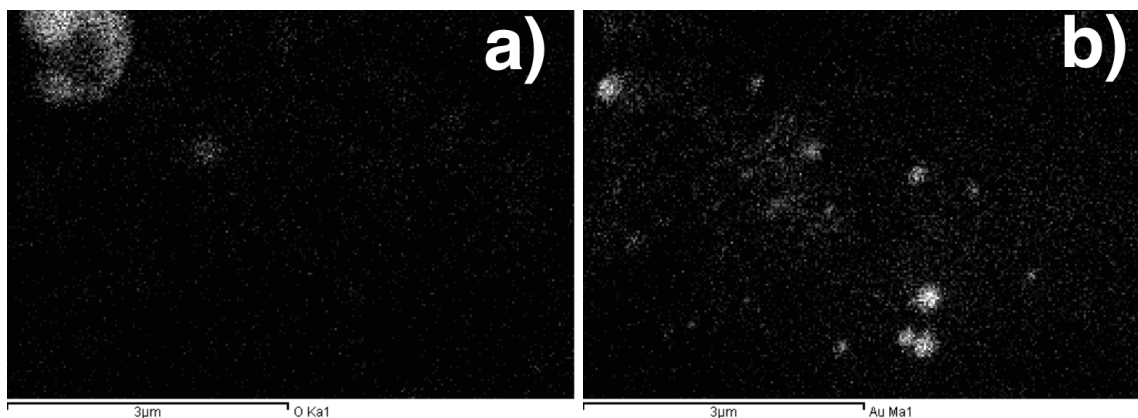
Slika 50. Topografski prikaz udjela a) ugljika i b) kisika na analiziranom uzorku prikazanom na Slici 46.

Uzorak koji je tretiran plazmenim mlazom dok je na njemu postavljena kapljica deionizirane vode (shema na Slici 34.) sadrži ugljik (20%), kisik (33%), klor (17%) i titan (30%). Ugljik i klor su jednoliko raspoređeni po uzorku, a kisik i titan su zastupljeniji na

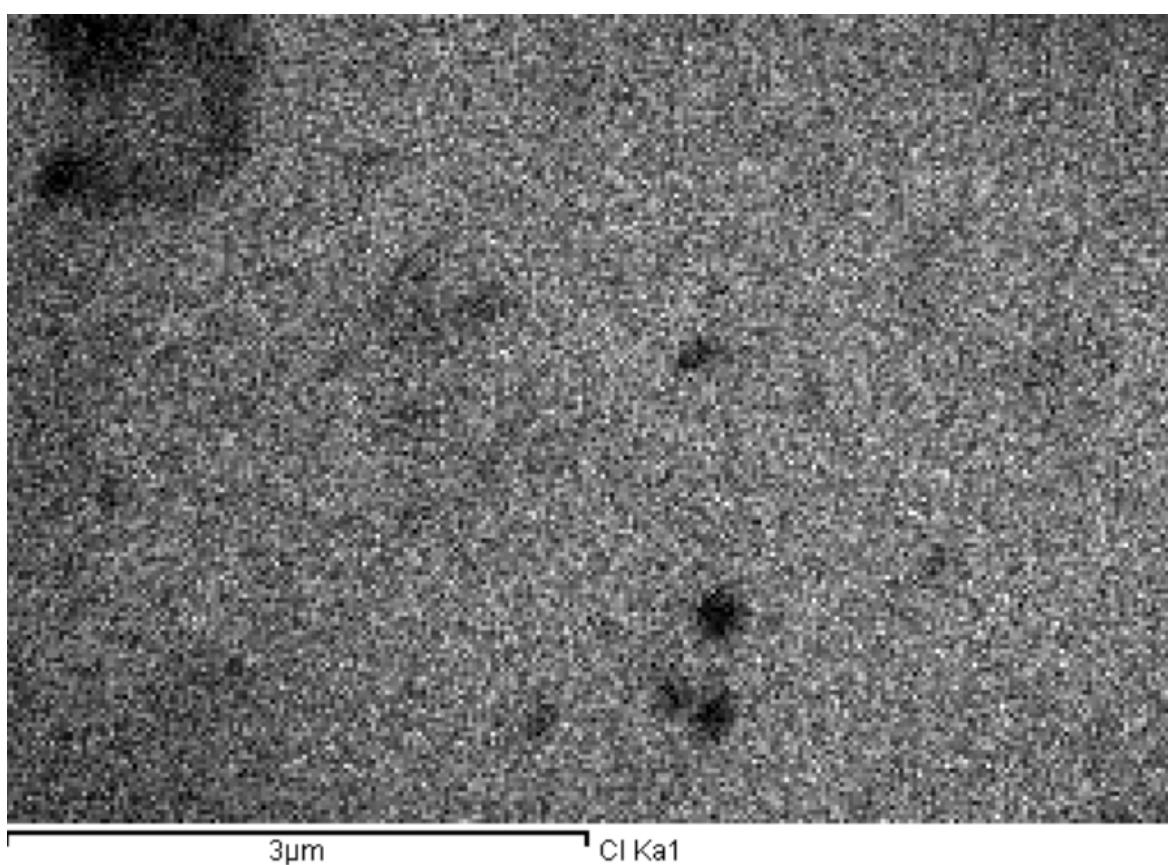
nekim dijelovima i to oba elementa na istim dijelovima pa pretpostavljamo da se radi o molekulama TiO_2 ili TiO_3 .

Uzorak s kapljicom koloidne otopine zlata tretiran plazmenim mlazom (shema na Slici 45.) sadrži ugljik (40%), kisik (16%), klor (10%) i fluor (23%). Zlato nije pronađeno na mjestima za koje smo mislili da su nanočestice što upućuje na to da ova metoda impregnacije ne dovodi do impregnacije nanočestica. Ipak smo uspjeli na osnovu SEM slika i EDS mjerenja identificirati nanočestice deduktivnim putem. Velika količina fluora u ovom slučaju dolazi od teflonskog kućišta APPJ-a. Fluor je u tragovima prisutan u svim uzorcima koji su tretirani plazmenim mlazom, ali jedino je u ovom uzorku prisutan u ovolikoj količini. Očekivano je da ćemo pronaći velike količine fluora i u drugim uzorcima na kojima je kapljica tretirana plazmenim mlazom, ali u slučaju uzorka gdje je deionizirana voda tretirana plazmenim mlazom uopće ga ne pronalazimo. Ako se ovdje ne bi radilo o nanočesticama, klor i ugljik bi bili ravnomjerno rasprostranjeni po cijelom uzorku kao što je slučaj u ostalim uzorcima. Moguće je da su zlatne nanočestice prekrivene nečistoćama pa se ne vide u EDS-u.

Uzorci na kojima je osušena kapljica koloidnih otopina zlata, srebra ili bakra imaju neke sličnosti. Sheme uzoraka su prikazane na Slikama 37. a), 39. a) i 41. a). U svim uzorcima su pronađeni ugljik, kisik, klor i element iz koloidne otopine dakle zlato, srebro ili bakar. Ugljik je u sva tri uzorka jednoliko raspoređen. Klor je prisutan po cijelom uzorku osim na područjima gdje ima nanočestica ili kisika. Kisik se uglavnom nalazi na višim dijelovima uzorka. Kisik i zlato odnosno srebro ne pronalazimo na istom mjestu, ali pronalazimo kisik i bakar pa pretpostavljamo da je Cu oksidiran, a Au i Ag nisu što je i za očekivati. Na Slici 51. a) bijelom bojom su prikazana područja gdje nalazimo kisik, a na b) su prikazana područja gdje nalazimo zlato. Vidimo da se ta područja ne preklapaju odnosno da zlato ne oksidira. Na Slici 52. je prikazan izti uzorak kao i na Slici 51., ali je tu prikazano područje gdje vidimo klor. Usporedbom ovih slika vidimo da se klor nalazi po cijelom uzorku osim na mjestima gdje ima kisika i nanočestica zlata što nam govori da nanočestice nisu penetrirale duboko u površinu.



Slika 51. Područja a) kisika i b) zlata na uzorku prikazanom na Slici 38. c)



Slika 52. Područje klora na uzorku prikazanom na Slici 38. c)

Uzorci tretirani APPJ-om helija nakon što je na njima osušena kapljica koloidnih otopina zlata, srebra ili bakra također imaju neke sličnosti. Sheme uzoraka su prikazane na Slikama 37. b), 39. b) i 41. b). Ugljik je ravnomjerno raspoređen po svim uzorcima. Kisik se nalazi samo u jednoj do dvije točke po uzorku i na tim mjestima nema klora. Klor također ne pronalazimo na mjestima gdje se nalaze nanočestice zlata, srebra i bakra, što znači da nanočestice nisu duboko penetrirale u polimer nego se nalaze na površini.

Uzorci na kojima je impregnacija nanočestica zlata rađena metodom centrifuge (sa i bez predtretmana plazmenim mlazom) nemaju nanočestice zlata. S obzirom na to, možemo zaključiti da ova metoda impregnacije nanočestica nije efikasna. Shema ovih uzoraka je prikazana na Slici 43.

Uzorak, čija je shema na Slici 47., predtretiran plazmenim mlazom, a zatim impregniran nanočesticama zlata metodom 'drop coating' također sadrži ugljik, kisik, klor, titan i zlato. Ugljik je jednoliko raspoređen po uzorku. Kisik i titan se nalaze na istim višim dijelovima uzorka, ali ne na mjestima gdje ima zlata. Klor se nalazi po cijelom uzorku osim na mjestima gdje ima kisika ili zlata. Pretpostavljamo da kisik i titan čine TiO_2 ili TiO_3 molekule.

4. Zaključak

Istraživali smo učinkovitost različitih metoda impregnacije polimera nanočesticama. S obzirom da tretiranje polimera plazmenim mlazom ima korisne posljedice odlučili smo to iskoristiti i implementirati u proces impregnacije nanočestica. Metode koje smo koristili su ‘spin coating’ sa i bez predtretmana plazmenim mlazom, ‘drop coating’ sa i bez predtretmana plazmenim mlazom te impregnacija nanočestica potpomognuta plazmenim mlazom. Uzorke smo analizirali raznim metodama kako bi ustanovili učinkovitost pojedinih metoda impregnacije, a posebice SEM i EDS analizom. SEM analiza je pokazala da metodom centrifuge (spin coating) ne dolazi do impregnacije nanočestica odnosno nanočestice se ne vide na polimeru. Ovaj rezultat je potvrdila i EDS spektroskopija. Metode ‘drop coating’ sa i bez predtretmana plazmenim mlazom su poprilično uspješne. Obje analize su pokazale nanočestice u uzorku, a zbog neprisutnosti klora na mjestima uzorka gdje se nalaze nanočestice zaključujemo da se nanočestice nalaze na površini i da nisu penetrirale u unutrašnjost polimera. Metoda impregnacije potpomognuta plazmenim mlazom je metoda za koju smo pretpostavljali da će biti najučinkovitija, što se i potvrdilo mjerenjima. SEM analiza je pokazala jako puno nanočestica (aglomerati i agregacije) na uzorku. EDS analiza ne pronalazi zlato na ovom uzorku, ali smo dedukcijom zaključili da se ipak radi o nanočesticama zlata.

5. Metodički dio diplomskog rada

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica ‘Optički linijski spektri’ za koju su predviđena dva školska sata. Ova tema je predviđena za 4. razred opće gimnazije, a cilj je da učenici znaju prepoznati kontinuirane i linijske spektre te izvore svjetlosti koji ih daju.

5.1. Uvod

Optički linijski spektri su predviđeno gradivo za 4. razred opće gimnazije. Do tada bi se učenici trebali upoznati s osnovnim modelima atoma (Rutherfordov i Thomsonov) i sa zračenjem užarenog tijela (kontinuirano zračenje). Zatim bi se uvela tema optičkih spektara pomoću koje bi se došlo do ideje energijskih nivoa atoma te kasnije do Bohrovog modela atoma. Za ovu nastavnu jedinicu predviđena su dva školska sata.

Spektroskopija je područje fizike koje je dosta doprinijelo znanju o Zemlji, planetima, zvijezdama, međuzvezdanom prostoru i udaljenim nebeskim tijelima. Sam početak spektroskopije pripisuje se Isaacu Newtonu, koji je 1666. godine svojim eksperimentom pokazao da se svjetlost, kad padne na prizmu, razdvoji u spektar boja, odnosno u dugu, te je pokazao da boju ne daje sama prizma nego je ona svojstvo svjetlosti. Prošlo je više od stoljeća kad je Joseph Fraunhofer, modificirajući Newtonov pokus, otkrio nepravilnu isprekidanost Sunčevog spektra s više stotina crnih linija. On je klasificirao sve te linije Sunčevog spektra, a osam najvidljivijih se po njemu zovu Fraunhoferove linije. Daljnjim je radom uočio da se u spektru kućne lampe javlja vrlo intenzivna žuta linija pri istoj valnoj duljini kao i crna linija u Sunčevom spektru. Nakon toga je pronađeno još linija koje se pojavljuju u oba spektra. Ovu je pojavu objasnio Gustav Kirchhoff 1859. godine tako što je zaključio da tamne linije u Sunčevom spektru nastaju uslijed apsorpcije pojedinih valnih duljina svjetlosti tijekom prolaza svjetlosti kroz vanjske, hladnije dijelove Sunčeve atmosfere. Kemijski elementi, sadržani u tim dijelovima Sunčeve atmosfere, apsorbiraju svjetlost onih valnih duljina koje u pobuđenom stanju emitiraju. Valne duljine apsorpcijskih odnosno emisijskih linija svjetlosti karakteristika su svakog pojedinog kemijskog elementa. Postupnim napretkom razumijevanja optičkih spektara razvila se

potreba za daljnjom analizom te je izumljen spektroskop, uređaj pomoću kojeg je postalo puno lakše analizirati spektre. Pomoću takvog su uređaja Kirchhoff i Bunsen 1861. godine uspjeli analizirati Sunčev spektar te odrediti kemijski sastav Sunčeve atmosfere. Otkriveno je da Sunce sadrži iste elemente koje pronalazimo na Zemlji te su otkrivena dva nova elementa - rubidij i cezij. Ova su otkrića potakla mnogobrojna daljnja istraživanja te je 1868. godine astronom P. Janssen otkrio nove linije u Sunčevom spektru, čiji položaj nije odgovarao niti jednom poznatom elementu. Kasnije je taj element nazvan helij prema grčkoj riječi za Sunce. Osim spektra Sunca znanstvenici su proučavali i druge spektre. Tako je Johann Jacob Balmer proučavao spektar vodika i vidio četiri specifične linije. Na temelju svog istraživanja osmislio je formulu koja jako dobro opisuje te linije. Kasnije je Johannes Rydberg upotpunio Balmerovu formulu tako da opisuje atome svih elemenata, a ne samo vodika.

Vidimo da su kontinuirani, emisijski i apsorpcijski spektri odigrali važne uloge u razumijevanju svjetlosti, a potom i strukture atoma. U ovoj ćemo se nastavnoj jedinici baviti upoznavanjem i istraživanjem linijskih spektara.

Kako bismo postigli što bolje shvaćanje ove teme kod učenika koristit ćemo se interaktivnom istraživački usmjerenom nastavom. Ovakav tip nastave omogućuje učenicima da postignu maksimalan intelektualni angažman te da im se tema predstavi na zanimljiv način. Interaktivna nastava potiče aktivno učenje kod učenika pomoću same interakcije s učenicima te interakcije među samim učenicima. Učenici se potiču na davanje vlastitog mišljenja i međusobno dijeljenje ideja te se stvara sigurno okruženje u kojem svaki učenik ima mogućnost izraziti svoje mišljenje bez straha od osuđivanja od strane učitelja ili kolega iz razreda. Ovo je izrazito bitno, ako želimo da učenici sudjeluju u raspravi o temi koja im je zadana. Sama interakcija postiže se raznim metodama poput usmjerene rasprave, interaktivnog izvođenja pokusa (demonstracijskih i učeničkih), kooperativnog rješavanja zadataka itd. Učenici uglavnom rade u parovima ili manjim skupinama, jer se na taj način potiče intrerakcija, razvija timski rad i kolegijalnost te se daje mogućnost učenicima koji su prvi došli do nekog zaključka da to rasprave s drugima te tako još više produbljuju svoje znanje. Uz interaktivni aspekt ovakvog tipa nastave bitno je naglasiti i istraživački dio gdje učenici upoznaju prirodu i procese znanosti, razvijaju eksperimentalne vještine, samostalnost u radu te logičko zaključivanje. Da bi se izveo

ovakav sat, treba se dobro razraditi tema koja se razdvaja na tri dijela: uvodni, središnji i završni dio. U uvodnom se dijelu otvara problem sata, kojemu je svrha uvesti učenike u nastavnu jedinicu te ih zaintrigirati za daljnji rad o toj temi, upoznaje učenike s novom pojavom kroz opservacijske pokuse, a također i raspravlja prethodna znanja i ideje učenika o zadanoj temi. Uvodni dio sata uglavnom završava postavljanjem jednog ili više istraživačkih pitanja te se na taj način učenicima postavlja ciljistraživanja. U središnjem se dijelu sata provodi vođeno istraživanje kroz učeničke ili frontalne istraživačke pokuse, te se raznim interaktivnim nastavnim metodama pomaže učenicima da dođu do odgovora na istraživačka pitanja. Središnji dio sata završava konstrukcijom modela istraživane pojave (najčešće matematičkog). U završnom se dijelu sata primjenjuje konstruirani model na nove probleme i situacije, kroz konceptualna pitanja, zadatke ili aplikacijske pokuse te se ovdje ima prilike i provjeriti ostvarenost planiranih obrazovnih ishoda.

Udžbenici koji su korišteni pri pisanju pripreme su navedeni u literaturi pod [38], [39] i [40].

5.2. Priprema nastavnog sata

Obrazovni ishodi:

- razlikovati kontinuirani i linijski spektar
- povezati tip spektra s odgovarajućim izvorom svjetlosti
- razlikovati emisijski i apsorpcijski spektar
- objasniti pojavu Fraunhoferovih linija u spektru Sunca
- protumačiti i primijeniti Balmerovu formulu
- navesti i objasniti neke primjene spektroskopije (npr. u astronomiji)
- razvijati sposobnost logičkog zaključivanja
- razvijati sposobnost apstraktnog mišljenja
- razvijati eksperimentalne i istraživačke vještine

Odgojni ishodi:

- razvijati sistematičnost pri vođenju bilješki
- razvijati aktivno slušanje
- uvažavati tuđi način mišljenja i zaključivanja
- razvijati znanstveni način mišljenja

Uvodni dio: otvaranje problema, prikupljanje ideja, upoznavanje pojave

UVODNI PROBLEM: Koje je boje svjetlost? Daju li svi izvori svjetlosti jednaku svjetlost? Koji je sastav svjetlosti koju daju različiti izvori i kako bismo mogli to istražiti?

Stalno se susrećete s raznim izvorima svjetlosti (žarulje, Sunce, svijetleće reklame, vatromet). Koje je boje svjetlost? Daju li svi izvori jednaku svjetlost?

> Učenici će primjetiti da razni izvori daju svjetlost različitih boja.

Zašto svjetlost Sunca i žarulje izgleda bijelo, ako ju je Newton uspio razložiti na boje? Kakav je sastav svjetlosti i kako bismo mogli to istražiti?

> Učenici znaju da se bijela svjetlost sastoji od više boja odnosno svjetlosti različitih valnih duljina. Pokus kojim se može istražiti sastav bilo koje vrste svjetlosti je razlaganje svjetlosti pomoću prizme ili optičke rešetke.

Pokus 1: Razlaganje svjetlosti žarulje pomoću prizme

Pred učenike se postavi pribor (žarulja, pukotina, objektiv i prizma) i objasni čemu služi. Upalimo žarulju i pitamo 'Koje je boje svjetlost žarulje?'. Što će se dogoditi kad ta svjetlost prođe kroz prizmu?

Učenici vide da je svjetlost žarulje bijele boje. Zapisuju pretpostavke o bijeloj svjetlosti i svoja predviđanja ishoda pokusa.

Izvedemo pokus. Što opažate? Jeste li se već susreli negdje s ovakvom svjetlošću? Kako smo od bijele svjetlosti dobili dugine boje? Kakav je indeks loma prizme u odnosu na indeks loma zraka? Zapišite redoslijed boja u spektru. Zašto je došlo do razlaganja svjetlosti?

Nakon zapisivanja opažanja razvija se rasprava o razlogu razlaganja svjetlosti kad prolazi kroz prizmu. Upoznati su s lomom svjetlosti i trebaju povezati to znanje s onim što su vidjeli u pokusu. Trebaju opisati spektar i primjetiti da sadrži sve valne duljine vidljive svjetlosti. Tad se uvodi naziv kontinuirani spektar.

> Cilj ovog pokusa je učenicima pokazati da bijela svjetlost sadrži sve valne duljine između 390 i 750 nm i da se njenim razlaganjem dobiva kontinuirani spektar odnosno uvesti pojam kontinuiranog spektra.

Pokus 2: Razlaganje svjetlosti živine svjetiljke pomoću prizme

Postavimo postav kao u prvom pokusu, ali sad je izvor svjetlosti živina svjetiljka. Učenici zapisuju opažanja. Što vidite u spektru? Koje boje su linije koje vidite? Je li redoslijed boja jednak kao i u kontinuiranom spektru? Koje su sličnosti, a koje razlike s kontinuiranim spektrom? Što predstavljaju linije koje opažate?

U spektru se vide izražene linije i učenici trebaju zaključiti da te linije predstavljaju svjetlost točno određene valne duljine. Trebaju primjetiti da je redoslijed boja jednak kao i u kontinuiranom spektru, ali se spektri ipak razlikuju, jer nisu prisutne sve valne duljine koje čine bijelu svjetlost, nego samo neke. Uvodi se naziv linijski spektar. Kako su linije nastale emisijom svjetlosti zove se preciznije emisijski linijski spektar.

> Cilj je ovog pokusa uvesti pojam emisijskog linijskog spektra..

Pokus 3: Promatranje spektra Sunčeve svjetlosti pomoću ručnog spektroskopa

Ručni spektroskop se može jednostavno izraditi pomoću kartonske kutije i kompaktnog diska (CD) što ga čini idealnim za korištenje u razredu jer ga svaki učenik može samostalno izraditi i koristiti. Na kutiji se izreže mali prorez, a na suprotan kraj se postavi CD, koji ima ulogu difrakcijske rešetke, pod kutem od 60° prema dnu kutije. Svjetlost se razlaže na samom CD-u, a može se promatrati kroz rupu koju treba napraviti iznad samog CD-a. Kakve je boje Sunčeva svjetlost? Očekujete li da Sunce daje jednak spektar kao i žarulja iz prvog pokusa? Zapišite predviđanja!

Učenici znaju da je Sunčeva svjetlost bijela i vjerojatno će pretpostaviti da će spektri biti identični.

Učenici izvode pokus i zapisuju i skiciraju opažanja. U čemu je razlika između ova dva spektra? Što predstavljaju crne linije u Sunčevom spektru?

Nakon što pogledaju spektar Sunca, učenici moraju uočiti nekoliko tamnih linija u Sunčevom spektru. Mogu pretpostaviti da su to valne duljine koje nedostaju i zaključiti da je ovaj spektar gotovo kontinuiran, ali nepotpun.

Uvodi se naziv apsorpcijski linijski spektar, i diskutira razlika od prethodnog emisijskog.

Crne linije koje vidite zovu se Fraunhoferove linije po znanstveniku koji ih je prvi opazio.

On je uočio da neki spektri imaju vidljive iste linije te ih počeo uspoređivati.

> Cilj je ovog pokusa uvesti pojam apsorpcijskog linijskog spektra.

Cilj današnjeg sata je istražiti nastanak linijskih spektara. Na ploču pišem naslov 'Optički linijski spektri.'

Središnji dio: konstrukcija modela

ISTRAŽIVAČKA PITANJA: Koji izvori daju kontinuirani, a koji linijski spektar? Kako matematički opisati linijski spektar?

Pokus 4: Proučavanje spektara raznih izvora svjetlosti pomoću spektroskopa

Zanima nas koji izvori daju kontinuirane, a koji linijske spektre. Kako bismo to mogli istražiti?

Želim da učenici predlože gledanje spektara različitih izvora svjetlosti. Predlažu razne izvore svjetlosti te na kraju odaberemo one koji su nam dostupni.

Učenike rasporedimo u manje grupe i svakoj damo jedan ručni spektroskop. Proučavaju spektre različitih izvora svjetlosti (npr. različiti tipovi rasvjete (volframova, fluorescentna, živina žarulja), svijeća, ekran kompjutera ili mobitela) i zapisuju opažanja.

> Cilj je ovoga pokusa da učenici samostalno istraže različite spektre i povežu ih s izvorima svjetlosti. U ovom pokusu će vidjeti spektre koji su spomenuti u uvodnom dijelu sata dakle kontinuirane i linijske spektre.

Pokus 5: Proučavanje spektara nekoliko kemijskih elemenata pomoću spektroskopa

Kako bismo mogli vidjeti linijski spektar svjetlosti koju emitiraju atomi nekog kemijskog elementa? Što nam može biti izvor svjetlosti?

Učenici su do sad trebali primijetiti da različiti izvori svjetlosti daju različite spektre te mogu zaključiti da ako ih zanima spektar nekog kemijskog elementa treba zagrijati taj element. Pred njih bi stavila plamenik ili svijeću i različite soli (npr. $LiCl$, $NaCl$). Pomoću spektroskopa će gledati linije u spektrima natrijevih i litijevih para te vidjeti jasne žute odnosno crvene linije.

> Cilj ovog pokusa je da učenici istraže linijske spektre kemijskih elemenata te vide da svaki element ima specifične linije koje nam koriste kako bismo otkrili kemijski sastav raznih zagrijanih tijela.



Slika 53. Apsorpcijski (gore) i emisijski (dolje) spektar atoma vodika [41]

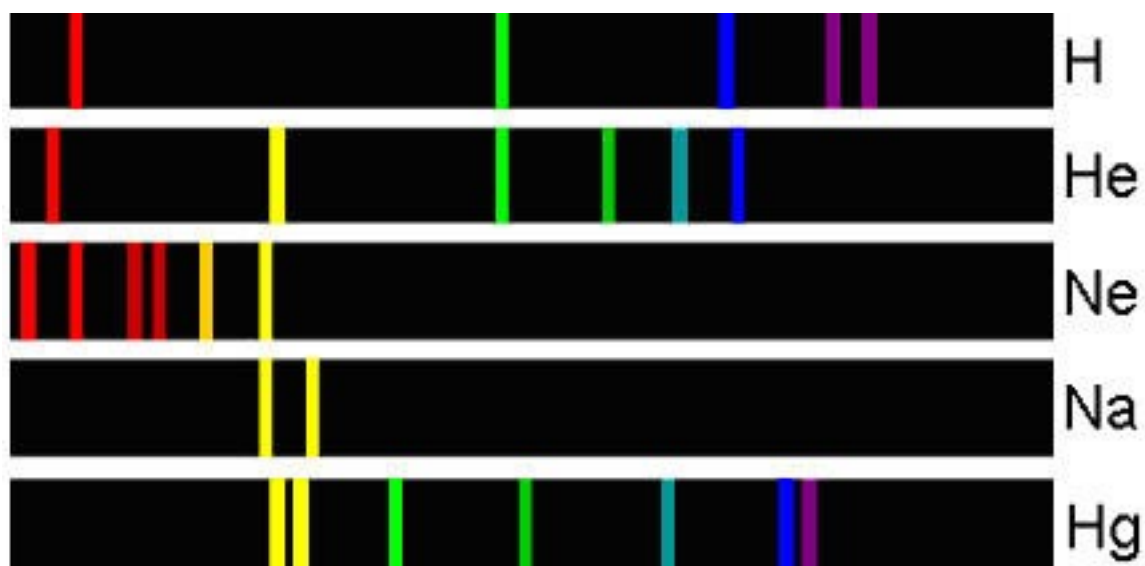
Znanstvenici su istraživali spektre raznih ugrianih tijela. Na Slici 53. su prikazani spektri vodika koje je istraživao znanstvenik Johann Balmer. Donji spektar prikazuje svjetlost koju emitira zagrijani vodik, a gornji spektar bijele svjetlosti koja je prošla kroz hladni plin vodika. Po čemu se ovi spektri razlikuju od kontinuiranog spektra? Po čemu se ovi spektri međusobno razlikuju, a po čemu su slični? Koji je tip svakog od spektara?

> Želim da učenici jasno vide linije u linijskim spektrima te da primjete kako ‘zbrajanjem’ ova dva spektra dobivamo puni kontinuirani spektar. Također trebaju vidjeti kako su ova

dva spektra, iako imaju razlika, ipak linijski spektri, gornji apsorpcijski, a donji emisijski spektar vodika. Potičemo učenike da zaključe kako vodik emitira i apsorpira jednake valne duljine svjetlosti.

Koji su nam izvori dali kontinuirani, a koji linijski spektar? Postoje li sličnosti među izvorima koji daju kontinuirani odnosno linijski spektar?

Vodimo učenike do zaključka da kontinuirane spektre daju zagrijana čvrsta tijela ili plinovi pri visokim tlakovima kod kojih atomi snažno međudjeluju, a linijske spektre daju plinovi niske gustoće, kod kojih su individualni atomi slobodni.



Slika 54. Linijski emisijski spektri nekih elemenata [42]

Pokazala bih učenicima Sliku 54. Opišite sliku. Kakvi su ovo spektri? Koje su sličnosti, a koje razlike? Kako bi vam ovakvi spektri pomogli u identificiranju kemijskog sastava tijela?

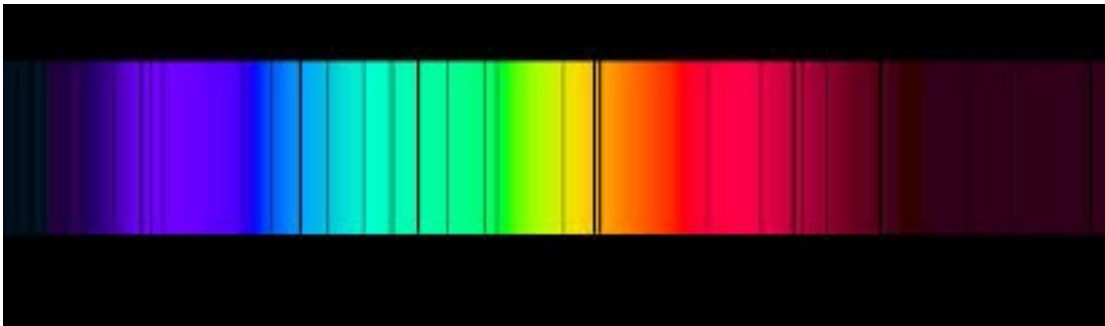
Cilj je pokazati učenicima da svaki element u spektru ima specifične linije i da se po tim linijama lako raspoznaju elementi što daje mogućnost identificiranja kemijskog sastava različitih tijela koja emitiraju ili apsorbiraju svjetlost.

Vodikove linije koje vidite na slici zovu se Balmerova serija po znanstveniku Johannu Balmeru.. On je pokušavao matematički opisati te linije. Empirički je došao do formule koja jako dobro opisuje linije vodika u vidljivom području, kasnije nazvane po njemu.

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

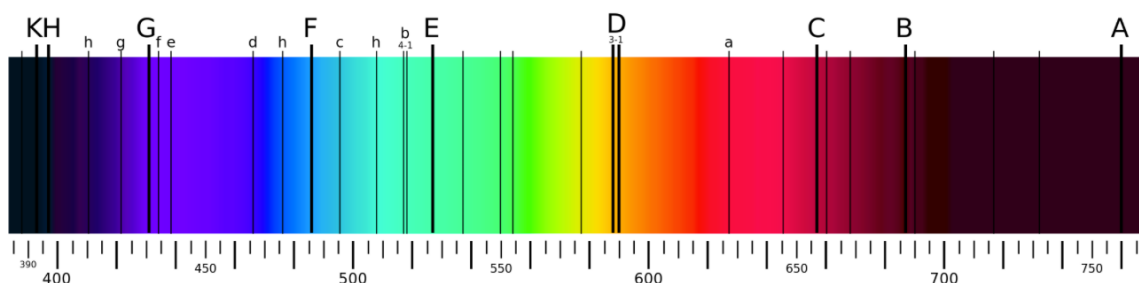
R bismo definirali kao Rydbergovu konstantu i dali njen iznos i jedinicu ($R = 1.097 \cdot 10^7 m^{-1}$). Diskutirali bismo značenje veličina m i n u Balmerovoj formuli. Ova je formula dovela znanstvenike do ideje da se elektroni u atomu možda gibaju po diskretnim putanjama i pri prijelazu iz više putanje u nižu zrače svjetlost. U Balmerovoj formuli n označava upravo te putanje elektrona iz kojih on prelazi u energetski niže stanje $m = 2$. Ovime bismo postavili temelj za sljedeću nastavnu jedinicu, a to je Bohrov model atoma.

**Završni dio: primjena modela - korištenje novostečenog znanja u novim situacijama,
provjera ostvarenosti obrazovnih ishoda**



Slika 55. Fraunhoferove linije u Sunčevom spektru [43]

1. Opišite Sliku 55. Kakav je ovo spektar i što predstavljaju crne linije?
2. Kako nastaje kontinuirani spektar?
3. Zašto spektar zvijezde izgleda kontinuirano ako je zvijezda plinovito tijelo?
4. Kako prepoznati je li spektar emisijski ili apsorpcijski?
5. Kako pomoću spektroskopije možete doznati nešto o kemijskom sastavu zvijezda?
6. Što nam govori Balmerova formula?
7. Pomoću Balmerove formule odredite koju valnu duljinu zrači vodikov atom kada elektron prelazi iz treće orbite u drugu.
8. Pomoću Tablice 9. pokušajte identificirati neke linije u Sunčevom spektru (Slika 56.).



Slika 56. Linije Sunčevog spektra prikazane u nanometrima [44]

| valna duljina / nm | kemijski element | oznaka na slici |
|--------------------|------------------|-----------------|
| 759 | kisik | |
| 656 | vodik | |
| 527 | željezo | |
| 422 | kalcij | |
| 455 | barij | |
| 516 | magnezij | |

Tablica 9. Neke od linija Sunčevog spektra [44]

6. Literatura

- [1] Tendero, C.; Dublanche-Tixier, C.; Tristant, P. Atmospheric pressure plasmas: A review // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 61, (2006), str. 2-30
- [2] Plasma classification (types of plasma), (16.8.2011.), *Plasma-universe*, [http://www.plasma-universe.com/Plasma_classification_\(types_of_plasma\)](http://www.plasma-universe.com/Plasma_classification_(types_of_plasma)), 27.5.2016.
- [3] Yang, G. *Laser ablation in liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2012
- [4] De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; De Pascale, O.; Capitelli, M. From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples // *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 62, (2007), str. 721-738
- [5] Sasaki, K.; Takada, N. Liquid - Phase Laser Ablation // *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 82, 6 (2011), str. 1317-1327
- [6] Krstulović, N., Shannon, S., Stefanuik, R., Fanara, C. Underwater-laser drilling of aluminum // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 69, (2013), str. 1765-1773
- [7] Vinod, M.; Gopchandran, K.G. Au, Ag and Au:Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as SERS substrates // *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 24, (2014), str. 569-578
- [8] El-Sayed, H. A.; Allam, T. M.; Ahmed, K. M. Studies on Atmospheric Non - Thermal Plasma Jet Device // *International Journal of New Horizons in Physics 3*, Vol. 1, (2016), str. 1-6
- [9] Laroussi, M.; Akan, T. Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review // *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 4, (2007), str. 777-788

- [10] Schmidt-Bleker, A.; Winter, J.; Bösel, A.; Reuter, S.; Weltmann, K. On the plasma chemistry of a cold atmospheric argon plasma jet with shielding gas device // *Plasma Sources Science and Technology*, 25 (2016), str. 1-24
- [11] Podjela polimera, (20.10.2011), <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf>, 2.5.2016.
- [12] Sun, J.; Yao, L.; Gao, Z.; Peng, S.; Wang, C.; Qiu, Y. Surface modification of PET films by atmospheric pressure plasma-induced acrylic acid inverse emulsion graft polymerization // *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, (2010), str. 4101-4106
- [13] Hasell, T.; Yang, J.; Wang, W.; Li, J.; Brown, P. D.; Poliakoff, M.; Lester, E.; Howdle, S. M. Preparation of polymer–nanoparticle composite beads by a nanoparticle-stabilised suspension polymerisation // *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, (2007), str. 4382-4386
- [14] Desforges, A.; Deleuze, H.; Mondain-Monval, O.; Backov, R. Palladium Nanoparticle Generation within Microcellular Polymeric Foam and Size Dependence under Synthetic Conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, (2005), str. 8521-8529
- [15] Wattoo, M. H. S.; Quddos, A.; Wadood, A.; Khan, M. B.; Wattoo, F. H.; Tirmizi, S. A.; Mahmood, K. Synthesis, characterization and impregnation of lead sulphide semiconductor nanoparticles on polymer matrix // *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol.16, (2012), str. 257-261
- [16] Liao, W.; Wu, B.; Nian, H.; Chen, H.; Yu, J.; Chiu, K. Fabrication of a form- and size-variable microcellular-polymer-stabilized metal nanocomposite using supercritical foaming and impregnation for catalytic hydrogenation // *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, 283 (2012), str. 1-7
- [17] Kumar, V.; Jolival, C.; Pulpytel, J.; Jafari, R.; Arefi-Khonsari, F. Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process // *J Biomed Mater Res Part A*, Vol. 101, 4 (2013), str. 1-12

- [18] Shi, J.; Shi, S. Q.; Barnes, H. M.; Horstemeyer, M. F.; Wang, G. Kenaf Bast Fibers - Part II: Inorganic Nanoparticle Impregnation for Polymer Composites // International Journal of Polymer Science, Vol. 2011, (2011), str. 1-7
- [19] Palza, H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // International Journal of Molecular Sciences, Vol.16, (2015), str. 2099-2116
- [20] Ploux, L.; Mateescu, M.; Anselme, K.; Vasilev, K. Antibacterial Properties of Silver-Loaded Plasma Polymer Coatings // Journal of Nanomaterials, Vol. 2012, (2012), str. 1-9
- [21] Babkina, O. V.; Svetlichnyi, V. A.; Lapin, I. N.; Novikov, V. T.; Nemoikina, A. L. Silver - nanoparticle based bactericidal coating for poly(glycolide-co-lactide) suture threads obtained by the method of laser ablation of bulk targets in alcohol solutions // Russian Physics Journal, Vol. 56, 4 (2013), str. 405-410
- [22] Diez-Pascual, A. M.; Naffakh, M. Inorganic Nanoparticle-Modified Poly(Phenylene Sulphide)/ Carbon Fiber Laminates: Thermomechanical Behaviour // Materials, Vol. 6, (2013), str. 3171-3193
- [23] Walsh, J. L.; Kog, M. G. 10 ns pulsed atmospheric air plasma for uniform treatment of polymeric surfaces // Applied Physics Letters, Vol. 91 (2007), str. 1-3
- [24] Sun, J.; Yao, L.; Gao, Z.; Peng, S.; Wang, C.; Qiu, Y. Surface modification of PET films by atmospheric pressure plasma-induced acrylic acid inverse emulsion graft polymerization // Surface & Coatings Technology, Vol. 204 (2010), str. 4101-4106
- [25] Noh, J. H.; Baik, H. K.; Noh, I.; Park, J.; Lee, I. Surface modification of polytetrafluoroethylene using atmospheric pressure plasma jet for medical application // Surface & Coatings Technology, Vol. 201 (2007), str. 5097-5101
- [26] Fricke, K.; Steffen, H.; von Woedtke, T.; Schroder, K., Weltmann, K. High Rate Etching of Polymers by Means of an Atmospheric Pressure Plasma Jet // Plasma Processes and Polymers, Vol. 8, (2011), str. 51-58

- [27] Dowling, D. P.; O'Neill, F. T.; Langlais, S. J.; Law, V. J. Influence of dc Pulsed Atmospheric Pressure Plasma Jet Processing Conditions on Polymer Activation // Plasma Processes and Polymers, Vol. 8, (2011), str. 718-727
- [28] Choi, Y.; Kim, J.; Paek, K.; Ju, W.; Hwang, Y. S. Characteristics of atmospheric pressure N₂ cold plasma torch using 60-Hz AC power and its application to polymer surface modification // Surface & Coatings Technology, Vol. 193, (2005), str. 319-324
- [29] Lai, J.; Sunderland, B.; Xue, J.; Yan, S.; Zhao, W.; Folkard, M.; Michael, B. D.; Wang, Y. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment // Applied Surface Science, Vol. 252 (2006), str. 3375-3379
- [30] Nd:YAG laser, (25.6.2015), https://en.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG_laser, 19.5.2016.
- [31] GIMP, <https://www.gimp.org>, 17.5.2016.
- [32] De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Amoruso, S.; De Pascale, O. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas // Spectrochimica Acta Part B, Vol. 78, (2012), str. 1-19
- [33] Gwyddion, <http://gwyddion.net>, 17.6.2016.
- [34] Atomic-force microscopy, (7.6.2016), https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic-force_microscopy, 17.6.2016.
- [35] Scanning electron microscope, (12.5.2016), https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope, 11.6.2016.
- [36] Spektroskopske metode, <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-4%20Spektroskopske%20metode.pdf>, 5.7.2016.
- [37] White, H. E. Introduction to atomic spectra. McGraw-Hill, LTD., 1934.
- [38] Paar, V. Fizika 4 : udžbenik za 4. razred gimnazije. Školska knjiga, Zagreb, 2005.
- [39] Labor, J. Fizika 4: udžbenik za 4. razred gimnazije. Alfa, Zagreb, 2008.

[40] Krsnik, R. Fizika 4: udžbenik za 4. razred gimnazije, B inačica programa, Školska knjiga, Zagreb, 2000.

[41] Spectroscopy, http://jtgnew.sjrdesign.net/exploration_observe_spectroscopy.html, 7.7.2016.

[42] Inside astronomy, <http://www.insideastronomy.com/index.php?/topic/790-spectroscopy-101-whats-up-with-the-squiggly-graphs/>, 7.7.2016.

[43] RASC Calgary Centre - The Solar Spectrum, (8.1.2014.), <http://calgary.rasc.ca/solarspectrum.htm>, 7.7.2016.

[44] Identifying Elements in the Sun Using Spectral Lines, <http://www.columbia.edu/~vjd1/Solar%20Spectrum%20Ex.html>, 10.7.2016.