

# Laserska sinteza dvokomponentnih nanočestica u tekućinama za primjene u fotokatalizi

---

**Klobučar, Nikola**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:217:406856>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE

**Nikola Klobučar**

Diplomski rad

**Laserska sinteza dvokomponentnih nanočestica za  
primjenu u fotokatalizi**

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Nikša Krstulović

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je na *Institutu za fiziku* u Zagrebu u sklopu projekta HrZZ – PZS – 2019 – 02 – 5276 pod naslovom „Sinteza naprednih nanočestica i primjene u fotokatalizi i tekstilnim materijalima“.

Rad u Francuskoj je podržan Erasmus programom, kao i projektom H2020 FET OPEN PEGASUS Grant agreement ID: 766894.

## Zahvale

Riječi same po sebi čine oko 7% ukupne komunikacije koje govornik može prenijeti slušatelju ( ili u ovom slučaju čitatelju). Stoga, ovim riječima mogu prenijeti samo 7% svojih misli i emocija, ali to me neće obeshrabriti da se potrudim izreći 100% onoga što hoću.

Hvala Nikši i Damjanu na vodstvu, strpljivosti i savjetima koji su mi učinili istraživanje i pisanje ovog diplomskog rada jednim od najzabavnijim i najzanimljivijim dijelom studija.

Veliko hvala obitelji na podršci u svim dobrim i teškim danima nakon toliko neprospavanih noći, hrpom papira i skripti po stanu, rezultata ispita te pomoći oko projekata.

Hvala prijateljima, pogotovo Filipu K., Zlatanu, Juranu, Bruni, Jeleni, Kristianu, Filipu P., Marku, Tinu i Maji na savjetima, podršci i dobrim zabavama.

Hvala Evi i Johannesu na prekrasnom gostoprimstvu i vodstvu u Francuskoj.

Hvala mojim kompanjonima Riti i Zokiju jer ste me uvijek razveselili i u najtmurnijim danima.

Hvala svima.

## Sažetak

U ovom radu smo proučavali stopu degradacije organskih boja pomoću nanočestica cinkovog oksida (ZnO) primjenom fotokatalize. Ovo istraživanje je potaknuto da se pronađe ekološki prihvatljiv način za degradaciju industrijskih organskih boja izbačene u prirodu preko otpadnih voda. Cinkov oksid je biološki i ekološki neinvazivni materijal s relativno brzim vremenom raspada i time je jedan od najboljih kandidata kao katalizator raspada industrijskih boja. Ideja je da bi nanočestice ispuštene u otpadne vode potpomogle fotokatalizi u raspadanju industrijskih boja putem UV zraka Sunca.

ZnO nanočestice sintetizirali smo metodom laserske ablacije u tekućini. Dobivene koloidne otopine analizirali smo pomoću spektrofotometra kako bi dobili ovisnosti apsorbancije o valnim duljinama. Pomoću dobivene ovisnosti napravili smo Taucov graf iz kojeg smo izračunali energetski procijep između vodljive i valentne vrpce cinkovog oksida. Dobivene uzorke nanočestica proučavali smo i pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) da odredimo njihov oblik, promjer, morfologiju i raspodjelu po veličinama.

Da bismo izračunali brojčanu i masenu koncentraciju nanočestica u pojedinim uzorcima, uzeli smo metu korištenu za lasersku ablaciju i pomoću svjetlosnog mikroskopa izračunali volumene kratera nastalih nakon laserske ablacije. Volumen kratera smo izračunali tako da smo odredili kružne površine kratera na različitim dubinama, izračunali volumene krnjih stožaca gdje su baze tih stožaca bile površine kratera i zbrojili volumene krnjih stožaca da dobijemo konačan volumen kratera. Volumen kratera odgovara volumenu ablatiranog materijala odnosno ukupnom volumenu nanočestica iz kojeg možemo odrediti i njihovu ukupnu masu u koloidnoj otopini. Koloidne otopine ZnO nanočestica smo podijelili u uzorke različitih brojčanih koncentracija i dodali industrijske boje u pojedine uzorke. Te uzorke smo potom ponovno analizirali spektrofotometrom dobivajući ovisnost apsorbancije o valnim duljinama. Nakon toga, uzorke smo tretirali UV&VIS živinom lampom svakih 10 minuta između kojeg smo svaki put napravili spektrofotometriju.

## Abstract

In this paper, we investigated the rate of degradation of organic dyes across zinc oxide (ZnO) nanoparticles using photocatalysis. This research has shown that there is an environmentally friendly way to decompose industrial organic dyes released into the environment through wastewater. Zinc oxide is a biologically and environmentally-friendly non-invasive material with relatively fast decay time, and it being one of the best choices as a catalyst for decay of industrial paints. The idea is that nanoparticles discharged into wastewater would assist photocatalysts in the decay of industrial dyes through the natural UV rays.

ZnO nanoparticles were synthesized by laser ablation in the liquid. The resulting colloidal solutions were analyzed by us using spectrophotometers to obtain the wavelength dependences of absorbance. With the help of dependency, we made a Tauc graph from which we calculated the energy gap between water and valence bands of zinc oxide. We studied the obtained nanoparticle samples and used a scanning electron microscope (SEM) to determine their shape, diameter, morphology and size distributions.

In order to calculate the number and increase the concentration of nanoparticles in individual samples, we used laser ablation and, using light microscopes, calculated the volumes of craters formed after. We calculated the volume of the crater by determining the circular surfaces of the crater at different depths, calculating the volumes of the truncated cones where the bases of these cones were the surfaces of the crater, and summing the volumes of the truncated cones to obtain the final volume of the crater. The volume of the crater corresponds to the volume of ablated material, that is, the total volume of nanoparticles from which the destination is determined and which is the total mass in the colloidal solution. The wells of the ZnO nanoparticle solution were partitioned into samples of different numerical concentrations and added industrial dyes to the individual samples. These samples were re-analyzed with a spectrophotometer to obtain a greater dependence of the wavelength absorption. Subsequently, the samples were treated with UV and VIS mercury lamps every 10 minutes between which we performed spectrophotometry each time.

# Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Laserska ablacija .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Laserska ablacija u tekućinama .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Rast nanočestica u laserskim plazmama proizvedenim u vodi .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Cinkov II oksid (ZnO) .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5. Fotokataliza .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Eksperimentalni postav .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1. Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama .....</b>	<b>10</b>
<b>2.2. UV-vis spektrofotometrija ZnO koloidnih otopina .....</b>	<b>14</b>
<b>3. Rezultati i analiza .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Analiza kratera ZnO mete nakon laserske ablacije .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. SEM .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3. Izračunavanje koncentracije nanočestica u uzorcima .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4. UV &amp; VIS spektri i stopa degradacije MB-a i Rb-a .....</b>	<b>34</b>
<b>4. Zaključak .....</b>	<b>49</b>
<b>5. Metodički dio diplomskog rada .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1. Uvod .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2. Priprema nastavnog sata .....</b>	<b>52</b>
<b>6. Literatura .....</b>	<b>64</b>

# 1. Uvod

Plazma je jedna od 4 fundamentalna stanja materije [1]. Sastoji se od plina iona, atoma, molekula i od slobodnih elektrona. Usporedno s ostalim stanjima tvari, plazma ima najmanju uređenost tvari usporedno s ostalim agregatnim stanjima i najveću energiju radi visoke temperature elektrona. Plazma je kvazineutralan plin koji se sastoji od nabijenih i neutralnih čestica [2]. Kvazineutralno znači da je s makroskopskog stajališta plazma neutralna, ali ima jaka električna i magnetska svojstva. Kako plazma ima nabijene čestice i te se čestice gibaju uokolo, one stvaraju lokalne koncentracije pozitivnih i negativnih naboja koji stvaraju električno polje. Njihovo gibanje stvara električnu struju, koja stvara magnetka polja.

Visoke temperature su potrebne da održe ionizaciju i time definiraju osobine plazme. Po temperaturi, dijelimo ih na hladne i vruće.[5] Da bi se plazma definirala kao jedna od njih, promatramo omjer temperatura elektrona u plazmi te iona/atoma/molekula zajedno sa stupnjem ionizacije.

Stupanj ionizacije definira se kao omjer broj neutralnih i ukupnih broj čestica ili jednostavnije:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}$$

$n_i$  – gustoća iona,  $n_n$  – gustoća atoma,  $\alpha$ - faktor ionizacije

Vruća plazma ima karakteristike poput lokalne termičke ravnoteže odnosno temperatura elektrona i iona u vrućoj plazmi je približno ista [8] te većeg stupnja ionizacije tipično između redova veličine  $\alpha = 10^{-3} - 10^{-1}$ . Takve plazme se koriste kao izvor UV svjetla za fotolitografiju [9]

Radi jako velike razlike u masi, elektroni dolaze brže do termodinamičke ravnoteže među sobom nego li ioni i zbog toga ioni često imaju različite temperaure od elektrona (obično niže). Takav je primjer hladne plazme.



Prosječna temperatura atoma u hladnoj plazmi je na sobnoj temperaturi. [6] Hladna plazma je specifična po relativnom niskom stupnju ionizacije i visokoj temperaturi elektrona. Prosječni stupanj ionizacije hladne plazme je  $\alpha = 10^{-6} - 10^{-4}$  [3] Temperatura elektrona u hladnoj plazmi je puno veća, reda veličine  $\sim 10^4$  K. Upravo radi toga, hladna plazma može emitirati svjetlost bez obzira na slabi stupanj ionizacije. [7]

Kada se vanjsko električno polje primijeni na plin, energija se efikasnije prenese na slobodne elektrone u plinu nego na ione. Ubrzani elektroni prenašaju energiju na teže čestice kroz elastične i neelastične sudare. Pri niskim tlakovima, frekvencija sudara elektrona s težim česticama je veoma niska, štoviše, radi velike razlike mase između elektrona i težih čestica, prijenos kinetičke energije je neefikasan. Stoga se temperatura plina ne povećava dok elektroni imaju dovoljno kinetičke energije, a time i efektivne temperature, da održe ionizaciju plina. [4]

## **1.1 Laserska ablacija**

Laserska ablacija je termalni ili netermalni proces uklanjanja atoma iz mete putem zračenja intenzivnim kontinuiranim ili pulsnim laserskim snopom. [10] Laserska ablacija se može vršiti u različitim medijima (tekućine, plinovi) na različitim metama (krutine, tekućine ili plinovi). U ovom radu, laserska ablacija se odnosi na ablatiranje mete ZnO-a uronjene u tekućini.

Za vrijeme laserske ablacije, fotoni laserskog snopa će interagirati s elektronima i manjoj mjeri fononima mete. Tako energetske pobuđeni elektroni reagirat će s drugim elektronima i fononima sudarnim procesima što može rezultirati u rastu temperature i tlaka dubljih dijelova

mete. To je zato jer dolazi do difuzije topline do unutarnjih slojeva mete. Ovaj efekt je izraženiji što je laserski puls veće energije i duljeg trajanja. Čim prvi dio laserskog snopa upadne na metu dolazi do izbijanja brzih elektrona iz mete što ju čini lokalno nabijenom. Porastom temperature i tlaka, te akumulacijom gustoće pozitivnog naboja (tzv. Coulomb-ova eksplozija) u laserski zahvaćenom dijelu mete doći će do eksplozije materijala zahvaćenog laserskom zrakom. Kada nastane eksplozija, dijelovi mete (elektroni, ioni, atomi, molekule, nanočestice), izbačeni su u okolni prostor u obliku laserske plazme koje se ekspandira u vremenu i iza sebe ostavljaju krater na meti čiji volumen odgovara volumenu ablatiranog materijala. Kod nanosekundog lasera, elektroni imaju puno vremena interagirati s ostalim česticama u materijalu (najčešće s fononima) jer je vrijeme interakcije elektrona s fononima  $\sim 1$  ps i time sva energija lasera prelazi u topline jer elektroni imaju dovoljno vremena prenijeti svu energiju do unutarnjih slojeva mete odnosno dolazi do difuzije topline. Kod femtosekundnog lasera, elektroni nemaju vremena prenijeti energiju i time efekt ablacije je puno manji kod njih (krateri nastali eksplozijama su manji).

U ovom radu, koristili smo lasersku ablaciju u tekućinama za dobivanje koloidnih otopina nanočestica. Laserska ablacija u tekućinama ima veliku prednost za razliku od ostalih načina sinteze nanočestica jer ne koristi dodatne kemikalije i reagense za dobivanje nanočestica pa su dobivene nanočestice vrlo velike čistoće kako strukturno tako i površinski.

Laserska ablacija ima široku paletu primjena kako za temeljne tako i za industrijske svrhe. Laserska ablacija se koristi za elementarnu analizu sastava meta putem tzv. laserski-inducirane 'breakdown' spektroskopije, sintezu tankih filmova putem pulsne laserske depozicije (npr. za dobivanje solarnih ćelija), kao izvor EUV svjetla za razvoj fotolitografije nove generacije, kao izvor elektrona i protona u tzv. plazmenim ubrzivačima, kao i za modifikacije površina, proizvodnju novih molekula, nanočestica i nanoklastera, praćenje industrijskih procesa, restauracija umjetnina, medicinske primjene itd. [11]

## **1.2 Laserska ablacija u tekućinama**

Kod laserske ablacije u tekućinama, plazmeni materijal koji je nastao eksplozijom se ne širi slobodno nego je "zatočena" hidrostatskim tlakom tekućine oko nje. Udarni val induciran laserskom induciranom plazmom nastaje u oblaku plazme (eng. Plasma plume) zbog tekućine koja ga zadržava. Udarni val će zatim izazvati dodatan tlak u plazmi. Taj dodatan tlak će dovesti do povećanja temperature u plazmi. Brzo povećanje temperature uzrokovano laserskim impulsom uzrokuje formiranje mjehurića pare i dva udarna vala (jedan se širi u vodu, a druga u metu). Mjehurići vodene pare igraju važnu ulogu u laserskoj ablaciji meta u tekućini. Oni odnose ablatirani materijal dalje od ozračenog područja posjeđujući samu ablaciju (bez rasipanja). Stoga, udarni val stvoren od strane ekspandirajuće plazme zarobljen pod tekućinom gura plazmu u termodinamičko stanje više temperature, tlaka i gustoće. Isti udarni val će formirati kavitacijski mjehurić na granici plazme i vode. On je stvoren radi ekspanzije ablatiranog materijala.[12] Radi visoke temperature i tlaka laserski inducirane plazme na granici plazme i vode doći će do evaporacije molekula vode kao posljedica prijenosa energije. [13]

Mjehurić će se prvo širiti velikom brzinom radi visokog unutrašnjeg tlaka, a onda kolapsirati jer će se radi inercije nastaviti širiti pa će u jednom trenutku tlak unutar mjehurića biti manji nego vani. Nakon toga će opet radi inercije mjehurić doći do veličine da mu je unutarnji tlak veći od vanjskog. Taj oscilirajući proces će se ponavljati sve dok mjehurić ne prestane atenuirati tj. dok mu se energija ne rasprši u okolini. Sav taj proces se odvija između 2 laserska pulsa. [14]

Tijekom laserske ablacije male nanočestice su ili direktno emitirani s površine mete ili su formirani kao rezultat kondenzacije plazme unutar kavitacijskih mjehurića. Općenito, kondenzacija dovodi do stvaranja čestica sastavljenih između nekoliko desetaka ili više tisuća atoma. Čestice počinju rasti nakon smanjenja temperature tijekom adijabatskih ekspanzija plazme do prezasićenosti. [15]

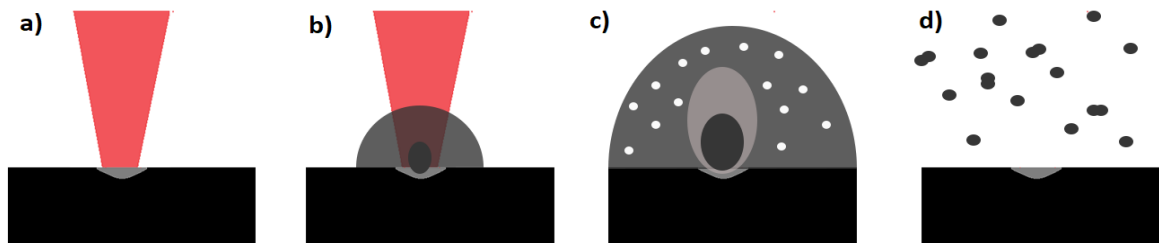
Laserska ablacija u tekućinama je veoma brza, jednostavna i ekološki prihvatljiva tehnika za praktičnu sintezu nanočestica koloidne otopine širokog raspona materijala i tipova nanočestica kao i radi činjenice da nisu potrebni nikakvi kemijski reaktanti ili kemikalije da bi sinteza nanočestica bila uspješna što ju čini 'zelenom' tehnikom sinteze nanočestice velike čistoće. [16]

### ***1.3 Rast nanočestica u laserskim plazmama proizvedenim u vodi***

Rast nanočestica u laserskim plazmama je relativno čista tehnika ablatiranja i rasta nanočestica. Karakteristična je po tome što sintetizirane nanočestice sadrže samo materijal od kojeg je napravljena meta jer voda zbog visoke čistoće nema utjecaja. Ona također ne zahtjeva nikakve stabilizujuće molekule jer su dobivene koloidne otopine često stabilne i ne stvara nikakve nusprodukte koji bi mogli kontaminirati koloidnu otopinu. Pomoću nje se može ablatirati široki raspon materijala meta. Uz to, laserski pulsevi mogu dodatno stvarati, fragmentirati, deaglomerirati i promijeniti oblik nanočestica. Laserska fragmentacija ima raspon stvaranja nanočestica veličina  $\sim 1 - 30$  nm.

Radi svih tih karakteristika, laserska sinteza nanočestica u vodi je dobra alternativna tehnika prema takozvanim „wet chemical methods“ koja zahtjevaju stabilizujuće i ostale molekule za stvaranje nanočestica.

Slika 1. prikazuje rast nanočestica u laserskoj plazmi proizvedenoj u vodi. Slika a) prikazuje trenutak lasera kako udara u metu. U tom trenutku meta apsorbira dio energiju dobivenu od lasera i radi visoke temperature elektrona, materijal u kontaktu s laserom se počinje zagrijavati. Slika b) prikazuje ablaciju materijala s mete i stvaranje plazme. Slika c) prikazuje formaciju i ekspanziju plazme te stvaranje kavitacijskog mjehurića u vodi nakon što je plazma utrnula i kondenzaciju nanočestica. Taj proces je opisan u prvom paragrafu podpoglavlja 1.2. Laserska ablacija u tekućinama. Slika d) prikazuje konačnu kondenzaciju, aglomeraciju i formaciju nanočestica.



*Slika 1 Stvaranje i rast nanočestica laserskom ablacijom u tekućinama*

#### **1.4 Cinkov II oksid (ZnO)**

Cinkov II oksid (ZnO) je materijal čvrstog stanja na sobnoj temperaturi koji je netopljiv u vodi i koristi se kao aditiv u mnogim materijalima i produktima poput gume, plastike, keramike, stakla, cementa, boja, pigmenta, hrane, baterija itd. [17] ZnO je n-tip poluvodiča što znači da su mu nosioci naboja elektroni. [18] Taj poluvodič ima dobra svojstva poput velike pokretljivosti elektrona i široki energetski pojas, termalne stabilnosti i dobrog apsorpiranja svjetlosti u UV dijelu spektra. Ta su svojstva vrijedna i novim aplikacijama poput: razvoju solarnih ćelija, prozirne elektrode u ekranima s tekućim kristalima, prozore koji štede energiju ili toplinu te elektronike poput tankoslojne tranzistore i svjetlosne diode. ZnO ima relativno velik energetski valentni pojas od  $\sim 3.3$  eV na temepraturi od 300 K. [19]

Otkriven još 1930-ih godina, ZnO-ova niska vodljivost je razlog zašto je on bio glavni kandidat za optoelektronske uređaje, ali u zadnje vrijeme veliki interes ZnO-a je porastao u formi nanočestica, nanožica i nanocjevčica. U ovom radu, ZnO se koristi u obliku sfernih nanočestica kao fotokatalizator radi svog dobrog svojstva apsorpiranja UV svjetla.

## 1.5 *Fotokataliza*

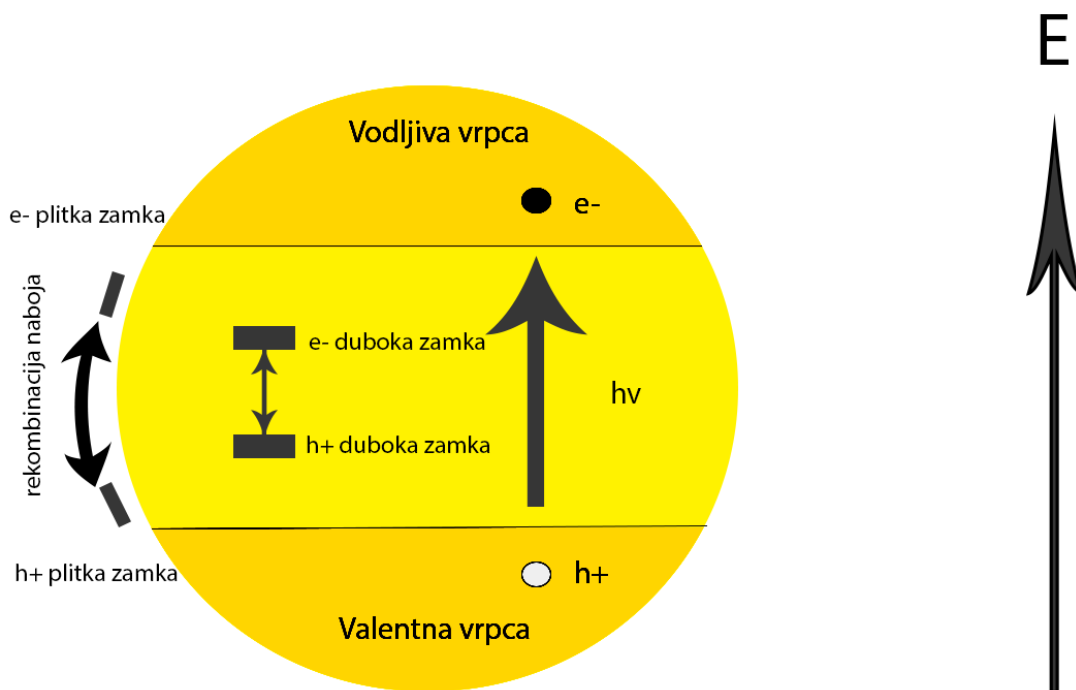
Fotokataliza je proces ubrzanja kemijske reakcije korištenjem elektromagnetskih valova i katalizatora. Najranije spominjanje fotokatalize datira iz 1911. godine, kada je dr. Alexander Eibner integrirao koncept fotokatalize u svoje istraživanje osvjetljavanjem cinkovog oksida (ZnO) za izbjeljivanje tamnoplavog pigmenta. [20]

U ovom radu, koristili smo nanočestice cinkovog oksida (ZnO) u fotokatalizi organskog otapala plavog metilena (Methylene Blue, MB) i rodamina B (Rhodamine B, RB).

Kako cinkov oksid ima dobru sposobnost apsorpiranja UV zraka, upadanjem UV zraka na nanočestice ZnO-a nastaje stvaranje nositelja naboja odnosno, elektron-šupljina parova. U nedopiranom poluvodiču Fermijev nivo leži u sredini zabranjenog pojasa, a između njega su 2 dopuštena pojasa ili valentni i vodljivi pojas. Valentni pojas, koji je uvijek skoro pun, se nalazi ispod zabranjenog, a vodljivi, koji je uvijek skoro prazan, iznad zabranjenog. Pošto je valentni pojas skoro pun, elektroni nisu mobilni i ne mogu stvarati električnu struju, ali ako se elektronima dovede dovoljno energije da dosegnu vodljivi pojas, oni se mogu slobodno kretati kroz taj pojas. Posljedica će biti što će elektron iza sebe u valentnom pojasu ostaviti šupljinu koja će teći kroz valentni pojas isto kao fizikalna čestica. Par elektron-šupljina je temeljna jedinica stvaranja i rekombinacije u anorganskim poluvodičima, što odgovara tranziciji elektrona između valentne i vodljive vrpce gdje se stvaranje elektrona događa u tranziciji od valentne do vodljive vrpce, a rekombinacija u suprotnom smjeru. [21]

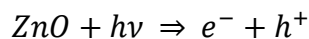
Prilikom rekombinacije elektron prolazi do preko novog (lokaliziranog) energetskog stanja koje nastaje radi dopanta u materijalu ili defekta kristalne rešetke. Takvo novo energetsko stanje se naziva zamka. Bez obzira što se sve rekombinacije mogu opisati kretanjem elektrona, tradicionalno je da se vizualiziraju različiti procesi probuđenih elektrona i šupljina koje ostavljaju iza sebe. Ako se energetska zamka nalazi bliže vodljivoj vrpci, onda se naziva elektronska zamka. Suprotno, ako se zamka nalazi bliže valentnoj vrpci, onda se naziva šupljinska zamka. Također, ako je razlika zamke i energetskog pojasa manja od termalne

energije  $k_B T$  onda se naziva plitkom zamkom. U suprotnom se naziva dubokom. Slika 2 prikazuje proces rekombinacije elektrona i šupljina nanočestice ZnO-a preko energetske zamke.



*Slika 2 Proces rekombinacije elektrona i šupljina nanočestice ZnO-a preko energetske zamke*

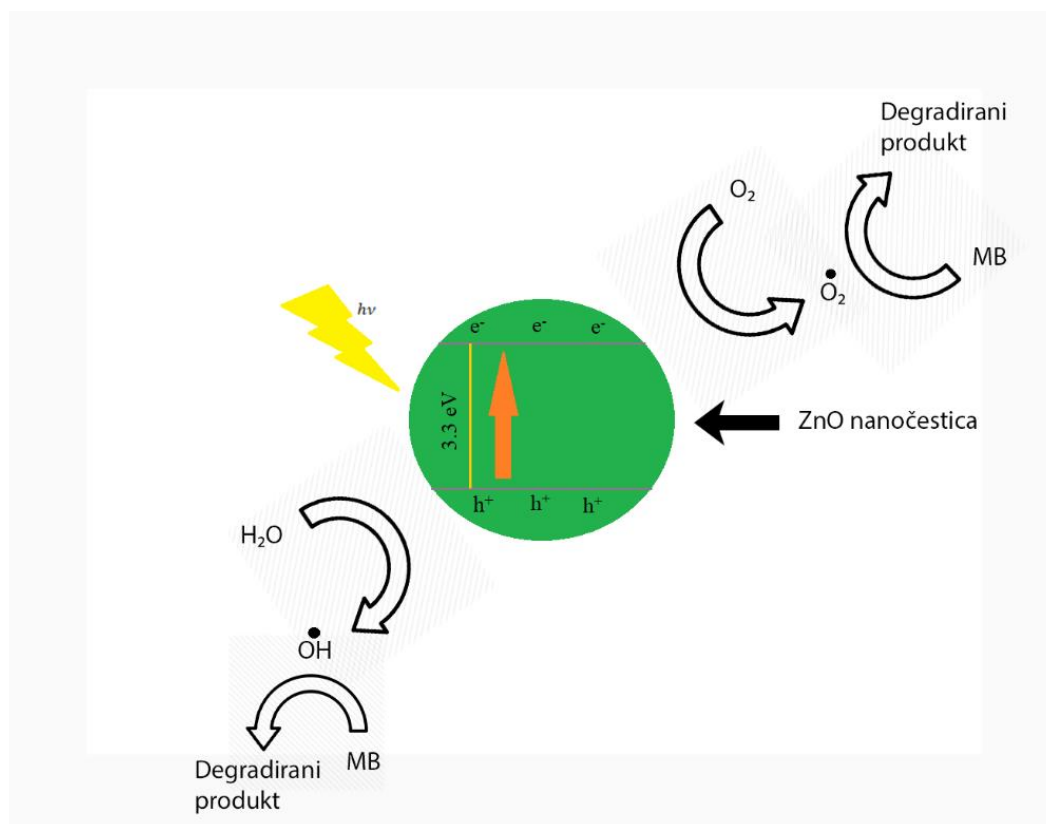
Pod osvjetljavanjem UV svjetlosti, elektroni ZnO-a prelaze iz valentnog u vodljivi pojas, ostavljajući u valentnom pojasu šupljinu. Molekule vode djeluju kao reaktant na šupljine u valentnom pojasu.



Kako se šupljina može promatrati kao pozitivni jedinični naboj, ona reagira s molekulom vode tako da preuzme jedan elektron od vode stvarajući iz hidroksilnih iona hidroksilne radikale pomoću oksidacije, a kisik u vodi u superoksidni anion tako da on preuzme jedan

elektron iz vodljive vrpce. Ti produkti nastali stvaranjem elektron-šupljina parova reagiraju s MB-om rastavljajući ga na jednostavnije spojeve.

Slika 3 prikazuje skicu fotokatalize MB-a koristeći nanočesticu ZnO-a kao katalizator.



Slika 3

*Fotokataliza Methylene Blue-a korištenjem nanočestice kao katalizatora*



## 2. Eksperimentalni postav

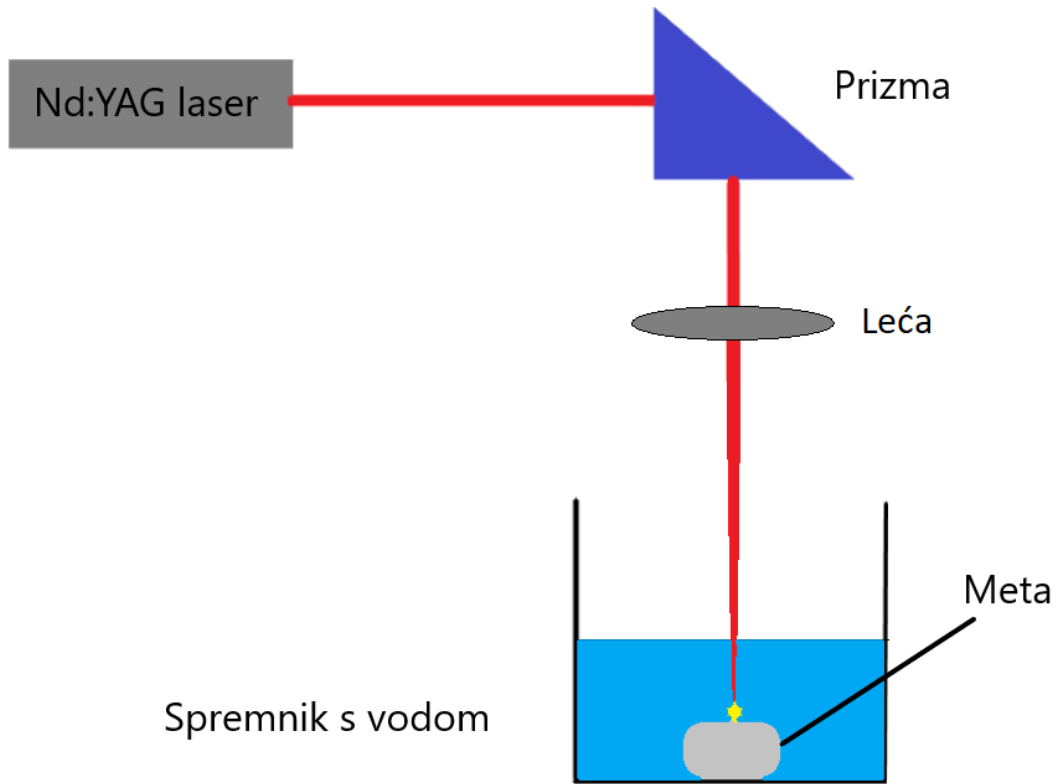
### 2.1. Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama

Eksperimentalni postav se sastoji od nanosekundog Q-switch Nd:YAG (Quantel, Brilliant) pulsnog lasera, optičke prizme, leće i čaše napunjene mili-Q vodom s uronjenom ZnO metom (pločica debljina 1 mm).

Laser Brilliant laserira na 1064 nm valne duljine (fundamentalni mod) s trajanjem pulsa od 5 ns, frekvencijom između pulseva od 5 Hz i s izlaznom energijom od 310 mJ. Laser je bio postavljen tako da mu se puls dovede na optičku prizmu, reflektira pod kutem od 90° i prolazi kroz leću, fokalne duljine od 10 cm, kojim se puls fokusira na metu i time upadne na nju. Treba napomenuti da prilikom prolaska kroz prizmu, leću i vodu, izlazna energija laserskog pulsa se smanjila na otprilike 225 mJ radi gubitka energije prilikom prolaska kroz materiju i to je energija koja dolazi pred metu. Udaljenosti lasera i leće su tako namještene da fokus laserskog pulsa pada točno na površinu mete i time dostavlja najveću energiju po jedinici površine za lasersku ablaciju. Meta je bila ablatirana s 2000 pulseva. Meta je tijekom eksperimenata bila statična u odnosu na laserski snop kako bi nakon ablacije na površini mete ostao krater za daljnju evaluaciju i određivanje mase i volumena ablatiranog materijala. Slika 4 prikazuje eksperimentalni postav laserske ablacije (crvena linija predstavlja put laserskog snopa od lasera preko prizme i leće do mete) dok slika 5 prikazuje skicu laserske ablacije.



*Slika 4 Eksperimentalni postav laserske ablacije u tekućini*



*Slika 5 Skica eksperimentalnog postava laserske ablacije u tekućini*

Veoma je bitno da laserski puls pada okomito na metu jer ako je kut između laserskog pulsa i mete veći od  $0^\circ$ , različite valne fronte padaju na metu i time dolazi do neravnomjerne distribucije energije po površini što može činiti nepravilan krater čiji se volumen onda teško može precizno izračunati. Slika 6 prikazuje trenutak kada laserska zraka usmjerena prizmom i fokusirana lećom pada na površinu mete ZnO-a.



*Slika 6 Trenutak laserske zrake kada pada na površinu mete ZnO-a*

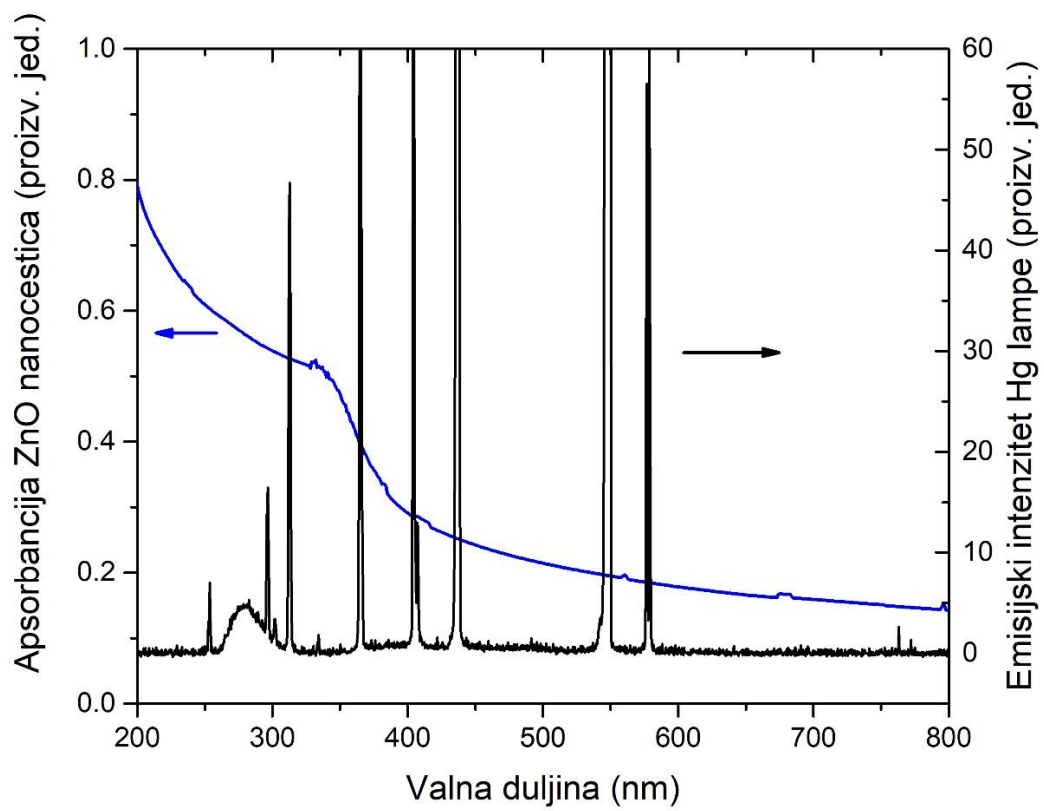
Nakon laserske ablacije ZnO mete u vodi dobili smo koloidne otopine ZnO nanočestica koje smo potom razrjeđivali za potrebe određivanja utjecaja koncentracije ZnO nanočestica na učinkovitost fotokatalize MB-a i RB-a. Od originalne (100%-tne) otopine, napravili smo još 50%-nu, 25%-tnu i 10%-tnu smjesu miješajući originalnu smjesu s mili-Q vodom da bi dobili razrjeđenja. Masenu koncentraciju 100%-tne ZnO otopine odredili smo preko volumena odnosno mase ablatiranog kratera čime smo kvantizirali naša mjerenja.

## 2.2. UV-vis spektrofotometrija ZnO koloidnih otopina

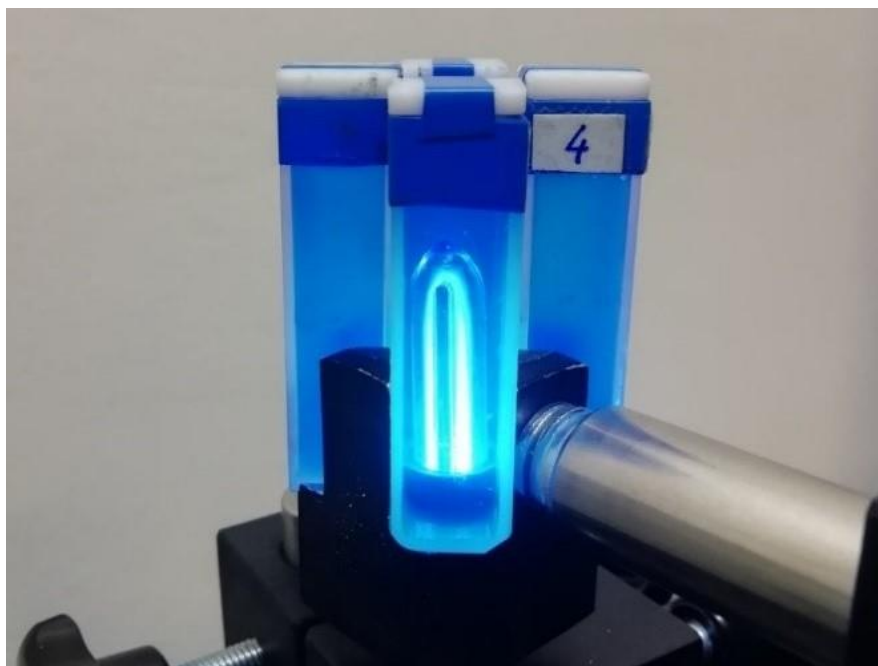
Četiri uzorka je korišteno u testiranju MB-a i RB-a. Nakon laserskih ablacija ZnO-a u 25 mL miliQ vode, napravili smo 4 razrjeđenja naše koloidne otopine. Prvi uzorak nije bio dodatno razrijeđen i definiran je kao 100%-tna koncentracija koloidne otopine ZnO za fotokatalizu MB-a, odnosno, RB-a. Ostale koncentracije su bile na 50%, 25% i 10%. One su postignute naknadnim dodavanjem MiliQ vode u posebnim posudama u omjerima koloidne otopine i miliQ vode 1/1, 1/3 i 1/9. Svaku od kvarcnih kiveta, pojedinačnog volumena 4 mL, smo napunili otopinama različitih koncentracija i njima dodali 50  $\mu$ L razrjeđene otopine MB-a, odnosno RB-a volumne koncentracije 2  $\mu$ L/mL.

Prije postavljanja kiveta u spektrofotometar, uzorke smo sonicirali u ultrasoničnoj kupki u trajanju od 300 sekundi kako bi se ZnO nanočestice dobro pomiješale s molekulama organskih boja.

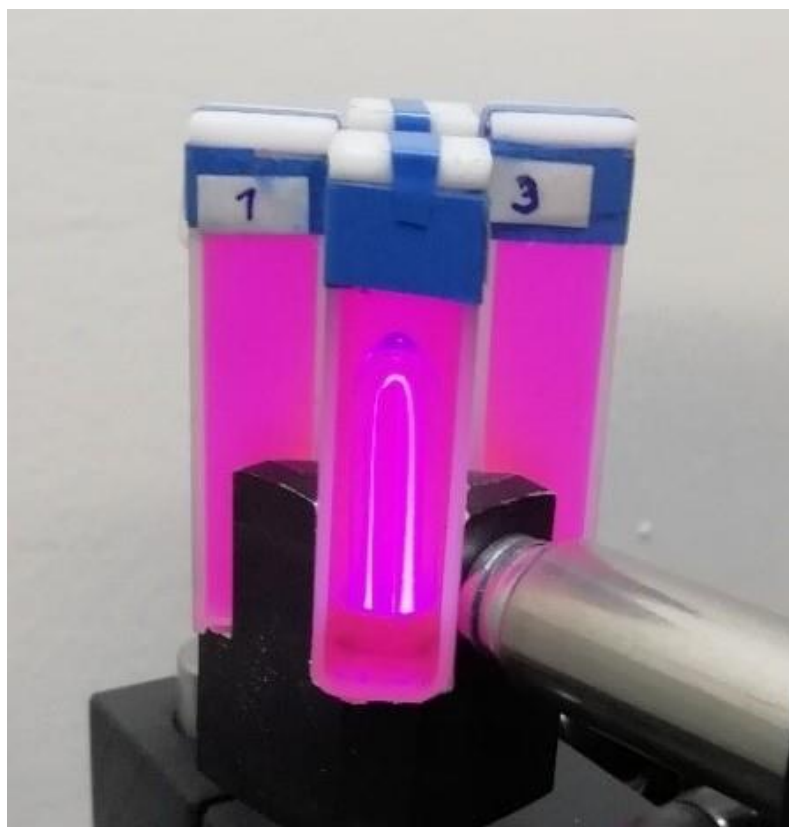
Kivete sa uzorcima smo postavili na stalak u čijoj je sredini bila živina žarulja koja ima opseg valnih duljina od 185 – 2000 nm što znači da pokriva UV, VIS & IR spektar. Živina žarulja je također uzeta za ovaj eksperiment radi visokog izlaznog inteziteta, velike stabilnosti i dugovječnog života. Slika 7 prikazuje emisijski intezitet živine lampe zajedno s apsorbancijom ZnO nanočestica po valnim duljinama. Slike 8 i 9 prikazuju 4 kivete postavljene na utore oko živine žarulje koja se vidi preko jedne kivete. Na slici 8 možemo vidjeti koloidne otopine ZnO-a s MB, a na slici 9 koloidne otopine s RB.



*Slika 7 Emisijski intenzitet živine lampe zajedno i apsorbancija ZnO nanočestica po valnim duljinama*



*Slika 8. Koloidne otopine ZnO-a s MB-om*



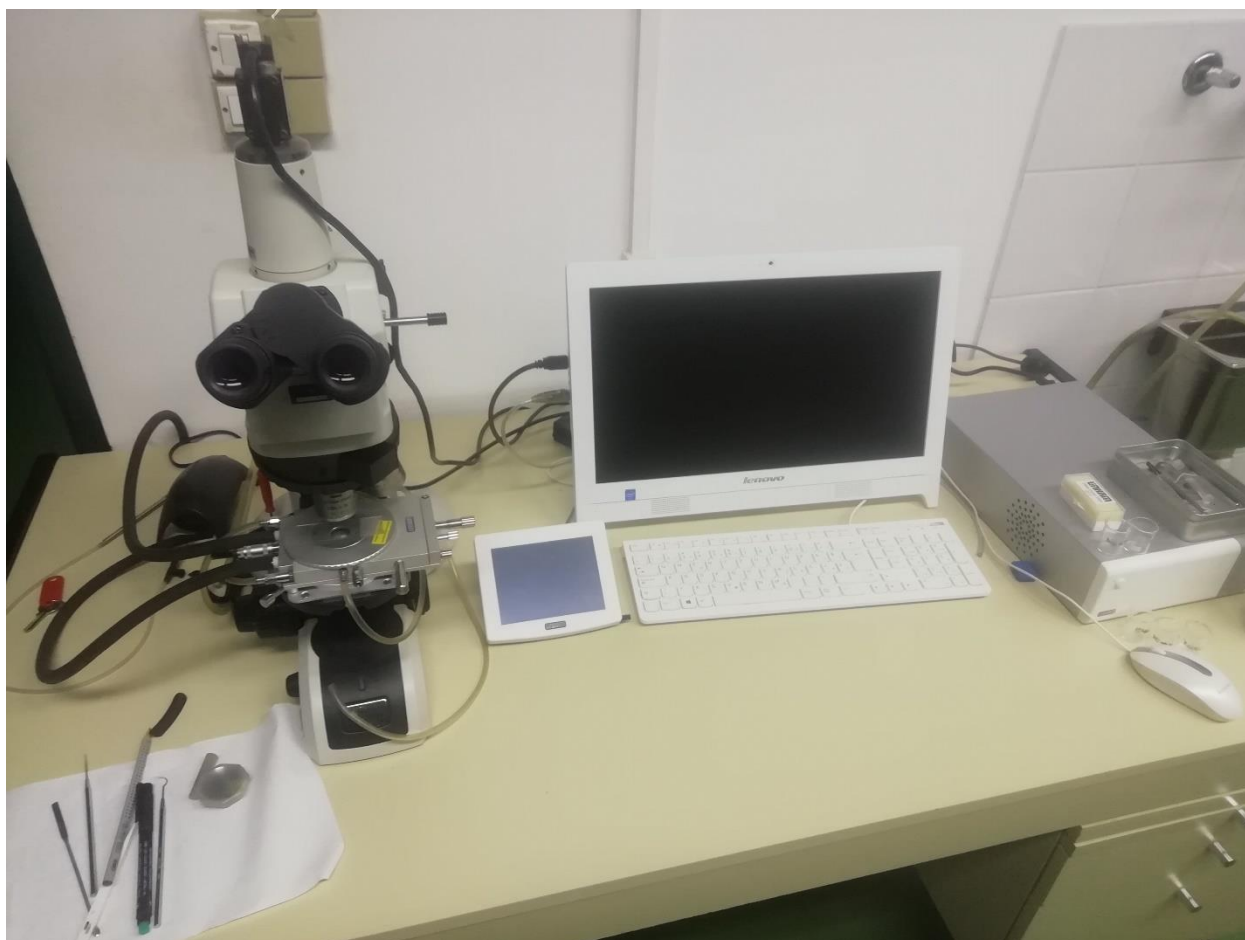
*Slika 9. Koloidne otopine ZnO-a s RB-om*

### 3. Rezultati i analiza

#### 3.1. Analiza kratera ZnO mete nakon laserske ablacije

Za provjeru volumena kratera odnosno mase ablatiranog materijala koristili smo svjetlosni mikroskop i program *ImageJ* za obradu dobivenih slika pomoću kojih smo odredili volumen kratera.

Za određivanje volumena, koristili smo svjetlosni mikroskop Nikon Eclipse LV150NL (Slika 9). Krateri dobiveni laserskom ablacijom imali su polueliptični poprečni presjek.



*Slika 9 - Nikon Eclipse LV150NL*

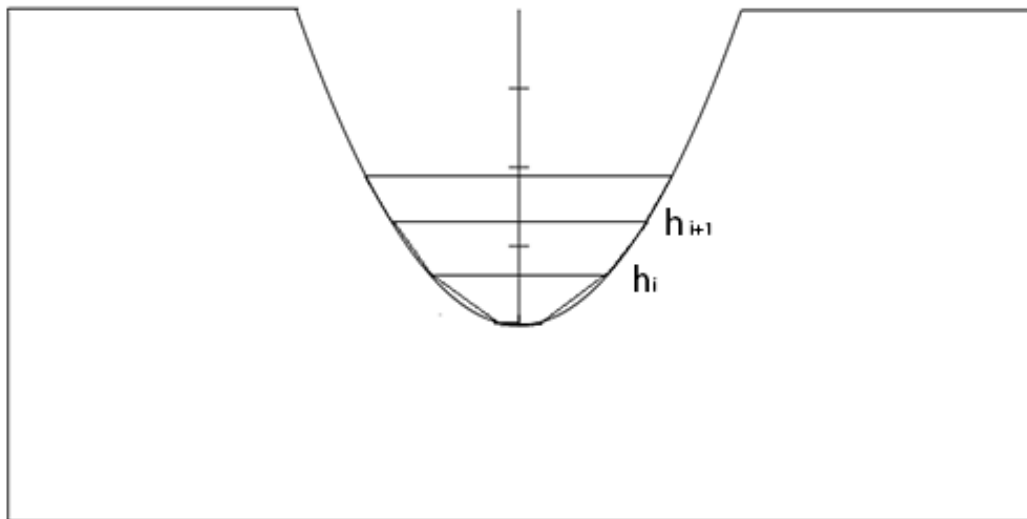


Individualne kratere sam podijelio na stožaste volumene isječke. Iz dviju uzastopnih slika odredio sam volumene krnjih stožaca. Nakon određivanja svih volumena krnjih stožaca pojedinog kratera zbrojio sam te iste volumene da bih dobio ukupan volumen kratera odnosno ukupnu izbačenu masu ZnO-a laserskom ablacijom. Taj sam proces ponovio za svaki krater.

Formula koju smo koristili za izračunavanje volumena kratera glasi [11]:

$$V = \sum_i V_i = \frac{\pi}{3} \sum_i (h_{i+1} - h_i)(r_i^2 + r_{i+1}^2 + r_i r_{i+1})$$

gdje su  $h_{i+1}$  i  $h_i$  visine od vrha kratera mete do gornjeg i donjeg dijela stožastog isječka odnosno, a  $r_{i+1}$  i  $r_i$  radijusi gornjeg i donjeg dijela stožastog isječka odnosno. Slika 10 predstavlja skicu kratera koji nastane nakon laserske ablacije



*Slika 10 Skica kratera nakon laserske ablacije mete*

Za izračunavanje volumena kratera koristili smo program *ImageJ*. Koristeći mikroskop, napravili smo slike kratera na različitim visinama od dna kratera. Slike 11.1, 11.2. i 11.3. pokazuju krater ZnO-a koji smo koristili za fotokatalizu MB-a. Maksimalna dubina tog kratera je  $630 \mu\text{m}$ . Krater MB-a ima 2 kratera jednake dubine koji se spajaju na  $330$ -om  $\mu\text{m}$ . Slike 12.1., 12.2. i 12.3. krater ZnO-a kojeg smo koristili za fotokatalizu R-b-a. Maksimalna dubina toga kratera je  $750 \mu\text{m}$ . Crvene linije označuju rubove kratera na slikama 11 i 12.

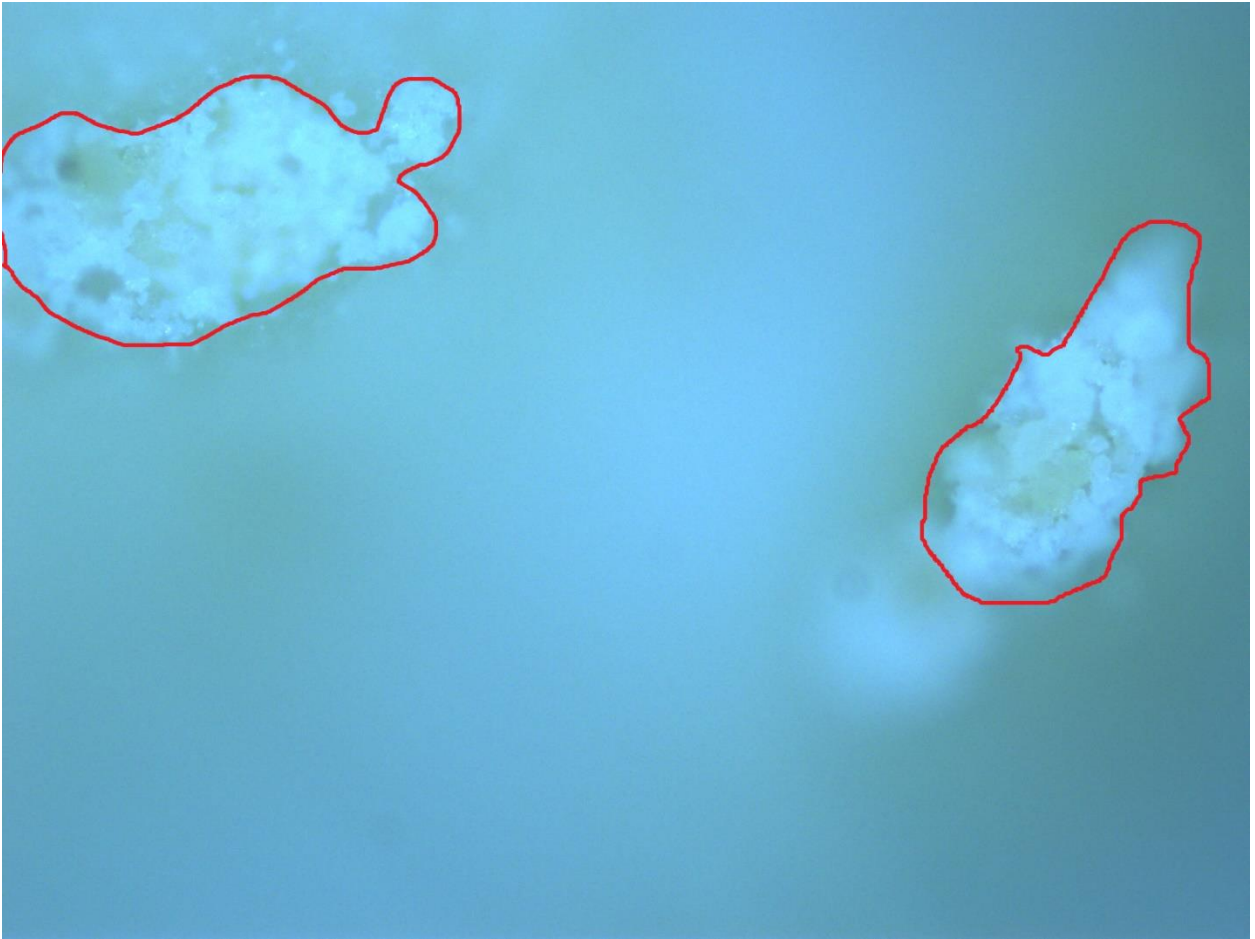
Treba napomeniti da su radi minimalnog uvećanja Nikon Eclipse LV15ONL-a od 100 puta, nakon određenog udaljavanja mikroskopa od kratera, rub kratera nije stao u vidno polje mikroskopa.

Da dobijemo točnu površinu kratera pomoću *ImageJ*-a, napravili smo slike kratera na više mjesta na istoj dubini kratera i onda pomoću programa *Adobe Photoshop CC 2019* spojili slike kratera na danoj dubini da čine cjelokupnu sliku kratera pazeći da omjer piksela i stvarnih dimenzija kratera bude jednak u svim slučajevima. To se može vidjeti na slikama 11.2 i 11.3. za krater korištene za fotokatalizu MB-a odnosno na slici 12.3 za krater korišten za fotokatalizu RB-a.

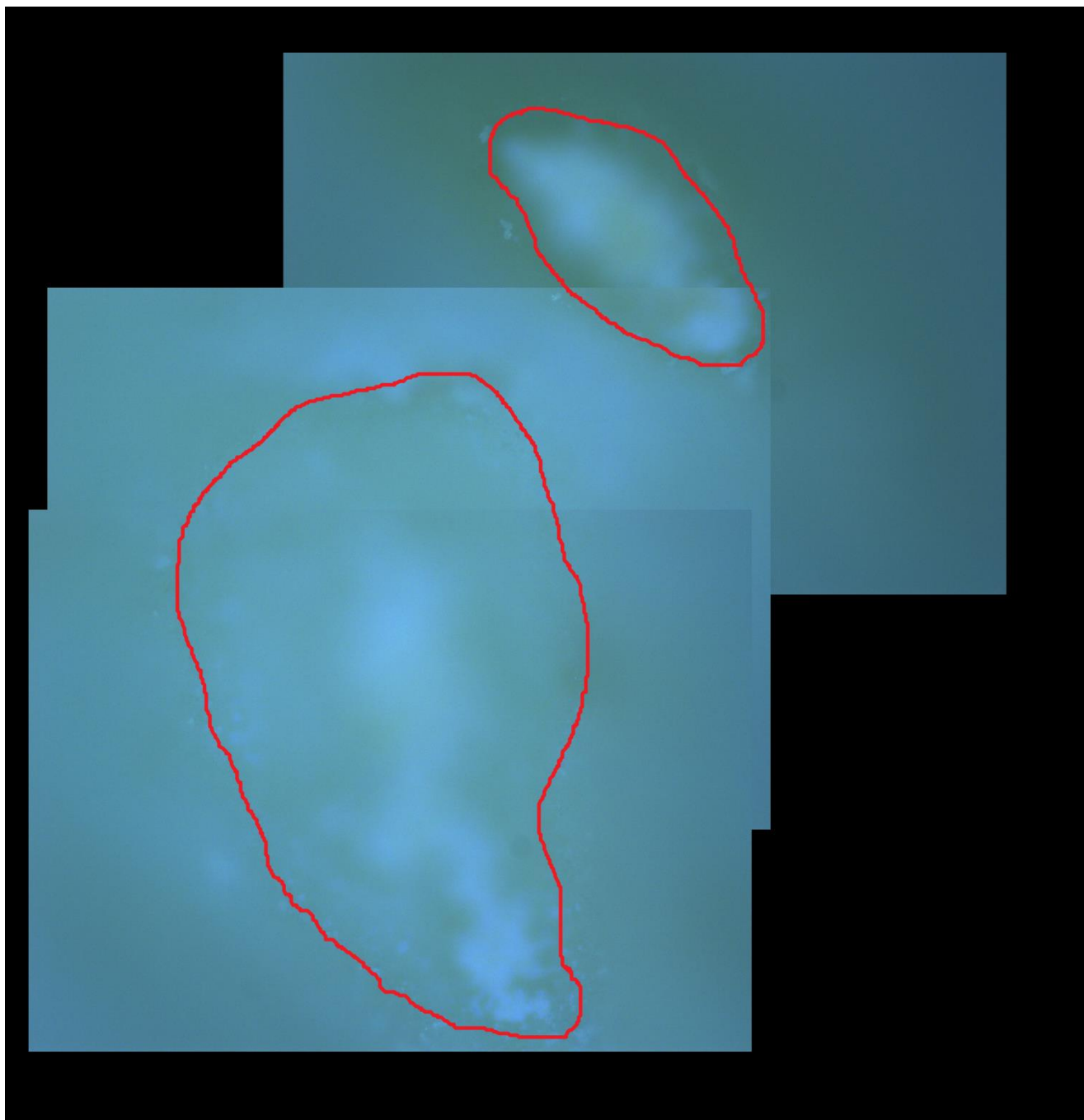
Jedan piksel na snimljenoj slici je predstavljao  $0.445 \mu\text{m}$  duljine, a piksel kvadratni iznosi  $0.198 \mu\text{m}^2$

$$1 \text{ px} = 0.445 \mu\text{m} \quad , \quad 1 \text{ px}^2 = 0.198 \mu\text{m}^2$$

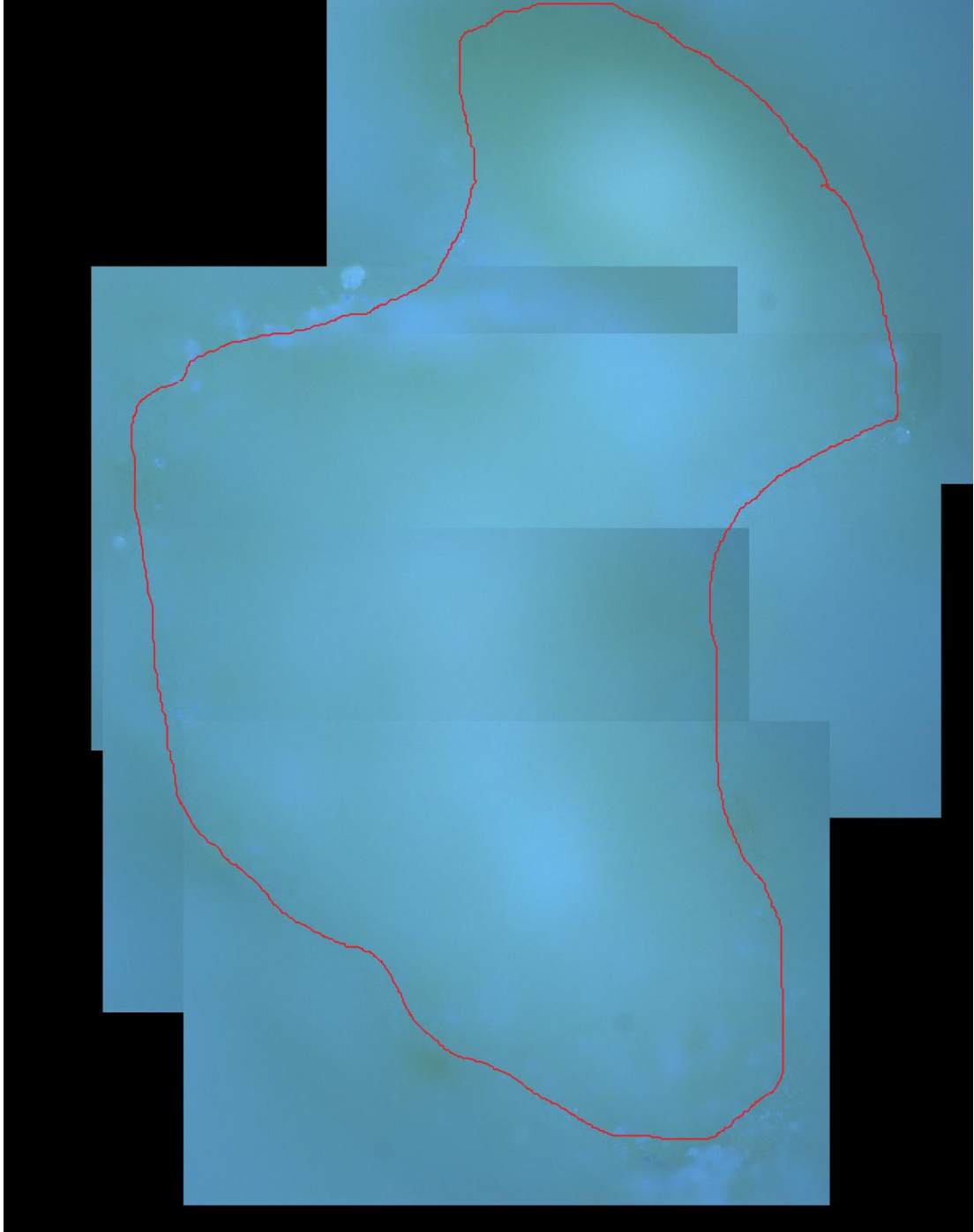
Na slikama 11.1. – 11.3., tj. dio mete ZnO-a korišten za lasersku ablaciju za fotokatalizu MB-a, možemo vidjeti dupli krater. On je najvjerojatnije nastao upadnom refleksijom laserske zrake. On je također uključen u konačan volumen pošto je isto doprinjeo izbacivanju materijala iz mete. Dupli krater nije postojao kod laserske ablacije ZnO za fotokatalizu RB-a na slikama 12.1. – 12.3.



*Slika 11.1. Dupli krater korišten za fotokatalizu MB-a na 630  $\mu\text{m}$  (dno kratera)*



*Slika 11.2. Dupli krater na dubini od 490  $\mu\text{m}$*



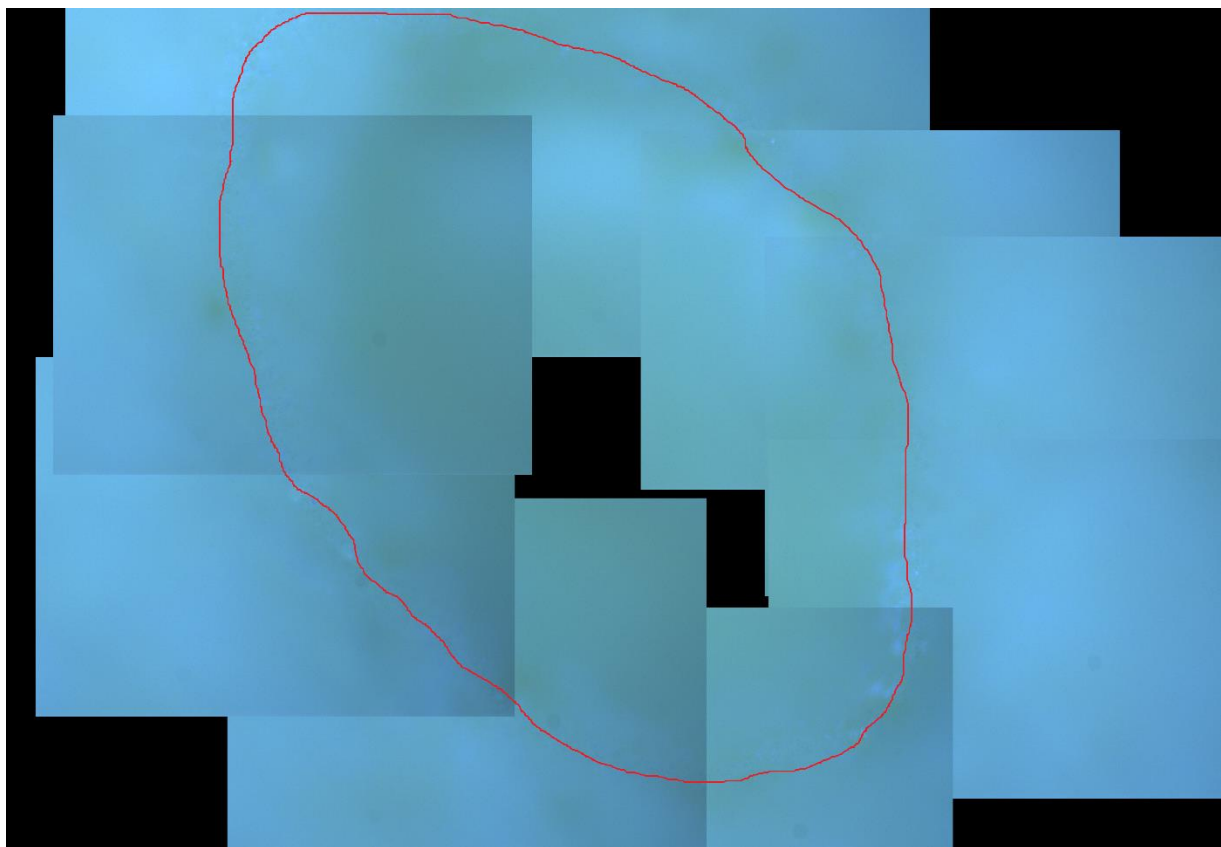
*Slika 11.3. Spojeni krater na dubini od 330  $\mu\text{m}$*



*Slika 12.1. Krater korišten za fotokatalizu RB-a na dubini od 750  $\mu\text{m}$  (dno kratera)*



*Slika 12.2. Krater na dubini od 630  $\mu\text{m}$*



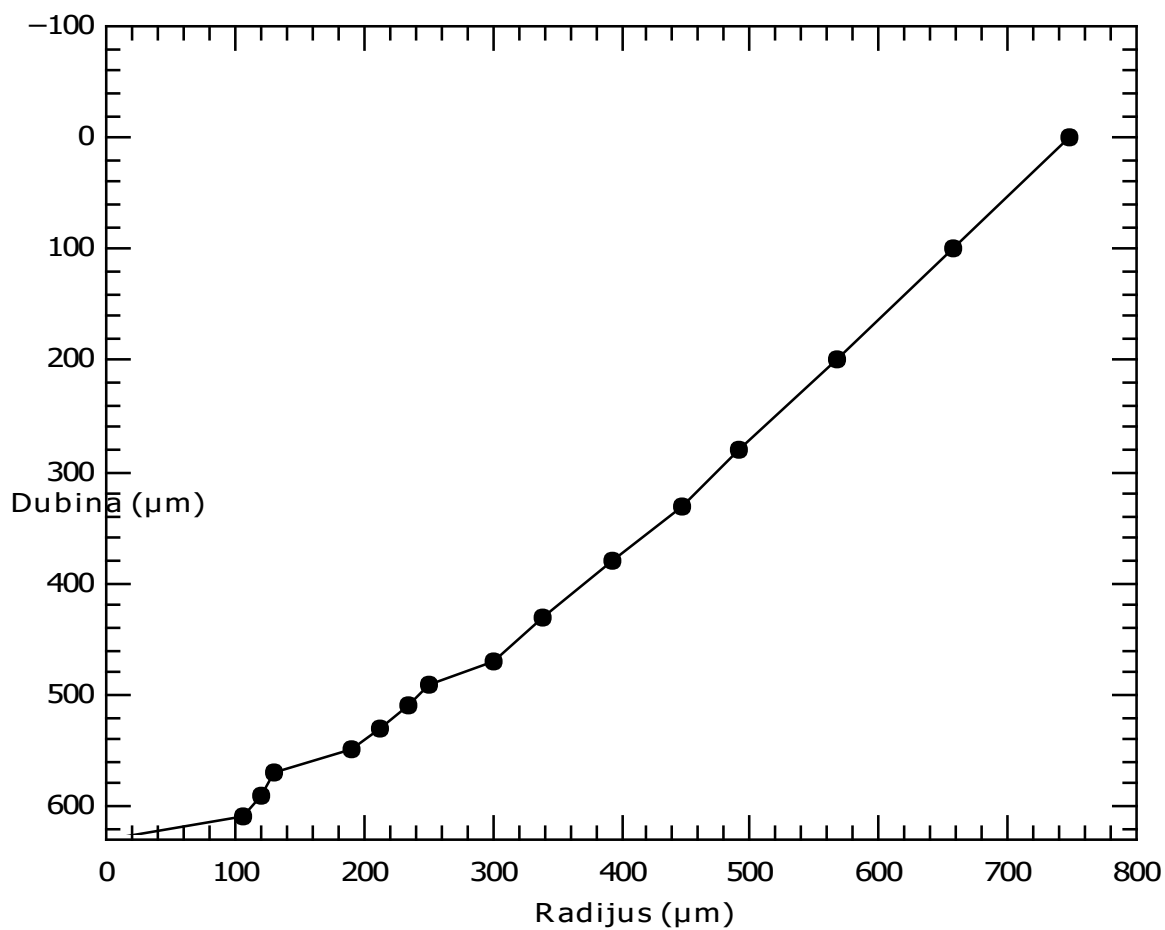
*Slika 12.3. Krater na dubini od 300  $\mu\text{m}$*

Iz tablice 1 se mogu vidjeti numerički podaci ZnO kratera korištenog za fotokatalizu MB-a, a iz tablice 2 za RB. Slike 13 i 14 predstavljaju graf vrijednosti dubine i radijusa kratera mete preuzetih iz tablice 1, odnosno, tablice 2.

*Tablica 1 Ovisnosti radijusa o dubini kratera, visine i volumeni stožastih isječaka. Sve veličine su izražene u  $\mu\text{m}$ . Krater korišten za MB eksperimente*

Dubina ( $\mu\text{m}$ )	Radijus ( $\mu\text{m}$ )	$h_{i+1} - h_i$ ( $\mu\text{m}$ )	Volumen ( $\mu\text{m}^3$ )
630	0	0	0
610	106	20	236501
590	120	20	805979
570	130	20	982619
550	191	20	1636554
530	213	20	2565585
510	235	20	3149118
490	250	20	3693775
470	301	20	4788343
430	338	40	12838105
380	393	50	20987236
330	446	50	27668904
280	492	50	34572669
200	568	80	70666289
100	658	100	118186774
0	747	100	155157168



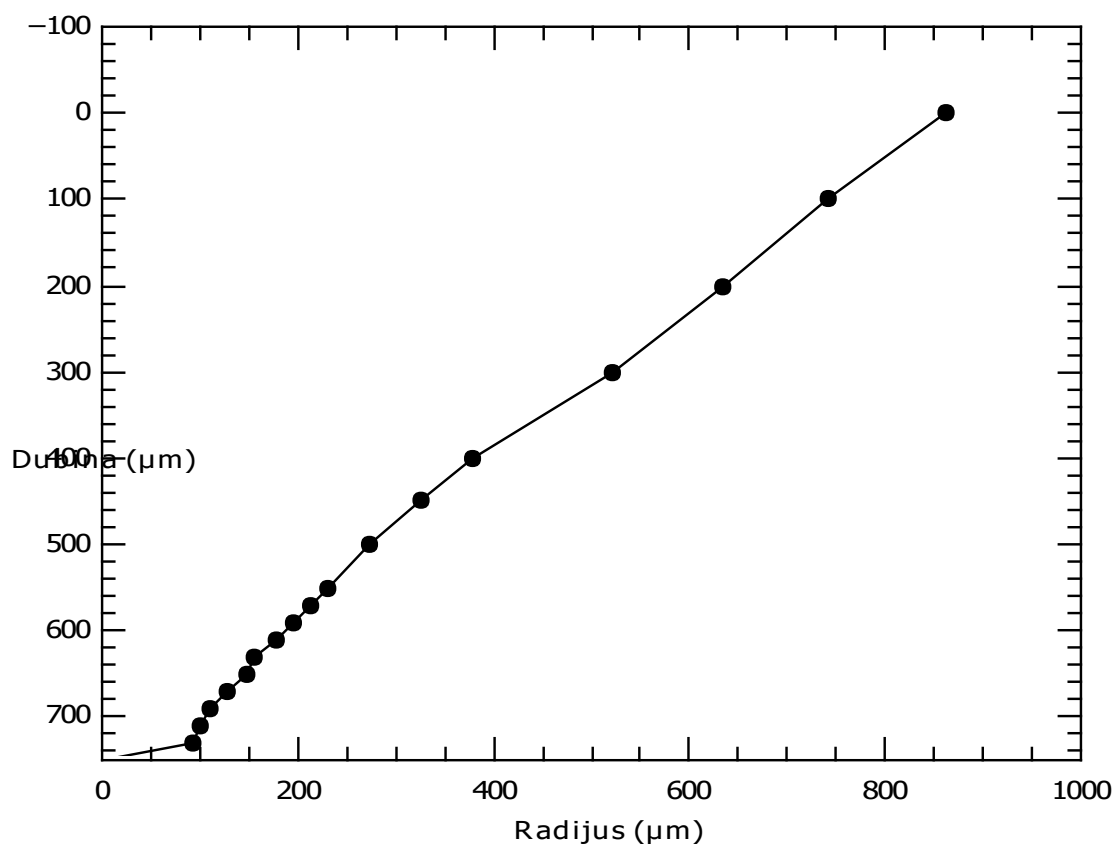


Slika 11 Graf dubine kratera u ovisnosti o radijusu mete korištenog za fotokatalizu MB

Tablica 2 Ovisnosti radijusa o dubini kratera, visine i volumeni stožastih isječaka. Sve veličine su izražene u  $\mu\text{m}$ . Krater korišten za RB eksperimente.

Dubina ( $\mu\text{m}$ )	Radijus ( $\mu\text{m}$ )	$h_{i+1} - h_i$ ( $\mu\text{m}$ )	Volumen ( $\mu\text{m}^3$ )
750	0	0	0
730	92	20	178179
710	101	20	586047
690	110	20	699255
670	129	20	897874

650	149	20	1212549
630	156	20	1462301
610	178	20	1760066
590	196	20	2206016
570	213	20	2639849
550	230	20	3089815
500	273	50	9962277
450	325	50	14104813
400	379	50	19501347
300	522	100	64275381
200	634	100	105285938
100	741	100	148685421
0	861	100	201971396



*Slika 12 Graf dubine kratera u ovisnosti o radijusu mete korištenog za fotokatalizu RB*

Ukupan volumen prvog kratera korištenog za MB je zbroj volumena pojedinih krnjih isječaka i iznosi:  $V_{MB} = 4,579 \cdot 10^8 \mu m^3$ .

Ukupan volumen drugog kratera korištenog za RB iznosi:  $V_{RB} = 5,785 \cdot 10^8 \mu m^3$ .

Ako gustoća ZnO-a iznosi  $5610 \text{ mg/cm}^3$ , dobivamo da masa ablatiranog ZnO materijala korištenog za fotokatalizu MB iznosi:

$$m_{MB} = 2.569 \text{ mg}$$

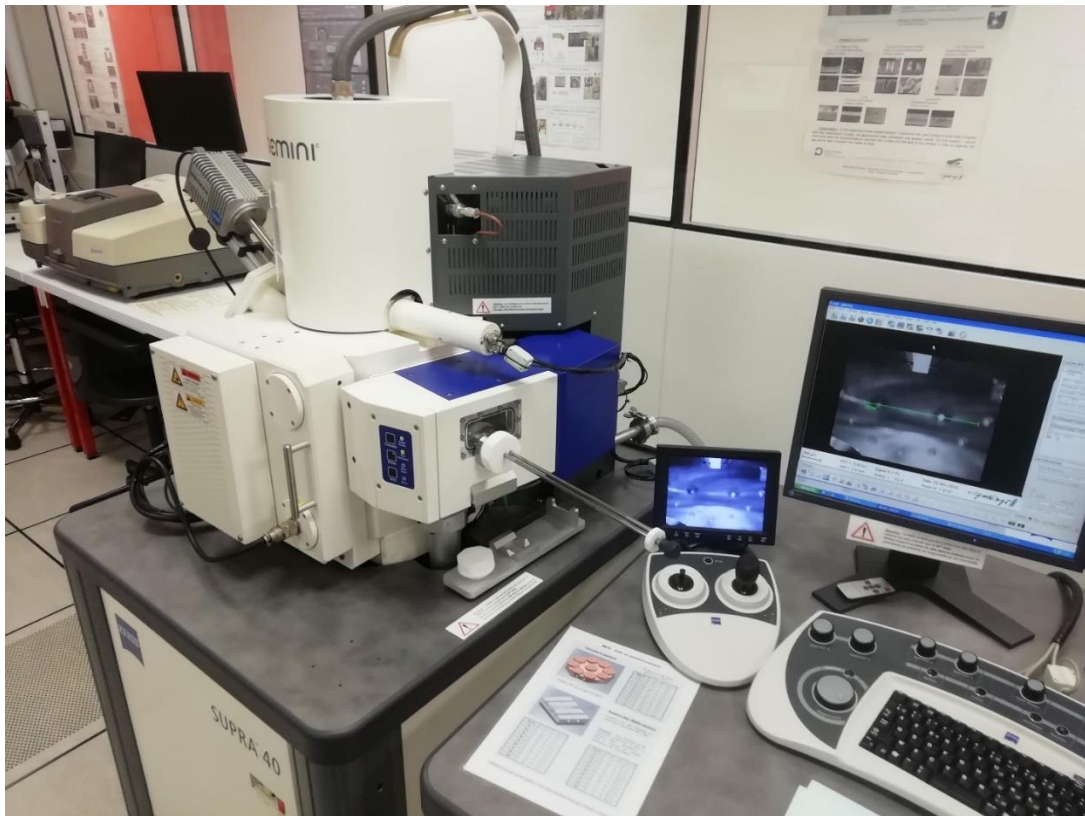
Masa ZnO-a korištenog za fotokatalizu RB-a iznosi:

$$m_{RB} = 3.245 \text{ mg}$$

Na ovaj način odredili smo mase ablatiranog materijala koji je korišten za fotokatalizu s time da napominjemo da se veći dio ablatiranog materijala formirao u obliku kristaliničnih nanočestica a dio se formirao u nepravilnim plošnim oblicima. Nije moguće odrediti koliko kojeg materijala ima stoga govorimo o njihovom ukupnom doprinosu fotokatalizi.

### 3.2. SEM

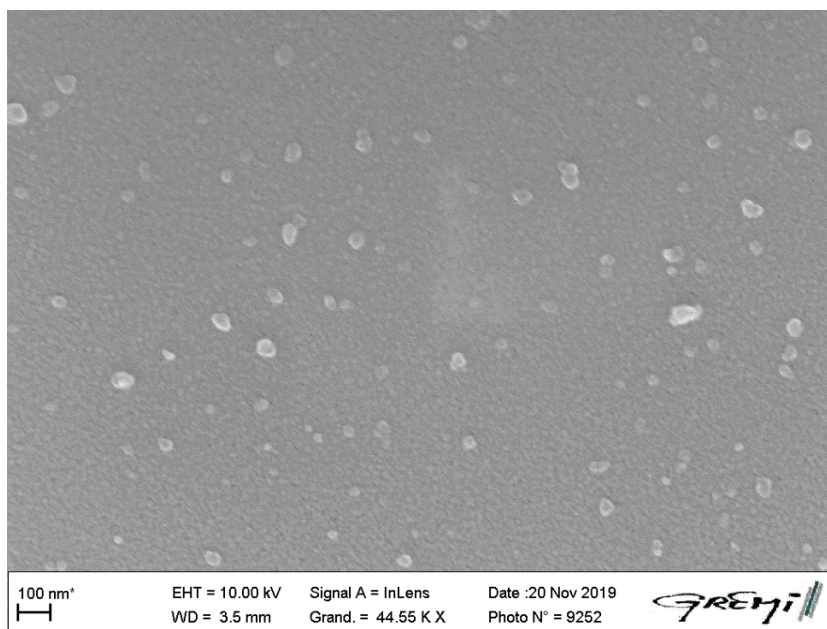
Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) vrsta je elektronskog mikroskopa koji stvara slike uzorka skeniranjem površine fokusiranom snopom elektrona. Elektroni uzajamno djeluju s atomima u uzorku, proizvodeći različite signale koji sadrže podatke o površinskoj topografiji i sastavu uzorka. SEM korišten u ovom eksperimentu je Zeiss Supra 40 (Slika 15).



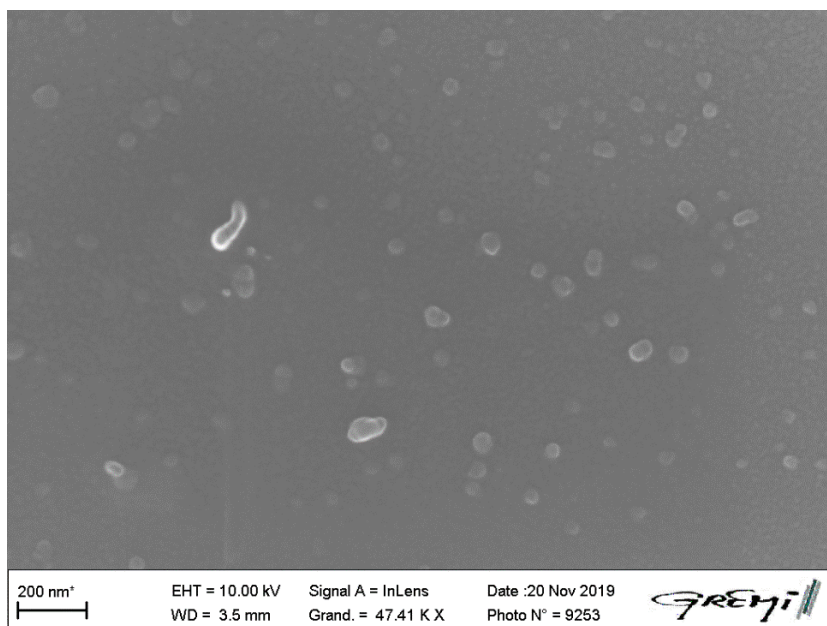
*Slika 15 Skenirajući elektronski mikroskop Zeiss Supra 40 (clean room ISO 8)*

Slike dobivene SEM-om mogu imati različita povećanja, a naponi s kojima su ubrzani elektroni iz njega igraju ulogu da vidim pliće ili dublje u naš uzorak. Dvije kapljice koloidne otopine sam stavio na 1x1 mm silicijsku pločicu i materijal otopine se deponirao nakon dvosatnog sušenja na ploči za grijanje na temperaturi od 50 °C. Nakon toga sam stavio silicijsku pločicu s deponiranim materijalom u SEM. Na slikama 16 i 17 možemo vidjeti dva primjera za ZnO nanočestice pri povećanju od 44550 i 47410 puta pod naponom od 10 kV

snimljene na dva različita mjesta u uzorku (fokus namješten pri 3 mm radne udaljenosti od površine silicijske pločice).

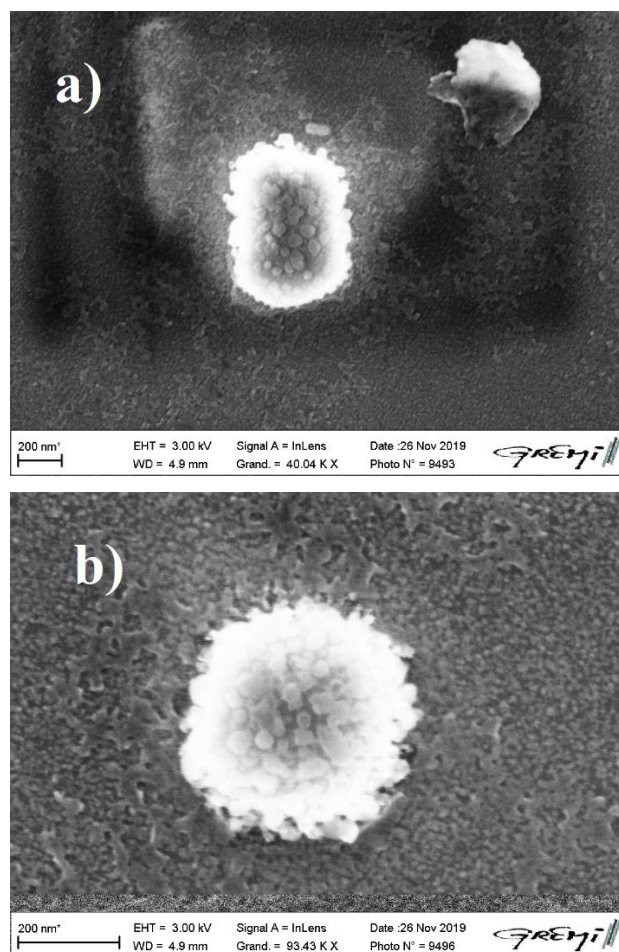


*Slika 16 SEM slika ZnO nanočestica pri povećanju od 44550 puta*



*Slika 17 SEM slika ZnO nanočestica pri povećanju od 47410 puta*

Slika 18 a) i b) pokazuje isti uzorak ZnO nanočestica, ali sušen nekoliko sati na zraku i onda uvećan pod ubrzanjem elektrona od 3kV. Iz slika možemo vidjeti površinsku morfologiju ZnO nanočestica koja upućuje na veliku hrapavost i time veliku efektivnu dodirnu površinu s okolnim medijem što je važno za učinkovitost fotokatalize. Iz slika se također vidi da su ZnO nanočestice sfernog oblika

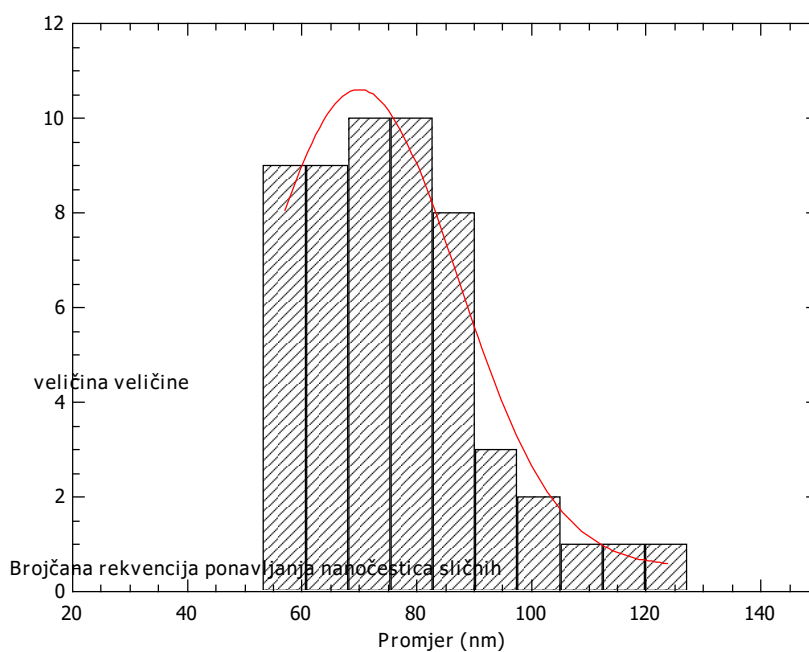


Slika 18

Iz SEM slika prikazanih na slikama 16 i 17 određena je distribucija ZnO nanočestica po veličinama tako što se za svaku česticu odredio pripadajući dijametar koristeći ImageJ program.

Iz slike 19. možemo vidjeti distribuciju nanočestica po veličini. Distribucija veličina dobivena je analiziranjem 54 nanočestice. Crvena linija predstavlja Log Normal (LogN) krivulju da bi odredili maksimum distribucije. LogN se često koristi da bi se odredila distribucija veličina nanočestica sintetizirana iz plinovite faze za što je slučaj nanočestica sintetiziranih laserskoj ablaciji u tekućinama. [22]

Iz vrhovnog maksimuma, možemo vidjeti da prosjek promjera nanočestica iz dobivenih podataka iznosi  $\sim 70$  nm, a standardna devijacija 16.02 nm.



*Slika 19.*

### 3.3. Izračunavanje koncentracije nanočestica u uzorcima

Kako je opisano u podpoglavlju 2.2., laserska ablacija je eksperimentalno izvođena u 25 mL mili-Q vode. U ovom će se podpoglavlju izračunati brojčana koncentracija koloidne otopine nanočestica ZnO-a.

Iz podpoglavlja 3.2. izračunat je srednji promjer naših nanočestica koji iznosi ~70 nm i određen je njihov oblik koji je većinom kružni. Volumen pojedine nanočestice ZnO-a iznosi:

$$V_{n\check{c}} = 1,793 \cdot 10^{-4} \mu m^3$$

Broj nanočestica je izračunat (uz pretpostavku da se većina ablatiranog materijala kristalizirala u obliku nanočestica, a manje kao neregularne strukture) tako da se podijeli volumen kratera mete ZnO-a dobivenog preko laserske ablacije za fotokatalizu MB-a, odnosno, RB-a i volumen pojedine nanočestice nastale u laserskoj ablaciji ( $V_{n\check{c}}$ ). Volumeni kratera su iskazani u podpoglavlju 3.1. Ukupan broj nanočestica ZnO-a za fotokatalizu MB-a, odnosno, RB-a iznose:

$$N_{MB} = 2,558 \cdot 10^{12}$$

$$N_{Rb} = 3,233 \cdot 10^{12}$$

Brojčana koncentracija nanočestica ZnO-a korištenog za fotokatalizu MB-a, odnosno, RB-a iznosi kvocijent broja nanočestica i volumen mili-Q vode u kojoj smo napravili lasersku ablaciju (25 mL). One iznose:

$$c_{MB} = 1,023 \cdot 10^{11} mL^{-1}$$

$$c_{Rb} = 1,293 \cdot 10^{11} mL^{-1}$$

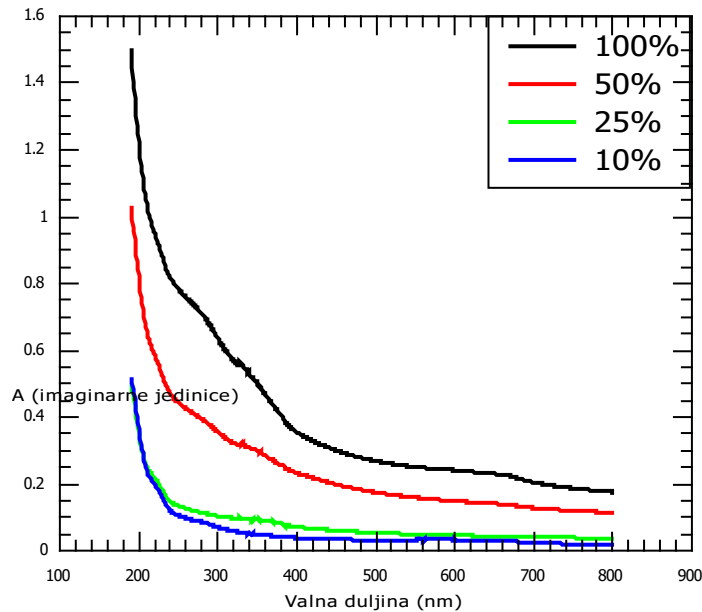
Ti su iznosi također 100%-tne koncentracije kolodine otopine ZnO-a prije razjedenja u 50%, 25% i 10%-tne otopine kako je spomenuto u podpoglavljima 2.1. i 2.2.



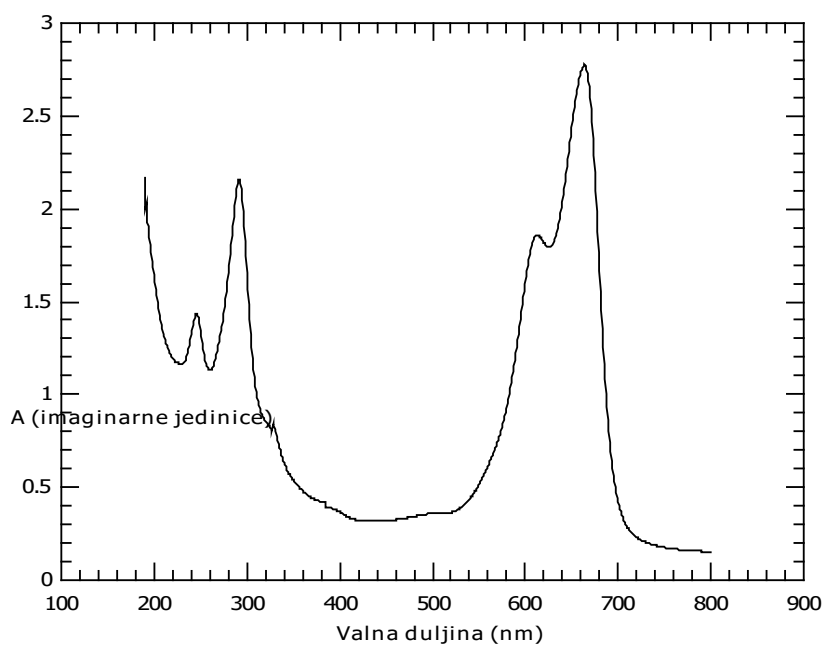
### 3.4. UV & VIS spektri i stopa degradacije MB-a i RB-a

Organske boje MB-a i RB-a određenih koncentracija su pomiješane s koloidnom otopinom ZnO nanočestica te su dobiveni uzorci bili izlagani UV svjetlu iz živine lampe i mjereni UV-VIS spektri s korakom od 10 minuta.

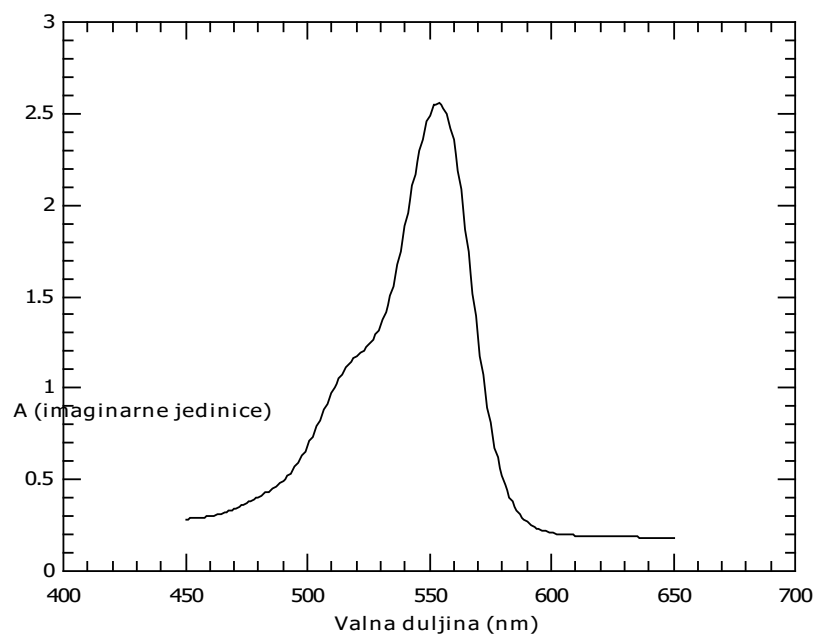
Nakon laserske ablacije koloidnih otopina, snimljeni su apsorpcijske spektre pojedinih otopina. Svaka otopinu s nadodanom organskom bojom je stavljena na stalak s živinom žaruljom. Slika 20 pokazuje apsorpcijski spektar karakterističan za 100%, 50%, 25% i 10%-tnu koloidnu otopinu, bez MB-a ili RB-a, netretiranu UV zračenjem na području od 190 do 800 nm. Vide se da omjeri intenziteta spektara otprilike odgovaraju omjerima u kojima je razrijeđena početna 100 %-tna otopina. Slike 21 i 22 pokazuje apsorpcijski spektar karakterističan za 100%-tnu koloidnu otopinu pomiješanu s s MB i RB (uzorci nisu netretirani UV zračenjem) u području valnih duljina od 190 do 800 nm za MB i od 450 do 650 nm RB. Na njemu se mogu vidjeti karakteristični apsorpcijski maksimumi za MB na 290 i 660 nm i RB na 550 nm.



Slika 20. Apsorpcijski spektar 100%-tne koloidne otopine ZnO nanočestica



Slika 21. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 100%-tne koloidne otopine ZnO-a i MB-a



Slika 22. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 100%-tne koloidne otopine ZnO-a i RB-a

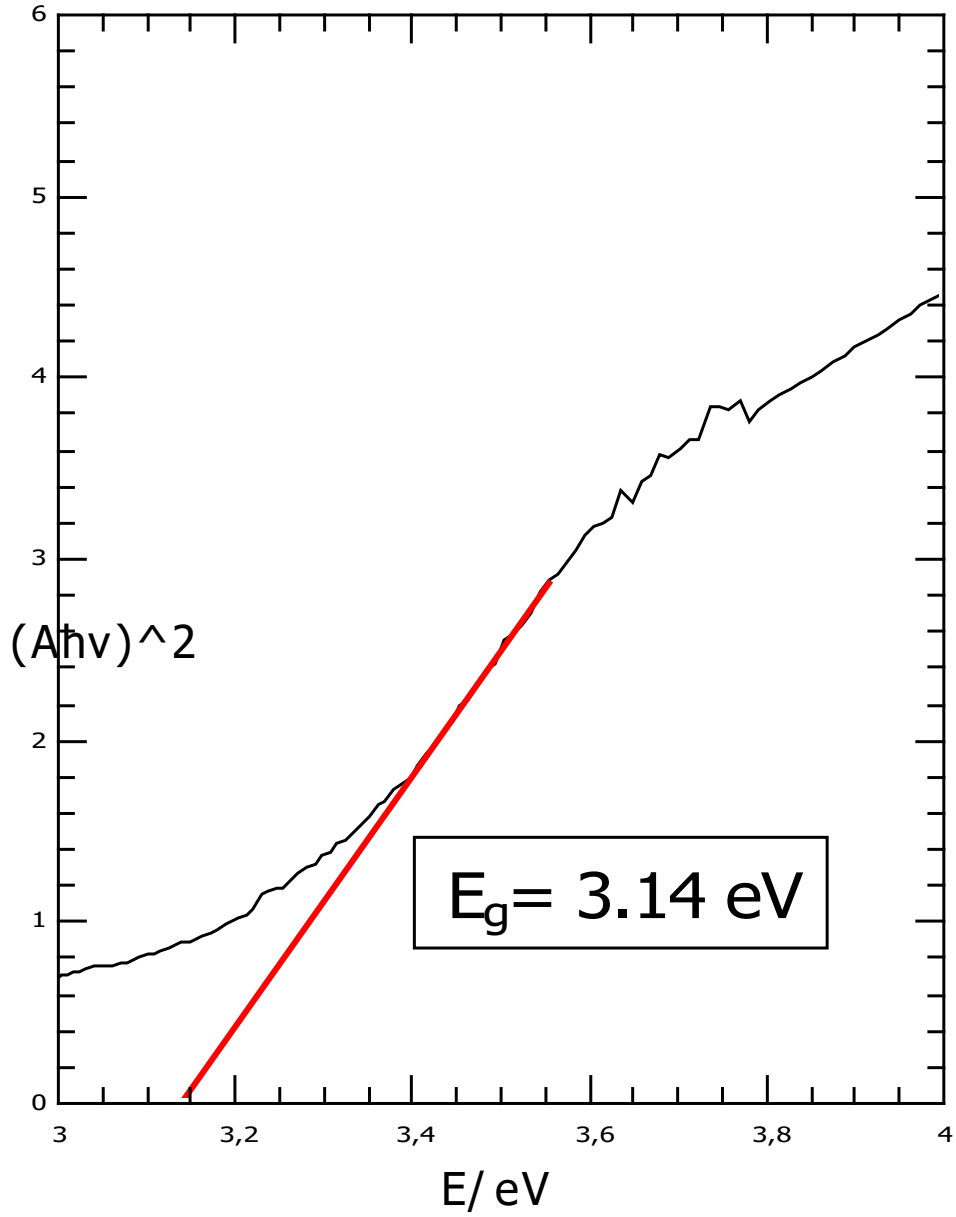
Da bismo odredili energetski procijep (engl. Band gap) nanočestica ZnO-a iz koloidne otopine, koristimo Taucovu metodu optičke apsorpcije za njegovo određivanje, kao što je to napravljeno u [14]. Snaga optičke apsorpcije ovisi o razlici između energije fotona i energetskog valentnog pojasa kako je pokazano u slijedećoj jednažbi:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(E_\nu - E_g)$$

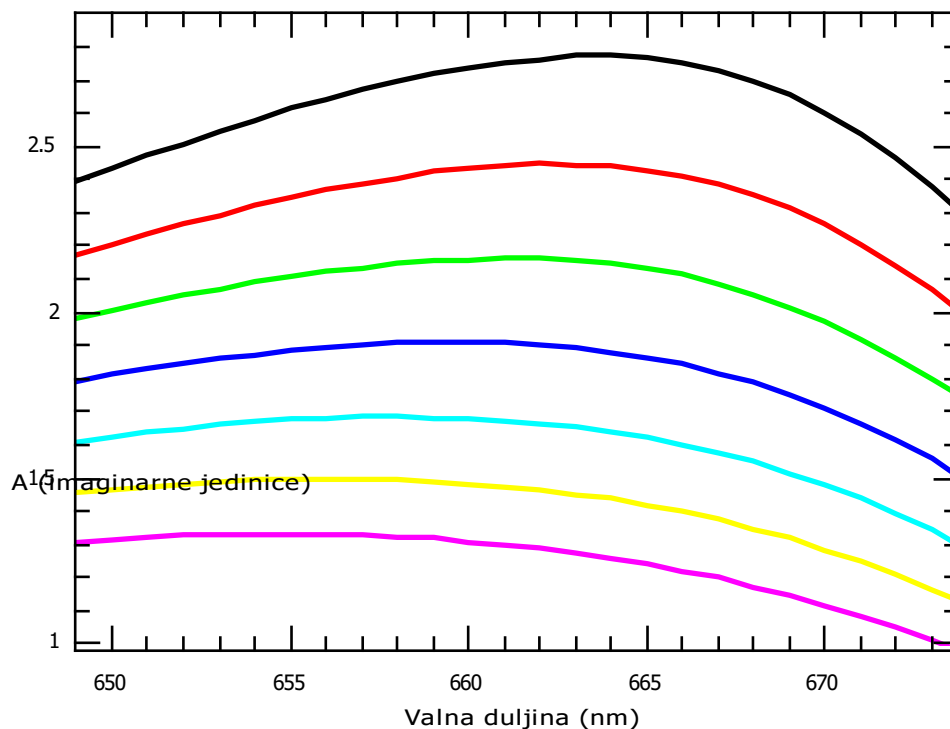
$h$  - Planckova konstanta,  $E_\nu$  – energija fotona,  $\nu$  – frekvencija fotona,  $\alpha$  – apsorpcijski koeficijent,  $E_g$  – energetski valentni pojas,  $A$  – konstanta proporcionalnosti

Priroda eksponenta  $n$  određuje vrstu elektronskog prijelaza bila ona dopuštena ili zabranjena te direktna ili indirektna. Cinkov oksid ima direktno – dopuštene elektronske tranzicije čime je njegov  $n = 1/2$ . Crtanjem  $(\alpha h\nu)^2 - E_\nu$  grafa dobivamo Taucov graf ZnO-a. Glavna karakteristika Taucovih grafova je evidentna: apsorpcija niskoenergetskih fotona putem materijala se oko nule, odnosno, materijal je transparentan. U blizini valentnog pojasa vrijednost apsorpcije postaje sve jača i pokazuje se regija linearnosti. Ta se regija koristi za ekstrapolaciju do apcise grafa za pronalazak veličine energetskog valentnog pojasa. [21]

Slika 23. pokazuje Taucov graf u kojem smo odredili veličinu valentnog pojasa ZnO-a vrijednosti  $E_g = 3.14 \text{ eV}$  korištenog u eksperimentu:



Slika 23. Taucov graf s izračunatim valentnim pojasom

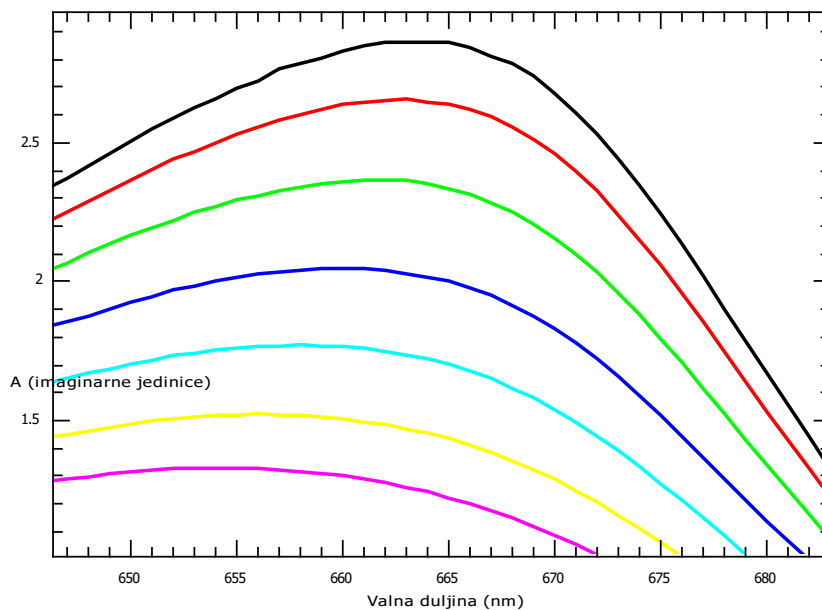


*Slika 24. Apsorpcijski spektar mješavine 100%-tne koloidne otopine ZnO-a i MB-a u ovisnosti vremenima tretiranja UV zračenjem*

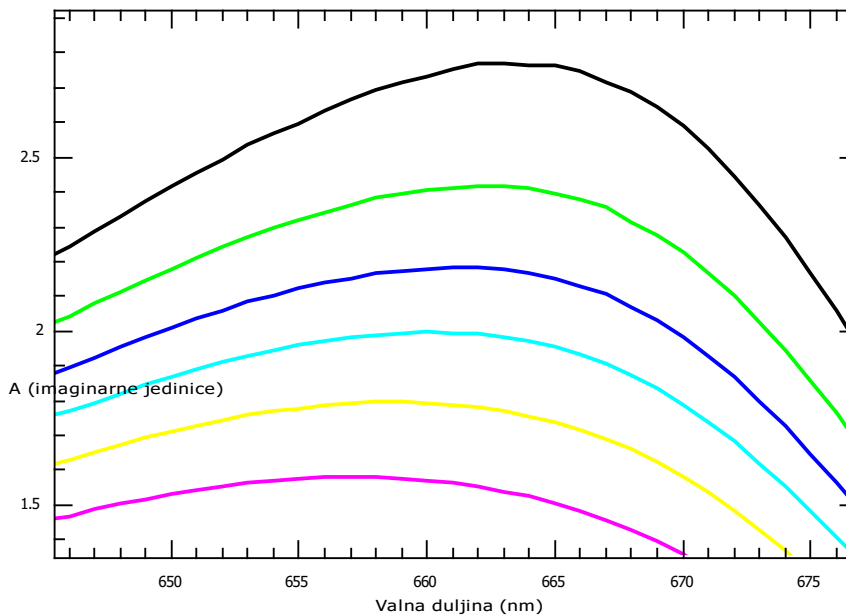
Kako je bio promatran samo karakteristični maksimum za svaku komponentu, slika 24. predstavlja karakterističan maksimum na 650 nm molekule MB u području od 640 do 680 nm u 100%-tnoj kolodinoj otopini ZnO-a. Svaka boja predstavlja apsorpcijski spektar spektrofotometra nakon uzastopnih 10 minuta tretiranja UV zračenjem. Boje idu po redu:

- **CRNA** – Otopina netrenirana UV zračenjem
- **CRVENA** – Otopina tretirana UV zračenjem 10 minuta
- **ZELENA** – Otopina tretirana UV zračenjem 20 minuta
- **PLAVA** – Otopina tretirana UV zračenjem 30 minuta
- **CIJAN** – Otopina tretirana UV zračenjem 40 minuta
- **ŽUTA** – Otopina tretirana UV zračenjem 50 minuta
- **LJUBIČASTA** – Otopina tretirana UV zračenjem 60 minuta

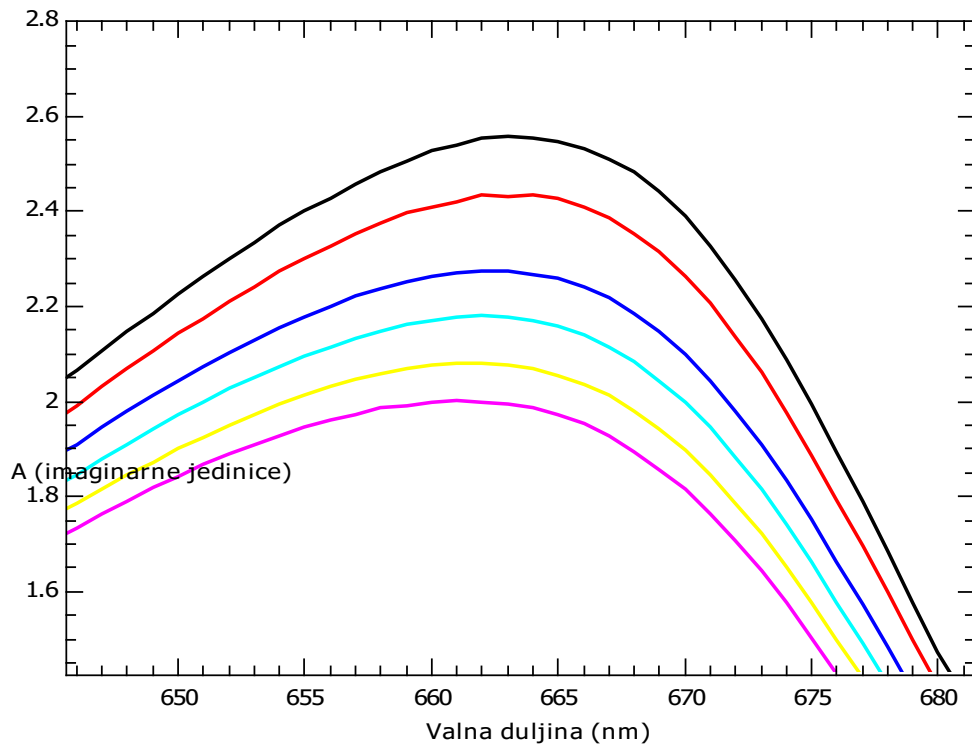
Na slikama 25 – 27. se vide karakteristične maksimume Methylene Blue-a za 50%, 25% i 10% koncentracije koloidnih otopina



*Slika 25. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 50%-tne koloidne otopine ZnO-a i MB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*



*Slika 26. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 25%-tne koloidne otopine ZnO-a i MB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*



*Slika 27. Apsorpcijski spektar mješavine 10%-tne koloidne otopine ZnO-a i MB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*

Na slikama 24. – 27. vidimo sve koloidne otopine prije tretiranja UV zračenjem. Maksimum apsorbancije opada s vremenom tretmana otopine UV zračenjem, ali s različitim stopama opadanja za različite otopine. Tablica 3. prikazuje kako maksimumi apsorbancije u različitim uzorcima mješavine koloidne otopine ZnO-a i MB-a opadaju s vremenom tretmana UV zračenjem. Također je prikazano kako maksimum uzorka MB-a koncentracije 2  $\mu\text{L}/\text{mL}$  bez prisutstva ZnO nanočestica opada s vremenom tretmana te se vidi da je opadanje neznatno.

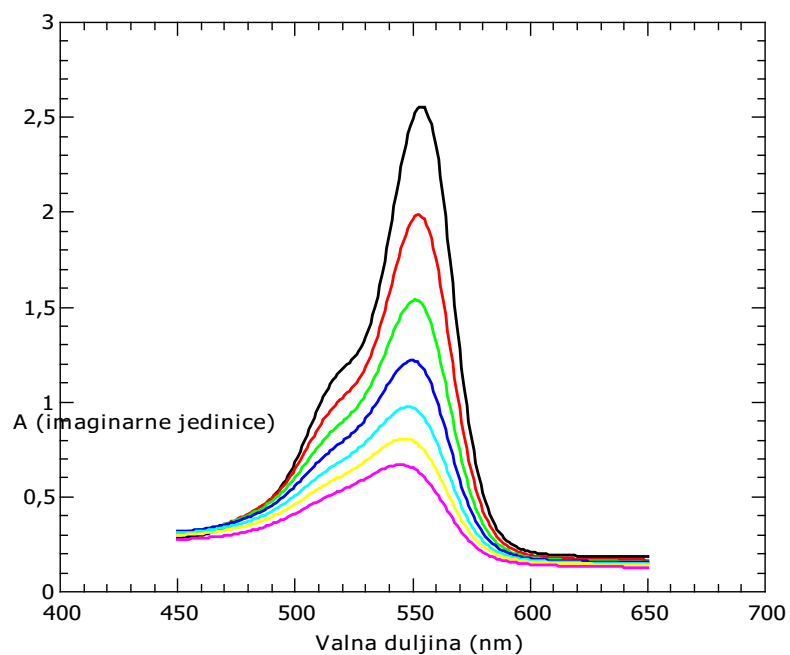
Tablica 3. Maksimalne apsorbancije na karakterističnom piknu MB-a u i bez koloidne otopine ZnO-a kroz vremenske intervale tretiranja UV zračenjem

	<b>100%</b>	<b>50%</b>	<b>25%</b>	<b>10%</b>	<b>MB</b>
<b>0 min</b>	2,84	2,86	2,77	2,55	3,86
<b>10 min</b>	2,44	2,66	2,44	2,43	3,84
<b>20 min</b>	2,16	2,36	2,41	2,36	3,79
<b>30 min</b>	1,91	2,05	2,18	2,27	2,54
<b>40 min</b>	1,69	1,77	2	2,18	3,74
<b>50 min</b>	1,5	1,5	2,04	1,8	3,52
<b>60 min</b>	1,33	1,33	1,58	2	3,65

*Tablica 3.*

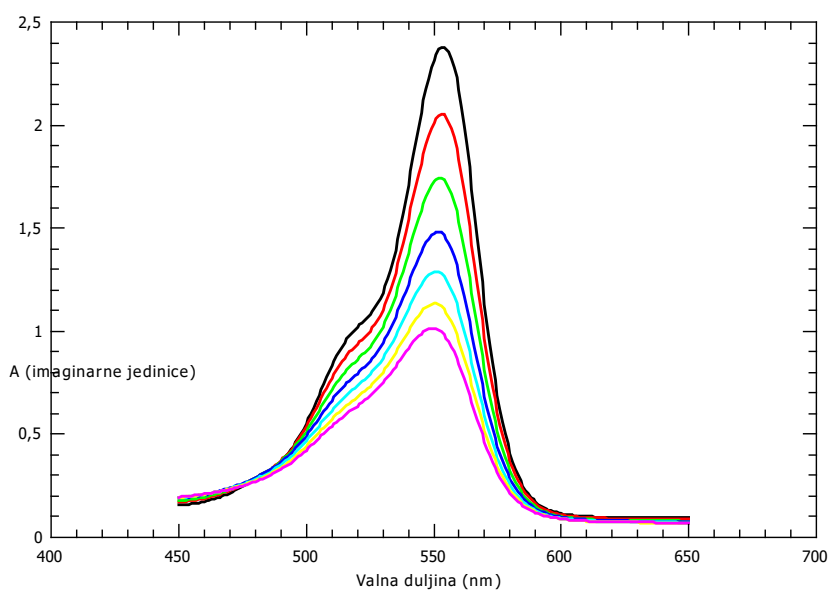
Na isti način je odlučeno promatrati karakterističan apsorbancijski maksimum molekule RB na području od 450 – 650 nm. Slika 28. predstavlja karakterističan apsorbancijski maksimum na 550 nm molekule RB u 100%-tnoj kolodinoj otopini ZnO-a. Boje grafova imaju isto značenje kao i u slučaju MB-a



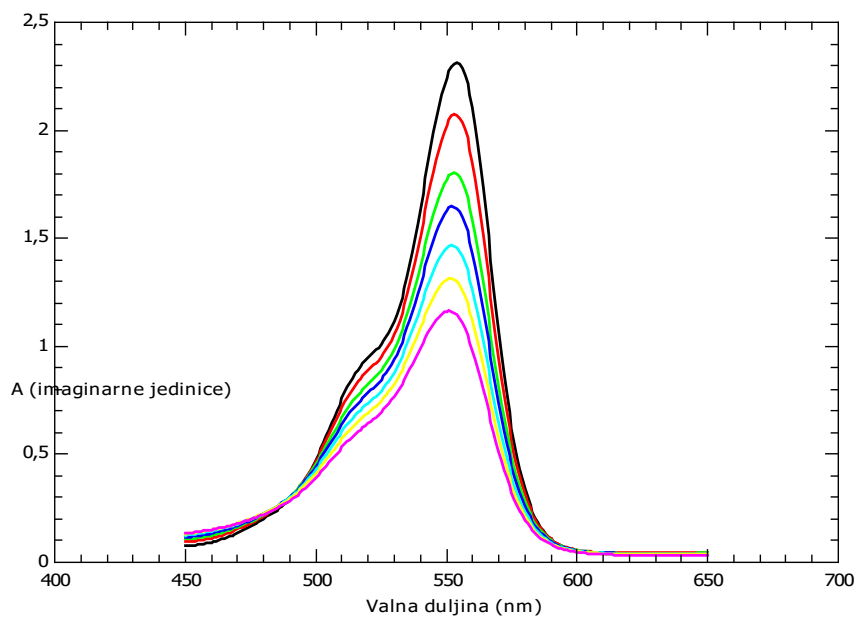


*Slika 28. ApSORpcijski spektar mješavine 100%-tne koloidne otopine ZnO-a i RB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*

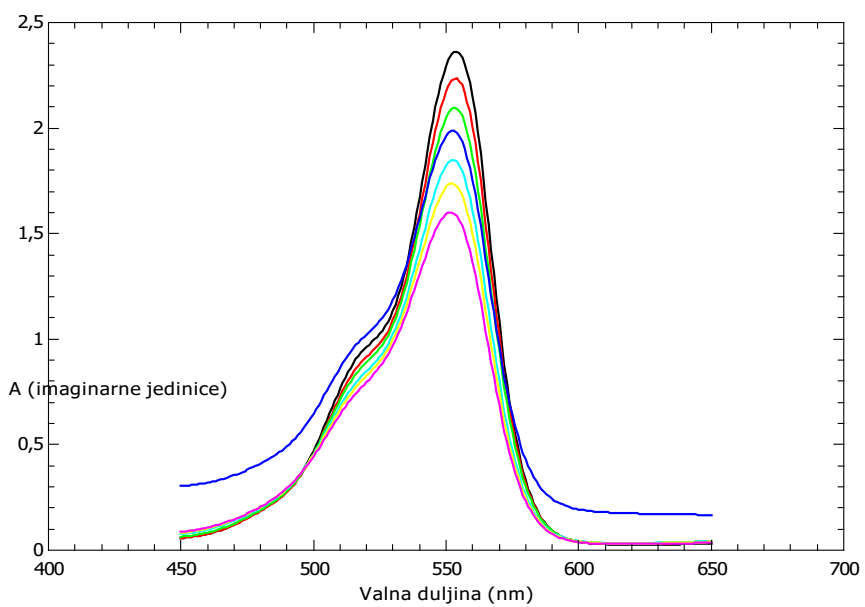
Na slikama 29. – 31. vidimo karakteristične pikove RB za 50%, 25% i 10% koncentracije koloidnih otopina.



*Slika 29. ApSORpcijski spektar mješavine 50%-tne koloidne otopine ZnO-a i RB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*



*Slika 30. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 25%-tne koloidne otopine ZnO-a i RB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*



*Slika 31. ApSORPCIJSKI SPEKTAR mješavine 10%-tne koloidne otopine ZnO-a i RB-a po vremenima tretiranja UV zračenjem*

Na slikama 28. – 31. možemo vidjeti da sve koloidne otopine imaju otprilike istu početnu apsorbanciju prije tretiranja UV zračenjem (0 min slučaj). Maksimum apsorbancije, kao i u slučaju MB-a, opada s dugoročnim tretiranjem UV zračenjem, ali s različitim stopama opadanja za različite otopine. Tablica 4 prikazuje opadanje apsorbancije u različitim uzorcima mješavine koloidne otopine i RB-a u raznim vremenima tretiranja UV zračenjem.

	<b>100%</b>	<b>50%</b>	<b>25%</b>	<b>10%</b>
<b>0 min</b>	2,56	2,38	2,31	2,36
<b>10 min</b>	1,98	2,05	2,07	2,23
<b>20 min</b>	1,54	1,74	1,8	2,1
<b>30 min</b>	1,21	1,48	1,65	1,98
<b>40 min</b>	0,97	1,29	1,47	1,85
<b>50 min</b>	0,81	1,13	1,31	1,74
<b>60 min</b>	0,67	1,01	1,16	1,6

*Tablica 4*

Stopa degradacije je proces koji opisuje kojom se brzinom neka supstanca raspada pod nekim vanjskim utjecajem i/ili brzinom raspadanja radi vlastitog nestabilnog stanja (npr. radioaktivne čestice). Kinetika raspada organskih boja pri djelovanju ZnO nanočestica i UV svjetla odnosno fotokatalitička reakcija promjene koncentracije u vremenu može se opisati eksponencijalnim trnjenjem koncentracije u vremenu. To su reakcije (pseudo)prvog reda, a to su one reakcije koje opisuju linearni raspad koncentracije jednog reaktanta u vremenu. Stopa degradacije (mjerna jedinica: *mol/s*) može se definirati formulom.

$$DR = -\frac{dc}{dt} = kc$$

*DR* – stopa degradacije, *c* – koncentracije promatrane supstance nakon određenog vremena, *k* – koeficijent stope degradacije, *c*<sub>0</sub> – početna koncentracija promatrane susstance

Stopa degradacije se može izvesti na sljedeći način:

$$\frac{dc}{c} = -kdt$$

Integriramo obje strane jednačbe

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = - \int_{t_0}^t kdt$$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

Ovo može sada biti preuređeno  $y = ax + b$  formom gdje su:

$$ax = -kt$$

$$b = \ln c_0$$

Eksponciranjem jednačbe (5) dobivamo jednačbu koja glasi:

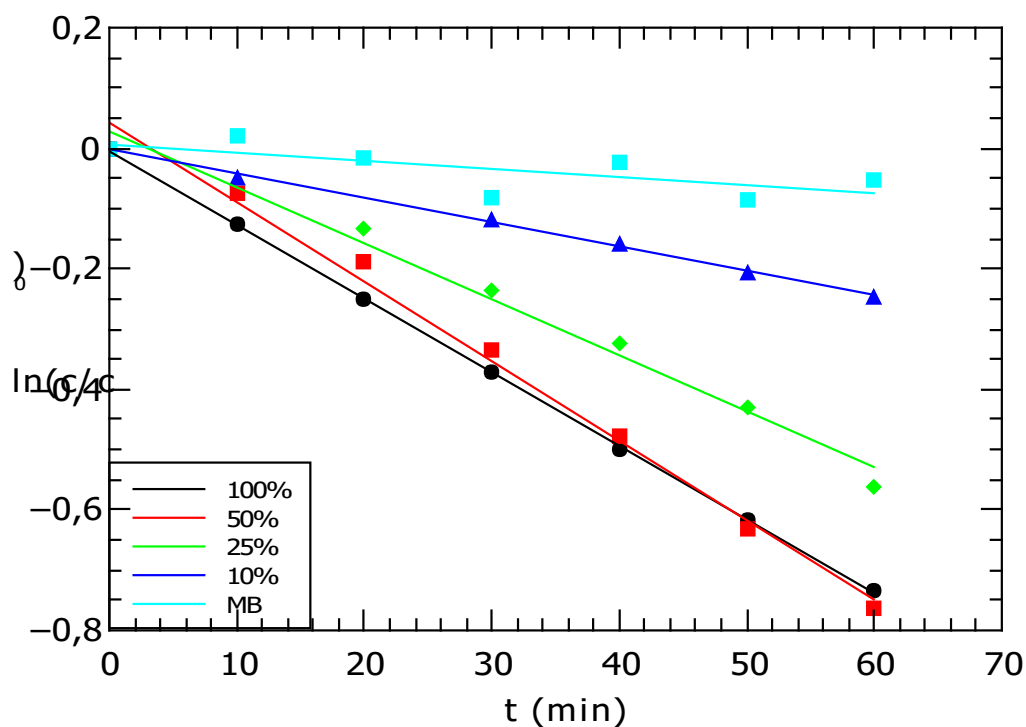
$$c = c_0 e^{-kt}$$

Jenačba (4) može također biti zapisana kao:

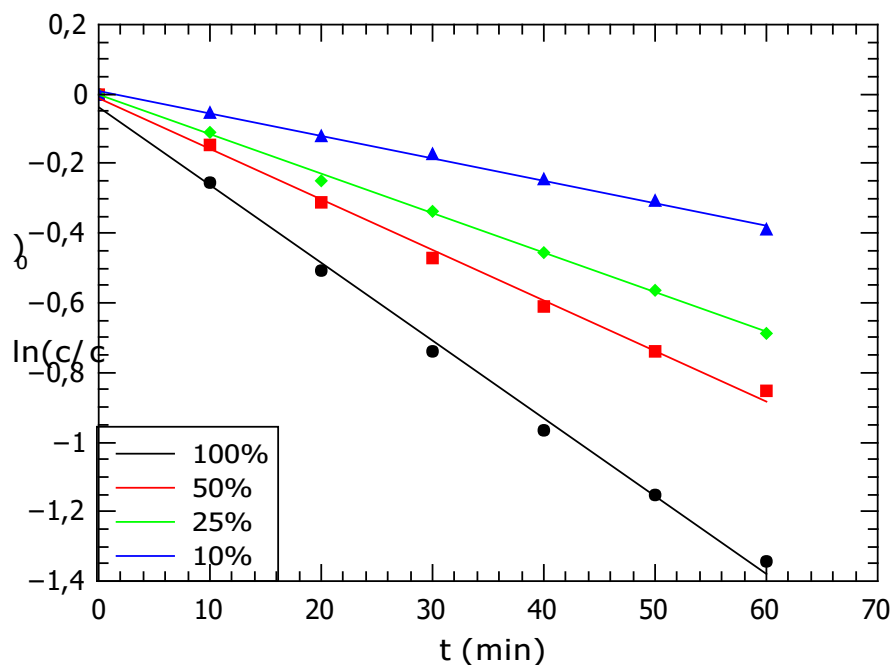
$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt$$

Time dolazimo do stopa degradacije naših koloidnih otopina. Slika 32. pokazuje graf  $\ln(c/c_0) - t$  za koloidnu otopinu ZnO-a i MB-a, a slika 33. za koloidnu otopinu ZnO-a i RB-a za različite koncentracije ZnO nanočestica. Nagib svakog pravca predstavlja stopu degradacije MB-a i RB-a u vremenu. Možemo vidjeti kako se stopa degradacije komponenti pod utjecajem fotokatalize smanjuje smanjivanjem brojčane koncentracije nanočestica ZnO-a

dok pod odsustvom nanočestica stopa degradacije pod utjecajem fotokatalize je zanemariva. Također možemo vidjeti da koncentracije od 100% i 50% kod MB-a imaju veoma sličnu stopu degradacije. Kod MB-a vidimo da koncentracija nanočestica od 50% ima čak i malo veću stopu degradacije dok degradacija ostalih otopina opada opadanjem broja nanočestica.



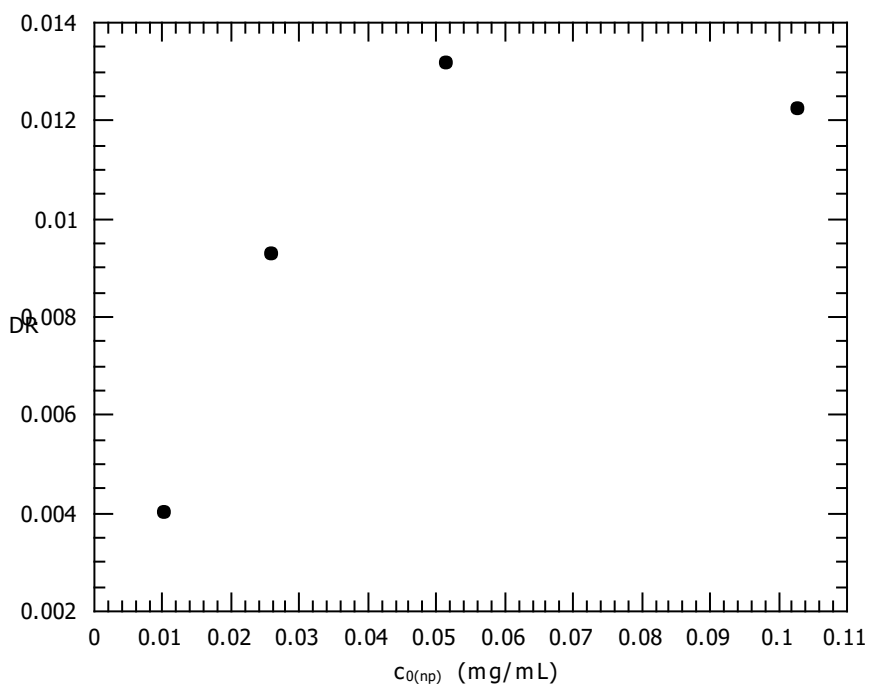
Slika 32. Graf logaritamskog omjera koncentracije MB s početnom (netretiranom) koncentracijom MB-a u vremenu s različitim masenim koncentracijama koloidne otopine nanočestica ZnO-a



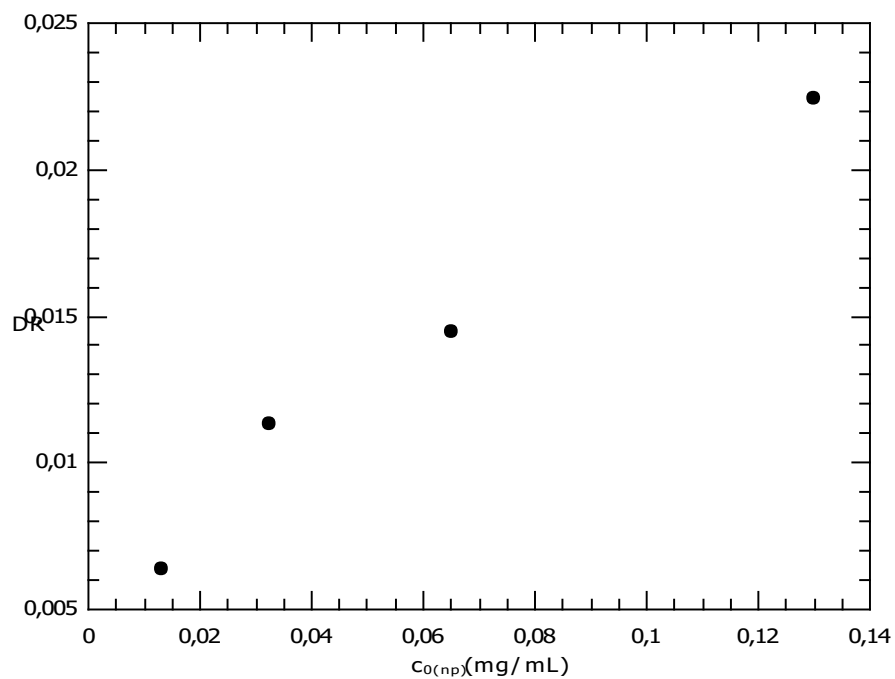
Slika 33. Graf logaritamskog omjera koncentracije RB s početnom (netretiranom) koncentracijom RB-a u vremenu s različitim masenim koncentracijama koloidne otopine nanočestica ZnO-a

Slike 34. i 35. pokazuju stopu degradacije izračunate iz nagiba pravca iz slika 32 i 33 po masenoj koncentraciji nanočestica za MB, odnosno, RB. Masenu koncentraciju nanočestica odredili smo iz volumena kratera kako je to opisano u poglavlju 3.3.

Na slici 34. Možemo vidjeti saturaciju stope degradacije MB-a dok za RB vidimo linearni rast stope degradacije s povećanjem masene koncentracije nanočestica ZnO-a. Razlog je vjerojatno radi utjecaja nusprodukata stvorenih od strane MB-a, točnije, od anorganskih iona poput  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$  i  $Cl^-$ . Utvrđeno je da tijekom tretiranja UV zračenjem otopine vode s organskim molekulama i katalizatora koja sadrži različite anorganske ione dolazi do neaktivacije fotokatalize. [23] Pretpostavljam da su se anorganski nusprodukti nagomilali tijekom dugotrajnog tretiranja UV zračenjem s pod višim koncentracijama nanočestica i utječu na daljnju fotokatalizu MB-a i time uzrokuju saturaciju. U slučaju RB-a na slici 35. ne vidimo takvu saturaciju. To je vjerojatno jer RB ne proizvodi toliki broj nusprodukata, prvenstveno  $SO_4^{2-}$ .



Slika 34. Stopa degradacije po masenoj koncentraciji nanočestica za MB



Slika 35. Stopa degradacije po masenoj koncentraciji nanočestica za RB

## 4. Zaključak

Istraživali smo učinkovitost nanočestica cinkovog oksida u fotokatalizi industrijskih boja. Nakon analize dobivenih podataka izračunali smo stopu degradacije MB-a i RB-a u ovisnosti o brojčanoj koncentraciji nanočestica. Pokazalo se da je raspad RB-a bio učinkovitiji od raspada MB-a. Iz rezultata se moglo vidjeti da pri nižim koncentracijama (do 25%-tne) koloidne otopine, stope raspada RB-a su 20-40 % veće od stope raspada MB-a, ali da na višim koncentracijama stopa raspada RB-a se nastavlja linearnim rastom dok za MB krene stagnirati. Također, stopa raspada RB-a je strmija čak i pri nižim koncentracijama. Pokazalo se da je koloidna otopina ZnO nanočestica dobivena laserskom ablacijom u vodi učinkovit medij za primjenu degradacije organskih boja putem fotokatalize.



## 5. Metodički dio diplomskog rada

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je nastavna jedinica „Laseri“ za koji je predviđen jedan školski sat. Ovaj tema je predviđena za 4. razred opće gimnazije, a cilj je da učenici mogu naučiti kako funkcionira laser, od čega je sastavljen te koji se fizikalni procesi odvijaju prilikom rada lasera. Prije toga učenici bi trebali biti upoznati sa strukturom atoma te pojmovima apsorpcije i emisije fotona.

### 5.1. Uvod

Riječ LASER je akronim za engleski naziv uređaja: **L**ight **A**mplification by **S**tumulated **E**mission of **R**adiation (hr: Pojačanje svjetlosti s pomoću stimulirane emisije zračenja). U ovom kontekstu, pojam „svjetlost“ uključuje svo elektromagnetsko zračenje bilo koje frekvencije.

Početak ideje lasera može se vidjeti još 1917. godine kada je Albert Einstein postavio teoretske temelje za laser i za maser (laser mikrovalnih zračenja) u radu *Zur Quantentheorie der Strahlung* (hr: O kvantnoj teoriji radijacije). Rudolf W. Ladenburg je 1928. godine potvrdio postojanje fenomena stimulirane emisije i negativne apsorpcije dok je 1939. godine Valentin A. Fabrikant previdio korištenje stimulirane emisije kratkih valova (mirkovalno zračenje). Nakon toga je 1950. godine Alfred Kastler poredložio metodu optičkog pumpanja, procesa u kojoj se svjetlost koristi da podiže (ili pumpa) elektrone s nižih energijskih nivoa u atomima ili molekulama na više nivoe, a istu ta tehnika je eksperimentalno potvrđena dvije godine kasnije. Godine 1953., Charles Hard Townes i studenti James P. Gordon i Herbert J. Zeiger proizveli su prvo mikrovalno pojačalo, uređaj koji djeluje na sličnim principima kao laser, ali pojačava mikrovalno zračenje, a ne infracrveno ili vidljivo zračenje proizvevši takozvani maser (**M**icrowave **A**mplifaction by **S**tumulated **E**mission of **R**adiation). Townesov maser nije bio sposoban proizvesti kontinuirani svjetlosni snop nego pulsirajući. U međuvremenu, u Sovjetskom Savezu, Nikolaj Basov i Aleksandr Prokhorov neovisno su radili na kvantnom oscilatoru i riješili problem kontinuirano-izlaznih sustava koristeći više od dvije razine energije. Ovaj dobiveni medij

je mogao stimulirati emisiju između viših i nižih pobuđenih energijskih stanja, a ne samo između višeg i osnovnog stanja. Više priznatih fizičara poput Niels Bohra, John von Nuemanna i Llewellyn Thomasa smatralo je da maser krši Heisenbergovo načelo neodređenosti i stoga ne može raditi, dok su drugi, - poput Isidora Rabija, smatrali da je maser nepraktičan i da ne vrijedi truda. Nakon još nekoliko godina proučavanja ideje masera i lasera, 1960. godine, Theodore H. Maiman je predstavio prvi funkcionalni laser u području vidljive svjetlosti. Maimanov laser je koristio sintetički proizveden kristal rubija koji je proizveo crvenu svjetlost na 694 nanometara valne duljine. Taj je uređaj imao samo pulsni način rada. Iduće godine, iranski fizičar Ali Javan, te američki fizičari William R. Bennett i Donald Herriott su dizajnirali prvi plinski laser koristeći helij i neon koji je bio sposoban proizvoditi kontinuiranu svjetlost u infracrvenom spektru.

Laseri danas igraju važnu ulogu u medicini, znanosti, industriji, umjetnosti i ostalim granama rada sa svojim raznovrsnim primjenama. U ovoj ćemo nastavnoj jedinici upoznati učenike s fizikalnim principima rada lasera.

Kako bismo postigli što bolje shvaćanje ove teme korsitit ćemo se istraživački usmjerenom nastavom. Ovaj tip nastave omogućuje učenicima da postignu maksimalan intelektualni angažman te da im se tema predstavi na zanimljiv način. Interaktivni aspekt nastave potiče aktivno učenje kod učenika pomoću interakcije nastavnika 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 raspravu o temi koja im je zadana. Sama interakcija postiže se raznim metodama poput usmjerene rasprave, interaktivnog izvođenja pokusa (frontalnih i učeničkih), kooperativnog rješavanja zadataka itd. Učenici uglavnom rade u parovima ili manjim skupinama, jer se na taj način potiče interakcija, razvija timski rad i kolegijalnost te se daje mogućnost učenicima koji su prvi do nekog zaključnog da to rasprave s drugima te tako još više produbljuju svoje znanje. Uz interaktivni aspekt ovakvoga tipa nastave bitno je naglasiti i istraživački aspekt kroz koji 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 struktura nastavnog sata, koja obuhvaća 3 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. Središnji dio sata počinje postavljanjem jednog ili više istraživačkih pitanja te se na taj način učenicima postavlja cilj istraživanja. 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 matematičkog opisa (modela) istraživane pojave. Uz 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 [24, 25, 26].

## **5.2. Priprema nastavnog sata**

Obrazovni ishodi:

- objasniti pojavu stimulirane emisije
- opisati svojstva laserske svjetlosti
- objasniti rad lasera i njegove dijelove
- razlikovati tipove lasera
- opisati primjene lasera u raznim granama ljudske aktivnosti
- razvijati sposobnost znanstvenog zaključivanja
- razvijati sposobnost apstraktnog mišljenja
- razvijati sposobnost sistematičnog promatranja i opisivanja pokusa

Učenici će usvajati vrijednosti:

- slušanja i poštivanja tuđih mišljenja
- suradnje s ostalim učenicima
- zalaganja i sistematičnog rada
- promatranja pokusa, urednog bilježenja opažanja i prikazivanja pokusa skicom

## Uvodni dio: otvaranje problema, prikupljanje ideja, upoznavanje pojave

**Uvodni problem:** *Jeste li se ikada susreli s laserima i gdje? Koja je razlika između laserske i obične svjetlosti?*

Očekujem da će većina učenika odgovoriti na pitanje susretanja s laserima pozitivno tj. da su se susreli s nekom formom lasera poput džepnog lasera, printerskog lasera itd. Također očekujem odgovor vezano za razliku između laserske i obične svjetlosti da će opisati lasersku svjetlost kao „jednoboju“ (monokromatsku) i usnopljenu. Nakon tog pitanja planiram prijeći na opservacijski pokus da pokažem monokromatičnost i usnopljenost lasera.

**Opservacijski pokus #1:** Razlike između laserske svjetlosti i svjetlosti ručne svjetiljke

Ručnom svjetiljkom obasjavamo zastor i stavljamo različite filtere na put svjetlosti.

*Što opažate?*

Boja svjetlosti koja pada na zastor ovisi o boji filtera koji postavimo, što je dokaz da je bijela svjetlost polikromatska. Svjetlost prolazi samo kroz boju filtera jednake boje svjetlosti lasera. To je dokaz da je laser izvor monokromatske svjetlosti.

Snop ručne svjetiljke i laserski snop udaljavamo od zastora.

*Što opažate?*

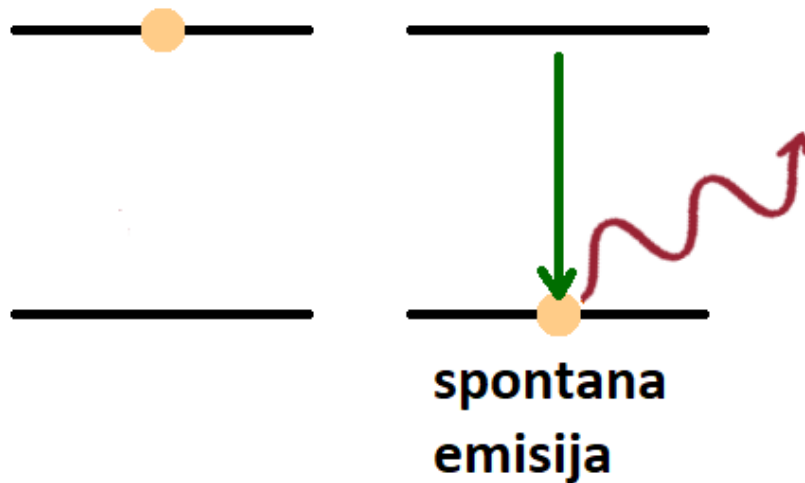
Učenici primijećuju da se snop na zastoru širi kako udaljavamo svjetiljku, a kod laserske svjetlosti ostaje približno istog promjera. Time zaključujemo da je laserska svjetlost usnopljena, a snop svjetlosti svjetiljke se širi udaljenošću.

## Središnji dio: konstrukcija modela – fizikalni i matematički opis pojave

### ISTRAŽIVAČKO PITANJE #1: Kako funkcionira laser?

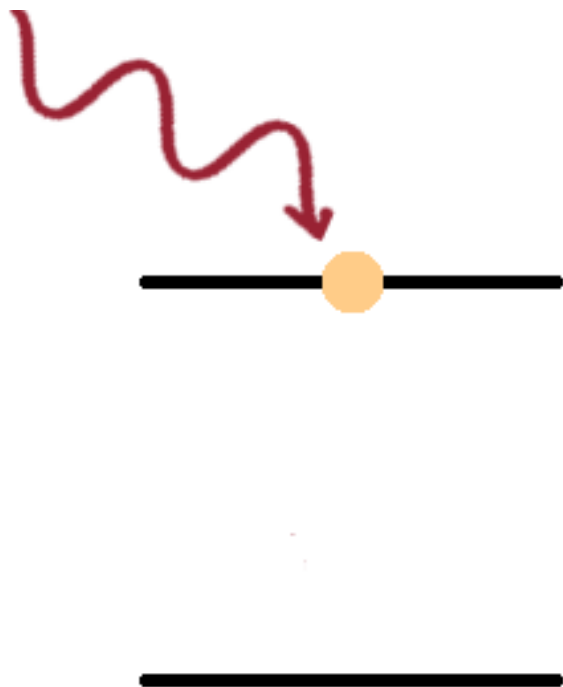
*Kako funkcionira spontana emisija svjetlosti?*

Učenici se prisjećaju da atom iz pobuđenog višeg energetskog stanja spontano pada u niže stanje i izbacuje foton energije jednake razlici energija tih dvaju stanja (Slika 36)



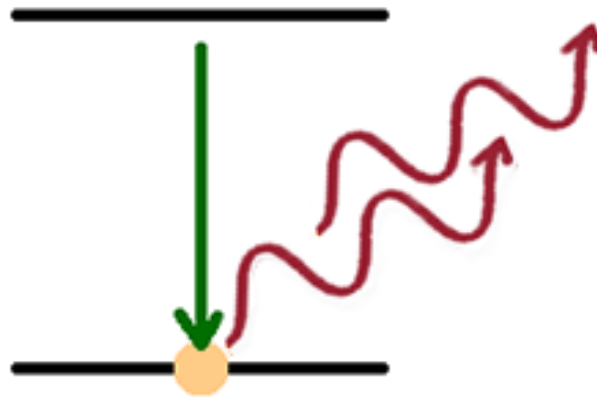
*Slika 36*

*Zamislite da na pobuđeni elektron (Slika 37) nailazi foton energije upravo jednake razlici dviju energijskih razina. Što će se dogoditi?*



*Slika 37*

Vodimo učenike kroz raspravu do ideje da će upadni foton stimulirati emisiju još jednog fotona koji će imati jednake energije (monokromatski su), isti smjer gibanja (usnopljeni su) i istu fazu (koherentni su). Ako ponavljamo taj proces stimulacije s drugim atomima, tada nastaje lavina fotona jednakih svojstava (Slika 38). Ovaj se proces zove stimulirana emisija.

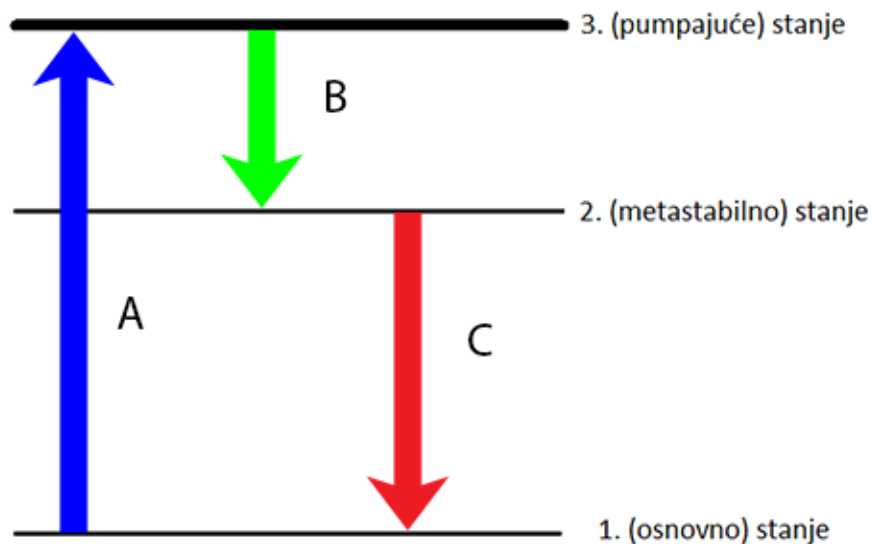


## stimulirana emisija

*Slika 138*

Da bi se bolje razumio princip rada lasera, moraju se prvo uvesti pojmovi poput inverzije naseljenosti i metastabilno stanje.

Inverzija naseljenosti je pojava da grupa atoma ili molekula postoji u stanju u kojem je više članova grupe u višem, pobuđenom stanju nego u nižem, osnovnom stanju. Naziv „inverzija“ dolazi od toga što u svakodnevnim fizikalnim sustavima, ovakavo stanje nije moguće. Metastabilno stanje je pobuđeno stanje atoma s dužim životnim vijekom nego u ostalim pobuđenim stanjima. To znači da se elektroni u određenim pobuđenim stanjima zadržavaju relativno znatno duže nego elektroni u nekim drugim pobuđenim stanjima, tipično od  $1 \mu s$  do  $1 ms$ . Inverzija populacije nije moguća bez da atom ima metastabilno energijsko stanje.



*Slika 39*

Najjednostavniji primjer rada lasera je laser s 3 energetske razine. Taj laser ima atome s 3 poželjna energetska stanja. Prvo je osnovno stanje, drugo je metastabilno stanje i treće je najviše stanje koje često zovemo „pumpajuće stanje“ (Slika 39). Atomi apsorbiraju energiju za prijelaz elektrona u više energetska stanja i uz dovoljno energije, atomi skoče s osnovnog u treće (pumpajuće) stanje (na slici prijelaz **A**). To stanje nije metastabilno i atomi relativno brzo padnu u 2. (metastabilno) stanje (prijelaz **B**). Na njemu se elektroni u atomima duže zadržavaju tako stvarajući inverziju populacije. Ako više od pola atoma u sustavu dođe istovremeno u metastabilno stanje za vrijeme tranzicije iz 3. u 2. stanje, onda će svi ti atomi emitirati foton kada će atom prijeći iz metastabilnog u osnovno stanje (prijelaz **C**).



Istražimo simulacijom kako pomoću toga možemo dobiti lasersku svjetlost.

Koristit ćemo PheT interaktivnu simulaciju lasera napravljenog od strane Sveučilišta u Coloradu Boulder.

U našoj PheT simulaciji ćemo prvo proučiti emisiju jednog stimuliranog atoma, a onda ćemo prijeći na primjer lasera s 3 razine. Kod obje simulacije možemo dodati zrcala kojima možemo mijenjati reflektivnost na jednom kraju, a možemo mijenjati i dodatne energijske razine, te trenutnu i izlaznu snagu lasera.

U simulaciji jednog atoma ćemo mijenjati intenzitet svjetlosti, energiju fotona preko valnih duljina, vrijeme života stimuliranog atoma te mijenjati atomsku energijsku razinu između nižeg i višeg stanja.

U početnom slučaju, naša simulacija je postavljena na najvišem vremenu života stimuliranog atoma, isključenom simulacijskom baterijom i na dvije energijske razine.

Ako povećamo količinu fotona (intenzitet svjetlosti) na pola od najviše razine, možemo vidjeti u simulaciji da elektron u atomu ima dovoljno energije da skoči s niže na višu energijsku razinu i kada opet atom apsorbira foton iste energije izbacuje 2 fotona u istom smjeru. Ako foton promaši atom, atom padne na nižu energijsku razinu i izbacuje foton u nasumičnom smjeru. Vidimo također da je unutarnja snaga lasera na 3 – 4 crtice

*Što bi se dogodilo kada bismo povećali ili smanjili energiju fotona? Obrazložite.*

Očekujem da bi učenici rekli da bi viša ili niža energija fotona bila prevelika ili premala da atom skoči na energijsku razinu predstavljenu u simulaciji i time atom neće apsorbirati foton. Ako ne bi znali, podsjetio bih ih da elektroni mogu biti samo na točno određenim energijskim razinama.

Simulacijom vidimo da je to istina.

*Istražite što bi se dogodilo kada bismo smanjili vrijeme života više energijske razine stimuliranog atoma u pitanju?*

Očekujem da bi učenici zaključili da bi se atom toliko brzo počeo vraćati na nižu energijsku razinu da drugi foton koji dolazi iz svjetiljke ne stigne stimulirati emisiju. Snaga lasera je time pala.

*Kako bismo mogli stimulirati emisiju ne mijenjajući vrijeme života više energijske razine?*

Učenici zaključuju da to možemo postići povećanjem inteziteta svjetiljke. Iz simulacije možemo vidjeti da se unutarnja snaga vratila na sličnu razinu prije mijenjanja inteziteta i vremena života.

Vratimo vrijeme života druge razine na najviše vrijeme i dodajmo treću razinu u atomu s podesivim vremenom života, trenutno na najvišoj razini. Možemo također kontrolirati novu svjetiljku s njezinim intezitetom i energijom fotona. Ako uključimo samo drugu svjetiljku, vidimo da atoma skače na treću razinu, padne na drugu zadržavajući se i onda na prvu. Vidimo da atom ne apsorbira novi foton sve dok elektron u atomu ne padne na svoju osnovnu energijsku razinu. Smanjivanjem vremena života treće energijske razine vidimo da se atom puno brže spusti na drugu energijsku razinu i tamo se zadrži određeno vrijeme.

*Što bi se dogodilo da uključimo prvu svjetiljku dok radi druga?*

Dok se atom zadržava na drugoj razini, fotoni prve svjetiljke mogu stimulirati emisiju i atom bi mogao češće dolaziti na treću razinu.

*Dodajemo zrcala s početnom reflektivnošću od 100%. Obrazložite što vidite u simulaciji.*

Niže energijska svjetiljka paralelna s laserom više ne može stimulirati atom te su neki fotoni te svjetiljke ostali zarobljeni između zrcala i odbijaju se s jednog kraja lasera na drugi.

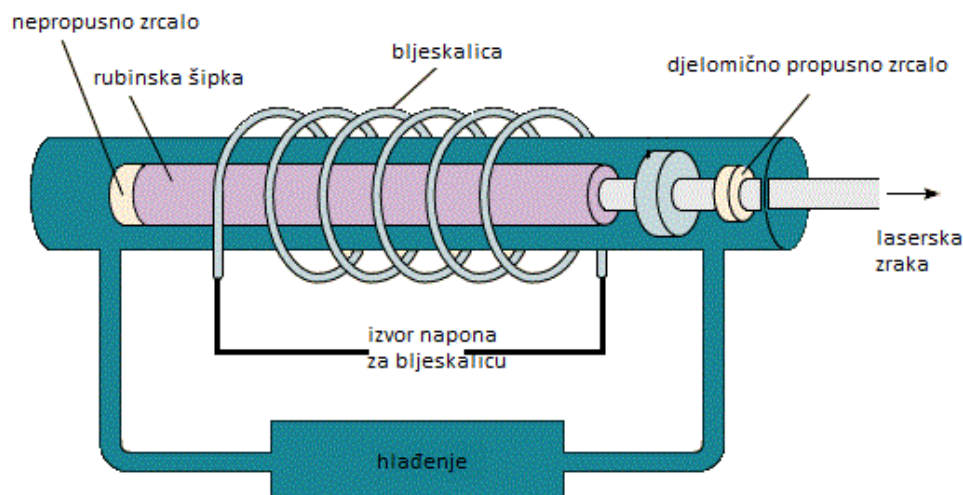
Ti fotoni povremeno udare u atom i stimuliraju emisiju kada se elektron zadrži na razini s dugim vremenom života, a druga svjetiljka stalno vraća elektron natrag na drugu energijsku razinu preko treće razine s puno manjim vremenom života. Vidimo da unutarnja snaga lasera raste s vremenom.

Ako bismo imali više atoma koji bi imali isto vrijeme života energijskih razina kao u primjeru s jednim atomom, ne bi nam trebala prva svjetiljka jer bi izbačeni fotoni s druge energijske razine sami sebe stimulirali ako bi imali zrcalo. U slučaju lasera s više atoma to možemo i vidjeti. Ako postavimo svjetiljke da probude atom na treću razinu vidimo da nakon kratkog vremena dobijemo inverziju populacije, tj. više se atoma zadržava na drugoj energijskoj razini nego na prvoj.

*Ako dodamo nepropusna zrcala na simulaciju višeatomskog lasera, što očekujete kako će rasti unutarnja snaga lasera? Kako možemo smanjiti unutarnju snagu lasera?*

S puno više atoma imamo i češću frekvenciju stimulacija i time više atoma koji proizvode fotone za naš laser. Dodavanjem zrcala će unutarnja snaga brzo rasti. Snagu možemo smanjiti tako da smanjimo broj stimuliranih fotona u laseru, a to je smanjenjem reflektivnosti jednog kraja zrcala.

Razmotrimo primjer rubijskog lasera. Koristit ćemo se slikom 40 za proučavanje dijelova lasera.



Slika 40

Kako smo prije uvidjeli, do stimulirane emisije može doći kada laserska tvar, koju nazivamo aktivna tvar, bude dovedena u pobuđeno stanje. To se postiže na 3 načina: 1. optičkim pumpanjem, 2. naponom i 3. električnom strujom.

Rubinski laser se sastoji od rubinske šipke duljine 5 – 15 cm i promjera 0,5 - 1 cm oko koje je bljeskalica spiralnog oblika koja je najčešće punjena helijem, ksenonom ili kriptonom. Bljeskalica je povezana s visokim vanjskim naponom (između 250 i 5000 V).

Postoji više tipova lasera po vrsti optičke aktivne tvari s različitim namjenama. Oni se dijele na:

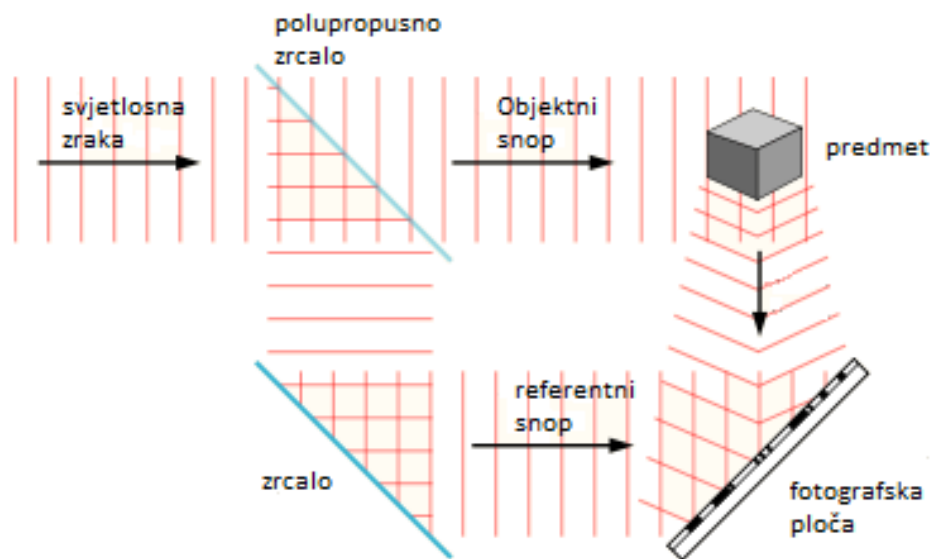
1. Plinske lasere. Primjer je He-Ne (Helij-Neon) laser, dalje crvenu svjetlost i upotrebljava se za precizno mjerenje dimenzija i za dobivanje holografije. CO<sub>2</sub> laser koji daje infracrveni laserski snop koristi se u kirurgiji.
2. Tekući laseri. Ti laseri dozvoljavaju izmjenu koncentracije aktivnih iona, a problemi vezani uz defekte uopće ne postoje. Pored toga, one omogućuju jednostavnije hlađenje nego laseri s čvrstim tvarima; jednostavno cirkulacijom aktivnog medija. Međutim, one imaju malu gustoću i malu koncentraciju aktivnih iona.
3. Poluvodički laseri. Oni se upotrebljavaju u komunikacijskim sustavima s optičkim vlaknima u informacijskim sustavima te u prvim kompjuterskim pisačima. Atomi poluvodičkih lasera se pobuđuju električnom strujom.
4. Laseri s čvrstim tvarima. Rubinski laser je primjer takvog lasera kod kojeg se dobije svjetlost visokog inteziteta i stoga se upotrebljava za rezanje, bušenje i zavarivanje materijala te u proizvodnji mikročipova.

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

*Jeste li ikada čuli za pojam „hologram“? Kako biste vlastitim riječima objasnili što je hologram?*

- Slušao bih učeničke odgovore i onda bih nakon njihove rasprave dao definiciju holograma

Hologram je vrsta fotografije koja ne sadrži samo informaciju o amplitudi nego i o fazi svjetlosnih valova. Zbog toga promatranjem holograma vidimo trodimenzionalnu sliku.



*Slika 41*

Snimanje holograma prikazano je na slici 41. Snop svjetlosnih zraka dijeli se pomoću polupropusnog zrcala na 2 snopa. Jedan izravno upada na fotografsku ploču i zove se referentni snop. Drugi se raspršuje na predmetu i nakon toga upada na fotografsku ploču. On se naziva objektni snop. Svjetlosni valovi iz referentnog i objektnog snopa interferiraju, pri čemu se fotografska ploča na mjestu konstruktivne interferencije zacrnjuje. Kada se fotografska ploča razvije, dobije se složena ogibna rešetka. To je hologram.

Na sljedeća pitanja učenici bi odgovarali karticama uz usmeno obrazloženje odgovora.

1. Kako nastaje laserska svjetlost?
  - a. Nastaje ionizacijom atoma
  - b. Nastaje spontanom prijelazom atoma iz višeg u niže energijsko stanje
  - c. Nastaje stimuliranim prijelazom atoma iz višeg u niže energijsko stanje

Točan odgovor je c. Ionizacija atoma znači da atom gubi ili dobiva dodatan atom i postaje nabijen, a spontana emisija neće stvoriti stimulirani foton potreban za rad lasera.

2. Čemu služe zrcala u laseru?
  - a. Služe da fotoni zarobljeni u laseru prekinu stimuliranu emisiju
  - b. Služe da fotoni zarobljeni u laseru potiču stimuliranu emisiju
  - c. Služe da za zarobe sve fotone u laseru

Točan odgovor je b. Fotoni zarobljeni u laseru ne mogu prekinuti stimuliranu emisiju.

3. Lasersko svjetlo nije:
  - a. Monokromatsko
  - b. Divergentno
  - c. Koherentno
  - d. Usmjereno

Točan odgovor je b. Iz opservacijskih pokusa smo vidjeli da je laser sve samo ne divergentan.

## 6. Literatura

- [1] R. J. Goldston, P. H. Rutherford, Introduction to Plasma Physics, 1-2
- [2] F. F. Chen, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, 2nd Edition, 3
- [3] Plasma processing of polymeres, A. Millela, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (2008), 2
- [4] A. Millela, Cold Plasma, Encyclopedia of Membranes (2014), 2
- [5] <https://www.plasma-universe.com/plasma-classification-types-of-plasma>
- [6] R. Basner, M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, Electron Impact Ionization of Organic Silicon Compounds, ADVANCES IN ATOMIC, MOLECULAR, AND OPTICAL PHYSICS, VOL. 43
- [7] A. Grill, Cold Plasma Materials Fabrication, Fundamentals to Applications Chap. 1, 11
- [8] B. Zhang, Chapter 2 - Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared via Gas-Phase Processes, 19-70
- [9] K. Tsougeni et al., Photolithography and plasma processing of polymeric lab on chip for wetting and fouling control and cell patterning, Microelectronic Engineering 124 (2014) 47–52
- [10] D. Zhang, L. Guan, Comprehensive Materials Processing, Volume 4, Chap. 4.06, 1
- [11] N. Krstulović, S. Milošević, Drilling enhancement by nanosecond–nanosecond collinear dual-pulse laser, Applied Surface Science 256 (2010), 2

- [12] N. Krstulović, S. Shannon, R. Stefanuik, C. Fanara, Underwater-laser drilling of aluminum, Springer (2013), 2
- [13] G. W. Yang, Laser ablation in liquids\_ Applications in the synthesis of nanocrystals, Progress in Materials Science 52 (2007) 648–698
- [14] K. Sasaki, N. Takada, Liquid-phase Laser Ablation, Pure Appl. Chem., Vol. 82, No. 6, pp. 1317–1327, (2010)
- [15] N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids, Quantum Electronics 40 (11) 986- 1003 (2010)
- [16] N. Krstulović , P. Umek, K. Salamon, I. Capan, Synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation, Mater. Res. Express 4 (2017)
- [17] A. Hernández Battez et al, CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants, Wear 265 (2008) 422–428
- [18] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005).
- [19] Klinton Davis et al, Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, The Royal Society of Chemistry 2019
- [20] [https://en.wikipedia.org/wiki/Carrier\\_generation\\_and\\_recombination](https://en.wikipedia.org/wiki/Carrier_generation_and_recombination)
- [21] Brian D. Vezbicke et al, Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination \_ ZnO Thin Films as a Model System, Rutgers, The State University of New Jersey, 6-7



[22] N. Krstulović, K. Salamon, O. Budimlija, J. Kovač, J. Dasović, P. Umek, I. Capan, Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water, Applied Surface Science 440 (2008) 916-925

[23] M. Bodzek, M. Rajca, Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part 1. Theoretical backgrounds, ECOL CHEM ENG S. (2012); 19(4)489-512

[24] Fizika 4 – Fizika 4, Jakov Labor, udžbenik za 4. razred gimnazije, Alfa

[25] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Laser#Podjela\\_lasera](https://hr.wikipedia.org/wiki/Laser#Podjela_lasera)

[26] <https://www.znanje.org/i/i22/02s/LASERI/tekuci.htm>