

Matematičko modeliranje raspodjela veličina čestica određenih visoko-razlučivom transmisivskom elektronskom mikroskopijom

Jarec, Iva

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:217:928649>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Iva Jarec

MATEMATIČKO MODELIRANJE
RASPODJELA VELIČINA ČESTICA
ODREĐENIH
VISOKO-RAZLUČIVOM TRANSMISIJSKOM
ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Profesor fizike i informatike

Iva Jarec

Diplomski rad

**Matematičko modeliranje raspodjela
veličina čestica određenih
visoko-razlučivom transmisijom
elektronskom mikroskopijom**

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2020.

Želim zahvaliti svom mentoru doc. dr. sc. Željku Skoku, na izuzetnom strpljenju i razumijevanju, gđi Mirjani Matešić na podršci iznad svih očekivanja, Kreši na upornosti i poticaju, Zrinki i Ani na konstantnoj potpori i pozitivni, te Željki i Nikolini na ohrabrenju u pravo vrijeme.

Puno hvala Ani Aleksandri na pomoći s R-om.

Želim zahvaliti i članovima povjerenstva na spremnosti za pomoć. Također hvala svima u referadi i na Fizičkom odsjeku koji su mi pomogli da privedem kraju ovaj diplomski rad.

Na kraju, želim zahvaliti svojoj obitelji na strpljenju i podršci.

Sažetak

U uvodnom dijelu diplomskog rada bit će prikazan povijesni razvoj matematičkog formalizma raspodjela veličina čestica u nanomaterijalima. Nekoliko primjera (uzoraka) bit će snimljeni na visoko-razlučivom transmisijskom mikroskopu na FO PMF-a, s detaljnim prikazom mjerenja i mehanizma snimanja na mikroskopu. Snimke će biti analizirane u smislu određivanja veličina čestica. U konačnom dijelu veličine čestica će biti prilagođavane na različite raspodjele (Gaussova, log-normalna), u okviru programskog jezika i paketa za statističku i grafičku obradu 'R' i na temelju dobivenih rezultata će biti određena matematička funkcija koja na najbolji način opisuje raspodjelu čestica u materijalu.

Mathematical modelling of the grain size distributions obtained by HRTEM

Abstract

In the introductory part of the diploma thesis, the historical development of the mathematical formalism of the grain size distributions in nanomaterials will be shown. Several examples (samples) will be recorded by the high-resolution transmission electronic microscope at the Department of Physics at the Faculty of Science, with a detailed display of the measurements and the imaging mechanism on the microscope. Images will be analysed due to the determining of the particle sizes. In the final part of the thesis, particle sizes will be fitted to the various distributions (Gauss, log-normal), within the programming language and the package for the statistical and graphical processing 'R', and based on the obtained results, mathematical function which describes the distribution in the best way will be determined.

Sadržaj

1	Uvod.....	1
1.1	Nanomaterijali	1
2	Nanokristalni materijali u fizici.....	2
2.1	Povijesni razvoj matematičkog formalizma.....	2
2.2	Metode mjerenja veličina čestica u nanomaterijalima.....	3
3	Programski jezik R.....	6
3.1	Povijest R-a i osnovne karakteristike.....	6
3.2	Korištenje R-a i njegova programska baza	7
3.3	RStudio – platforma za R.....	8
4	Statističke raspodjele.....	9
4.1	Osnovni statistički parametri	9
4.2	Gaussova raspodjela	10
4.3	Logaritamska ili log-normalna raspodjela	11
5	Mjerenja veličina čestica.....	12
5.1	Postupak mjerenja.....	12
5.2	NiCoB	12
5.3	CoMn ₂ O ₄	19
5.4	Ganit dopiran manganom.....	23
5.5	Kositrom dopirani indijev oksid (ITO).....	27
6	Zaključak.....	31
7	Literatura	32
	Dodaci.....	33
A	Naredbe korištene u programu R	33
B	Implementacija u nastavi informatike	34

1 Uvod

1.1 Nanomaterijali

U nanomaterijale se ubrajaju materijali koji se sastoje od pojedinačnih čestica čija se veličina kreće između 1 to 500 nm ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$), a obično se veličine čestica kreću od 1 do 100 nm. Dodatni zahtjev Europske komisije (EC) je da minimalno 50% nanočestica u materijalu bude u tom rangu veličina. Ovisno o tome koliko dimenzija materijala se nalazi u nanopodručju, možemo podijeliti materijale prema broju dimenzija te tako razlikovati: nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) nanomaterijale. Nanomaterijali uglavnom imaju posebna mehanička, optička, električna i magnetska svojstva, što ih čini pogodnim za upotrebu u raznim tipovima industrijske proizvodnje. Veliki dio upotrebe se odnosi na proizvodnju zaštitnih premaza otpornih na habanje i površinska oštećenja. Područja u kojima se koriste nanočestice su npr. proizvodnja stakala za naočale otpornih na ogrebotine, boje otporne na pucanje ili na oštećenja od grafita, materijale otporne na mrlje, prozorska stakla otporna na prljanje, premaze za solarne ćelije, itd.

U novije vrijeme jedna od najzanimljivijih primjena nanočestica je u biomedicini, npr. magnetične nanočestice se koriste za ciljano uništavanje tumorskih stanica u tkivima. S obzirom na svoju veličinu, nanočestice između 10-100 nm se najduže zadržavaju u organizmu i imaju najveći potencijal za korisno djelovanje.

Metode koje se koriste za proizvodnju nanočestica se mogu razdvojiti u dvije grupe prema načinu stvaranja:

- metoda odozgo prema dolje (top-down)
- metoda odozdo prema gore (bottom-up)

Prva metoda predstavlja smanjenje dimenzija makroskopskog materijala na dimenzije nanomaterijala. U njih se ubrajaju mehaničko mljevenje, jetkanje, litografija pri čemu se koristi veća količina mehaničke, kemijske ili termičke energije. Takve metode proizvode veću količinu nanočestica te se koriste u industrijskoj proizvodnji, ali mana im je da su slabije kontrolirane od metoda odozdo prema gore, zbog većeg unosa energije. Time dolazi do većeg raspona veličina nanočestica u materijalu u usporedbi s drugom metodom, ali su metode skalabilnije.

Druga metoda se sastoji od izgradnje atomske strukture postavljanjem atoma pod određenim uvjetima kako bi dobili željenu strukturu. Kako se rast često događa periodički i kao rezultat formiranja dobijemo kristalnu rešetku, ove metode se nazivaju metode rasta nukleacije (nucleation-growth methods), tj. rast kristala počinje od početne jezgre (atoma ili molekule) i dalje se širi. Količina nanočestica proizvedena na ovaj način je manja nego u prvoj metodi, ali je kontrola procesa bolja te su proizvedeni materijali veće kvalitete [3]. U ove metode se ubrajaju depozicija, samoorganizacija, sinteza pomoću plazme, precipitacija, kondenzacija. Tri najčešće metode proizvodnje su kemijska depozicija pare (CVD), fizikalna depozicija pare (PVD) i depozicija atomskih slojeva (ALD).

U nanotehnologiji se koriste čestice s točno određenim svojstvima i veličinom, što je dovelo do velikog zanimanja za istraživanja mehanizma rasta nanočestica. O mehanizmu rasta ovisi funkcija raspodjele nanočestica prema veličini, kao i fizikalno-kemijska svojstva medija. Željeni parametri se odnose na prosječni promjer, standardnu devijaciju, koeficijent disperzije te magnetski moment. O veličini čestica ovisi i njihova aktivna površina, čime se zatim određuju njihova svojstva i reaktivnost. Metode dobivanja nanočestica su kompleksne i znanstvenici su u zadnje vrijeme razvili znatna poboljšanja tehnologije.

2 Nanokristalni materijali u fizici

2.1 Povijesni razvoj matematičkog formalizma

Rasprava o pravilnoj analizi i interpretaciji raspodjele veličine čestica prema frekvenciji sitnih čestica se vodi od početka njihovog proučavanja [2]. Bitno je odrediti fizikalno značenje matematičkih varijabli i kako su povezane s eksperimentalnim podacima.

Svrha istraživanja disperzivnih sustava je odrediti parametre koji opisuju sustav. To su aritmetička ili geometrijska sredina veličine čestica, asimetrija, disperzija ili raspodjela veličina. Matematički model koji se pokazao korisnim je Gaussov zakon raspodjele.

Prilikom mjerenja promjera čestica, ako x označava promjer čestice, tada sa y'' označavamo frekvenciju. Drugi nazivi koji se koriste su funkcija frekvencije ili funkcija gustoće vjerojatnosti.

$$y'' = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \text{ (Gaussova raspodjela)}$$

Logaritamski oblik Gaussove raspodjele je

$$y' = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln M)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right]$$

Potrebno je ispravno interpretirati fizikalno značenje y' .

Ne možemo definirati da je y broj čestica koje imaju promjer x , jer je broj čestica s točno određenim promjerom malen, ako ih uopće i ima [2]. Zato gledamo gustoću čestica grupiranih oko nekog promjera x .

y je numerički jednak $\frac{nx}{\Delta x}$ tj. to je veličina koja se dobije ako se uključi težina veličine x koja predstavlja sredinu intervala.

Graf $y-\ln x$ ima oblik normalne (Gaussove) raspodjele. Ako je x log-normalno raspodijeljen, $\ln x$ je normalno raspodijeljen. Za odrediti parametre M i σ_g koje jedinstveno definiraju sustav, treba analizirati podatke matematički ili grafički. To smo kasnije u radu napravili koristeći programski jezik R.

2.2 Metode mjerenja veličina čestica u nanomaterijalima

Metode proizvodnje i mjerenja ultrafinih čestica su se razvijale kroz noviju povijest, zajedno s napretkom znanosti i tehnologije [1]. Kako je tehnologija napredovala, manje efikasne metode su ustupile mjesto suvremenijim. Spomenut ćemo neke od suvremenih metoda mjerenja:

- analiza profila difrakcije x-zraka
- visoko-razlučiva transmisijnska elektronska mikroskopija.

Kako smo slike uzoraka analizirali metodom visoko-razlučive transmisijnske elektronske mikroskopije (eng. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM), kratko ćemo opisati način rada TEM-a.

Princip rada TEM-a se bazira na valnim svojstvima elektrona. Elektroni visoke energije (tj. male valne duljine) se fokusirano usmjere na uzorak. Takvi elektroni mogu prodrijeti nekoliko mikrona u uzorak. U području uzorka u kojem se nalaze teške atomske jezgre, elektroni se odbiju, dok u dijelu uzorka s lakšim atomima, elektroni mogu proći. Fokusiranje slike se obavlja putem električnog i magnetskog polja koje usmjerava elektrone, s obzirom na

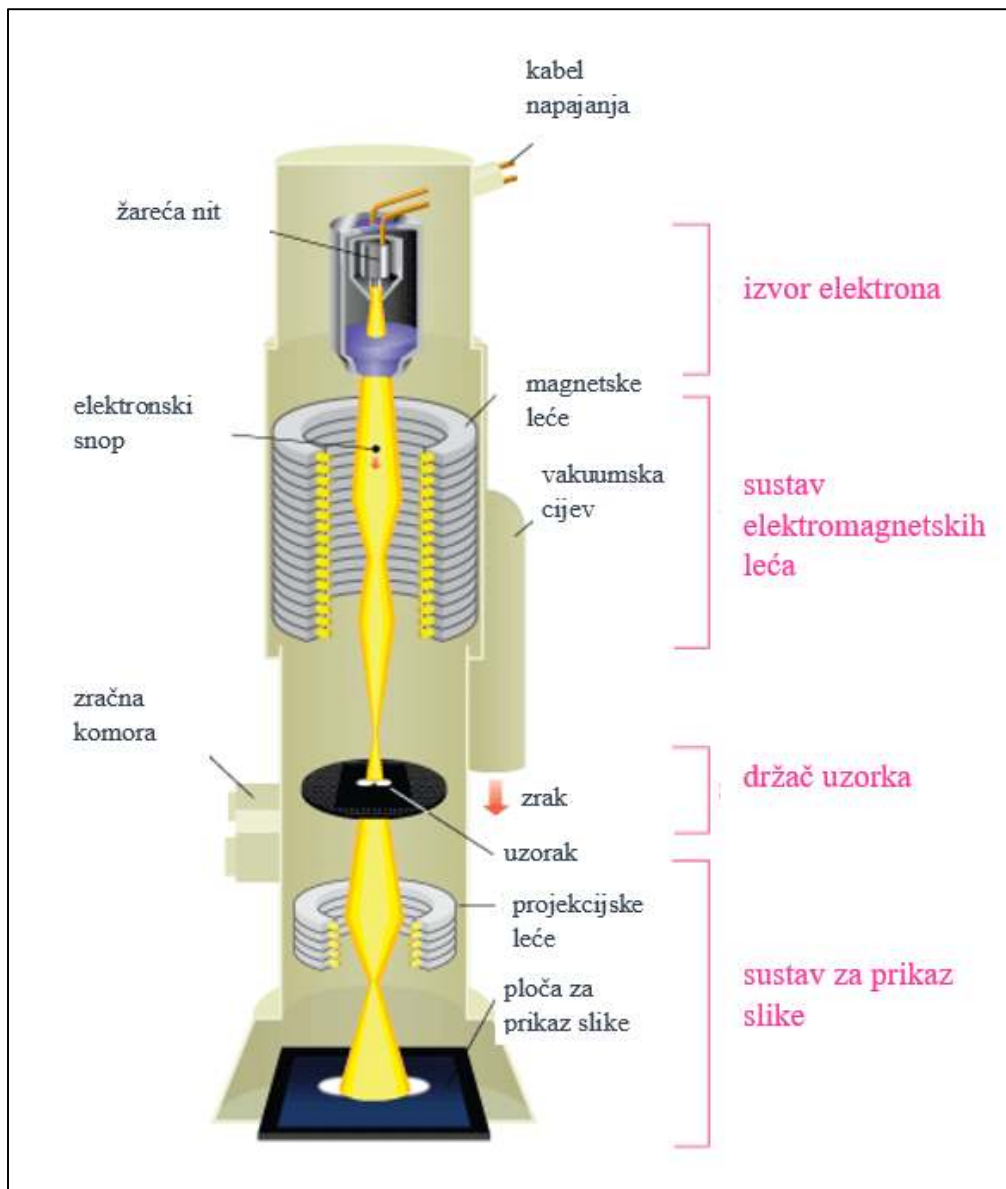
njihov negativni naboj. Transmitirani elektroni prolaze te dolaze do ploče scintilatora koja sadrži spojeve fosfora. Oni apsorbiraju energiju elektrona, pretvaraju je u svjetlosne pulseve te na taj način formiraju sliku strukture uzorka.



Slika 1a: Izgled transmisijskog elektronskog mikroskopa.

Na taj način dobivamo informacije o strukturi uzorka s detaljnim i kvalitetnim slikama. Negativne strane su skupoća samog uređaja koji zahtijeva posebnu edukaciju za operatere, kao i dugotrajna i komplicirana priprema uzorka.

Slika 1b shematski prikazuje rad TEM-a [8]. Uređaj se sastoji od četiri dijela: izvor elektrona, sustav elektromagnetskih leća, držač uzorka i sustav za prikaz slike. U svakom od glavnih dijelova navedeni su elementi koji sudjeluju u radu tog dijela. Princip rada je već opisan.



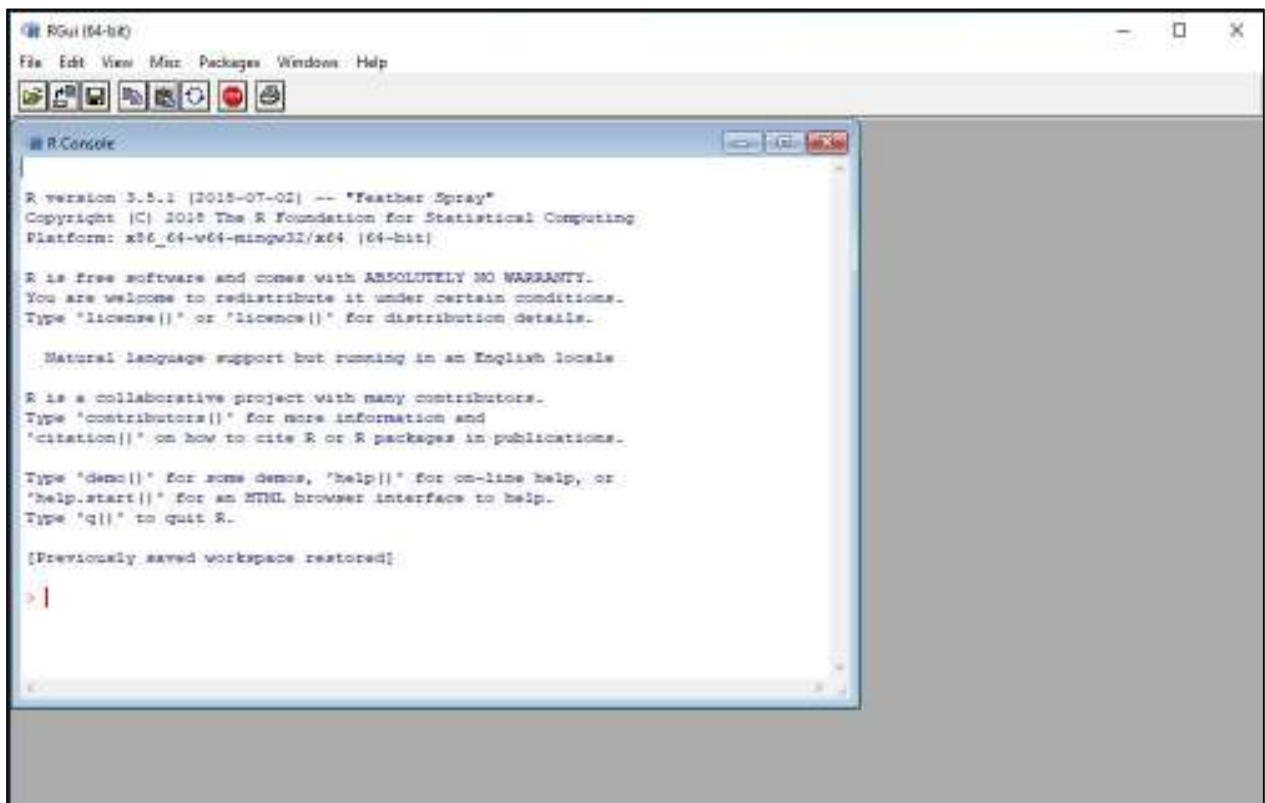
Slika 1b: Shematski prikaz rada transmisijskog elektronskog mikroskopa.
Slika je preuzeta i prilagođena sa [8].

3 Programski jezik R

3.1 Povijest R-a i osnovne karakteristike

R je programski jezik namijenjen za statističke izračune, baziran na starijoj verziji statističkog programskog jezika pod nazivom S. S je razvijen 1976. u Laboratorijima Bell, s idejom da ponudi brže i interaktivnije mogućnosti statističkih izračuna za koje su se dotad koristili potprogrami pisani u Fortranu.

Programski jezik R se može smatrati novom implementacijom programskog jezika S. Početak projekta razvoja je bio 1992. godine, dok je prva verzija objavljena 1995., a prva stabilna beta¹ verzija softvera 2000. godine. Zadnja stabilna verzija R-a je 3.6.1. Alfa verzija softvera ili softver u alfa fazi je softver koji je još uvijek u ranoj testnoj fazi. Beta verzija softvera je uglavnom bliska finalnom proizvodu, ali se mogu dogoditi promjene u finalnoj verziji, naročito u dizajnu.



Slika 2: Izgled prozora R-a (konzola).

¹ Beta verzija softvera je prošla testiranje unutar razvojne tvrtke i daje se na upotrebu velikom broju korisnika kako bi isprobali softver u realnim uvjetima.

R je dostupan od strane Fondacije za slobodni softver (*Free Software Foundation*) pod GNU licencom (*GNU General Public License*) kao besplatni softver otvorenog koda [9]. Ova licenca garantira korisnicima slobodu da izvode, proučavaju, dijele i mijenjaju softver. Također je uključeno u licencu da sav izvedeni softver mora biti otvorenog koda i dijeljen pod jednakim uvjetima.

R se može izvoditi na raznim UNIX platformama (uključujući Linux), kao i operacijskim sustavima Windows i MacOS. Preuzimanje i instalacija R-a se radi preko glavnog mrežnog repozitorija za R (Comprehensive R Archive Network – CRAN). CRAN se sastoji od mreže ftp i web poslužitelja koji su raspoređeni po svijetu, a pohranjuju identične, ažurne verzije koda. Na CRAN-u se mogu preuzeti i R paketi koji sadrže gotove datoteke za instaliranje, a paketi koji se tamo nalaze imaju prednost da su testirani u različitim sustavima [10].

3.2 Korištenje R-a i njegova programska baza

R se koristi za razne statističke izračune. Kad se radi o velikim skupovima podataka, sve više se koristi precizniji izraz znanost o podacima (*data science*) gdje se R upotrebljava za implementaciju različitih operacija nad podacima te pruža sučelje prema bazama podataka (npr. SQL baza podataka) ili podacima zapisanim u tabličnom obliku.

Prednosti korištenja R-a su mogućnost rada s velikim skupovima podataka. Tu se R upotrebljava za ekstrakciju podataka, njihovu transformaciju, te učitavanje podataka za obradu. R može učitati i istovremeno obraditi podatke od nekoliko milijuna ulaznih podataka s atributima.

R se u smislu programskog jezika bazira na programskom jeziku C, uz dijelove u Fortranu i samom R-u. R paketi su uglavnom napisani u samom R programskom jeziku, a veliki dijelovi kôda su pisani u programskom jeziku C ili C++.

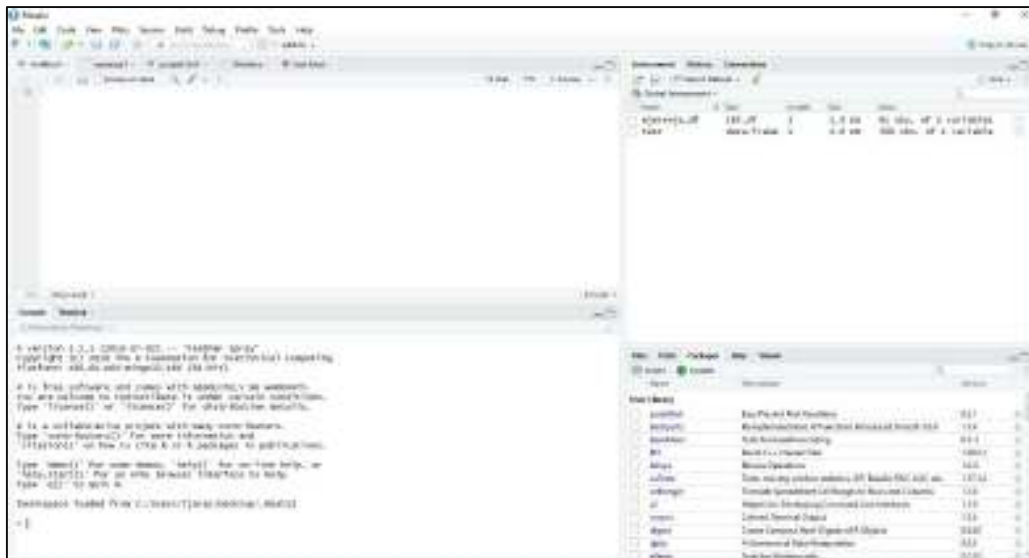
Prema analizi sa stranice² otprilike 22% linija koda R-a je napisano u programskom jeziku R. Većina koda je napisana u C-u (52%), a na Fortran otpada 26% linija koda. Podaci su dobiveni analizom izvornih paketa s repozitorija (CRAN). Međutim, ako se analiziraju dodatni paketi (*contributed packages*) izvan osnovnog jezika (*core language*) vidi se da je većina koda napisana u samom R-u (48%), na C/C++ otpada 46%, oko 5% je napisano u Fortranu, a

² <https://librestats.wordpress.com/2011/08/27/how-much-of-r-is-written-in-r/>

zanemarivi dio se odnosi na Perl. Navedeni podaci ukazuju na to da se za pisanje dodatnih paketa sve više koristi sam programski jezik R, što se također može vidjeti ako se usporede podaci o korištenju koda prema godinama. Prema TIOBE indeksu zajednice programera koji mjeri popularnost programskih jezika, R se nalazi na 19. mjestu.

3.3 RStudio – platforma za R

RStudio je integracijska razvojna okolina (Integrated Development Environment IDE) koja služi razvoju programa u R-u, tj. platforma za korištenje R-a. RStudio sadrži integrirane alate koji omogućuju lakše korištenje programskog jezika R i prikaz rezultata izračuna, kao i grafičkih statističkih prikaza. Prozor R studija je podijeljen na četiri dijela i sastoji se od editora koji olakšava provjeru sintakse jezika i podržava direktno izvođenje koda, konzolu, dio za prikaz okoline ili povijesti te dio za prikaz grafike ili paketa [12].



Slika 3: Izgled prozora RStudio

RStudio je programski alat koji (kao i R) podržava otvoreni pristup (*open source*), što znači da je kod dostupan za pregled i dopunu. Postoji desktop i server verzija R studija u otvorenom pristupu, a obje verzije su dostupne i pod komercijalnom licencom, s nešto proširenim funkcionalnostima za server i većom mogućnošću korisničke podrške za desktop verziju. Treba napomenuti da su korisnici R-a (*R community*) vrlo aktivni na specijaliziranim forumima na kojima se može zatražiti rješenje problema i vrlo brzo dobiti kompetentni odgovor od ostalih naprednih korisnika.

RStudio se može preuzeti s vlastitog CRAN poslužitelja [11], a jednom dnevno se sinkronizira s glavnim CRAN poslužiteljem koji se nalazi u Austriji.

4 Statističke raspodjele

4.1 Osnovni statistički parametri

Statistika je znanstvena disciplina koja se bavi razvojem metoda prikupljanja, opisivanja i analiziranja podataka te donošenjem zaključaka na temelju primjene spomenutih metoda. Osnovna podjela statistike je na deskriptivnu i inferencijalnu. Deskriptivna statistika obuhvaća postupke uređivanja, tabličnog i grafičkog prikazivanja podataka, te izračunavanje opisnih statističkih pokazatelja. Inferencijalna statistika se temelji na teoriji vjerojatnosti i proučava metode kojima se pomoću dijela informacija (uzorak) donose zaključci o cjelini (populacija). (Iz priručnika o R-u).

Osnovne parametre koji se koriste za analizu podataka možemo podijeliti u nekoliko skupina. *Mjere centralne tendencije* su vrijednosti koje odražavaju centralno mjesto raspodjele podataka, one daju tipične vrijednosti koje karakteriziraju analizirani skup podataka. Navest ćemo neke od mjera:

- *mod* ili dominantna vrijednost – vrijednost s najvećom frekvencijom, tj. podatak koji se u promatranom uzorku pojavljuje najviše puta.
- *medijan* ili centralna vrijednost – vrijednost koja se nalazi točno na sredini niza podataka poredanih po veličini. Polovica podataka je veća, a polovica podataka je manja od centralne vrijednosti.
- *aritmetička sredina* ili prosjek – srednja vrijednost varijable. Predstavlja sumu svih vrijednosti podijeljenu brojem podataka. Funkcija kojom računamo aritmetičku sredinu u R-u je `mean()`.

Mjere varijabilnosti podataka pokazuju rasipanje ili raspršenost vrijednosti oko središnje tendencije.

- *devijacija* – pokazuje odstupanje pojedinačne vrijednosti varijable od prosjeka.
- *varijanca* – prosječna suma kvadriranih devijacija (suma kvadriranih odstupanja od aritmetičke sredine).
- *standardna devijacija* (oznaka σ) – računa se kao drugi korijen iz varijance. Prosječno srednje kvadratno odstupanje vrijednosti varijable od aritmetičke sredine. Funkcija unutar sustava R kojom računamo standardnu devijaciju je `sd()`. Formula za izračun standardne devijacije je

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

- *kvantili* – vrijednosti statističkog obilježja koje statistički niz dijele na q jednakih dijelova. Najčešće se koriste kvantili četvrtog reda s posebnim nazivom *kvantili* koji dijele niz podataka na četiri dijela.

Podaci (slučajne varijable) koji mogu poprimiti kontinuiran niz vrijednosti prikazujemo pomoću funkcije gustoće vjerojatnosti te funkcije raspodjele. Jedna od najčešćih kontinuiranih raspodjela je normalna ili Gaussova raspodjela.

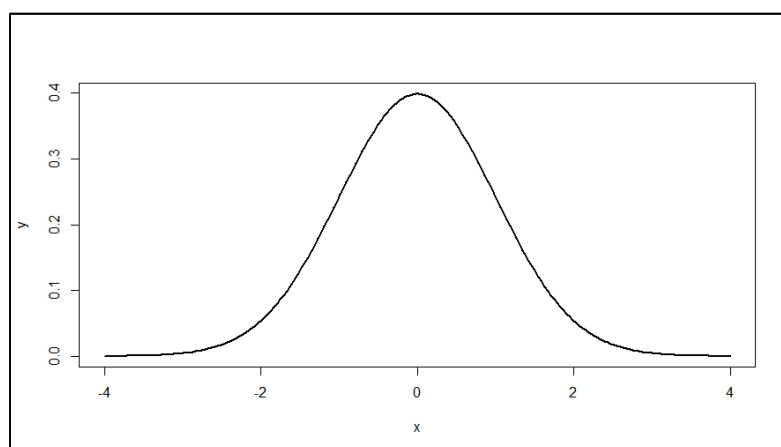
4.2 Gaussova raspodjela

Normalna ili Gaussova raspodjela je raspodjela kontinuirane slučajne varijable koja se primjenjuje u različitim prirodnim i društvenim znanostima. Prikaz rezultata istraživanja mnogih nasumičnih prirodnih pojava slijedi normalnu raspodjelu te se ona koristi kao temelj za donošenje zaključaka o određenom događaju ili pojavi.

Funkcija gustoće vjerojatnosti za normalnu raspodjelu se prikazuje formulom:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \text{ za } x \in (-\infty, +\infty).$$

Graf normalne raspodjele ima zvonoliki oblik i simetričan je. To znači da su mjere centralne tendencije za normalnu raspodjelu: aritmetička sredina, medijan i mod međusobno jednaki.

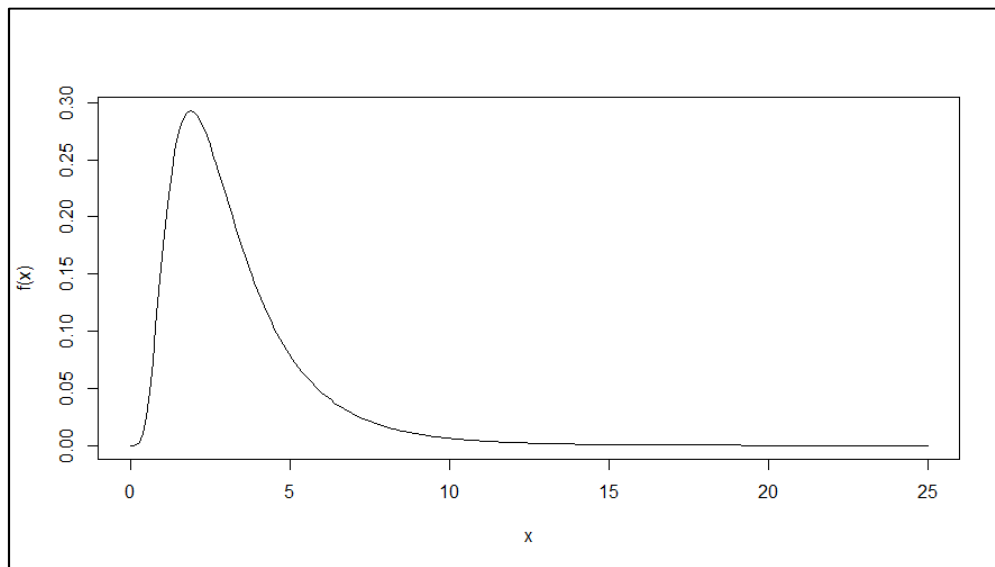


Slika 4: Gaussova raspodjela (slika generirana programom R).

Za mjerenje simetričnosti i odstupanja od normalne raspodjele koriste se koeficijent asimetrije (eng. *skewness*) i koeficijent zaobljenosti ili spljoštenosti (eng. *kurtosis*). Kod normalne raspodjele koeficijent asimetrije jednak je 0, a koeficijent zaobljenosti je 3.

4.3 Logaritamska ili log-normalna raspodjela

U teoriji vjerojatnosti, log-normalna (ili logaritamska) raspodjela je kontinuirana raspodjela vjerojatnosti slučajne varijable čiji je logaritam normalno raspodijeljen. Dakle, ako je slučajna varijabla x log-normalno raspodijeljena, onda je i $y = \log x$ normalno raspodijeljena. Isto tako, ako y ima normalnu raspodjelu, onda $x = \exp(y)$ ima log-normalnu raspodjelu. Slučajna varijabla koja je log-normalno raspodijeljena poprima samo pozitivne vrijednosti.



Slika 5: Log-normalna raspodjela (slika generirana programom R)

Usporedbom grafa normalne i log-normalne raspodjele, vidi se da je log-normalna raspodjela pomaknuta ulijevo i asimetrična.

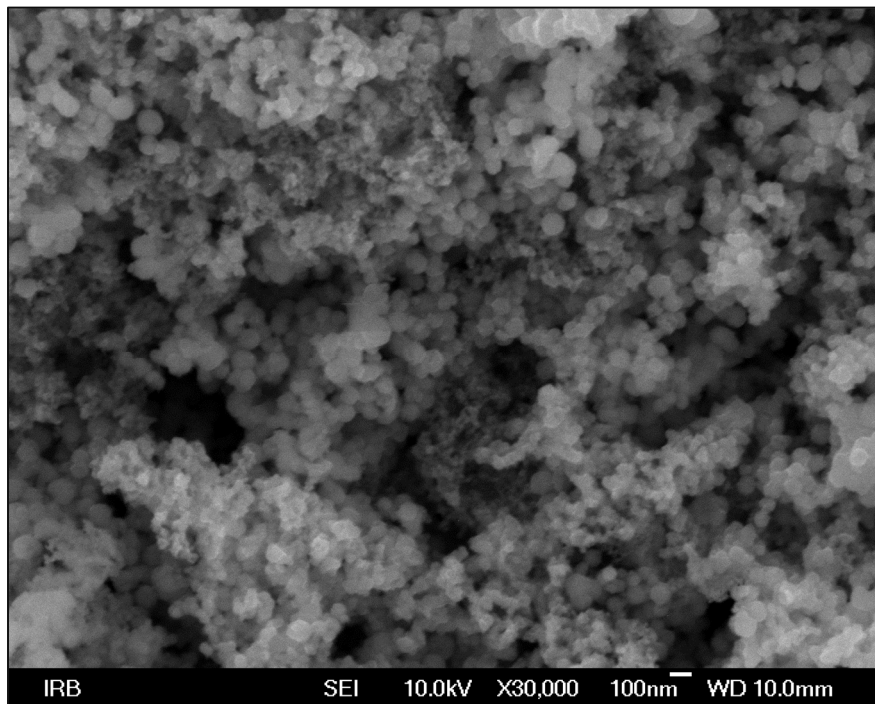
5 Mjerenja veličina čestica

5.1 Postupak mjerenja

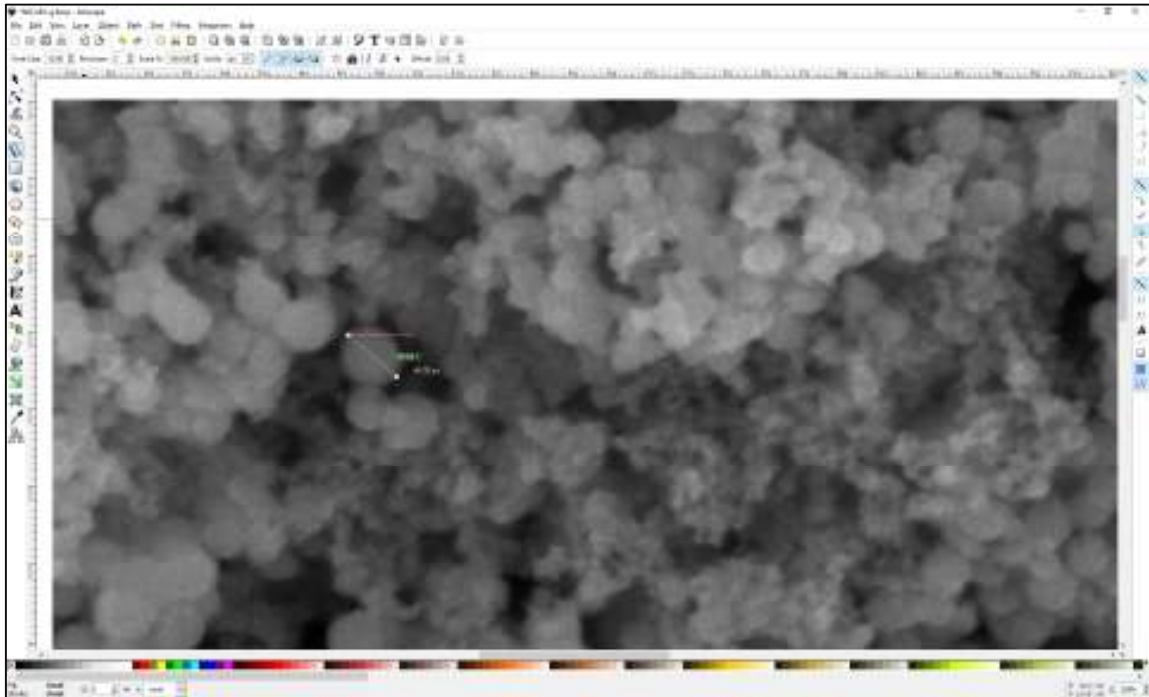
Slika dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom se otvori u vektorskom programu za grafičku obradu slika kako bi se na njoj mogle izmjeriti duljine, tj. promjeri čestica. U ovom slučaju je korišten program Inkscape koji je dostupan u otvorenom kodu. Kako se na slici vidi mjerna dužina, ona se izmjeri u pikselima. Zapisi se upišu u Excel, a mjerenja se naprave u pikselima (px) te se preračunaju u nanometre (nm). Dobivene vrijednosti se zaokruže na cijelu vrijednost te se pomoću statističkih formula u Excelu dobije raspodjela promjera prema broju mjerenja. Dobivena tablica s podacima o promjeru i broju mjerenja se sada može koristiti kao ulazni parametar u program RStudio i dalje koristiti za dobivanje histograma te nakon toga za prilagodbu raspodjela.

5.2 NiCoB

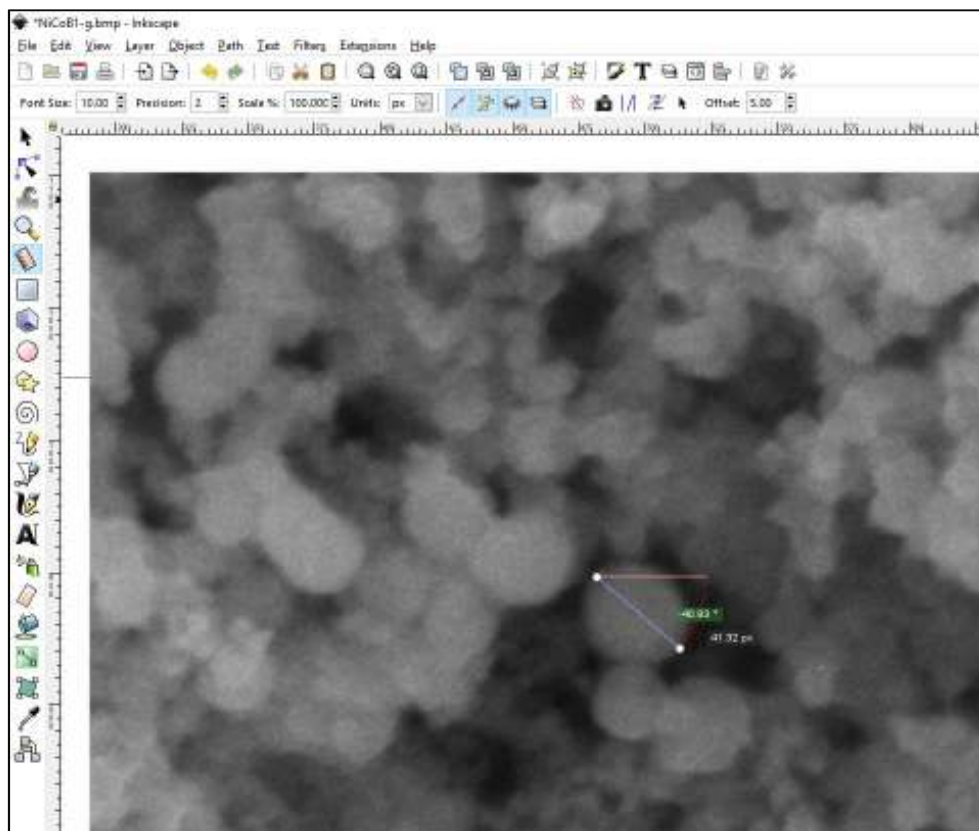
Prvi izučavani sustav je sustav nanočestica Ni-Co-B. Nanočestice Ni-Co-B su sintetizirane kemijskom redukcijom metalnih soli. Metalne soli, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i CoCl_2 otopljeni su u etanolu, a kao redukcijski agent korišten je KBH_4 . Sinteza je rađena u zatvorenom sustavu u atmosferi argona. Više detalja o samoj pripremi i analizi može se naći u referenci [4].



Slika 6: NiCoB – slika je dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom, detalji se vide ispod slike.



Slika 7: Izgled prozora programa Inkscape s učitanoj slikom NiCoB.



Slika 8: Mjerenje veličine čestica pomoću programa Inkscape – povećan dio prozora

px	nm
31.65	100
38.21	121
33.58	106
28.56	90
41.32	131
31.27	99
23.94	76
12.35	39
14.67	46
12.19	39
19.43	61
15.46	49
42.09	133
37.72	119
26.77	85
30.11	95
13.89	44
13.40	42
25.29	80
25.59	81
38.57	122
29.74	94
25.38	80

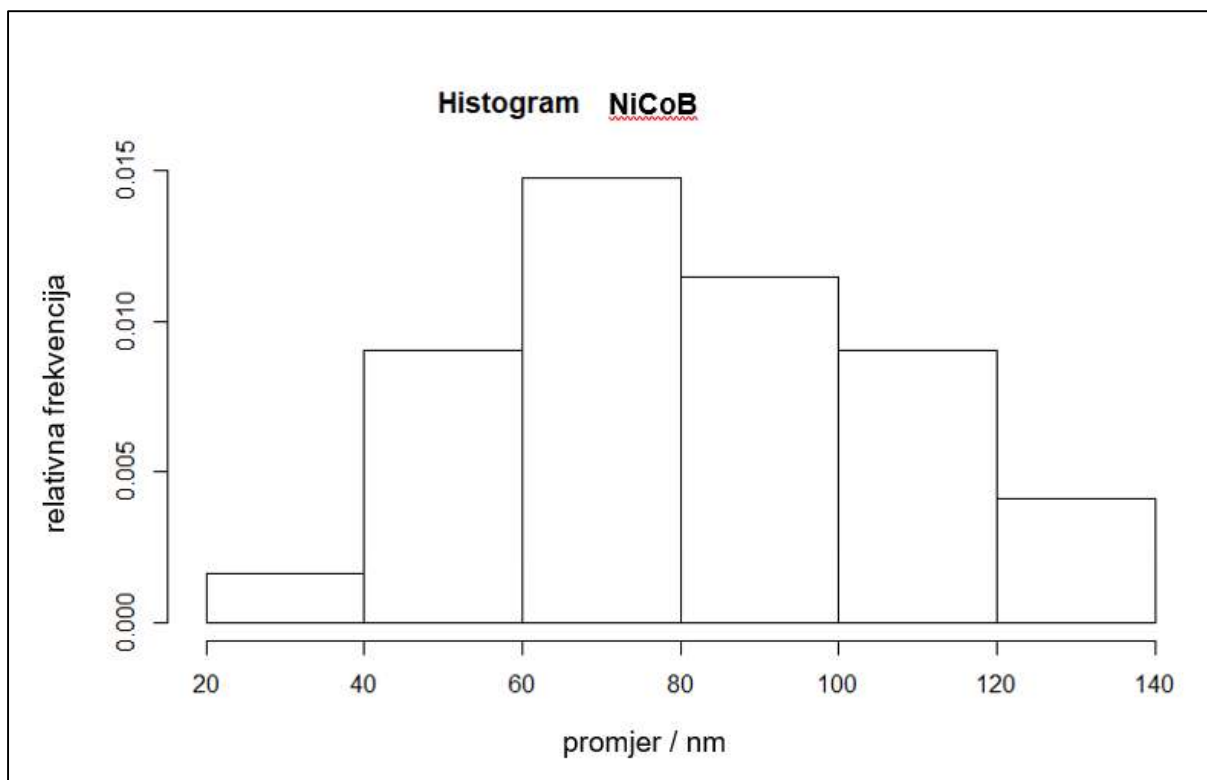
mjerenja	broj
29	1
39	3
42	1
44	1
46	1
48	1
49	1
52	1
55	3
57	1
58	2
59	1
60	2
61	1
62	2
63	1
64	1
65	1
66	1
68	2
69	2
70	1

Tablica 1 (lijevo): Mjerenja u pikselima te preračunavanje u nanometre (prikazan je dio podataka).

Tablica 2 (desno): Podaci spremni za obradu u programu R (prikazan je dio podataka).

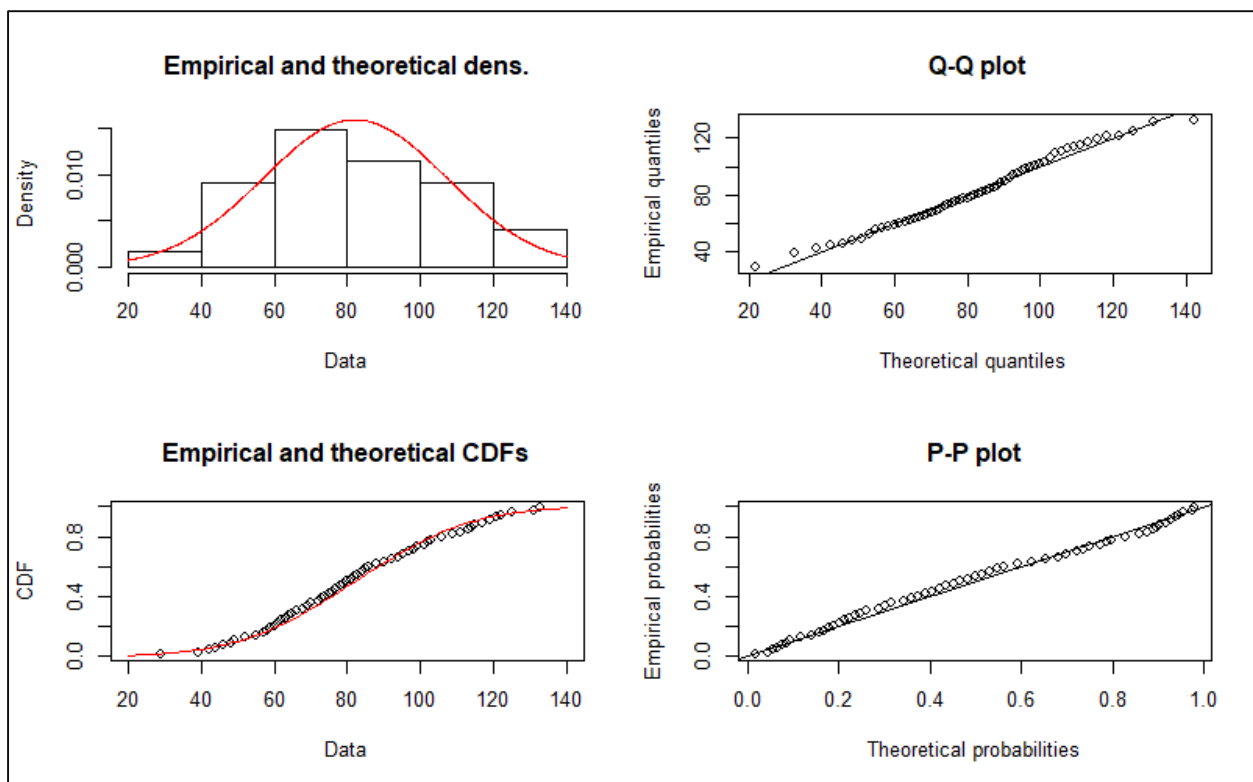
r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer
1	121	26	74	51	102	76	115
2	106	27	103	52	80	77	58
3	90	28	90	53	79	78	77
4	131	29	81	54	65	79	90
5	99	30	101	55	109	80	97
6	76	31	29	56	114	81	78
7	39	32	85	57	60	82	48
8	46	33	111	58	75	83	55
9	39	34	82	59	59	84	73
10	61	35	117	60	82	85	68
11	49	36	95	61	82	86	52
12	133	37	74	62	68	87	73
13	119	38	63	63	70	88	69
14	85	39	117	64	62	89	72
15	95	40	113	65	57	90	69
16	44	41	92	66	74	91	76
17	42	42	84	67	86	92	94
18	80	43	62	68	79	93	98
19	81	44	115	69	125	94	88
20	122	45	85	70	66	95	39
21	94	46	94	71	83	96	58
22	80	47	92	72	82	97	64
23	55	48	74	73	86	98	88
24	88	49	75	74	101	99	60
25	55	50	85	75	114	100	83

Tablica 3: Izmjereni promjeri čestica za NiCoB.



Slika 9: Histogram dobivenih raspodjela promjera čestica za NiCoB.

Kako je napomenuto u poglavlju 2.1, broj čestica s točno određenim promjerom je malen, ako ih uopće i ima, pa gledamo gustoću čestica grupiranih oko nekog promjera x . Histogram je dobiven tako da su veličine podijeljene u razrede, a sredina razreda je u sredini stupca histograma. Program R automatski određuje broj i širinu stupaca, koristeći algoritam koji procjenjuje najbolju varijantu. Može se i ručno odrediti broj stupaca, što se koristi za pojedine slučajeve, ali ovdje je ostavljena automatska širina i broj stupaca u histogramima. Također se može koristiti i apsolutna frekvencija, ali je ovdje zbog lakše usporedbe različitih mjerenja korištena relativna frekvencija.



Slika 10: Prilagodba (eng. *fitting*) na normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima.

Na slici 10 vidimo istovremeno prikazane četiri metode za usporedbu uspješnosti prilagodbe naših podataka na normalnu raspodjelu. Koja raspodjela bolje odgovara podacima se vidi iz usporedbe poklapanja odgovarajuće teorijski izračunate linije na slici i podataka prikazanih kružićima.

Prema odstupanju histograma od oblika krivulje (gore lijevo), vidimo da naši podaci odstupaju od normalne raspodjele.

Graf Q-Q (eng. Q-Q plot ili quantile-quantile plot) (gore desno) je jedan od zornih prikaza usporedbe uzorka s teorijskom raspodjelom. Mogućnosti za laganu interpretaciju su sljedeće: ako samo nekoliko točaka ne leži na pravcu, to ukazuje na mogućnost netipičnih vrijednosti (eng. outlier). Ako se krajevi nalaze ispod ili iznad pravca, to znači da se repovi raspodjela ne podudaraju. Graf bi trebao biti ravna crta, a njegova zakrivljenost ukazuje na asimetričnost raspodjele. Pravac na slici prolazi kroz donji i gornji kvartil kako bi lakše uočili pravocrtnu strukturu.

Grafovi Q-Q i P-P (eng. Q-Q plot; P-P plot) nazivaju se grafovima vjerojatnosti (eng. *probability plot*). Graf P-P također prikazuje slaganje s teorijskom raspodjelom, a koristi se za određivanje asimetričnosti raspodjele.

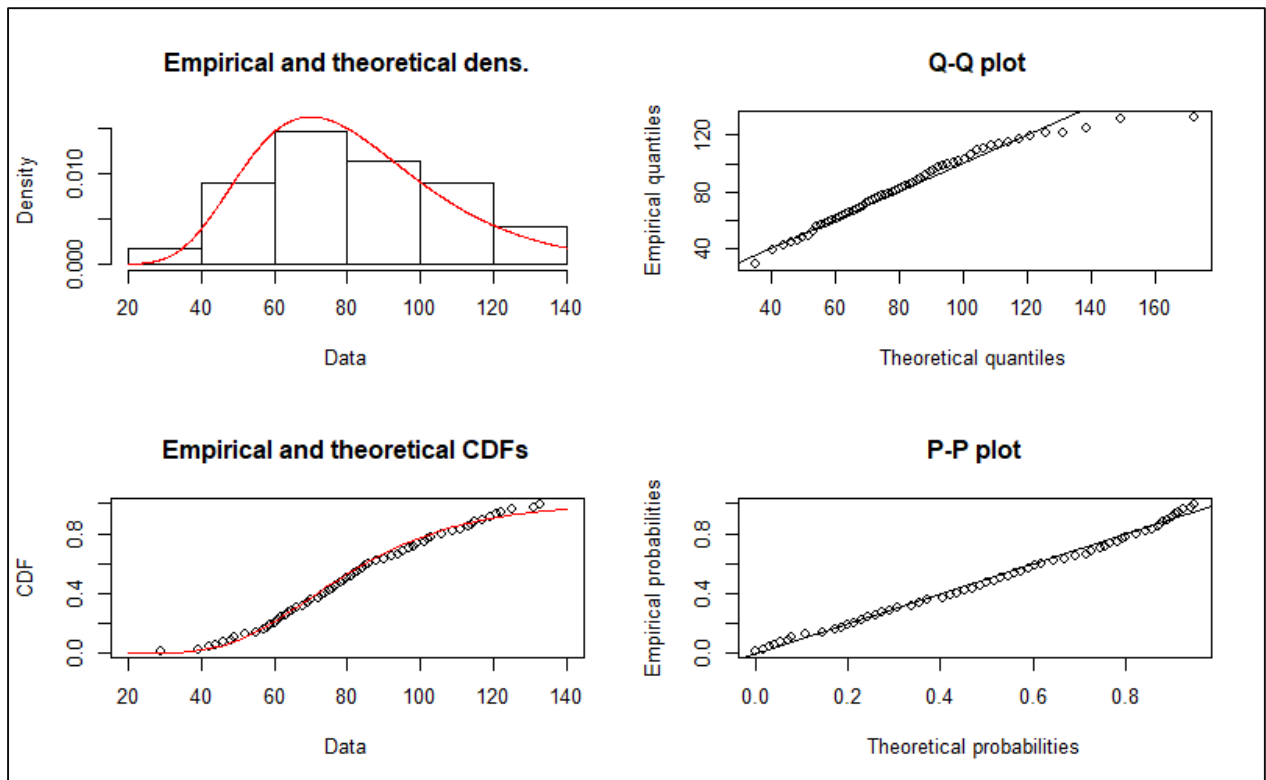
Graf kumulativne funkcije raspodjele (eng. *cumulative distribution function*, CDF; dolje lijevo) prikazuje vjerojatnost da varijabla X poprimi bilo koju vrijednost manju ili jednaku od x. Odstupanje od teorijske raspodjele se isto procjenjuje na osnovu podudaranja sa linijom raspodjele.

Ispis iz programa, daje nam osnovne statističke podatke za usporedbu – srednju vrijednost (mean) i standardnu devijaciju (sd).

Fitting of the distribution ' norm ' by maximum likelihood

Parameters:

	estimate	Std. Error
mean	82.06557	3.210427
sd	25.07423	2.270114



Slika 11: Prilagodba (eng. *fitting*) na log-normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima.

Na slici 11 vidimo prilagodbu naših podataka na log-normalnu raspodjelu. Prema obliku se može vidjeti da ova raspodjela bolje odgovara podacima od prethodne (normalne), jer se vidi asimetričnost.

Prema Q-Q grafu, čestice s većim promjerima slabije slijede log-normalnu raspodjelu od onih sa srednjim i manjim promjerima.

Ispis iz programa, nam i ovdje daje osnovne statističke podatke za usporedbu – logaritamsku srednju vrijednost (*meanlog*) i logaritamsku standardnu devijaciju (*sdlog*).

Fitting of the distribution 'lnorm' by maximum likelihood

Parameters:

	estimate	Std. Error
meanlog	4.3563486	0.04229029
sdlog	0.3302977	0.02990252

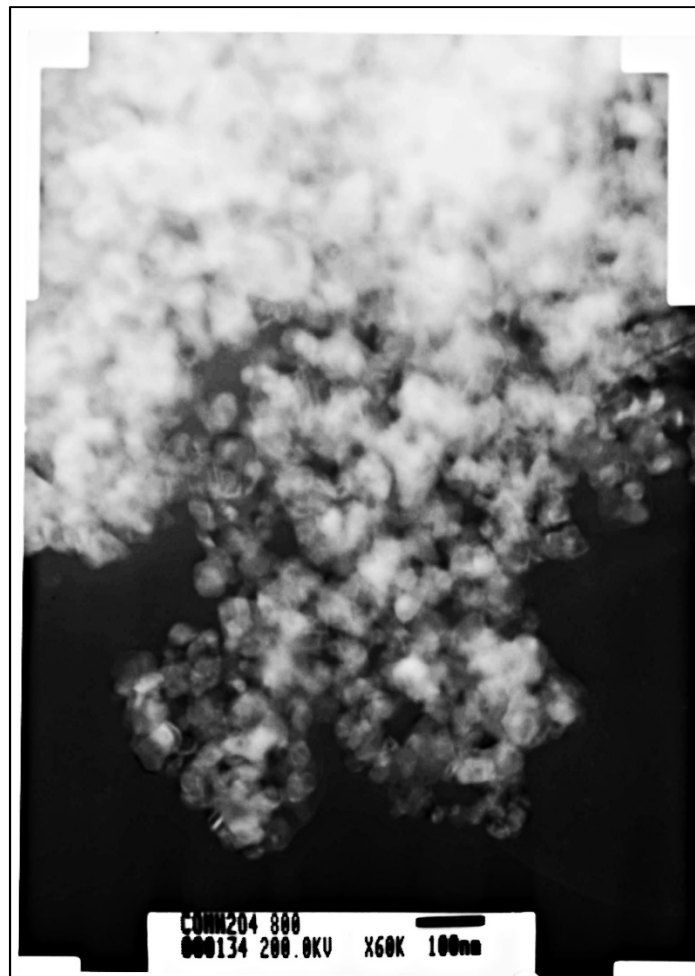
NiCoB		
normalna raspodjela	veličina čestica (nm)	82.1±3.2
	standardna devijacija (nm)	25.1±2.3
log-normalna raspodjela	logaritam veličine čestica	4.36±0.04
	logaritam standardne devijacije	0.33±0.03

Tablica 4: Statistički podaci za NiCoB.

Na tablici 4 nalazi se sumarni prikaz statističkih podataka (srednje vrijednosti i standardne devijacije) s navedenim statističkim greškama za obje raspodjele za NiCoB. Može se primijetiti da je standardna devijacija za normalnu raspodjelu velika, što pokazuje da ta raspodjela ne odgovara podacima. Iz log-normalne srednje vrijednosti možemo izračunati srednju vrijednost veličine čestica za tu raspodjelu te dobivamo vrijednost 78.0 nm.

5.3 $CoMn_2O_4$

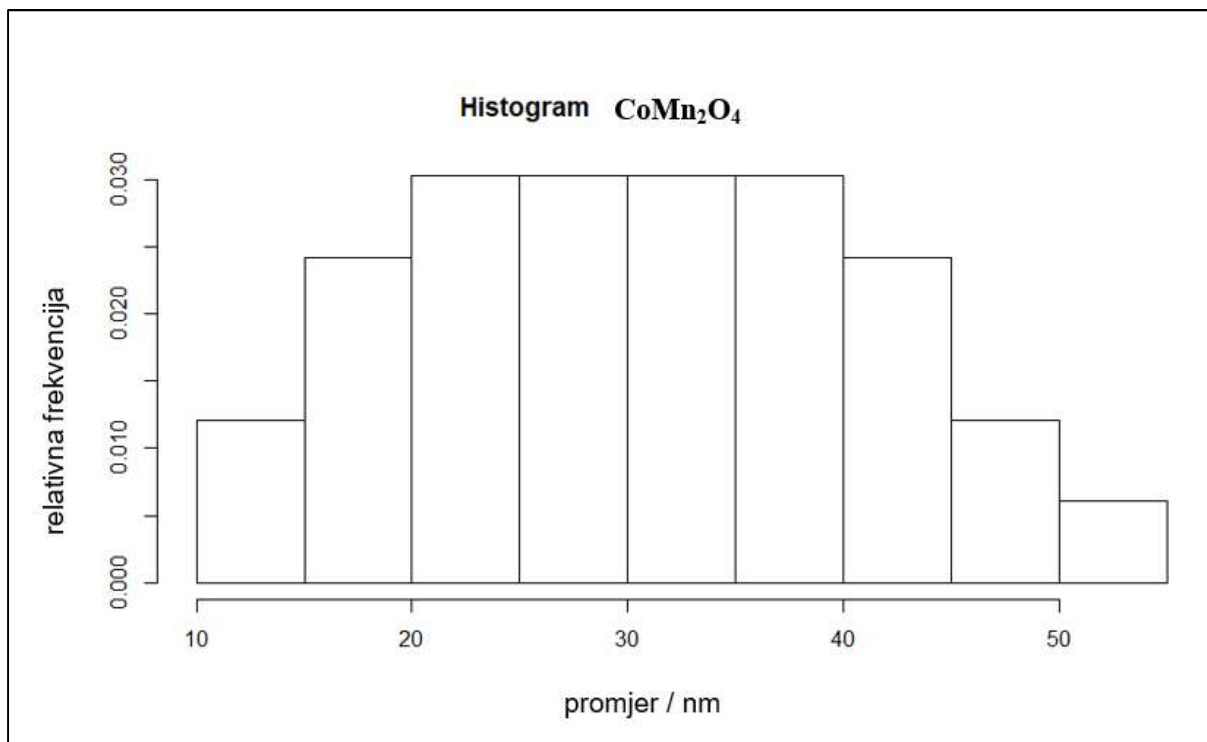
Drugi izučavani uzorak je kobalt-dimanganat ($CoMn_2O_4$). $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ i $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ otopljeni su u destiliranoj vodi, te im je dodana otopina NaOH da bi se inducirala precipitacija. Više detalja o samoj pripremi i analizi, te svojstvima kobalt-dimanganatnih čestica može se naći u referenci [5].



Slika 12: $CoMn_2O_4$ – slika je dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom, detalji se vide ispod slike.

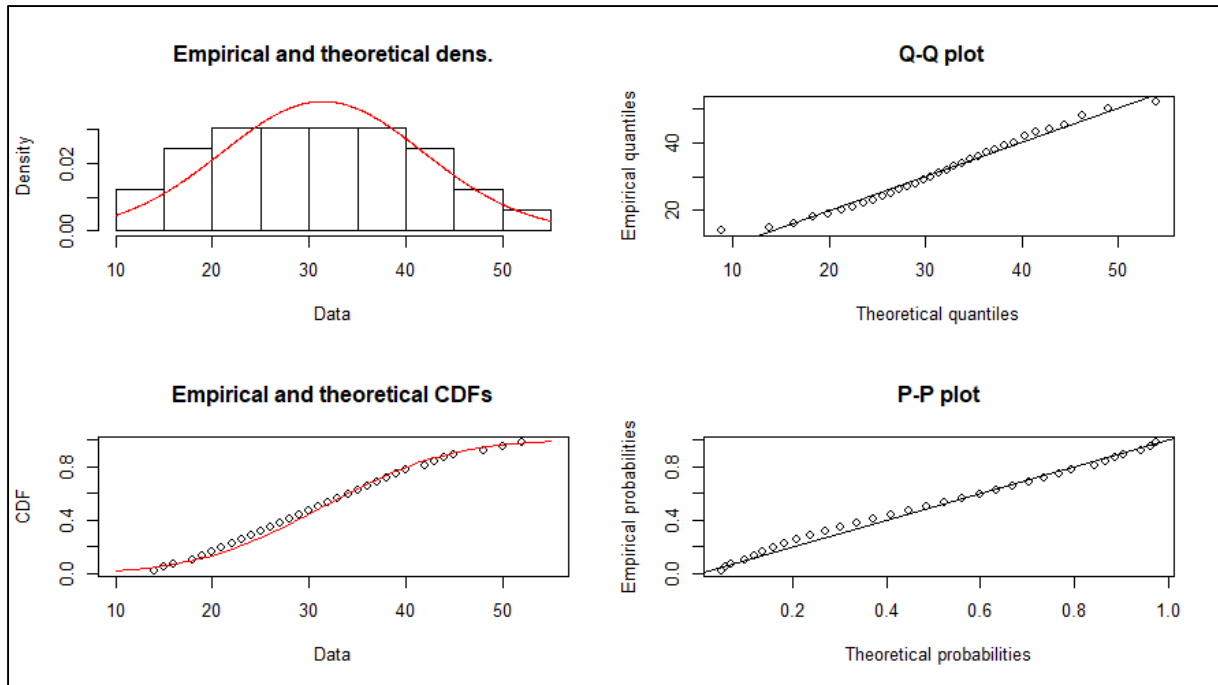
r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer
1	29	26	18	51	20	76	23
2	30	27	28	52	27	77	33
3	25	28	52	53	30	78	29
4	28	29	26	54	27	79	34
5	29	30	31	55	42	80	23
6	31	31	32	56	26	81	16
7	33	32	25	57	25	82	37
8	18	33	39	58	21	83	21
9	25	34	32	59	29	84	35
10	28	35	48	60	36	85	37
11	44	36	42	61	37	86	27
12	35	37	37	62	31	87	34
13	15	38	18	63	27	88	39
14	25	39	27	64	36	89	33
15	27	40	43	65	21	90	33
16	30	41	42	66	35	91	29
17	22	42	37	67	23	92	26
18	26	43	35	68	28	93	27
19	30	44	30	69	27	94	24
20	40	45	32	70	28	95	25
21	45	46	37	71	25	96	34
22	14	47	32	72	28	97	23
23	28	48	38	73	21	98	27
24	19	49	26	74	27	99	24
25	25	50	50	75	33	100	24

Tablica 5: Izmjereni promjeri čestica za CoMn_2O_4 .



Slika 13: Histogram dobivenih raspodjela promjera čestica za CoMn_2O_4

Prema histogramu na slici 13 se može primijetiti da ovaj uzorak sadrži čestice manjeg promjera u odnosu na prvi uzorak. Veličine promjera se kreću od 10 do 60 nm, dok su se za Ni-Co-B uzorak kretale od 20 do 140 nm.



Slika 14: Prilagodba na normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za CoMn_2O_4 .

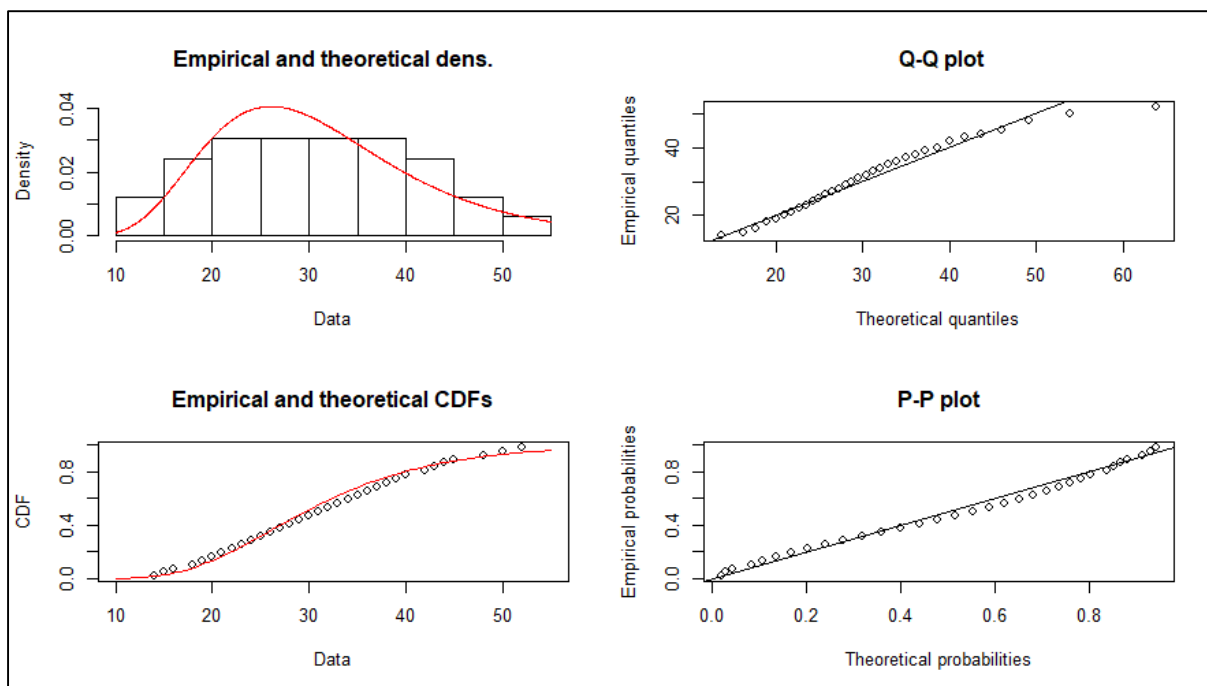
Na slici 14 vidimo prilagodbu naših podataka na normalnu raspodjelu. Prema obliku histograma se može zaključiti da podaci ne odgovaraju raspodjeli, jer nisu simetrični. Asimetričnost se može vidjeti i po odstupanju čestica od Q-Q grafa.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

Fitting of the distribution ' norm ' by maximum likelihood

Parameters:

mean	sd
31.393939	10.429967
(1.815624)	(1.283840)



Slika 15: Prilagodba na log-normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za CoMn_2O_4 .

Na slici 15 vidimo prilagodbu naših podataka na log-normalnu raspodjelu. Kao i za prvi uzorak, prema obliku se vidi da ova raspodjela bolje odgovara podacima od normalne, jer se vidi asimetričnost.

Q-Q graf isto ukazuje na asimetričnost, te na odstupanje čestica s većim promjerima od log-normalne raspodjele.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

Fitting of the distribution 'lnorm' by maximum likelihood

Parameters:

	estimate	Std. Error
meanlog	3.3866501	0.06191564
sdlog	0.3556783	0.04377941

CoMn ₂ O ₄		
normalna raspodjela	veličina čestica (nm)	31.4±1.8
	standardna devijacija (nm)	10.4±1.3
log-normalna raspodjela	logaritam veličine čestica	3.39±0.06
	logaritam standardne devijacije	0.34±0.04

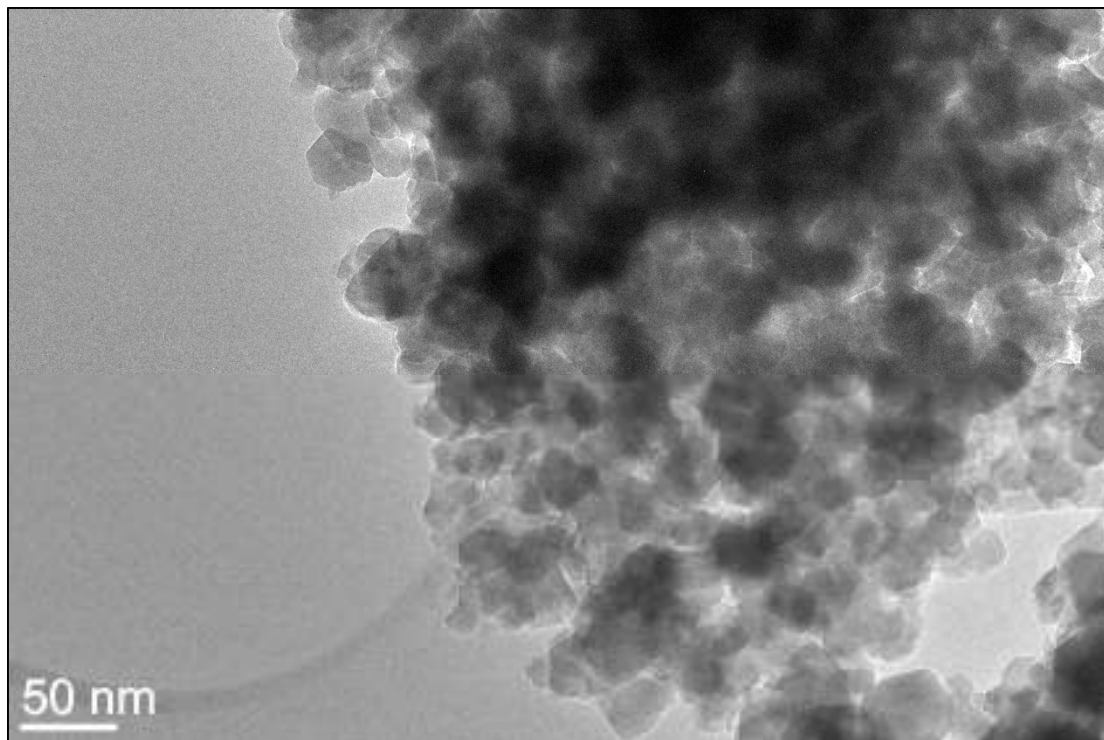
Tablica 6: Statistički podaci za CoMn_2O_4 .

Na tablici 6 nalazi se sumarni prikaz statističkih podataka za obje raspodjele za CoMn_2O_4 . Ovdje se također vidi da je standardna devijacija za normalnu raspodjelu velika,

što pokazuje da ta raspodjela ne odgovara podacima. Iz log-normalne srednje vrijednosti možemo izračunati srednju vrijednost veličine čestica za tu raspodjelu te dobivamo srednju vrijednost 29.6 nm.

5.4 Ganit dopiran manganom

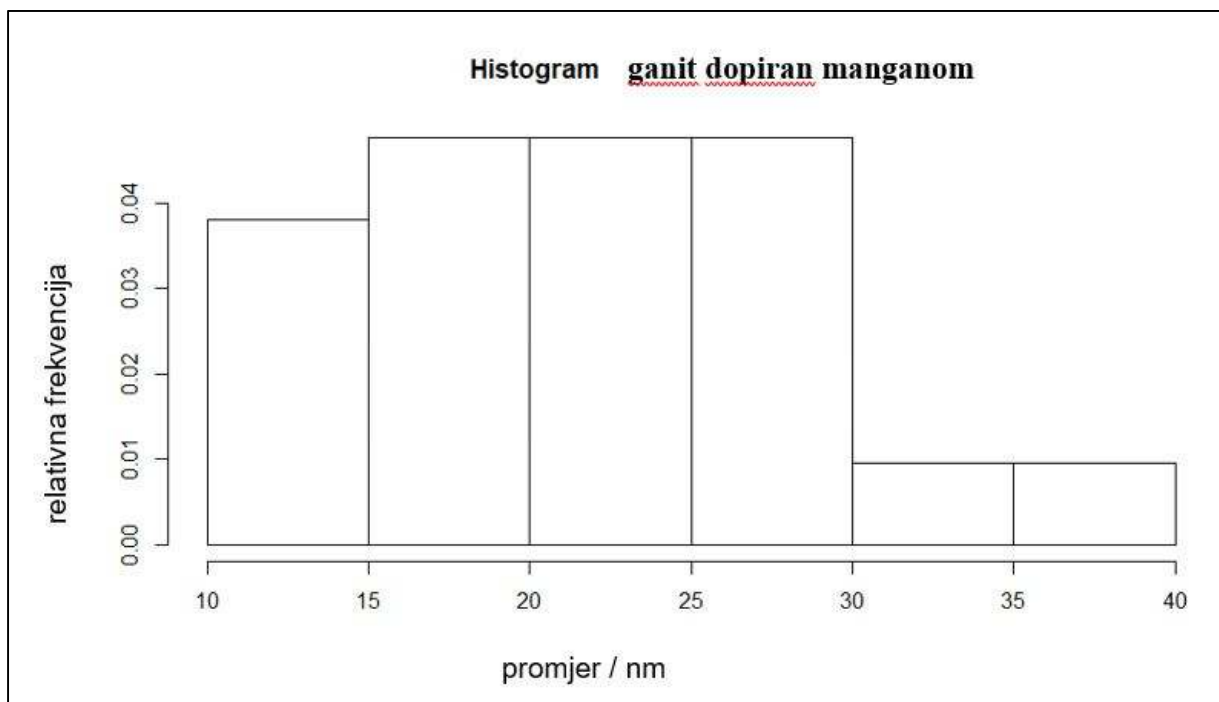
Treći analizirani uzorak je ganit dopiran manganom. Dopiranje je uvođenje stranog atoma u strukturu polaznog materijala koje djelomično utječe na promjenu strukture, ali često drastično mijenja pojedina svojstva materijala. Ganit je ime kojim popularno nazivamo cinkov aluminat (ZnAl_2O_4) i koji ima veliku tehnološku vrijednost. Koristi se kao keramički materijal i katalitički materijal u kemijskoj i petrokemijskoj industriji. Također se koristi u poluvodičkoj industriji kao poluvodič sa širokim energijskim procijepom (~ 3.9 eV) s primjenom za različite ultraljubičaste fotoelektrične uređaje. Kada je dopiran s Co ili Mn, ganit iskazuje luminiscenciju i može se koristiti kao katodoluminiscentni materijal. Više detalja o načinu pripreme ganita dopiranog manganom, kao i o samoj primjeni i istraživanjima na ovom spoju može se naći u referenci [6].



Slika 16: Ganit dopiran manganom – slika je dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom. [žs1]

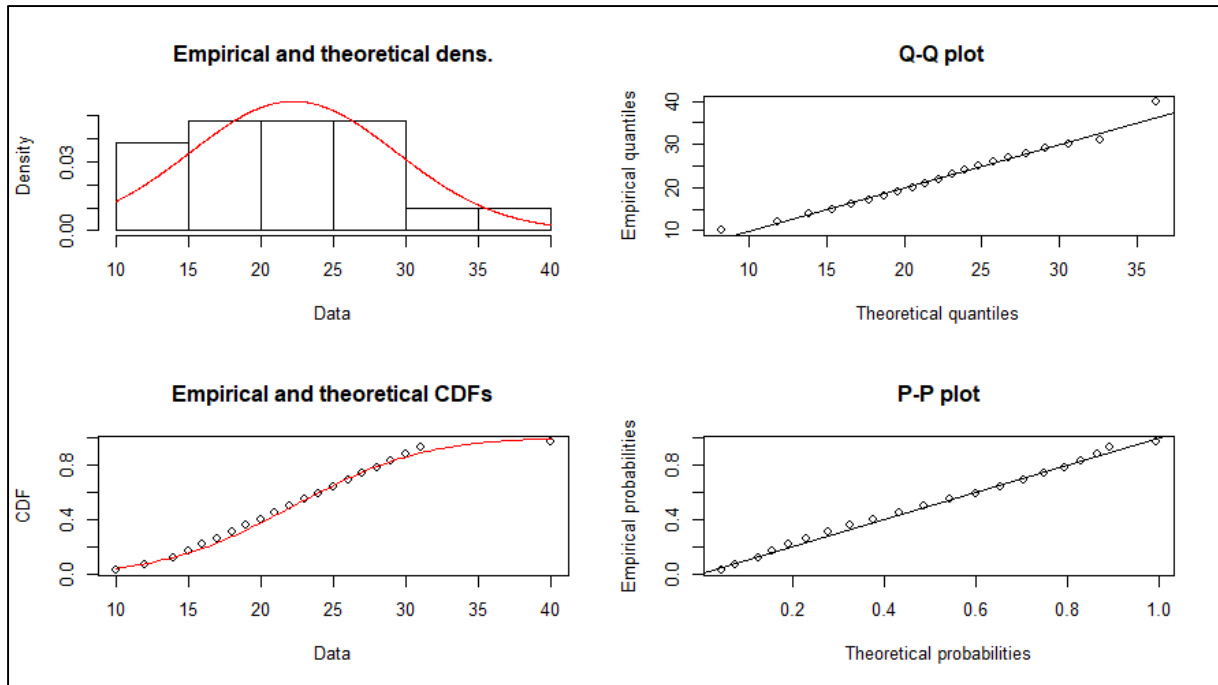
r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer
1	31	26	12	51	15	76	19
2	27	27	24	52	15	77	17
3	23	28	16	53	23	78	29
4	20	29	17	54	20	79	25
5	26	30	22	55	26	80	22
6	40	31	29	56	14	81	28
7	26	32	19	57	29	82	16
8	25	33	17	58	21	83	20
9	22	34	16	59	20	84	22
10	24	35	20	60	21	85	21
11	24	36	22	61	18	86	29
12	19	37	20	62	19	87	20
13	18	38	20	63	16	88	22
14	18	39	23	64	21	89	16
15	16	40	16	65	23	90	18
16	23	41	17	66	19	91	14
17	17	42	21	67	17	92	18
18	26	43	14	68	18	93	14
19	27	44	21	69	23	94	24
20	29	45	17	70	19	95	27
21	27	46	26	71	23	96	23
22	30	47	18	72	29	97	22
23	26	48	21	73	19	98	21
24	22	49	28	74	24	99	21
25	10	50	12	75	17	100	18

Tablica 7: Izmjereni promjeri čestica ganita dopiranog manganom.



Slika 17: Histogram dobivenih raspodjela promjera čestica čestica ganita dopiranog manganom.

Prema histogramu na slici 17 se može primijetiti da ovaj uzorak sadrži čestice manjeg promjera, kao i drugi uzorak. Također se iz rasporeda stupaca vidi da su više zastupljene manje čestice. Veličine promjera se kreću od 10 do 40 nm.



Slika 18: Prilagodba na normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za ganit dopiran manganom.

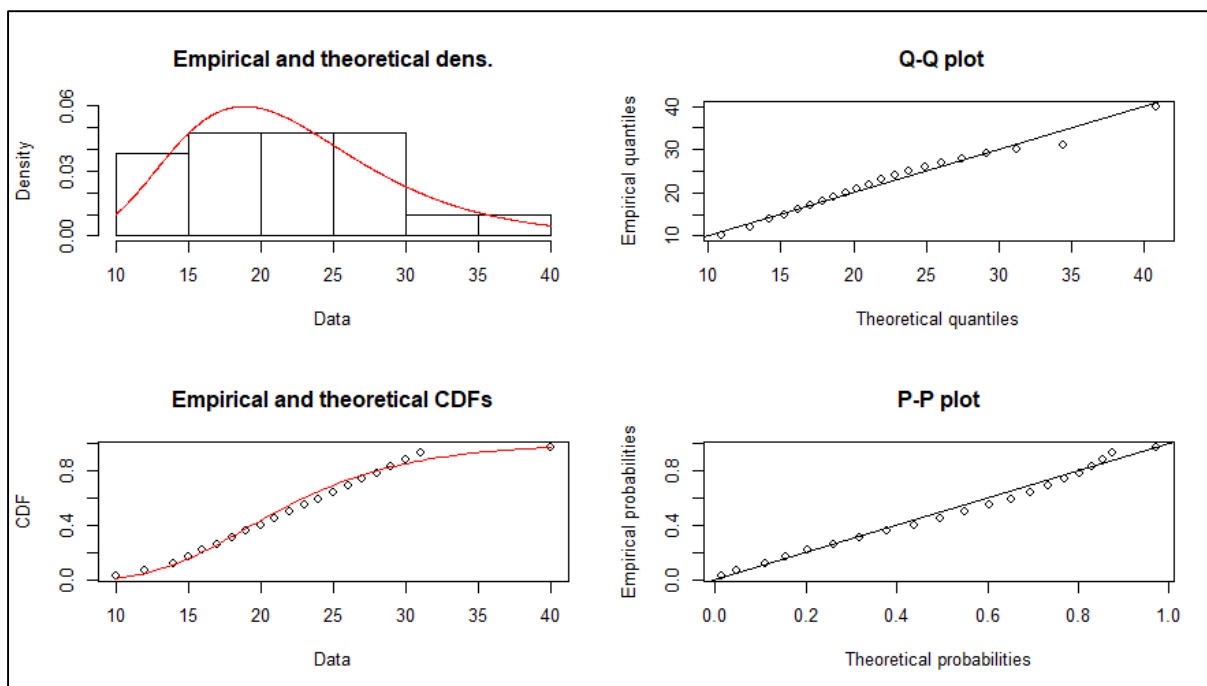
Na slici 18 vidimo prilagodbu naših podataka na normalnu raspodjelu. Prema obliku histograma se može zaključiti da podaci ne odgovaraju raspodjeli, jer su asimetrični. Odstupanje podataka od Q-Q grafa također pokazuje asimetričnost i ukazuje na to da se repovi raspodjela ne podudaraju.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

Fitting of the distribution ' norm ' by maximum likelihood

Parameters:

mean	sd
22.238095	7.090603
(1.547296)	(1.094104)



Slika 19: Prilagodba na log-normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za ganit dopiran manganom.

Na slici 19 vidimo prilagodbu naših podataka na log-normalnu raspodjelu. Prema obliku histograma se može vidjeti da ova raspodjela bolje odgovara podacima od normalne, jer se vidi asimetričnost.

Zakrivljenost Q-Q i P-P grafova ukazuje na asimetričnost raspodjele, ali i pokazuje najveće odstupanje od teorijske raspodjele za podatke između 30 i 35 nm.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

Fitting of the distribution 'lnorm' by maximum likelihood
Parameters:

	estimate	Std. Error
meanlog	3.0484015	0.07290819
sdlog	0.3341073	0.05155180

Ganit dopiran manganom		
normalna raspodjela	veličina čestica (nm)	22.2±1.5
	standardna devijacija (nm)	7.1±1.1
log-normalna raspodjela	logaritam veličine čestica	3.05±0.07
	logaritam standardne devijacije	0.33±0.05

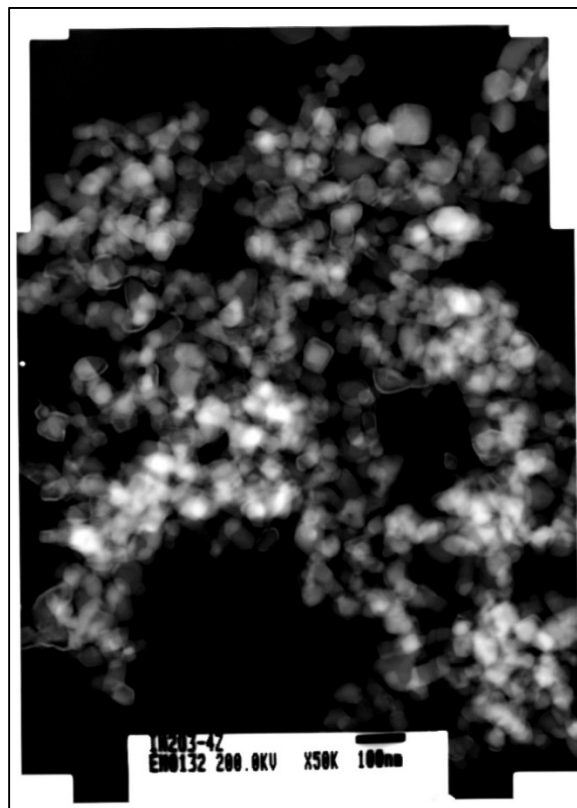
Tablica 8: Statistički podaci za ganit dopiran manganom.

Na tablici 8 nalazi se sumarni prikaz statističkih podataka za obje raspodjele za ganit dopiran manganom. I u ovom slučaju je standardna devijacija za normalnu raspodjelu velika,

što pokazuje da ta raspodjela ne odgovara empirijskim podacima. Iz log-normalne srednje vrijednosti možemo izračunati srednju vrijednost veličine čestica za tu raspodjelu te dobivamo vrijednost 21.1 nm.

5.4 Kositrom dopirani indijev oksid (ITO)

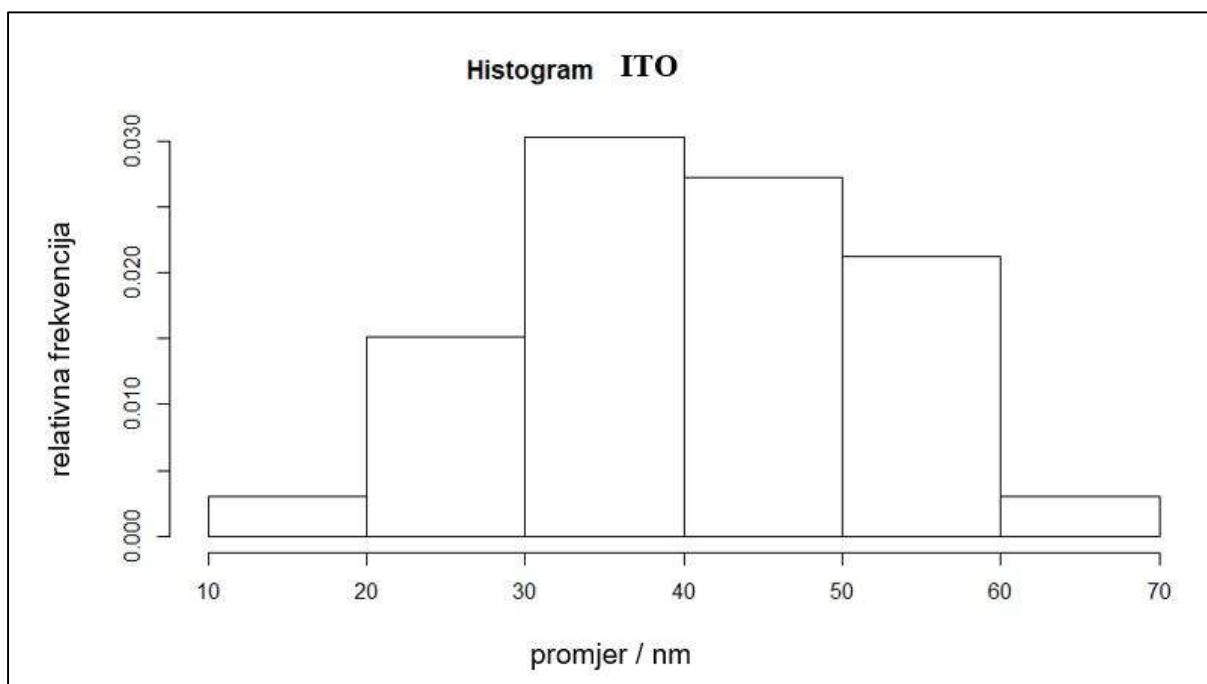
Kositrom dopiran indijev oksid (In_2O_3) koji se često označava ITO je dobro poznat vodljiv oksid koji ima izvrsna optička i električna svojstva: visoku propusnost u vidljivom dijelu spektra, visoku reflektivnost u infracrvenom području i gotovo metalnu vodljivost. ITO se često koristi u izradi vodljivih prozirnih premaza kod solarnih ćelija, lcd ekrana, optoelektroničkih uređaja, senzora i raznih zrcala koje reflektiraju toplinu. Filmovi ITO mogu se proizvesti velikim brojem raznih depozicijskih tehnika, kao što su evaporacija, piroliza sprejanjem, sol-gel metodama, mokrom kemijskom depozicijom, pulsnom laserskom depozicijom ili depozicijom uz pomoć ionske zrake. Materijal koji je analiziran u ovom radu dobiven je sol-gel metodom gdje se monomeri pretvaraju u koloidnu otopinu (sol) koja onda djeluje kao prekursor za mrežu (gel) diskretnih čestica. Više detalja o sintezi i analizi ovog uzorka može se naći u referenci [7].



Slika 20: ITO – slika je dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom, detalji se vide ispod slike. Primjer mikroskopije tamnog polja (dark field).

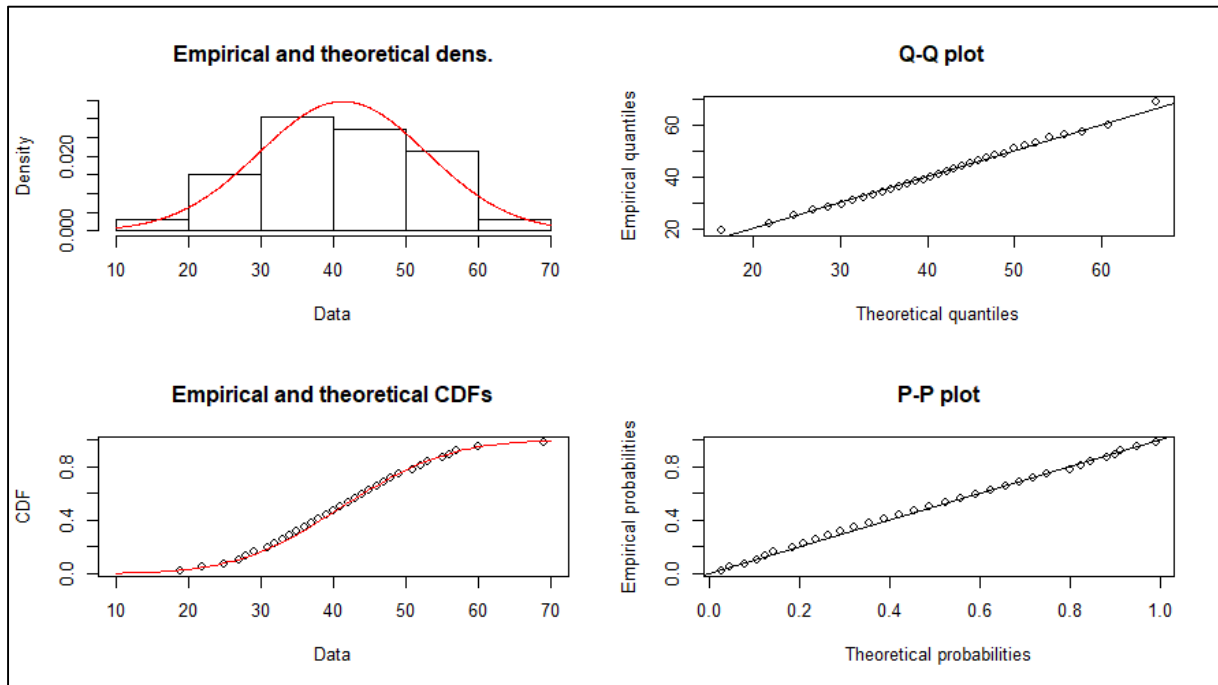
r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer	r.br.	promjer
1	39	26	39	51	38	76	44
2	31	27	33	52	27	77	46
3	34	28	56	53	39	78	45
4	57	29	31	54	29	79	31
5	45	30	40	55	28	80	31
6	40	31	41	56	47	81	27
7	38	32	40	57	49	82	57
8	43	33	41	58	46	83	32
9	36	34	25	59	39	84	36
10	33	35	36	60	52	85	44
11	60	36	34	61	35	86	36
12	31	37	36	62	27	87	43
13	35	38	25	63	45	88	31
14	35	39	38	64	39	89	42
15	38	40	36	65	38	90	51
16	39	41	35	66	19	91	38
17	31	42	42	67	53	92	28
18	48	43	38	68	43	93	36
19	32	44	41	69	55	94	33
20	42	45	49	70	44	95	31
21	49	46	36	71	38	96	37
22	47	47	37	72	38	97	22
23	37	48	38	73	52	98	27
24	55	49	32	74	42	99	44
25	49	50	28	75	28	100	69

Tablica 9: Izmjereni promjeri čestica za ITO.



Slika 21: Histogram dobivenih raspodjela promjera čestica za ITO.

Prema histogramu na slici 21 se može primijetiti da ovaj uzorak sadrži čestice većeg promjera u odnosu na drugi i treći uzorak, ali manjeg od prvog uzorka. Veličine promjera se kreću od 10 do 70 nm.

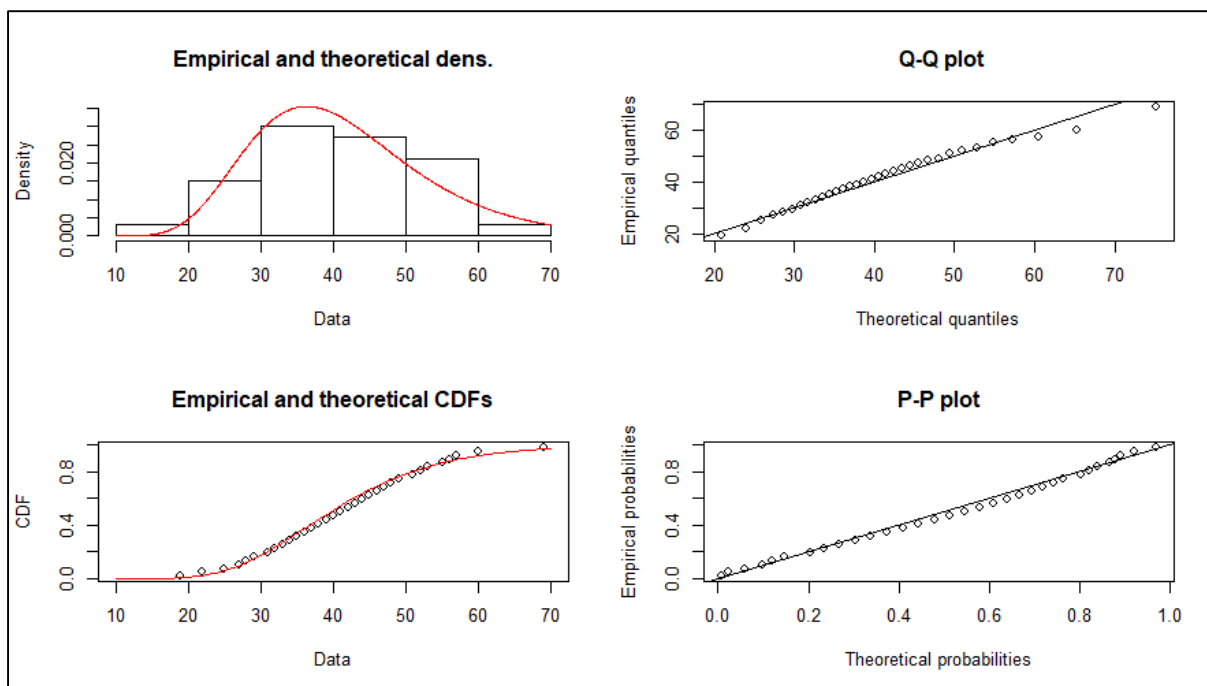


Slika 22: Prilagodba na normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za ITO.

Na slici 22 vidimo prilagodbu empirijskih podataka na normalnu raspodjelu. Prema obliku histograma se može zaključiti da podaci ne odgovaraju raspodjeli, jer nisu simetrični. Asimetričnost se može vidjeti i po odstupanju čestica od Q-Q grafa.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

```
Fitting of the distribution ' norm ' by maximum likelihood
Parameters:
mean          sd
  41.303030   11.524637
( 2.006182)  ( 1.418585)
```



Slika 23: Prilagodba na log-normalnu raspodjelu s pripadajućim parametrima za ITO.

Na slici 23 vidimo prilagodbu naših podataka na log-normalnu raspodjelu. Prema obliku histograma se može vidjeti da ova raspodjela bolje odgovara podacima od normalne, jer se vidi asimetričnost, što se vidi i iz ostalih grafova vjerojatnosti.

Ispis iz programa daje odgovarajuće parametre:

Fitting of the distribution 'lnorm' by maximum likelihood
Parameters:

	estimate	Std. Error
meanlog	3.6792349	0.05152360
sdlog	0.2959805	0.03643081

ITO		
normalna raspodjela	veličina čestica (nm)	41.3±2.0
	standardna devijacija (nm)	11.5±1.4
log-normalna raspodjela	logaritam veličine čestica	3.68±0.05
	logaritam standardne devijacije	0.30±0.04

Tablica 10: Statistički podaci za ITO.

Na tablici 10 nalazi se sumarni prikaz statističkih podataka za obje raspodjele za ITO. Ponovo je standardna devijacija za normalnu raspodjelu velika, što pokazuje da ta raspodjela ne odgovara podacima. Iz log-normalne srednje vrijednosti možemo izračunati srednju vrijednost veličine čestica za tu raspodjelu te dobivamo vrijednost 39.6 nm.

6 Zaključak

Iz statističke analize provedene u R-u, usporedbom grafičkog prikaza vidi se da log-normalna raspodjela bolje odgovara eksperimentalnim podacima. Razlika u odnosu na normalnu raspodjelu nije velika, jer se radi o relativno malom broju mjerenja (promjera čestica). Korišteno je 100 mjerenja, a u ranije spomenutim radovima se radi o nekoliko tisuća mjerenja.

Dodatni uvjeti koji su mogli utjecati na rezultate su sljedeći:

- kad se poveća slika kako bi se mogli izmjeriti promjeri čestica, time se zamagli rub čestice, što povećava grešku u određivanju promjera čestice,
- čestice su grupirane u grozdove (eng. *clusters*) i preklapaju se, što također otežava prepoznavanje rubova čestica,
- prilikom ručnog mjerenja manjeg broja čestica, odabiru se čestice koje su lakše vidljive, čime se može nesvjesno utjecati na dobivenu raspodjelu tj. na veličinu čestica kojoj se mjeri promjer.

Dobivanje grafičkog prikaza statističkih raspodjela se pokazalo jednostavno uz uvjet korištenja odgovarajućih grafičkih paketa koji su već prilagođeni za tu namjenu, a kako se radi o softveru s otvorenim pristupom, kod se može dodatno podesiti. Bez odgovarajućeg softvera, izrada sličnih proračuna bi bila znatno teža te se R može preporučiti u slučajevima kada se radi o statističkim izračunima.

Literatura

- [1] Granqvist, C. G., Buhrman, R. A. Ultrafine metal particles. // Journal of Applied Physics, 47 (1976); str. 2200-2219.
- [2] Smith, J.E., Jordan, M.L. Mathematical and graphical interpretation of the log-normal law for particle size distribution analysis // Journal of Colloid Science, 19 (1964) 6 ; str. 549-559.
- [3] Kril, C. E., Birringer, R. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis // Philosophical Magazine A, Vol. 77 (1998) 3; str. 621-640.
- [4] Lončarek, I., et al. Composition and morphology investigation of NiCoB nanoparticles, as-prepared and coated by SiO₂ // Croatica chemica acta, 86 (2013), 3; 297-307.
- [5] Bijelić, M., et al. Long cycle life of CoMn₂O₄ lithium ion battery anodes with high crystallinity // Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015), 28; 14759-14767.
- [6] Vrankić, M., et al. Microstructure of sol-gel derived Mn-doped gahnite: Correlation of TEM and XRD investigations // Journal of physics and chemistry of solids, 75 (2014), 11; 1240-1244.
- [7] Popović, J., et al. Effect of tin level on particle size and strain in nanocrystalline tin-doped indium oxide (ITO) // Materials Science & Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology, 176 (2011), 2; 93-98.
- [8] Principle of TEM, http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html, 1.12.2019.
- [9] The R Project for Statistical Computing, <http://www.r-project.org/>, 1.12.2019.
- [10] The R Manuals, <http://cran.r-project.org/manuals.html>, 1.12.2019.
- [11] The Comprehensive R Archive Network, <http://cran.rstudio.com/>, 1.12.2019.
- [12] Radović, A. Upoznavanje sa sintaksom jezika R i njegova primjena u osnovnoj statističkoj i grafičkoj analizi podataka (S720): Sveučilišni računski centar, 2015.

Dodatak A: Naredbe korištene u programu R

Prilikom izračuna korištene su sljedeće naredbe (objašnjenja se nalaze ispod naredbe u formi komentara).

```
install.packages()
# instalira potrebne pakete, ako već nisu uključeni

> library(dplyr)
# poziva osnovni statistički paket za prikaz statističkih parametara

> library(readxl)
# paket koji omogućava čitanje Excel (.xls i .xlsx formata)

> hist(mjerenja_df$mjerenja, prob = TRUE)
# grafički prikaz histograma s relativnim frekvencijama
# za lakšu manipulaciju podacima koristi se podatkovni okvir (dataframe)

> library(fitdistrplus)
# statistički paket za prilagodbu statističkih raspodjela

> fitdist(mjerenja_df$mjerenja, "norm")
# prilagodba normalne raspodjele i prikaz osnovnih parametara (srednja
vrijednost, st. devijacija)

> plot(fitdist(mjerenja_df$mjerenja, "norm"))
# grafički prikaz normalne raspodjele i prikaz odgovarajućih parametara

> fitdist(mjerenja_df$mjerenja, "lnorm")
# prilagodba log-normalne raspodjele i prikaz osnovnih parametara (srednja
vrijednost, st. devijacija)

> plot(fitdist(mjerenja_df$mjerenja, "lnorm"))
# grafički prikaz log-normalne raspodjele i prikaz odgovarajućih parametara
```


Dodatak B: Implementacija u nastavi informatike

Na nastavi informatike, učenici se upoznaju s radom u aplikacijama za tablično računanje. Obično se u izračunima i vizualizacijama koristi Excel, koji je dio Microsoft Office uredskog paketa. Učenici su također već upoznati s naredbama u nekim programskim jezicima kao što su C, C++ ili Python, te mogu koristiti postojeće znanje osnova programiranja. Učenici će koristiti program RStudio za vizualizaciju osnovnih statističkih parametara. Mogu se koristiti podaci dobiveni mjerenjem na satu fizike kako bi se povezali fizikalni i statistički koncepti.

Škola: Gimnazija

Razred: 2.

Nastavni predmet: Informatika

Nastavna cjelina: Programiranje

Nastavna jedinica: Upoznavanje programskog jezika R i vizualizacija pojmova iz statistike

Trajanje: 2 školska sata

Mjesto održavanja nastave: Računalna učionica

Odgojno obrazovni ciljevi i zadaci:

a) Materijalni

Učenici trebaju naučiti pokrenuti program R pomoću grafičke okoline RStudio. Upoznat će se s izgledom programa koji se sastoji od četiri dijela: editora koji olakšava provjeru sintakse jezika i podržava direktno izvođenje koda, konzole, dijela za prikaz okoline ili povijesti te dijela za prikaz grafike ili paketa. Zatim se učenici trebaju upoznati s izbornicima koje će koristiti u radu. Učenici će naučiti postaviti radnu okolinu i osnovne parametre za početak rada s programom. Zatim će se upoznati s naredbama za prikaz statističkih parametara. Primijenit će izračun na podacima ranije dobivenim mjerenjem.

b) Funkcionalni

- Razvijanje sposobnosti kategorizacije.
- Razvijanje sposobnosti analize problema na sastavne elemente.
- Razvijanje sposobnosti obraćanja pažnje na detalje.

- Razvijanje sposobnosti rješavanja problema programiranjem.

c) Odgojni

- Poticanje suradnje u radu.
- Razvijanje tolerancije prema različitim načinima rješavanja problema.

Nastavna sredstva i pomagala:

Računalo s instaliranim programom RStudio, projektor.

Nastavne metode:

Usmeno izlaganje, demonstracija, praktičan rad na računalu, rad u grupama.

Nastavni proces:

- Započet ćemo kratkim razgovorom o programskim jezicima koje poznaju. Učenici će reći koje jezike su do sada koristili i u kojim situacijama.
- Učenike ćemo upoznati s mogućnošću korištenja programskog jezika R za statističku obradu podataka. Učenici će nabrojiti područja u kojima se trebaju koristiti statistički izračuni.
- Pokretanje programa RStudio. Pokretanje je moguće na tri različita načina, kao i za ostale instalirane programe.
- Upoznavanje s izgledom programa RStudio.
- Upoznavanje s osnovnim izbornicima i opcijama unutar izbornika.
- Postavljanje radne okoline i osnovnih parametara za početak rada s programom.
- Upoznavanje osnovnih naredbi za prikaz statističkih parametara. (Naredbe su navedene u Dodatku A.)
- Unos podataka i izračun te usporedba statističkih parametara.
- Spremiti rad u obliku projekta RStudio.

Napomena:

S obzirom da su programi R i RStudio dostupni u otvorenom pristupu, učenici ga mogu koristiti i kod kuće na svojem računalu. Time će ponoviti stečeno znanje, kao i potaknuti istraživački pristup programiranju.