

Niskotemperaturne fazne pretvorbe u piroglutaminskoj kiselini

Opačak, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:428609>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marko Opačak

NISKOTEMPERATURNE FAZNE
PRETVORBE U PIROGLUTAMINSKOJ
KISELINI

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I TEHNIKE

Marko Opačak

Diplomski rad

**Niskotemperaturne fazne pretvorbe u
piroglutaminskoj kiselini**

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2021.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Željku Skoki na pomoći, motivaciji i korisnim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada. Veliko hvala mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i bodrila me tijekom cijelog školovanja. Neizmjerne zahvala Suzani na motivaciji, pogotovo kad je nestalo moje. Također, zahvala prijateljima s kojima sam prolazio kroz sve nedaće, ali i uspjehe i od kojih sam puno naučio.

Sažetak

Promjenom temperature nekog materijala prelazimo iz područja ravnotežnog stanja jedne faze u područje druge faze pri čemu dolazi do određenog preuređenja atoma kristalne rešetke i to nazivamo faznom pretvorbom. U ovom diplomskom radu ispitivan je niskotemperaturni fazni prijelaz piroglutaminske kiseline i to hlađenjem sa 170K na 90K. Metodom rendgenske difrakcije u polikristalu uočeno je da se fazni prijelaz dogodio se pri određenoj temperaturi, da su bridovi jedinične ćelije, posljedično tome i volumen jedinične ćelije, promijenili svoje vrijednosti koje su kasnije analizirane u rezultatima ovog diplomskog rada. Na jednom bridu jedinične ćelije uočen je negativan koeficijent termalne ekspanzije. Za potrebe ovog rada proučavana je L-PGA, kiralna forma PGA. Utočnjavanje strukturnih parametara jedinične ćelije piroglutaminske kiseline izvršeno je Rietveldovom metodom u programu X'Pert HighScore v3.0. Naša mjerenja su potvrdila rezultate prijašnjih istraživanja.

Ključne riječi: fazne pretvorbe, rendgenska difrakcija, Rietveldova metoda, L-PGA

Abstract

By changing the temperature of a material, we are shifting from the equilibrium region of one phase to the region of the second phase, during which a certain rearrangement of the atoms of the crystal lattice occurs, and this is called phase transformation. In this diploma thesis, the low - temperature phase transition of pyroglutamic acid was investigated by cooling from 170K to 90K. It was observed by powder X-ray diffraction in that the phase transition occurred at a certain temperature, that the edges of the unit cell, and consequently the volume of the unit cell, changed their values which were later analyzed in the results of this thesis. A negative coefficient of thermal expansion was observed at one edge of the unit cell. For the purposes of this paper, L-PGA, the chiral form of PGA, was studied. The refinement of the structural parameters of the pyroglutamic acid unit cell was performed by the Rietveld method in X'Pert HighScore v3.0. Our measurements confirmed the results of previous research.

Keywords: phase transitions, powder X-ray diffraction, Rietveld method, L-PGA

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski uvod.....	2
2.1. Kristalna struktura.....	2
2.2. Polimorfizam	4
2.3. Termoodskočni efekt	5
3. Fazne pretvorbe	6
3.1. Definicija fazne pretvorbe.....	6
3.2. Podjele faznih pretvorbi i mehanizam pokretanja	7
3.3. Karakteristike difuzijskih pretvorbi	10
3.4. Karakteristike nedifuzijskih (martenzitnih) pretvorbi	11
3.5. Difuzija na malim i velikim udaljenostima.....	12
3.6. Fazni prijelaz kod L-PGA.....	13
4. Rendgenska difrakcija u polikristalu	14
4.1. Rendgensko zračenje	14
4.2. Laueove jednadžbe	15
4.3. Braggov zakon	18
4.4. Osnove određivanja kristalne strukture	20
4.5. Metoda rendgenske difrakcije u polikristalu - principi i primjena	23
4.6. Primjena rendgenske difrakcije	26
5. Rietveldova metoda	27
5.1. Utočnjavanje strukturnih parametara.....	27
5.2. Računalni program PANalytical X'Pert High Score v3.0	28
5.2.1. Radni prozori	29
5.2.2. Alatne trake	32
6. Mjerni instrument – Bruker Discover D8.....	33
7. Eksperiment i rezultati.....	37
7.1. Određivanje kristalne strukture polimorfnih faza.....	38
8. Zaključak	48
9. Metodički dio – Prijenos i pretvorba električne energije	49

9.1. Nastavna priprema	49
Dodaci.....	63
Literatura	68

1. Uvod

Svaka tvar određenog kemijskog sastava, primjerice voda (H_2O), može postojati u različitim homogenim oblicima, različitih svojstava, koja zovemo stanja (plinovito, tekuće, čvrsto). Međutim, u nekom stanju može, u ovisnosti o vanjskim faktorima (tlak, temperatura) postojati više različitih prostornih uređenja atoma ili molekula. Primjerice, voda u čvrstom stanju, što u praksi nazivamo ledom, može postojati u više različitih kristalnih struktura koje nazivamo fazama. Promjenom temperature prelazimo iz područja ravnotežnog stanja jedne faze u područje druge faze pri čemu dolazi do određenog preuređenja atoma i to nazivamo faznom pretvorbom. Za razliku od ravnotežnih faza, gdje su točkasti defekti, dislokacije, pogreške u slijedu mrežnih ravnina i međufazne granice praktički nebitni za opisivanje ravnotežnih faza, kod faznih transformacija imaju itekako važnu ulogu. Svaka fazna pretvorba zahtijeva preuređenje atomske strukture, dakle pomake atoma, što nam ukazuje na osnovnu definiciju fazne pretvorbe. [6]

Većina pretvorbi događa se preko polimorfnih promjena, gdje bez promjene koncentracije dolazi do promjene kristalne strukture ili preko procesa precipitacije, gdje su na višoj temperaturi otopljeni atomi nekog elementa u jednofaznoj čvrstoj otopini, a na nižim temperaturama postaju prezasićeni te se izlučuju u obliku precipitata u dvofazni sustav te se u osnovnoj matrici mijenja koncentracija otopljenih atoma. Pojava nove faze događa se preko važnog procesa koji nazivamo nukleacija i rast. U principu riječ fazna pretvorba/transformacija odnosi se na prilično preuređenje strukture.

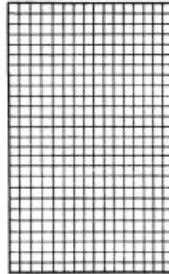
U ovom diplomskom radu istraživana je niskotemperaturna fazna pretvorba piroglutaminske kiseline, točnije njene kiralne forme, L-PGA, metodom rendgenske difrakcije u polikristalu. Cilj mjerenja bio je opaziti faznu pretvorbu. Uočeno je da se fazna pretvorba događa na određenoj temperaturi i pritom se na difraktogramima jasno vidi promjena u položaju i intenzitetu difrakcijskih maksimuma što nam sugerira da je došlo do fazne pretvorbe. Strukture dviju faza (niskotemperaturne α' i visokotemperaturne α) utočnjene su Rietveldovom metodom u programu X^{ray} Pert HighScore v 3.0.

Obradom dobivenih podataka izračunali smo koeficijente termičke ekspanzije i za jedan brid dobili negativni koeficijent termičke ekspanzije što je izuzetno rijetka pojava, ali koja je karakteristična za termoodskočne materijale u koje spada i piroglutaminska kiselina.

2. Teorijski uvod

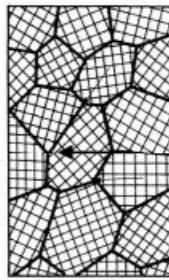
2.1. Kristalna struktura

Kristali se, ako izuzmemo defekte, izuzetno rijetko pojavljuju kao samostalni kristali i tada ih nazivamo jediničnim kristalima (slika 2.1).



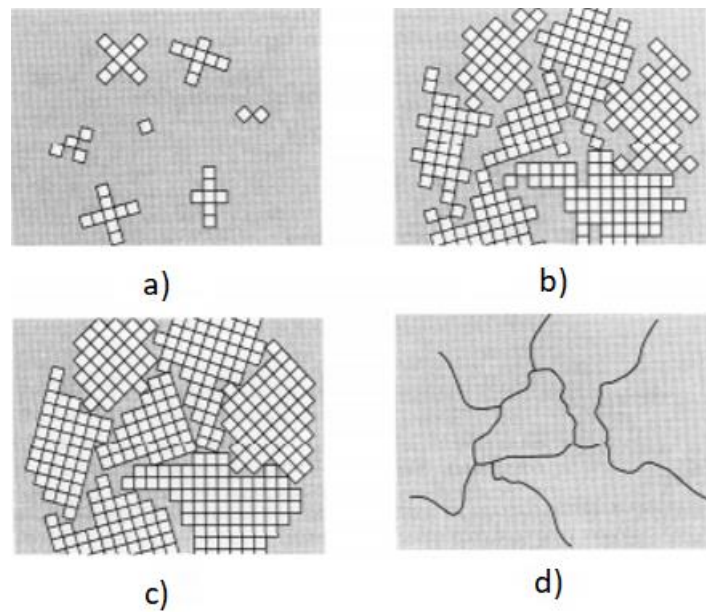
Slika 2.1 Jedinični kristali [6]

Za njihovo dobivanje potrebni su posebni uvjeti priprave da bi dobili veći jedinični kristal. U stvarnom životu materijali se uobičajeno pojavljuju u obliku polikristala, a definiramo ih kao mnoštvo uzajamno spojenih jediničnih kristala (slika 2.2).



Slika 2.2 Polikristal [6]

Tada te male jedinične kristale nazivamo kristalitima. Nastanak polikristalnog materijala ili polikristala možemo predočiti procesom skrućivanja (kristalizacije) taljevine (slika 2.3).



Slika 2.3 Kristalizacija taljevine [6]

Za vrijeme hlađenja u taljevini nastaje nekolicina izuzetno malenih kristalita (jezgre kristalizacije), međusobno različito kristalografski orijentiranih (slika 2.3a) koji nastavljaju rast (slika 2.3b) sve dok ne naiđu na druge kristalite (slika 2.3c). Nakon potpune kristalizacije pojavljuje se kristalni materijal sastavljen od puno međusobno spojenih malih monokristala/kristalita kojeg nazivamo polikristal (slika 2.3d).

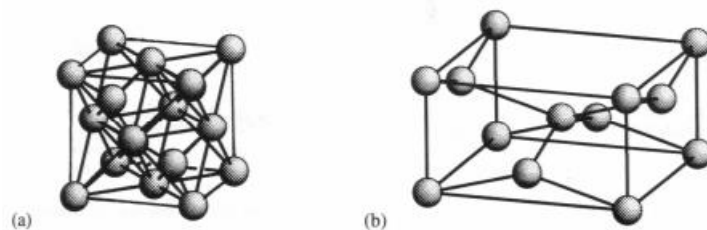
Kristaliti u polikristalima imaju različite međusobne kristalografske orijentacije (međusobno su zakrenuti za određeni kut) i u pravilu su različitih veličina i oblika. Spojna uska područja između kristalita su nepravilne strukture i nazivaju se, u slučaju iste strukture i kemijskog sastava, granice kristalita. U slučaju kristalita različite strukture i kemijskog sastava ta granično dodirna područja zovu se fazne ili međufazne granice. Ovisno o veličini kristalita razlikujemo dvije podgrupe polikristalnih materijala. Ako su kristaliti reda veličine mikrometra nazivamo ih mikrokristalnim, a u slučaju nanometarskih veličina nanokristalnim. Bitna razlika između monokristala i polikristala su upravo međukristalitne odnosno međufazne granice, koje se sastoje od manje gusto pakiranih atoma, što naročito dolazi do izražaja kod nanomaterijala te daje posebno svojstvo takvim materijalima.

2.2. Polimorfizam

Riječ polimorfizam se sastoji od grčkih riječi "poly", što znači mnogo i "morphe", što znači struktura ili oblik. Spajanjem tih dviju riječi dobijamo pojam koji označava raznolikost oblika. U kristalografiji (ili znanosti o materijalima općenito) sustave čije su kristalne strukture različite, ali tekuće i plinovite faze jednake nazivamo polimorfima. Polimorfizam materijala u kristalografiji je svojstvo molekula u kristalu koje mogu biti uređene na više načina. Takvi materijali mogu imati različita svojstva, unatoč tome što su građeni od jednakih molekula.

Mnogi materijali imaju različite kristalne strukture na nižim i višim temperaturama ili na različitim tlakovima. Polimorfizam je općeniti naziv pojave, odnosno polimorfne pretvorbe, a ako se radi o čistim elementima onda se pojava često naziva alotropija, a strukture alotropske faze ili forme. Polimorfne pretvorbe najčešće za sobom povlače i promjenu fizičkih svojstava kao što su gustoća, električna vodljivost, mehanička svojstva i drugo.

PRIMJER: Kositar, koji iznad 13.3°C ima tetragonsku strukturu, vodi struju (t.z. metalni kositar $\beta\text{-Sn}$; slika 2.4b), jako je plastičan, te se često koristi za ukrasne predmete (vaze, svijećnjaci). Međutim, ispod te temperature metalni kositar vrlo sporo prelazi u t.z. sivi $\alpha\text{-Sn}$ kositar (slika 2.4a), koji ima kubnu rešetku dijamantnog tipa i vrlo je lomljiv. Osim toga dolazi do promjene volumena za oko 27% te velikih unutarnjih naprezanja što uzrokuje pucanje i raspad materijala u fini prašak. [6]



Slika 2.4 Alfa i beta faza kositra [6]

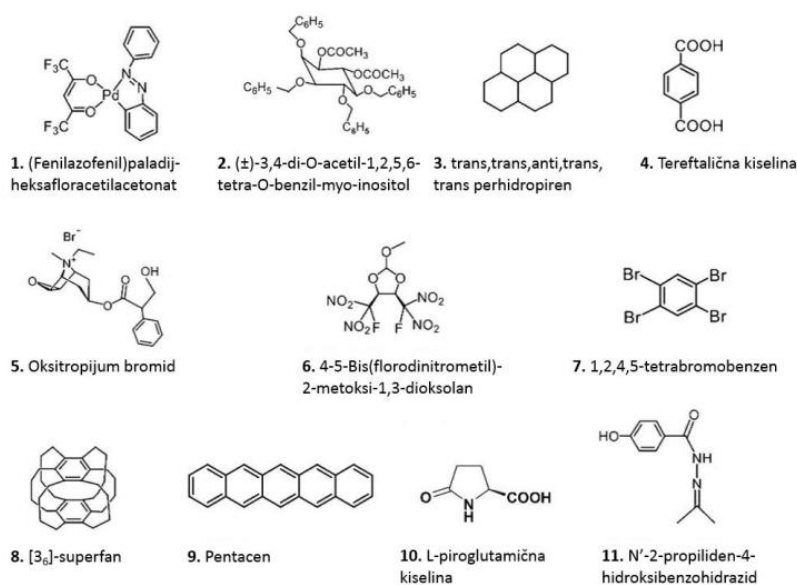
Dosad utvrđena svojstva polimorfa općenito su:

- Različita tališta i vrelišta te različite gustoće plinovite faze
- Prijelaz iz niskotemperaturne faze (A) u visokotemperaturnu (B) odvija se na određenoj temperaturi prijelaza

- Niskotemperaturna faza (A) ne može postojati na temperaturi iznad temperature prijelaza, ali B može ispod, tj. faza A je metastabilna
- Ispod temperature prijelaza, faza B prijeći će u A prilikom kontakta s A
- U nekim slučajevima B može prijeći u A bez kontakta s A mehaničkim podražajem
- Prilikom prijelaza A u B dolazi do apsorpcije topline

2.3. Termoodskočni efekt

Jedan od najmanje proučavanih, ali vjerojatno najimpresivnijih procesa vezanih za molekulske jedinične kristale, jest "skakanje" kristala prilikom grijanja/hlađenja pri određenoj temperaturi. Fenomen je prvi puta zabilježen 1983. godine te je kasnije nazvan termosolientni (termoodskočni) efekt. Sam efekt usko je povezan s faznim prijelazom, popraćenim anizotropnim promjenama volumena jedinične ćelije kristala, što je djelomično usporedivo s prijelazom martenzitskog tipa. U posljednjih dvadeset godina zabilježeno je dvadesetak različitih kristala kod kojih je primijećeno skakanje prilikom grijanja ili hlađenja. Na slici 2.5 prikazano je jedanaest prvootkrivenih termoodskočnih kristala, a samo u slučaju njih 6 su uspješno određene kristalne strukture obiju faza vezanih za efekt (niskotemperaturnih, odnosno visokotemperaturnih). Usporedba njihovih struktura pokazala je da termoodskočne faze imaju slične kristalne strukture jednake simetrije, ali uz malo različita međusobna uređenja molekula i različite parametre jedinične ćelije.



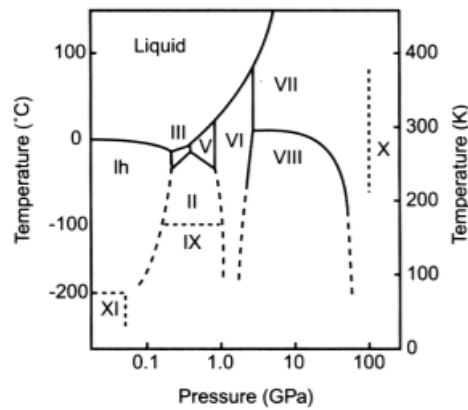
Slika 2.5 Termosolientni kristali[11]

Nekad je termoodskočni efekt bio samo zanimljivost, a u današnje vrijeme počinje se otkrivati bogata i uzbudljiva fizika i kemija kristala, nova svojstva i potencijal molekulnih kristala. Nekoliko nedavno proučenih termoodskočnih materijala imaju termoodskočni efekt u suglasnosti s izometrijskim (očuvana prostorna grupa) faznim prijelazom prvog reda bez difuzije koji podsjeća na prijelaze uočene kod neorganskih martenzita. Promjena volumena povezana s faznim prijelazom je mala, ali anizotropna. Prostorno napredovanje fazne fronte termoodskočnih materijala je mnogo brže nego kod ostalih materijala. Mjerenja nanoindentacije pokazala su neuobičajeno veliku elastičnost (mekoću) takvih materijala. Vjeruje se da je elastičnost ključna za generiranje velikih unutarnjih naprezanja koje maksimalno odgađaju faznu pretvorbu do točke naglog prijelaza. Nakon toga fazna pretvorba napreduje veoma brzo i širi se čitavim kristalom. Piroglutaminska kiselina (PGA) je posebna zbog sljedećih razloga: kristali obje kiralne forme pokazuju termoodskočni efekt tijekom hlađenja i grijanja, a efekt se događa uz zadržavanje neoštećene kristalne strukture tijekom visokotemperaturnog faznog prijelaza (čak i nakon ponavljanja ciklusa više puta). Sličnosti termalnog ponašanja PGA, organske molekule i paladijevog kompleksa ukazuju na jaku anizotropnu distorziju strukture prije termoodskočnog faznog prijelaza. Ovaj rezultat ukazuje na to da se u potrazi za drugim termoodskočnim materijalima treba usredotočiti na meke materijale, lišene trodimenzionalnih vodikovih veza, koji pokazuju jaku pozitivnu i/ili negativnu termalnu ekspanziju te prolaze fazne prijelaze pri hlađenju ili grijanju. Nedavni napredak u primjeni analize nanoindentacijom je omogućio nove uvide u mehanička svojstva molekulnih kristala i obećava nov put u otkrivanju termoodskočnih materijala. [12]

3. Fazne pretvorbe

3.1. Definicija fazne pretvorbe

Svaka tvar određenog kemijskog sastava, primjerice voda (H_2O), može postojati u različitim homogenim oblicima, različitih svojstava, koja zovemo stanja (plinovito, tekuće, čvrsto). Međutim, u nekom stanju može, u ovisnosti o vanjskim faktorima (tlak, temperatura) postojati više različitih prostornih uređenja atoma ili molekula. Primjerice, voda u čvrstom stanju, što u praksi nazivamo ledom, može postojati u više različitih kristalnih struktura. Na slici 3.1 su te različite kristalne strukture označene rimskim brojevima i nazivamo ih fazama.



Slika 3.1 Fazni dijagram vode[6]

Kod konstantnog tlaka, za različite temperature i kemijski sastav, u spoju dvaju elemenata također dobivamo različite kristalne strukture-faze, a ravnotežni fazni dijagrami daju nam uvid u vrstu faza. Promjenom temperature prelazimo iz područja ravnotežnog stanja jedne faze u područje druge faze pri čemu dolazi do određenog preuređenja atoma i to nazivamo faznom pretvorbom. Za razliku od ravnotežnih faza, gdje su točkasti defekti, dislokacije, pogreške u slijedu mrežnih ravnina i međufazne granice praktički nebitni za opisivanje ravnotežnih faza, kod faznih transformacija imaju itekako važnu ulogu. Svaka fazna pretvorba zahtijeva preuređenje atomske strukture, dakle pomake atoma, što nam ukazuje na osnovnu definiciju fazne pretvorbe. [6]

3.2. Podjele faznih pretvorbi i mehanizam pokretanja

Većina pretvorbi događa se preko polimorfnih promjena, gdje bez promjene koncentracije dolazi do promjene kristalne strukture ili preko procesa precipitacije, gdje su na višoj temperaturi otopljeni atomi nekog elementa u jednofaznoj čvrstoj otopini, a na nižim temperaturama postaju prezasićeni te se izlučuju u obliku precipitata u dvofazni sustav, te se u osnovnoj matrici mijenja koncentracija otopljenih atoma. Pojava nove faze događa se preko važnog procesa koji nazivamo nukleacija i rast. U principu riječ fazna pretvorba/transformacija odnosi se na prilično preuređenje strukture. Te reakcije se odlikuju po tzv. pogonskoj sili koja se definira kao razlika početnih i konačnih slobodnih energija (Gibbsove slobodne energije). Praktički svi materijali koji se upotrebljavaju u praksi su na neki način prošli termičke postupke (da bi se dobila željena svojstva) u kojima se mijenjala mikrostruktura i faze. Tako se primjerice slitine aluminija ne bi mogle upotrebljavati u praksi

bez poznavanja procesa "precipitacije iz čvrste otopine", ali se pri tome ne dozvoljava da se postigne ravnotežno stanje, već se proces zaustavlja u nekom momentu, kada se pojavljuju određeni metastabilni precipitati, primjerice Guinier-Prestonove zone. U većini pretvorbi dolazi do gibanja granice između početne i nove faze. Pojavljuju se dvije mogućnosti: prva je tzv. mehanizam difuzije (atomi se gibaju kroz granicu), a druga nedifuzijska u kojoj novi kristal raste u početnoj matrici preko principa smicanja atoma (vrlo mali pomaci atoma). Sam početak transformacije jako ovisi o malim odstupanjima (fluktuacijama) od početnih uvjeta uz važnu činjenicu da li te fluktuacije povisuju ili snižavaju slobodnu energiju. Prisjetimo se da je u procesima u kojima su temperatura i tlak konstantni, stabilno kristalno stanje kod svakog termodinamičkog procesa opisano (definirano) minimalnom vrijednošću Gibbsove energije:

$$G=U+PV-TS \quad (3.1)$$

Zahtjevom da se u izotermno-izobarnim termodinamičkim procesima Gibbsova energija može samo smanjivati, određuje se kristalna struktura. No, metastabilna stanja se jako opiru takvim fluktuacijama, jer pretvorbe iz metastabilnih stanja moraju proći preko stanja više slobodne energije. Obratno, ako bilo koja infinitezimalna fluktuacija smanjuje slobodnu energiju, početno stanje je nestabilno te ne postoji energijska prepreka za pretvorbu. Pravo nestabilno stanje ima samo prijelazno postojanje, no može se dogoditi da je jedina prepreka transformaciji ograničeno gibanje atoma (primjerice otežana difuzija). J. Willard Gibbs razlikuje dvije vrste fluktuacija: one koje odgovaraju velikim preuređenjima atoma unutar malih volumena (proces i nukleacija i rast), te one koje odgovaraju malim preuređenjima atoma kroz veliki volumen (pretvorbe red-nered). Brojne pretvorbe se nazivaju heterogene, jer se u nekom prijelaznom stanju materijal može podijeliti u vrlo mala područja od kojih su neka transformirana, a neka nisu. Pretvorba počinje na točno određenim mjestima početne netransformirane faze i proces se zove nukleacija. Pokazuje se da je bilo koji sistem stabilan s obzirom na vrlo male fluktuacije. Kažemo da postoji energijska prepreka za transformaciju. Pretvorba ustvari kreće kada se stvori dovoljno veliki volumen nove faze, iako još uvijek mali, nazvan kritična veličina jezgre. Apsolutni iznos razlike slobodnih energija početne i nove faze, mora biti veći od iznosa energije potrebne da se stvori fazna granica između početne i nove faze. Naime, početna vrlo mala jezgra ima veliku površinu u usporedbi s volumenom uslijed čega posjeduje višu slobodnu energiju nego nepretvorena faza. To je ustvari osnova tzv. procesa pretvorbe nazvanog nukleacija i rast. Bitno je da se faznom pretvorbom slobodna entalpija (energija) sistema smanji ($\Delta G < 0$). U

principu pretvorba između faza različitih struktura nemoguća je bez procesa nukleacije. S druge strane, ako ne postoji energijska barijera, pretvorba može započeti simultano u svim dijelovima početne faze i proces se zove homogena pretvorba. Fazne granice praktički ne postoje, pa bi se moglo reći da su granice difuzne a ne oštre i homogene pretvorbe pojavljuju se u principu u tzv. red-nered pretvorbama. U početku istraživanja faznih pretvorbi, heterogene pretvorbe su se dosta strogo dijelile u dvije velike grupe: difuzijske i nedifuzijske ili martenzitne pretvorbe. Bitna značajka martenzitnih transformacija je da ne postoji aktivacijska energija; no pokazalo se tijekom godina da je to prejednostavna podjela i da neke termički aktivirane transformacije pokazuju tipična martenzitna svojstva. Često se pretvorbe dijele na "interface controlled", ako se atomski procesi događaju u neposrednoj blizini pretvorbene granice, odnosno na "diffusion controlled", ako atomi difundiraju relativno daleko ("tisuću atomskih skokova"). Posebni tipovi pretvorbe jesu dendritičan rast ("dendritic growth"), diskontinuirana precipitacija, eutektoidalni raspad, spinodalni/spinodni raspad, itd. Nema neke dobro definirane podjele. Spomenimo neke podjele koje se ipak češće susreću:

A) Termodinamička shema: Uveo ju je P. Ehrenfest 1933.g. i osnovu čini ponašanje derivacije Gibbsove funkcije. Ako je promjena temperature pri konstantnom tlaku dovoljno polagana, Gibbsova funkcija će biti kontinuirana funkcija temperature. Ako se prva derivacija Gibbsove energije po temperaturi mijenja diskontinuirano na temperaturi transformacije, imamo konačnu vrijednost za latentnu toplinu, te govorimo o pretvorbama prvog reda. Ako je pak druga derivacija Gibbsove energije diskontinuirana, onda govorimo o pretvorbama drugog reda.

B) Mikrostrukturalna shema: Samo ime kaže da se mikrostrukturalna shema zasniva na mikrostrukturnim promjenama prilikom pretvorbe i datira od J. W. Gibbsa iz 1948.g. Po njemu postoje samo dvije vrste pretvorbi: homogene i heterogene. Heterogena transformacija zasniva se na principu nukleacije i rasta. Heterogena pretvorba u principu počinje na nekom mjestu (ili na više mjesta, primarno na mjestima strukturnih defekata kao dislokacije, granice kristalita i sl.) i onda se širi kroz materijal, s time da cijelo vrijeme postoji oštra fazna granica između novog i početnog materijala. Ako je pak vjerojatnost početka pretvorbe jednaka u čitavom materijalu, bez potrebe da se pojave jezgre nukleacije i praktički se spontano počinje istovremeno pretvarati cijeli materijal, te ne postoji oštra granica između transformiranog i netransformiranog materijala, takva pretvorba se naziva

homogenom. Ova shema na prvi pogled izgleda dosta privlačna uslijed svoje jednostavnosti, jer na neki način odražava fizički karakter fazne pretvorbe, ali se također pokazuje kao nedovoljna.

C) Mehanistička shema: Bazira se na detaljnom opisu mehanizma fazne pretvorbe. Iako to na prvi pogled izgleda jako privlačno, postoje veliki konceptualni problemi, jer se pretvorbe mogu opisati brojnim mehanizmima te su zato potrebni vrlo detaljni eksperimenti. Primjerice, gdje je točno granica/razlika između difuzijskih, međugraničnih ("interphase controlled") i nedifuzijskih (martenzitnih) pretvorbi ni do danas nije dogovoreno i literatura je puna kontroverznih zaključaka. Primjerice, neka pretvorba koja na prvi pogled izgleda nedifuzijska zahtijeva ipak određenu difuziju na malim razmacima te je prema tome teško reći da je to sasvim nedifuzijska pretvorba. [6]

3.3. Karakteristike difuzijskih pretvorbi

Brzina pretvorbe ovisi o brzini stvaranja male kristalne jezgre i njezinog rasta. U nekim slučajevima aktivacijska energija za nukleaciju je jedini ograničavajući faktor; no u nekim sustavima aktivacijska energija za difuziju može biti jednako važna.

1) Ovisnost o vremenu: na bilo kojoj temperaturi iznos transformacije raste s vremenom sve dok nije postignuto stanje minimalne energije sistema. Međutim, na niskim temperaturama taj proces može biti tako spor da se ravnotežno stanje ne može postići u neko "realno" vrijeme, odnosno proces se ne može ni uočiti.

2) Ovisnost o temperaturi: za dovoljno dugo vrijeme, svaka pretvorba će se završiti. Ovisno o temperaturi, brzina transformacije može biti praktički neprimjetna pa sve do vrlo velikih brzina transformacije. Pretvorbe se mogu spriječiti velikom brzinom hlađenja visokotemperaturnih faza na niske temperature.

3) Ireverzibilnost pretvorbe: s obzirom da se pojedini atomi gibaju neovisno, ne postoji korelacija između početnih i konačnih položaja atoma tako da se, primjerice, nakon hlađenja i transformacije neke faze β u α , ponovnim grijanjem te pretvorbom α u β dobiva ponovo termodinamički stabilna faza β originalne kristalne strukture, ali će atomi biti na posve drugim mjestima kristalne rešetke i neće se zadržati isti oblik, veličina, međusobna orijentacija kristalita ni broj defekata (primjerice dislokacija). U tom smislu transformaciju

zovemo ireverzibilnom, iako gledajući samo kristalnu rešetku transformacija je u tom smislu reverzibilna.

4) Utjecaj plastične deformacije: pretvorbe se često pospešuju ako se prije pretvorbe materijal plastično deformira. Objašnjenje se sastoji u tome što se plastičnom deformacijom privremeno poveća broj praznina i time poveća brzina difuzije.

5) Kemijski sastav, atomski volumen, oblik nove faze: sastav početne faze ne mora biti vezan kemijskim sastavom s novom fazom. Iznimka su čisti metali, polimorfne transformacije i pretvorbe red-nered. Oblik jezgre nove faze može biti drugačiji, međutim ako je površinska energija velika, novonastala faza će težiti sfernom obliku, a u slučaju velike promjene atomskog volumena, deformacijska energija rešetke bit će veća nego površinska i nova faza će težiti pločastom obliku s određenom orijentacijom prema početnoj strukturi kako bi se početna i nova faza mogle najbolje slagati. Dobivena struktura se naziva Widmanstättenova struktura.

6) Kristalografska orijentacija: u principu kod transformacija "nukleacija i rast" ne postoji kristalografska orijentacija između početne i nove faze. Iznimka su Widmanstättenove strukture, koherentni rast precipitata na početku raspada čvrstih otopina i u slučajevima kada se formiraju dvije nove faze, kao što je to slučaj kod eutektičkih i eutektoidalnih reakcija.

3.4. Karakteristike nedifuzijskih (martenzitnih) pretvorbi

Kod ovih pretvorbi difuzija ne postoji te je kemijski sastav početne i nove faze isti, miješanje atoma je zanemarivo za vrijeme transformacije te se često martenzitnom pretvorbom ne mogu dobiti termodinamički stabilne konfiguracije. Ako je početna faza uređena, to će u principu biti i nova. Kod martenzitne transformacije dolazi do zajedničkog micanja tisuća atoma brzinom zvuka u kristalu. U principu, nema termičke aktivacije za taj proces. Pretvorba počinje spontano na nekoj temperaturi i početna struktura se ponaša mehanički nestabilnom.

1) Ovisnost o vremenu: martenzitna pretvorba je neovisna o vremenu. Na nekoj konstantnoj temperaturi dio početne faze se brzo pretvori, nakon čega obično nema daljnje transformacije.

2) Ovisnost o temperaturi: iznos pretvorbe je karakterističan za neku temperaturu, pretvorba je vrlo brza i neovisna o temperaturi. Počinje spontano na karakterističnoj temperaturi i kako se temperatura povećava sve se više materijala pretvara sve dok se ne postigne temperatura na kojoj je pretvorba potpuna.

3) Reverzibilnost pretvorbe: martenzitne transformacije su tipično reverzibilne. Jedinični kristal početne faze može se hlađenjem pretvoriti u nekoliko kristala nove faze. Ponovnim grijanjem možemo ponovo dobiti jedinični kristal istog oblika i orijentacije kao originalni kristal. U slučaju da se materijal ne ponaša reverzibilno, uzrok su obično neki sekundarni efekti.

4) Utjecaj naprežanja: plastična deformacija jače utječe na martenzitnu pretvorbu nego kod difuzijskih pretvorbi. Deformacijom na bilo kojoj temperaturi u području transformacije obično se osjetno poveća iznos transformacije.

5) Kemijski sastav, atomski volumen, oblik nove faze: nema promjene kemijskog sastava, a promjene atomskog volumena su male i često zanemarive. Martenzitni kristali su obično pločastog oblika.

6) Kristalografska orijentacija: kod martenzitnih pretvorbi postoji uvijek dobro definirana kristalografska orijentacija između početne i nove faze.

7) Stabilnost: pretvorba se neće odmah dogoditi ako uzorak ohladimo u temperaturnom području transformacije. Možemo ga držati na toj temperaturi neko vrijeme, hladiti dalje i čekati da počne transformacija. Iznos transformacije biti će manji nego da smo ga ohladili odmah do konačne temperature. Pojava se zove stabilizacija martenzitne pretvorbe. Na ovom mjestu samo ukratko objasnimo "shape memory alloys"-SMA (slitine koje "pamte" početni oblik). To su metalni materijali koji doživljavaju termoelastične martenzitne fazne pretvorbe za koje je karakteristično da se nakon mehaničke deformacije pogodnim termičkim postupkom vraćaju u početni oblik.

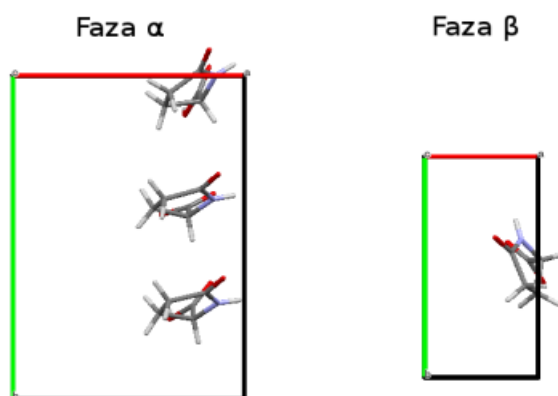
3.5. Difuzija na malim i velikim udaljenostima

U polimorfnim jednofaznim transformacijama gibanje atoma se događa samo kroz granicu. To se drugim riječima zove granični proces i difuzija se događa na malim udaljenostima. Međutim, u pretvorbama gdje početna i konačna faza imaju različiti kemijski

sastav, javljaju se dva procesa. Transport materijala (atoma) na velikim udaljenostima i nakon toga transport kroz granicu. U ovom drugom slučaju imamo dva procesa koji se nadopunjuju, tako da će sporiji proces određivati brzinu reakcije (pretvorbe).

3.6. Fazni prijelaz kod L-PGA

L-pirolutaminska kiselina je materijal koji čovjek može sintetizirati u svojem tijelu, a nedostatak L-PGA dovodi do lošijeg pamćenja. Primijećeno je da kristali PGA (i L-PGA i D-PGA, odnosno obje kiralne forme) tijekom grijanja ili hlađenja skaču. Taj efekt nazivamo termoodskočnim efektom, a razlog skakanja kristala je fazna pretvorba iz niskotemperaturne u visokotemperaturnu fazu i obratno. Ta pretvorba faze, međutim, nije promjena agregatnog stanja već se mijenja kristalna struktura. Na taj način L-PGA prelazi iz faze α u fazu β ili obrnuto na višim temperaturama ($\approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) te iz faze α u fazu α' ili obrnuto na nižim temperaturama ($\approx -135\text{ }^{\circ}\text{C}$).



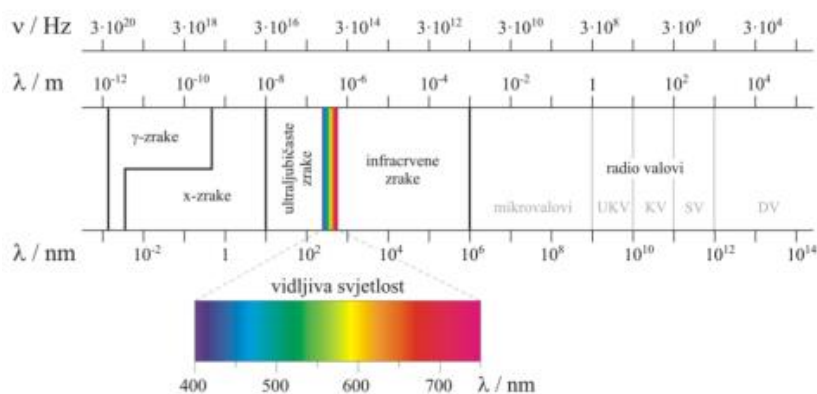
Slika 3.2 Asimetrična jedinica za faze α i β kristala L-PGA[11]

Očita je razlika u strukturi ove dvije faze. Fazni prijelaz koji je sada opisan je fazni prijelaz krutina - krutina. Postoje i drugi materijali koji pokazuju odskočni efekt ako ih grijemo/hladimo, ali broj takvih poznatih materijala je zasad jako malen. Vjeruje se da ih postoji puno više, ali ih je teško i skupo otkriti. Fazni prijelazi krutina - krutina mogu se odvijati i bez termoodskočnog efekta, a čelik i željezo su poznati kao materijali koji imaju više kristalnih struktura u čvrstom stanju. [11]

4. Rendgenska difrakcija u polikristalu

4.1. Rendgensko zračenje

Za kristalografska istraživanja koriste se rendgenske (X-) zrake valnih duljina između 0.01 i 10 nm. Položaj rendgenskih zraka u elektromagnetskom spektru zračenja prikazan je na slici 4.1:

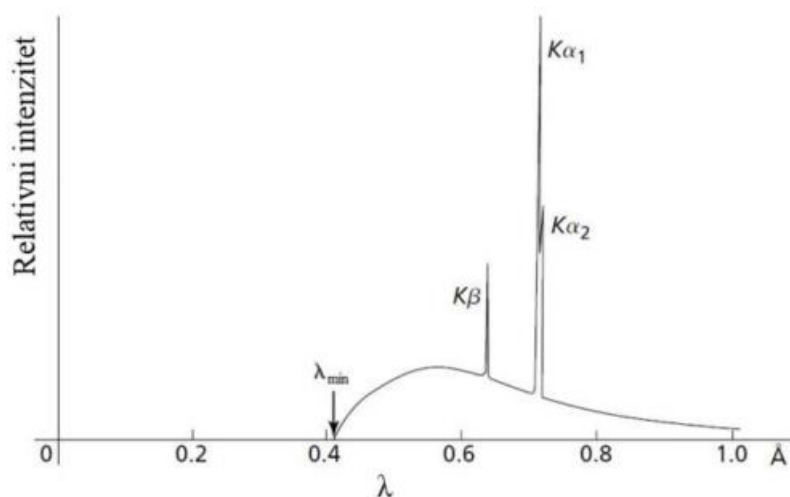


Slika 4.1 Spektar elektromagnetskog zračenja[14]

Brzina rendgenskih zraka u svakom mediju približno je jednaka brzini svjetlosti u vakuumu. Zbog zanemarive razlike u brzinama, praktički nema loma rendgenskih zraka na granici sredstava. Valna duljina rendgenskog zračenja reda je veličine dimenzija atoma, a energija fotona reda veličine energije vezanja unutarnjih elektrona zbog čega su elektroni najviše odgovorni za raspršenje rendgenskih zraka. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi. Katoda se zagrije te tada zrači elektrone koji se nakon izlaska iz katode ubrzavaju u električnom polju i udaraju u anodu. Najveći dio energije ubrzanih elektrona se tijekom sudara s anodom pretvori u toplinu.

Elektroni s dovoljno velikom kinetičkom energijom mogu izbaciti elektron iz K-ljuske pa se nastala šupljina u K-ljusci popunjava elektronom iz više ljuske pri čemu se emitira karakteristično zračenje (slika 4.2). Diskretan spektar $K\alpha$ dolazi od prijelaza elektrona iz L-ljuske u K-ljusku, a $K\beta$ od prijelaza iz M- u K- ljusku. Prijelaz $2p \rightarrow 1s$, odnosno $K\alpha$ prijelaz kod bakra ima valnu duljinu 0.15418 nm, a prijelaz $3p \rightarrow 1s$, $K\beta$, 0.13922 nm. Prijelaz $K\alpha$ je dublet, $K\alpha_1$ valne duljine 0.154051 nm i $K\alpha_2$ valne duljine 0.154433 nm, jer prijelaz ima različite energije za dva moguća spinska stanja $2p$ elektrona koji čine prijelaz, u odnosu na spin prazne $1s$ orbitale. U nekim eksperimentima s

rendgenskim zrakama, difrakcija zračenja $K\alpha_1$ i zračenja $K\alpha_2$ nije razdvojena pa se umjesto dubleta opaža jedna difrakcijska linija (npr. kod difrakcije u polikristalu pri niskim kutovima). U eksperimentima u kojima opažamo razdvojene difrakcijske maksimume moguće je ukloniti slabiju komponentu $K\alpha_2$ iz upadnog zračenja.



Slika 4.2 Spektar rendgenskog zračenja[14]

Kao što dolazi do difrakcije svjetlosti na optičkoj rešetci, tako i kristali sa svojom pravilnom periodičkom prostornom strukturom mogu difraktirati zračenje valne duljine približno jednake međuatomskom razmaku (~ 0.1 nm), odnosno rendgenske zrake. Kada dolazi do difrakcije rendgenskih zraka na kristalu, atomi ili ioni djeluju kao sekundarni točkasti izvori i raspršuju rendgenske zrake. Kroz povijest su se pojavila dva pristupa opisu difrakcije u kristalu.

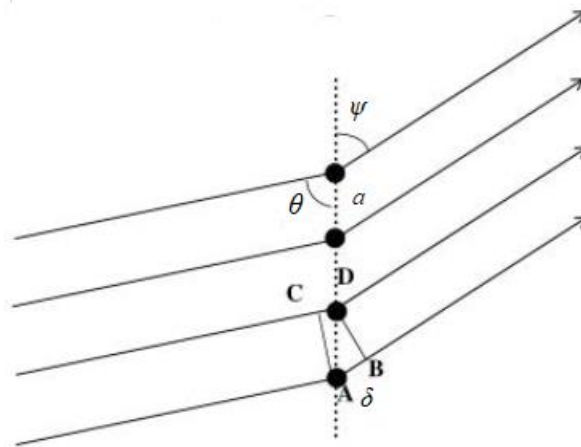
4.2. Laueove jednadžbe

Ako zamislimo da je kristalna rešetka jednodimenzionalan periodičan niz atoma (slika 4.3), tada difrakciju možemo promatrati na sličan način kao i difrakciju svjetla na optičkoj rešetci. Rendgenske zrake, koje padaju na takav sustav atoma, imaju razliku u putu koja je dana izrazom:

$$\delta = a(\cos \psi - \cos \theta) \quad (4.1)$$

gdje je:

- a - razmak između atoma
- δ - razlika u putu rendgenskih zraka
- θ - upadni kut zraka
- ψ - kut raspršenja



Slika 4.3 Ilustracija Laue-ovih jednadžbi[15]

Da bi došlo do pojačanja intenziteta raspršenog zračenja, razlika u putu mora biti jednaka cijelom broju valnih duljina. Difraktirani snopovi rendgenskog zračenja ležat će na plaštu konusa koaksijalnog s osi koja odgovara određenoj kristalnoj ravnini, s time da jednoj vrijednosti upadnog kuta odgovara veći broj konusa, ovisno o redu difrakcije k . S obzirom da je realni kristal trodimenzionalan pravilni prostorni raspored atoma za difrakcijski maksimum moraju istovremeno biti ispunjene tri Laueove jednadžbe:

$$a(\cos \psi_1 - \cos \theta_1) = h \lambda \quad (4.2)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \theta_2) = k \lambda \quad (4.3)$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \theta_3) = l \lambda \quad (4.4)$$

Ili napisano na drugi način:

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} = h \lambda \quad (4.5)$$

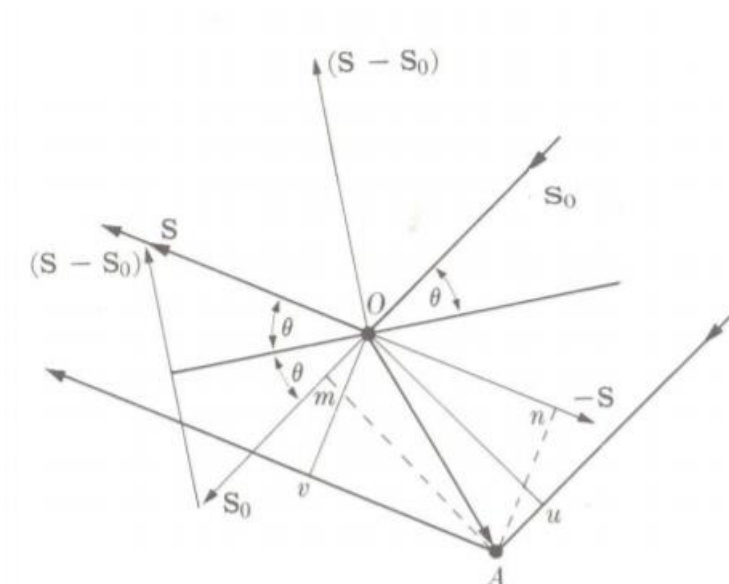
$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} = k \lambda \quad (4.6)$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} = l \lambda \quad (4.7)$$

gdje su \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} vektori (bridovi) jedinične ćelije u kristalu, h' , k' i l' cijeli brojevi, a \vec{s}_0 i \vec{s} jedinični vektori u smjeru upadnog, odnosno difraktiranog snopa. Svaka jednačba predstavlja uvjet difrakcije za niz atoma u jednom prostornom smjeru. Da bi došlo do konstruktivne interferencije, tj. da bismo vidjeli difrakcijski maksimum, potrebno je da su istovremeno zadovoljene sve tri jednačbe. Ako se mijenja orijentacija kristala prema upadnom snopu, kristal će doći u niz položaja kad su zadovoljene sve tri jednačbe, što znači pojavu difrakcijskih maksimuma u odgovarajućim smjerovima.

Zbrajanjem Laueovih jednačbi dolazimo do jednostavne formule:

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \lambda \vec{H}_{h'k'l'} \quad (4.8)$$



Slika 4.4 Shema raspršenja X-zraka[15]

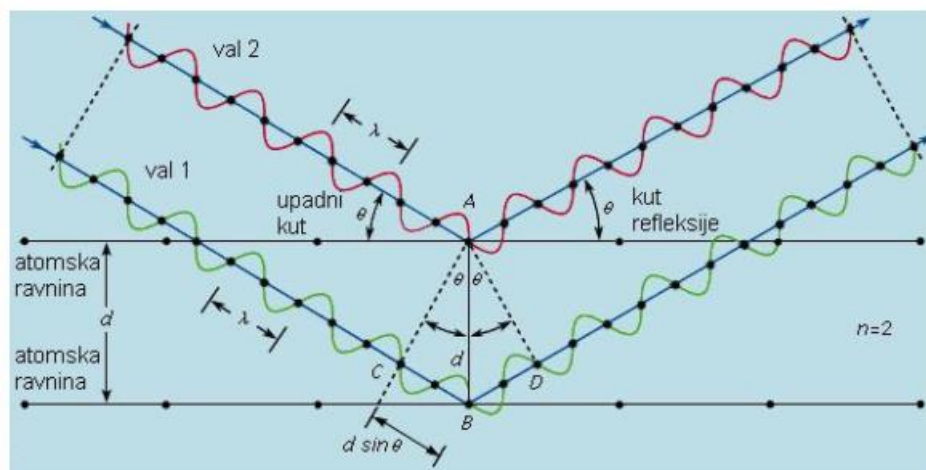
Laueove jednačbe matematički su korektan način opisivanja smjerova za koje se javljaju difraktirani maksimumi. Alternativna teorija difrakcije, temeljena na Braggovom zakonu, jednostavnija je i često se koristi u fizici čvrstog stanja.

4.3. Braggov zakon

Bragg je došao na ideju da se u kristalu zamisli niz skupova atomskih ravnina te da svaka ravnina nekog skupa djeluje kao polupropusno zrcalo. Neke rendgenske zrake reflektiraju se od te ravnine (dolazi do raspršenja na atomima u toj ravnini) s kutom refleksije jednakim upadnom kutu, a ostale prolaze da bi se reflektirale na idućim ravninama danog skupa ravnina. Iz te pretpostavke proizlazi da će rendgenske zrake reflektirane na susjednim ravninama danog skupa konstruktivno interferirati ukoliko je kut θ između ravnina i upadnog zračenja takav da je razlika puta među zrakama višekratnik njihove valne duljine λ .

Braggov zakon glasi:
$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.9)$$

gdje je n cijeli broj, međumrežni razmak, odnosno udaljenost među susjednim ravninama, označen je s d , a θ je Braggov kut. Svaki skup mrežnih ravnina može dati difrakcijski maksimum, ako nema ograničenja uslijed elemenata simetrije u danom kristalu. Pojedini skup mrežnih ravnina opisan je s tri cijela broja; h, k, l (Millerovi indeksi), koji su jednaki cijelim brojevima h', k', l' u Laueovim jednadžbama. Izvod Braggovog zakona dan je na slici 4.5:



Slika 4.5 Ilustracija Braggovog zakona[14]

Kada je ispunjen Braggov uvjet difrakcije, reflektirane zrake su u fazi i dolazi do konstruktivne interferencije. Za upadne kutove različite od Braggovog kuta, reflektirane zrake nisu u fazi i dolazi do destruktivne interferencije, odnosno međusobnog

poništanja. U realnom kristalu, gdje dani skup ravnina sadrži i po tisuće ravnina, Braggov zakon postavlja stroge uvjete na kutove pri kojima može doći do refleksije. Ukoliko upadni kut odstupa za više od nekoliko desetinki stupnja od tzv. Braggovog kuta, interferencija reflektiranih zraka je obično potpuno destruktivna. Trodimenzionalna periodičnost kristala može se opisati pomoću jedinične ćelije, paralelepipeda, koji odražava kemijski sastav kristala te koji translacijom u tri prostorna smjera izgrađuje kristal bez praznina. Međumrežni razmak danog skupa mrežnih ravnina, d , Millerovi indeksi h, k, l , te bridovi i kutovi (parametri) jedinične ćelije povezani su u općem slučaju jednadžbom:

$$d_{hkl}^{-2} = h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hkb_1b_2 + 2klb_2b_3 + 2lhb_3b_1 \quad (4.10)$$

Ta jednadžba se svodi na:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.11)$$

za kubne strukture, odnosno na:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.12)$$

za heksagonske strukture, gdje je:

$$\vec{b}_i = \frac{\vec{a}_i^* \vec{a}_k}{V}, \quad \text{za } i=1, 2, 3, j=2, 3, 1, k=3, 1, 2, \quad (4.13)$$

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (4.14)$$

volumen jedinične ćelije, a a i c bridovi jedinične ćelije.

Neke od pretpostavki na kojima se temelji Braggov zakon mogu se činiti upitnima. Naime, do difrakcije dolazi zbog međudjelovanja rendgenskih zraka i atoma (atomi su oscilirajući dipoli). Nadalje, atomi ne reflektiraju rendgenske zrake nego ih raspršuju ili difraktiraju u svim smjerovima. U strogo definiranim smjerovima, raspršene zrake

koherentno interferencijom daju difrakcijske maksimume. Bez obzira na dvojbenu pojednostavljenost, Braggov pristup opisu rendgenske difrakcije daje točno iste rezultate kao i rigorozni matematički pristup Lauea.

4.4. Osnove određivanja kristalne strukture

Pod rendgenskom strukturnom analizom podrazumijevamo dobivanje cjelokupne slike rasporeda atoma u kristalu, tj. određivanje kristalne i molekulske strukture tvari. Ukratko, zanimaju nas međuatomske udaljenosti (duljine veza), vrijednosti kutova, iznosi torzijskih kutova koje te veze međusobno zatvaraju, kao i apsolutne konfiguracije i konformacije molekula. Naravno, što više znamo o svojstvima ispitivanog spoja prije same strukturne analize, to bolje. Osim kemijske formule treba odrediti broj molekula ili formulskih jedinki, Z , u jediničnoj ćeliji:

$$Z = \frac{\rho V N_A}{M} \quad (4.15)$$

gdje je:

ρ – eksperimentalno određena gustoća kristala (g cm^{-3}),

V – volumen jedinične ćelije izračunat iz parametara rešetke (cm^3),

N_A – Avogadrov broj ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

M – molarna masa (g mol^{-1})

Gustoća kristala najčešće nije unaprijed poznata, tako da ju je potrebno odrediti za različite vrijednosti Z i usporediti dobiveni rezultat s očekivanom vrijednošću za ispitivanu tvar. Većina organskih spojeva ima gustoću između 0.9 i 1.7 g cm^{-3} , no u slučaju postojanja masivnijih atoma u molekuli, gustoća je između 1.3 i 1.9 g cm^{-3} . Kod anorganskih spojeva, gustoća može jako varirati, od 2 do 20 g cm^{-3} .

Svaku periodičnu funkciju, $f(t)$, perioda T , za koju vrijedi $f(t + T) = f(t)$, možemo prikazati pomoću Fourierovog reda:

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} c_n e^{2\pi i \frac{n}{t}} \quad (4.16)$$

Budući da je kristal prostorno periodična struktura, tada i elektronska gustoća mora biti periodična te je možemo prikazati Fourierovim redom:

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{h,k,l=\infty} c_n e^{2\pi i \frac{n}{t}} \quad (4.17)$$

gdje je:

$\vec{\mathbf{r}}$ – vektor u kristalnom prostoru čije su komponente koordinate promatrane točke

V – volumen jedinične ćelije

$\vec{\mathbf{h}}$ – vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksa hkl

$F(\vec{\mathbf{h}})$ – strukturni faktor.

Postupak izračunavanja elektronske gustoće sumiranjem strukturnih faktora na navedeni način naziva se Fourierova sinteza s pripadnim koeficijentima $F(\vec{\mathbf{h}})$. Koordinata atoma u kristalnoj rešetci dana je vektorom:

$$\vec{\mathbf{r}} = x\vec{\mathbf{a}} + y\vec{\mathbf{b}} + z\vec{\mathbf{c}} \quad (4.18)$$

a položaj točke recipročne rešetke vektorom:

$$\vec{\mathbf{h}} = h\vec{\mathbf{a}}^* + k\vec{\mathbf{b}}^* + l\vec{\mathbf{c}}^* \quad (4.19)$$

gdje su $\vec{\mathbf{a}}^*$, $\vec{\mathbf{b}}^*$ i $\vec{\mathbf{c}}^*$ vektori recipročne rešetke.

Korištenjem skalarnog produkta tih dvaju vektora:

$$\vec{\mathbf{h}} \cdot \vec{\mathbf{r}} = hx + ky + lz \quad (4.20)$$

prethodna jednačba postaje:

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\mathbf{h}}} F(\vec{\mathbf{h}}) e^{-2\pi i \vec{\mathbf{h}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (4.21)$$

Također, strukturni faktor možemo napisati kao:

$$F(\vec{\mathbf{h}}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{\mathbf{h}}) e^{2\pi i \vec{\mathbf{h}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_n} \quad (4.22)$$

gdje je:

N – broj atoma u jediničnoj ćeliji

$\vec{\mathbf{r}}_n$ – vektor položaja n -tog atoma

$f_n(\vec{\mathbf{h}})$ – atomski faktor raspršenja n -tog atoma

Funkcija $\rho(\vec{\mathbf{r}})$ predstavlja Fourierov transformat strukturnog faktora, a $F(\vec{\mathbf{h}})$ Fourierov transformat elektronske gustoće. S obzirom da ne postoji leća kojom bismo mogli fokusirati rendgenske zrake, "fokusiranje" radimo matematičkim aparatom, tj. uporabom Fourierove sinteze, čime se reproducira raspored atoma u kristalu kojeg ispitujeemo. Eksperimentalni dio problema svodi se na mjerenje intenziteta raspršenog rendgenskog zračenja koji je povezan sa strukturnim faktorom izrazom:

$$I(\vec{\mathbf{h}}) = KALpT |F(\vec{\mathbf{h}})|^2 \quad (4.23)$$

gdje je:

$I(\vec{\mathbf{h}})$ – intenzitet refleksa s promatranog niza ravnina hkl u kristalu

K – faktor skaliranja

A – asporpcijski faktor

Lp – Lorentzov polarizacijski faktor

T – Debyeov temperaturni faktor

$|F(\vec{\mathbf{h}})|$ – amplituda strukturnog faktora

Kao što vidimo iz prethodnog izraza, izmjereni intenziteti nam daju informaciju samo o apsolutnoj vrijednosti strukturnih faktora, a kako je strukturni faktor kompleksna veličina, nedostaje nam još informacija o fazama strukturnih faktora. Fazni kutevi, elektronska gustoća pa i položaji atoma, ne mogu se odrediti direktno mjerenjem intenziteta. Međutim, informacija o fazama pojedinih refleksa sadržana je u kompletu izmjerenih amplituda strukturnih faktora. Problem određivanja faznih kuteva naziva se fazni problem,

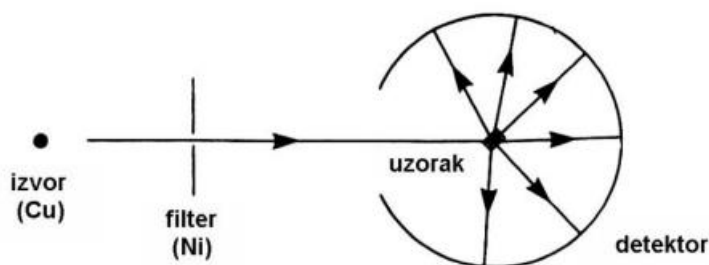
te je on centralni problem u određivanju strukture materijala metodom rendgenske difrakcije. Postupak rješavanja kristalne strukture u pravilu se svodi na usporedbu pretpostavljenog strukturnog modela sa eksperimentalno dobivenim podacima. Neke metode (Pattersonova metoda) se baziraju na izračunavanju približnih vrijednosti elektronske gustoće iz poznatog položaja jednog ili više atoma, a druge metode nastoje odrediti ρ direktno (direktne metode). Veza između strukturnog faktora, faze i elektronske gustoće u kristalu dana je sljedećom formulom:

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})|e^{i\varphi(\vec{r})} = \int_{v(\vec{r})} \rho(\vec{r})e^{2\pi i\vec{h}\vec{r}} dv(\vec{r}) \quad (4.24)$$

Kada znamo $|F|$ i ρ za svaki refleks hkl , možemo izračunati strukturne faktore. Zatim je jednostavno odrediti elektronsku gustoću kristala. Ako pretpostavimo da se atomi nalaze u centrima maksimuma elektronske gustoće, moguće je riješiti elektronsku gustoću. [5]

4.5. Metoda rendgenske difrakcije u polikristalu - principi i primjena

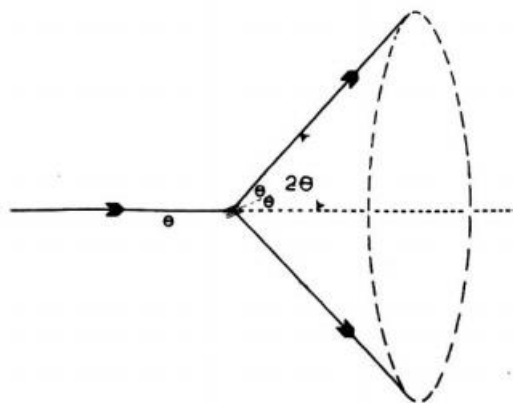
Shema metode rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku prikazana je na slici 4.6. Polikristalni uzorak, na koji padaju rendgenske zrake, ima kristale nasumično orijentirane u prostoru. Također, skupovi mrežnih ravnina prisutni su u raznim orijentacijama. Budući da postoji veliki broj sitnih kristala, velika je vjerojatnost da za svaki skup mrežnih ravnina postoji neki kristal koji će zadovoljavati Braggov uvjet difrakcije. Dva su poznata načina detekcije difraktiranih zraka. Oko uzorka se može postaviti fotografski film (Debye-Scherrerova i Guinierova fokusirajuća metoda) ili se može koristiti pokretni detektor, kao što je proporcionalni, scintilacijski ili položajno osjetljivi detektor koji je povezan s računalom i sklopom za zapis difrakcijskih podataka.



Slika 4.6 Shema metode rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku[14]

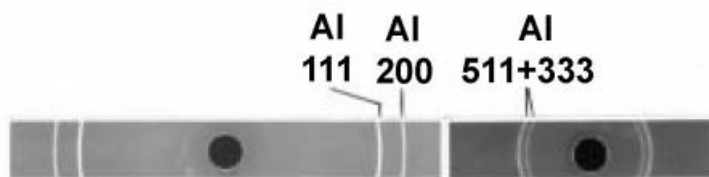
Debye-Scherrerovu metodu, koja se danas rijetko koristi, korisno je proučiti zbog njene jednostavnosti. Za neki skup mrežnih ravnina, difraktirane će zrake činiti površinu

stošca, što je prikazano na slici 4.7. To se događa jer nema nikakvog ograničenja na kutnu orijentaciju ravnina u odnosu na os upadne zrake. Jedini uvjet je da kut između skupa mrežnih ravnina i upadnog snopa iznosi θ . Ako je θ Braggov kut, tada je kut između difraktiranih zraka i upadnog snopa 2θ , a kut koji čini stožac 4θ .



Slika 4.7 Shema konusa nastalog difrakcijom na polikristalnom uzorku[14]

Difrakcija na različitim skupovima ravnina rezultirat će različitim konusima. Detekcija tih konusa odvija se na tankim filmovima omotanih oko uzorka. Konusi presijecaju film uzduž dva luka (slika 4.8), simetrično u odnosu na upadni i prolazni snop rendgenskih zraka. U slučaju finog praškastog uzorka lukovi će izgledati kao kontinuirana linija, ali ako imamo grublji uzorak (coarse sample) nećemo vidjeti kontinuirane, već isprekidane linije ili točke zbog relativno malog broja prisutnih kristala u uzorku.

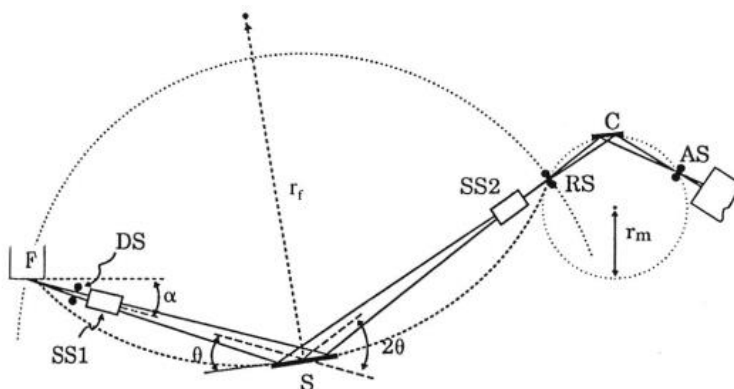


Slika 4.8: Slika dobivena Debye-Sherrerovom kamerom[14]

Današnji difraktometri za rendgensku difrakciju u polikristalu najčešće sadrže proporcionalni, sintilacijski ili položajno osjetljivi detektor povezan s računalom i sklopom za zapis difrakcijskih podataka. U standardnoj upotrebi, detektor konstantnom kutnom brzinom skenira određeno 2θ kutno područje (umjesto Braggovog kuta θ , u praksi se mjeri kut između upadne i difrakcijske zrake, 2θ). Raspon kutova 2θ od ~ 5 do 100° najčešće je

dovoljan da bi se snimili bitni dijelovi difrakcijske slike koja se sastoji od apscise na kojoj se nalaze kutovi 2θ (ili d -vrijednosti, što je ekvivalentno) u linearnoj skali i ordinate na kojoj su relativni intenziteti. Mjerenja mogu trajati od nekoliko minuta do nekoliko sati (dulja mjerenja daju pouzdanije rezultate), ovisno o instrumentu, uzorku i svrsi istraživanja.

Najpoznatiji difraktometar za polikristalne uzorke (prah) je Bragg-Brentano difraktometar shematski prikazan na slici 4.9. To je vertikalni θ - 2θ parafokusirajući difraktometar. Snop rendgenskih zraka iz izvora rendgenskih zraka F (npr. $\lambda_1=0.154060$ nm, $\lambda_2=0.154439$ nm za Cu ($K\alpha$)), definira divergentna pukotina DS i kolimator SS1 (Sollerov procijep). Pukotina DS i kolimator služe za stvaranje divergentnog snopa koji ravnomjerno obasjava cijelu površinu uzorka S pod kutom θ . Difraktirane zrake napuštaju površinu uzorka pod kutom 2θ u odnosu na upadni snop, prolaze kroz sekundarni kolimator SS2, prijamnu pukotinu RS i upadaju na monokromator C (grafit) koji uklanja sve zračenje osim $K\alpha$. Budući da su svi obodni kutovi nad istim lukom jednaki, upadni snop, koji divergira iz F, nakon difrakcije konvergira prema RS (parafokusiranje). Monokromatski snop zatim prolazi kroz prijamnu pukotinu detektora AS i pada na detektor (scintilacijski, proporcionalni). Parafokusirajući uvjeti su ispunjeni ako je udaljenost od izvora rendgenskih zraka do uzorka jednaka udaljenosti od uzorka do prijamne pukotine RS i iznosi R. To je polumjer kružnice sa središtem na uzorku, a određena je točkama F, S i RS. Izvor, uzorak i prijamna pukotina leže na obodu fokusirajuće kružnice promjenjivog radijusa r_f pri čemu je površina uzorka uvijek tangenta na tu kružnicu. Uzorak rotira oko iste osi kao i detektor, ali upola manjom kutnom brzinom nego detektor i prijamna pukotina RS. Slično, divergirani snop iz RS, reflektiran od monokromatora, konvergira u AS, (jednaki obodni kutovi nad istim lukom kružnice polumjera r_m). [5]



Slika 4.9: Geometrijske karakteristike Bragg-Brentano difraktometra [14]

Difraktometar za polikristale kojim smo proučavali naš uzorak (Bruker Discover D8) pripada upravo kategoriji Bragg-Brentano difraktometara.

4.6. *Primjena rendgenske difrakcije*

Postoji mnoštvo primjena rendgenske difrakcije:

- jednoznačna identifikacija elemenata i spojeva
- kvalitativna i kvantitativna fazna analiza
- razlikovanje amorfne tvari od kristalne
- određivanje udjela amorfne tvari u smjesi
- utvrđivanje prostorne raspodjele elektronske gustoće u (metalnim) staklima
- točno mjerenje parametara (bridova i kutova) jedinične ćelije kristalne rešetke
- analiza supstitucijskih čvrstih otopina
- određivanje granice topljivosti
- praćenje procesa precipitacije u prezasićenim čvrstim otopinama (metalne slitine)
- određivanje toplinskog rastezanja
- praćenje faznih pretvorbi
- definiranje faznih dijagrama
- praćenje kemijske stabilnosti, dekompozicije spoja
- određivanje veličina kristalita, praćenje kinetike rasta kristalita; rekristalizacija, deformacija i oporavak kristalne rešetke
- određivanje difuznog raspršenja u okolini difrakcijskih maksimuma
- utočnjavanje kristalne strukture (Rietveld)

S obzirom da svaki kristalni materijal ima svoju specifičnu difrakcijsku sliku, možemo reći da difrakcijska slika predstavlja svojevrsan "otisak prsta" dotičnog materijala. Faktori koji utječu na difrakcijsku sliku su: a) veličina i oblik jedinične ćelije, te b) atomski broj i položaj atoma u jediničnoj ćeliji. To znači da čak i ako dva različita materijala imaju jednaku kristalnu strukturu, sigurno imaju različite difrakcijske slike. Primjer su KF, KCl i KI sa strukturom natrijevog klorida, NaCl. Iako difrakcijske slike sadrže jednake skupove difrakcijskih linija, položaji i intenziteti linija spojeva međusobno se razlikuju. Položaji linija

se razlikuju jer su različite veličine jediničnih ćelija, a intenziteti su različiti zbog različitih atoma (različiti su atomski brojevi). To je uzrok različite snage raspršenja (scattering power), bez obzira na jednaku strukturu. Određivanje kristalne strukture rendgenskom difrakcijom u polikristalu kompliciraniji je proces nego na jediničnom kristalu, ali često je jedina moguća metoda, jer nije uvijek eksperimentalno moguće dobiti velike jedinične kristale nekog materijala. Također, ako uzorak sadrži nekoliko faza jedino se može analizirati rendgenskom difrakcijom u polikristalu budući je nemoguće dobiti višefazni jedinični kristal. Ukoliko je uzorak metal ili slitina, vjerojatno se radi o kubnim, heksagonskim ili tetragonskim kristalima te je broj pozicijskih parametara koji su varijabilni, malen te je sam postupak određivanja strukture relativno jednostavan. U slučaju nemetalnih materijala, određivanje strukture iz polikristala je teže jer ti kristali imaju jedinične ćelije niže simetrije i veliki broj pozicijskih parametara. Broj difrakcijskih linija se povećava sa smanjenjem kristalne simetrije. To znači da jednostavne kubne strukture imaju po nekoliko difrakcijskih linija, dok trikliniski materijali mogu imati i na stotine. Razlog je multiplicitet refleksa.

5. Rietveldova metoda

5.1. Utočnjavanje strukturnih parametara

Parametri jedinične ćelije kristala, tj. bridovi jedinične ćelije a , b , c i kutovi između njih α , β , γ , povezani su s međumrežnim razmacima u kristalnoj rešetci, d_{hkl} , gdje h , k i l označuju Millerove indekse koji karakteriziraju kristalne ravnine. Nakon prikupljanja difrakcijskih podataka polikristalnog uzorka, prvi korak u postupku obrade eksperimentalnih difrakcijskih podataka polikristala je rješavanje problema preklapanja difrakcijskih linija. To se može postići metodom usklađivanja eksperimentalne difrakcijske slike s teorijskom difrakcijskom slikom u kojoj se profili difrakcijskih linija modeliraju pomoću matematičkih funkcija. Tim postupkom se difrakcijska slika razlučuje na pojedinačne linije čak i u slučaju jako izraženog preklapanja difrakcijskih linija te se za sve linije mogu vrlo točno odrediti njihovi kutni položaji (θ) i intenziteti. Nakon razlučivanja difrakcijske slike na pojedinačne linije mogu se računski odrediti i zatim utočniti parametri jedinične ćelije polikristalnog materijala.

U novije vrijeme pored rješavanja kristalne strukture iz jediničnog kristala, sve više raste potreba za određivanjem kristalne strukture iz polikristalnog uzorka i u tom smjeru se razvijaju i nove metode rješavanja strukture. Neovisno o tome koja metoda rješavanja strukture iz polikristala se primjenjuje, rezultat je model strukture koji je najčešće samo približan ili pak nepotpun. Posljednji korak u rješavanju strukture iz polikristala je kompletiranje i utočnjavanje strukturnih parametara Rietveldovom metodom.

Rietveldovom metodom se na temelju hipotetskog modela strukture računa teorijska difrakcijska slika koja se potom uspoređuje s intenzitetima difrakcijskih linija izmjerenih u "step-modu" snimanja difrakcijske slike. Pomoću metode najmanjih kvadrata radi se prilagodba cijele teorijske difrakcijske slike izračunate na osnovi modela kristalne strukture, opaženoj difrakcijskoj slici. [10]

5.2. Računalni program *PANalytical X'Pert High Score v3.0*

U ovom diplomskom radu utočnjavanje strukture Rietveldovom metodom uz korištenje podataka rendgenske difrakcije u polikristalu provedeno je pomoću programa X'Pert HighScore Plus v3.0. Tim programom utočnjavaju se parametri pomoću kojih se računa difrakcijska slika, a to su: globalni parametri zajednički za sve faze prisutne u uzorku (pomak kuta 2θ , pomak visine uzorka, pozadinski šum) te pojedinačni parametri za svaku od prisutnih faza (faktor skale, preferirana orijentacija, korekcije na apsorpciju, ekstinkciju, poroznost, parametri jedinične ćelije, koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji, izotropni temperaturni faktor, zaposjednuća mjesta pojedinih atoma u jediničnoj ćeliji te parametri profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta). Idealna difrakcijska slika polikristala može se simulirati ako je poznata simetrija prostorne grupe, parametri jedinične ćelije, vrsta atoma, relativne koordinate atoma u jediničnoj ćeliji, zaposjednuća atoma te atomski temperaturni faktori za sve kristalne faze prisutne u polikristalnom uzorku.

Kriterij prosudbe valjnosti usklađivanja difrakcijskih slika određen je faktorima R_p i R_{wp} , a dodatno je definiran Braggov faktor, RB , koji pokazuje kvalitetu usklađivanja difrakcijske slike za pojedinu fazu i očekivani faktor pouzdanosti, $R_{\text{oč}}$, koji pokazuje kvalitetu snimljenih podataka.

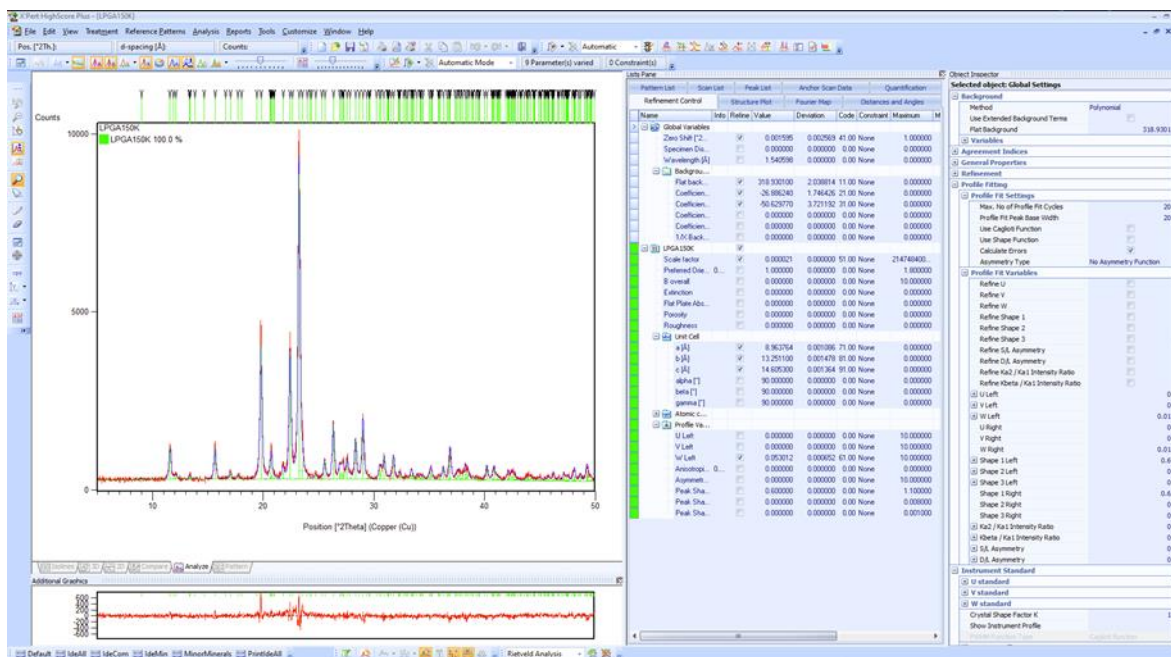
Snimljeni podaci koji imaju veliki pozadinski šum a mali intenzitet pokazuju veće vrijednosti faktora R_{oc} . Parametar dobrote prilagodbe (engl. Goodness of Fit, *GoF*) pokazuje omjer težinskog faktora profila i očekivanog faktora pouzdanosti. Općenito, vrijednosti faktora R_p i R_{wp} moraju biti manje od 10 %, dok je idealna vrijednost parametra *GoF*, jednaka 1. Najčešće korišteni pokazatelj preciznosti Rietveldove metode je standardna devijacija pojedinog varijabilnog parametra.

Standardna devijacija pojedinog varijabilnog parametra pokazuje iznos za koji se pojedini parametar može promijeniti, uz uvjet da se vrijednost faktora R_{wp} tijekom utočnjavanja ne mijenja. Glavne eksperimentalne sustavne pogreške pri primjeni Rietveldove metode mogu potjecati od preferirane orijentacije i loše statistike čestica u polikristalnom uzorku. S druge strane, glavne teorijske sustavne pogreške mogu potjecati od neprimjerenog modeliranja funkcije profila i funkcije pozadinskog šuma, načina rezanja repova funkcije profila, ali i od velikog stupnja korelacije između parametara koji se utočnjavaju (npr. korelacija između faktora zaposjednuća i temperaturnog faktora, korelacija između parametara širine profila). Prednost Rietveldove metode u kvantitativnoj faznoj analizi pred klasičnim metodama koje uzimaju u obzir doprinos samo jednog difrakcijskog maksimuma, temelji se na dvije činjenice: (a) svi maksimumi u difrakcijskoj slici se koriste u analizi neovisno o stupnju preklapanja difrakcijskih linija i (b) neki učinci uzorka, poput preferirane orijentacije, uključeni su u račun. [10]

5.2.1. Radni prozori

Prvi prozor nosi naziv “**Glavna grafika**” i sadrži šest kartica sa različitim pogledima na analizirane podatke:

- Analiza (eng. - Analyze): pokazuje difrakcijsku sliku (eng. – anchor scan), referentne uzorke i analizu i/ili promjenu podataka koju je korisnik napravio
- Usporedi (eng. - Compare): pokazuje difrakcijske slike, svaku drugu sliku i referentne uzorke
- 2D, 3D i Izolinije su različiti pogledi za usporedbu različitih slika
- Difrakcijska slika (eng. - Pattern): pokazuje prikaz difrakcijskih maksimuma štapićima za svaku učitane referentnu sliku u bazi podataka o rendgenskoj difrakciji praha (eng. - powder diffraction file)



Slika 5.1 Glavna grafika

Dodatna grafika (eng. - Additional graphics) sadrži pet pogleda na modificirane grafove unesenih podataka mjerenja kako bi pomogla u analizi:

- Pregled povećanja (eng. - Zoom overview) (zadan pregled):
 - prikazuje cijelu difrakcijsku sliku i ističe uvećano područje slike
 - može se koristiti za pomicanje vidljivog područja u glavnu grafiku
- Graf razlike (eng. - Difference plot): pokazuje razliku između izmjerenih i teoretskih izračunatih podataka kada utočnjavam graf
- Crtanje poluširine maksimuma (eng. - Halfwidth plot): crta FWHM u odnosu na 2θ za vrhove fitanih maksimuma
- Sve u jednom (eng. - All in one): nadopunjuje fazne podatke, prikazuje sve vrhove, linije prihvaćenih faznih uzoraka, trenutno neusklađene linije
- Pogled na difrakcijsku sliku (eng. - Pattern view): prikazuje samo referentni uzorak u prikazu štapićima za prihvaćenu fazu

Prozor s listama (eng. - Lists pane) sadrži nekoliko kartica. Svaka ima druge informacije, kontrole i alate koji daju kratki pregled podataka i rezultata analize. Nabrojat ćemo nama najkorisnije:

- Podaci difrakcijske slike (eng. - Anchor Scan Data): pokazuju podatke iz datoteke difrakcijske slike

- Lista snimki (eng. - Scan List):
 - Pokazuje listu difrakcijske slike i sve dodatne slike koje su učitane u dokument. Stupci mogu pokazati neke informacije iz datoteka o slikama poput parametra snimanja, početni i konačni kut, informacije o snimci, itd.
 - Pritiskom na desnu tipku miša u ovoj listi otvaramo izbornik koji omogućava neke radnje: mijenjanje odabira difrakcijske slike, sumiranje slika, oduzimanje pozadine iz difrakcijske slike, itd.
- Lista maksimuma (eng. - Peak List):
 - Pokazuje listu svih maksimuma koji su nađeni kroz pretraživanje maksimuma ili kroz utočnjavanje difrakcijske slike (eng. profile fitting)
 - Pritiskom na desnu tipku miša otvara izbornik koji omogućava rukovanje listom maksimuma
- Lista difrakcijskih slika (eng. - Pattern List):
 - Daje dvije liste: prihvaćeni referentni uzorci (eng. Accepted reference patterns) i kandidati za referentne uzorke (eng. Candidate reference patterns)
 - Svi prihvaćeni referentni uzorci sa kvačicom prikazani su u prozoru “Glavne grafike” i smatraju ih podudarnima sa difrakcijskom slikom
 - Kada ručno tražimo bazu podataka Pdf-ova, svi pronađeni uzorci se automatski učitaju u prihvaćeni referentni uzorak
 - Pretraga/podudaranje učitava uzorke u listu kandidata gdje se smatraju mogućim podudarnim uzorcima
 - Pritiskom na desnu tipku miša daje dodatne opcije
- Kontrola utočnjavanja (eng. - Refinement control): daje informacije i kontrolu nad izvođenjem Rietveldove metode
- Crtanje structure (eng. - Structure Plot): omogućuje crtanje 3D crteža kristalne strukture koja je učitana u “Listu kontrole utočnjavanja”

Ispitivač objekta (eng. - Object Inspector) je dinamička lista koja pokazuje detaljne informacije o bilo kojem objektu koji smo odabrali u HSP-u

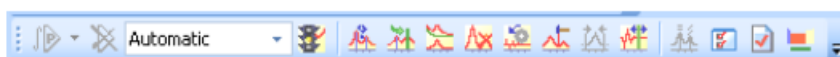
- Ako kliknemo na skup podataka u “Listi slika” tada će “Ispitivač objekta” dati pristup svim informacijama uključenim u tu datoteku

- Ako pomičemo pokazivač miša preko maksimuma u glavnom prozoru za grafove “Ispitivač objekta” će dati detaljne informacije o tom vrhu i mogućnost kontrole postavki korištenih u utočnjavanju difrakcijskog profila
- Ako izaberemo object u “Listi kontrole utočnjavanja”, “Ispitivač objekta” će pokazati njihove trenutne vrijednosti i dati pristup svim primjenjivim postavkama, vrijednostima, ograničenjima i drugim informacijama

5.2.2. *Alatne trake*

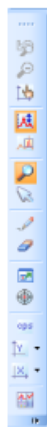
Kad je otvorena radna površina “Identifikacija faze” (eng. Phase ID) automatski se otvaraju ove alatne trake:

- Standardna alatna traka (eng. - Standard Toolbar): daje uobičajene funkcije: spremi, otvori, izreži, kopiraj, zalijepi, itd.
- Alatna traka rendgenske difrakcije (eng. - XRD Toolbox): prečaci za obradu i analizu funkcija korištenih pri obradi podataka rendgenske difrakcije



Slika 5.2 Alatna traka rendgenske difrakcije

- Alatna površina (eng. - Tool Palette): funkcije koje upravljaju načinom rada pokazivača i povećanja, grafičkih osi i alata prikaza



Slika 5.3 Alatna površina

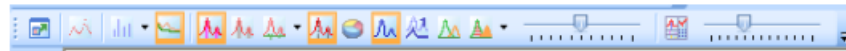
- Skupovi (eng. Batches): Prečac za automatizirane skupove rutina u standardnoj analizi
- Očitovanje (eng. Readout): Kada se pokazivač miša nalazi na ploči “Glavne grafike” pokazuje poziciju pokazivača preko 2θ , međuatomskih udaljenosti i intenziteta

- Difrakcijska slika (eng. Pattern): Funkcije koje uzimaju referentne difrakcijske slike, pokreću pretraživanje/podudaranje i mijenjaju kriterije zadovoljenja pretraživanja/podudaranja



Slika 5.4 Alatna traka "Uzorak"

- Zaslonski način (eng. Display mode): Funkcije koje pale i gase prikaz određenih podataka

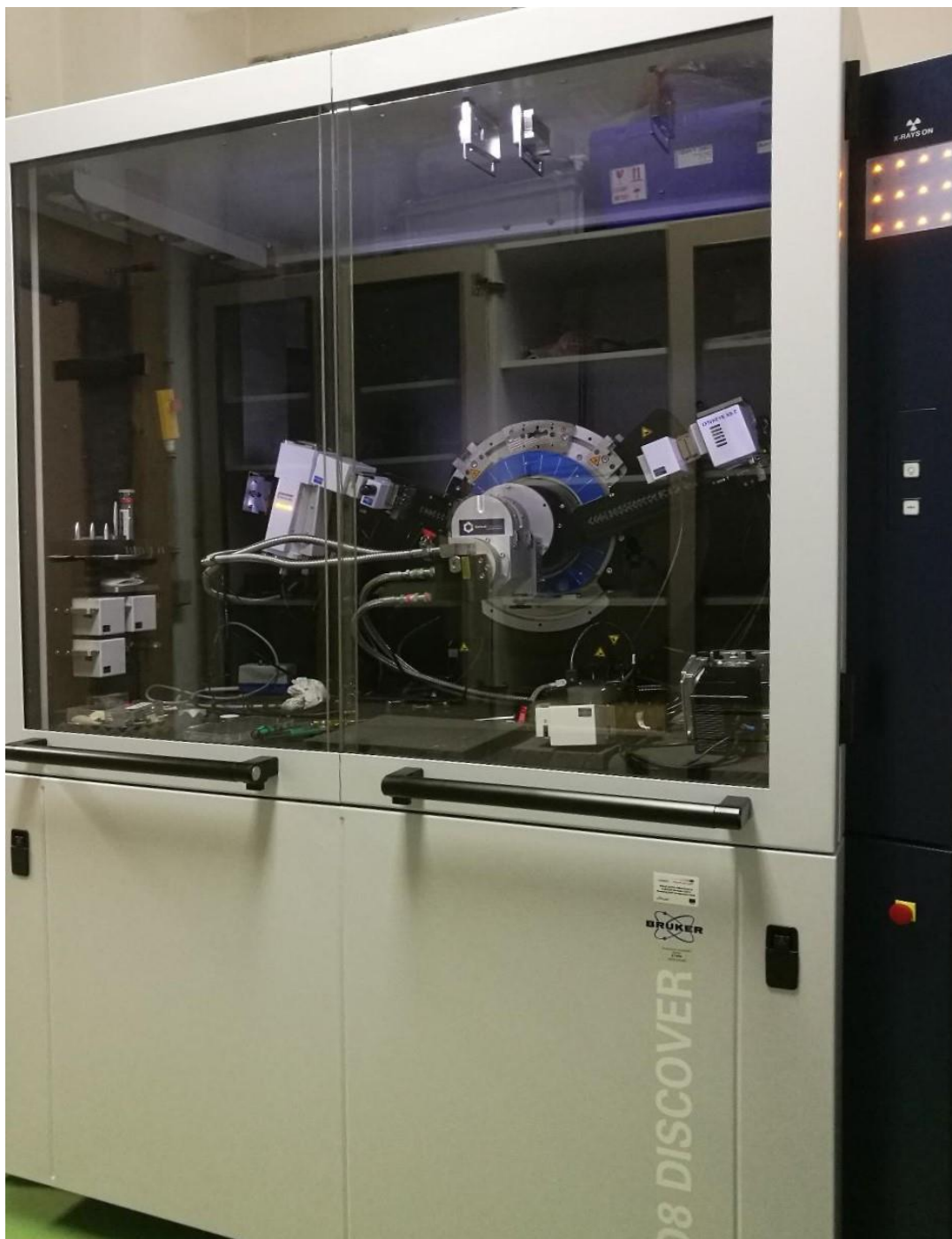


Slika 5.5 Alatna traka "Zaslonski način"

- Radna površina (eng. Desktop): mijenja raspored prozora radne površine

6. Mjerni instrument – Bruker Discover D8

Mjerenja su izvršena u laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja na novom uređaju koji je kupljen prošle godine u okviru Projekt Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za Infrastrukturnu potporu financiranu iz Europskog fonda za regionalni razvoj - CENIKS. Riječ je o rendgenskom difraktometru "Bruker D8 Discover" koji omogućuje ispitivanja materijala, njegove strukture i pretvorbi koje se događaju u strukturi. Promjene na uzorcima možemo pratiti mijenjajući temperaturu uzorka. Temperaturu možemo spuštati sve do 12 kelvina, a podizati ju do 1200°C. Uzorak se na rendgenskom difraktometru može tlačiti do 20 GPa. Također, na uređaju se mogu ispitivati morfologije tankih filmova, njihova tekstura te debljina. U slučaju da imamo malu količinu uzorka odnosno nekoliko zrna materijala, pomoću kapilara možemo ispitivati njegovu strukturu. Zatim, ako želimo proučavati određeno lokalno polje na našem uzorku možemo koristiti mikrodifrakciju koju ovaj uređaj također omogućuje. Ovaj difraktometar posjeduje visoki stupanj automatizacije i njegov softver omogućuje brzu obradu snimljenih podataka.



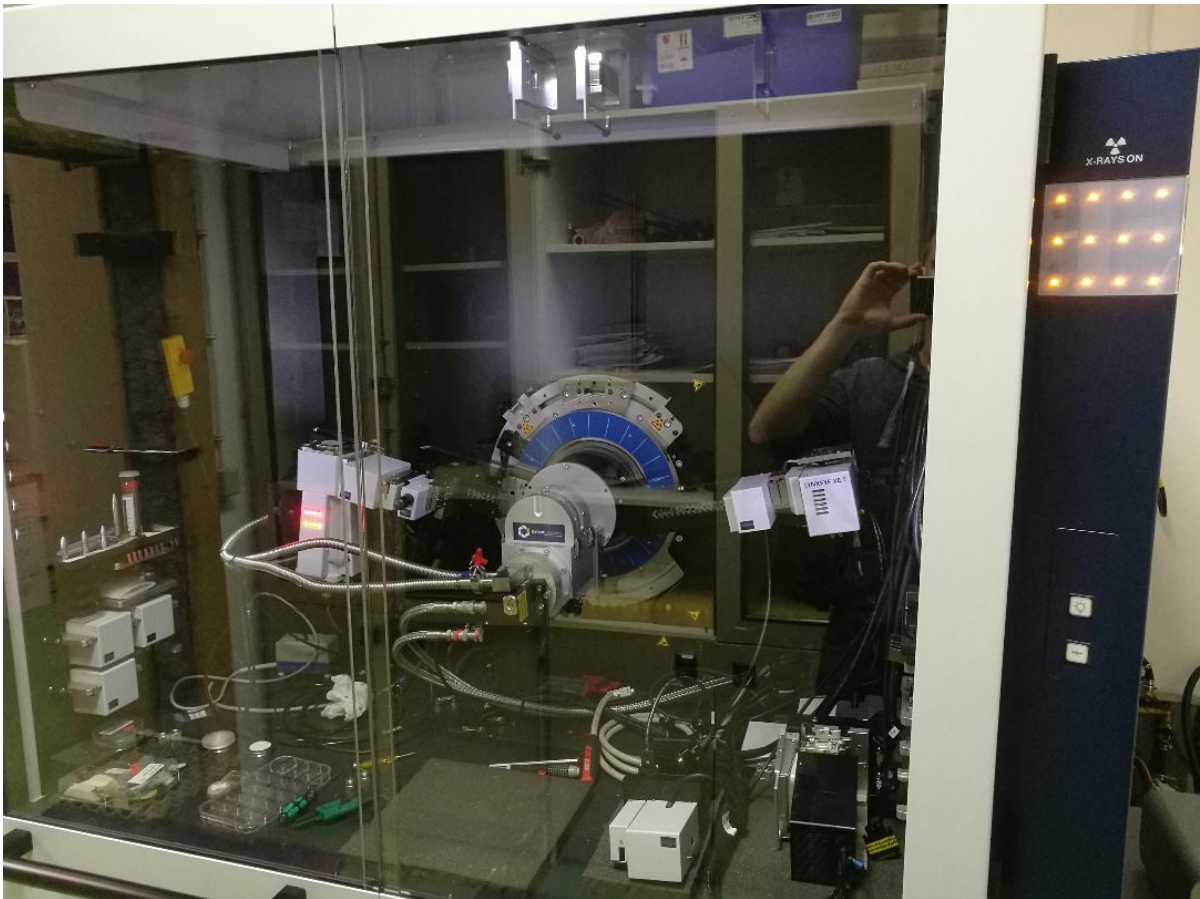
Slika 6.1 Difrakotmetar Bruker Discover D8



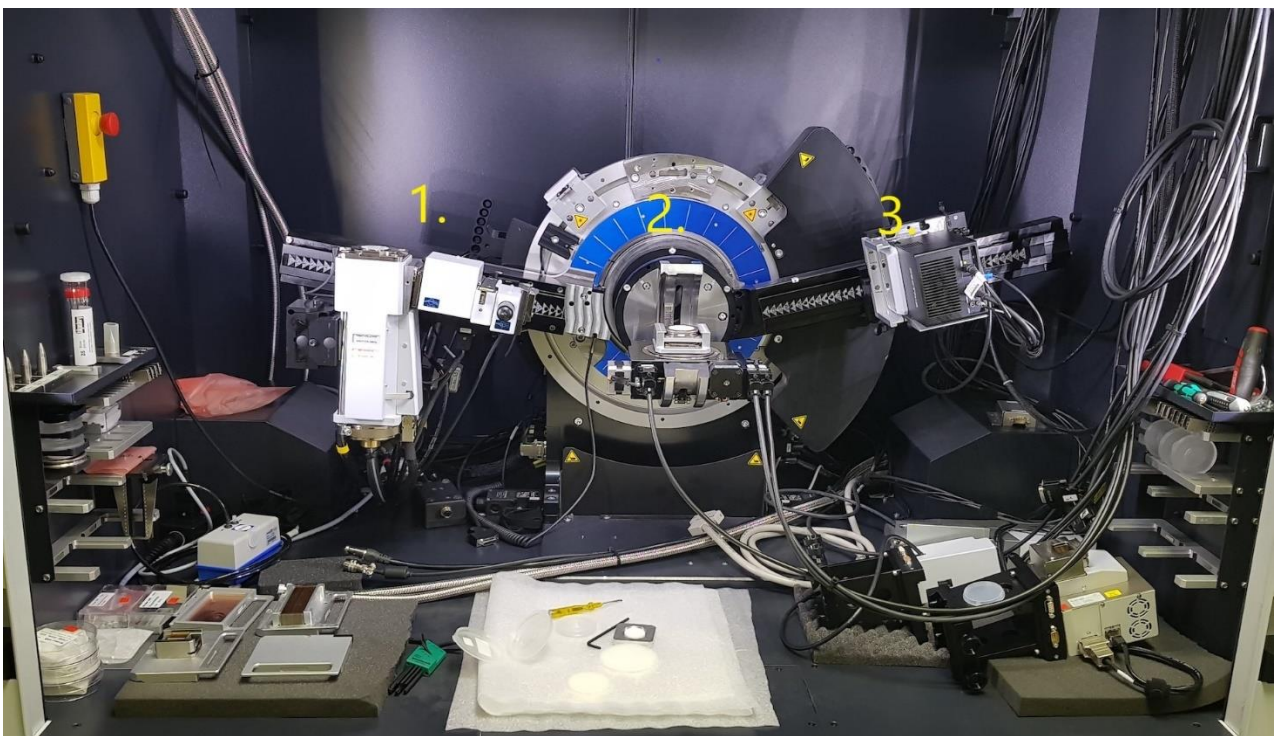
Slika 6.2 Kriostat



Slika 6.3 Vakuumska pumpa



Slika 6.4 Difraktometar



Slika 6.5 Pojedini dijelovi difraktometra

1. Izvor X-zraka
2. Niskotemperaturna komora/nosač za polikristalni uzorak
3. Detektor

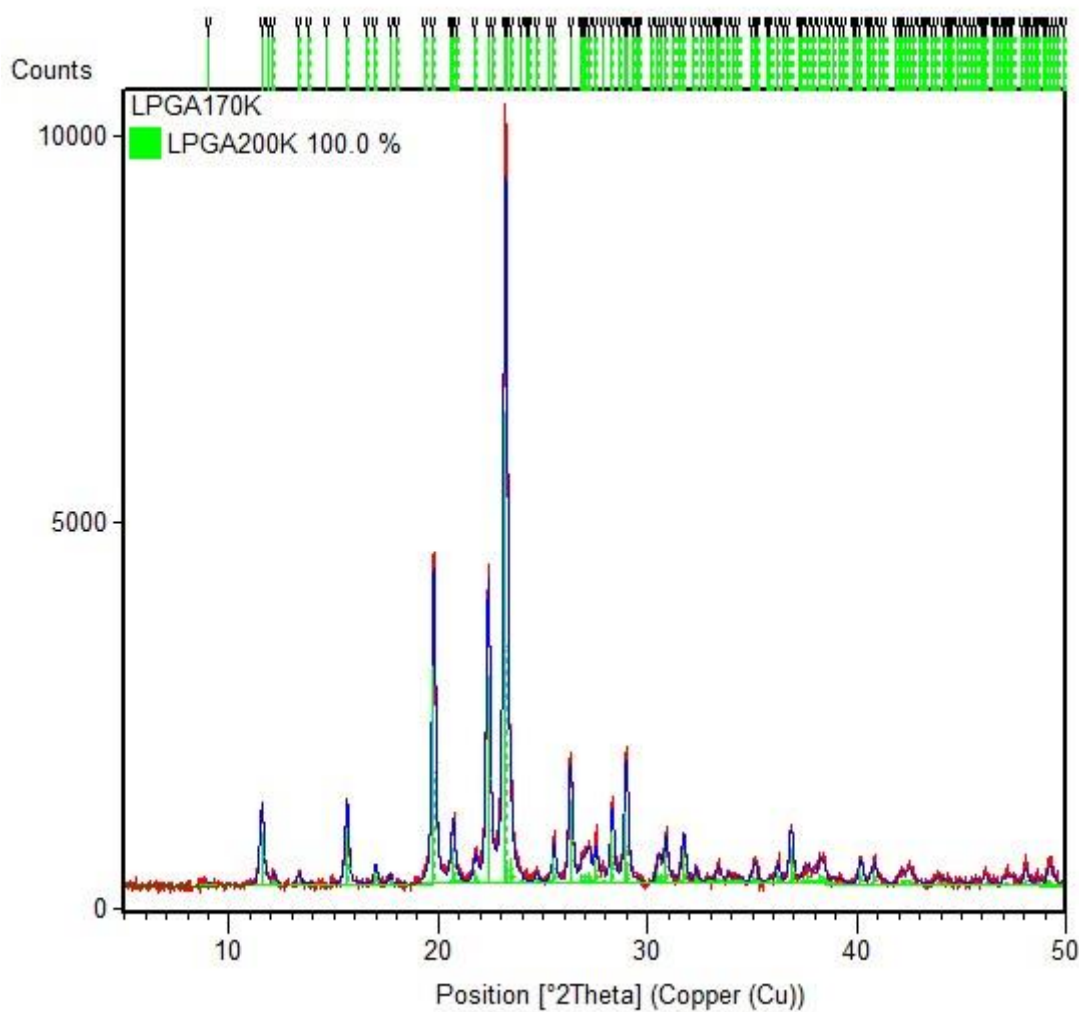
7. Eksperiment i rezultati

Uzorak L-piroglutaminske kiseline koji je istraživan u okviru ovog diplomskog rada komercijalno je dobiven. U analizi niskotemperaturnih faznih prijelaza korištena je metoda rendgenske difrakcije u polikristalu pomoću koje je određena struktura istraživanog materijala pri određenim temperaturama.

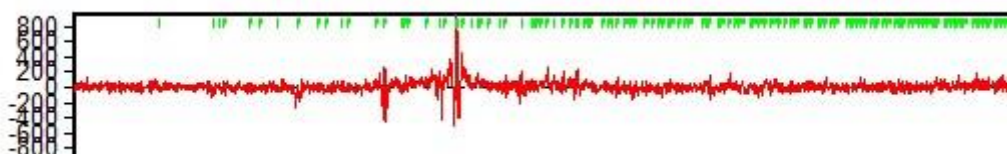
Za difrakcijska mjerenja korišten je rendgenski difraktometar za polikristalne uzorke Bruker Discover D8 u Bragg-Bretano geometriji. Mjerenja su izvršena na fizičkom odsjeku u laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja. Uzorci su snimani u kutnom području 5-50°, korak snimanja je bio 0.02°, a duljina snimanja je 1 s/koraku. Uzorak L-PGA je prvo sa sobne temperature ohlađen na 170K. Zatim je nastavljeno hlađenje u koracima sve do 90K. Prilikom hlađenja uočen je fazni prijelaz na temperaturi od 130K.

Struktura uzorka i utočnjavanje difrakcijske slike određeni su pomoću programa X'Pert HighScore Plusv3.0 te su dobiveni podaci o kristalnoj strukturi za obje opažene faze – niskotemperaturnu fazu α' i visokotemperaturnu fazu α (tablica 7.1). Difraktogrami zajedno s rezultatima Rietveldovog utočnjavanja prikazani su na slikama 7.1-7.7.

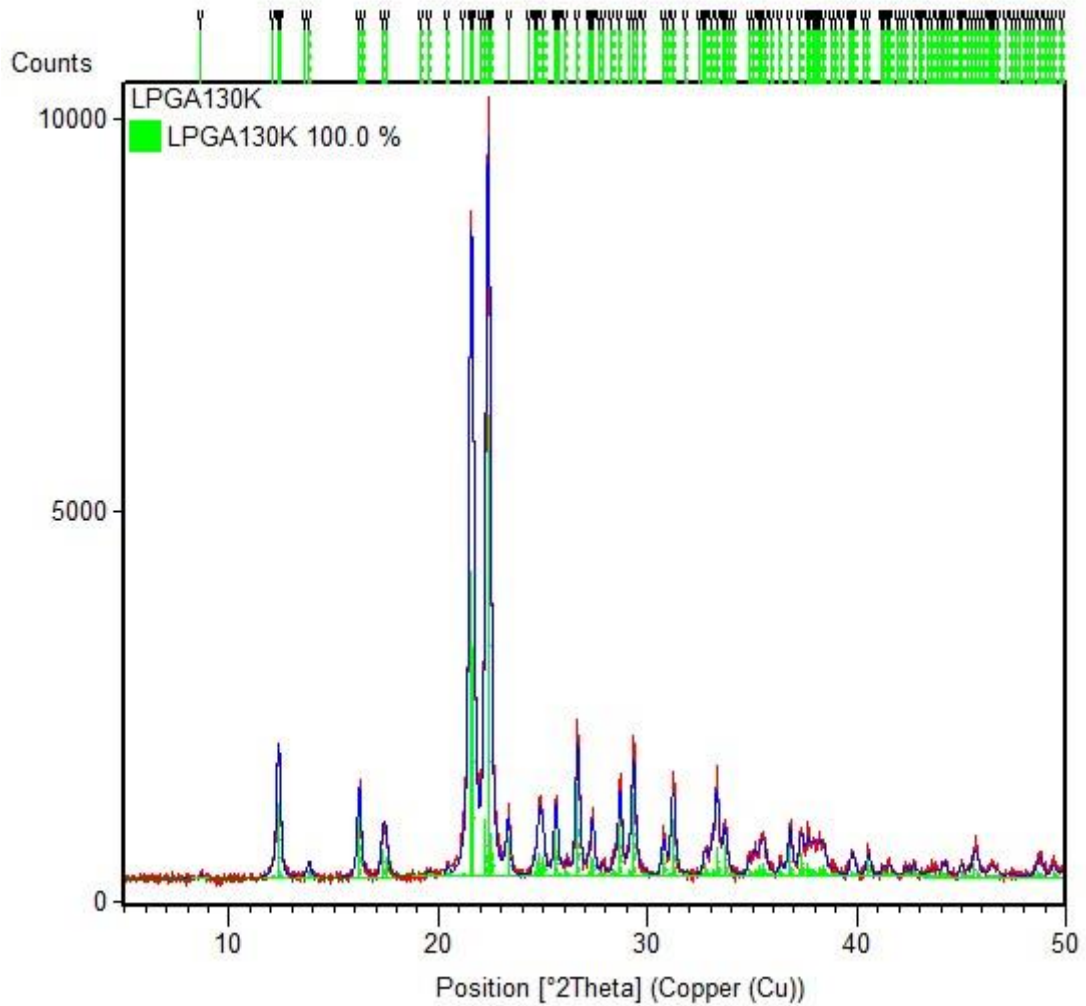
7.1. Određivanje kristalne strukture polimorfnih faza



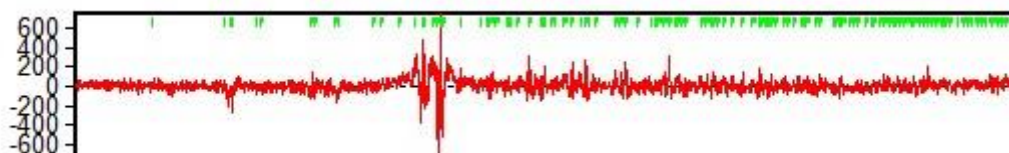
Slika 7.1 Utočnjena difrakcijska slika L-PGA snimanog na 170 K. Crvena krivulja predstavlja eksperimentalno mjerenje, a plava predstavlja utočnjenu difrakcijsku sliku.



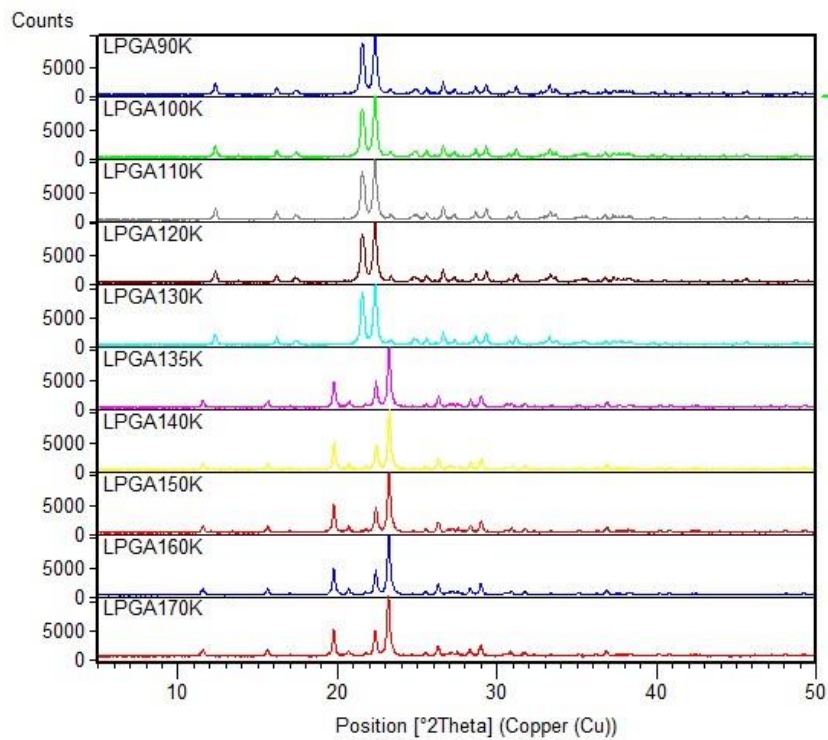
Slika 7.2 Razlika između eksperimentalnog mjerenja i utočnjene difrakcijske krivulje L-PGA na 170 K. Najveće razlike između podataka dobivenih eksperimentalno i utočnjelog grafa su na najvišem maksimumu



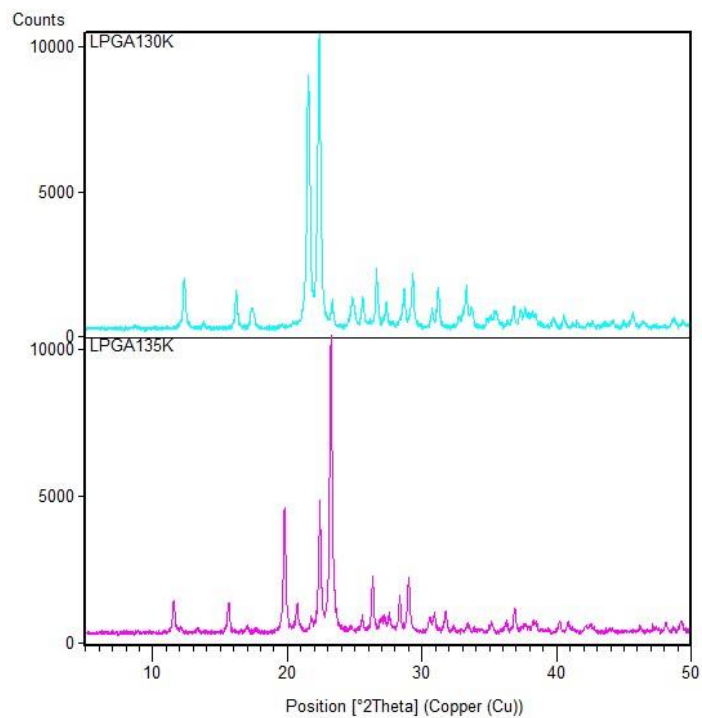
Slika 7.3 Utočnjena difrakcijska slika L-PGA snimanog na 130 K



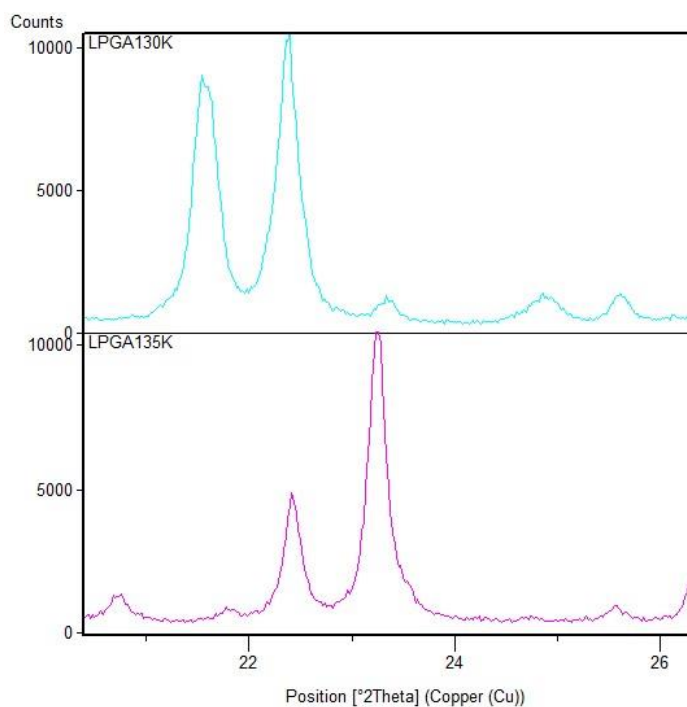
Slika 7.4 Razlika između eksperimentalnog mjerenja i utočnjene difrakcijske krivulje L-PGA na 130K



Slika 7.5 Usporedba difrakcijskih slika na svim mjerenim temperaturama

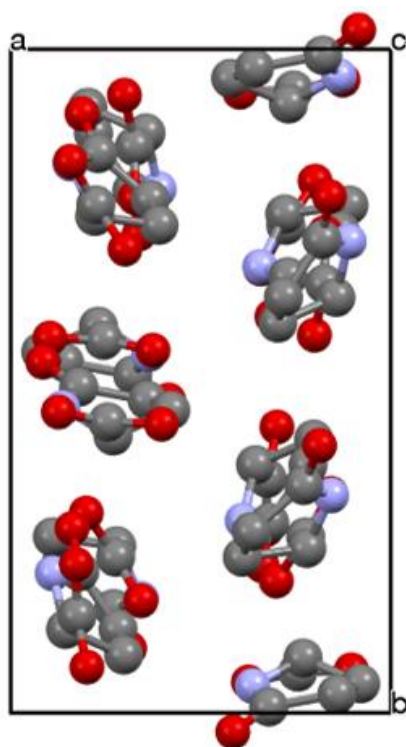


Slika 7.6 Usporedba difrakcijskih slika na temperaturama 130 K i 135 K oko faznog prijelaza

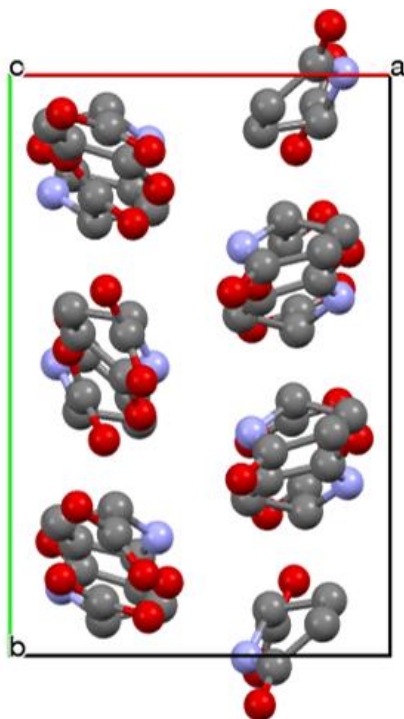


Slika 7.7 Difrakcijske slike na temperaturama 130 K i 135 K u intervalu 2θ 20-26°

Iz slike 7.5 očito je da se sustav L-PGA pojavljuje u dva polimorfna oblika u ovisnosti o temperaturi. Niskotemperaturna faza α' prisutna je na temperaturama ispod 135 K, a visokotemperaturna faza je prisutna na temperaturama 135 K i višim. Razlika u difrakcijskim slikama, odnosno strukturama, vidljiva je na slikama 7.6 i 7.7 koje prikazuju difrakcijske slike na temperaturama 130 K i 135 K. Razlika je najuočljivija na intervalu 2θ 21-26° gdje se vidi da se u fazi α' maksimum 1 3 0 nalazi na položaju $2\theta = 21.56^\circ$, a maksimum 1 3 1 na položaju $2\theta = 22.41^\circ$, dok se ti maksimumi u fazi α nalaze na položajima $2\theta = 22.4^\circ$, odnosno na $2\theta = 23.22^\circ$.



Slika 7.8 Kristalna struktura niske temperature faze α' na 130K gledano u smjeru brida c



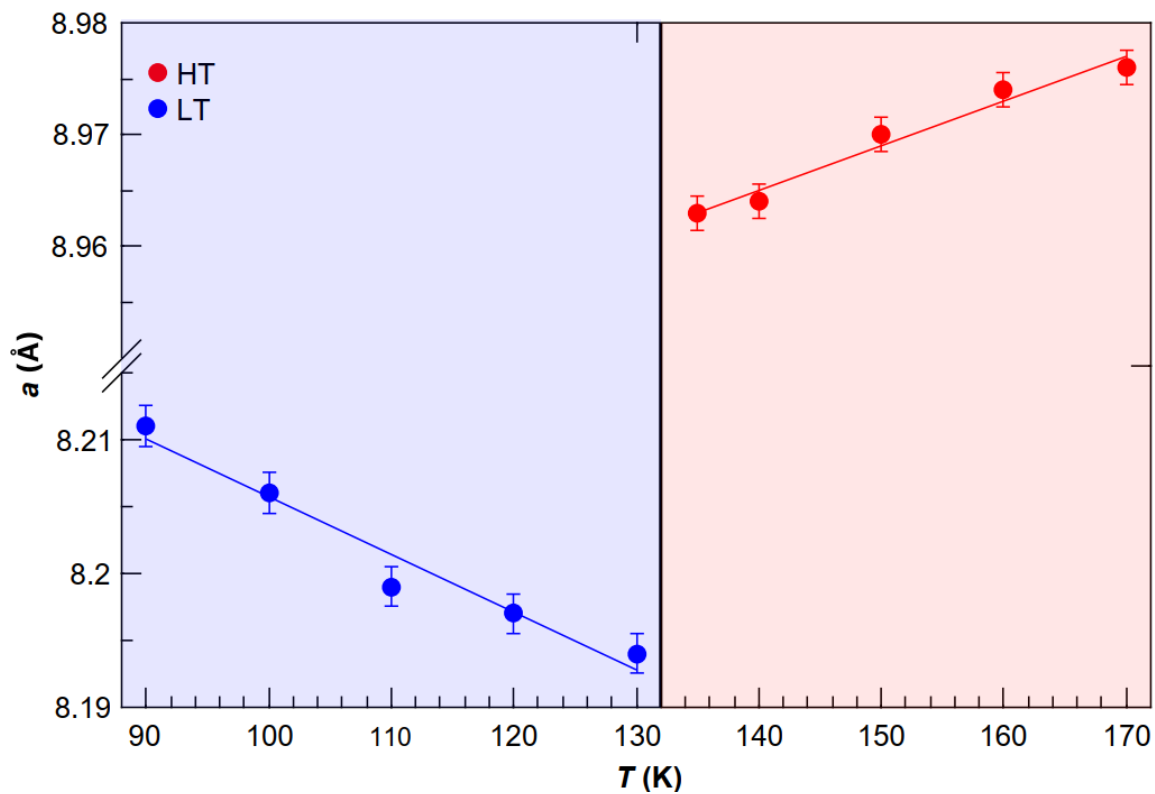
Slika 7.9 Kristalna struktura visoke temperature faze α na 150K gledano u smjeru brida c

Na slikama 7.8 i 7.9 prikazane su jedinične ćelije faza α' i α . Očito je da prilikom fazne pretvorbe nije došlo do promjene u obliku molekule, ali niti u njihovom rasporedu unutar jedinične ćelije. No, molekule su se zarotirale i došlo je do promjene u duljinama bridova jedinične ćelije. Prilikom prijelaza iz niskotemperaturne u visokotemperaturnu formu brid a se povećao za cca. 10% a brid b se smanjio za cca. 8%. Promjena brida c je zanemariva i nalazi se unutar statističke greške (-0.03%). Ovakve relativno velike promjene u bridovima ćelije (desetak posto) i kod kojih se jedan brid povećava a drugi smanjuje su tipične za termoodskočne materijale. [12] Egzaktne vrijednosti su prikazane u tablici 7.1.

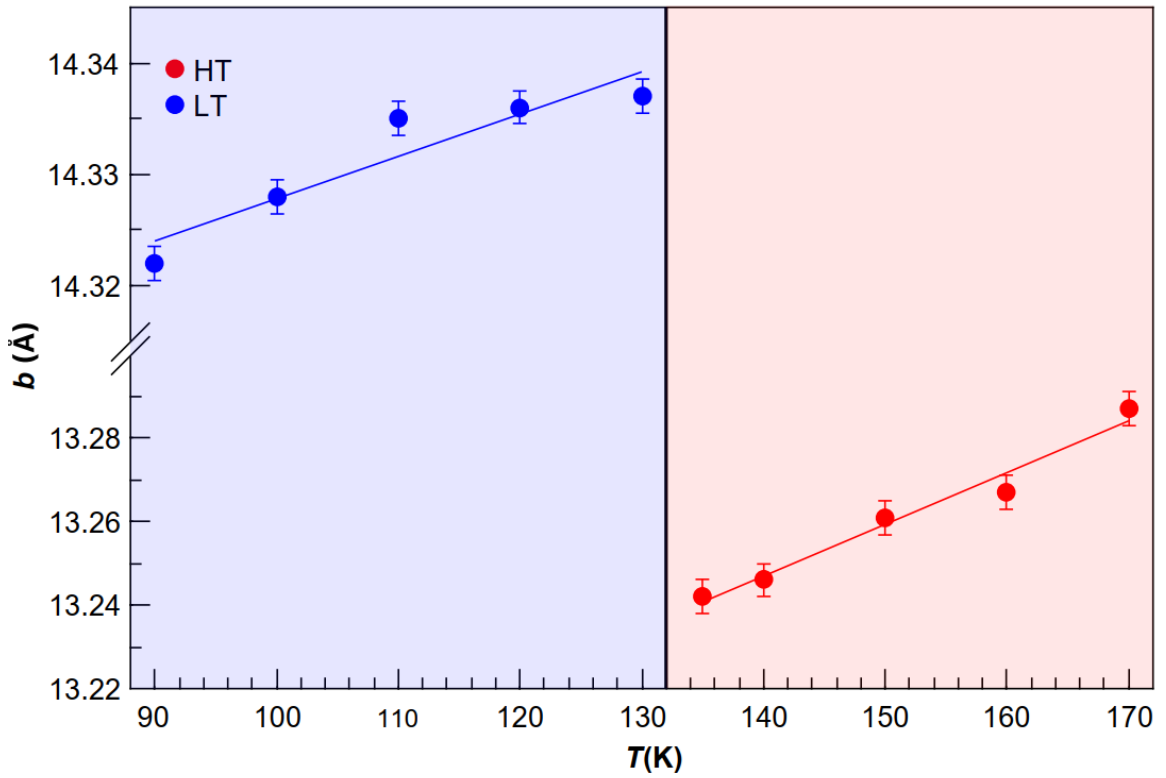
Bridovi	a (Å)	b (Å)	c (Å)
α' (130 K)	8.194	14.337	14.665
α (150 K)	8.970	13.261	14.615
Relativna promjena (%)	+9.47	-8.11	-0.3

Tablica 7.1 Relativne promjene bridova jedinične ćelije

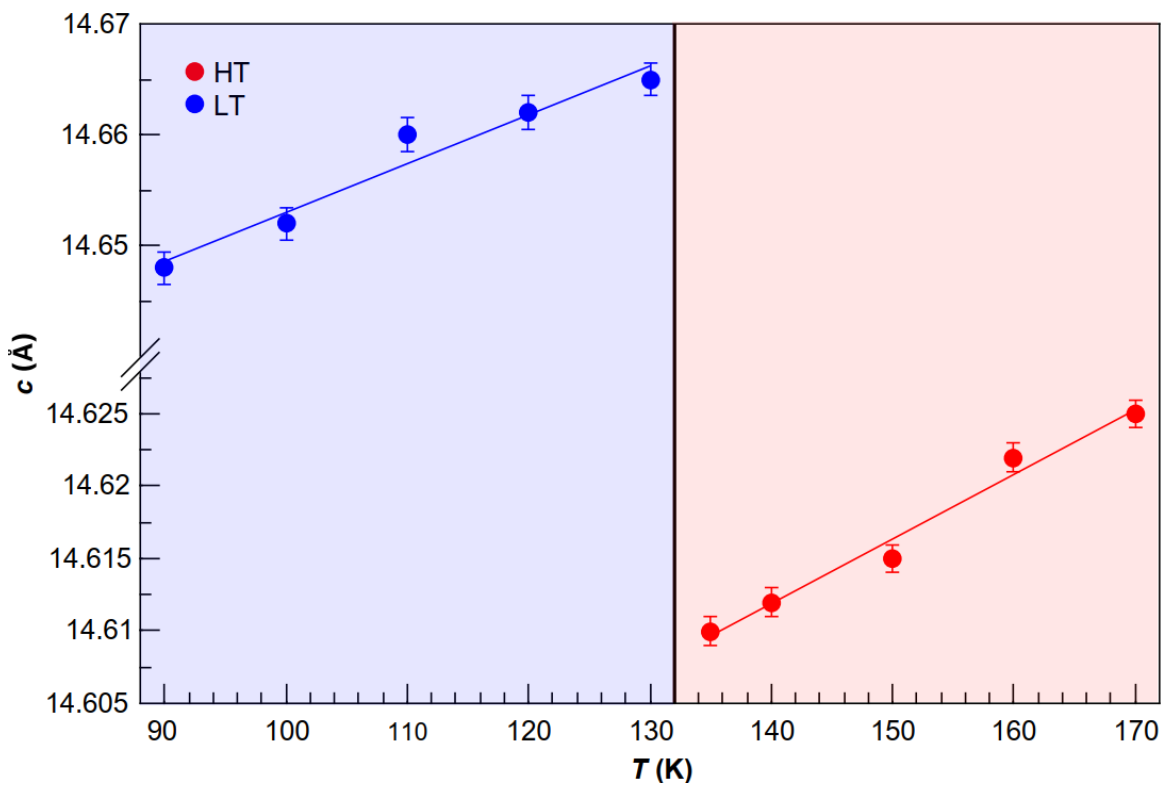
U nastavku je ispitano temperaturno ponašanje faze α' (LT) u intervalu od 90-130K i faze α (HT) od 135 do 170 K. Parametri jediničnih ćelija pri temperaturama, kao i volumen jedinične ćelije u tim intervalima, prikazani su na slikama 7.10 - 7.13.



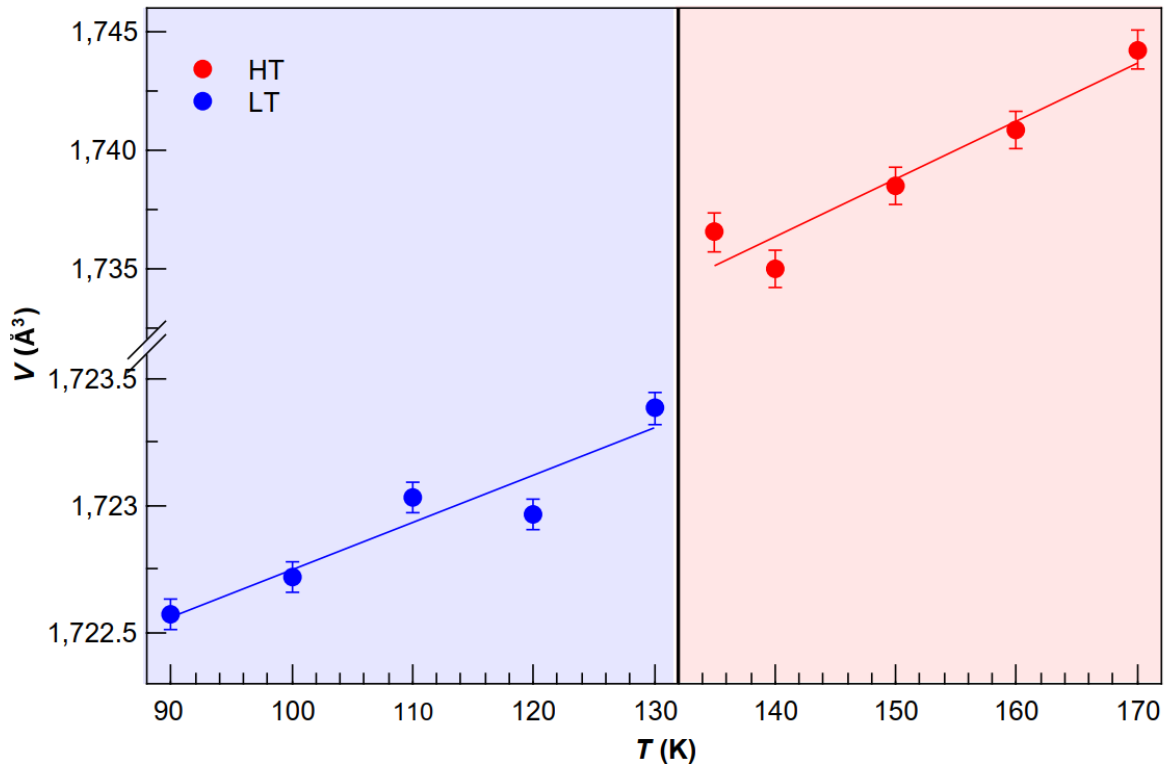
Slika 7.10 Ovisnost duljine brida a jedinične ćelije faza α' i α o temperaturi



Slika 7.11 Ovisnost duljine brida b jedinične ćelije faza α' i α o temperaturi



Slika 7.12 Ovisnost duljine brida c jedinične ćelije faza α' i α o temperaturi



Slika 7.13 Ovisnost volumena jedinične ćelije faza α' i α o temperaturi

Koeficijent toplinskog širenja je veličina koja govori kako se materijal širi s promjenom temperature. Točnije, mjeri se djelomična promjena veličine po stupnju promjene temperature pri konstantnom tlaku.

Koeficijent linearnog toplinskog širenja dan je formulom:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (7.1)$$

gdje je u našem slučaju:

L_0 – duljina brida na temperature T_0

ΔL – promjena duljine brida

ΔT – promjena temperature

Koeficijent toplinskog širenja za volumnu ekspanziju dan je formulom:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (7.2)$$

gdje je:

V_0 – volume na temperature T_0

ΔV – promjena volumena

ΔT – promjena temperature

U tablici 7.2 prikazani su koeficijenti toplinskog širenja za obje faze, visokotemperaturnu α i niskotemperaturnu α' . Vrijednosti svih koeficijenata toplinskog širenja su iznimno velike, kao i kod ostalih termoodskočnih materijala. Uobičajene vrijednosti za molekulske organske kristale su $0 < \alpha < 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, dok su vrijednosti za L-PGA za smjerove a i b nekoliko puta veći.

Nadalje, niskotemperaturna faza α' ima negativnu temperaturnu ekspanziju u a smjeru što je kuriozitet i rijetka pojava kod materijala, ali vrlo česta pojava kod termoodskočnih kristala. [13]

Parametar a prije faznog prijelaza ima pozitivni koeficijent toplinskog širenja, a nakon toga negativan, što znači da se brid a u niskotemperaturnoj fazi povećava prilikom hlađenja. Najveće toplinsko širenje vidimo kod brida b u visokotemperaturnoj fazi. Brid b , c i volmen jedinične ćelije pokazuju tipično ponašanje tijekom toplinskog širenja (kompresije). Tijekom faznog prijelaza jedinična ćelija smanji se za 0.61% što nam govori da nije potrebna velika promjena volumena da bi materijal bio termoodskočan.

	$\alpha_a (K^{-1})$	$\alpha_b (K^{-1})$	$\alpha_c (K^{-1})$	$\alpha_v (K^{-1})$
α (HT)	$4.14 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$2.93 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$
α' (LT)	$-5.18 \cdot 10^{-5}$	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-5}$

Tablica 7.2 Prikaz koeficijenata toplinskog širenja za obje faze

8. Zaključak

U radu je istraživana jedna od faznih prijelaza u piroglutaminskoj kiselini (onaj pri temperaturi ~ 135 K) metodom rendgenske difrakcije u polikristalu kojom smo pokazali postojanje visokotemperaturne faze α i niskotemperaturne faze α' , a nakon čega smo odredili strukturu obje faze. Programom Mercury vizualizirali smo jedinične ćelije faza i vidljivo je da prilikom faznog prijelaza ne dolazi do promjene oblika molekule niti njihovog međusobnog rasporeda u jediničnoj ćeliji, ali razlika je u tome što su u niskotemperaturnoj fazi molekule drugačije zarotirane te dolazi do diskontinuirane promjene dimenzija jedinične ćelije. Konkretno, brid a se povećava za $\sim 10\%$ a brid b se smanjuje za $\sim 8\%$. Temperaturu smo spuštali sa početnih 170K pa sve do 90K. Fazna pretvorba dogodila se u okolini temperature 130K. Uočeno je temperaturno širenje neobičnih svojstava – faza α' pokazuje negativno temperaturno širenje u smjeru a . Premda je ovako ponašanje vrlo rijetko kod materijala, tipično je za one materijale koji iskazuju termoodskočni efekt. Volumen jedinične ćelije se nije znatno promijenio, stoga zaključujemo da bi materijal bio termoodskočan ne mora mu se nužno jako promijeniti volumen ćelije. Prilikom faznog prijelaza dolazi do značajnih promjena duljina bridova a i b jedinične ćelije, dok se brid c nije znatno mijenjao. U konačnici možemo zaključiti da je rendgenska difrakcija nezamjenjiva metoda u izučavanju faznih pretvorbi u materijalima. Osim što se vrlo lako može odrediti temperatura faznog prijelaza budući da tada dolazi do drastične promjene difrakcijske slike, ova metoda nam omogućava određivanje kristalne strukture raznih faza iz čega je moguće odrediti mehanizam koji vodi do faznih pretvorbi.

9. Metodički dio – Prijenos i pretvorba električne energije

9.1. Nastavna priprema

Pripremu izradio/izradila: Marko Opačak

Broj sata: _____

PRIPREMA

ZA IZVOĐENJE NASTAVE

Škola: _____ Mjesto: _____
Razred: 8.
Predmet - područje nastave: Tehnička kultura
Nastavna cjelina: **ELEKTRIČNA ENERGIJA**
(naziv kompleksa)
Metodička jedinica (tema): Prijenos i pretvorba električne energije
Rad je izveden dana: _____ u _____
(škola)

A. SADRŽAJNI PLAN

Podjela kompleksa na teme (operacije):

(Uz svaku temu navesti broj sati; podvući temu koja se upravo obrađuje.)

Red. Broj	Naziv tema u kompleksu	Broj sati	
		teorija	vježbe
1.1	<i>Proizvodnja električne energije</i>	1	1
1.2.	<u>Prijenos i pretvorba električne energije</u>	<u>1</u>	<u>1</u>

Ključni pojmovi	<ul style="list-style-type: none"><i>Pretvorba energije, prijenos energije, maketa prijenosa el. energije</i>
------------------------	---

B. PLAN VOĐENJA (ORGANIZACIJE) NASTAVNOGA PROCESA

Cilj (svrha) obrade metodičke jedinice:

Upoznati učenike s dijelovima sustava za prijenos električne energije i objasniti pretvorbu energije na primjerima te izrada modela prijenosa električne energije.

Očekivani ishodi učenja:

(Pregledno, pod rednim brojevima, jasno i sažeto)

1. Učenici će navesti dijelove sustava za prijenos el. energije
2. Učenici će objasniti pretvorbu el. energije na primjeru.
3. Učenici će navesti osnovne mjerne jedinice za električni rad i snagu.
4. Učenici će isplanirati tijekom izrade makete prijenosa el. energije.
5. Učenici će izraditi maketu prijenosa el. energije poštujući tijekom radnog postupka.

Organizacija sata:

(Pregledno, u obliku tabele iznijeti što se obrađuje – faze rada i sadržaja; kako – metodičko oblikovanje; vrijeme – trajanje svake faze rada.)

Prvi sat:

Faze rada i sadržaj		Metodičko oblikovanje	Vrijeme
Uvodni Dio	<i>Priprema radnih jedinica. Ponavljanje prethodnog gradiva vezanog uz jedinicu „Proizvodnja električne energije“. Navedi vrste elektrana. Opiši osnovne dijelove postrojenja svake elektrane. Objasni rad hidroelektrane i njezin utjecaj na okoliš.</i>	Metoda razgovora	5

Glavni Dio	<i>Obrada nove nastavne jedinice.</i> <i>Dijelovi elektroenergetskog sustava.</i> <i>Prijenos električne energije.</i> <i>Električna trošila.</i> <i>Električni rad i snaga.</i> <i>Primjer računanja „potrošnje“ električne energije.</i> <i>Primjeri pretvorbi električne energije.</i>	Metoda usmenog izlaganja, metoda razgovora, demonstracija	35
Završni Dio	<i>Pitanja za ponavljanje.</i>	razgovor	5

Drugi sat:

Faze rada i sadržaj		Metodičko oblikovanje	Vrijeme
Uvodni Dio	<i>Dodatne upute za rad.</i> <i>Redoslijed radnog postupka.</i>	Metoda razgovora	5
Glavni Dio	<i>Izrada makete prijenosa električne energije. List s uputama.</i>	Individualni rad	35
Završni Dio	<i>Provjera izvršenog zadatka. Vrednovanje rada učenika.</i>	Metoda pisanja, metoda razgovora	5

Potrebna nastavna sredstva, pomagala i ostali materijalni uvjeti rada:

- računalo, projektor, udžbenik, kutija s radnim materijalima i radnim listovima, pribor za pisanje i crtanje, trokut, ravnalo, škare, modelarski nožić

Korelativne veze metodičke jedinice s ostalim predmetima i područjima:

- Fizika
- Likovna kultura

Nastavne metode:

- razgovor
- demonstracija
- usmeno izlaganje
- praktičan rad

Metodički oblici rada:

- frontalni rad
- individualni rad

Izvori za pripremanje nastavnika:

(Literatura, prikupljanje podataka neposrednim uvidom u praksu itd.)

1. Čović, Dijačić, Kovačević, Prodanović Trlin, Suman, Šimić, Šimić, Vinković, Vljanić, TK 8 udžbenik tehničke kulture za osmi razred osnovne škole
2. Čović, Dijačić, Kenfelj, Kovačević, Prodanović Trlin, Šimić, Šimić, Vinković, Vljanić, TK 8 radna bilježnica Tehničke kulture za osmi razred osnovne škole
3. Nastavni plan i program za osnovnu školu – Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta
4. <https://www.youtube.com/watch?v=ukjB9mEaIjU>

Izvori koji se preporučuju učenicima:

1. Čović, Dijačić, Kovačević, Prodanović Trlin, Suman, Šimić, Šimić, Vinković, Vljanić, TK 8 udžbenik tehničke kulture za osmi razred osnovne škole
2. Čović, Dijačić, Kenfelj, Kovačević, Prodanović Trlin, Šimić, Šimić, Vinković, Vljanić, TK 8 radna bilježnica Tehničke kulture za osmi razred osnovne škole

C. TIJEK IZVOĐENJA NASTAVE

Uvodni dio 1. sata

Priprema radnih jedinica. Stolovi posloženi tako da je radna podloga ispred učenika prazna, s lijeve strane se nalaze udžbenik, bilježnica i radni listovi, s desne pribor i potreban alat. Za početak sata krećemo sa pitanjima uz ponavljanje prethodnog gradiva.

Pitanja se nalaze na prezentaciji.

- **Navedite vrste elektrana.**
 - ▶ Hidroelektrane, termoelektrane, nuklearne...
- **Opišite osnovne dijelove postrojenja svake elektrane.**
 - ▶ Turbina, električni generator i električni transformator.
- **Objasnite rad hidroelektrane.**

- ▶ Gradnjom brane na rijeci nastaje akumulacijsko jezero. Puštanjem vode kroz otvore na brani potencijalna se energija vode pretvara u kinetičku, a potom u mehaničku energiju vrtnje vratila turbine koja je spojena s rotorom generatora...
- **Objasnite utjecaj hidroelektrane na okoliš.**
 - ▶ Hidroelektrane mogu negativno utjecati na okoliš, poplavlivanjem područja blizu brane, zatim na mikroklimu te lokalnu floru i faunu.
- **Nabrojite i opišite rad elektrana na obnovljive izvore energije.**
 - ▶ Vjetroelektrane, sunčane elektrane...
- **Nabroji i opiši izvore električne struje.**
 - ▶ Kemijski izvori istosmjerne struje: primarne i sekundarne baterije
 - ▶ Izvor izmjenične struje: električni generator

Spomenuli smo proizvodnju, odnosno pretvorbu energije kod hidroelektrana. Sad nas zanima kako električnu energiju dovesti do kućanstva. Stoga, ono što ćemo mi danas izraditi jest maketa prijenosa električne energije. No, prvo ćemo reći nešto o prijenosu i pretvorbi električne energije.

Naslov pišemo na ploču, a učenici ga zapisuju u bilježnicu.

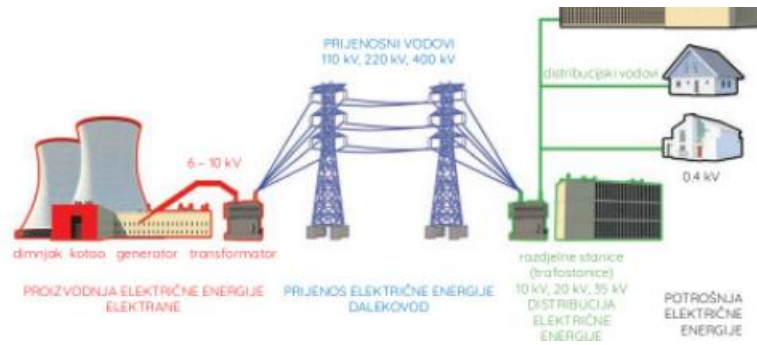
Središnji dio 1. sata

Električna energija je osobito važna za suvremen način života i rada.

Postavimo pitanje učenicima:

- **Što nam je potrebno da bi električnu energiju od elektrana prenijeli do kućanstava? Osnosno, što nam treba da bi pouzdano opskrbili potrošače električnom energijom.**
- Učenici daju svoja razmišljanja i kroz razgovor dolazimo do raznih ideja i do odgovora.

Pokazujemo sliku glavnih dijelova elektroenergetskog sustava prikazan različitim bojama.



Slika 8.1 Glavni dijelovi elektroenergetskog sustava

1. **Proizvodnja električne energije** (elektrane s generatorima)
2. **Prijenos električne energije** (dalekovodna prijenosna mreža)
3. **Distribucija električne energije** (distribucijske ili razdjelne mreže)
4. **Potrošnja električne energije** (primarni ili sekundarni kupci)

Pokazujemo sliku dalekovodne mreže u Republici Hrvatskoj.



Slika 8.2 Prijenosna dalekovodna mreža u Hrvatskoj

Napomena: za prijenosne mreže elektroenergetskog sustava upotrebljavaju se dalekovodi za visoki napon od 110, 220 i 400kV

Pokazujemo dalekovod na prezentaciji.



Slika 8.3 Dalekovod

Pitamo učenike:

- **Gdje su uglavnom smještene elektrane u odnosu na naseljena mjesta, gradove?**

-daleko izvan gradova

Zato je električnu energiju potrebno prenositi dalekovodima od mjesta proizvodnje do mjesta potrošnje.

Prilikom prijenosa električne energije, zbog električnog otpora vodova, dio energije se pretvara u toplinu.

Utvrđujemo gradivo pitanjem:

- **Koja neželjena pretvorba energije se događa prijenosom električne energije do potrošača?**

-pretvorba električne u toplinsku energiju

Kako bi se smanjili gubici električne energije u dalekovodima za prijenos električne energije upotrebljava se visoki napon od 110-400kV. Generator u elektrani ne može proizvesti tako

visoke napone. Napon generatora potrebno je povišiti uz pomoć visokonaponskog transformatora.

Pokazujemo sliku visokonaponskog transformatora.



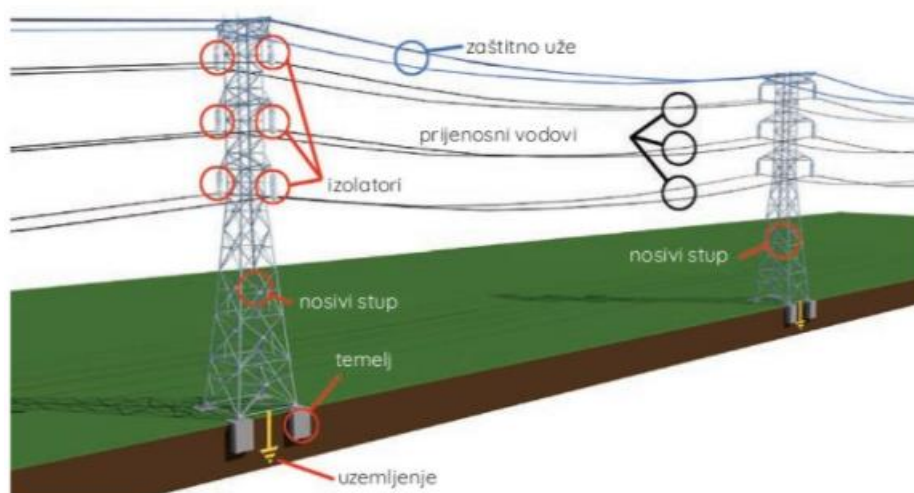
Slika 8.4 Visokonaponski transformator

Što je viši napon u prijenosnom vodu, njime će teći slabija struja pa će se vod manje zagrijavati i imati ćemo manje gubitke električne energije.

Transformator je stroj koji radi na principu elektromagnetske indukcije.

Osnovni dijelovi dalekovoda su: stupovi, prijenosni vodovi, zaštitno uže, izolatori, temelji i uzemljenje.

Prikazujemo dijelove dalekovoda na prezentaciji.



Slika 8.5 Dijelovi dalekovoda

Postavljamo pitanje:

- **Čemu služi zaštitno uže na dalekovodu?**

-učenici daju mišljenja

-odgovor: Služi kao gromobran. Potrebno ga je uzemljiti. Udar munje ne može izdržati ni jedna izolacija.

Raspodjela električne mreže započinje u razdjelnim stanicama. Postoje razdjelne mreže za primarne (industrija) i sekundarne potrošače (kućanstva). Za primarne se upotrebljavaju srednji naponi (10-35kV), a za kućanstva niski naponi (0,4kV).

U razdjelnim stanicama nalaze se niskonaponski transformatori kojima je zadaća sniziti napon.

Napon se od glavne razdjelne stanice postepeno snizuje sve do lokalne trafostanice u kojoj se konačno snizi na napon od 230V i 380V.

Prikazujemo trafostanicu na prezentaciji.



Slika 8.6 Lokalna niskonaponska trafostanica

Električna trošila

Pitamo učenike:

- **Nabrojite električne uređaje koje koristite u kućanstvu.**

-štednjak, bojler, toster, hladnjak...

- **Što su električna trošila?**

Električna trošila su uređaji koji pretvaraju električnu energiju u neki drugi oblik energije.

- **Navedite neke primjere pretvorbe električne energije.**

-učenici navode primjere (npr. električna grijalica – električna energija u toplinsku)

- **Što se obavlja pri pretvorbi električne energije?**

-rad

Iz fizike znamo:

- **Čemu je jednak mehanički rad?**
 $W=P \cdot t$ Mehanički rad je jednak umnošku snage i vremena
- **Čemu je jednaka električna snaga?**
 $P=U \cdot I$

Na svakom trošilu nalazi se pločica s oznakom snage. Pokazujemo primjer na sušilu za kosu na kojem je oznaka 2200W.

Izvodimo izraz za električni rad. $W=P \cdot t=U \cdot I \cdot t$

- **Koja je mjerna jedinica za mehanički rad?**
-J(džul)
- **Koja je mjerna jedinica za električni rad?**
-Vas(voltampersekunda)
- **Koja je mjerna jedinica za mehaničku snagu?**
-W(vat)

Mjerna jedinica za električnu snagu je VA(voltamper).

Električni rad: $1 J=1 Vas=1 Ws$

Električna snaga: $1 W=1 VA$

- **Kako mjerimo potrošnju električne energije u kućanstvu?**
-električno brojilo u kWh
 $1 kWh=3600000Ws=3600000J=3,6MJ$

Primjer računanja potrošnje električne energije:

Koliko će mjesečno koštati potrošnja električne energije računala snage 200W ako dnevno radi 8h i ako 1 kWh električne energije košta 1 kunu?

Rješenje: $W=P \cdot t=0.2kw \cdot 30 \text{ dana} \cdot 8h=48kWh$

Cijena potrošnje: $48kWh \cdot 1kn/kWh=48kn$

Završni dio 1. sata

Prije same izrade makete, s učenicima ponovimo naučeno gradivo.

- **Navedi dijelove sustava za prijenos električne energije.**
- **Objasni pretvorbu električne energije na primjeru električnog glačala.**
- **Navedi osnovne mjerne jedinice za električni rad i električnu snagu.**

Uvodni dio 2. sata

Zadatak: Izraditi maketu prijenosa električne energije. Nakon proizvodnje električne energije u elektranama potrebno je dalekovodima i transformatorima omogućiti pouzdanu opskrbu potrošača električnom energijom uz što manje gubitaka.

S učenicima prelazimo dodatne upute za rad, prolazimo radni postupak koji moraju pratiti pri samoj izradi te pokazujemo postupak izrade uz pomoć slika ili videa.

Dodatne upute:

- Pospremi knjigu i bilježnicu i oslobodi radno mjesto
- Potreban alat i pribor (radna podloga, modelarski nožić, ravnalo, trokut, škare, ljepilo, ocrtani karton, vodiči, model vjetrenjače) postavi na slobodno mjesto
- Za izradu makete prijenosa električne energije koristi sastavni crtež te slijedi upute za rad
- Prati radni postupak
- Dijelove koje se lijepe napravi prve da se ljepilo stigne osušiti
- Kod lijepljenja i spajanja pomozite jedan drugome
- Pripazi prilikom korištenja škara
- Za dodatnu pomoć nastavnika digni ruku

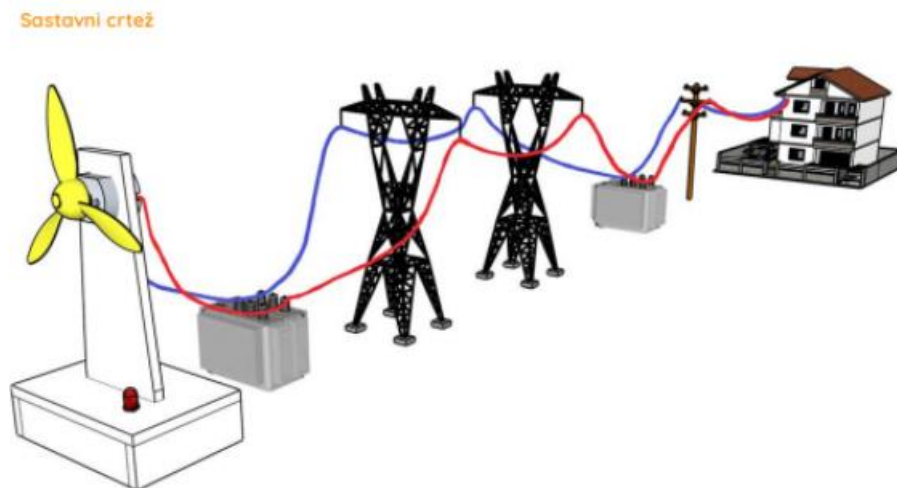
Radni postupak (prikazan u prezentaciji):

Radna operacija	Alat i pribor
1.mjerenje i zacrtavanje	Pribor za tehničko crtanje
2.kontrola	Pribor za tehničko crtanje
3.rezanje	Škare
4.kontrola	
5.lijepljenje	Ljepilo
6.montaža	

Tablica 8.1 Radni postupak

Kada prolazimo radni postupak napominjemo što mjerimo i kako, prije svih radnji provjeravamo jesmo li sve dobro napravili, kod rezanja pazimo i za pomoć tražimo nastavnika ili kolegu iz klupe, što prije napravimo sve radne operacije kako bi mogli zalijepiti dijelove da se stignu osušiti.

Postupak izrade:



Slika 8.7 Sastavni crtež

Operacijska lista:

Redni broj	Operacija	Upute za rad	Pribor i alat	Napomena
1.	Rezanje papira škarama i modelarskim nožićem	Izreži modelarskim nožićem po punim crtama crteže dalekovoda, transformatora i kuće.	Papir, modelarski nožić, ravnalo	
2.	Presavijanje duž isprekidanih crta	Savij po isprekidanim crtama. Prije savijanja možeš papir lagano zarezati modelarskim nožićem na strani suprotnoj od one koja se savija.	Modelarski nožić, ravnalo	
3.	Priprema vodiča	Izmjeri dovoljno dug vodič potreban da se spoje postrojenja. Kliještama izreži crni i crveni vodič. Sa svake strane izmjeri 10 mm na kraju svakog vodiča. Namjesti na kliještama za skidanje izolacije otvor dovoljno velik da zasiječe izolaciju, ali da ne presiječe vodič.	Kliješta za skidanje izolacije ili modelarski nožić	
4.	Izrada provrta i provlačenje vodiča	Na ocrtanim mjestima svakog crteža izradi provrte za vodiče. Provuci pripremljeni vodič kroz provrte.	Papir, vodiči i šilo	
5.	Spoji model vjetrenjače s maketom prijenosa električne energije.	Model vjetrenjače spoji s maketom prijenosa električne energije.		
6.	Spajanje signalnog svjetla	Postavi signalno svjetlo iza crteža kuće. Omotaj crveni vodič oko kraće nožice signalnog svjetla. Omotaj crni vodič oko duže nožice signalnog svjetla.		
7.	Upisivanje naziva postrojenja	Ispod svakog crteža upiši naziv postrojenja.		
8.	Provjera funkcionalnosti	Okretanjem propelera na vjetrenjači dolazi do pretvorbe mehaničke energije u električnu energiju i signalno će svjetlo svijetliti sve dok se propeler okreće potrebnom brzinom.		

Slika 8.8 Operacijska lista

Središnji dio 2. sata

Učenici samostalno izrađuju maketu prijenosa električne energije. Obilazimo cijeli razred i pomažemo učenicima kojima je pomoć potrebna. Učenici si mogu međusobno pomagati.

Završni dio 2. sata

Provjeravamo izvršenost zadatka i vrednujemo rad učenika. Svaki rad pohvaljujemo bez obzira ako netko nije uspio dovršiti do kraja. Rad se može dovršiti kod kuće. Učenici spremaju i čiste radne jedinice.

Dodaci

A Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu α'

Global Parameters

Number of used phases:	1
Number of variables:	9
Number of constraints:	0
Zero shift/ $^{\circ}2\theta$:	-0,002(3)
Specimen displacement/ mm :	0,000000
Profile function:	Pseudo Voigt
Background:	Polynomial
R (expected)/ %:	3,97471
R (profile)/ %:	7,60671
R (weighted profile)/ %:	9,95249
GOF:	6,26977
d-statistic:	0,98994
U standard:	0,000000
V standard:	0,000000
W standard:	0,010000
U Left:	0,000000
V Left:	0,000000
W Left:	0,010000
U Right:	0,000000
V Right:	0,000000
W Right:	0,010000
Asymmetry Type:	No Asymmetry Function
Asymmetry 1:	0,000000
Asymmetry 2:	0,000000
Shape Type:	Shape Individual
Shape 1 Left:	0,600000
Shape 2 Left:	0,000000
Shape 3 Left:	0,000000
Shape 1 Right:	0,600000
Shape 2 Right:	0,000000
Shape 3 Right:	0,000000
K a1/a2 intensity ratio:	0,500000
K alpha/beta intensity ratio:	0,000000
Crystal Shape Factor K:	1,0000
Instrumental FWHM Curve Type:	Caglioti function
Instr. Gauss Curve Coefficient A:	0,0045(5)
Instr. Gauss Curve Coefficient B:	-0,0032(9)
Instr. Gauss Curve Coefficient C:	0,0046(3)
Instr. Lorentz Curve Coefficient A:	0,0062(7)
Instr. Lorentz Curve Coefficient B:	-0,004(1)
Instr. Lorentz Curve Coefficient C:	0,0064(5)

Relevant parameters of LPGA130K

Structure and profile data:	
Formula sum:	$C_{60,00}H_{84,00}N_{12,00}O_{36,00}$
Formula mass/ g/mol:	1549,3820
Density (calculated)/ g/cm ³	1,4933
F(000):	816,0000
Weight fraction/ %:	100,000000
Space group (No.):	P 21 21 21 (19)
Lattice parameters:	
a/ Å:	8,211(1)
b/ Å:	14,322(2)
c/ Å:	14,648(2)
alpha/ $^{\circ}$:	90
beta/ $^{\circ}$:	90
gamma/ $^{\circ}$:	90
V/ 10 ⁶ pm ³	1722,70400
Overall displacement parameter:	0,000000

Extinction: 0,000000
 Flat Plate Absorption Correction: 0,000000
 Porosity: 0,000000
 Roughness: 0,000000
 Fitting mode: Structure Fit
 U Left: 0,000000
 V Left: 0,000000
 W Left: 0,0501(7)
 Preferred orientation direction/ hkl: 0,00 0,00 1,00
 Preferred orientation parameter: 1,000000
 Asymmetry parameter 1: 0,000000
 Asymmetry parameter 2: 0,000000
 Peak shape:
 parameter 1 Left: 0,600000
 parameter 2 Left: 0,000000
 parameter 3 Left: 0,000000
 R (Bragg)/ %: 1,89239

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for LPGA130K

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
C1A	4a	1,000000	0,174500	0,353650	0,266940	1,460701
C2A	4a	1,000000	0,144300	0,373960	0,167150	1,500179
H2A	4a	1,000000	0,051500	0,418900	0,160600	1,816006
C3A	4a	1,000000	0,297100	0,412510	0,118320	1,681780
H3A1	4a	1,000000	0,398400	0,390300	0,148100	2,052877
H3A2	4a	1,000000	0,296900	0,481600	0,117900	2,052877
C4A	4a	1,000000	0,282300	0,373590	0,021460	1,705467
H4A1	4a	1,000000	0,108900	0,641400	0,496000	2,052877
H4A2	4a	1,000000	0,727000	0,081300	0,019300	2,052877
C5A	4a	1,000000	0,181400	0,286890	0,033030	1,547553
N1A	4a	1,000000	0,110280	0,289510	0,115400	1,618614
H1A	4a	1,000000	0,048400	0,244100	0,136300	1,973920
O1A	4a	1,000000	0,200650	0,430790	0,313360	1,918650
H1A1	4a	1,000000	0,217000	0,417600	0,368400	2,289747
O2A	4a	1,000000	0,172600	0,276190	0,299450	2,345017
O3A	4a	1,000000	0,661360	0,277960	0,021730	2,194999
C1B	4a	1,000000	0,224000	0,734600	0,262550	1,460701
C2B	4a	1,000000	0,278800	0,248260	0,660910	1,365953
H2B	4a	1,000000	0,348000	0,192300	0,647800	1,658093
C3B	4a	1,000000	0,109700	0,234700	0,617170	1,650197
H3B1	4a	1,000000	0,524700	0,230000	0,349300	1,973920
H3B2	4a	1,000000	0,078900	0,167900	0,615600	1,973920
C4B	4a	1,000000	0,133200	0,273410	0,520870	1,634406
H4B1	4a	1,000000	0,032500	0,304400	0,498900	1,973920
H4B2	4a	1,000000	0,163500	0,223200	0,477700	1,973920
C5B	4a	1,000000	0,270600	0,342840	0,531350	1,310683
N1B	4a	1,000000	0,156460	0,672040	0,111760	1,405431
H1B	4a	1,000000	0,076900	0,636800	0,132800	1,658093
O1B	4a	1,000000	0,698830	0,301200	0,193810	2,542409
H1B1	4a	1,000000	0,699300	0,289700	0,137600	3,079315
O2B	4a	1,000000	0,157350	0,669110	0,299120	1,816006
O3B	4a	1,000000	0,312640	0,402860	0,475660	1,650197
C1C	4a	1,000000	0,255600	0,061600	0,312840	1,444909
C2C	4a	1,000000	0,269300	0,082610	0,211910	1,492283
H2C	4a	1,000000	0,265500	0,151800	0,203100	1,816006
C3C	4a	1,000000	0,421000	0,044010	0,162930	1,973920
H3C1	4a	1,000000	0,042000	0,015200	0,690800	2,368704
H3C2	4a	1,000000	0,512000	0,089500	0,164100	2,368704
C4C	4a	1,000000	0,358800	0,028480	0,065440	1,681780
H4C1	4a	1,000000	0,085800	0,025300	0,536500	2,052877
H4C2	4a	1,000000	0,375900	0,084700	0,027400	2,052877
C5C	4a	1,000000	0,179000	0,009190	0,078830	1,523866

N1C	4a	1,000000	0,136130	0,040620	0,161220	1,697571
H1C	4a	1,000000	0,036100	0,036200	0,182800	2,052877
O1C	4a	1,000000	0,396770	0,064860	0,354320	2,005503
H1C1	4a	1,000000	0,383900	0,052800	0,409900	2,368704
O2C	4a	1,000000	0,125720	0,046470	0,350030	1,760736
O3C	4a	1,000000	0,415520	0,028690	0,524430	2,194999

B Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu α

Global Parameters

Number of used phases:	1
Number of variables:	9
Number of constraints:	0
Zero shift/ $^{\circ}2\theta$:	-0,001(3)
Specimen displacement/ mm :	0,000000
Profile function:	Pseudo Voigt
Background:	Polynomial
R (expected)/ %:	4,22558
R (profile)/ %:	8,24046
R (weighted profile)/ %:	10,46571
GOF:	6,13429
d-statistic:	0,99887
U standard:	0,000000
V standard:	0,000000
W standard:	0,010000
U Left:	0,000000
V Left:	0,000000
W Left:	0,010000
U Right:	0,000000
V Right:	0,000000
W Right:	0,010000
Asymmetry Type:	No Asymmetry Function
Asymmetry 1:	0,000000
Asymmetry 2:	0,000000
Shape Type:	Shape Individual
Shape 1 Left:	0,600000
Shape 2 Left:	0,000000
Shape 3 Left:	0,000000
Shape 1 Right:	0,600000
Shape 2 Right:	0,000000
Shape 3 Right:	0,000000
K a1/a2 intensity ratio:	0,500000
K alpha/beta intensity ratio:	0,000000
Crystal Shape Factor K:	1,0000
Instrumental FWHM Curve Type:	Caglioti function
Instr. Gauss Curve Coefficient A:	0,0045(5)
Instr. Gauss Curve Coefficient B:	-0,0032(9)
Instr. Gauss Curve Coefficient C:	0,0046(3)
Instr. Lorentz Curve Coefficient A:	0,0062(7)
Instr. Lorentz Curve Coefficient B:	-0,004(1)
Instr. Lorentz Curve Coefficient C:	0,0064(5)

Relevant parameters of LPGA200K

Structure and profile data:	
Formula sum:	$C_{60,00}H_{84,00}N_{12,00}O_{36,00}$
Formula mass/ g/mol:	1549,3820
Density (calculated)/ g/cm ³	1,4748
F(000):	816,0000
Weight fraction/ %:	100,000000
Space group (No.):	P 21 21 21 (19)
Lattice parameters:	

a/ Å: 8,976(1)
b/ Å: 13,287(2)
c/ Å: 14,625(2)
alpha/ °: 90
beta/ °: 90
gamma/ °: 90
V/ 10⁶ pm³: 1744,30100
Overall displacement parameter: 0,000000
Extinction: 0,000000
Flat Plate Absorption Correction: 0,000000
Porosity: 0,000000
Roughness: 0,000000
Fitting mode: Structure Fit
U Left: 0,000000
V Left: 0,000000
W Left: 0,0460(6)
Preferred orientation direction/ hkl: 0,00 0,00 1,00
Preferred orientation parameter: 1,000000
Asymmetry parameter 1: 0,000000
Asymmetry parameter 2: 0,000000
Peak shape:
parameter 1 Left: 0,600000
parameter 2 Left: 0,000000
parameter 3 Left: 0,000000
R (Bragg)/ %: 2,64774

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for LPGA200K

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
C1A	4a	1,000000	0,724330	0,290610	0,206720	2,108146
C2A	4a	1,000000	0,222100	0,251740	0,697440	2,573992
H2A	4a	1,000000	0,297400	0,674300	0,199500	3,079315
C3A	4a	1,000000	0,371200	0,230800	0,647320	4,303145
H3A1	4a	1,000000	0,428800	0,178100	0,679400	5,132192
H3A2	4a	1,000000	0,067600	0,707400	0,143900	5,132192
C4A	4a	1,000000	0,326740	0,195920	0,552450	2,731905
H4A1	4a	1,000000	0,385500	0,136300	0,534000	3,316186
H4A2	4a	1,000000	0,342600	0,250000	0,506900	3,316186
C5A	4a	1,000000	0,164580	0,170250	0,560030	1,981815
N1A	4a	1,000000	0,112520	0,202950	0,640100	2,463452
H1A	4a	1,000000	0,018900	0,195400	0,656700	2,921402
O1A	4a	1,000000	0,176000	0,745080	0,344040	3,829405
H1A1	4a	1,000000	0,823100	0,269800	0,103100	4,579494
O2A	4a	1,000000	0,647760	0,361210	0,181310	3,624117
O3A	4a	1,000000	0,087390	0,125560	0,502490	2,937193
C1B	4a	1,000000	0,260340	0,092430	0,295920	1,958128
C2B	4a	1,000000	0,254700	0,062320	0,195870	2,005503
H2B	4a	1,000000	0,225800	0,011400	0,690400	2,368704
C3B	4a	1,000000	0,106700	0,087920	0,147740	2,645053
H3B1	4a	1,000000	0,055800	0,144500	0,178600	3,158272
H3B2	4a	1,000000	0,039200	0,029100	0,146900	3,158272
C4B	4a	1,000000	0,154030	0,117020	0,050630	2,400287
H4B1	4a	1,000000	0,092200	0,172900	0,027000	2,921402
H4B2	4a	1,000000	0,145700	0,059000	0,008500	2,921402
C5B	4a	1,000000	0,314180	0,149030	0,061560	1,981815
N1B	4a	1,000000	0,363760	0,116790	0,142690	2,423974
H1B	4a	1,000000	0,455200	0,127800	0,162100	2,921402
O1B	4a	1,000000	0,137140	0,067370	0,339060	2,889819
H1B1	4a	1,000000	0,143300	0,084900	0,394100	3,474099
O2B	4a	1,000000	0,367240	0,132690	0,331000	2,589783
O3B	4a	1,000000	0,390410	0,195940	0,005400	2,905610
C1C	4a	1,000000	0,306570	0,447770	0,262230	1,973920
C2C	4a	1,000000	0,314510	0,421050	0,161830	1,879172
H2C	4a	1,000000	0,376300	0,359200	0,153400	2,289747

C3C	4a	1,000000	0,159950	0,405740	0,118360	2,242373
H3C1	4a	1,000000	0,082700	0,444000	0,151900	2,684531
H3C2	4a	1,000000	0,132200	0,333800	0,117900	2,684531
C4C	4a	1,000000	0,178630	0,445900	0,020810	2,179208
H4C1	4a	1,000000	0,586900	0,019800	0,000200	2,605574
H4C2	4a	1,000000	0,702900	0,109100	0,022300	2,605574
C5C	4a	1,000000	0,306130	0,518910	0,028750	1,942337
N1C	4a	1,000000	0,376390	0,502970	0,108330	2,139729
H1C	4a	1,000000	0,546800	0,038900	0,373500	2,605574
O1C	4a	1,000000	0,251000	0,373190	0,311250	3,292499
H1C1	4a	1,000000	0,248000	0,390100	0,366600	3,947840
O2C	4a	1,000000	0,653610	0,027140	0,206070	2,937193
O3C	4a	1,000000	0,156120	0,416170	0,472290	2,787175

Literatura

- [1] Bernstein, J. Polymorphism in Molecular Crystals; Oxford University Press: Oxford, 2002.
- [2] M. C. Etter and A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 641.
- [3] J. Gigg, R. Gigg, S. Payne and R. Conant, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1987, 2411.
- [4] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 1984.
- [5] I. Vicković, *Difrakcijske metode određivanja kristalnih struktura*, Skripta za internu upotrebu, PMF, Zagreb, 1996.
- [6] R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University
- [7] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/2%20NNOsnove%20kristalne%20strukture.pdf>
- [8] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/8%20NNFazne%20pretvorbe.pdf>
- [9] <https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-7/number-2/martensitic-transformations>
- [10] <https://repositorij.pmf.unizg.hr/islandora/object/pmf%3A274/datastream/PDF/view>
- [11] <https://zir.nsk.hr/islandora/object/pmf%3A399/datastream/PDF/view>
- [12] Panda, M. K.; Runčevski, T.; Sahoo, S. C.; Belik, A. A.; Nath, N. K.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P. *Nat. Commun.* 5, (2014) str. 4811.
- [13] Ž. Skoko et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 40, 14191–14202
- [14] <https://repositorij.pmf.unizg.hr/islandora/object/pmf%3A1558/datastream/PDF/view>
- [15] http://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp_content/S001174BS/P001202/M010935/ET/1526545692Module_3_ET.pdf