Metoda najmanjih kvadrata i primjena na problem utočnjavanja kristalne strukture

Beuk, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:039044

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Kristina Beuk

METODA NAJMANJIH KVADRATA I PRIMJENA NA PROBLEM UTOČNJAVANJA KRISTALNE STRUKTURE

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA SMJER: NASTAVNIČKI

Kristina Beuk

Diplomski rad

Metoda najmanjih kvadrata i primjena na problem utočnjavanja kristalne strukture

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

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Zahvala

Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Željku Skoki na strpljenju, pomoći i vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala i mojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene i bez kojih tijek mog studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno.

Na kraju, ovaj rad posvećujem svojim roditeljima kojima sam neizmjerno zahvalna što su mi omogućili studiranje i bili potpora u svakoj situaciji.

Sažetak

U diplomskom radu predstavljena je metoda najmanjih kvadrata te njena primjena na utočnjavanje kristalne strukture iz podataka rendgenske difrakcije u polikristalu. Rad započinje s regresijskom analizom te upoznavanjem s regresijskim modelima kao temeljem regresijske analize. U radu je obrađena metoda najmanjih kvadrata, koja je najbolja analitička tehnika za izdvajanje podataka iz skupa podataka. Metoda je najbolja u smislu da se parametri određeni analizom najmanjih kvadrata normalno distribuiraju oko pravih parametara s najmanjim mogućim standardnim odstupanjima. Nadalje, opisana je povijest difrakcije, te posebno rendgenska difrakcija u polikristalu. Nakon snimanja difrakcijske slike određenog uzorka, ona se uspoređuje sa teorijskom difrakcijskom slikom, te se utočnjavaju razni parametri dok se ne dobije najbolje međusobno slaganje. Takav oblik usklađivanja teorijske difrakcijske slike i eksperimentalne slike opisan je dalje u radu a naziva se Rietveldova metoda. Na kraju je uz pomoć računalnog programa PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0 analizirana difrakcijska slika polikristalnog uzorka silicija, te je utočnjena njegova kristalna struktura.

SADRŽAJ

1. Uvod 1
2. Regresijska analiza 1

2.1.Jednostavna regresijska analiza 1

2.2.Linearna i nelinearna regresija 2

2.3.Primjeri odabira regresijskog modela 4

2.3.1 Procjena konstantne vrijednosti 4

2.3.2 Linearna regresija 5

2.3.3 Eksponencijalna funkcija- nelinearna povezanost varijabli 6

3. Procjena parametara modela metodom najmanjeg kvadrata 6

3.1.Objektna funkcija 8

3.2.Dodjeljivanje težinskih faktora 9

3.3.Nesigurnost parametara modela 13

3.4.Neovisnost a_1 *i* a_2 14

3.5.Greške u predviđanju modela 15

3.6. Obrada prethodnih procjena 17

3.7. Primjena najmanjih kvadrata u problemu klasifikacije 19

4. Rendgenska difrakcija 21

4.1.Difrakcija 21

4.2.Difrakcija na pukotini 22

4.3.Difrakcija rendgenskih zraka u kristalima 23

5. Članak: Korištenje metode najmanjih kvadrata pri analizi difrakcijske slike za kristal u prahu 25

5.1.Procjena kvalitete Rietveldovog usklađivanja 26

5.2.Kumulativna $\chi 2$ distribucija 27
6. Računalni program PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0 29
7. Metodički dio 34
8. Zaključak 41
9. Literatura 42

1. Uvod

Eksperiment je jedna od osnovnih metoda znanstvene spoznaje čijim se provođenjem prikuplja velik broj podataka. Zbog lakše vizualizacije, prikupljene podatke najbolje je prikazati grafički. Cilj eksperimenta pronaći je odnos između velikog broja prikazanih podataka određivanjem nepoznatih parametara. U sklopu ovog diplomskog rada opisat će se načini rješavanja tih problema.

Rendgenska difrakcija u polikristalu je analitička metoda za određivanje kemijskog sastava i kristalne strukture uzorka. Zasniva se na uporabi rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji.

Cilj ovog diplomskog rada pobliže je opisati metodu najmanjih kvadrata te primjenu iste u procesu utočnjavanja kristalne strukture Rietveldovom metodom koja usklađuje teorijsku i eksperimentalno dobivenu difrakcijsku sliku.

2. Regresijska analiza

2.1. Jednostavna regresijska analiza

Ovisno o eksperimentalnim uvjetima, mjerenja daju različite rezultate. Temeljni funkcionalni odnos između ishoda mjerenja i odgovarajućih uvjeta, poznat je ili pretpostavljen i opisan matematičkim modelom nazvanim funkcija modela[1]. Cilj prilagodbe podataka pronaći je one parametre funkcije modela koji najbolje opisuju funkcionalni odnos između ishoda mjerenja i odgovarajućih uvjeta. Rezultat mjerenja ili eksperimenta ono je što promatramo (y), i ovisan je o određenom broju uvjeta što je opisano vektorom $\boldsymbol{x}$. Parametri ovog modela opisani su vektorom $\boldsymbol{a}$ koji sadrži M elemenata a_j , $j = 1,\ldots, M$. Elementi a_j su nepoznati i određuju se metodom regresijske analize. Unutar pojedinog eksperimenta promatramo više varijabli ali u eksperimentu ne možemo kontinuirano mijenjati eksperimentalne uvjete pa odabiremo diskretne točke.

Funkcija modela ima oblik:

$$y = a_0 + a_1 x \ . \tag{1}$$

Ovaj regresijski model ujedno je i deterministički regresijski model ali poznajemo još i stohastički. To je model u kojem pažnju trebamo obratiti i na to da na naša zapažanja utječu i slučajne pogreške pa je nova formulacija problema:

[1] T. Strutz, *Data Fitting and Uncertainty*,Springer 2011., str 4.

$$y = a_0 + a_1 x + u. \tag{2}$$

Podložnost slučajnim pogreškama očituje se u tome da u istom stanju *x*, ponavljanje eksperimenta dovodi do različitih vrijednosti *y* zbog podložnosti slučajnim pogreškama *u*. Zavisna varijabla *y* mjerena je i ovisna o nezavisnoj varijabli *x* (sadrži uvjet za eksperiment) koja je poznata i čija je pogreška zanemarivo mala u usporedbi sa pogreškom mjerenog *y*. Jedine nepoznanice su vrijednosti parametara ***a*** za čiji izračun koristimo odgovarajuće regresijske metode.

2.2. Linearna i nelinearna regresija

Ovisnost zavisne varijable *y* o nezavisnoj varijabli *x* može biti linearna i nelinearna. Vrsta regresijske metode i složenosti iste ovisi o tome radi li se o linearnim ili nelinearnim problemima. Karakteristična krivulja $y = f(x)$ naziva se linearnom ukoliko je pravac. U regresiji se pojmovi „linearno“ i „nelinearno“ ne povezuju s odnosom samih varijabli *y* i *x*, funkcije modela $y = ax$, već s odnosom između *y* i parametara modela a_j ($j = 1, ..., M$). Na primjer, eksponencijalna funkcija

$$y = a_1 e^{-x} \tag{3}$$

linearna je funkcija iako ima nelinearni dio e^{-x}, prva derivacija $\mathrm{d}y/\mathrm{d}a_1 = \mathrm{e}^{-x}$ ne ovisi o a.

Uzmemo li za primjer funkciju

$$y = e^{a_2 \cdot x} \tag{4}$$

njezina prva derivacija $\partial y / \partial a_2 = x e^{a_2 \cdot x}$ i dalje je ovisna o a_2 pa možemo zaključiti da je funkcija nelinearna.

Čak i funkcija koja na prvi pogled izgleda nelinearno pravilnim pristupom može se transformirati u linearni oblik što je ujedno i cilj jer je regresija puno jednostavnija za linearne funkcije.

Primjer jedne pseudo-nelinearne funkcije je:

$$y = b_1 + (x - b_2)^2. \tag{5}$$

Na prvi pogled, funkcija izgleda nelinearno zbog kvadrata od b_2.

$$y = b_1 + x^2 - 2b_2x + b_2^2 \tag{6}$$

$$= b_1 + b_2^2 - 2b_2x + x^2. \tag{7}$$

Zapiše li se sada ova jednadžba na sljedeći način:

$$y = a_1 + a_2x + x^2 \tag{8}$$

$$\text{uz } a_1 = b_1 + {b_2}^2, a_2 = -2b_2$$

dobivamo linearni model.

Ovaj primjer pokazao je kako se pseudo-nelinearna funkciju modela može drugačijim pristupom pretvoriti u linearnu funkciju. Govori li se o stvarnim nelinearnim funkcijama modela, one mogu biti linearizirane samo ako do promjena dolazi i na lijevoj strani jednadžbe. Takva vrsta linearizacije dopuštena je ali dovodi do drugog problema, rezultati se ne poklapaju s izvornim modelom.

Primjer linearizacije nelinearne funkcije je eksponencijalna funkcija

$$y = b_1 \cdot \exp(b_2x). \tag{9}$$

Da bi se b_2 maknuo iz eksponenta, jednadžba se logaritmira:

$$\ln(y) = \ln\big((b_1) \cdot \exp(b_2x)\big) = \ln(b_1) + b_2x \tag{10}$$

$$= a_1 + a_2x, \tag{11}$$

što je linearni problem. Budući da s lijeve strane y postaje logaritam od y ($\log y$), i pogreška mjerenja je različita. Na određivanje nagiba pravca utječu točke u kojima y ima manju vrijednost dok na odsječak na osi y utječu vrijednosti od y koje su velike. Prilagodba podataka više nije optimizirana prema b_1 i b_2 te daje različite rezultate.

Ako se za nelinearnu funkciju odabere

$$y = b_1 \cdot \exp(b_2x) + b_3 \tag{12}$$

dobiva se:

$$\ln(y) = ln[b_1 \cdot \exp(b_2 \cdot x + b_3)] \quad (13)$$

$$= \ln(b_1) + b_2 \cdot x + b_3 \quad (14)$$

$$= a_1 + a_2 x, \quad (15)$$

uz

$$a_1 = \ln(b_1) + b_3, a_2 = b_2.$$

Funkcija	u	v	a_1	a_2
$y = b_1 x^{b_2}$	$\ln(x)$	$\ln(y)$	$\ln(b_1)$	b_2
$y = b_1 + \frac{b_2}{x}$	$\frac{1}{x}$	y	b_1	b_2
$y = \frac{b_2}{x + b_1}$	x	$\frac{1}{y}$	$\frac{b_1}{b_2}$	$\frac{1}{b_2}$
$y = \frac{b_1 x}{x + b_2}$	$\frac{1}{x}$	$\frac{1}{y}$	$\frac{1}{b_1}$	$\frac{1}{b_2}$

Tablica 1 Transformacije za linearizaciju nelinearne funkcije

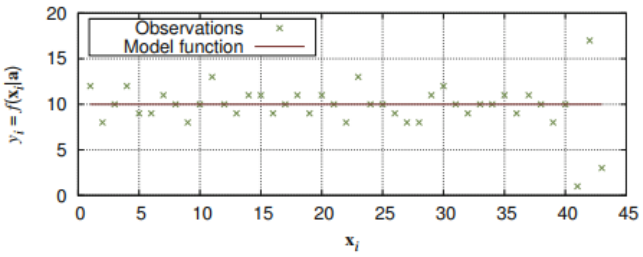
Dvosmislenost podataka koja postoji u tablici 1 može čak i onemogućiti rješavanje problema prilagodbe podataka numerički. Funkcije modela moraju biti pažljivo odabrane i pojednostavljene koliko je moguće. Druge funkcije također se mogu linearizirati na sličan način. Postavljanjem $V = a_1 + a_2 u$ kao (linearni) ciljni model, pravi model funkcije može se dobiti pomoću prikladne zamjene za *x* i *y*. U tablici se vide rješenja i za neke druge nelinearne funkcije koje su na isti način linearizirane te njihova rješenja.

2.3. Primjeri odabira regresijskog modela

2.3.1. Procjena konstantne vrijednosti

Prilikom prilagodbe podataka, najjednostavniji problem bio bi odrediti konstantnu vrijednost nekih opažanja. Neka se, primjerice, želi saznati koliko često ljudi koji rade u uredu gledaju kroz prozor tijekom dana. Zaposli se osoba koja će bilježiti tokom 10 dana koliko je često

određen broj ljudi pogled uputio prema prozoru te opažanja možemo prikazati slikom (Slika 1).



Slika 1. Primjena modela konstantne vrijednosti na skup podataka

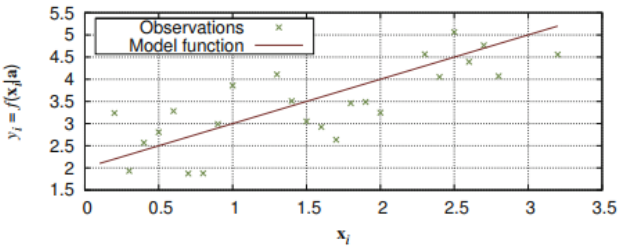
Prilikom promatranja trebali bi se zanemariti uvjeti koji dramatično utječu na broj pogleda. Općenito, neka zapažanja mogu odstupati više od drugih. Osoba može ugledati nekoga izvan zgrade i pratiti ga pogledom ili može samo usmjeriti pogled prema prozoru, ne gledajući kroz njega. Takvo ponašanje ometa statistiku opažanja (eksperimenta).

2.3.2. Linearna regresija

Ovaj način prilagodbe podataka vrlo je poznat i korišten u svijetu, ponajviše ekonomiji i medicini. Matematički opis još uvijek je vrlo elementaran

$$y = a_1 + a_2 x. \tag{16}$$

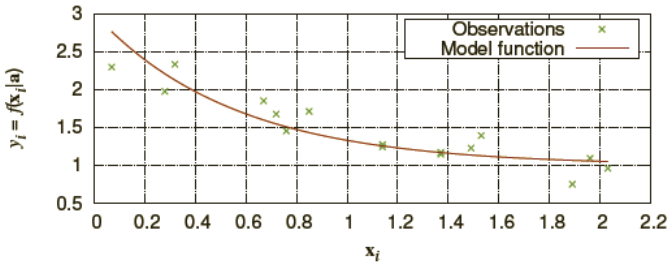
Varijabla *y* linearno ovisi o jednom stanju *x* i dva parametra(a_1, a_2) koji moraju biti određeni. Slika 2 prikazuje primjer.



Slika 2. Primjena linearnog modela na skup podataka

2.3.3. Eksponencijalna funkcija – nelinearna povezanost varijabli

Kod eksponencijalne funkcije zavisna i nezavisna varijabla nisu linearno povezane pa je ona primjer nelinearne funkcije.



Slika 3. Primjena eksponencijalne funkcije za opis nelinearno povezanih varijabli

Grafički prikaz puno je jasniji ukoliko se odnos zavisne i nezavisne varijable prikazuje linearno jer će se na taj način jednostavnije uočiti odstupanja od pravca, a odnosi između podataka dobivenih eksperimentom i onih predviđenih teorijom bit će vidljiviji [2].

3. Procjena parametara modela metodom najmanjeg kvadrata

Što su "Najmanji kvadrati"?

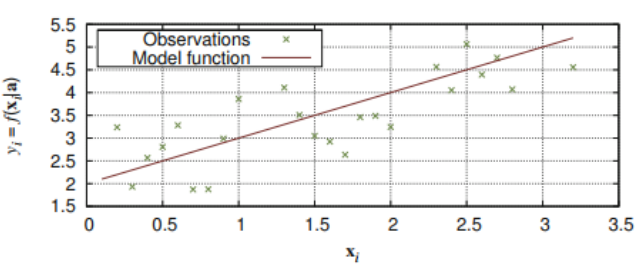
Da bi se odredili *N* nepoznatih varijabli, potreban je niz od *N* linearno nezavisnih jednadžbi. Ako je broj jednadžbi veći od broja nepoznatih varijabli, kaže se da je problem previše određen. Drugi slučaj je nedovoljno određeni problem u kojem je broj jednadžbi manji od broja nepoznatih varijabli. Metoda najmanjih kvadrata bavi se previše određenim problemima, npr.:[3]

$$y = a_0 + a_1 x + u \qquad (2)$$

Kako bi se dobila pouzdanija statistika(u = 0), korisno je imati što više jednadžbi, odnosno parova (x_i, y_i) jer su eksperimentalna promatranja podložna pogreškama (u). Pouzdanija statistika znači da se parametri *a* mogu procijeniti preciznije. Uz pretpostavku da postoji skup opažanja y_i sa uvjetima x_i, cilj metode najmanjih kvadrata je smanjenje kvadratne pogreške između promatranja i vrijednosti izračunate pomoću funkcije modela. Dobiveni podaci ucrtani su u raspršeni dijagram (eng. *scatter)*. Za obradu podataka dobivenih u eksperimentu koristi

[2] Hughes, I.G., Hase T.P.A.: *Measurements and their Uncertainties*, Oxford University Press, NY,2010., str. 54.
[3] T. Strutz, *Data Fitting and Uncertainty*, Springer 2011., str 25.

se metoda najmanjih kvadrata. U raspršeni dijagram ucrtava se pravac regresije uz pomoć kojeg se najbolje vidi odnos promatranih varijabli. Dijagram rasipanja sastoji se od mnoštva točaka a kroz svaku od tih točaka moguće je ucrtati pravac. Velik broj točaka znači velik broj pravaca, svaki sa svojom vrijednošću parametra a. Ucrtavanjem jednog aproksimacijskog pravca kojim minimiziramo udaljenosti točaka u dijagramu traži se odnos između promatranih varijabli.[4]



Slika 4 . Crtanje aproksimacijskog pravca u dijagram rasipanja

Za većinu kvantitativnih eksperimenata, metoda najmanjih kvadrata je "najbolja" analitička tehnika za izdvajanje podataka iz skupa podataka. Metoda je najbolja u smislu da se parametri određeni analizom najmanjih kvadrata normalno distribuiraju oko pravih parametara s najmanje mogućim standardnim odstupanjima. Ta se činjenica temelji na pretpostavci da nesigurnosti (tj. pogrešaka) u podacima može biti veliki broj i da slijede Gaussovu (normalnu) raspodjelu. Za većinu kvantitativnih eksperimenata to je obično ispunjeno ili predstavlja razumnu aproksimaciju.[5]

Za najjednostavniji problem (tj. pravac), pretpostavljeni odnos između zavisne varijable y i nezavisne varijable x je (1): $y = a_0 + a_1 x$.

Za slučaj više nezavisnih varijabli :

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + _ + a_M x_M + a_{M+1} \tag{17}$$

Svaka točka uključuje M+1 vrijednost.

[4]I.Jerković; Metoda najmanjih kvadrata i njezina primjena u fizici, Diplomski rad
[5] JohnWolberg ,Technion-Israel Institute of Technology Faculty of Mechanical Engineering, str 32.

Općenito, svi linearni problemi koji se pokušavaju riješiti metodom najmanjih kvadrata temelje se na jednadžbi sljedećeg oblika:[6]

$$y = f(X) = \sum_{i=1}^{i=p} a_k g_k(X) = \sum_{i=1}^{i=p} a_k g_k(x_1, x_2, \dots, x_m). \quad (18)$$

Drugim riječima, *y* je funkcija vektora *x* sa *m* komponenata. Bilo koja jednadžba u kojoj su nepoznati parametri *p* koeficijenti funkcija samo nezavisnih varijabli (tj. *M* komponenata vektora *X*) mogu se tretirati kao linearni problem.

Najčešće je za određeni problem potrebno izračunati samo funkciju $y = f(X)$ te mjeru nesigurnosti povezanu s tim vrijednostima za različite vrijednosti *X*. To je ono što se često naziva problemom predviđanja. Koriste se mjerene ili izračunate vrijednosti *x* i *y* za određivanje parametara jednadžbe, a zatim primjenjuje jednadžba za izračunavanje vrijednosti *y* za bilo koju vrijednost *x*. U slučajevima gdje postoji npr. *M* nezavisnih varijabli, dobivena jednadžba omogućava predviđanje *y* za bilo koju kombinaciju $x_1, x_2, ..., x_M$.

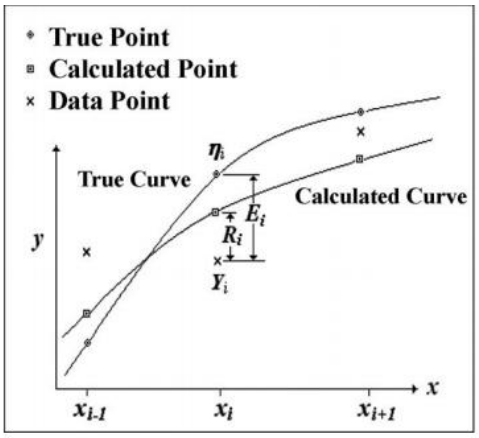
3.1.Objektna funkcija

Objektna funkcija polazna je točka metode najmanjeg kvadrata. Rješenje problema dobiva se minimizacijom ove funkcije. Najjednostavniji problemi su oni u kojima je *y* (skalarna veličina) povezana s nezavisnom varijablom x (ili varijablama x_j) i može se pretpostaviti da ne postoje (ili su zanemarive) pogreške u nezavisnoj varijabli (ili varijablama). Ciljna funkcija za ove slučajeve je:

$$S = \sum_{i=0}^{i=n} w_i R_i^2 = \sum_{i=0}^{i=n} w_i (Y_i - y_i)^2 = \sum_{i=0}^{i=n} w_i (Y_i - f(X_i)^2 . \quad (19)$$

U ovoj jednadžbi, *n* je broj točaka. Y_i je *i*-ta ulazna vrijednost zavisnih varijabli a y_i je izračunata vrijednost zavisnih varijabli. Ostatak tj. razlika između ulazne i izračunate vrijednosti *y* u *i*-toj točki je R_i dok je X_i skalarna nezavisna varijabla. Funkcija *f* opisuje odnos *X* i *y* a w_i je varijabla koju zovemo „težinski faktor“ dok je *Ei* je pogreška u y_i.

[6] JohnWolberg ,Technion-Israel Institute of Technology Faculty of Mechanical Engineering, str 32-33.

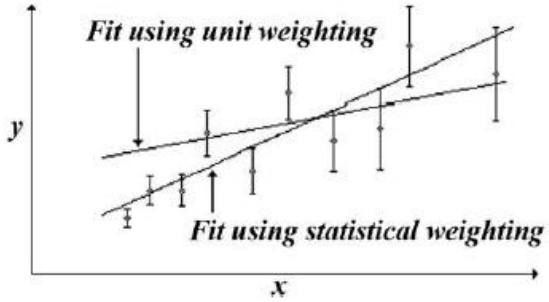


Slika 5. Položaj stvarne točke u odnosu na izračunati položaj te izmjereni položaj

Očito je da niti Y_i ni y_i nisu jednake pravoj vrijednosti y za tu vrijednost x_i no ipak, temeljna pretpostavka metode najmanjih kvadrata je da ako se Y_i određuje mnogo puta, prosječna vrijednost će težiti toj pravoj vrijednosti.[7]

3.2. Dodjeljivanje težinskih faktora

Bez obzira na izbor objektne funkcije, težinski faktor w_i će biti specificiran za svaku točku. Ta povezanost težinskog faktora s točkom temelji se na relativnim greškama koje svaka od točaka ima pa tako veći težinski faktor moramo dodijeliti točkama s manjim greškama i obrnuto, odnosno, w_i mora biti povezana sa σ_{yi} i σ_{xi}. Moguće je i odrediti težinski faktor koj bi za sve točke bio jednak (npr. $w_i = 1$) , međutim to u obzir dolazi samo ukoliko su greške svake od točaka jednake ili ako su greške nepoznate. Ako su razlike u σ velike, to bi u velikoj mjeri utjecalo na račun.



Slika 6. Dvije linije najmanjeg kvadrata za različite težinske faktore

Na slici 6. vidi se da su podaci prilagođavani „(eng. *fitting*)“ linearno te je kroz njih provučen pravac. Vide se dva pravca. Jedan je dobiven kada su svim točkama dodijeljeni jednaki

[7] JohnWolberg ,Technion-Israel Institute of Technology Faculty of Mechanical Engineering, str 34.

težinski faktor, dok je drugi pravac dobiven tako da je svakoj točki dodijeljen ispravni, različit, težinski faktor. Ovaj graf prikazuje razliku ta dva slučaja jer se uočava koliko se pravci razlikuju.

Uz poznatu funkciju *f*, minimizacija iste daje vrijednosti S_i (objektna funkcija) koje su jednake prosječnim s nekom greškom *u*.

$$S_i = S_{i_{avg}} + u. \tag{20}$$

Ako se uzme primjer gdje su greške od x_i zanemarivo male, R_i mora biti proporcionalan vrijednostima grešaka od y_i. Definiranjem relativne greške u točki *i* kao omjer $R_i/\ \sigma_{yi}$ slučajne relativne greške podliježu raspodjeli oko 0. Do toga se može doći ako se odabere funkcija oblika:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{yi}^2} \tag{21}$$

$$\left(\frac{R_i}{\sigma_{yi}}\right)^2 = S_i^2 = S_{i_{avg}} + u. \tag{22}$$

Rješenje koje daje metoda najmanjih kvadrata definirano je kao točka u prostoru nepoznatih parametara u kojem je objektna funkcija *S* minimizirana. U slučaju *p* nepoznatih parametara, a_k k=1,.., *p*, rješenje će davati vrijednosti a_k koje minimiziraju funkciju *S*. Izjednačavanjem *p* parcijalnih derivacija od objektne funkcije *S* s nulom, dobiva se *p* jednadžbi koje se koriste za nalaženje tražene minimalne točke.

$$\frac{\partial S}{\partial a_k} = 0. \tag{23}$$

Objektna funkcija *S* je oblika :

$$S = \sum_{i=0}^{i=n} w_i (Y_i - f(X_i)^2, \tag{24}$$

$$-2 \sum_{i=0}^{i=n} w_i \big(Y_i - f(X_i)\big) \frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} = 0, \tag{25}$$

$$\sum_{i=0}^{i=n} w_i f(X_i) \frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} = \sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i \frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k}. \quad (26)$$

Za probleme u kojima je funkcija *f* linearna funkcija, lako se dolazi do rješenja.

$$y = f(X) = \sum_{i=1}^{i=p} a_k g_k(X) = \sum_{i=1}^{i=p} a_k g_k(x_1, x_2, \dots, x_m). \quad (27)$$

Za ovaj slučaj, uvrštavanjem u dobivene izraze dobiva se

$$\frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} = g_k(X), \quad (28)$$

$$\sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i \frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} = \sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i g_k(X). \quad (29)$$

Ove jednadžbe moguće je napisati u matričnom obliku.

$\boldsymbol{CA = V.}$

C definira p pomoću matrice p, dok su $\boldsymbol{A}$ I $\boldsymbol{V}$ vektori duljine p.

Uz pomoć jednadžbi definiraju se $C_{jk}\ i\ V_k$

$$C_{jk} = \sum_{i=0}^{i=n} w_i g_j g_k(X), \quad (30)$$

$$V_k = \sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i g_k(X). \quad (31)$$

Ako je vektor $\boldsymbol{A}$, vektor s nepoznatim komponentama a_k, jednostavno se izračunaju preko izraza:

$$A = C^{-1}V.$$

U slučaju linearne funkcije oblika $f(x) = a_1 + a_2 x$;

za ovu funkciju, $g_1 = 1$ a $g_2 = x$ pa će matrica *C* biti oblika:

$$C = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{i=n} w_i & \sum_{i=1}^{i=n} w_i\, x_i \\ \sum_{i=1}^{i=n} w_i\, x_i & \sum_{i=1}^{i=n} w_i\, x_i^2 \end{bmatrix} \quad (32)$$

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{i=n} w_i\, Y_i \\ \sum_{i=1}^{i=n} w_i\, x_i Y_i \end{bmatrix}. \quad (33)$$

Ako se pak za funkciju $f(x)$ gleda nelinearna funkcija, postupak će biti sličan:

Razlika je u tome što se kod nelinearne funkcije počinje od početne pretpostavljene vrijednosti a_{0k} . Kod nelinearnih jednadžbi, parametar Y_i u jednadžbi za V_k, više nije samo vrijednost zavisne varijable već vrijednost iste umanjen za izračunatu vrijednost koristeći početne pretpostavljene vrijednosti. Vektor $\boldsymbol{A}$ više nije vektor rješenja a_k-ova već vektor izračunatih promjena vrijednosti početnih pretpostavki.

Zapis toga je:

$$a_k = a_{ok} + A_k \ . \tag{34}$$

Svaki sljedeći a_k koristi se kao kriterij za određivanje a_{k0} u svakom od sljedećih ponavljanja dok se ne dobije konvergencija čiji kriterij je:

$$\left|\frac{A_k}{a_{0k}}\right| \leq \varepsilon.$$

Za gotovo sve nelinearne probleme ovakva metoda konvergiranja prema rješenju dovest će do konvergencije. Metoda konvergiranja prema rješenju naziva se Gauss-Newtonovim algoritmom.

Za vrijednost težinskog faktora w nije nužno koristiti jediničnu težinu jednaku 1. Ako se za vrijednost w odabere vrijednost različitu od 1, neće doći do razlike u rezultatima jer će vrijednosti vektora $\boldsymbol{V}$ i svi elementi matrice C biti proporcionalni s w, a vrijednost inverza matrice, C^{-1}, sukladno tome biti će obrnuto proporcionalna w.

Koristeći izraz $\mathbf{A} = C^{-1}V$ vidi se da je vrijednost vektora $\boldsymbol{A}$ neovisna o težinskom faktoru

Ako se pak vrijednosti σ_y povećaju za faktor 10, vrijednosti w_i će se smanjiti za faktor 100. Tako će svi elementi $\boldsymbol{V}$ i $\boldsymbol{C}$ biti smanjeni za faktor 100, elementi $\boldsymbol{C}^{-1}$ će se povećati za faktor 100 i elementi od $\boldsymbol{A}$ ostaju nepromijenjeni. Ono što čini razliku su relativne vrijednosti težinskih faktora, a ne apsolutne vrijednosti.

Nadalje, ako se u analizu uključe prethodne procjene nepoznatih parametara modela, tada se težinski faktori podatkovnih točaka moraju temeljiti na procjeni apsolutnih vrijednosti faktora.

3.3. Nesigurnost parametara modela

Nakon što su pronađene vrijednosti a_k koji minimiziraju objektivnu funkciju *S*, odredit će se njihove greške.

Mjere grešaka uobičajeno su standardna devijacija (σ) ili varijanca (σ^2)

$$\sigma_{ak} = (\frac{S}{n-p} C_{kk}^{-1})^{\frac{1}{2}}, \tag{35}$$

$$\sigma_{ak}^2 = \frac{S}{n-p} C_{kk}^{-1} . \tag{36}$$

Iz ovih jednadžbi očito je da je nepristrana procjena σ_{ak} povezana s objektnom funkcijom *S* i *k*-tim dijagonalnim elementom inverzne matrice *C*.

Uzmemo li za primjer funkciju:

$y = f(x) = a_1 + a_2 x = 0{,}5786 + 5{,}5286x,$

g_1=0,5786,

g_2=5,5286:

$$C = \begin{bmatrix} 7 & 28 \\ 28 & 140 \end{bmatrix},$$

$$C^{-1} = \frac{1}{196} \begin{bmatrix} 140 & -28 \\ -28 & 7 \end{bmatrix},$$

$$\frac{S}{n-p} = \frac{S}{7-2} = 1{,}6019,$$

$$\sigma_{ak1} = \sqrt{1{,}6019 \cdot \frac{140}{196}} = 1{,}070,$$

$$\sigma_{ak2} = \sqrt{1{,}6019 \cdot 7/196} = 0{,}2392.$$

Relativna greška od a_1 tada bi bila *1,070/0,5786=1,85*, a relativna pogreška od a_2 bila bi *0,043.* Iz računatih vrijednosti, očito je da je relativna greška od a_1 čak 185% veća od same

vrijednosti. Da bi se smanjila relativna pogreška, uz stvarne podatke (vrijednosti *x* i y) u obzir se moraju uzeti i kvaliteta podataka (ako se koristi statistička težina $w_i = \frac{1}{\sigma_{yi}}$)

3.4. Neovisnost a_1 i a_2

Ponavljanjem eksperimenta nekoliko puta određuju se parovi vrijednosti za a_1 i a_2. Postavlja se pitanje kako će se točke rasporediti u dvodimenzionalnom prostoru određenom sa a_1 i a_2 tj postoji li neka vrsta korelacije između ta 2 parametra ili su točke nasumično raspršene.

Kovarijanca parametara *j* i *k* definirana je izrazom:

$$\sigma_{jk} = \frac{S}{n-p} C_{jk}^{-1}. \tag{37}$$

Značajniji parametar je koeficijent korelacije između parametara *j* i *k*.

Označava se sa ρ_{jk} i definiran je kao:

$$\rho_{jk} = \frac{\sigma_{jk}}{\sigma_{aj}\sigma_{ak}} \quad . \tag{38}$$

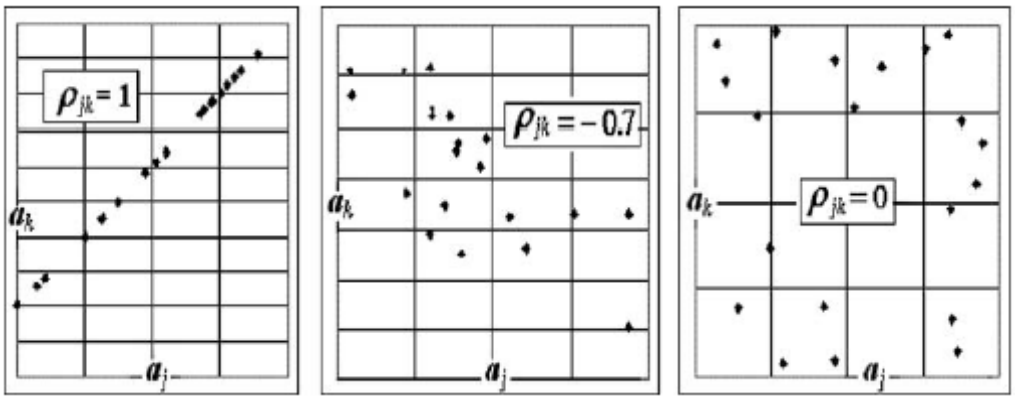
Koeficijent korelacije je mjera stupnja korelacije između parametara. Vrijednosti ρ_{jk} su u rasponu od -1 do 1. Ako je vrijednost nula, onda su parametri nekorelirani (tj. neovisni), ako je vrijednost 1, onda vrijednosti čine savršeni pravac s pozitivnim nagibom i ako je vrijednost -1 onda čine savršeni pravac s negativnim nagibom.

Za gore navedeni primjer računaju se kovarijanca i koeficijent korelacije:

$$\sigma_{12} = -1{,}6019 \cdot \frac{28}{196} = -0{,}2288,$$

$$\rho_{12} = \frac{-0{,}2288}{1{,}070 \cdot 0{,}2392} = -0{,}894.$$

Drugim riječima, a_1 i a_2 su snažno negativno korelirani.



Slika 7. Koeficijent korelacije za nekoliko različitih distribucija podataka

Kovarijanca se koristi za procjenu standardnih devijacija krivulja najmanjih kvadrata. Ona je potrebna za procjenu greške od σ_f povezane s predviđenom vrijednošću y (tj. $F(X)$).

3.5. Greške u predviđanju modela

Postoje mnoge situacije u kojima se koriste modeli za izradu predviđanja. Jednom kada su dostupni parametri modela, jednadžba $f(X)$ može se koristiti za predviđanje vrijednosti od y za bilo koju kombinaciju neovisnih varijabli (tj. vektor $\boldsymbol{X}$). U ovom se dijelu pozornost usmjerava prema greškama σ_f ovih predviđanja.

Obično se pretpostavlja da je model "ispravan" i stoga se izračunate vrijednosti y normalno distribuiraju oko stvarnih vrijednosti. Za određeni skup vrijednosti za elemente vektora $\boldsymbol{X}$ (tj. kombinaciju nezavisnih varijabli x_1, x_2, .., x_m) pretpostavlja se da se greška predviđene vrijednosti y povećala zbog grešaka od a_k.

Predviđena vrijednost od y određena je uvrštavanjem X u $f(X)$:

$$y = f\left(X; a_1, a_2, _, a_p\right). \tag{38}$$

Neka je Δa_k greška od a_k, tada se može procijeniti Δy (greška od y) zanemarivanjem članova višeg reda u Taylorovom razvoju oko stvarne vrijednosti y:

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial a_1}\Delta a_1 + \frac{\partial f}{\partial a_2}\Delta a_2, \ldots, \frac{\partial f}{\partial a_p}\Delta a_p \ . \tag{39}$$

T_k se definira kao :

$$T_k = \frac{\partial f}{\partial a_k}\Delta a_k, \tag{40}$$

$$\Delta f \cong T_1 + T_2 +, \dots, +T_p = \sum_{k=1}^{k=p} T_k, \tag{41}$$

$$\Delta f^2 \cong \sum_{k=1}^{k=p}(T_k)^2 + \sum_{j=1}^{j=p}\sum_{k=j+1}^{k=p} 2T_j\, T_k. \tag{42}$$

Ako se eksperiment ponovi nekoliko puta i usrednje ove vrijednosti, uz činjenicu da vrijedi $((\Delta a_k)^2)_{avg} = (\sigma_{ak})^2$ i $(\Delta a_j \Delta a_k)_{avg} = \sigma_{jk}$ dobiva se:

$$\sigma_f^2 = \sum_{k=1}^{k=p}(\frac{\partial f}{\partial a_k}\sigma_{ak})^2 + \sum_{j=1}^{j=p}\sum_{k=j+1}^{k=p} 2\frac{\partial f}{\partial a_j}\frac{\partial f}{\partial a_k}\sigma_{jk}. \tag{43}$$

Uvrštavajući:

$$\sigma_{kk} = \sigma_{ak}^2, \tag{44}$$

dobiva se

$$\sigma_f^2 = \sum_{j=1}^{j=p}\sum_{k=1}^{k=p}\frac{\partial f}{\partial a_j}\frac{\partial f}{\partial a_k}\sigma_{jk}. \tag{45}$$

Izražavajući to preko matričnih elemenata dolazi se do:

$$\sigma_f^2 = \frac{S}{n-p}\sum_{j=1}^{j=p}\sum_{k=1}^{k=p}\frac{\partial f}{\partial a_j}\frac{\partial f}{\partial a_k}{C_{jk}}^{-1}. \tag{46}$$

U dosadašnjem radu prikazano je da povećanje ili smanjenje težinskih faktora konstantnim iznosom nije imalo utjecaja na rezultate (tj. dobiveni vektor $\boldsymbol{A}$). Slično tome, promjene faktora ne utječu na izračunate vrijednosti σ_f i σ_{ak}. Funkcija S i elementi matrice C će se proporcionalno mijenjati ako se w promijeni za konstantan faktor, a promjene elemenata matrice C^{-1} bit će obrnuto proporcionalne promjenama od w. Računanje oba σ_f i σ_{ak} temelji se na umnošku S i elemenata matrice C^{-1} tako da će biti neovisni o proporcionalnim promjenama od w. Ono što čini razliku su relativne vrijednosti težinskih faktora, a ne njihove apsolutne vrijednosti.

Treba naglasiti da vrijednosti σ_f izračunate pomoću gornje jednadžbe predstavljaju mjeru koliko je "prava" krivulja blizu krivulje najmanjih kvadrata. Netko bi očekivao da se, kako se broj točaka povećava, vrijednosti σ_f smanjuje i ako funkcija f doista predstavlja podatke σ_f približit će se nuli kako se n teži u beskonačnost.

Razlomak S / (*n* - *p*) približava se jedinici, a elementi matrice *C* postaju sve veći za velike vrijednosti *n.* Elementi matrice C^{-1} stoga postaju sve manji i teže nuli u limesu kada *n* teži u beskonačnost. Zapravo se može odrediti "95% konfiguracija" oko izračunate funkcije *f.* Tumačenje tog intervala je da za određenu vrijednost od *x* vjerojatnost da se "prava" vrijednost od *f* nalazi unutar tih granica iznosi 95%. Ponekad je bitnije "predviđanje" od 95%. Očekuje se da 95% novih podatkovnih točaka padne unutar ovog pojasa.

Pretpostavljajući da su za određeni *x* odstupanja od prave krivulje i od krivulja najmanjih kvadrata nezavisni, *σ* povezani s predviđajućim pojasom izračunati su na način:

$$\sigma_{pred}^2 = \sigma_f^2 + \sigma_y^2. \tag{47}$$

Povećavanjem *n*, σ_f postaje sve manji pa je granična vrijednost σ_{pred} jednaka σ_y .

3.6 Obrada prethodnih procjena

U prethodnom dijelu rada navedeno je da je osnovni zahtjev metode najmanjih kvadrata taj da broj eksperimentalnih točaka *n* mora biti veći od *p* (broj nepoznatih parametara modela). Razlika ova dva broja *n-p* naziva se "broj stupnjeva slobode". Moguće je da ta razlika bude negativna u određenim eksperimentima. Kako bi nadoknadili deficit, procjene parametara na temelju teorijskih modela korištene su za dopunu dvaju podatkovnih točaka. Prethodne procjene parametara nazivaju se Bayesovim procjeniteljima i ako je broj Bayesovih procjenitelja n_b tada broj je stupnjeva slobode $n + n_b$-p. Sve dok je taj broj veći od nule, može se obaviti izračun najmanjih kvadrata.

Za dostupne procjene parametra a_k, objektna funkcija će imat oblik:

$$S = \sum_{i=0}^{i=n} w_i(Y_i - f(X_i)^2 + \sum_{k=0}^{k=n}(a_k - \frac{b_k)^2}{\sigma_{bk}^2}. \tag{48}$$

U ovoj jednadžbi b_k predstavlja prethodna procjena a_k, a σ_{bk} je greška povezana s ovom prethodnom procjenom. Parametar b_k obično se koristi kao početna vrijednost (a_{0k}) za aproksimaciju a_k. Iz ove jednadžbe vidi se da se svaka vrijednost b_k tretira kao dodatna točka podataka. Međutim, ako σ_{bk} nije naveden, pretpostavlja se da je beskonačno velik, što nije

povezano s težinom. Drugim riječima, ako σ_{bk} nije naveden onda se b_k tretira se kao samo početno nagađanje za a_k, a ne kao prethodna procjena. Broj navedenih vrijednosti b_k je n_b.

U prethodnom dijelu navodi se da se težinski faktori w_i mogu temeljiti na relativnim, a ne apsolutnim vrijednostima grešaka povezanih s eksperimentalnim točkama. Kada su prethodne procjene a_k-ova uključene u analizu, više se ne mogu koristiti relativni težinski faktori. Budući da se težinski faktori povezani s prethodnim procjenama temelje na procjenama apsolutnih vrijednosti (tj. 1 / $(\sigma_{bk})^2$), vrijednosti w_i moraju se također temeljiti na procjeni apsolutnih vrijednosti.

Da bi se pronašlo rješenje za problem najmanjih kvadrama, izjednačavaju se p parcijalnih derivacija od S s nulom čime se dobivaju jednadžbe za p nepoznatih vrijednosti a_k:

$$-2\sum_{i=0}^{i=n} w_i(Y_i - f(X_i))\frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} + 2\sum_{k=0}^{k=n}(a_k - b_k)^2/\sigma_{bk}^2 = 0, \tag{49}$$

$$\sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i \frac{\partial f(X_i)}{\partial a_k} + \sum_{k=0}^{k=n}(b_k - \frac{a_{0k})^2}{\sigma_{bk}^2}. \tag{50}$$

Jednadžbu je, opet, najbolje tretirati kao matričnu jednadžbu.

$$CA = V. \tag{51}$$

Za j$\neq k$

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^{i=n} w_i \frac{\partial f}{\partial a_j}\frac{\partial f}{\partial a_k}, \tag{52}$$

$$C_{kk} = \frac{1}{\sigma_{bk}^2} + \sum_{i=1}^{i=n} w_i \frac{\partial f}{\partial a_j}\frac{\partial f}{\partial a_k.} \tag{53}$$

Modificirat će se i vektor $\boldsymbol{V}$:

$$V = \frac{b_k - a_{0k}}{\sigma_{bk}^2} + \sum_{i=0}^{i=n} w_i Y_i \frac{\partial f}{\partial a_k}. \tag{54}$$

Rješenje matrične jednadžbe $CA = \boldsymbol{V}$ daje vektor $\boldsymbol{A}$ koji se zatim koristi za računanje nepoznatih a_k .Računanje uvjeta σ_{ak} mora se mijenjati tako da uključuje dodatne eksperimentalne točke. Modificirani oblik jednadžbe je:

$$\sigma_{ak} = \frac{S}{n+n_b-p} C_{kk}^{-1}, \tag{55}$$

$$\sigma_f^2 = \frac{S}{n+n_b-p} \sum_{j=1}^{j=p} \sum_{k=1}^{k=p} \frac{\partial f}{\partial a_j} \frac{\partial f}{\partial a_k} C_{jk}{}^{-1}. \quad (56)$$

U ovim jednadžbama n_b predstavlja broj Bayesovih procjena uključenih u analizu.

3.7. Primjena najmanjih kvadrata u problemu klasifikacije

Klasifikacija (sistematizacija) je proces svojevrsnog organiziranja informacija zbog kasnijeg analiziranja.

Do sada je u radu pretpostavljeno da je zavisna varijabla *y* kontinuirana numerička varijabla, a metoda najmanjih kvadrata korištena je za razvijanje modela koji se zatim mogu koristiti za predviđanje vrijednosti *y* za bilo koju kombinaciju nezavisne varijable *x* (ili varijabli). Međutim, postoje problemi u kojima je zavisna varijabla "razred", a ne kontinuirana varijabla. Na primjer, problem može zahtijevati model koji razlikuje dva razreda: "dobar" ili "loš" ili tri razine: "nisko", "srednje" ili "visoko". Obično postoji ***nlrn*** točaka učenja koji se mogu koristiti za stvaranje modela, a zatim ***ntst*** testnih točaka koje se mogu koristiti za testiranje koliko dobro model predviđa na ostalim podacima. Metoda najmanjih kvadrata može se primijeniti na probleme klasifikacije u vrlo izravnom smislu.

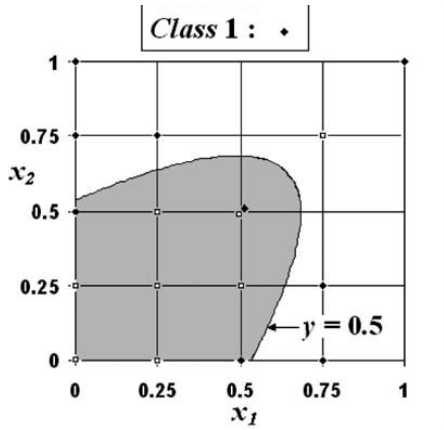
Trik koji omogućava vrlo jednostavno rješenje klasifikacijskih problema metodom najmanjih kvadrata je dodjeljivanje numeričkih vrijednosti klasama (tj. vrijednostima *y*), a zatim predviđanja na temelju izračunate vrijednosti *y* za svaku točku ispitivanja.

Na primjer, u problemu dva razreda mogu se dodijeliti vrijednosti 0 i 1 svakom od razreda (npr., "loše" = 0 i "dobro" = 1). Tada će se prilagoditi podaci učenja upotrebom metode najmanjih kvadrata kao tehnikom modeliranja, a zatim za bilo koju kombinaciju *x* varijabli računa se vrijednost *y*. Ukoliko je vrijednost manja od 0,5, pretpostavlja se da ispitna točka spada u "loš" razred, inače je klasificirana kao "dobra". Za problem 3 razreda može se dodijeliti 0 prvom razredu, 0,5 drugom razredu i 1 trećem razred. Ako je predviđena vrijednost *y* manja od 1/3, onda će biti dodijeljena razredu 1, ako je vrijednost manja od 2/3 dodijeljena razredu 2, a ako je manja od 1 dodijelit će se trećem razredu. Ista logika može primijeniti na bilo koji broj klasa.

Da bi se shvatilo kako se metoda najmanjih kvadrata može primijeniti na probleme klasifikacije, mogu se pogledati podaci u tablici 2. Vektor ***X*** koji se sastoji od nezavisnih varijabli je dvodimenzionalan. Prvih šest točaka u tablici su točke učenja korištene za izradu modela, a posljednje tri točke su testne točke koje se koriste za provjeru kako model predviđa podatke koji nisu korištene u razvoju modela. Varijabla *Y* koja se koristi u analizi najmanjih kvadrata je razred točaka podataka (tj. 0 ili 1).

Point	*Type*	x_1	x_2	*Y = Class*
1	*Learning*	0.50	0.00	0
2	*Learning*	0.75	0.25	0
3	*Learning*	1.00	0.50	0
4	*Learning*	0.00	0.50	1
5	*Learning*	0.25	0.75	1
6	*Learning*	0.50	1.00	1
7	*Test*	0.50	0.25	0
8	*Test*	0.50	0.75	1
9	*Test*	0.75	0.50	1

Tablica 2. Podaci za dvodimenzionalni problem klasifikacije



Slika 8. dvodimenzionalni nezavisni varijabilni prostor odvojen je u dvije klase pojedinačnom linijom

Vrijednost *y* za ispitnu točku 7 je -0,5 + 0,25 + 0,5 = 0,25, a budući da je taj broj manji od 0,5, ta se točka ispravno klasificira kao da pripada razredu 0. Vrijednost y za ispitnu točku 8 iznosi 0,75, tako da ova točka bi se ispravno klasificirala kao da pripadaju klasi 1. Ispitna točka 9 bi bila pogrešno klasificirana kao da pripada klasi 0. Na slici (Slika 8) vidi se linija u ravnini na *x*1-*x*2 u kojoj je *y* točno 0,5. Svaka testna točka koja se spušta iznad ove linije bi se klasificirala kao da pripada razredu 1 i bilo koja točka ispod linije treba biti klasificirana kao pripadnica klase 2.

Glavni problem s klasifikacijskim modelima je broj pogrešnih klasifikacija. Na primjer, za problem dva razreda (razredi 0 i 1) postavlja se pitanje koliko je udio razreda 0 pogrešno klasificiran kao razred 1 i obrnuto? Za neke probleme važno je smanjiti pogrešnu klasifikaciju u jednom smjeru, a manje važno u drugom smjeru. Na primjer, može se razmotriti problem u kojem se stvara model za odlučivanje koji će se ljudi cijepiti protiv određene bolesti. Dva su razreda, onaj u kojem se nalazi ljudi koji imaju visoku vjerojatnost dobivanja bolesti (razred 1) i nisku vjerojatnost dobivanja bolesti (razred 0). Jasno je da je mnogo važnije smanjiti pogrešnu klasifikaciju za osobe u razredu 1.

4. Rendgenska difrakcija

Povijesno gledano, prva difrakcija u polikristalu, točnije bakrovom (II) sulfatu, dogodila se 1912. godine, a izveo ju je Max von Laue za što je 1914. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku.

Na temelju Laueovih difrakcijskih slika, W.H.Bragg je uspio odrediti kristalnu rešetku cinkova sulfida, a kasnije strukture spojeva (NaCl, KCl, KI...) te se naposljetku prema njegovom radu odredila i valna duljina rendgenskih zraka. Braggov zakon izveden je 1912. godine i opisivao je nužne uvjet da bi došlo do difrakcije.

4.1. Difrakcija

Difrakcija ili ogib pojava je širenja svjetlosti iza zapreke. Obasjavanjem neprozirnog predmeta svjetlošću iz točkastog izvora na zaslonu će se pojaviti sjena. Pri nailasku na pukotine ili prepreke malih dimenzija može se uočiti odstupanje od pravocrtnog širenja svjetlosti i tu pojavu nazivamo ogib. Obasja li se svjetlošću kuglicu, sjena kuglice neće biti oštra kako je za pretpostaviti zbog pravocrtnog širenja svjetlosti. U sredini geometrijske sjene pojavit će se svjetla točka a ostatak sjene bit će prožet svijetlim i tamnim kolobarima. Ovakva pojava potvrda je valne prirode svjetlosti jer se slična pojavu ogibanja opaža kod valova na vodi te zvučnih valova. Snop svjetlosti s jednog ruba kuglice interferirat će sa snopom s drugog kraja pa se dva ruba promatrane kuglice smatraju dvama izvorima svjetlosti prema Huygensovom načelu.

4.2. Difrakcija na pukotini

Svjetlost koja prolazi kroz pukotinu smještenu između udaljenog izvora svjetla i zaslona stvara difrakcijski uzorak. Svjetlost određene valne duljine pada na prepreku s uskom pukotinom. Iza prepreke, pukotina postaje izvor koherentnih monokromatskih valova svjetlosti. Valovi svjetlosti dalje padaju na drugu pukotinu i ogibaju se. Na zastoru nastaje ogibna slika/difrakcijski uzorak. Difrakcijski uzorak ima široku centralnu prugu koju zovemo nulti maksimum, i okružena je nizom užih maksimuma i minimuma tj. svijetlih i tamnih pruga. Difrakcijski uzorak koji nastaje rezultat je interferencije beskonačnog broja zraka koje izlaze iz pukotine. Obasjavanjem pukotine bijelom svjetlošću sredina difrakcijskog uzorka biti će bijela, dok će ostale pruge biti u duginim bojama.

Uvjet koji daje konstruktivnu interferenciju ili maksimum jest:

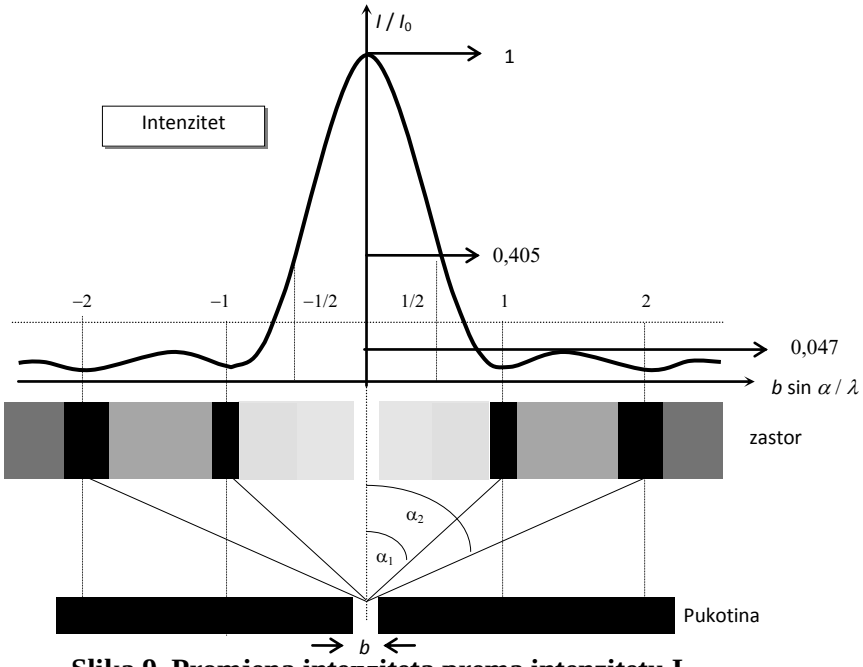
$$b\ sin\ \alpha = k\lambda. \tag{57}$$

Uvjet za destruktivnu interferenciju ili minimum:

$$b\ sin\ \alpha = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda. \tag{58}$$

Gdje je k = 1,2,3...

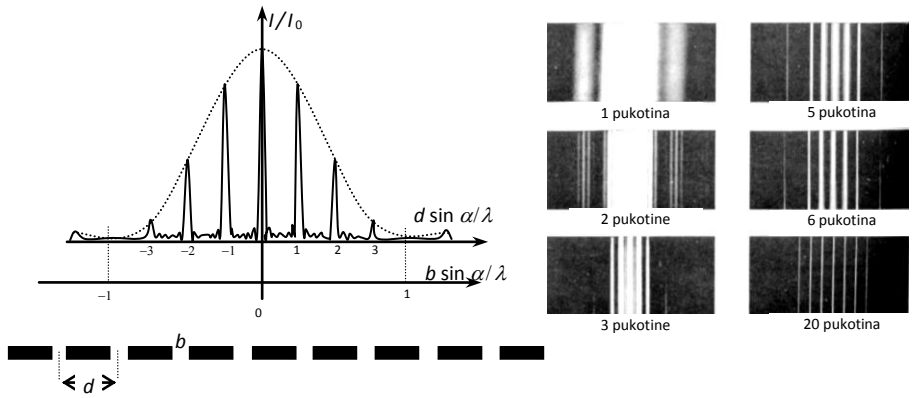
Udaljavanjem od središnjeg maksimuma na difrakcijskom uzorku, intenzitet svjetlosti se smanjuje.



Slika 9. Promjena intenziteta prema intenzitetu I_0

Koliko će se val ogibati ovisi o odnosu širine otvora pukotine te valne duljine svjetlosti kojom obasjavamo pukotinu pa tako ako je otvor pukotine puno veći od valne duljine svjetlosti, ogib je malen, jakog je intenziteta za slučaj kada su valna duljina svjetlosti i širina pukotine sumjerljivi.

Ukoliko postoji niz međusobno jednakih ekvidistantnih pukotina na koji pada monokromatska svjetlost nastajat će interferencija kao pri prolasku kroz samo dvije pukotine. Razlog tomu je što kroz svaku od pukotina prolazi svjetlosni val te svi ti valovi međusobno interferiraju. Uzorak koji pri tom nastaje na zastoru bit će različit od prvotnog difrakcijskog uzorka. Maksimum koji nastaje od ogiba podijeljen je na nove maksimume i minimume zbog interferencije iz svake od pukotina pa tako što je broj pukotina veći, nulti maksimum je uži što dovodi do toga da se u konačnici učinci ogiba mogu zanemariti. Takva prepreka s velikim brojem paralelnih uskih pukotina, naziva se optička rešetka.



Slika 10. Promjena intenziteta za slučaj optičke rešetke

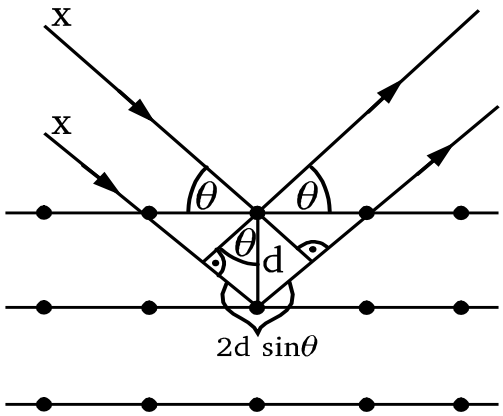
Udaljenost između pukotina kod optičke rešetke označava se sa *d*, a širina svake od pukotina sa *b* (kao što je prikazano na slici). Širine svih pukotina jednake su i manja od udaljenosti između pukotina pa svaka pukotina predstavlja novi točkasti izvor svjetlosti. U skladu s Huygensovim načelom, svaka pukotina postaje izvor koherentnih monokromatskih valova svjetlosti.

4.3. Difrakcija rendgenskih zraka u kristalima

Rendgenske zrake, koje se još nazivaju X-zrake, elektromagnetski su valovi s valnim duljinama između 10 i 0,01 nm, što približno odgovara području između ultraljubičastog i gama zračenja. Njemački fizičar Max von Laue pokazao je da se kristalna rešetka (periodički raspored atoma u kristalu) ponaša kao 3D optička rešetka za

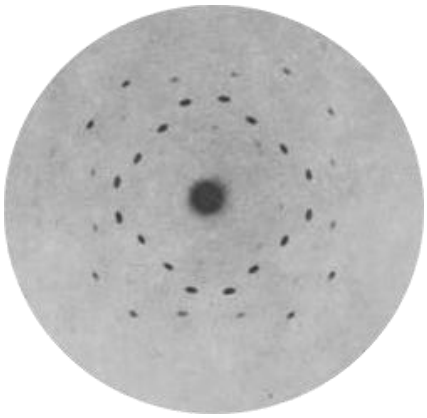
rendgensko zračenje. Laueova metoda je jedna od osnovnih difrakcijskih metoda kojom se na fotografskom filmu može dobit difrakcijska slika kristala.

Budući da su atomi periodički raspoređeni u kristalu, mogu se zamisliti međusobno paralelne kristalne ravnine na kojima se oni nalaze i difrakcija nastaje interferencijom rendgenskih zraka djelomično reflektiranih na kristalnoj ravnini (Slika 11).



Slika 11. Djelomična refleksija na kristalnoj ravnini

Difrakcijska slika kod Laueove metode dobiva se na osjetljivom fotografskom filmu te na osnovu nje dobivamo uvid u raspored atoma u kristalu (Slika 12). Prolaskom kroz kristal rendgenske zrake raspršuju se na elektronima što uzrokuje ubrzano gibanje elektrona koji pri tom emitiraju raspršeno zračenje. Upadna i raspršena zraka imaju jednaku valnu duljinu i frekvenciju ali se razlikuju u fazi (Slika 11).



Slika 12 Jedan od prvih rendgenskih difrakcijskih uzoraka dobiven Laueovom metodom (mineral Blend)

Na fotografskom filmu opaža se difrakcijski uzorak koji se sastoji od točaka. Svaka točka mjesto je konstruktivne interferencije do koje je došlo između raspršenih zraka i do nje će doći ako je zadovoljen Braggov uvjet:

$$2d\ sin\ \alpha = n\lambda. \tag{60}$$

Difraktometri su uređaji koji služe za snimanje difrakcijskih slika uzoraka. Mogu se podijeliti u dvije osnovne kategorije prema vrsti uzoraka: difraktometri za snimanja jediničnih kristala i polikristalnih uzoraka. Za detekciju reflektiranih zraka u polikristalu koristi se pokretni detektor koji snima područje od interesa konstantnom kutnom brzinom, pri tom ispisujući difrakcijske podatke (na papir i/ili ih pohranjuje u računalu). Nakon snimanja određenog uzorka, difrakcijska slika se može usporediti sa teorijskim difrakcijskim slikama. Usklađivanje eksperimentalne i teorijske difrakcijske slike naziva se Rietveldova metoda[8]. Princip na kojem se zasniva metoda jest pridruživanje matematičnog izraza cijeloj difrakcijskoj slici. Za početak usklađivanja potrebno je približno odrediti parametre jedinične ćelije.

5. Članak: Korištenje metode najmanjih kvadrata pri analizi difrakcijske slike za polikristalni uzorak

Moguće je poboljšati kvalitetu strukturnih rezultata dobivenih iz difrakcijske slike polikristala pomoću nekoliko načina. Prvo i najvažnije, treba posvetiti dovoljno pažnje prilikom obavljanja eksperimenta, te na taj način minimizirati moguće greške.

Na prvi pogled može se očekivati da će kombinacija pažljivog eksperimenta i pažljivog modeliranja difrakcijskih podataka biti dovoljni za dobivanje točnih i preciznih strukturnih informacija. Međutim, postoji važan aspekt koji se rijetko aktivno razmatra i često uzima zdravo za gotovo – algoritam koji stoji iza provjere prilagodbe modela podacima. Općenito pretpostavlja se da je metoda najmanjih kvadrata dovoljno jak kriterij i doista je često tako.

Temeljna načela teorije vjerojatnosti ukazuju da je metoda najmanjih kvadrata prikladna samo ako eksperimentalne točke slijede Gaussovu raspodjelu pogrešaka i ako predloženi model predstavlja potpuni prikaz promatranih podataka. Iako se čini da su ti uvjeti prilično ograničavajući, ipak su u velikoj mjeri zadovoljeni u većini Rietveldovih analiza.

[8] Željko Rapljenović, Luka Vanjur;Kada molekulski kristali izvode akrobacije - primjer Oksitropijum bromida i Skopolamin metil bromida, str.15

Teorija vjerojatnosti nudi ispravni formalizam za razmatranje svih podataka i neizvjesnosti modela; metoda najmanjih kvadrata je samo jedna, iako relativno opća, instanca maksimalne vjerojatnosti. Pažljivo razmatranje podrijetla nesigurnosti u pogreškama podataka ili nedostataka u strukturnom modelu dovodi do funkcija raspodjele vjerojatnosti koje se moraju optimizirati metodama maksimalne vjerojatnosti.

5.1 Procjena kvalitete Rietveldovog usklađivanja

Konvencionalne količine o kojima raspravljamo govoreći o Rietveldovoj metodi su standardni *R*-faktori te koeficijenti $\chi 2$.

U većini Rietveldovih analiza navode se četiri R-faktora:

- Očekivani R-faktor:

$$R_E = \sqrt{(N - P + C)/(\sum_{I=1}^{N} w_i y_i^2)}\,. \tag{61}$$

- Težinski R-faktor:

$$R_{wp} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(w_i(y_i - M_i)^2 / (\sum_{I=1}^{N} w_i y_i^2)}. \tag{62}$$

- Profilni R-faktor:

$$R_p = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(w_i(y_i - M_i)^2 / (\sum_{I=1}^{N} y_i^2)}. \tag{63}$$

- Braggov R-faktor:

$$R_b = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(I_k^{obs} - I_k^{calc})^2 / (\sum_{I=1}^{N} I_k^{obs})^2} \tag{64}$$

Očekivani R-faktor je u osnovi jednako dobar kao i težinski *R*-faktor koji se može dobiti iz težinskog zbroja kvadrata razlike između promatranih i izračunatih profila vrijednosti, $\sum_{i=1}^{N}(w_i(y_i - M_i)^2$. On može u najboljem slučaju biti jednak broju nezavisnih podataka, *(N-P + C)*, u difrakcijskom uzorku, budući da svaka težinska razlika u kvadratnom profilu koja najbolje odgovara podacima treba biti jednaka jedinici. U standardnom uzorku difrakcije rendgenskih zraka u polikristala, težina, w_i, jednaka je 1 / y_i. Budući da je *N* općenito mnogo veći od *P* ili *C*, onda se očekivani *R*-faktor profila može pisati kao:

$$R_E = \sqrt{(N - P + C)/(\sum_{I=1}^{N} w_i y_i^2)} = \sqrt{N / \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i^2}{y_i}} = \frac{1}{\sqrt{<y>}}. \tag{65}$$

Očekivani profilni R-faktor odražava međusobni odnos kvadratnog korijena prosječne vrijednosti točaka profila. Konkretno, ako se difrakcijski uzorak sastoji i od maksimuma slabog intenziteta, onda očekivani *R*-faktor može biti vrlo malen.

R-faktori mogu biti dani i za cijelu difrakcijsku sliku ili samo za one eksperimentalne točke profila koje doprinose Braggovim maksimumima. Stoga su *R*-faktori koji se pojedinačno tretiraju najbolji pokazatelji kvalitete podataka i usklađenosti s podacima. Međutim, omjer težinskog profila prema očekivanim R-faktorima profila dobra je mjera koliko se dobro podudaraju podaci. Doista, normalizirana funkcija $\chi 2$ je jednostavno kvadrat omjera R_{wp} i R_{exp}:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i (y_i - M_i)^2 / (N - P + C) =$$

$$= (R_{wp}/R_E)^2 \, . \tag{66}$$

Treba imati na umu da omjer *R*-faktora ovisi o tome je li pozadina također uzeta u obzir u izračunu *R*-faktora. Vrijednost $\chi 2$ će se biti različita ako se u obzir uzimaju samo one točke koje pridonose Braggovim maksimumima ili cijela difrakcijska slika.

U ovom poglavlju pokazano je da postoji veliki broj *R*-faktora i $\chi 2$ funkcija koje se mogu koristiti za procjenu kvalitete utočnjavanja kristalne strukture iz podataka rendgenske difrakcije u polikristalu i svaki od njih se može računati gledajući cijelu difrakcijsku sliku ili promatrajući samo Braggove maksimume. Sve te vrijednosti zajedno pružaju uvid u to da li je utočnjavanje kristalne strukture obavljeno upotrebom samo jedinične ćelije i raznih parametara pojedinog profila, ili cijelog strukturnog modela. Bitno je napomenuti još i to da se povećanjem vremena mjerenja (*t*) očekivani Rietveldovi R-faktori uvijek poboljšavaju, zbog veće kvalitete eksperimentalnih podataka.

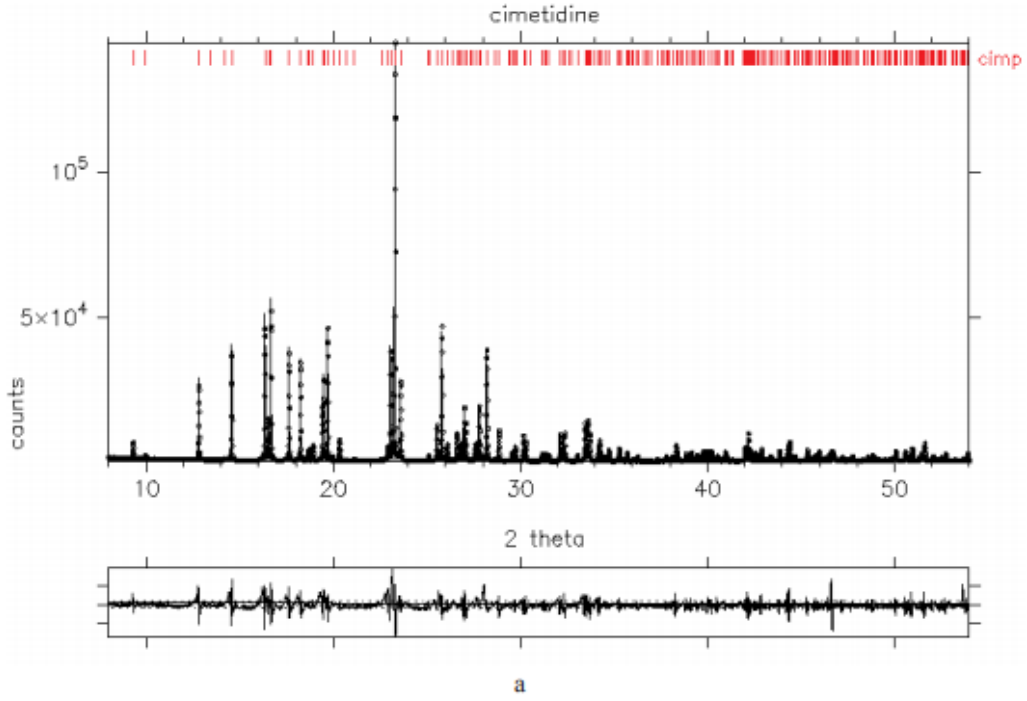
5.2 Kumulativna χ2 distribucija

Da bi se procijenio utjecaj Braggovog maksimuma, odnosno toga koliki dio difrakcijske slike je uzet u obziri prilikom analize, na ukupno utočnjavanje podataka, mora se procijeniti kumulativni utjecaj na to područje. To se može postići ucrtavanjem kumulativne chi-kvadratne funkcije koja je zbroj kvadrata razlike između zabilježenih i izračunanih točaka u difrakcijskoj slici.

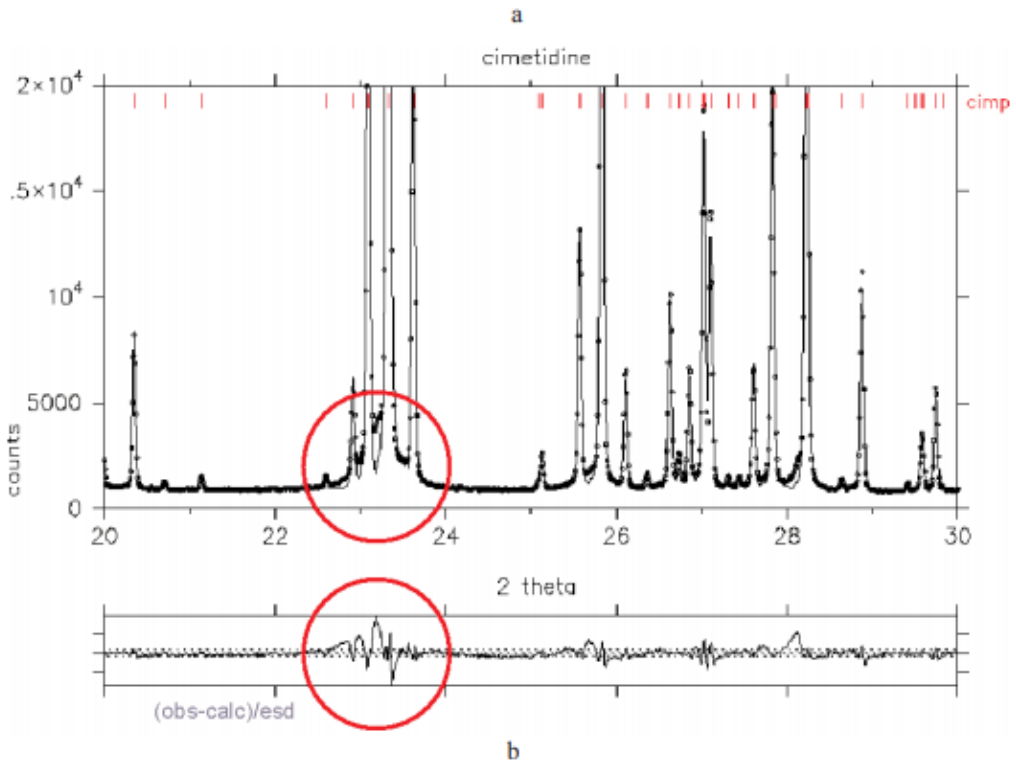
Slika 11 prikazuje difrakcijsku sliku cimetidina. Donji dio slike prikazuje razliku između eksperimentalne i računate difrakcijske slike. Očito je da je najveće neslaganje u područjima u blizini najjačih Braggovih maksimuma između 22° i 24°. Međutim, ta razlika pruža samo kvalitativni dojam o tome koliko je utočnjavanje netočno (Slika 13).

Kumulativna kvadratna funkcija u *n*-toj točki u difrakcijskoj slici dana se s:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i(y_i - M_i)^2/(N - P + C). \quad (67)$$



Slika 13/a Difrakcijska slika cimetidina

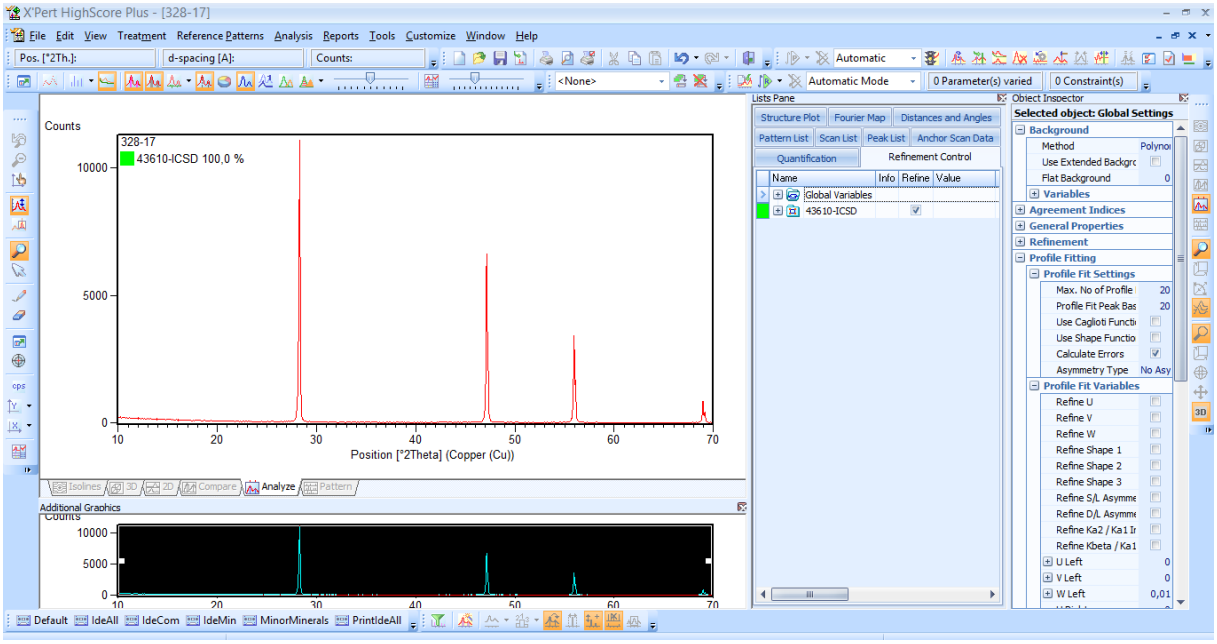


Slika 13/b Uvećani dio difrakcijske slike cimetidina

U području između 22° i 24° uistinu je najveće neslaganje eksperimentalne i računate difrakcijske slike. Otprilike trećina ukupne vrijednosti $\chi 2$ može se pripisati ovom malenom području. Štoviše, u prvoj polovici snimke nalazi se ≈ 17 / 19 = 90% ukupne greške utočnjavanja. Kumulativno chi-kvadratno područje jasno prikazuje probleme utočnjavanja podataka u cimetidinu i daje smjernice za poboljšanje utočnjavanja i samim time dobivanje ispravnijeg strukturnog modela.

6. Računalni program PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0

Uz pomoć računalnog programa PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0 analizirana je dobivena difrakcijsku sliku polikristalnog uzorka silicija. Prvi korak predstavlja učitavanje eksperimentalne slike, a zatim se učitavaju kristalografski podaci za silicij iz baze podataka (Inorganic Crystal Structure Database – ICSD).



Slika 14. Prozor X'Pert HighScore Plus programa

Prilikom analize prati se vrijednost R_{wp} za koju se želi postići minimalna vrijednost.

To se radi na način da se utočnjavaju različiti parametri po redu te se prati kako se R_{wp} faktor ponaša za to vrijeme.

Osnovni parametri koji se utočnjavaju u Rietveldovoj metodi mogu se svrstati u dvije kategorije: globalne varijable koje ovise o geometriji difraktometra, te strukturne varijable koje ovise o kristalnoj strukturi uzorka.

U globalne varijable spadaju:

- «pomak nule» (eng. *zero shift*) koji pokazuje koliki je pomak kutne skale u odnosu na idealnu,
- pomak uzorka koji pokazuje koliko je uzorak pomaknut u odnosu na idealni položaj,
- valna duljina rendgenskog zračenja, i
- pozadina (područja u difrakcijskoj slici između Braggovih maksimuma).



Slika 15. Slika iz programa na kojoj vidimo utjecaj utočnjavanja globalnih varijabli na R_{wp} faktor

Uočavamo na desnoj slici da je utočnjavanjem ovih parametara vrijednost R_{wp}=22,57104.

U strukturne varijable spadaju:

- faktor skaliranja (određuje udio pojedine faze),
- preferirana orijentacija (posebno bitna kod tankih filmova kada su kristaliti orijentirani u preferiranom smjeru),
- temperaturni faktor,
- ekstincija,
- poroznost uzorka,
- grubost uzorka,
- parametri jedinične ćelije,
- atomske koordinate,
- profilni parametri (ovise o matematičkoj funkciji kojom se opisuju difrakcijski maksimumi),
- anizotropija i asimeterija difrakcijskih maksimuma.

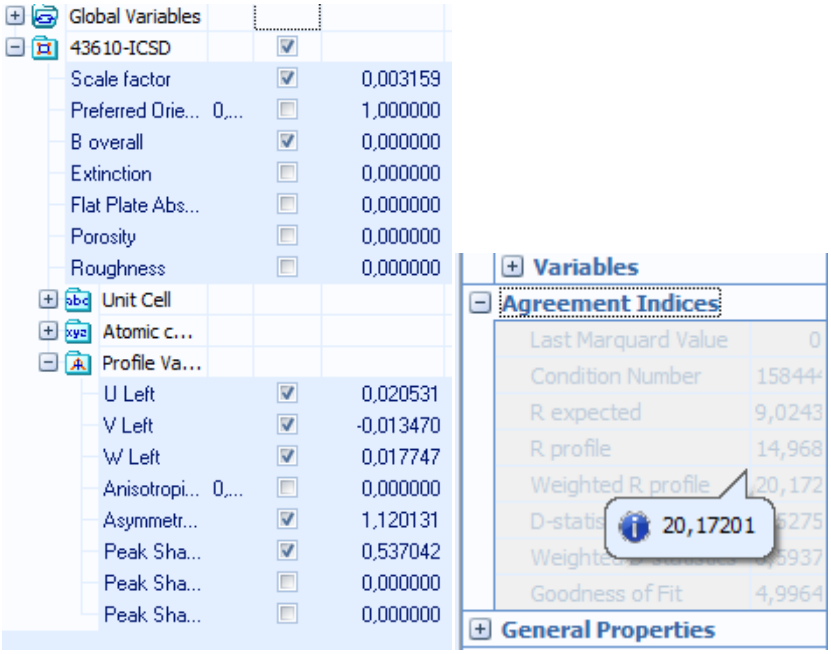
Za opis difrakcijskih maksimuma koristi se velik broj funkcija ali najčešće se koristi Pseudo-Voigtova funkciju, koja je linearna kombinacija Cauchyjeve i Gaussove funkcije.

Širina maksimuma gleda se na polovici maksimuma i opisuje funkcijom FWHM (eng. - full width at half maximum), FWHM, je funkcija kuta difrakcije 2θ.

$$(FWHM)_k = Utan^2\theta_k + Vtan\theta_k + W$$

U gornjoj formuli, U,V i W su parametri koje utočnjavamo.

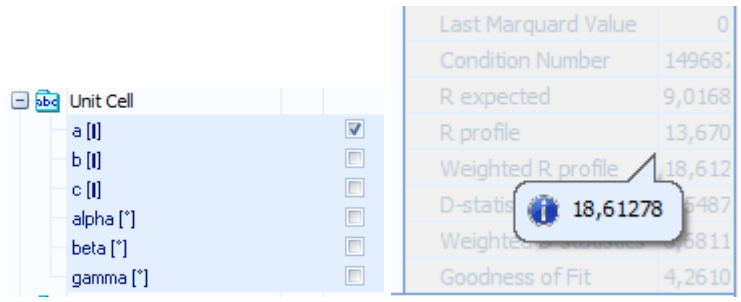
Unatoč jednostavnom pristupu, za korištenje programa koji se bave Rietveldovom analizom potrebno je veliko iskustvo i dobro poznavanje kristalografije.



Slika 16 Slika iz programa na kojoj vidimo utjecaj utočnjavanja strukturnih varijabli na R_{wp} faktor

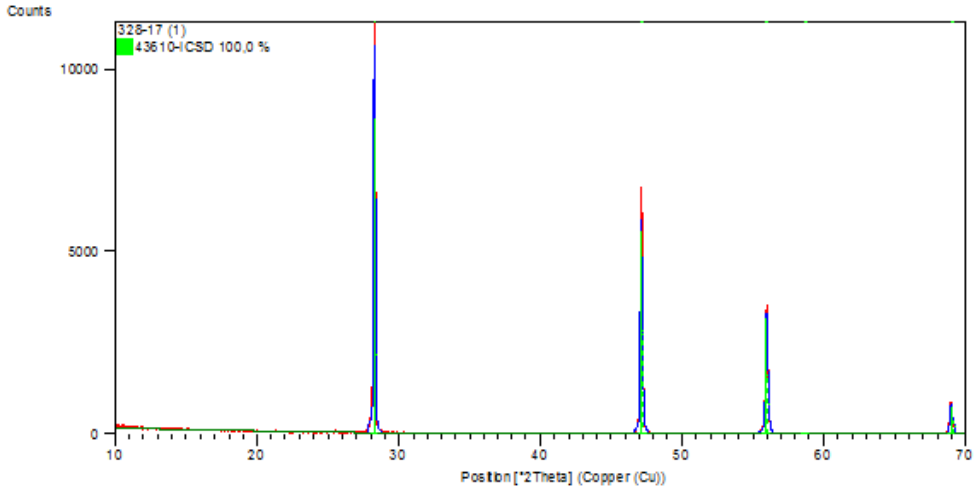
Uočava se da daljnjim utočnjavanjem faktora skaliranja, temperaturnog faktora, te profilnih parametara, vrijednost R_{wp} dalje pada.

Zatim se utočnjavaju parametri jedinične ćelije.



Slika 17. Slika iz programa na kojoj vidimo utjecaj utočnjavanja globalnih varijabli na R_{wp} faktor

Na kraju utočnjavanja, R_{wp} faktor je 18,61278 što se može uzeti kao vrijednost faktora koja je dovoljno niska da završimo s utočnjavanjem. Program nudi mogućnost da se rezultati utočnjavanja prikažu u obliku izvješća koje će biti u pisanom obliku (MS Word ili RTF) u kojem su zapisane sve utočnjene varijable sa pripadajućim pogreškama te prikazana utočnjena difrakcijska slika (Slika 18).



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [A]	Rel. Int. [%]
28,261600	8623(233)	0,125105	3,15520	100,00
28,333770	4289(130)	0,125097	3,15515	49,73
47,126100	5577(199)	0,125641	1,92691	64,68
47,250860	2772(123)	0,125665	1,92689	32,14
55,947850	3187(153)	0,128068	1,64218	36,96
56,099730	1583(94)	0,128124	1,64217	18,36
58,682460	0,000000(2)	0,129162	1,57201	0,00
58,843180	0,000000(2)	0,129232	1,57199	0,00
68,958970	781(82)	0,134961	1,36069	9,05
69,155310	388(49)	0,135100	1,36067	4,49

Slika 18. Utočnjena difrakcijska slika (izvučeno iz MS Word dokumenta)

7. Metodički dio

Učenje kroz istraživanje fizikalnih pojava ključno je za razvijanje dubljeg razumijevanja osnovnih fizikalnih koncepata i znanstvenih procesa te poticanje pozitivnog stava prema znanosti. Tip nastave koji predstavlja takav oblik približavanja nastavnog gradiva učenicima, naziva se interaktivnom istraživački usmjerenom nastavom. Cilj kod takvog tipa nastave jest taj da učenici samostalno ili u grupi, uz vodstvo i usmjeravanje nastavnika , prolaze kroz osnovne korake istraživanja te postavljanjem i testiranjem hipoteza, što više samostalno dolaze do zaključaka.

Prvi korak istraživanja je uočavanje problema, zatim postavljanje pitanja, formiranje pretpostavki, osmišljanje načina za provjeru pretpostavke, izvođenje pokusa te na temelju istih donošenje zaključaka. Istraživanja pokazuju da interaktivna istraživačka nastava potiče intelektualnu angažiranost kod većine učenika za vrijeme nastave a time i razvitak sposobnosti kao što su sposobnosti kritičkog i logičkog razmišljanja, znanstvenog zaključivanja, eksperimentalnih vještina i verbalnog izražavanja.

Kroz nastavnu jedinicu Ogib na pukotini učenici će se upoznati sa svakim korakom istraživanja.

U geometrijskoj optici pravocrtno gibanje svjetlosti se dokazivalo pomoću sjena koje dobivamo na zastoru kad neki neproziran predmet obasjavamo svjetlošću iz točkastog izvora. Oštra sjena koja se pojavljuje na zastoru mogla se protumačiti pravocrtnim širenjem zraka svjetlosti. Međutim, kad se napravi pokus s vrlo malim obasjanim predmetima, točno u sredini geometrijske sjene na zastoru pojavljuje se mala svijetla točkica. Sjena više nije oštra već se na zastoru pojavljuje niz svijetlih i tamnih kolobara.

Ovu neobičnu pojavu istraživat ću s učenicima četvrtog razreda gimnazije te u jednom nastavnom satu upoznati učenike s valnom prirodom svjetlosti i obraditi ogib svjetlosnih valova na pukotini. Cilj ovog nastavnog sata je prvenstveno razviti sposobnost logičkog mišljenja i zaključivanja kod učenika, a nakon sata očekujem da će učenici moći objasniti kako nastaje ogibna slika, opisati ogibnu sliku i objasniti zašto je takva.

OBRAZOVNI ISHODI SATA

Učenik će :

- Opisati pojavu ogiba kod svjetlosnih valova
- Navesti uvjete nastanka ogiba svjetlosnih valova na pukotini
- Opisati ogibnu sliku i objasniti ju
- Navesti matematički model ogiba na pukotini
- Primijeniti matematički model u zadacima

Tijekom sata će razvijati sposobnosti:

- Logičkog razmišljanja i zaključivanja
- Usmenog i pismenog izražavanja

ODGOJNI ISHODI SATA:

- Izražavati vlastito mišljenje
- Razvijati toleranciju
- Razvijati interes za znanost
- Uvažavati tuđa mišljenja

Uvodni problem:

U uvodnom dijelu sata izvodi se opservacijski pokus kojim se učenike želi zainteresirati i demonstrirati pojavu ogiba.

Na stolu se nalazi nit u okviru, He-Ne laser, i stalak.

Što očekujete da će se prikazati na zastoru kada upaljeni laser usmjerim prema okviru u kojem je nit?

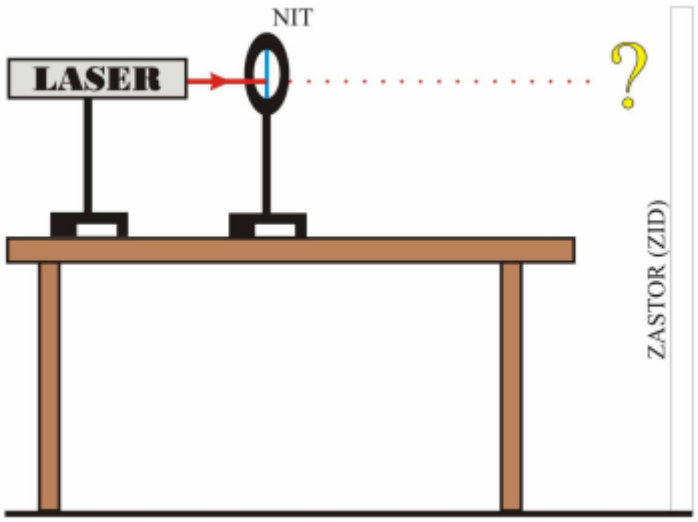
Učenici zapisuju svoja predviđanja.

Prozovem par učenika da pročitaju svoja predviđanja.

Izvršim pokus.

Što ste vidjeli na zastoru?

S učenicima raspravljam o tome što su vidjeli. Tanka nit je predstavlja prepreku ali zastoru ne nastaje oštra slika sjene.



Slika 19 Skica pokusa (I)

Ponovimo pokus.

Što ste vidjeli na zastoru? Kakvi su rubovi sjene?

Učenici su iznenađeni izgledom slike na zastoru.

Raspravljamo o izgledu središnje pruge te opisujemo rubove sjene.

Pojava svijetlih i tamnih pruga i svijetle pruge u sredini sjene nešto je što nismo očekivali. Ta pojava može se objasniti jedino valnom prirodom svjetlosti. Pokusima smo pokazali da se svjetlost širi i iza prepreke odnosno da se ogiba slično kao što se ogibaju valovi na vodi.

Uvodimo naslov: OGIB SVJETLOSNIH VALOVA

U središnjem dijelu sata radi se istraživački dio. Pojavu koju smo uočili sada ćemo istraživati nizom istraživačkih pitanja te na kraju pokušati objasniti zašto do nje dolazi.

1. **ISTRAŽIVAČKO PITANJE: Kada dolazi do ogiba svjetlosti? Kako nastaje ogibna slika?**

Na istraživačko pitanje pokušat ćemo odgovoriti pomoću pokusa. Pokus se izvodi u mraku, svi učenici približe se aparaturi koja se sastoji od lasera, niza pravokutnih pukotina različitih veličina te optičke klupe.

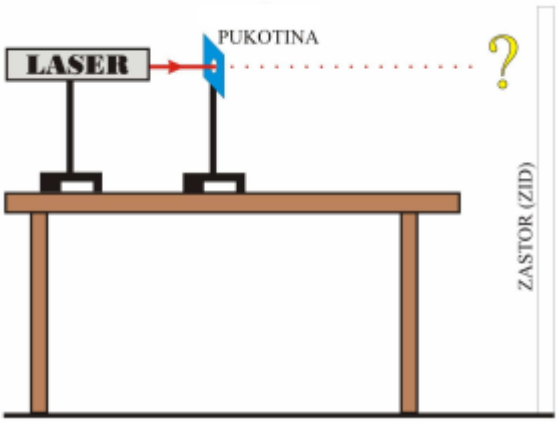
Učenici vide aparaturu za pokus te zajedno smišljaju pokus kako ćemo istražiti u kojim slučajevima dolazi do ogiba.

Pokus je osmišljen tako da na zastoru promatramo ogibnu sliku za svaku od pukotina kroz koju prolazi laserski svjetlosni snop.

Svaki od učenika u bilježnicu zapiše svoju pretpostavku o ishodu pokusa te nekoliko učenika pročita napisano.

Učenička predviđanja su da će za svaku od pukotina na zastoru nastati crvena točka čija veličina će se mijenjati kako se mijenja veličina otvora pukotine.

Izvršimo pokus sa širokim pukotinama.



Slika 20 Skica pokusa (II)

Kakve su slike na zastoru kada stavimo pukotine sa širokim otvorom?

Nakon izvođenja pokusa učenici su vidjeli da na zastoru vide samo crvenu točku. S učenicima raspravljam o tome zašto široka pukotina ne utječe na sliku koja se pojavi na zastoru.

Što očekujete, kakva će slika na zastoru biti kada stavim uske pukotine (npr. širine 1 μm)?

Prikupljam učeničke ideje.

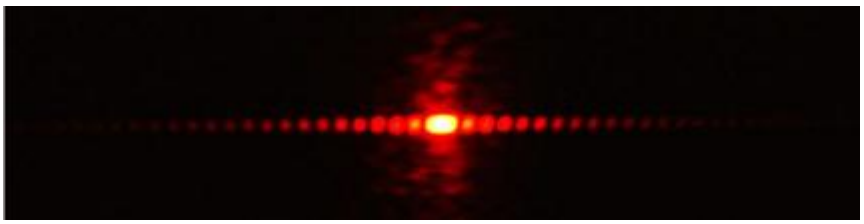
S učenicima raspravljam kako veličina pukotine može utjecati na sliku na zastoru.

Izvršimo pokus s pukotinama čija je širina usporediva s valnom duljinom svjetlosti (ali veća od nje).

S učenicima raspravljam o viđenom. Zapisuju u bilježnicu te skiciraju pokus.

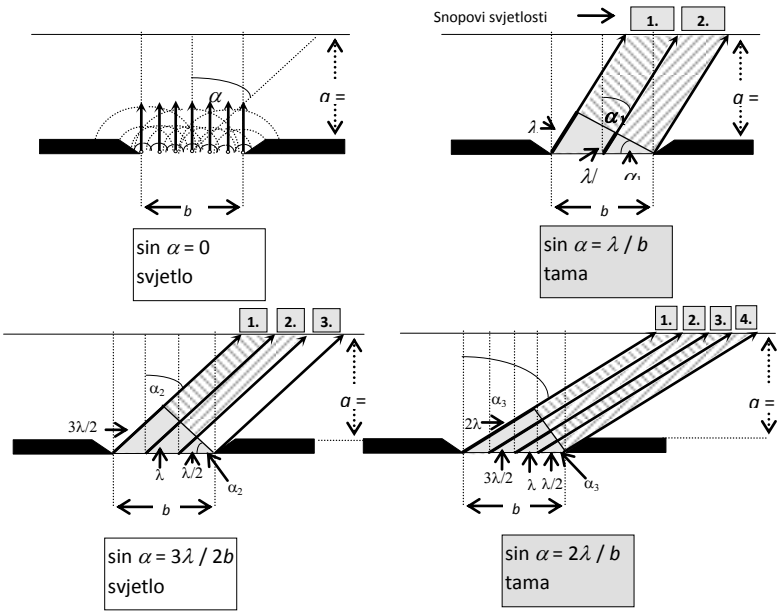
Što zaključujete, kada dolazi do ogiba na pukotini?

Učenici zaključuju da će do ogiba svjetlosti doći kada je širina pukotine usporediva s valnom duljinom svjetlosti, ali veća od nje. Samostalno u bilježnicu opisuju i crtaju ogibnu sliku za pukotinu.



Slika 21 Ogibna slika za pukotinu širine bliske valnoj duljini svjetlosti

Konstruiramo matematički model koji bi nam dobro opisao ono što smo vidjeli do sada u eksperimentu. Zamolim jednog učenika da na ploči nacrta uvećanu pukotinu širine b te čitavu širinu pukotine dijelimo u nekoliko jednakih snopova svjetlosti.



Učenici kroz raspravu dolaze do zaključka da se s obzirom na ogibni kut α, zrake mogu razlikovati u hodu. Na drugoj slici podijelili smo snop svjetlosti u dva jednaka dijela i

uočavamo da se zrake iz pojedinog snopa razlikuju u hodu za $\lambda/2$ pa će se interferencijom poništiti što nam se na našoj ogibnoj slici pokaže kao tamna pruga.

Učenici sami objašnjavaju sliku 3 i 4. Iz trokuta na slikama možemo zaključiti da će poništavanje nastati u onim smjerovima α_k kad je ispunjen uvjet:

$$b \sin \alpha_k = k \lambda$$

Istom logikom, uvjet za svijetlu prugu je:

$$b \sin \alpha_k = (2k+1) \lambda/2$$

pri čemu je k=1,2,3...

Kako biste objasnili uvodni pokus – ogib svjetlosti na niti? Što se događa dolaskom svjetlosnog snopa na prepreku?

Učenici se prisjećaju Huygensovog principa, tj. da svaka točka valne fronte postaje izvor novog vala.

Što se događa s valovima nakon prolaska kroz prepreku?

Valovi interferiraju, zbrajaju se.

Zašto nastaju tamne pruge?

To su područja destruktivne interferencije.

Koje bi bilo objašnjenje svijetle pruge u sredini?

Svijetla pruga rezultat je konstruktivne interferencije. Razlika hoda snopova svjetlosti koje dolaze s ruba pukotine je nula.

Završni dio sata namijenjen je primjeni do sada stečenog znanja na istu temu. U ovaj dio sata uklopila bih kartice uz pomoć kojih bi učenici odgovarali na konceptualna pitanja.

Pitanja se projiciraju putem projektora a učenici prvo samostalno podižu karticu koja označava jedan odgovor, a nakon toga u grupi sa partnerom iz klupe raspravljaju o pitanju.

Nakon dizanja kartice započinjemo razrednu raspravu u kojoj učenici diskutiraju o odgovorima.

Pitanja za završni dio sata:

1. Svijetla točka u sredini ogibnog uzorka rezultat je:
   a) Konstruktivne interferencije
   b) Destruktivne interferencije
   c) Refleksije

2. Tamna ogibna pruga rezultat je:
   a) Konstruktivne interferencije
   b) Destruktivne interferencije
   c) Refleksije

3. Na temelju čega zaključujemo da je svjetlost val?
   a) Ne širi se iza prepreke
   b) Pravocrtno se širi
   c) Širi se iza prepreke

4. Ako pukotinu određene širine b obasjamo svjetlošću valne duljine λ_1, dobivamo na zastoru ogibnu sliku. Obasjamo li istu pukotinu svjetlošću valne duljine λ_2, manje od valne duljine $\lambda_1$ogibne pruge bit će:
   a) Uže nego prije
   b) Šire nego prije
   c) Jednake kao i prije
   d) Neće biti ogibnih pruga.

8. Zaključak

Svrha ovog diplomskog rada bila je pobliže upoznati i proučiti metodu najmanjih kvadrata kao jednu od metoda koja nam daje rješenje za problem organiziranja velike količine podataka prikupljenih nekim eksperimentom. Objašnjena je regresijska analiza i regresijski modelima kako bi se jednostavnije objasnili principi na kojem se zasniva metoda najmanjih kvadrata. Parametri određeni analizom najmanjih kvadrata normalno se distribuiraju oko pravih parametara s najmanjim mogućim standardnim odstupanjima. Zbog svoje velike pouzdanosti metoda najmanjih kvadrata ima veliku primjenu i u području fizike. Područje fizike kojeg smo se dotaknuli u diplomskom radu grana je fizike čvrstog stanja, kristalografija. Razmatrana je difrakcijska slika uzorka silicija snimljena difraktometrom te je pokušana maksimalno biti usklađena s teorijskom difrakcijskom slikom upotrebom Rietveldove metode koja se zasniva na metodi najmanjih kvadrata. U radu su nabrojana četiri *R* faktora: očekivani, težinski, profilni i Braggov. Prilikom analize utočnjavane su globalne i strukturne varijable s ciljem postignuća minimalne vrijednosti težinskog faktora.

9. Literatura

[1] T. Strutz, Data Fitting and Uncertainty, Springer 2011

[2] Hughes, I.G., Hase T.P.A.: Measurements and their Uncertainties, Oxford University Press, NY,2010

[3] Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Powder Diffraction: Least-Squares and Beyond, Volume 109, Number 1, January-February 2004

[4] I. Jerković, Metoda najmanjih kvadrata i njezina primjena u fizici, Diplomski rad, Osijek 2016.

[5] Maja Planinić, Prezentacija iz kolegija Metodika nastave fizike, Prirodoslovno - Matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, ak.godina 2016/2017.

[6] Željko Rapljenović, Luka Vanjur, Kada molekulski kristali izvode akrobacije - primjer Oksitropijum bromida i Skopolamin metil bromida, Prirodoslovno - Matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2017

[7] V. Paar, Fizika 3, Školska knjiga

[8] S. Modrić, Rendgenska difrakcija u polikristalu- Diplomski rad, Zagreb 2016.

[9] P. Pervan, Studija L-piroglutaminske kiseline i rasvjetljavanje termoodskočnog efekta, Zagreb 2015.

[10] P.Pećina, N.Brković, Fizika u 24 lekcije, Element, Zagreb 2014.

[11] John Wolberg, Data Analysis Using the Method of Least Squares,Technion-Israel Institute of Technology Faculty of Mechanical Engineering

[12] N. Brković,Zbirka zadataka iz fizike III. Dio, LUK d.o.o., Zagreb

[13] Hrvoje Mesić, Difrakcija svjetlosti: http://e-learning.gornjogradska.eu/fizika-ucenici/10-ogib-svijetlosti/