

# Kristali koji pružaju mehanički odziv na toplinsku pobudu

---

Jaklin, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:108893>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Marko Jaklin

Kristali koji pružaju mehanički odziv na termičku  
pobudu

Diplomski rad

Zagreb, 2019.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI  
STUDIJ FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

**Marko Jaklin**

Diplomski rad

**Kristali koji pružaju mehanički  
odziv na toplinsku pobudu**

Doc.dr.sc. Skoko Željko

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

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

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

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

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

Zagreb, 2019.

Zahvaljujem se mojoj obitelji što me je tako dugo podržavala tijekom studija.

Zahvaljujem se, mojem mentoru, Željku Skoki na njegovim savjetima i strpljenju.

Zahvale također dajem Teodoru Klaseru na njegovoj pomoći s mikroskopom i rendgenom.

Na kraju zahvaljujem se mojim kolegama s kojima sam proveo svoje studentske dane: Antoniju, Ivanu, Ivanu, Karlu, Lobelu, Marinu i Tomislavu. Hvala im na svim druženjima i što su mi pokazali da mogu i bolje i gore.

## Sažetak

Materijali koji pružaju mehanički odziv (kao što su promjena oblika ili skakanje) na vanjsku pobudu (svjetlost, toplina, elektromagnetsko polje) su efektivna sredstva za transformaciju energije u mehanički rad. Takvi materijali su potencijalni kandidati za primjenu u aktuatorima, umjetnim mišićima i biomimetičkim materijalima. Prilikom grijanja određenih kristala primijećeno je da skaču. Takvi materijali su nazvani termoodskočni materijali (eng. thermosalient). Skakanje je uobičajeno popraćeno brzim faznim prijelazima. Fazama koje sudjeluju u faznom prijelazu je sačuvana prostorna grupa i simetrija ali se razlikuju u parametrima ćelije.

Termoodskočni materijal koji proučavamo u ovom radu je ((E)-4-((3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidene) amino)benzamide). Opažene su četiri faze ovog materijala koje sudjeluju u faznim prijelazima kod kojih se javlja termoodskočni efekt. Prilikom grijanja faze I, II, III prijelaze u fazu IV prilikom čega kristali skaču ili eksplodiraju.

Koristeći kombinaciju strukturnih (rendgenska dofrakcija u polikristalu), termičkih (DTA - diferencijalna termička analiza) i mikroskopskih (mikroskop s pločom za zagrijavanje) metoda u ovom radu istražujemo faze koje sudjeluju u termoodskočnom efektu.

Ključne riječi: termoodskočni efekt, ((E)-4-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-benzamid)

# Thermally excited crystals with mechanical response

## Abstract

Materials which offer mechanical response (like shape change or jumping) on external stimulus (like light, heat, electromagnetic field) are effective media for transformation of energy in mechanical work. These materials are potential candidates for application in actuators, artificial muscles, biomimetic materials, etc. It was observed that some materials jump during heating. These materials are called thermosensitive materials. Jumping is usually accompanied by sharp phase transitions. Space group and symmetry of phases which participate in phase transition is conserved but they differ in cell parameters.

Thermosensitive material which is analysed in these work is ((E)-4-((3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidene) amino)benzamide). Four polymorphic forms of these material are reported to participate in phase transitions that show thermosensitive effect. While heating forms I, II and III transform into phase IV during which crystals jump or explode. During cooling phase transition IV  $\rightarrow$  III occurs.

By using powder X-ray diffraction, thermal differential analysis and hot stage microscopy we study the phases which participate in thermosensitive effect.

Keywords: thermosensitive effect, ((E)-4-((3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidene) amino)benzamide), jumping crystals

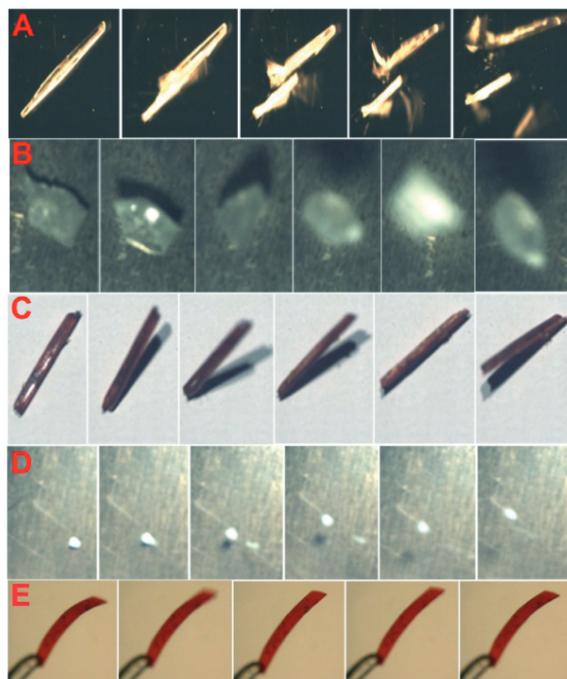
# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Teorijski Uvod</b>	<b>1</b>
1.1	Termoodskočni efekt . . . . .	1
1.2	Kristali i rendgenska difrakcija . . . . .	10
1.2.1	Idealan kristal . . . . .	10
1.2.2	Raspršenje rendgenskih zraka u jediničnom kristalu . . . . .	12
1.2.3	Određivanje kristalne strukture . . . . .	20
1.2.4	Raspršenje u polikristalu . . . . .	21
1.2.5	Rietveldova metoda utočnjavanja kristalne strukture iz podataka rendgenske difrakcije u polikristalu . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Eksperimentalni postav</b>	<b>26</b>
2.1	Difraktometri . . . . .	26
2.2	Diferencijalna termička analiza(DTA) . . . . .	33
2.3	N-saliciden anilin . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Opazanja, rezultati i zaključak</b>	<b>36</b>
3.1	Rendgenska difrakcija u polikristalu . . . . .	36
3.2	Mikroskopija s grijaćom pločom (eng. hot stage microscopy) . . . . .	43
3.3	Diferencijalna termička analiza . . . . .	44
3.4	Zaključak . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Metodički dio</b>	<b>47</b>
4.1	Istraživački usmjerena nastava fizike . . . . .	47
4.2	Nastavna priprema: optička rešetka . . . . .	49

# 1 Teorijski Uvod

## 1.1 Termoodskočni efekt

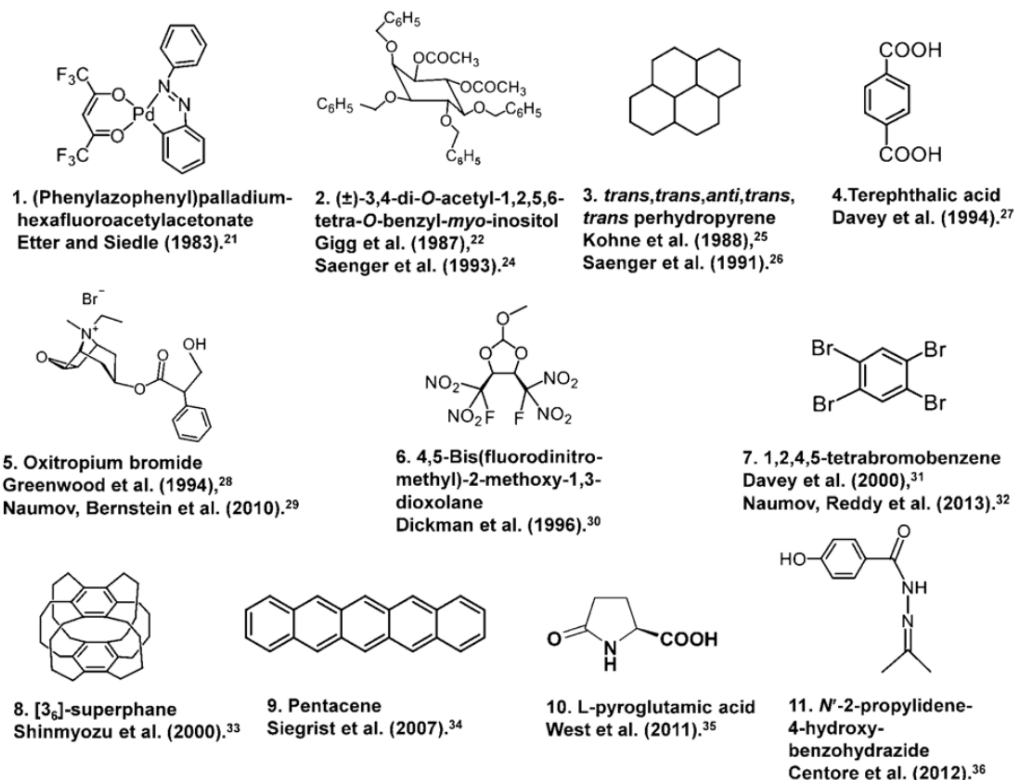
1983. proučavajući (fenilazofenil)paladij heksafluoroacetilacetat primijećeno je da kada se kristali zagriju na  $90 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do nagle ekspanzije duž jedne osi za oko 10% bez mjerljivih promjena u drugim smjerovima. Ako su kristali bili grijani na samo jednoj površini razvije se dovoljno mehaničko naprezanje da kristali skoče [1]. Pojava pri kojoj materijali skaču tijekom grijanja nazvana je "termoodskočni efekt" (eng. thermosalient effect). Prilikom termoodskočnog efekta dolazi do oštrog faznog prijelaza kojeg prati anizotropna promjena volumena jedinične ćelije. Materijali koji su sposobni promijeniti fizički oblik ili se pomaknuti pod utjecajem vanjske pobude su kvalitetni kandidati za pretvorbu energije (termičke, svetlosne) u mehanički rad. Takvi materijali su kandidati kao elementi u nizu uređaja kao medicinski uređaji, biomimetski kinematički uređaji, umjetni mišići, elektromehanički uređaji, etc.



Slika 1.1: Primjeri nekih tipičnih mehaničkih odziva tijekom grijanja ili izlaganja svjetlosti. (A) eksplozija, (B) skakanje, (C) okretanje, (D) pomak, (E) savijanje [2].

Do 2014. prijavljeno je 11 termoodskočnih materijala. Kristalna struktura faza prije i nakon skakanja je određena za 6 od 11 materijala. Usporedbom dviju faza primijetilo se da obje faze imaju sličnu kristalnu strukturu s identičnom simetrijom i prostornom grupom i male razlike u parametrima jediničnih ćelija. Na osnovu molekule-

larne strukture i vodikovih veza među molekulama termoodskočne materijale možemo podijeliti na 3 klase [2].



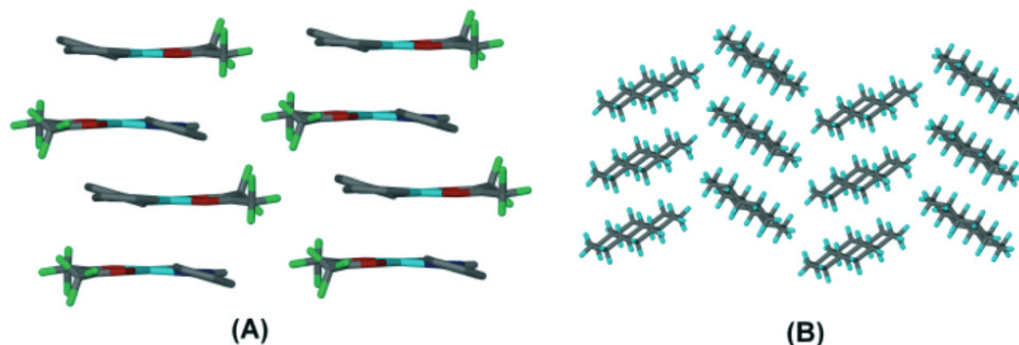
Slika 1.2: 11 materijala kod kojih je opažen termoodskočni efekt [2].

## Klasa 1

Molekule u klasi 1 termoodskočnih materijala ne sadrže snažne vodikove donorske ili akceptorske grupe i obično posjeduju slojevitú strukturu. Molekule 1, 3, 7, 8 i 9 iz slike 1.2 pripadaju toj klasi. Već ranije spomenuti (fenilazofenil)paladij heksafluoroacetylaceton pripada klasi 1 i na slici 1.2 je obilježen s 1. Prilikom faznog prijelaza na oko  $90 \pm 10$  °C oni prijelaze iz žutih igličastih kristala u novi polimorf crvene boje. U niskotemperaturnoj žutoj fazi molekule su posložene kao na slici 1.3 (A).

Kada se zagriju iznad 71.5 °C bezbojni igličasti kristali *trans, trans, anti, trans, trans*-perhidropirena (na slici 1.2 je označen s 3) energično se gibaju i skaču do oko 6 cm visine. Struktura sobnotemperaturne faze je prikazana na slici 1.3 B).

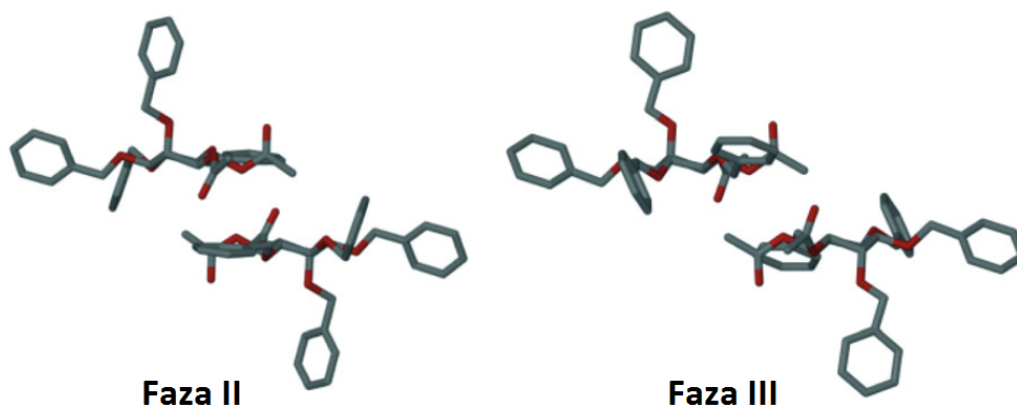




Slika 1.3: Prikaz molekularnog uređanja dvaju termoodskočnih materijala. A) Molekularno slaganje 1 na sobnoj temperaturi B) Kristalna struktura 3 na sobnoj temperaturi [2]

## Klasa 2

Funkcionalne grupe molekula u klasi 2 koje su sposobne stvarati vodikove veze su strukturno spriječene, te snažne međumolekularne veze ne postoje. Molekule 2, 5 i 6 na slici 1.2 svrstavamo u klasu 2. ( $\pm$ )-3,4-di-O-acetil-1,2,5,6-tetra-O-benzil-mio-inositol označen na slici 1 s brojem 2 je pripadnik ove klase. Termoodskočni efekt je opažen tijekom grijanja na  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  i tijekom hlađenja na  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tijekom faznog prijelaza kod kojeg je opaženo skakanje dolazi i do produljenja u jednom smjeru kristala za 10% i skraćivanja ostalih dviju dimenzija za 12%. Polimorfi prije i nakon faznog prijelaza su prikazani na slici 1.4.

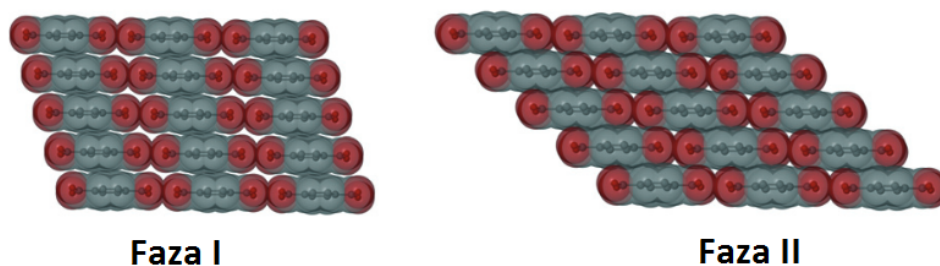


Slika 1.4: Faza II (na  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i faza III na( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) imaju sličnu kristalnu strukturu. Glavna razlika dolazi zbog orijentacija eterskih grupa [2].

### Klasa 3

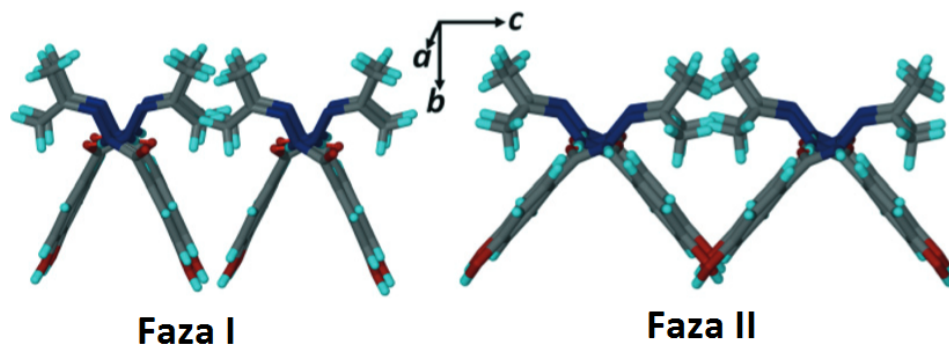
Molekule termoodskočnih materijala klase 3 posjeduju funkcionalne grupe koje su u mogućnosti uspostaviti snažne međumolekulske veze koje mogu stvoriti duge povezane lance. Molekule na slici 1.1 označene s 4, 10, 11 pripadaju klasi 3.

Tereftalna kiselina (4) se pojavljuje u tri polimorfna oblika. Kada se kristali faze II zagriju na temperaturu u rasponu od  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  prolaze kroz morfološku promjenu iz rompskog u pravokutni oblik tijekom koje dolazi do skakanja. Prilikom hlađenja na  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  opaženo je da je proces reverzibilan. Ovaj fazni prijelaz je praćen anizotropnom kompresijom jedinične ćelije uzduž  $a$  i  $c$  osi za 20% i 25%, i ekspanzijom uzduž  $b$  osi za 20%. Kristalne strukture objiju faza čine dugački lanci molekula parova molekula spojenih preko karboksilne skupine (slika 1.5).



Slika 1.5: Prikaz molekularnog uređenja forme I i forme II od 4 [2].

N'-2-propiliden 4 hidroksibenzohidrazid je materijal koji se pojavljuje u četiri faze, označen na slici 1.2 s brojem 11. Fazni prijelaz iz faze I u fazu II je ireverzibilan, a reverzibilan prijelaz iz faze II u fazu III je reverzibilan. Prvi fazni prijelaz (na  $147\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je praćen naglim pomacima kristala kao npr. skakanje do 1 metra, nakon kojeg neki kristali eksplodiraju. Fazni prijelaz je praćen anizotropnim promjenama, ekspanzijom od 8% i 12% duž  $a$  i  $b$  osi i kompresijom uzduž  $c$  osi od 14% [2]. Pretpostavlja se da oslobođenje mehaničke energije, zbog anizotropne toplinske ekspanzije ćelije, uzrokuje termoodskočni efekt [3]. Faza III također pokazuje negativnu kompresibilnost od  $\beta_3 = -28\text{TPa}^{-1}$  [4].



Slika 1.6: Ekspanzija duž  $c$  osi prilikom prijelaza iz faze I u fazu II. Kristalne strukture I i II su čine dugački lanci vezani pomoću vodikovih veza duž smjera  $a$  [2].

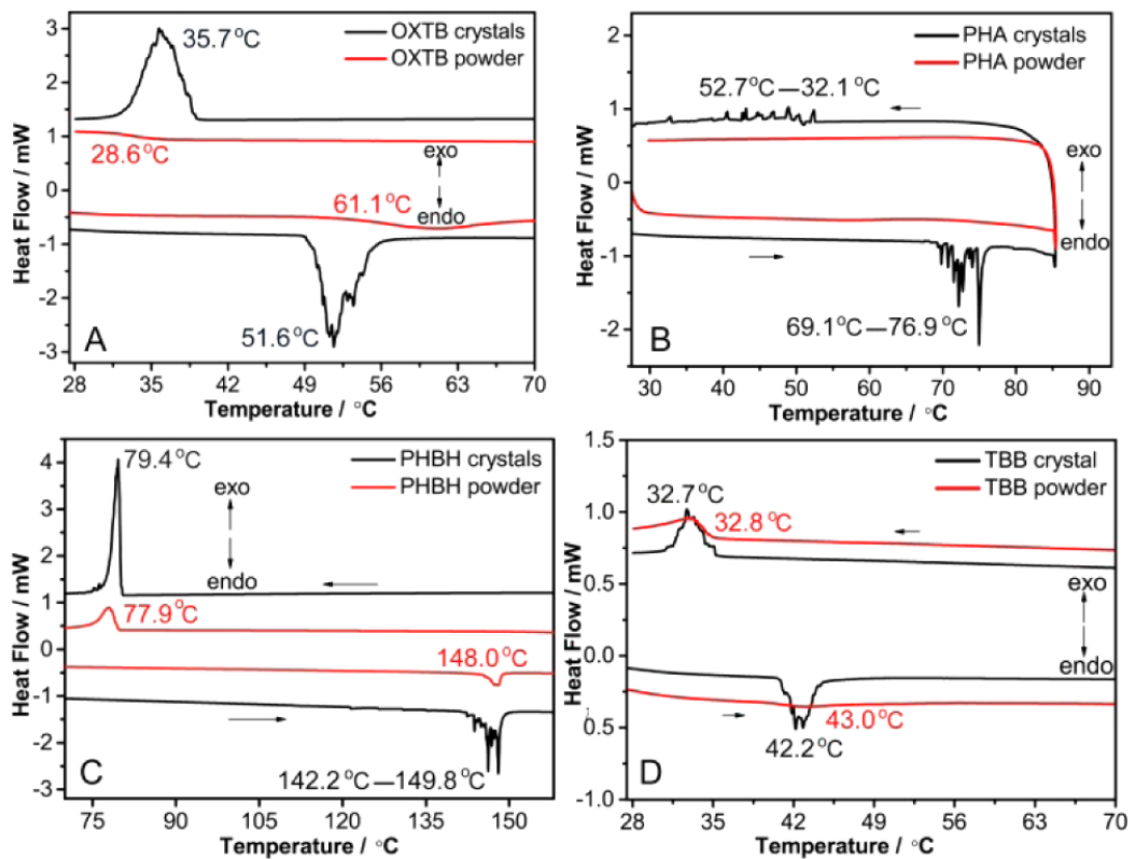
### Mehanički efekti tijekom hlađenja ispod sobne temperature

Postoje primjeri kristala koji tijekom hlađenja ispod sobne temperature pucaju ili eksplodiraju. 1982. uočeni su kristali ferocena koji između  $-148^{\circ}\text{C}$  do  $-165^{\circ}\text{C}$  eksplodiraju prilikom čega se oslobađa toplina. Autori također prijavljuju sličnu pojavu s kristalima nniklocena i ferocena [5].

### Analiza termoodskočnog efekta

Općenito se pretpostavlja da je termoodskočni efekt posljedica nakupljanja ekstremnih deformacija u kristalu koje se oslobode u kratkom vremenu. U ovom odjeljku ćemo usporediti 4 kristala: (fenilazofenil)paladij heksafloroacetylacetonat (skraćeno PHA) (prvi spoj na slici 1.2), 1,2,4,5-tetrabrombenzen (TBB) (sedmi spoj na slici 1.2), oksitropium bromid (OXTB) (peti spoj na slici 1.2) i  $N'$ -2-propiliden 4 hidroksibenzohidrazid (PHBH) (11. spoj na slici 1.2) koje su Sahoo i suradnici analizirali [6].

Analizirali su kristale metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) pod raznim uvjetima. U više eksperimenata su proučili utjecaje grijanja i hlađenja, brzinu grijanja, monokristalne i polikristalne uzorke, te kako mljevenje utječe na efekt.

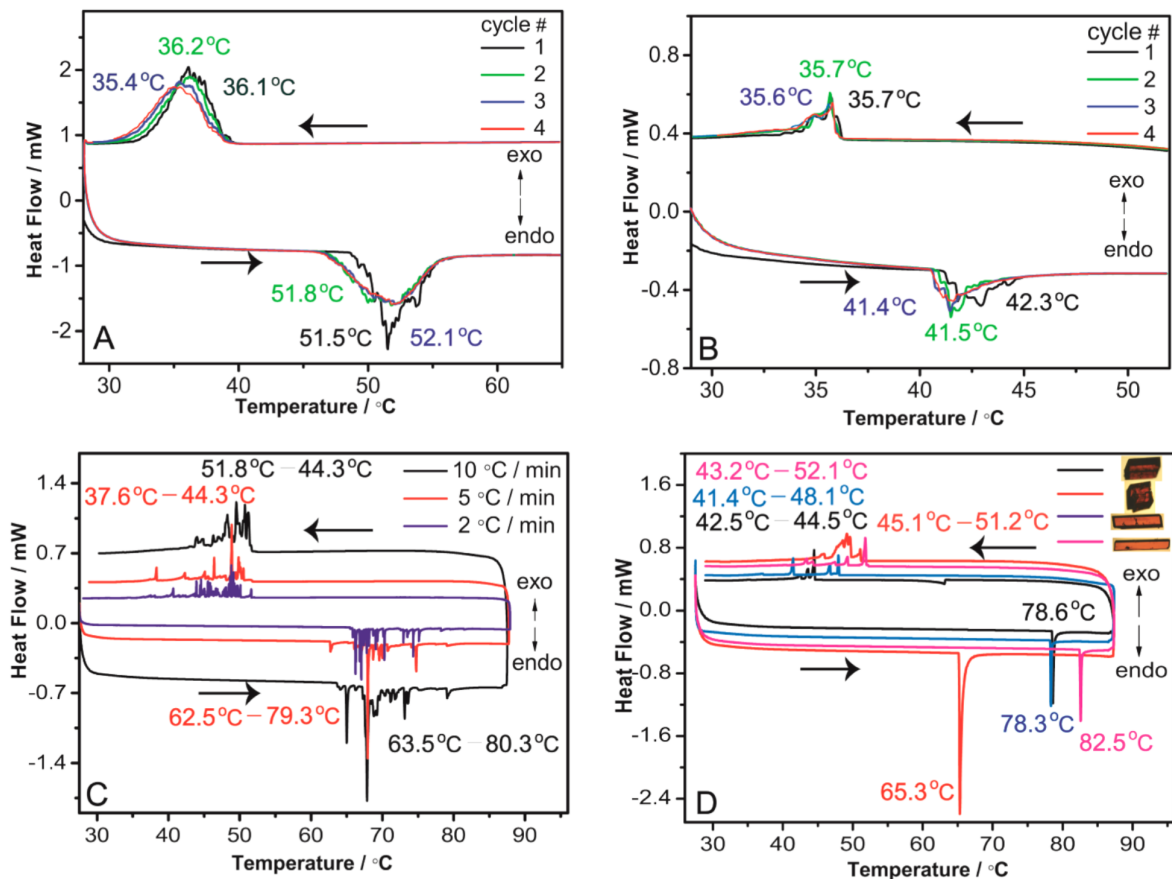


Slika 1.7: DSC krivulje za monokristale(crna linija) i polikristale(crvena linija) [6].

DSC krivulje konzistentno pokazuje višestruke maksimume tijekom fazne pretvorbe u kojoj se pojavljuje termoodskočni efekt. Prilikom grijanja OXTB prjelazi iz faze 1 u fazu 2 prilikom čega skaču. Skakanje je popraćeno endotermnim maksimumom na oko  $T=51.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slika 1.7 A). Prilikom hlađenja kristali skaču opet i prjelaze u fazu 1 na oko  $T=35.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . DSC profil TBB kristala prilikom faznog prijelaza u kojem se javlja termoodskočni efekt na  $T=42.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  također pokazuje višestruke maksimume (slika 1.7 D). PHA kristali (slika 1.7 B) također prikazuju višestruke maksimume tijekom skakanja. Njihov DSC profil pokazuje dva prijelaza, jedan tijekom grijanja na  $T=69.1\text{--}76.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  a drugi tijekom hlađenja na  $T=52.7\text{--}32.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oba prijelaza sadrže više maksimuma i u oba je opažen termoodskočni efekt. PHBH kristali prilikom grijanja prolaze kroz termoodskočnu pretvorbu u fazu II kod koje je opaženo skakanje i do 1 metra [3], prijelaz je također popraćen višestrukim maksimumima između  $142.2\text{--}149.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prilikom hlađenja prijelaz na  $79.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  nije popraćen skakanjem i ne uočavaju se višestruki maksimumi (slika 1.7 C).

Mogući razlozi višestrukih maksimuma tijekom termoodskočnog prijelaza su: (1) kristali različitih veličina imaju različite temperature faznog prijelaza, (2) različite domene

termo-aktivnih kristala imaju različite temperature faznog prijelaza, (3) maksimumi nisu intrinzični faznom prijelazu nego su rezultat mehaničkog efekta koji se javlja jer kristalići na dnu grijalice skaču i poremete prijenos energije između grijalice i uzorka. Opaženo je da više mjerenja na različitim uzorcima istog kristala nisu uspjela reproducirati isti redoslijed ili oblik maksimuma, također ponavljanje ciklusa grijanja i hlađenja na istom uzorku nije uspjelo ponoviti oblik maksimuma što indicira da redoslijed maksimuma nije intrinzičan faznom prijelazu nego da kristali različitih veličina skaču na različitim temperaturama.



Slika 1.8: (A i B) prikazuje efekt ponavljanja grijanja na OXTB i TBB. (C) Efekt brzine grijanja na termalni profil od PHA. (D) DSC profil četiri kristala (tri jedinična kristala) PHA [6].

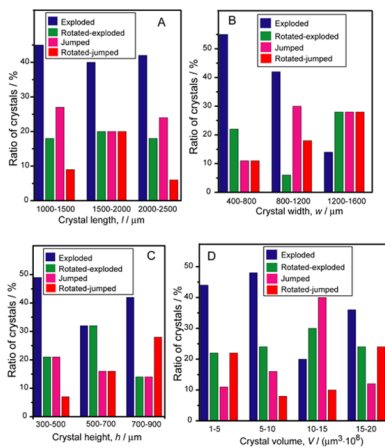
Da provjere tvrdnju kako veličina kristala utječe na temperaturu na kojoj skaču, Sahoo i suradnici su sintetizirali tri jedinična kristala i snimili DSC profil (slika 1.8 D). Svi jedinični kristali pokazuju jedan maksimum prilikom grijanja ali višestruke pikove prilikom hlađenja. U oba slučaja kristali su skakali. Temperatura skakanja je jako ovisila od kristala do kristala. Sva tri jedinična kristala i jedan polikristalni uzorak su skočili na različitim temperaturama. Polikristalni uzorak je skočio na najmanjoj tem-

peraturi od 65.3 °C (slika 1.8 D). Ovo mjerenje potvrđuje da se maksimumi javljaju jer različiti kristali skaču na različitim temperaturama. Polikristali i kristali s defektima skaču na nižoj temperaturi.

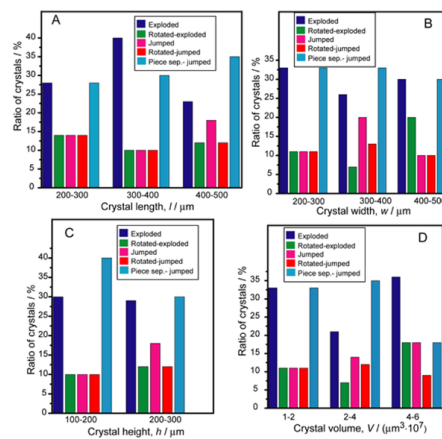
Mjerenja pokazuju da kako broj ciklusa grijanja-hlađenja raste tako maksimumi i krivulja prijelaza u termoodskočno aktivnoj fazi postaju gladi (slika 1.8 A i B). Skakanje je opaženo i dalje ali je slabijeg intenziteta. Kako prilikom svakog termoodskočnog prijelaza dolazi do mrvljenja kristala prosječna veličina kristalita se smanjuje te se može zaključiti da krivulja faznog prijelaza ovisi i o veličini kristala koji skaču.

Slika 1.8 C prikazuje DSC profil u ovisnosti o brzini hlađenja/grijanja.

Sahoo i suradnici su također proučili termoodskočni efekt u ovisnosti o tome koliko je dobro uzorak prije skakanja bio smrvljen (slike 1.9 i 1.10).



Slika 1.9: Raspodjela kinematičkih efekata za PHA preko veličine kristalita [6].

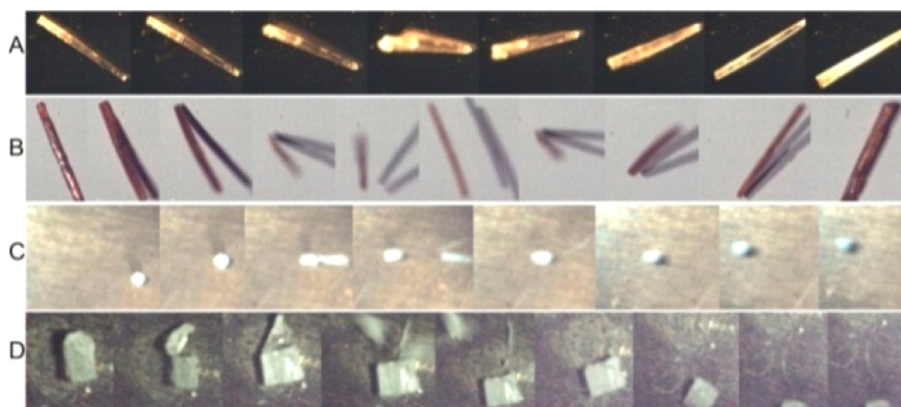


Slika 1.10: Raspodjela kinematičkih efekata za OXTB preko veličine kristalita [6].

Mrvljenje je izazvalo jasno vidljive promjene u DSC profilu. Na slici 1.7 crvenom linijom su prikazni DSC profili zapolikristalni uzorak. Višestruki maksimumi su nestali i smanjila se molarna entalpija prijelaza. U slučaju smrvljenog PHA nije opažen ikakav mehanički efekt induciran promjenom temperature.

Autori su naveli nekoliko strukturnih svojstava koji su zajednički svim termoodskočnim materijalima. Prvo, kod većine se pojavljuje izuzetna ekspanzija duž jedne ili dvije osi. Drugo, ekspanzija je uvijek anizotropna, povećanje duže jedne ili dvije je uravnoteženo sa smanjenjem duž treće osi. Te zaključuju da je potreban uvjet, ali ne i dovoljan, anizotropna promjena ćelije kristala. Snimanjem pomoću ultrabrze kamere (slika 1.11), utvrđeno je da je eksploziranje kristala glavni način njihovog skakanja dok se defor-

macija rjeđe pojavljuje.



Slika 1.11: Slike kristala tijekom skakanja. (A) TBB, (B) PHA, (C) OXTB, (D) PHBH [6]

### *Polimorfizam*

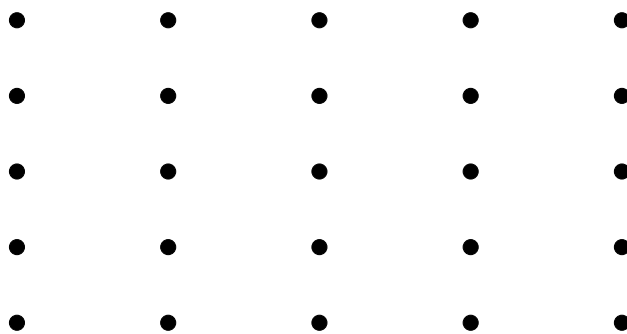
Prilikom termoodskočnog efekta kristal uvijek prolazi kroz fazni prijelaz. Faza je bilo koji homogeni i fizički razlučiv dio sustava koji je odvojen od drugih jasno definiranom granicom [7]. Kristali mogu kristalizirati u više različitih kristalnih sustava, tj. njihovi atomi mogu biti različito raspoređeni pa stoga kristali mogu postojati u više faza. Ako se ograničimo samo na kristale polimorfizam možemo smatrati svojstvom materijala da može kristalizirati u više različitih kristalnih sustava. Polimorfi iste tvari mogu imati različita svojstva, različiti polimorfi imaju različita tališta i vrelišta, čvrstoću, tvrdoću, neki prilikom grijanja skaču, neki ne skaču ali eksplodiraju a neki nijedno. Jedno od ciljeva istraživanja termoodskočnih materijala jest otkriti zašto skaču i pokušati predvidjeti koji materijali će skakati a koji ne. Stoga istraživanje različitih polimorfa iste tvari nudi mogućnost dubljeg poznavanja termoodskočnog efekta. Od velike koristi su materijali koji se javljaju u polimorfnim oblicima od kojih neki skaču a neki ne. Kako se ti polimorfi sastoje od istih molekula ti materijali nude mogućnost analiziranja kako sama struktura kristala utječe na TS efekt.



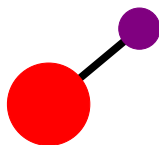
## 1.2 Kristali i rendgenska difrakcija

### 1.2.1 Idealan kristal

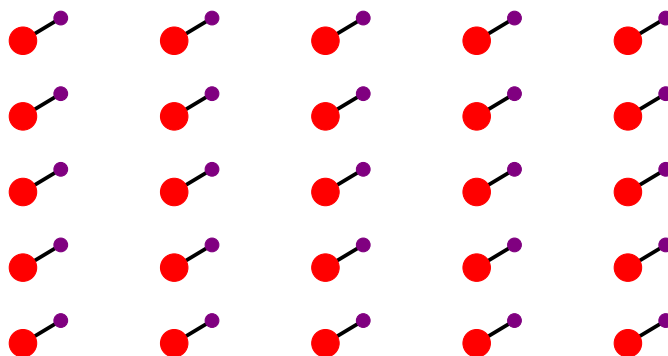
Idealan kristal konstruiramo beskonačnim ponavljanjem grupe atoma (slika 1.12). Grupa atoma se zove baza ili motiv. Skup matematičkih točaka na koje su baze vezane se zove rešetka [8].



a)



b)



c)

Slika 1.12: Kristalna struktura nastaje dodavanjem baze b) na svaku točku rešetke a).



Kristalnu rešetku u tri dimenzije možemo definirati pomoću triju vektora  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , takvih da kristal izgleda isto u točki  $\vec{r}$  kao i u točki  $\vec{r}'$  koja je translaticirana za:

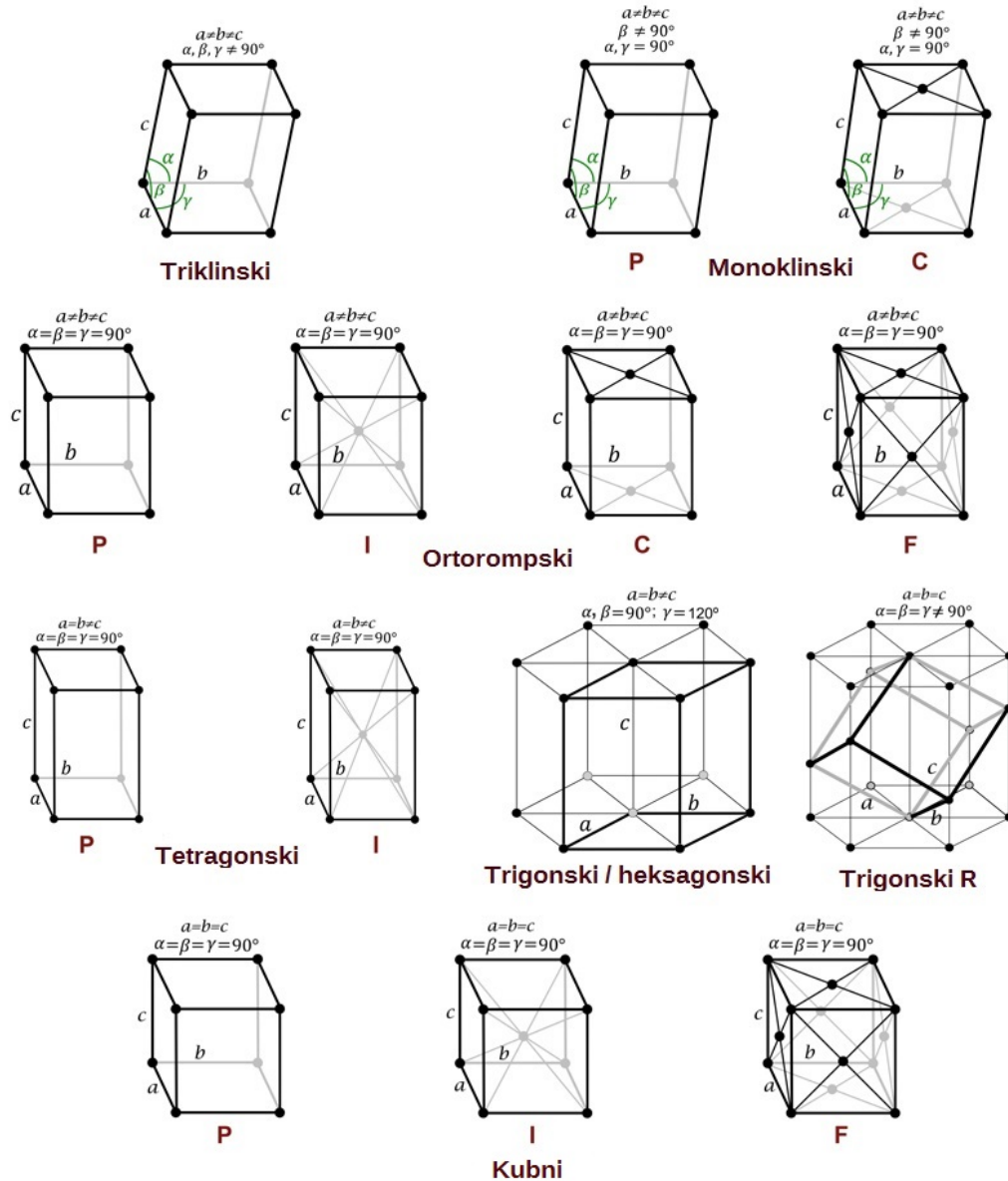
$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (1.1)$$

Ovdje su  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  proizvoljni cijeli brojevi. Paralelepiped definiran vektorima  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  se naziva jediničnom ćelijom. Volumenom najmanja jedinična ćelija se naziva primitivna ćelija.

### Tipovi rešetke

Kristalne rešetke se mogu transformirati u sebe preko translacije i operacija simetrije rotacije i zrcaljenja. Kristalne rešetke možemo zarotirati za 1., 2., 3., 4, i 6. stupanj rotacije, koji odgovaraju za okretanje od  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$ ,  $2\pi/6$  radijana i njihovih cjelobrojnih umnožaka. Idealan kristal mora iz svake točke izgledati identično i tako sužuje izbor rešetaka na one koje zadovoljavaju uvjet invarijantnosti kristala na translaciju. Postoji samo 14 rešetaka koji zadovoljavaju uvjet invarijantnosti koje su podijeljene u 7 kristalnih sustava. One se nazivaju Bravaisove rešetke i prikazane su na slici 1.13. Svaku jediničnu ćeliju bravaisove rešetke možemo jedinstveno opisati sa 6 parametara: duljine bridova  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i kutovima između bridova  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Kristalni sustav	Restrikcije na stranice	Restrikcije na kutove
triklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
ortorompski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonski	$a=b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonski	$a=b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
heksagonski	$a=b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
kubni	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Slika 1.13: Bravaisove rešetke [9].

### 1.2.2 Raspršenje rendgenskih zraka u jediničnom kristalu

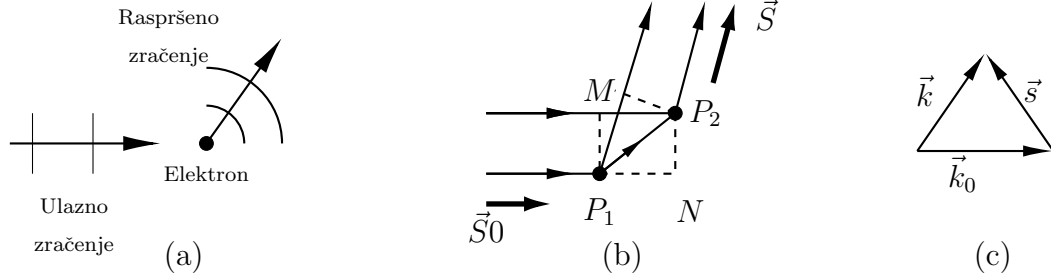
Kako rendgenske zrake dolaze u kontakt s kristalom tako će doći i u kontakt s atomima i njegovim elektronima. Na elektrone će utjecati električno polje elektromagnetskog vala te će biti podvrgnuti akceleraciji. Kako akcelerirani električni naboj zrači, tako zrače i elektroni. Ako modeliramo elektrone kao oblak negativnog naboja oko jezgre moramo u obzir uzeti razliku u fazi između različitih dijelova elektronskog oblaka. Pogledajmo jedan elektron na kojeg nalijeće ravni val (slika 1.14 a). Jednadžba ravnog vala koji upada na elektron je:

$$u = A e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)} \quad (1.2)$$

gdje je  $A$  amplituda,  $\vec{k}_0$  valni vektor ( $k_0 = 2\pi/\lambda$ ). Dok je izlazni val sferični val opisan jednadžbom:

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{D} - \omega_0 t)} \quad (1.3)$$

gdje je  $f_e$  duljina raspršenja elektrona,  $D$  udaljenost elektrona od mjesta gdje mjerimo polje raspršenog zračenja.  $\vec{k}$  je valni vektor raspršene zrake, i ima istu duljinu kao i  $\vec{k}_0$ ,  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ , tj. pretpostavljamo da je raspršenje elastično.



Slika 1.14: a) Raspršenje od 1 elektrona, b) raspršenje od dva elektrona, c) vektor raspršenja  $\vec{s}$

Ako uzmemo situaciju u kojoj upadno zračenja upada na dva elektrona (kao na slici 1.14 b) rezultatno polje u nekoj daljoj točki je zbroj polja raspršenih valova:

$$u' = f_e \frac{A}{D} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{D}} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{D} + \delta)}) \quad (1.4)$$

gdje je  $\delta$  fazna razlika između valova. Prema slici možemo pisati:

$$\delta = (\overline{P_1 M} - \overline{P_1 N}) 2\pi/\lambda = (\vec{r} \cdot \vec{S} - \vec{r} \cdot \vec{S}_0) k \quad (1.5)$$

gdje je  $\vec{r}$  vektor pomaka elektrona 2 u odnosu na elektron 1 a  $\vec{S}_0$  i  $\vec{S}$  jedinični vektori u smjeru ulazećeg i raspršenog vala. Razliku faze možemo pisati:

$$\delta = \vec{s} \cdot \vec{r} \quad (1.6)$$

ako vektor raspršenja  $\vec{s}$  zapišemo kao:

$$\vec{s} = k(\vec{S} - \vec{S}_0) = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1.7)$$

Uvrštavajući jednadžbu 1.6 u 1.4 dobivamo:

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i\vec{k} \cdot \vec{D}} (1 + e^{i(\vec{s} \cdot \vec{r})}) \quad (1.8)$$

Prilikom izvoda jednadžbe 1.8 stavili smo ishodište sustava na prvi elektronu. Ako stavimo ishodište u neku proizvoljnu točku, 1.8 možemo pisati kao:

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i\vec{k} \cdot \vec{D}} (e^{i\vec{s}_1 \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{s}_2 \cdot \vec{r}_2}) \quad (1.9)$$

Generalizirajmo 1.9 na proizvoljan broj centara raspršenja, tj. elektrona. Ako u sustavu imamo L elektrona možemo pisati:

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i\vec{k} \cdot \vec{D}} \sum_{l=1}^L e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_l} \quad (1.10)$$

Po analogiji s jednadžbom 1.3, u kojoj se javlja duljina raspršenja elektrona, možemo definirati duljinu raspršenja cijelog sustava:

$$f = f_e \sum_l^L e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_l} \quad (1.11)$$

Intenzitet je proporcionalan kvadratu polja:

$$I^2 \sim f = f_e^2 \left| \sum_l^L e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_l} \right|^2 \quad (1.12)$$

Kristal je sačinjen od atoma, stoga pokušajmo ove jednadžbe upotrijebiti na primjeru slobodnog atoma. Ako zamislimo elektrone oko atoma kao oblak negativnog naboja, suma u 1.11 prelazi u integral:

$$f_e \sum_l^L e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_l} \rightarrow f_e \int \rho(r) e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.13)$$

gdje je  $\rho(r)$  gustoća naboja elektronskog oblaka i integral je po cijelom atomskom volumenu. Iz 1.13 možemo definirati atomski faktor raspršenja kao:

$$f_a = \int \rho(r) e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.14)$$

Da bi izračunali  $f_a$  trebamo znati gustoću elektronskog oblaka, a te podatke možemo naći u literaturi atomske fizike. Pošto svaki atom ima jedinstvenu gustoću elektronskog oblaka tako će i njihov atomski faktor biti jedinstven.

Naš glavni cilj je opisati raspršenje elektromagnetskih valova od kristala stoga definiramo kristalni faktor raspršenja:

$$f_{cr} = \sum_l e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}_l} \quad (1.15)$$

gdje se zbraja po svim elektronima u kristalu. Podijelimo zbroj u 1.15 na dva dijela:

$$f_{cr} = \sum_l \sum_w e^{i\vec{s}\cdot\vec{R}_l} e^{i\vec{s}'\cdot\vec{r}_w} \quad (1.16)$$

Zbroj po  $w$  zbraja sve elektrone u atomu a zbroj po  $l$  po svim atomima u kristalu. Zbroj po svim elektronima u atomu je zapravo već spomenuti atomski faktor, te se 1.16 može pisati kao:

$$f_{cr} = \sum_l f_{al} e^{i\vec{s}\cdot\vec{R}_l} \quad (1.17)$$

gdje je  $R_l$  pozicija  $l$ -tog atoma u kristalu a  $f_{al}$  odgovarajući atomski faktor. Kristalografi koriste jediničnu ćeliju kao jedan od matematičkih objekata pri opisivanju kristala pa ćemo zato 1.17 preurediti tako da prvo zbrojimo atome u jediničnoj ćeliji a onda da zbrojimo sve jedinične ćelije u kristalu.

Definiramo zbroj po svim atomima jedinične ćelije, koja se naziva geometrijski strukturni faktor  $F$ :

$$F = \sum_j f_{aj} e^{i\vec{s}\cdot\vec{\delta}_j} \quad (1.18)$$

gdje je  $\delta_j$  položaj  $j$ -tog atoma u jediničnoj ćeliji.

Slično definiramo kristalni strukturni faktor  $S$ , u kojem se suma proteže po svim jediničnim ćelijama kristala:

$$S = \sum_l e^{i\vec{s}\cdot\vec{R}_l^{(c)}} \quad (1.19)$$

S ove dvije definicije možemo pisati za duljinu raspršenja kristala:

$$f_{cr} = SF \quad (1.20)$$

Kristalni strukturni faktor ovisi samo o kristalnom sustavu dok geometrijski ovisi samo

o geometriji ćelije i atomskim svojstvima atoma u toj ćeliji.

Proučimo detaljnije struktorni faktor  $S$ . U  $S$  uvrstimo vektor rešetke:

$$\vec{R}^{(c)} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1.21)$$

tada  $S$  možemo zapisati kao:

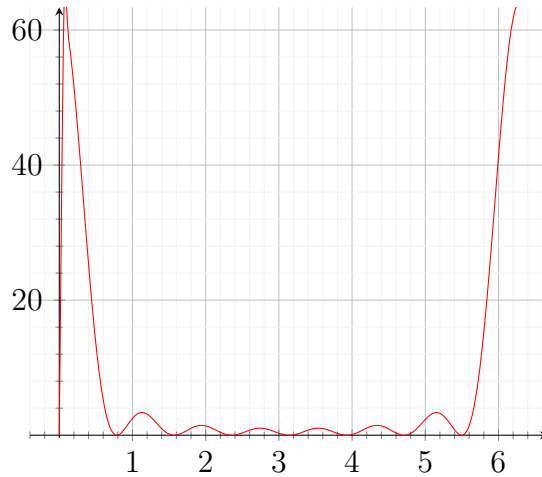
$$S = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{s}(n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c})} = \left( \sum_{n_1} e^{i\vec{s} \cdot n_1 \vec{a}} \right) \left( \sum_{n_2} e^{i\vec{s} \cdot n_2 \vec{b}} \right) \left( \sum_{n_3} e^{i\vec{s} \cdot n_3 \vec{c}} \right) \quad (1.22)$$

Ako proučimo jednu od triju zagrada primijetit ćemo da je to zapravo geometrijski red, proučimo npr. prvu i primijetimo da ga možemo prikazati kao :

$$\sum_{n_1} e^{i\vec{s} \cdot n_1 \vec{a}} = \frac{\sin(\frac{1}{2} N \vec{s} \cdot \vec{a})}{\sin(\vec{s} \cdot \vec{a})} \quad (1.23)$$

Ali u intenzitet ulazi kvadrat struktornog faktora  $S$  pa je logičnije proučiti:

$$\left( \sum_{l_1} e^{i\vec{s} \cdot l_1 \vec{a}} \right)^2 = \left( \frac{\sin(\frac{1}{2} N \vec{s} \cdot \vec{a})}{\sin(\vec{s} \cdot \vec{a})} \right)^2 \quad (1.24)$$



Slika 1.15: Graf jednadžbe 1.24 za  $N=8$

Za velike  $N$  funkcija 1.24 iščezava za sve osim kada je  $\vec{s} \cdot \vec{a} = 2\pi h$ , gdje je  $h$  bilo koji cijeli broj. Drugim riječima intenzitet raspršenog zračenje ovisi o kvadratu kristalnog

faktora i upravo smo vidjeli da ne iščezava kada:

$$\begin{aligned}\vec{s} \cdot \vec{a} &= 2\pi h \\ \vec{s} \cdot \vec{b} &= 2\pi k \\ \vec{s} \cdot \vec{c} &= 2\pi l\end{aligned}\tag{1.25}$$

gdje su  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  jedinični vektori translacijskog vektora rešetke. 1.25 formule nazivaju se Laueove jednadžbe.

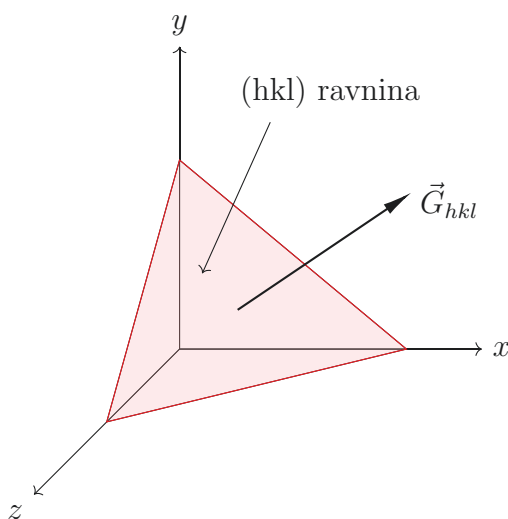
Da bi Laueove jednadžbe bile zadovoljene vektor raspršenja  $\vec{s}$  mora poprimati određene vrijednosti i pokazalo se da su one:

$$\vec{s} = \vec{G}_n = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3\tag{1.26}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\omega} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\omega} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\omega} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

$\vec{G}_n$  se naziva vektor recipročne rešetke a  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  vektori baze jedinične rešetke.  $g_1, g_2, g_3$  su cijeli brojevi. Korisnost recipročne rešetke leži u tome što su njezini vektori povezani s kristalnim ravninama. Udaljenost između kristalnih ravnina se može izračunati pomoću norme recipročne rešetke:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}\tag{1.27}$$



Slika 1.16: Vektor recipročne rešetke  $\vec{G}_{hkl}$  je okomit na kristalnu ravninu hkl.

Iz 1.27 možemo razviti jednadžbe za određivanje udaljenosti između kristalnih ravnina:

$$\text{Kubni:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{Tetragonski:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Heksagonski:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Ortorompski:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Monoklinski:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin \beta}$$

$$\text{Monoklinski:} \quad \frac{1}{d^2} = \left[ \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right] \setminus (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

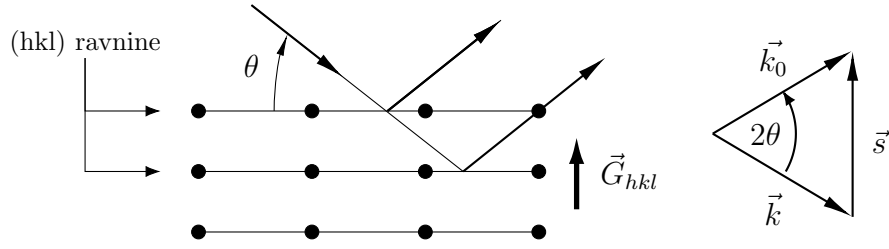
Strukturni faktor  $S$  zanemariv je za sve vrijednosti vektora  $\vec{s}$  osim za:

$$\vec{s} = \vec{G}_{hkl} \quad (1.28)$$

Takav zaključak implicira da je  $\vec{s}$  okomit na kristalne ravnine i jednak vektoru recipročne rešetke (slika 1.9). Gornju jednadžbu možemo zapisati u alternativnom zapisu:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (1.29)$$





Slika 1.17: Prikaz kristalnih ravnina, upadnog i raspršenog zračenja, i vektora raspršenja.

što je zapravo identično Braggovom zakonu. Kada je uvjet 1.23 zadovoljen strukturni faktor ne iščezava i vrijednost mu je:

$$S_{hkl} = N \quad (1.30)$$

te za duljinu raspršenja kristala možemo pisati:

$$f_{cr,hkl} = NF_{hkl} \quad (1.31)$$

pa tako i za intezitet raspršenog zračenja na određenoj hkl ravnini:

$$I_{hkl} \sim |f_{cr,hkl}|^2 \sim |F_{hkl}|^2 \quad (1.32)$$

Intenzitet raspršenog zračenje iščezava za sve smjerove osim za one za koje je 1.28 zadovoljen. Kada je Braggov uvjet zadovoljen detektor detektira intenzitet zračenja koji se pojavljuje kao maksimum na difraktogramu koji predstavlja određenu  $hkl$  ravninu u kristalu. Iz difraktograma tako možemo odrediti strukturu ravnina označenih s Millerovim indeksima u kristalu. Intenzitet ovisi i o geometrijskom strukturnom faktoru  $F$ . Prilikom određivanja strukture kristala preko difraktograma treba biti svjestan da neki pikovi mogu nedostajati jer geometrijski strukturni faktor za neke ravnine može biti nula iako te ravnine zadovoljavaju 1.28. Tako na primjer za  $bcc$  rešetku intenzitet iščezava za sve ravnine za koje vrijedi da je zbroj  $(h + k + l)$  neparan. Ravnine za koje  $F$  iščezava također daju informaciju o tipu rešetke i formula koja ih opisuje se naziva pravilo gašenja(extinction rule) [10] [11].

### 1.2.3 Određivanje kristalne strukture

Geometrijski strukturni faktor možemo napisati u obliku zbroja:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_{aj} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.33)$$

Alternativno 1.34 možemo napisati kao zbroj doprinosa svakog djelića volumena elektronskog oblaka i u tom slučaju zbroj prelazi u integral:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (1.34)$$

Primjetimo da je  $F_{hkl}$  Fourierov transformat elektronske gustoće pa slijedi:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (1.35)$$

Da bi dobili elektronsku gustoću jednadžba 1.34 nam kaže da trebamo konstruirati Fourierovu sumu od strukturnih faktora a strukturni faktori su povezani sa intenzitetom koji mjerimo.

Intenzitet je povezan sa strukturnim faktorom kao:

$$I_{hkl} = KAL_p T |F_{hkl}|^2 \quad (1.36)$$

gdje je:

$I_{hkl}$  intezitet povezan sa ravninom  $(hkl)$

K je faktor skaliranja

$L_p$  je Lorentzov-polarizacijski faktor

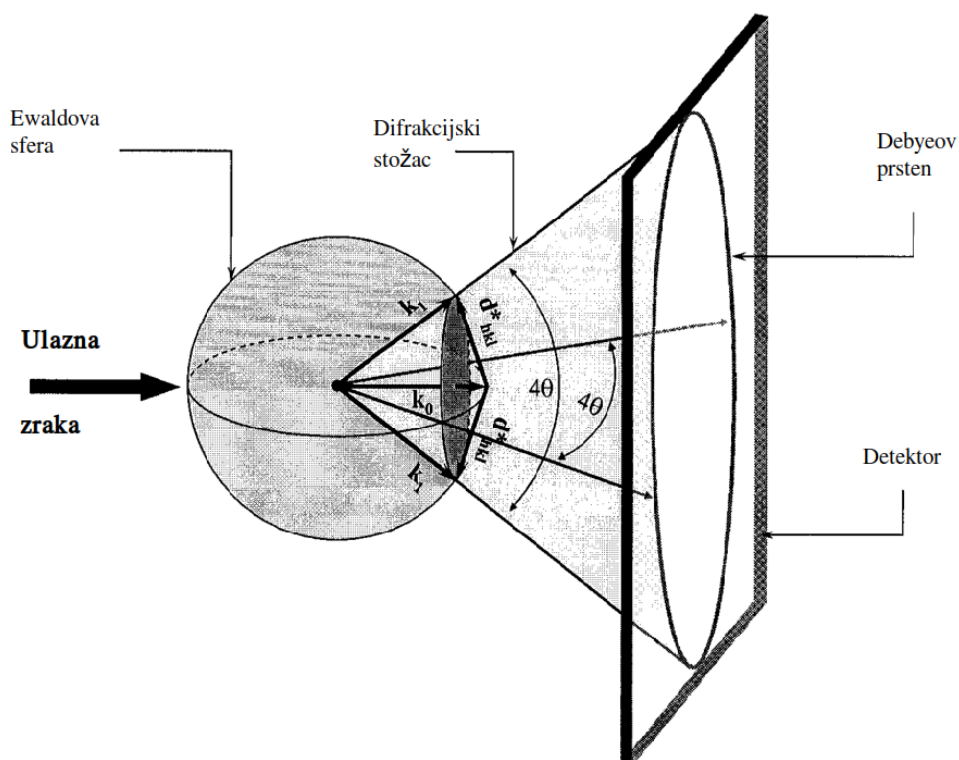
T Debyeov temperaturni faktor

$|F(h)|$  amplituda strukturnog faktora

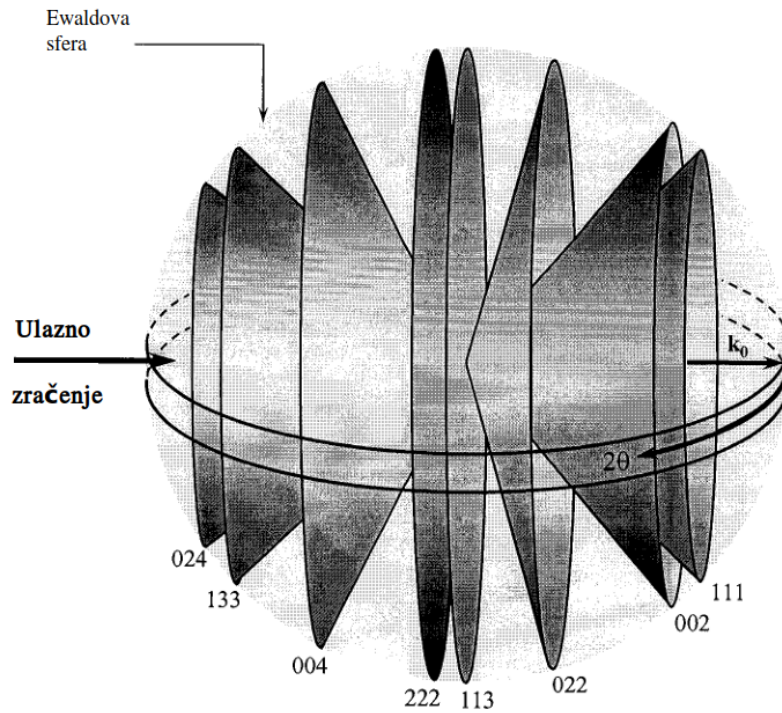
Mjerenje intenziteta difraktiranog zračenja sa samo jedne ravnine nam daje informaciju samo o veličini geometrijskog faktora ali ne i o fazi. Da bi dobili informaciju o fazi potreban nam je skup izmjerenih amplituda strukturnih faktora. Problem određivanja faza naziva se fazni problem i on je centralni problem u kristalografiji. Ako pretpostavimo da se atomi nalaze na mjestima najveće elektronske gustoće možemo nakon određivanja elektronske gustoće aproksimirati položaje atoma i molekula [12].

### 1.2.4 Raspršenje u polikristalu

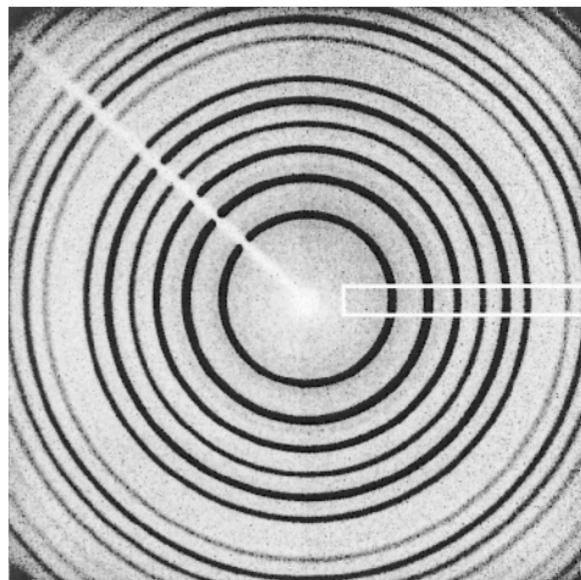
Ako umjesto monokristala imamo prah od mnogo malih kristalića (polikristal) imat ćemo drugačiju situaciju nego u prethodnom poglavlju. Polikristal se sastoji od mnogo nasumično orijentiranih kristala. Nasumično orijentirani kristali će također imati nasumično orijentirane recipročne rešetke. U takvim uvjetima krajevi vektora recipročne rešetke,  $\vec{G}_{hkl}$ , se nalaze na kružnici na površini Ewaldove sfere koja je okomita na ulazni vektor  $\vec{k}_0$  (slika 1.18). Raspršeni vektor,  $\vec{k}_1$ , će se nalaziti na stošcu čije je središte u centru Ewaldove sfere i prolazi kroz ranije spomenutu kružnicu. Zbog nasumičnosti kristala raspršenje na kristalu otprilike izgleda kao što je skicirano na slici 1.19. Slika 1.20 prikazuje intenzitete snimljene pomoću CCD detektora koji je bio postavljen okomito na ulazni vektor zračenja [11].



Slika 1.18: Prikaz raspršenja u prahu [11].



Slika 1.19: Skica raspršenog zračenja za polikristalni prah bakra [11].

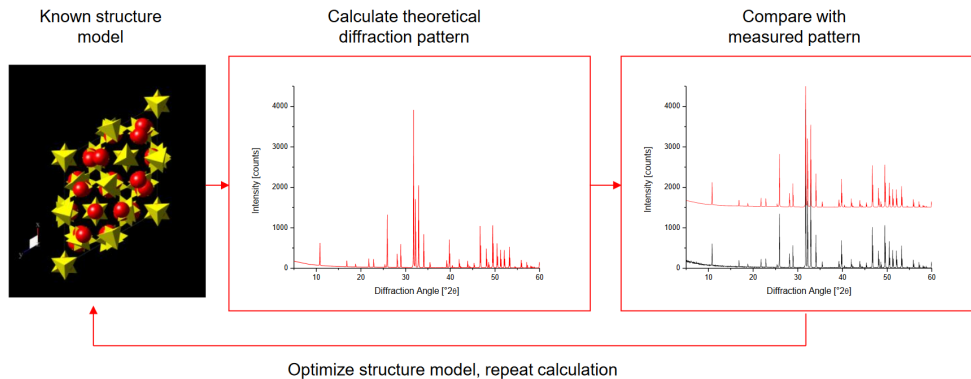


Slika 1.20: Primjer snimljenog intenziteta raspršenog zračenja za  $LaB_6$ . Korišten je CCD detektor koji je bio postavljen okomito na valni vektor ulaznog zračenja [11].

### 1.2.5 Rietveldova metoda utočnjavanja kristalne strukture iz podataka rendgenske difrakcije u polikristalu

Sintetiziranje dovoljno velikih monokristala na koje bi mogli upotrijebiti teoriju opisanu u prijašnjoj jedinici predstavlja veliki eksperimentalni izazov i često sintetiziranje nije moguće. Pogotovo što se tiče proteina i drugih organskih tvari. Kada nismo u mogućnosti obaviti analizu na monokristalu uzorak se prvo samelje u fini u prah kako bi se kristalne ravnine materijala nasumično orijentirale i u takvom uzorku će neke od njih zadovoljavati uvjet konstruktivne interferencije. U tom slučaju mi više nemamo monokristal već mnogo kristalića orijentiranih u nasumičnim smjerovima i moramo koristiti drugu metodu analiziranja uzoraka i najpopularnija metoda današnjice je Rietveldova metoda [13].

U Rietveldovoj metodi, metoda najmanjih kvadrata se koristi sve dok se ne nađe najmanja razlika između cijelog profila intenziteta izmjerenog zračenja i cijelog izračunatog zračenja. Stoga se intenzitet zračenja  $y_i$  sprema u digitaliziranom obliku za svaki od nekoliko tisuća koraka,  $i$ . Koraci mogu biti u kutu raspršenja  $2\theta_i$ , nekog energijskog parametra ili valne duljine za rengine sa širokim spektrom zračenja. Vrsta tehnike i instrumenti koje koristimo utječu na pripremu podataka, da li su koraci u kutovima raspršenja ili energije i na parametre koje utočnjavamo ali ne i na metodu samu.



Slika 1.21: Utočnjavanje se provodi iterativno i nakon svakog utočnjavanja proračunate se promjene dodaju inicijalnim parametrima [14].

Rietveldova metoda koristi tehniku najmanjih kvadrata da minimizira funkciju  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1.37)$$

gdje je:

$$w_i = 1/y_i$$

$y_i$  izmjeren intezitet zračenja na  $i$ -tom koraku

$y_{ci}$  izračunat intezitet na  $i$ -tom koraku

a suma ide po svim točkama podataka. Uzorak zračenja na detektoru je zbroj svih individualnih raspršenja na svakom kristalitu koji svaki ima visinu pika, položaj maksimuma, širinu, rep i površinu koja je jednaka Braggovom intenzitetu,  $I_k$ , gdje  $K$  označava trojku Millerovih indeksa,  $h, k, l$  i proporcionalan je geometrijskom strukturnom faktoru,  $|F_k|^2$ . Ti individualni maksimumi nisu odvojeni jedan od drugog i često se preklapaju. Rietveldova metoda se ne trudi razdvojiti te individualne maksimume pa je stoga dovoljno blizak početni model neophodan za kvalitetno utočnjavanje kristalne strukture. Izračunate intenzitete predviđamo na temelju geometrijskog faktora  $|F_k|^2$ :

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (1.38)$$

gdje je:

$s$  je faktor skaliranja

$K$  predstavlja Millerove indekse  $h, k, l$  za Braggovu refleksiju

$L_K$  sadrži Lorentzov, polarizacijski i multiplikacijski faktor

$\phi$  je funkcija profila (maksimuma)

$P_K$  je funkcija preferirane orijentacije

$F_K$  je strukturni faktor

$y_{bi}$  je pozadinski šum

Profilna funkcija  $\phi$  je funkcija koja modelira oblik maksimuma. Rietveld je metodu razvio za neutronske difrakcije i koristio je Gaussovu funkciju. Danas se za rendgensku difrakciju u polikristalu najčešće koriste Voigtova i pseudo Voigtova funkcija, kao i Pearson VII.

Preferirana orijentacija je pojava kada se kristaliti orijentiraju pretežno u jednom smjeru

ili skupu određenih smjerova a ne u svima podjednako. Primjer pojave je obična kuhinjska sol koja tijekom rekristalizacije kristalizira u malene paralelepipede zatvorene sa 001 bridovima. Kada ih se smjesti u nosač za difrakciju 001 bridovi će se preferirati okrenuti paralelno s površinom uzorka i posljedica će biti da su difrakcijski maksimumi u smjeru 001 neproporcionalno intenzivni. March-Dollsova funkcija se je pokazala uspješnom u modeliranju ove sistematske greške:

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-\frac{3}{2}} \quad (1.39)$$

Rietveldov proces će minimizirati razliku najmanjih kvadrata dok se ne nađe najbolje slaganje između eksperimentalne i izračunate difrakcijske slike. Najbolje slaganje, u programu koji je korišten za analizu uzoraka u ovom radu je određen dvjema R-faktorima:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i} \quad (1.40)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^2 \quad (1.41)$$

Ako se ručno ne zaustavi utočnjavanje nikada neće prestati. Teško je biti siguran kada zaustaviti program ali neki od potencijalnih kriterija su:

- Vrijednosti parametra osciliraju oko neke vrijednosti.
- Dostupan je drugi model koji će potencijalno dati bolje rezultate
- Trošak vremena i procesorske moći kompjutera nadilazi vrijednost problema
- U ovom radu, vrijednosti  $R_{wp}$  i  $R_w$  manje od 20% se smatraju prihvatljivima.

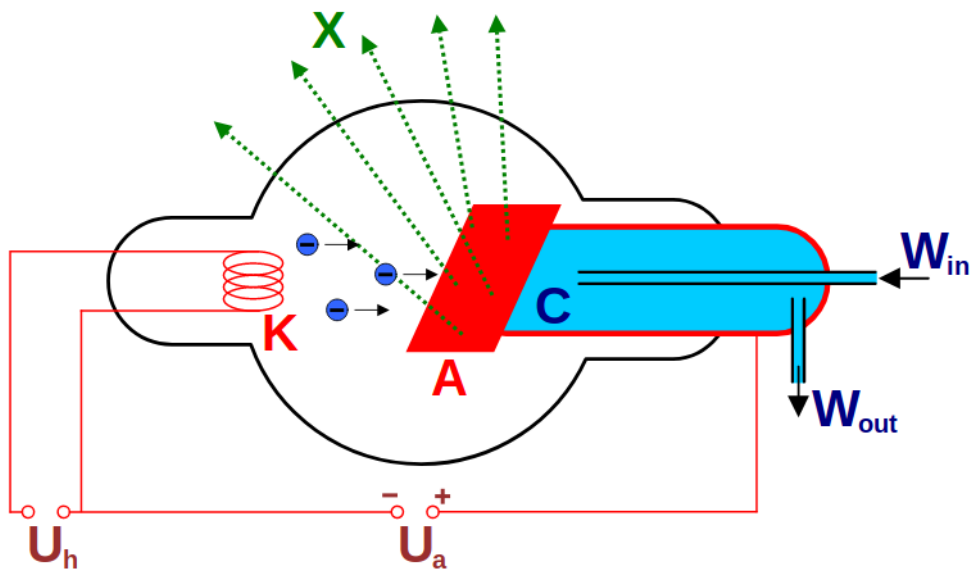
## 2 Eksperimentalni postav

### 2.1 Difraktometri

Za mjerenje intenziteta difraktiranog zračenja treba nam izvor zračenja, uzorak i detektor. U sljedećih par stranica u kratko opisujemo eksperimentalni postav.

#### Izvor rendgenskih zraka

Rendgenske zrake se generiraju kada se nabijene čestice određene kinetičke energije naglo uspore. Elektroni se uobičajeno koriste za tu svrhu, a zračenje se proizvodi u rendgenskoj cijevi (slika 2.1) koja sadrži izvor elektrona i dvije metalne elektrode. Visoki napon, nekoliko desetaka tisuća volti, između elektroda privlači elektrone do anode u koju udaraju s visokom kinetičkom energijom.

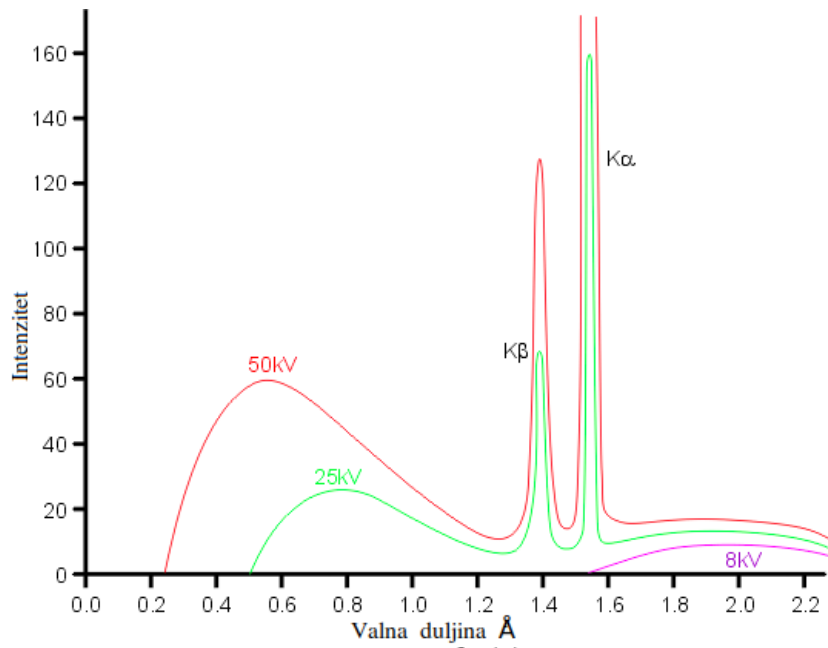


Slika 2.1: Shema rendgenske cijevi. [15].

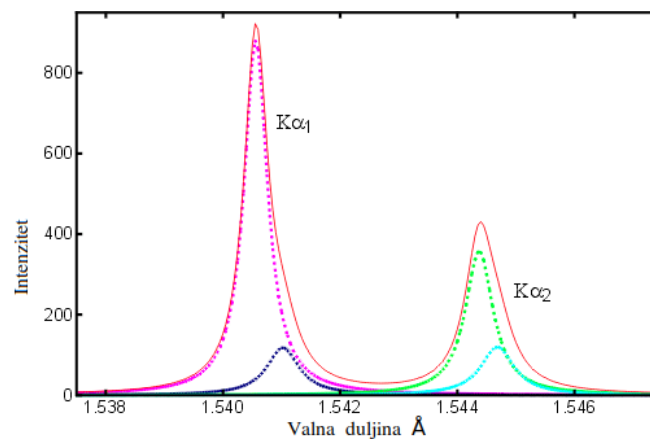
Prilikom sudara elektroni naglo usporavaju tijekom čega zrače. Izlazno zračenje se sastoji od niza valnih duljina i opaženo je da intenzitet ovisi o naponu između elektroda (slika 2.2). Intenzitet je nula sve do neke vrijednosti  $\lambda_{(SWL)}$  (short-wave length limit) nakon koje brzo raste do maksimuma te zatim pada. Povećanjem napona intenzitet na svakoj valnoj duljini raste a maksimumi se pomiču prema kraćim valnim duljinama. Kada se napon između elektroda poveća iznad neke kritične vrijednosti, karakteristične za određeni materijal od kojeg je anoda napravljena, pojavljuju se oštri



maksimumi na određenim valnim duljinama. Pošto su valne duljine na kojima se ti maksimumi pojavljuju karakteristične za materijal anode također se nazivaju karakteristične linije. Intenzitet karakterističnih linija može biti podosta velik,  $K\alpha$  linije za bakar na naponu od 30 kV mogu biti do 90 puta veće od intenziteta valnih duljina u kontinuiranom dijelu. Te linije padaju u više skupova označenih s K, L, M, itd., kako se valna duljina povećava.

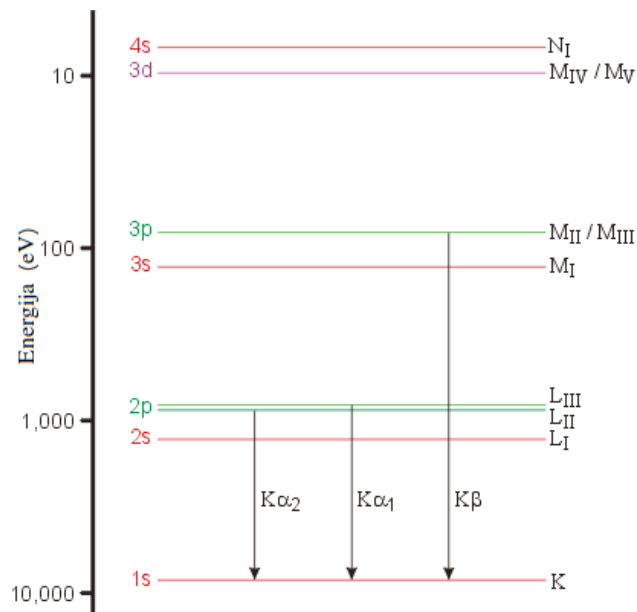


Slika 2.2: Spektar zračenja tijekom generiranja rendgenskih zraka [16].



Slika 2.3: Razlučen  $K\alpha$  dublet [16] [17].

Dok kontinuirani dio zračenja dolazi od usporavajućih elektrona, karakteristični dio zračenja dolazi od atoma materijala anode. Za objasniti ovu pojavu možemo modelirati atom sačinjen od pozitivne jezgre okružene s ljuskama u kojima leže elektroni, gdje slova K, L, M odgovaraju glavnom kvantnom broju  $n=1,2,3,..$ (slika 2.4). Ako elektron koji naliježe na atom ima dovoljno energije da izbací elektron iz K ljuske neki atom iz viših ljuski će popuniti prazno mjesto i emitirati foton određene energije tj., određene valne duljine. Valna duljina emitiranog fotona je zapravo karakteristično K zračenje.

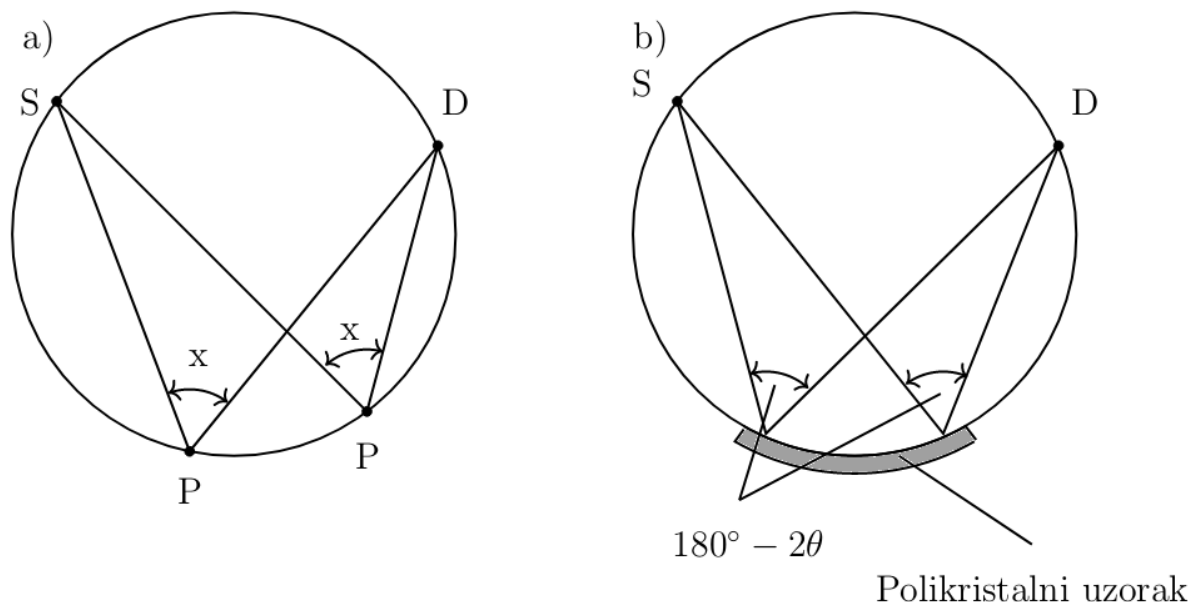


Slika 2.4: Prikaz tranzicije elektrona u atomu [16].

Prazno mjesto u K ljusci mogu popuniti i elektroni iz drugih ljusaka kao L i M te se tada javljaju  $K\alpha$  i  $K\beta$  pikovi [18].

## Bragg-Brentano geometrija

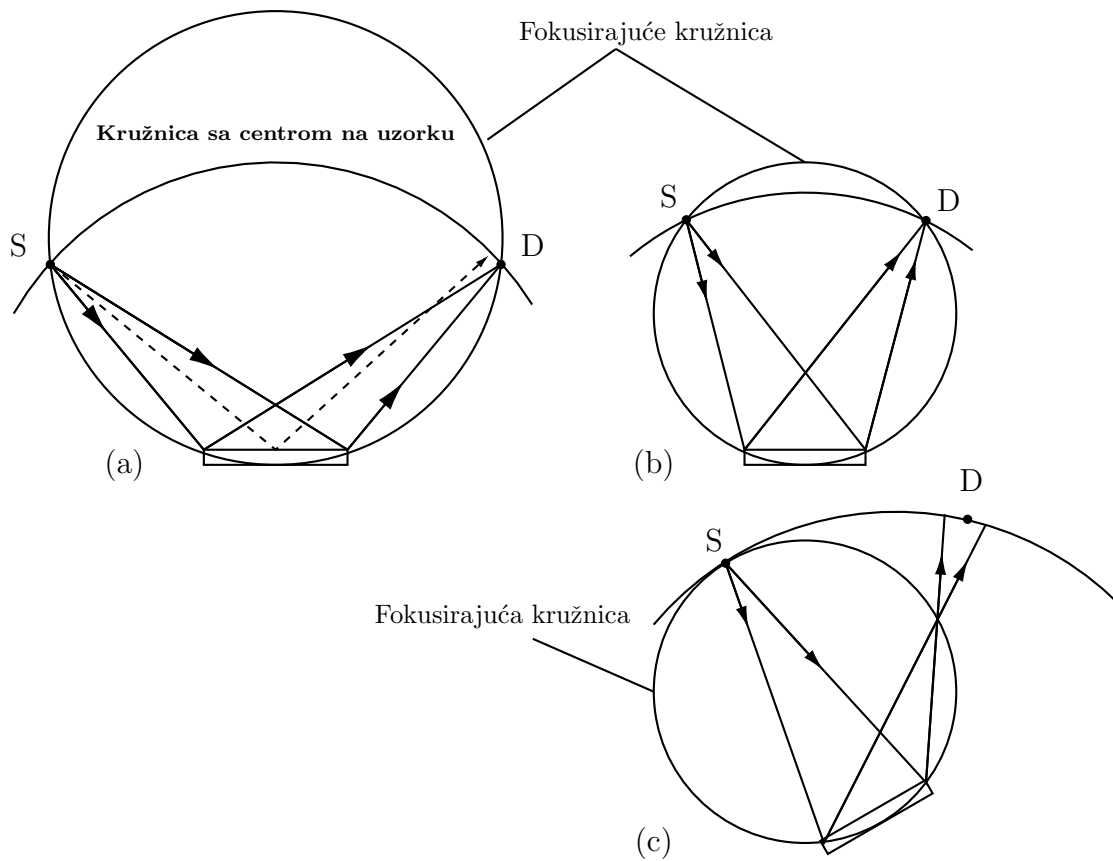
Za dvije točke D i S na kružnici kut  $x$  je konstanta neovisno o položaju točke P (slika 2.5), kaže Euklid [19]. Ovaj teorem nam može poslužiti pri konstrukciji difraktometra.



Slika 2.5: Geometrija difraktometra.

Neka nam je u točki S izvor rendgenskih zraka, između točaka P uzorak, a u točki D detektor zračenja. Kut  $x$  se može pisati kao  $180^\circ C - 2\theta$ , gdje je  $\theta$  kut raspršenja spomenut u prvom poglavlju i kada god je to točan kut za Braggov maksimum za neku  $hkl$  ravninu, zrake se reflektiraju i konvergiraju u točku D.

Nacrt geometrije postava koji koristi difraktometar na PMF-u je prikazan na slici 2.6. Geometrija prikazana na slici 2.6 se zove Bragg-Brentano geometrija. Izvor zraka S i detektor D su na istim udaljenostima i pod istim kutovima u odnosu na površinu uzorka. Promjena kuta  $2\theta$  se postiže ili pomicanjem detektora i izvora po kružnici a u nekim instrumentima rotiranjem uzorka i pomicanjem detektora. Difraktometar na PMF-u rotira uzorak i detektor kako bi promijenio  $2\theta$  kut. U ovom slučaju uzorak koji se analizira nije zakrivljen nego je ravan, stoga fokusiranje koje je pokazano na slici 2.5 nije savršeno. Zrake iz centra konvergiraju malo iznad dok one iz rubova malo ispod [11].



Slika 2.6: Bragg Brentano geometrija.

### Mjerenje inteziteta

Ovdje ćemo navesti šest faktora koji utječu na intezitet maksimuma:

1. Lorentzov polarizacijski faktor
2. Strukturni faktor (o ovom faktoru je bilo riječi u prvom poglavlju)
3. Multiplikacijski faktor
4. Apsorpcijski faktor
5. Temperaturni faktor

**Lorentzov polarizacijski faktor** Dok je zračenje iz rendgenske cijevi nepolarizirano to ne treba vrijediti za raspršeno zračenje. Zračenje iz izvora je nepolarizirano i možemo ga gledati kao kombinaciju dviju komponenti okomitih jedni na drugu. Komponenta paralelna s kristalnom ravninom je pod kutom od  $\frac{\pi}{2}$  s Poyntingovim vektorom raspršenog zračenja, dok je druga komponenta pod kutom od  $\pi/2 - 2\theta$ . Intenzitet je proporcionalan faktoru amplitude pa je polarizacijski faktor:

$$\frac{\sin^2(\pi/2) + \sin^2(\pi/2 - 2\theta)}{2} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2.1)$$

Lorentzov faktor uzima u obzir dva geometrijska efekta i ima dvije komponente. Prvi nastaje zbog konačne veličine recipročne rešetke i konačne debljine Ewaldove sfere. Druga komponenta je uzrokovana konačnošću proreza na detektoru. Dva faktora se kombiniraju u Lorentzov faktor:

$$L = \frac{1}{\sin(\theta) \sin(2\theta)} = \frac{1}{\cos(\theta) \sin^2(\theta)} \quad (2.2)$$

Lorentzov i polarizacijski doprinos intenzitetu se skoro uvijek kombiniraju u zajednički Lorentzov polarizacijski faktor:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta) \sin^2(\theta)} \quad (2.3)$$

**Multiplikacijski faktor** Prilikom raspršenja moguće je da se više različitih vektora recipročne rešetke rasprši u isti Braggov kut. Tako na primjer u kubnom sustavu imamo šest varijacija za ravninu (100): (100),(010),(001), (100),(010),(001)

**Apsorpcijski faktor** Difraktometrijski uzorak obično ima oblik ravne plohe. Apsorpcijski faktor  $A$  je  $1/2\mu$ , i neovisan o  $\theta$ , gdje je  $\mu$  linearni koeficijent apsorpcije i ovisi o materijalu. Neovisnost o  $\theta$  je posljedica balansiranja dva suprotstavljena efekta. Kada je  $\theta$  malen izložena površina uzorka je malena ali efektivna dubina prodiranja je malena. Kada je  $\theta$  velik tada je izložena površina malena ali je dubina prodiranja velika. Konačna posljedica je da apsorpcijski faktor ne ovisi o  $\theta$ .

**Temperaturni faktor** Pri opisivanju idealnog kristala u prvom poglavlju pretpostavili smo da se atomi nalaze na fiksnim pozicijama ali u stvarnosti to nije tako. Kod realnih kristala atomi titraju oko ravnotežnog položaja, čak i na apsolutnoj nuli, i amplituda titranja raste kako temperatura raste. Na primjer, kod aluminijske srednja udaljenost od ravnotežnog položaja je 0.17 Å što je oko 6 posto srednje udaljenosti među atomima i nije zanemariva. U ranim danima difrakcije jedan od argumenata protiv difrakcije na kristalima je to da bi njihovo titranje uništilo periodičnost te se maksimume ne bi opazili [18].

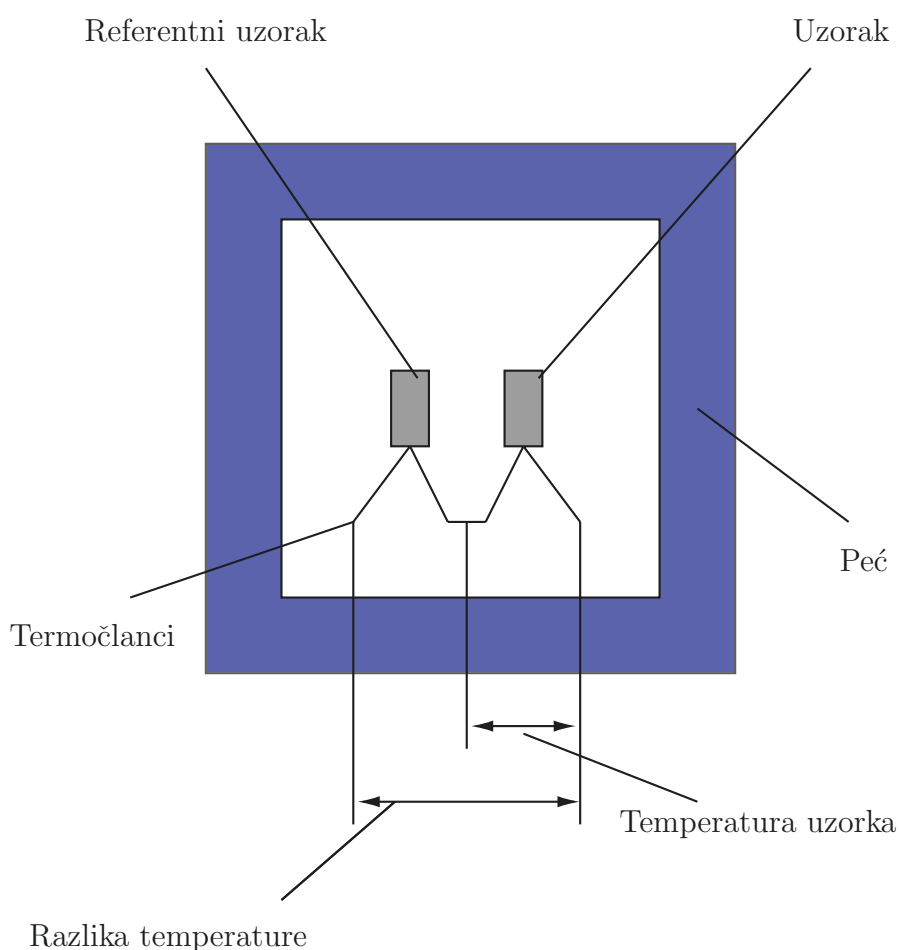
Termičke vibracije utječu na kristal na tri načina:

1. Jedinična ćelija se povećava i uzrokuje promjene u periodičnosti te tako mijenja položaj difrakcijskih maksimuma.
2. Intenzitet difrakcijskih maksimuma se smanjuje.
3. Intenzitet pozadinskog zračenja se povećava.
4. Uzrokuje maleno proširenje širine maksimuma.

## 2.2 Diferencijalna termička analiza(DTA)

DTA je termička analiza u kojoj se materijal koji se analizira i referentni spremnik podliježu istim termičkim ciklusima, to jest istim redosljedom grijanja i hlađenja prilikom čega se mjeri temperaturna razlika između uzorka i referenta. Endotermne i egzotermne promjene se mogu primijetiti u uzorku u odnosu na referentni spremnik.

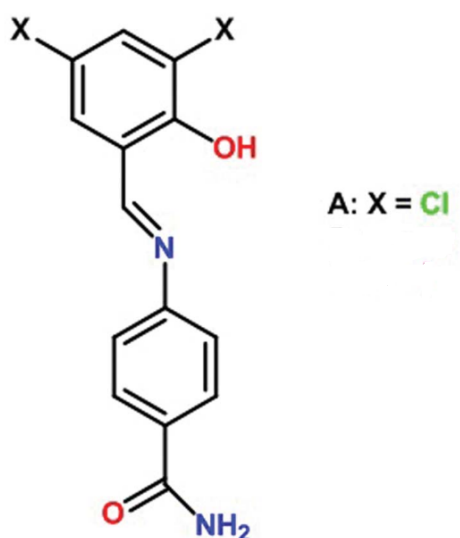
DTA se sastoji(slika 2.7) od termočlanaka, spremnika za uzorak koji će se analizirati, grijača i programa za mjerenje. Mjerni instrument su dva termočlanka od kojih je jedan spojen na uzorak koji ćemo mjeriti a drugi na referentni materijal koji može biti više toga. Kako se temperatura povećava voltmetar će izmjeriti napon ako uzorak prolazi kroz fazni prijelaz.



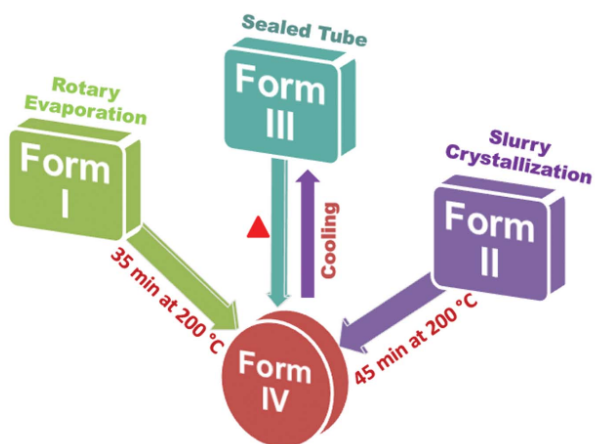
Slika 2.7: Shema DTA.

### 2.3 *N*-saliciden anilin

Molekula molekuskog kristala kojeg proučavamo u ovom radu je prikazana na slici 2.8. *N*-saliciden anilin, punim imenom ((*E*)-4-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)benzamid), je opažen da skače tijekom grijanja [20]. Prisustvo snažne funkcionalne skupine (amidova skupina) svrstava ovaj spoj u klasu III termoodskočnih materijala.

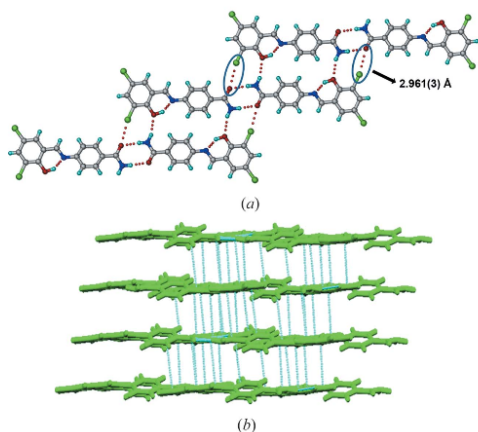


Slika 2.8: *N*-saliciden anilin.

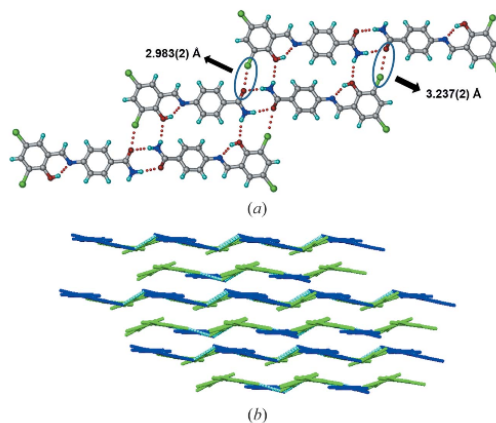


Slika 2.9: Shema faznih prijelaza.

U članku [20] su objavljene četiri faze spoja. Faze I, II, III prjelaze u fazu IV prilikom čega skaču ili eksplodiraju. Kristalna struktura Forme I i II je triklinska. U formi I amidna skupina tvori dimere preko *N* – *H* vodikove veze. Forma II ima iste vodikove veze kao i Forma I. Za razliku od forme I molekule nisu raspoređene u paralelne ravnine već imaju valovitu (slika 2.11) strukturu.



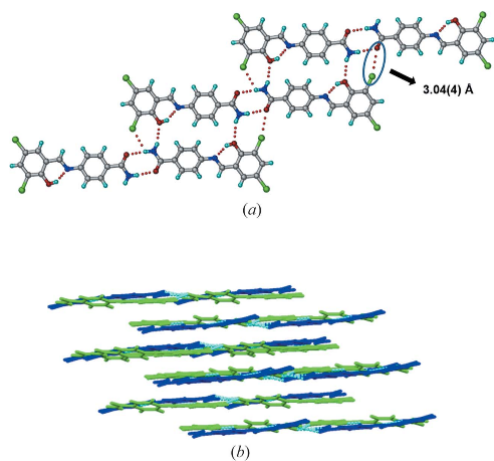
Slika 2.10: Forma I.



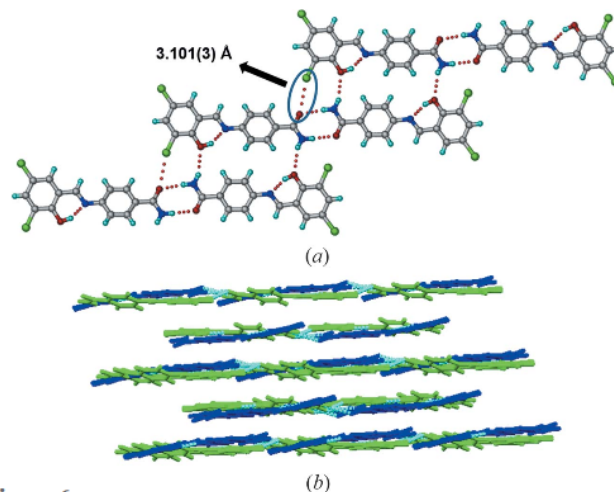
Slika 2.11: Forma II.



Forme III i IV (slike 2.12 i 2.13) imaju isti tip dimera kao i prijašnje forme i kod oba spoja molekule su složene u paralelne ravnine.



Slika 2.12: Forma III.



Slika 2.13: Forma IV.

Vodikove veze u Formama I, II, III, IV su identične osim u udaljenostima ali te malene razlike imaju velike posljedice na termički odziv kristala. Prilikom grijanja Forme I primijećeno je skakanje kristala. Nakon grijanja na 200 °C Forma I prijelazi u Formu IV. Forme II i III također prijelaze u Formu IV ali s puno većom promjenom volumena jedinične ćelije. Kod Formi I i II dolazi do skraćivanja duljine brida jedinične ćelije u a smjeru i povećanje u b i c smjeru. Kristali Forme III skaču kada su zagrijani na (011)/(0 - 1 - 1) strani s laganim povećanjem duljine bridova u a, b i c smjeru. Kristali Forme II su eksplodirali kada su bili zagrijani iznad 180 °C. Uzrok eksplozije kristala Forme II se pridodjeljuje njejoj valovitoj kristalnoj strukturi. Mitappalli i suradnici skupina hipoteziraju da kod Forme I i III zahvaljujući njihovim paralelno uređenim molekulama, toplina se transferira uniformno u jednom smjeru te tako izaziva skakanje kristala. U slučaju Forme II, kojoj su molekule uređene valovito, prijenos topline nije uniforman što izaziva eksploziju kristala. Najvjerojatnije objašnjenje ovih efekata je naglo oslobođenje akumulirane energije deformacije prilikom faznog prijelaza, i anizotropije parametara jedinične ćelije.

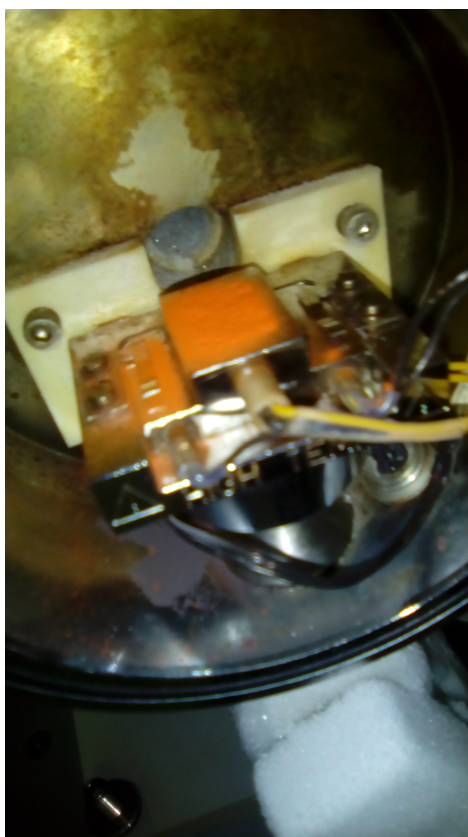
### 3 Opažanja, rezultati i zaključak

#### 3.1 Rendgenska difrakcija u polikristalu

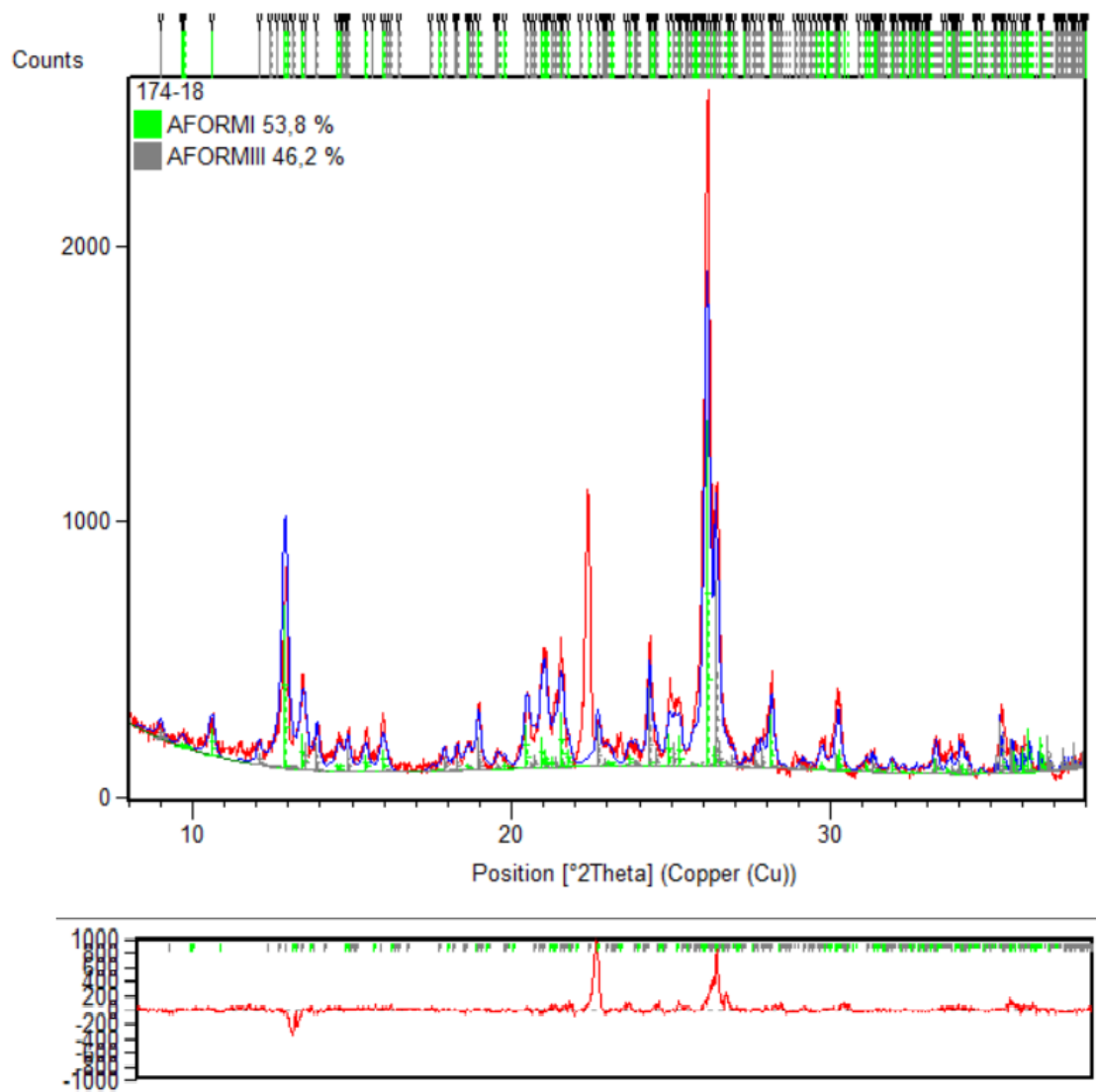
Mjerenja rendgenskom difrakcijom u polikristalu N-saliciden anilin su izvedena na difraktometru u laboratoriju za istraživanje mikrostrukture materijala na PMF-u koji radi u Bragg-Brentano geometriji. Intenziteti su snimani u koracima od  $0.02^\circ$  a vrijeme snimanja jednog koraka je trajalo 1s. Podaci su obrađeni za raspon kuteva od  $8^\circ$  do  $38^\circ$  u programu X'Pert HighScore Plus pomoću Rietveldove metode. Početni teorijski model koji je služio za utočnjavanje je preuzet iz [20]. Izveli smo dva skupa mjerenja. Jedan uzorak smo zagrijali od 300 K do 483 K. Drugi uzorak je bio hlađen od 483 K do 233 K.

#### Uzorak grijan od 300 K do 493 K

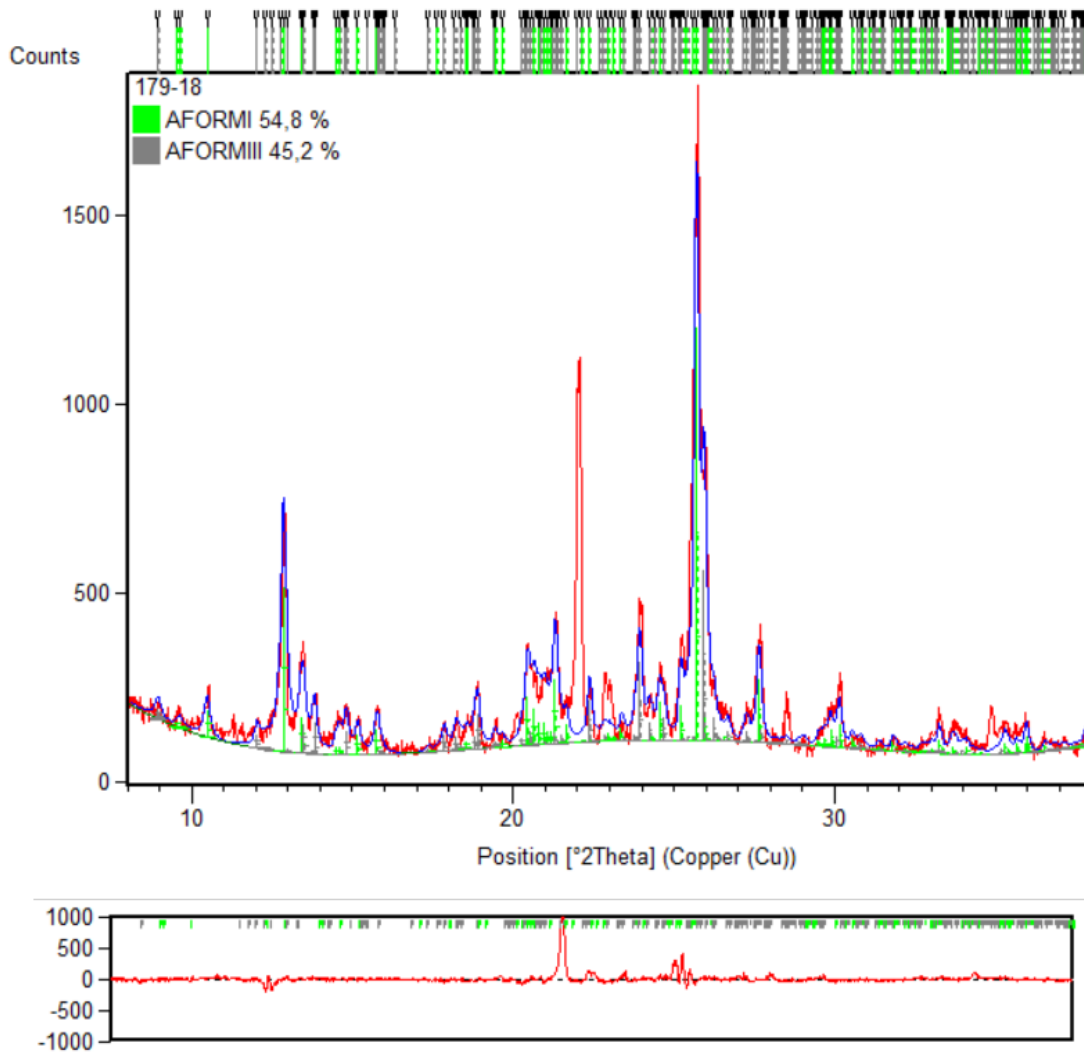
Uzorak smo grijali od sobne temperature i podaci su prikupljeni na više temperatura u rasponu od 300 K do 493 K. Prilikom faznog prijelaza kristali su skakali i skočili izvan nosača koji je držao uzorak te je moguće da su poremetili geometriju raspršenja (visina uzorka više nije u ravnini s rubovima nosača) što je mogući izvor pogreške.



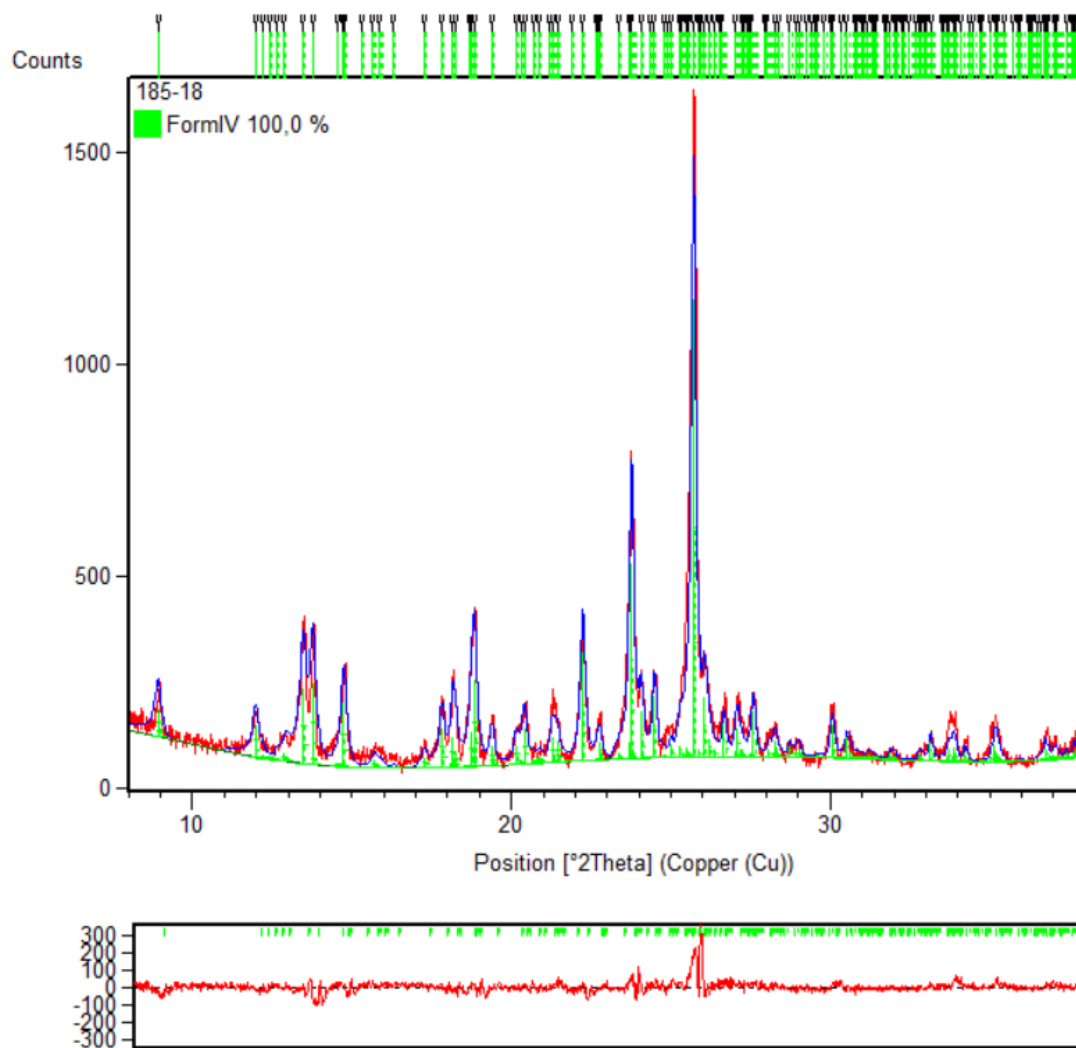
Slika 3.1: Skakanje kristala s nosača.



Slika 3.2: Difraktogram polikristalnog uzorka na 300K. Nakon višestrukih pokušaja utočnjavanja maksimum na oko  $22.4^\circ$  nismo uspjeli pokriti teorijskom krivuljom. (Plava linja predstavlja teorijski predviđene intenzitete dok crvena predstavlja izmjerene intenzitete.)



Slika 3.3: Difraktogram polikristalnog uzorka na 433K. Kao i na temperaturi od 300K nakon višestrukih pokušaja utočnjavanja maksimum na oko  $22.4^\circ$  nismo uspjeli pokriti teorijskom krivuljom. Također je primijećeno pojavljivanje dva manja maksimuma na  $28.5^\circ$  i na  $23.0^\circ$  koje teorijska krivulja nije uspjela pokriti.



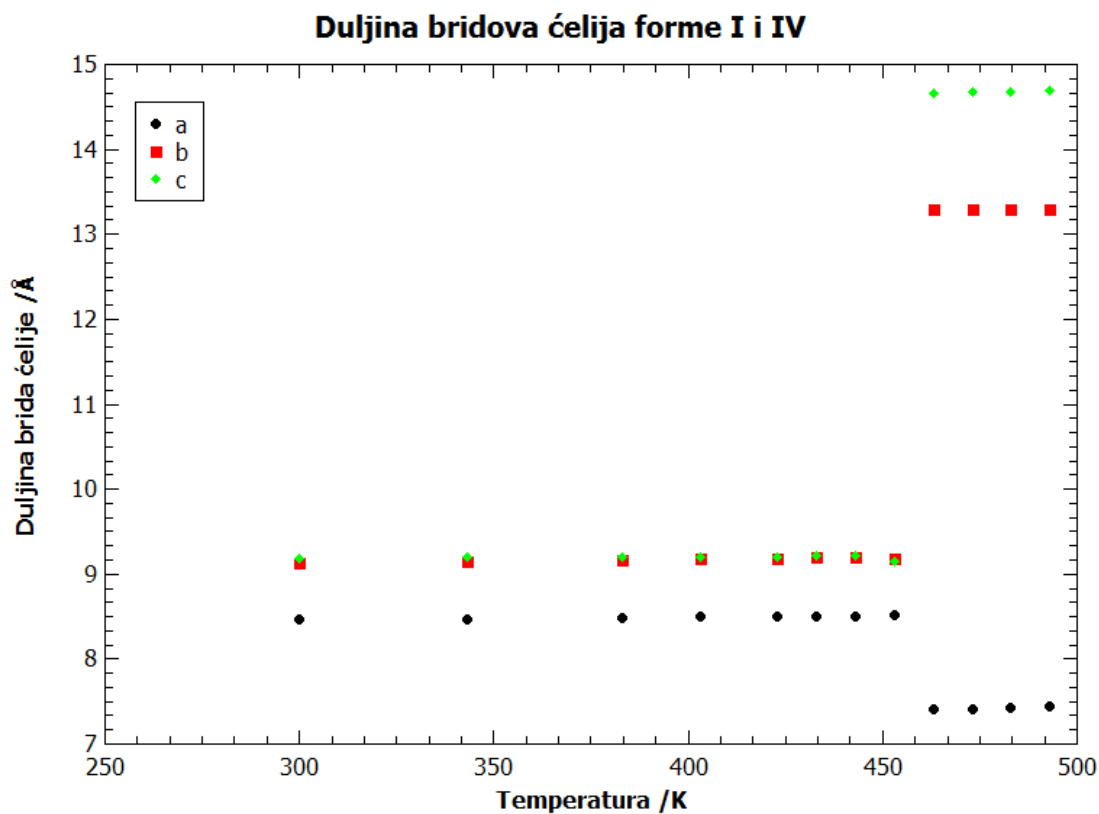
Slika 3.4: Difraktograf snimljen na 493K.

Pretpostavljamo da maksimumi koje utočnjavanjem nismo uspjeli pokriti dolaze od nečistoća koje nismo uspjeli identificirati.

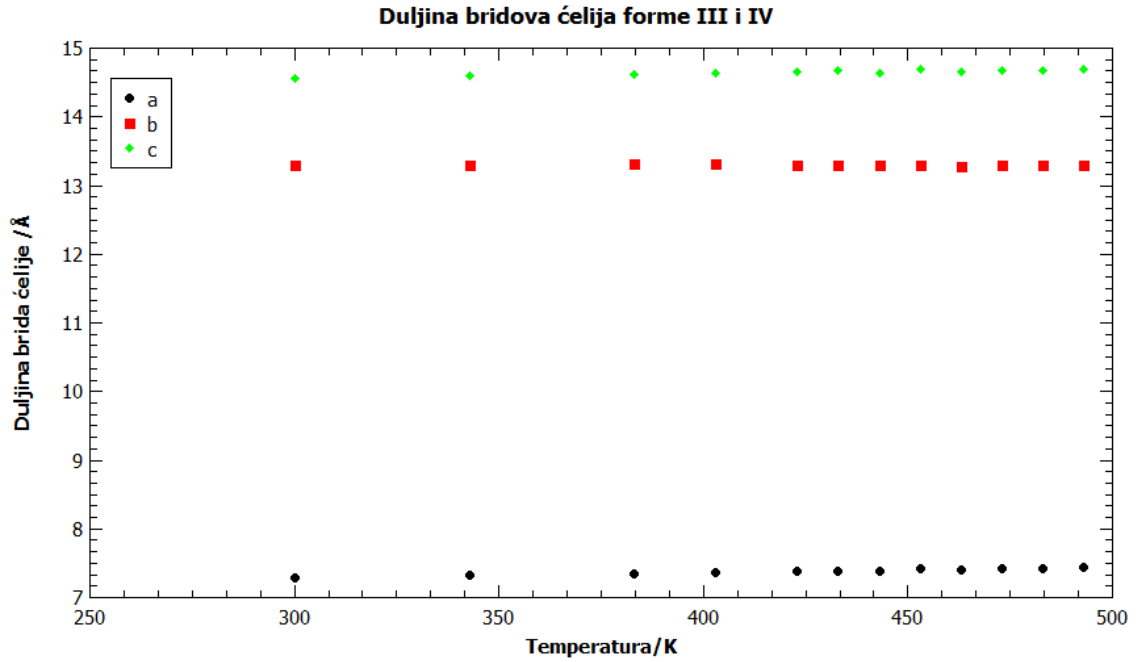
Tijekom Rietveldove analize utočnjavali smo sljedeće parametre:

- Pomak nule (eng. zero shift)
- Faktor skaliranja
- Profilne parametre u, v, w, asimetriju i oblik maksimuma 1
- Kutove i bridove jedinične ćelije

Cilj nam je bio usporediti strukture materijala prije i nakon skakanja. Snimili smo difrakcijsku sliku polikristala N-salicidin-anilina i utočnili duljine bridova jediničnih ćelija. Promjene bridova jediničnih ćelija su prikazane na grafovima 3.5 i 3.6. Početni uzorak se je sastojao od forme I i III u otprilike 1:1 omjeru.



Slika 3.5: Vrijednosti parametara jediničnih ćelija forme I i IV. Bridovi prije 460K su od forme I dok bridovi nakon 460K su od Forme IV.



Slika 3.6: Vrijednosti parametara jediničnih ćelija forme III i IV. Bridovi prije 460K su od forme III dok bridovi nakon 460K su od Forme IV.

	Form I	Form III	Form IV
$\alpha_a$ ( $\text{Å}/\text{K}$ )	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(7.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(1.13 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
$\alpha_b$ ( $\text{Å}/\text{K}$ )	$(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(-2.8 \pm 7.6) \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$
$\alpha_c$ ( $\text{Å}/\text{K}$ )	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$

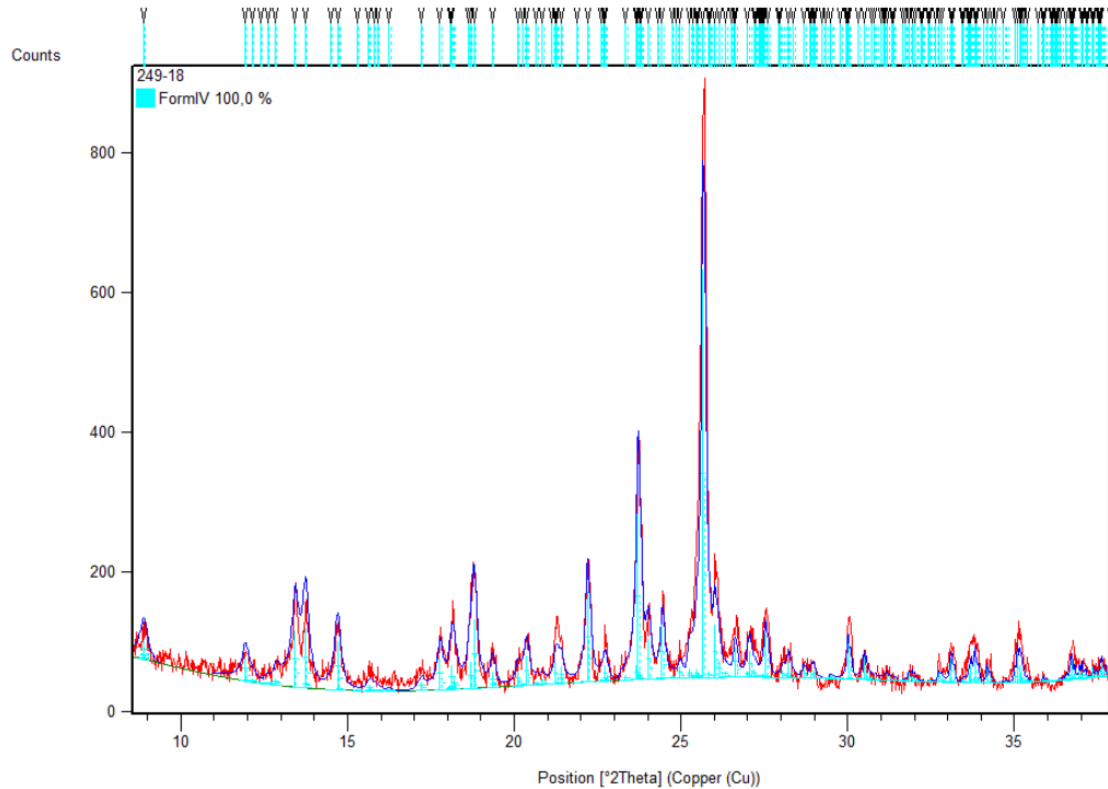
Tablica 3.1: Koeficijenti toplinske ekspanzije u  $a$ ,  $b$  i  $c$  smjeru za forme I, III i IV.

Svi smjerovi jedinične ćelije forme I i IV pokazuju pozitivan faktor toplinskog rastezanja. Prilikom faznog prijelaza iz  $III \rightarrow IV$  nisu primijećene drastične promjene parametara jedinične ćelije. Kod forme III su također izračunati koeficijenti termičke ekspanzije. Smjerovi duž  $a$  i  $c$  pokazuju pozitivne koeficijente dok u smjeru  $b$  je negativan ali s velikom pogreškom koja sprječava da se sa sigurnošću zaključi da je koeficijent u smjeru  $b$  negativan.

Vrijednosti koeficijenata termičke ekspanzije N-saliciden-anilina su iznadprosječno veći od uobičajenih molekulskih kristala. Molekulski kristali obično imaju termičke koeficijente vrijednosti između  $0 - 20 \cdot 10^{-6} \text{ Å}/\text{K}$ . Izmjereni koeficijenti N-saliciden-anilina u ovom radu su oko reda veličine  $10^{-4} \text{ Å}/\text{K}$ .

### Uzorak hlađen od 483 K do 233 K

Uzorak je bio hlađen od 483 K do 233 K i difraktogrami su snimljeni na temperaturama od 483 K, 273 K, 253 K i 233 K. Difraktogram na 483 K je zadovoljavajuće utočnjen i teorijska krivulja je uspjela pokriti sve maksimume(3.7), stoga pretpostavljamo da se je uzorak na 483 K sastojao od faze IV.



Slika 3.7: Difraktogram na 483 K.

Difraktograme na nižim temperaturama nismo uspjeli utočniti s niti jednim teorijskim modelom iz [20].



### ***3.2 Mikroskopija s grijaćom pločom (eng. hot stage microscopy)***

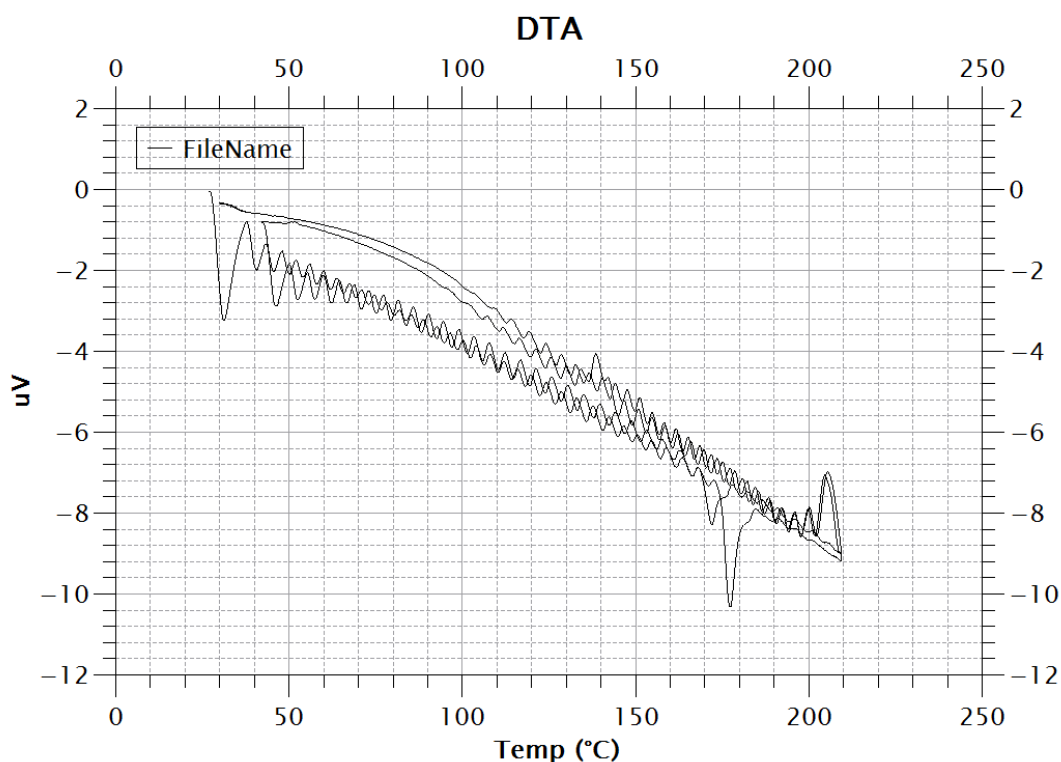
Uzorak N-saliciden-anilina smo zagrijavali od sobne temperature do oko 205 °, te hladili do sobne temperaturu i par puta do -20 °. Skakanje je opaženo svaki put tijekom grijanja. Početak skakanja počinje na oko 140 ±5° i traje sve do 205 ±5°. Skakanje je u početku slabog intenziteta i intenzitet se povećava kako temperatura raste i dostiže maksimum na oko 180 - 195°. Opaženi su kristali koji su skočili više puta tijekom grijanja.

Prilikom hlađenja opaženo je skakanje, ali intenzitet je skoro zanemariv naprema intenzitetu skakanja tijekom grijanja. Maleni broj, od tri do desetak kristala skoči tijekom hlađenja na temperaturama od 100 do 30 °.

U uzorku koji je hlađen do 30 C° i ponovo grijan do 200 C° nije opažen termoodskočni efekt.

Ako uzorak koji je prethodno bio zagrijan do 200 ° ohladimo do -20 ° i ponovo zagrijemo opažamo skakanje između 140 ° do 200 ° ali manjeg intenziteta.

### 3.3 Diferencijalna termička analiza



Slika 3.8: DTA.

Napravljena su dva ciklusa grijanja i hlađenja. Uzorak je bio prah N-salicydine-anilinea. Uzorak je bio zagrijavan od 30° pa do 210°, te odmah poslije hlađen do oko 42 °C nakon čega ponovo zagrijavan do 205 °C i opet hlađen do 30 °C. Brzina zagrijavanja je iznosila 5°/min. Prilikom grijanja od sobne temperature do 210 °C, pa nazad do 30 °C primijećen je endotermni maksimum pri 177 °C, i egzotermni pri 205 °C. U drugom ciklusu uzorak je grijan od 42 °C do 210 °C, pa hlađen nazad do 30 °C, primijećen je endotermni maksimum pri 172 °C, i egzotermni pri 205 °C. Endotermni maksimumi odgovaraju faznom prijelazu prilikom čega dolazi do skakanja i ne pokazuju višestruke maksimume, te su rezultati u skladu s onima prijavljenima u literaturi [6].

### 3.4 *Zaključak*

Pomoću mikroskopa je opaženo skakanje N-saliciden-anilina prilikom grijanja u temperaturnom intervalu od 140-200 °C. Analizom difraktograma N-salicylidene-aniline-a zaključili smo da se uzorak koji istražujemo sastoji od Forme I i III objavljene u [20]. Širok temperaturni raspon upućuje na mogućnost manipulacije parametrima kristala kako bi se namjestila željena temperatura skakanja za različite primjene. Sahoo i suradnici skupina [6] su opazili da kristali različitih veličina skaču na različitim temperaturama. Prilikom proučavanja skakanja na mikroskopu, opaženo je da manji kristali na nižim temperaturama čine veći dio populacije kristala koji skaču. Kako temperatura raste tako i veći broj kristala većih dimenzija skače. Osim veličine Sahoo [6] pretpostavlja da temperatura skakanja ovisi i o količini defekata. Pošto je opažen manji broj kristala većih dimenzija koji su skočili na oko 140-160 °C zaključujemo da na temperaturu skakanja utječu i drugi parametri osim veličine kristala.

Prilikom prvog ciklusa grijanja i hlađenja na DTA profilu se primjećuje glatki endotermni maksimum na 177 C°. Ovom maksimumu odgovara fazni prijelaz iz I, III → IV prilikom čega je uočen termoodskočni efekt. Tijekom hlađenja pojavljuje se egzotermni maksimum na 205 C° koji nije objavljen u [6], te je moguće da tada faza IV prjelazi u neku novu fazu. Tijekom hlađenja na temperaturi na kojoj se javlja egzotermni maksimum termoodskočni efekt nije opažen.

Tijekom drugog ciklusa grijanja i hlađenja istog uzorka primijećena su dva maksimuma; endotermni na 172 C° i egzotermni na 205 C°. Termoodskočni efekt nije uočen u drugom ciklusu grijanja. Kako termoodskočni efekt nije uočen tijekom drugog ciklusa zaključujemo da uzorak tijekom hlađenja prjelazi u neku fazu koja nije prijavljena u [6].

Analizom difrakcijskih slika na prahu ustanovljeno je da se uzorak na 300 K sastoji od faze I i III. Tijekom grijanja one prijelaze u fazu IV prilikom čega kristali skaču. U [6] je prijavljeno kako faza IV prijelazi u fazu III na oko 0-10 C° ali naš pokušaj utočnjavanja difraktograma snimljenog na 0 C° s teorijskim modelom faze III nije uspio. Utočnjavanje nije uspjelo niti s modelima faze II i I te se mora naći drugačiji početni model kako bi se odredila struktura faze u koju faza IV prijelazi tijekom hlađenja.

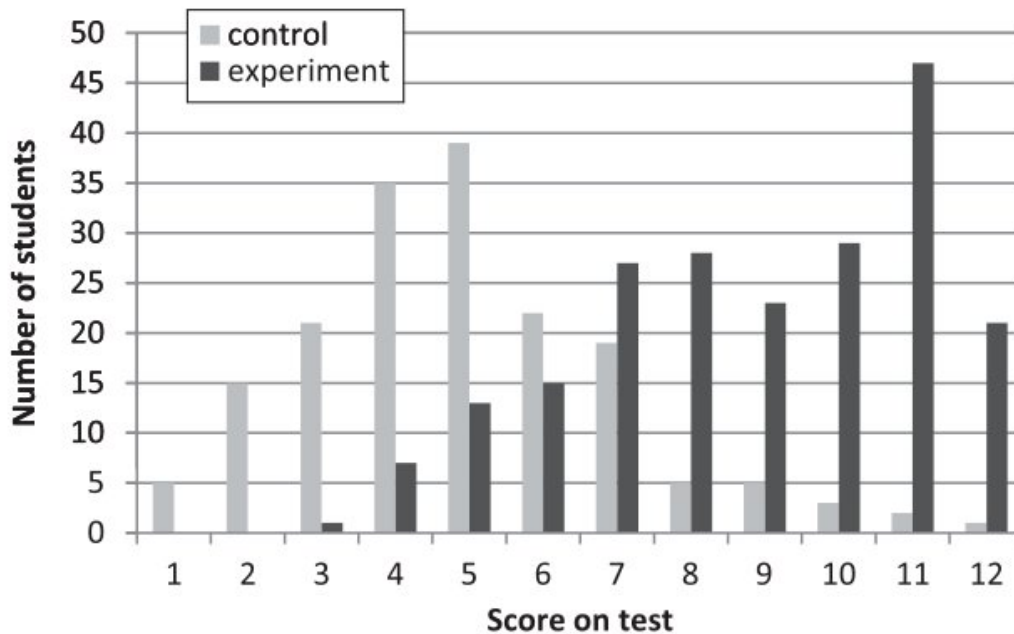
Maksimumi koje nismo uspjeli pokriti utočnjavanjem vjerojatno dolaze od neidentificiranih nečistoća.

Koeficijenti termičke ekspanzije su iznadprosječno veliki za molekulske kristale. Veliki koeficijenti termičke ekspanzije vjerojatno su nužan uvjet za termoodskočni efekt. Faze I i III posjeduju slojevitú strukturu. Pretpostavljamo da prilikom grijanja faza I i III toplina se ravnomjerno širi pretežno u jednom smjeru što uzrokuje širenje toplinskog naprezanja u jednom smjeru. Visoki koeficijenti termičke ekspanzije i anizotropna promjena volumena ćelije vjerojatno doprinose naprezanju. Tako se grijanjem povećava naprezanje u rešetci kristala. Prilikom faznog prijelaza dolazi do naglog oslobođenja energije naprezanja što se manifestira kao skakanje.

## 4 Metodički dio

### 4.1 Istraživački usmjerena nastava fizike

Prevladavajući način predavanja fizike je klasični predavački način. Studije su pokazale da takav način slabo ispravlja pogrešno razumijevanja fizikalnih koncepata sveučilišnih studenata koje su stekli tijekom života [21]. Također je primijećeno da klasična predavanja i seminari razvijaju samo bazično znanje bez dubljeg razumijevanja [22]. Pristup koji koristi interaktivne nastavne metode je pokazao bolje rezultate nego klasični pristup [23].



Slika 4.1: Broj osvojenih bodova na testu kontrolne(siva boja) i eksperimentalne(crna boja) skupine. Kontrolnoj skupini je predavao iskusni predavač s višegodišnjim iskustvom na klasičan način, dok je eksperimentalnoj skupini predavao školovani ali neiskusni predavač koristeći interaktivne metode [24].

Cilj interaktivnih metoda je učiniti studente aktivnijim i intelektualno ih angažirati na satu. Interaktivna nastava podrazumijeva aktivnu interakciju između učitelja i učenika i među učenicima međusobno. Kako bi postigli čim veći intelektualni angažman koristimo niz metoda kao što su: računalne simulacije, rad u skupinama, razredna rasprava, vođena rasprava, pitanja s karticama. Zajedno sa interaktivnom nastavom pokazalo se da je djelotvorno voditi i istraživački usmjerenu nastavu kada je to moguće. U istraživačkoj nastavi učenici promatraju pokuse i opažaju događaje, postavljaju i

testiraju hipoteze, osmišljavaju i provode eksperimente i interpretiraju rezultate tih eksperimenata. Istraživački usmjerena nastava fizike nastoji izgraditi učeničko razumijevanje fizikalnih sadržaja i njihove istraživačke vještine. Vođeno istraživanje je glavni oblik istraživanja u razredu. Nastavnik usmjeri sat postavljanjem **istraživačkog pitanja** i pomaže učenicima da nađu odgovor na njega kroz eksperimentalno istraživanje. Traženjem odgovora na istraživačko pitanje učenici osmišljavaju pokus, postavljaju i testiraju hipoteze, zapisuju rezultate i izvode zaključak. Tijekom cijelog procesa nastavnik im pomaže ako negdje zapnu.

Struktura nastavne jedinice koja se obrađuje kroz istraživački pristup je obično podijeljena na tri dijela: uvodni, središnji i završni dio.

**Uvodni dio** sata obično započinje uvodnim pitanjem, problemom i demonstracijskim pokusom. Također uvodni problem ili pojava se povezuju sa stvarnim životom ako je to moguće. Tijekom uvodnog dijela se prikupljaju mišljenja o danom problemu ili pojavi. U ovom dijelu nastavnik prikuplja odgovore na pitanja, ne daje odgovore ili komentira njihovu ispravnost. Demonstriranje pojave je važan korak koji se mora temeljito izvesti. Treba se dopustiti učenicima da detaljno vide pojavu više puta, i uoče sve njene bitne aspekte.

**Središnji dio** počinje postavljanjem **istraživačkog pitanja**. Ovo pitanje daje usmjerenje cijelom satu jer njime učenici otkrivaju što žele istražiti i na koje pitanje žele odgovoriti. Ovo pitanje je potrebno jako naglasiti i napisati na ploču. U ovom dijelu učenici daju svoje hipoteze i osmišljavaju pokuse kojima bi testirali svoje hipoteze. Također, u ovom dijelu se grade matematički modeli koji bi opisali i objasnili pojavu. Zato je važno da učenici sami iskažu i zapišu svoja opažanja, skiciraju pokus i izvedu zaključke.

**Završni dio** služi za provjeru učeničkog razumijevanja pojave, čemu služi ta pojava i gdje bi se mogla primijeniti. Ponovnim vraćanjem na uvodni problem, na koji učenici nisu znali dati potpun odgovor u uvodnom dijelu, može se provjeriti razumijevanje modela izgrađenog u središnjem dijelu. Nakon što se provjeri konceptualno razumijevanje gradiva mogu se raditi i numerički zadaci. Konceptualna pitanja se mogu provjeravati pitanjima višestrukog izbora na koja učenici daju odgovore podizanjem kartica s odgovorima. Nakon što razred da svoje odgovore slijedi diskusija.

## 4.2 *Nastavna priprema: optička rešetka*

### **Potrebno predznanje, oprema i obrazovni ishodi**

Optička rešetka je objekt s periodičkom strukturom koja difraktira svjetlost. Periodička struktura se obično postiže nizom pukotina ili ureza. Rešetka može biti reflektivna ili transmisijska. Prvu umjetnu rešetku napravio je 1785. David Rittenhouse koji je zavezao niz vlasi kose između dva vijka. Njemački fizičar Joseph von Fraunhofer je također napravio svoju rešetku 1821. pomoću niza žica [25].

Koristit ćemo istraživački usmjerenu nastavu fizike kako bismo opisali difrakciju na optičkoj rešetci.

Nastavna jedinica pripada valnoj optici te se obrađuje u trećim razredima gimnazije. Po redosljedu dolazi odmah nakon interferencije na dvije pukotine i ogiba na jednoj pukotini. Učenici bi trebali znati uvjet konstruktivne interferencije pa tako i znati odrediti razliku u geometrijskim putevima zraka koje dolaze iz različitih pukotina. Potrebno je i znanje trigonometrijskih funkcija i sličnosti trokuta. Predviđeno trajanje nastave iznosi 1 školski sat.

**Učeničke poteškoće** koje predviđam su: nerazumijevanje važnosti razlike puteva za uvjet konstruktivne i destruktivne interferencije, nepoznavanje uvjeta sličnosti trokuta, nepoznavanje uvjeta za identičnost kuteva.

Oprema predviđena za sat je:

- Nekoliko optičkih rešetaka svaka drugačije udaljenosti među pukotinama
- Pločica s dvije uske pukotine
- Ploča
- Izvor bijele svjetlosti
- Laser

Obrazovni ishodi:

- Opisati razliku između interferencijskih uzoraka dviju pukotina i optičke rešetke.
- Primjeniti uvjet konstruktivne i destruktivne interferencije.
- Objasniti i primjeniti uvjet konstruktivne interferencije za optičku rešetku.

- Opisati kako će se mijenjati interferencijski uzorak na optičkoj rešetci ako mijenjamo valnu duljinu upadnog vala ili promijenimo udaljenost među pukotinama.

Sposobnosti koje će učenici razvijati su:

- Komuniciranje i javno izražavanje
- Opazanje, opisivanje i bilježenje prirodnih pojava
- Konstruiranje hipoteza, testiranje hipoteza i osmišljavanje pokusa
- Znanstveno i logičko razmišljanje

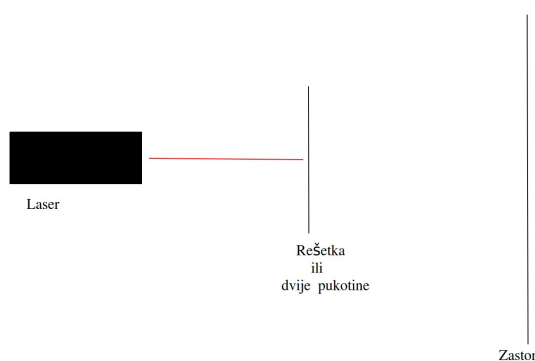
Odgojni ishodi:

- Poštivanje vlastitog i tuđeg razmišljanja
- Razvijanje interesa za znanost

### Uvodni dio

U uvodnom dijelu uspoređujemo interferencijske slike dviju pukotina i optičke rešetke. Prije izvođenja pokusa razredu se opiše što je optička rešetka. Opišemo da je optička rešetka metalna pločica s mnogo uskih pukotina.

Naciljamo laser na dvije pukotine ili optičku rešetku (postav je prikazan na slici 4.2).



Slika 4.2: Skica postava.

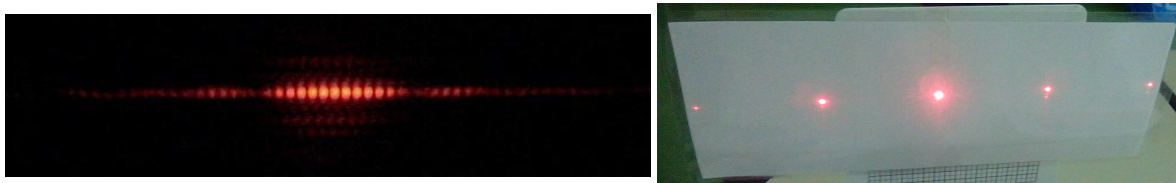
Prije nego što upalimo laser ispitujemo da li učenici očekuju ikakvu razliku u interferencijskom uzorku rešetke u odnosu na dvije pukotine. Također možemo zahtijevati da napišu svoja očekivanja.

**Koje razlike predviđate između interferencijskih slika dobivenih pomoću**



## **dvije pukotine i optičke rešetke?**

Očekujemo da će neki od učenika pretpostaviti da će uzorak biti sjajniji od onog na dvije pukotine jer rešetka ima više pukotina te propušta više svjetlosti.



Slika 4.3: Slika interferencije na dvije pukotine lijevo [26] i slika interferencije na optičkoj rešetci desno.

Upalimo laser i pokažemo razredu interferencijske slike i tražimo od njih da zabilježe razlike između njih. U interferencijskoj slici optičke rešetke je opažen oštiri prijelaz između tame i svjetlosti. Nakon opažanja traži se od učenika mogući uzrok razlike u interferencijskom uzorku.

### **Središnji dio**

#### **Prvo istraživačko pitanje: Što sve utječe na interferencijsku sliku optičke rešetke?**

Učenici predlažu što sve možemo mijenjati u našem eksperimentalnom postavu. Postav nam se sastoji od lasera, optičke rešetke i zastora. Očekujem da će predložiti da promijenimo laser i optičku rešetku. Moguće je i istražiti udaljenost između lasera i rešetke i zastora i rešetke.

Promjenom rešetke primjećuju, da kako povećavamo konstantu rešetke da se udaljenost između svjetlosnih točaka povećava.

Promjenom lasera učenici uoče da kako smanjujemo valnu duljinu tako se razmak među sjanim točkama smanjuje.

#### **Drugo istraživačko pitanje: Kako optička rešetka stvara interferencijsku sliku?**

Vođenom raspravom razred se vodi da pokuša upotrijebiti sličnu analizu kojom je bila objašnjena interferencija na dvjema pukotinama.

Kao i u pokusu s dvije pukotine pokušat ćemo naći položaje maksimuma proučavajući razliku puteva svjetlosti iz različitih pukotina.

#### **Što se događa kada val naiđe na pukotinu?**

Pukotine djeluju kao izvori sferičnih valova, te se iz pukotina val širi u svim smjerno-

vima.

### **Jesu li sjajne točke prostor konstruktivne ili destruktivne interferencije?**

Sjajne točke predstavljaju područje konstruktivne interferencije.

### **Kako smo odredili maksimume kod dvije pukotine?**

Proučavajući razliku puteva između zraka koje interferiraju.

### **Koji je uvjet konstruktivne interferencije?**

Učenici se prisjećaju da smo proučavajući razliku puteva u eksperimentu s dvije pukotine uspjeli matematički opisati položaje maksimuma. Ovim pitanjima ih pokušavam usmjeriti da isti postupak provedu i za situaciju s optičkom rešetkom.

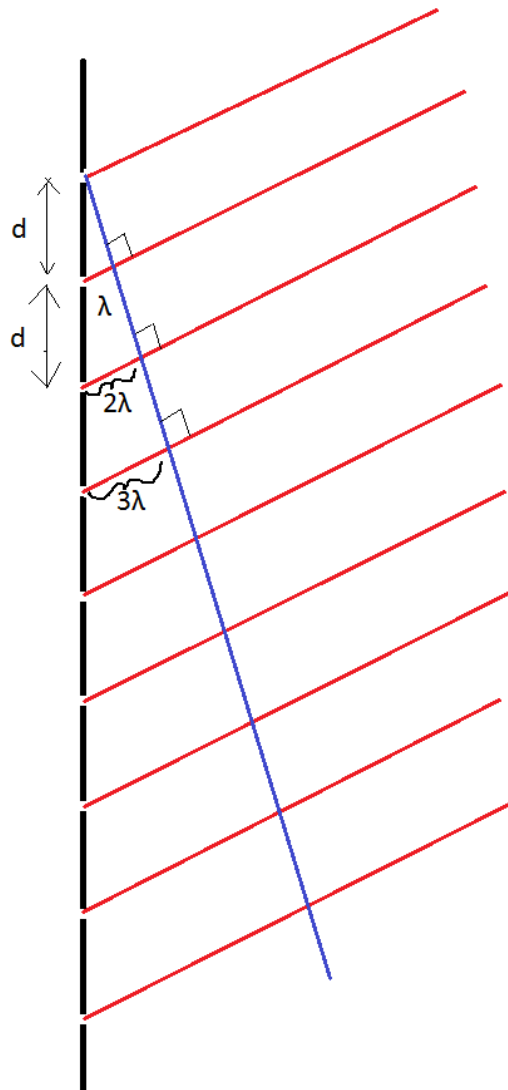
Skicirajmo rešetku. Zrake svjetlosti će se iz svake pukotine sferno širiti. Pretpostavljamo da je zastor na kojem mjerimo intenzitet, tj. na kojem hvatamo interferencijsku sliku jako udaljen od rešetke. Tada možemo aproksimirati da su zrake koje izlaze iz pukotina paralelne jedna sa drugom (slika 4.4). Crvene linije na slici 4.4 predstavljaju smjer zraka koje udaraju u istu točku.  $d$  predstavlja razmak među pukotinama. Ljubičasta linija služi da se naglasi paralelnost crvenih linija.

Za dvije susjedne pukotine uvjet za konstruktivnu interferenciju je:

$$d \sin \theta_m = m\lambda \quad (4.1)$$

### **Ako su pukotine udaljene za $d$ , kolika će biti razlika puteva između zraka iz svake pukotine?**

Ako su pukotine jednako razmaknute zrake iz svake sljedeće pukotine će biti pomaknute za  $\lambda$  u odnosu na prijašnju te će uvijek dolaziti do konstruktivne interferencije. Tako će jednadžba 4.1 istodobno biti i uvjet za položaj maksimuma kod difrakcijske rešetke. Točke svjetlosti će biti sjajnije nego u slučaju s dvije pukotine jer sada imamo više pukotina od dvije.



Slika 4.4: Crveno su prikazane raspršene zrake.  $d$  označuje razmak među pukotinama. Slika odgovara situaciji kada je uvjet za konstruktivnu interferenciju zadovoljen.

Nakon izvoda provjeravamo koliko dobro formula 4.1 opisuje naša opažanja koja su učenici zapisali tijekom uvodnog dijela sata.

## Završni dio

U završnom dijelu planirana je provjera učeničkog razumijevanja kroz jedan pokus i tri zadatka koja će učenici individualno riješavati.

### Zadatak 1



Na gornjem dijagramu je prikazana interferencijska slika difrakcijske rešetke.

Ako razmak između pukotina smanjimo za pola koja od doljnih slika odgovara novom interferencijskom uzorku?



Razmaci u diagramu označenim pod a) su iste daljine kao i na originalnom diagramu.

Učenici na ovo pitanje odgovaraju sa karticama.

Točan odgovor je c).

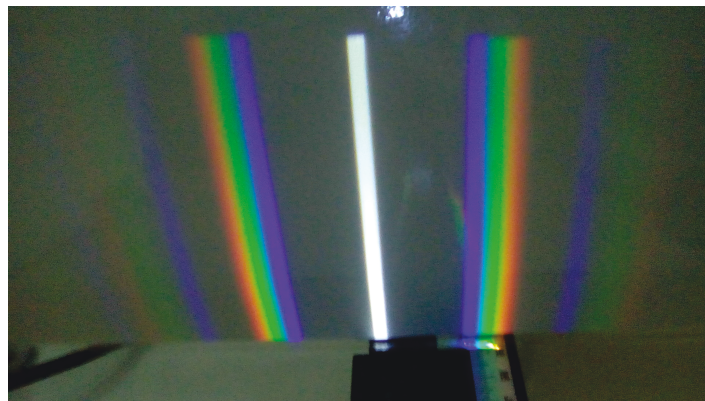
## Aplikacijski pokus

**Ako propustimo bijelu svjetlost kroz optičku rešetku, što očekujete da ćemo vidjeti?**

U ovom aplikacijskom pokusu ispitujemo što učenici očekuju kada pustimo bijelu svjetlost kroz optičku rešetku. Preko formule 4.1. učenici bi trebali uspjeti zaključiti da zrake različite valne duljine formiraju maksimume na različitim kutovima i da bi se bijela svjetlost trebala rastaviti na sastavne komponente.

Analizirajući jednadžbu 4.1 učenici primjećuju da valovi manje valne duljine formiraju maksimume pod manjim kutom, a veće valne duljine pod većim kutom. Ljubičasta ima najmanju valnu duljinu od vidljive svjetlosti stoga je ona najbliža centralnom maksimumu, dok crvena ima najveću te je najudaljenija. Pravilan raspored boja će biti: ljubičasta, plava, zelena, crvena.

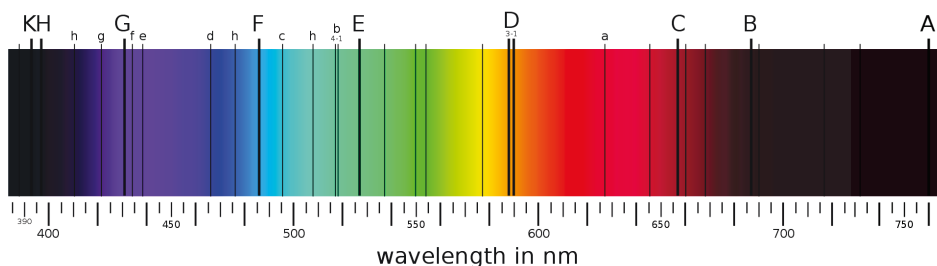
Nakon što riješimo ovaj zadatak možemo pogledati primjenu rešetke u spektrografiji.



Slika 4.5: Raspršenje bijele svjetlosti. [27]

### Primjene

Optičke rešetke se često koriste u monokromatorima, spektrometrima, laserima i mnogim optičkim uređajima. Propuštajući sunčevu svjetlost kroz rešetku možemo utvrditi koje valne duljine atmosfera upije.



Slika 4.6: Upotreba rešetke u spektrometriji [28].

### Zadatak 3

Svjetlost valne duljine 520 nm upada okomito na rešetku sa 350 pukotina po centimetru. Nađite kutove pod kojima se javljaju maksimumi prvog, drugog i trećeg reda.

$$d = \frac{1\text{cm}}{N}$$
$$\theta_m = \arcsin \frac{\lambda m N}{1\text{cm}}$$
$$\theta_1 = 1.04^\circ$$
$$\theta_2 = 2.08^\circ$$
$$\theta_3 = 3.12^\circ$$

### Zadatak 4

Na rešetku od 5000 pukotina po centimetru svjetlost upada okomito. (a) Koja je valna duljina svjetlosti kojoj je prvi maksimum otklonjen za  $13.5^\circ$ ? (b) Pod kojim kutem se javlja drugi maksimum te valne duljine?

a)

$$\lambda = \frac{d \sin \theta_m}{m} = \frac{10^{-2} \sin \theta_m}{Nm}$$
$$\lambda = 466\text{nm}$$

b)

$$\theta_2 = 27.77^\circ$$

## Literatura

- [1] M. C. Etter and A. R. Siedle, “Solid-state rearrangement of (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, pp. 641–643, Feb. 1983.
- [2] N. K. Nath, M. K. Panda, S. C. Sahoo, and P. Naumov, “Thermally induced and photoinduced mechanical effects in molecular single crystals—a revival,” *CrystEngComm*, vol. 16, p. 1850, 2014.
- [3] R. Centore, M. Jazbinsek, A. Tuzi, A. Roviello, A. Capobianco, and A. Peluso, “A series of compounds forming polar crystals and showing single-crystal-to-single-crystal transitions between polar phases,” *CrystEngComm*, vol. 14, p. 2645, 2012.
- [4] I. Lončarić, J. Popović, V. Despoja, S. Burazer, I. Grgičević, D. Popović, and [U+FFFF] Skoko, “Reversible Thermosalient Effect of *N*′-2-Propylidene-4-hydroxybenzohydrazide Accompanied by an Immense Negative Compressibility: Structural and Theoretical Arguments Aiming toward the Elucidation of Jumping Phenomenon,” *Crystal Growth & Design*, vol. 17, pp. 4445–4453, Aug. 2017.
- [5] M. Naruse, M. Sorai, and M. Sakiyama, “Disintegration Energy of Ferrocene Crystal in Triclinic Phase and Kinetic Study on Monotropic Transition from Monoclinic to Orthorhombic Phase,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 101, pp. 219–234, Dec. 1983.
- [6] S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath, and P. Naumov, “Biomimetic Crystalline Actuators: Structure–Kinematic Aspects of the Self-Actuation and Motility of Thermosalient Crystals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 12241–12251, Aug. 2013.
- [7] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford Science Publications, 2002.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 8 ed., Nov. 2004.
- [9] “Crystallography. The symmetry of crystals. Representation of Bravais lattices.”

- [10] M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [11] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2005.
- [12] G. Rhodes, *Crystallography Made Crystal Clear*. Elsevier, third ed., 2006.
- [13] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, June 1969.
- [14] N. Döbelin, *Lesson 1 XRD and Rietveld Refinement*. Mar. 2015.
- [15] “X-ray tube.” [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_tube](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube).
- [16] “Generation of X-rays.” <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm>.
- [17] H. Berger, “Study of the K emission spectrum of copper,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 15, pp. 241–243, Oct. 1986.
- [18] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson, third edition ed., 2014.
- [19] Euclides, *Euclid’s elements of geometry: the Greek text of J.L. Heiberg (1883 - 1885): from Euclidis Elementa, edidit et Latine interpretatus est I.L. Heiberg, in aedibus B.G. Teubneri, 1883-1885*. s.l: s.n, revised and corrected ed., 2008.
- [20] S. Mittapalli, D. Sravanakumar Perumalla, and A. Nangia, “Mechanochemical synthesis of *N*-salicylideneaniline: thermosalient effect of polymorphic crystals,” *IUCrJ*, vol. 4, pp. 243–250, May 2017.
- [21] I. A. Halloun and D. Hestenes, “The initial knowledge state of college physics students,” *American Journal of Physics*, vol. 53, pp. 1043–1055, Nov. 1985.
- [22] [U+FFFF] Krišťák, M. Němec, and Z. Danihelová, “Interactive Methods of Teaching Physics at Technical Universities,” p. 22.
- [23] R. R. Hake, “Interactive-engagement versus traditional methods: A six-thousand-student survey of mechanics test data for introductory physics courses,” *American Journal of Physics*, vol. 66, pp. 64–74, Jan. 1998.



- [24] L. Deslauriers and C. Wieman, “Learning and retention of quantum concepts with different teaching methods,” *Physical Review Special Topics - Physics Education Research*, vol. 7, Jan. 2011.
- [25] *Diffraction Grating*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction\\_grating](https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction_grating) Pristupljeno: 2019.
- [26] “Double-slit experiment,” Feb. 2019. [https://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit\\_experiment](https://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit_experiment).
- [27] “Diffraction grating,” Nov. 2018. [https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction\\_grating](https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction_grating).
- [28] “Fraunhofer lines,” Oct. 2018. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fraunhofer\\_lines&oldid=865451850](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fraunhofer_lines&oldid=865451850).