



Mineralogija

Sveučilišni prijediplomski studij Znanosti o okolišu – 1. godina (253566)

doc. dr. sc. Petra Schneider

akad. god. 2024./25.

Sadržaj

XRD – rendgenska difrakcijska analiza

- Rendgenske zrake
- Nastanak rendgenskih zraka
- Izvori rendgenskih zraka
- Difrakcija X-zraka na kristalu
- Braggov zakon
- XRD analiza na monokristalu
- XRD analiza na prahu
- Difraktogram
- Upotrebe XRD analize na prahu

Elektronska mikroskopija

- SEM
- TEM, HRTEM
- EPMA

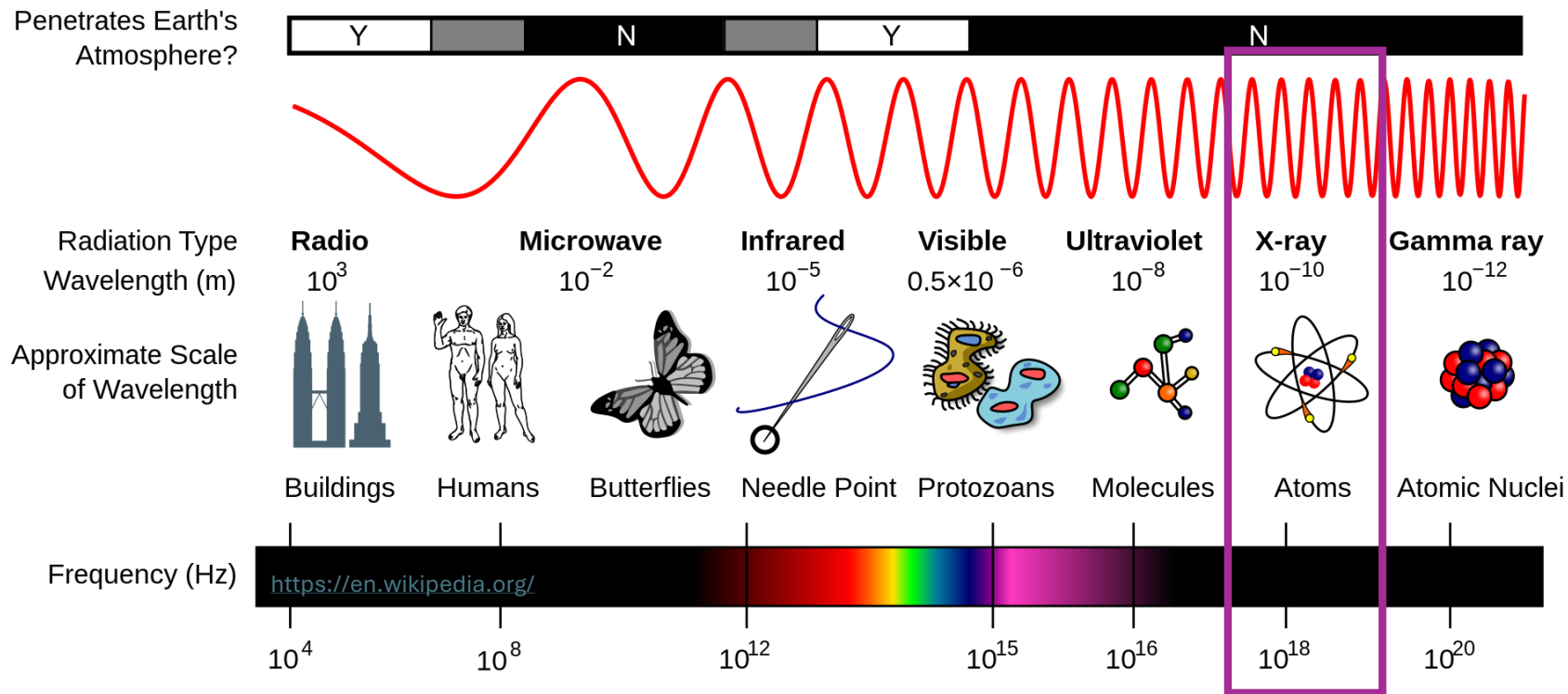
XRF – rendgenska fluorescencijska spektrometrija **„Mokra kemija”**



Rendgenske zrake

Otkriće rendgenskih (X-) zraka

- Wilhelm Conrad Röntgen (1895.)
- Max von Laue (1912.) – istraživanje kristala upotrebom X-zračenja:
→ Koji će biti učinak upotrebe elektromagnetskih valova koji imaju valnu duljinu otprilike jednaku udaljenosti među atomima?
- William Henry Bragg & William Lawrence Bragg (1914.) – riješena prva kristalna struktura (NaCl)



elektromagnetski valovi

$$\lambda = 0,01-10 \text{ nm} = 0,1-100 \text{ \AA}$$

$$E = 0,1-100 \text{ keV} = 100-100.000 \text{ eV}$$

$$E [\text{keV}] = \frac{12,4}{\lambda [\text{\AA}]}$$



$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12,4}{E [\text{keV}]}$$

Nastanak rendgenskog zračenja

Kako nastaje rendgensko zračenje?

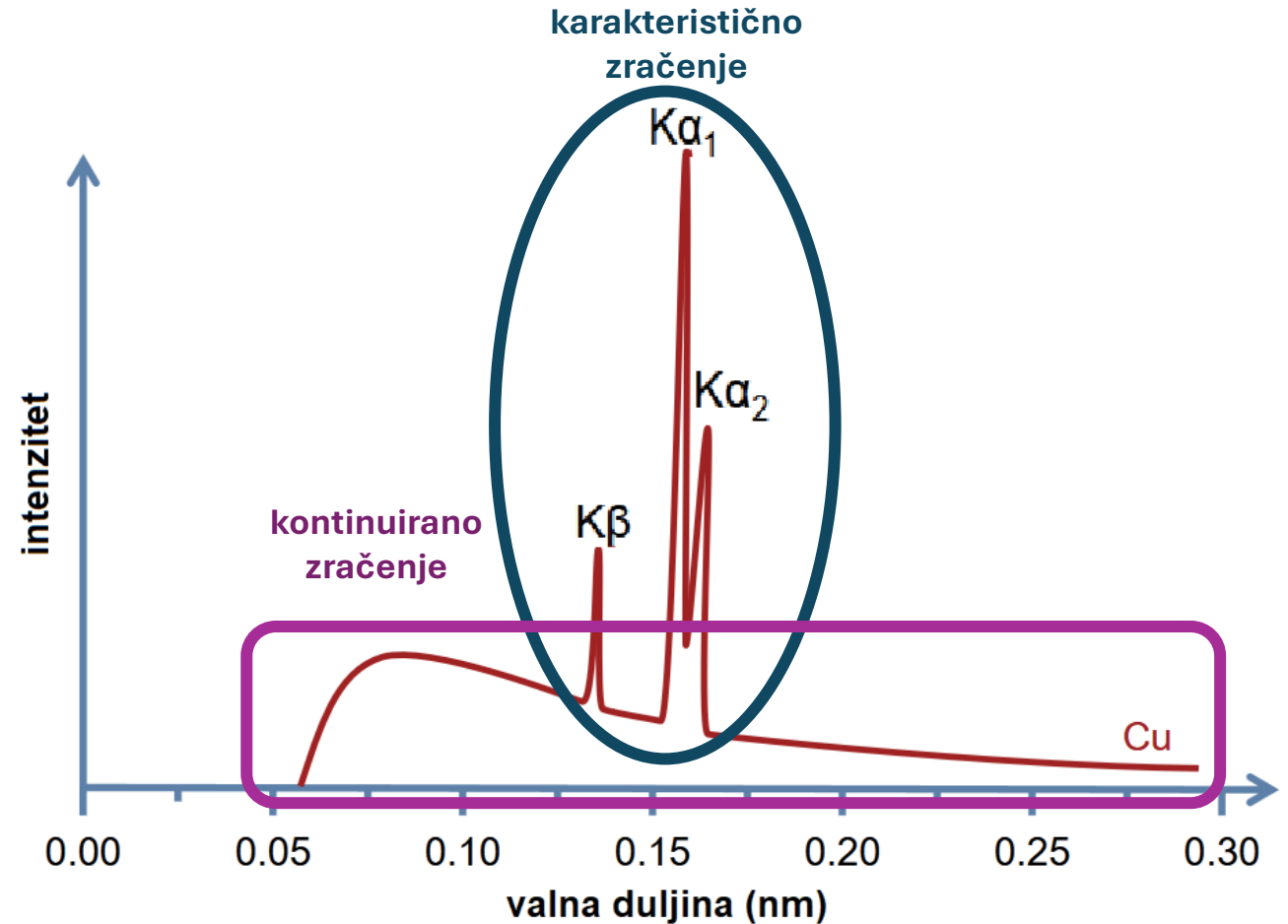
→ bombardiranje materije elektronima

- **karakteristično** (sekundarno, fluorescentno)* zračenje

→ XRF (rendgenska fluorescentna analiza = metoda kemijske analize)

* smetnja kod XRD metode jer pojačava šum (*background*)

- **kontinuirano** (zakočno, bijelo) zračenje

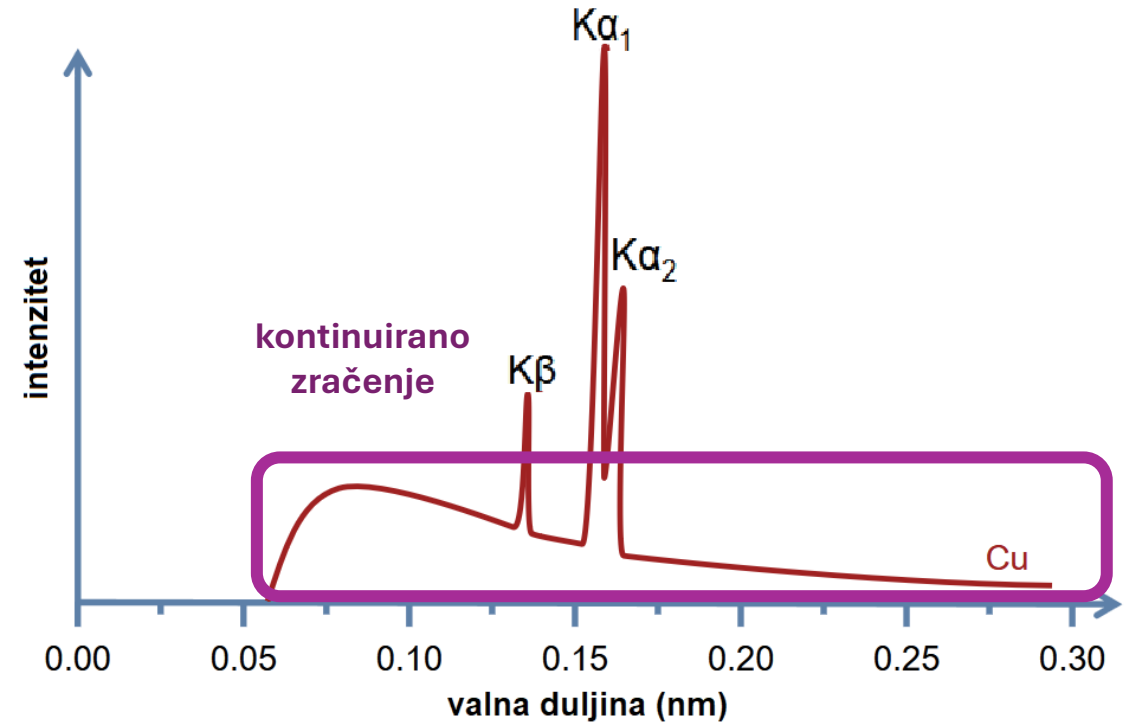
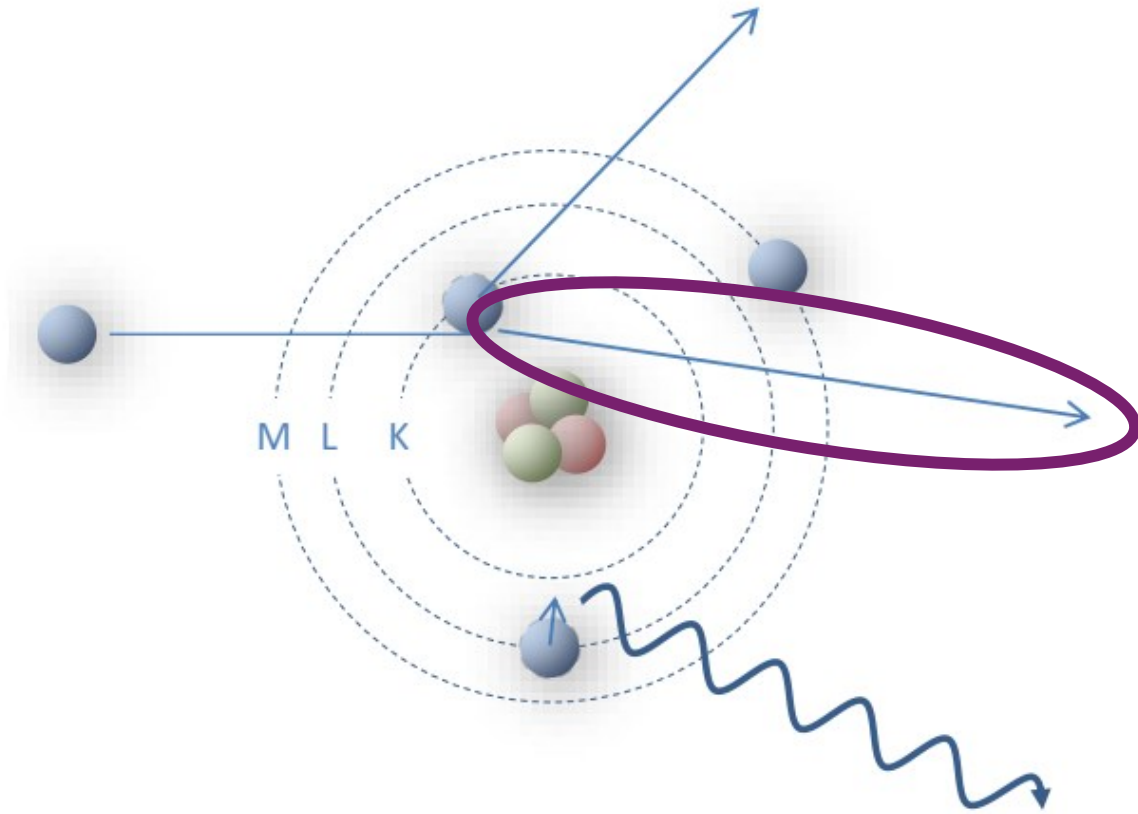


Döbelin (2024), <https://www.profex-xrd.org/lecture-handouts/>

Nastanak rendgenskog zračenja

Kontinuirano zračenje = usporavanje brzih pobuđujućih elektrona prilikom sudara s drugim elektronima

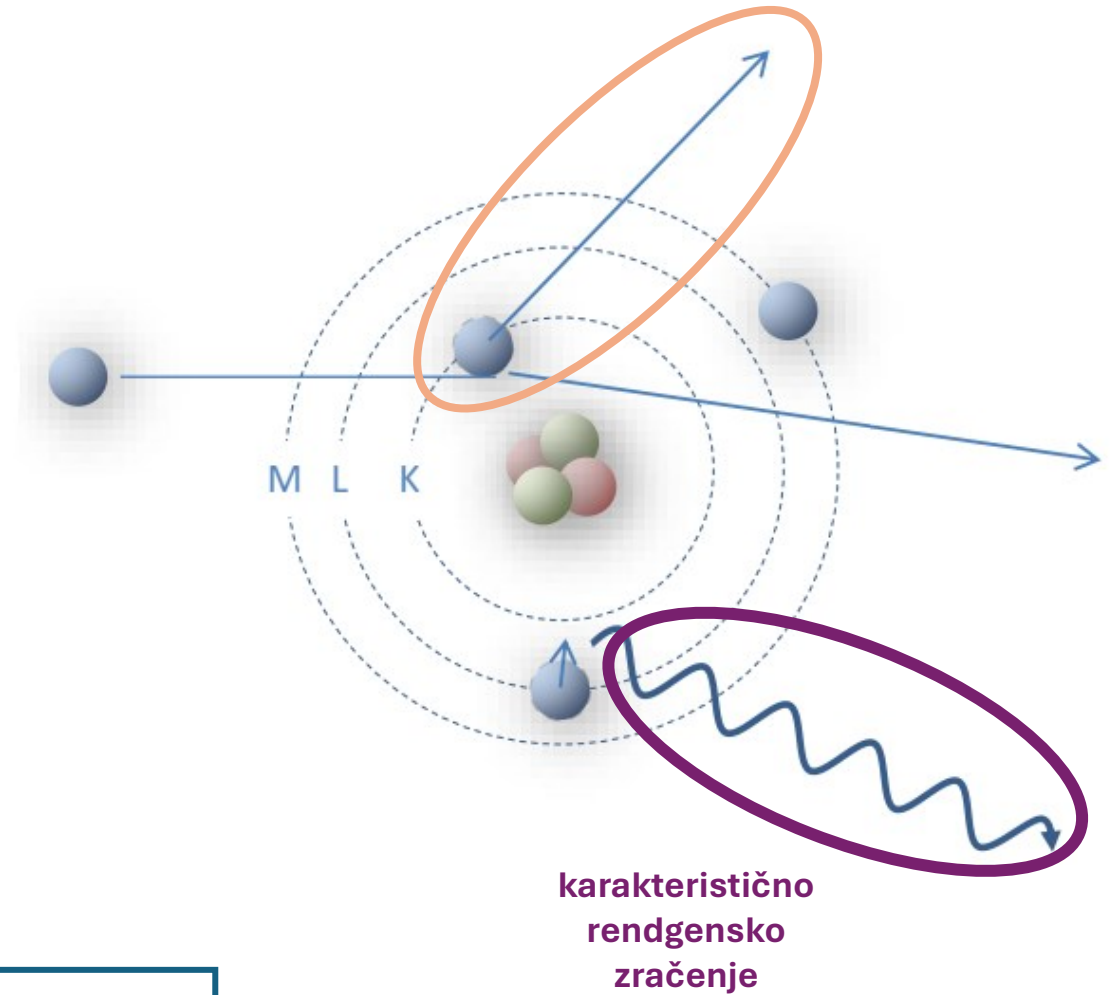
→ u nizu sudara s atomima mete, pobuđujući elektroni **gube energiju**



Nastanak rendgenskog zračenja

Karakteristično zračenje

- sudar pobuđujućeg elektrona sa elektronom iz **unutrašnje ljuske** u atomu → **vakancija**
- atomi s vakancijom u unutrašnjoj ljusci su nestabilni
- u vrlo kratkom vremenu (10^{-15} s) na upražnjeno mjesto uskače elektron iz neke od vanjskih ljuski
- elektron iz vanjske ljuske ima višu energiju od elektrona iz unutrašnje → **oslobađanje energije** = karakteristično rendgensko zračenje



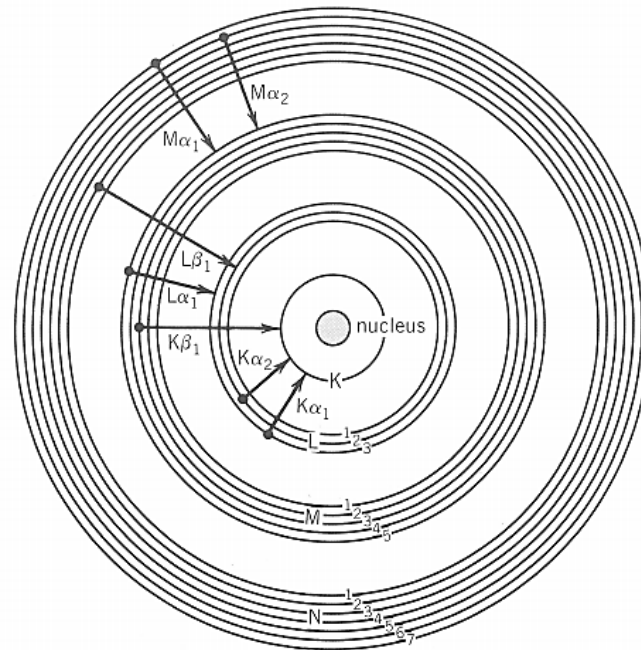
? Zašto H, He i Li ne proizvode karakteristično rendgensko zračenje.

Nastanak rendgenskog zračenja

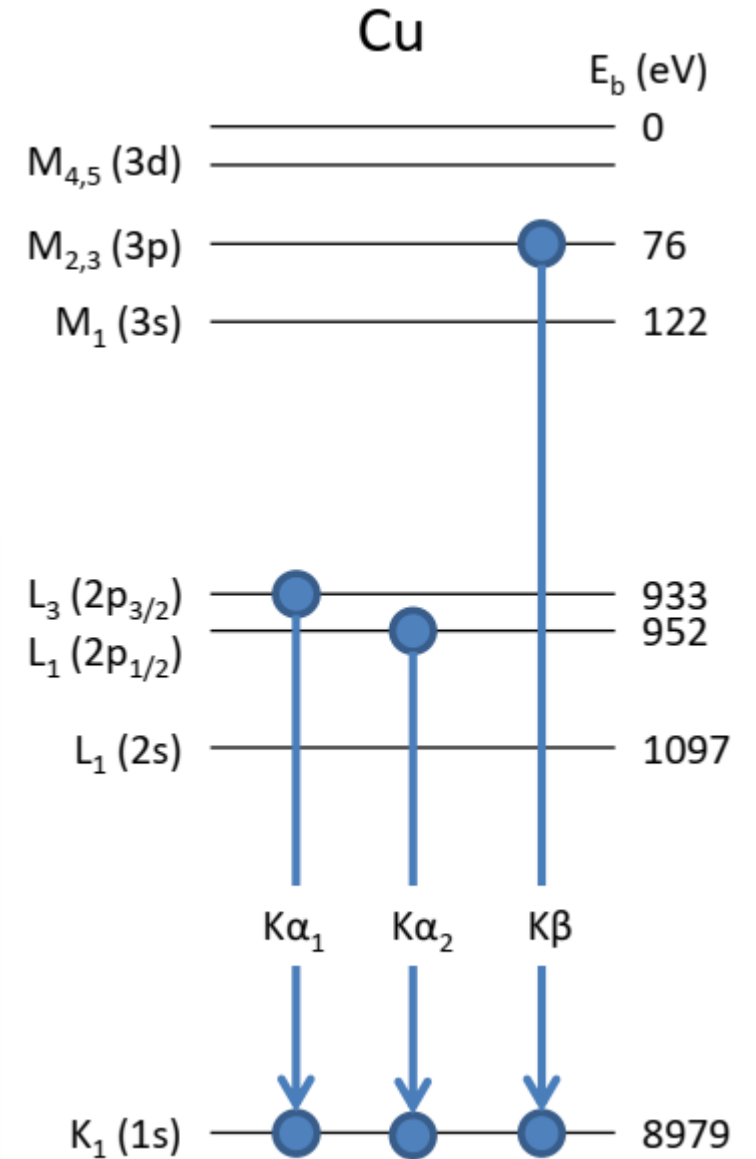
Karakteristično zračenje

- vakancije mogu biti u različitim unutarnjim ljuskama
- elektron može uskakati s različitih viših energetskih nivoa
- kod svakog elementa može nastati zračenje različitih energija (valnih duljina), tj. mogu nastati različite linije karakterističnog zračenja

- ! Elektroni su u ljuskama vezani energijama karakterističnim za svaki pojedini element → ovisi o privlačnoj sili jezgre → ovisi o broju protona u njoj.
- ! Energija vezivanja elektrona (E_b) u unutarnjim ljuskama je veća nego onih u vanjskim.
- ! Elektroni u unutarnjim ljuskama su u energetski povoljnijem položaju.
- ! Razlika u energijama vezivanja elektrona u susjednim unutrašnjim ljuskama veća je nego ona među elektronima u vanjskim ljuskama.



Preuzeto iz Klein (2002).



Döbelin (2024), <https://www.proflex-xrd.org/lecture-handouts/>

Rendgensko zračenje – oznake

(1) prema Siegbahnu

- popunjavanjem vakancija u K ljusci nastaju K linije koje čine K seriju
(npr. CuK)
- unutar serija postoje **podserije** (skupine linija bliskih valnih duljina) → **grčka slova** (ukazuju na relativni intenzitet): α (najjače linije)

(npr. CuK α)

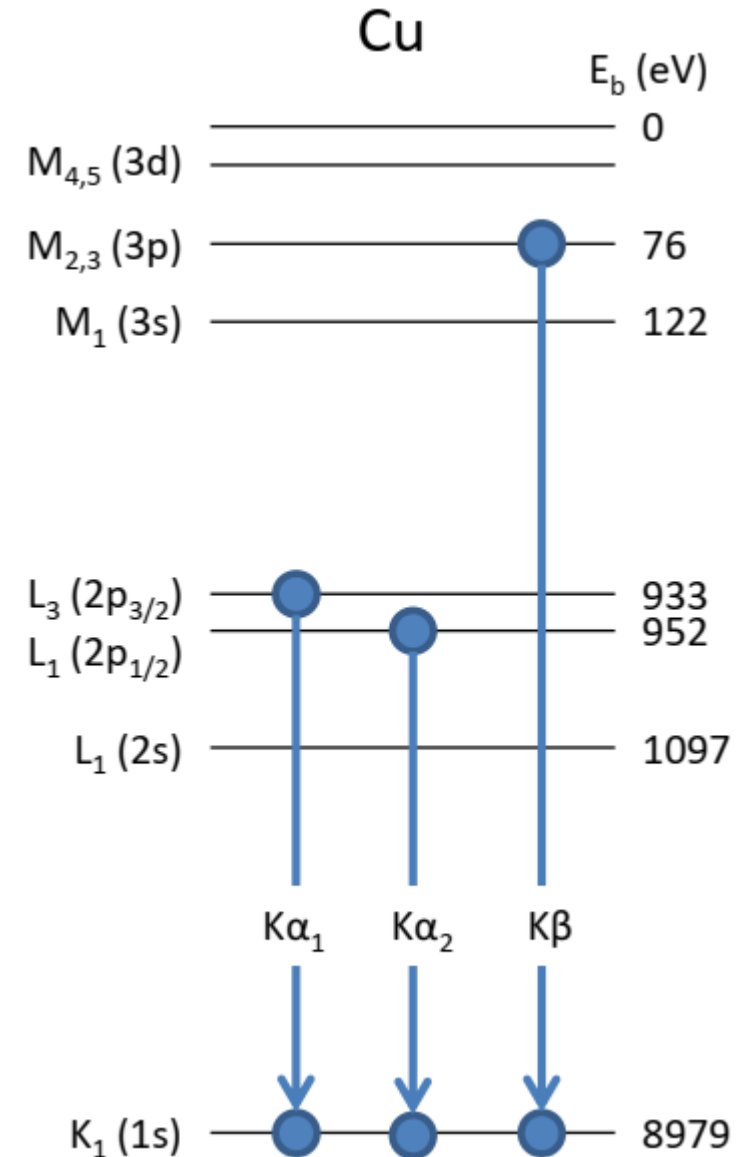
- linije iz podserija dodatno se razlikuju brojevima

(npr. CuK α_1)

L → K	K α
M → K	K β
M → L	L α
N → L	L β

(2) empirijsko označavanje (notacija)

- označavanje elektronskog prijelaza
→ piše se ljuska u kojoj je elektron završio i ljuska iz koje je elektron došao (npr. Cu KL_{III})



Döbelin (2024), <https://www.proflex-xrd.org/lecture-handouts/>

Rendgensko zračenje – oznake

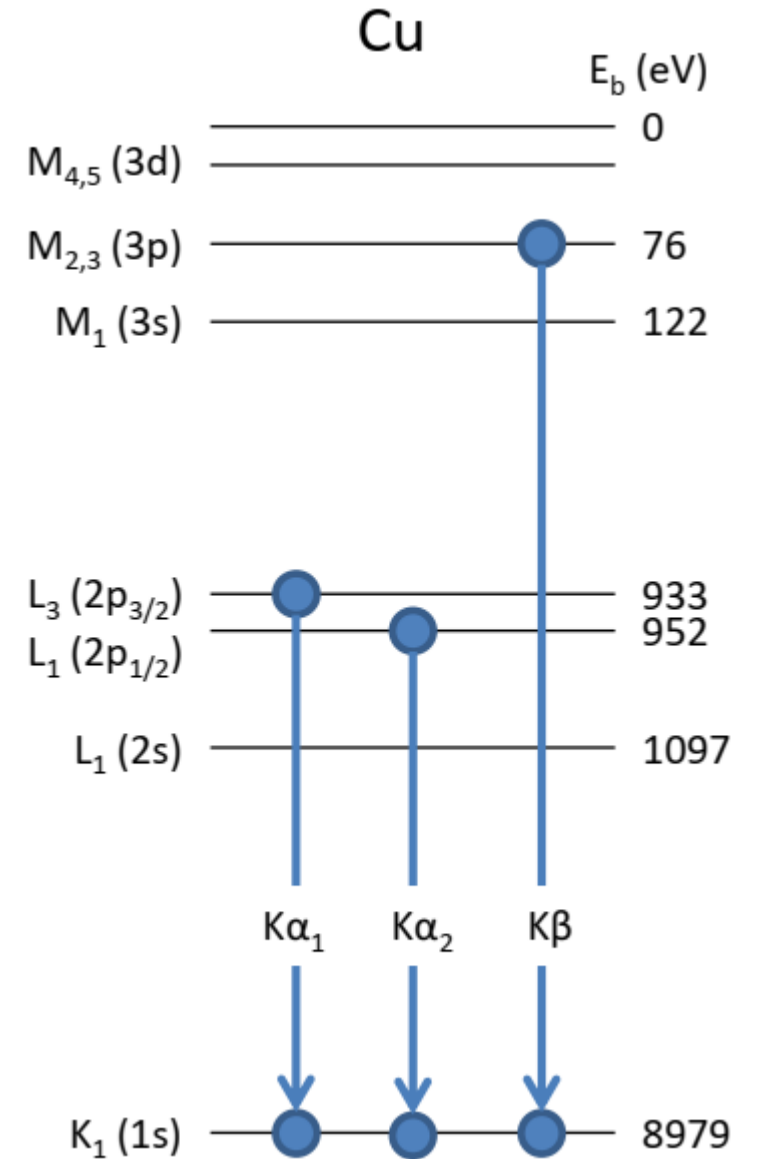
Energetski nivo	energija vezivanja [eV]
K	8978
L _{II}	953
L _{III}	933
M _{II}	78
M _{III}	75

linija	prijelaz	E[eV]	λ[Å]
K _{α₁}	KL _{III}	8046 8979-933	1,5411
K _{α₂}	KL _{II}	8027 8979-952	1,5448
K _β	KM _{III}	8903 8979-76	1,3928

$$E [\text{keV}] = \frac{12,4}{\lambda [\text{\AA}]}$$



$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12,4}{E [\text{keV}]}$$



Döbelin (2024), <https://www.proflex-xrd.org/lecture-handouts/>

Nastanak rendgenskog zračenja

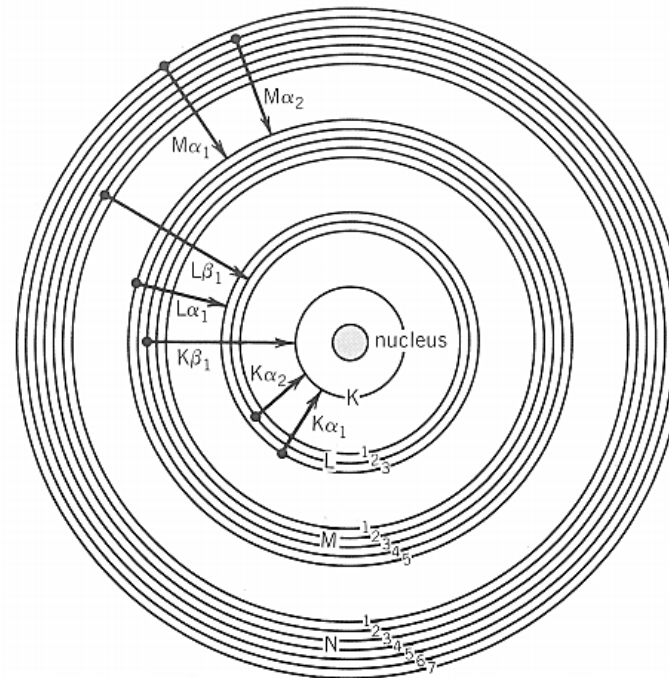
- ! Elementi niskog rednog broja emitiraju samo K linije.
- ! S porastom rednog broja spektar postaje kompleksniji.
- ! K linije nekog elementa imaju veće energije od L linija tog elementa, a njihova je energija viša od energije M linija.
- ! S porastom rednog broja elemenata rastu i energije njihovih K linija.

Neka opća pravila:

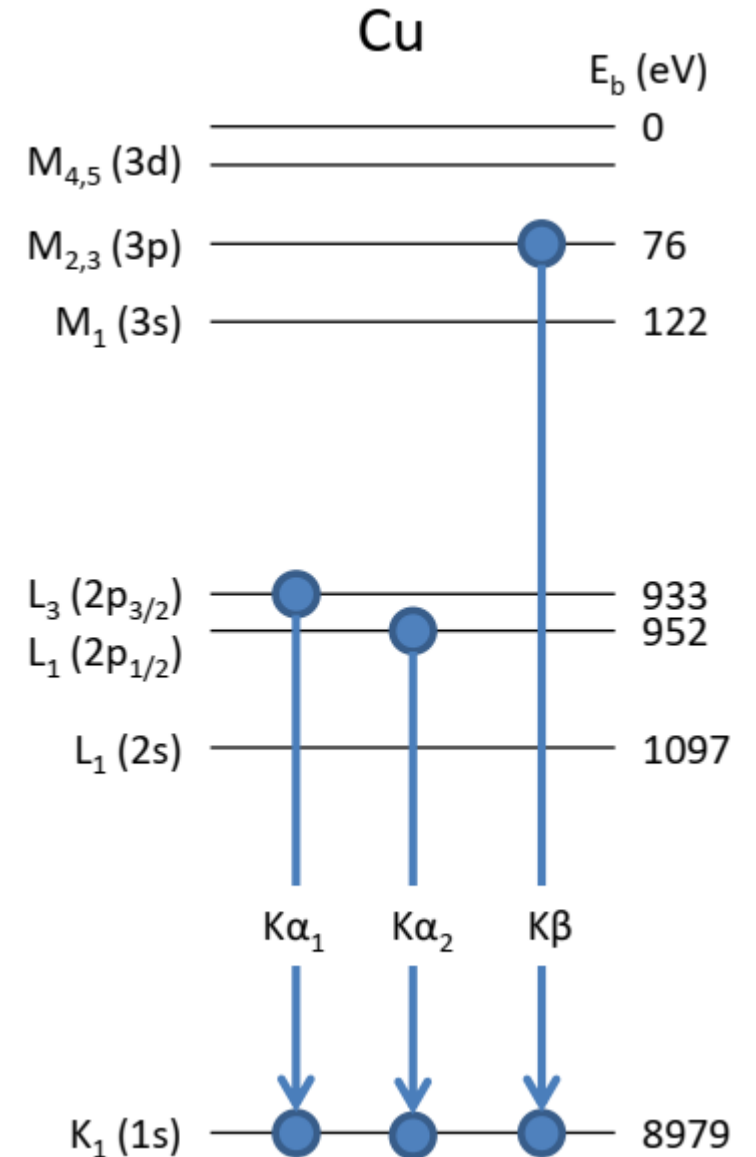
$$IK > IL > IM$$

$$IK\alpha_1 : IK\alpha_2 = 2 : 1$$

$$IK\beta \sim 15\text{--}30 \% IK\alpha$$



Preuzeto iz Klein (2002).

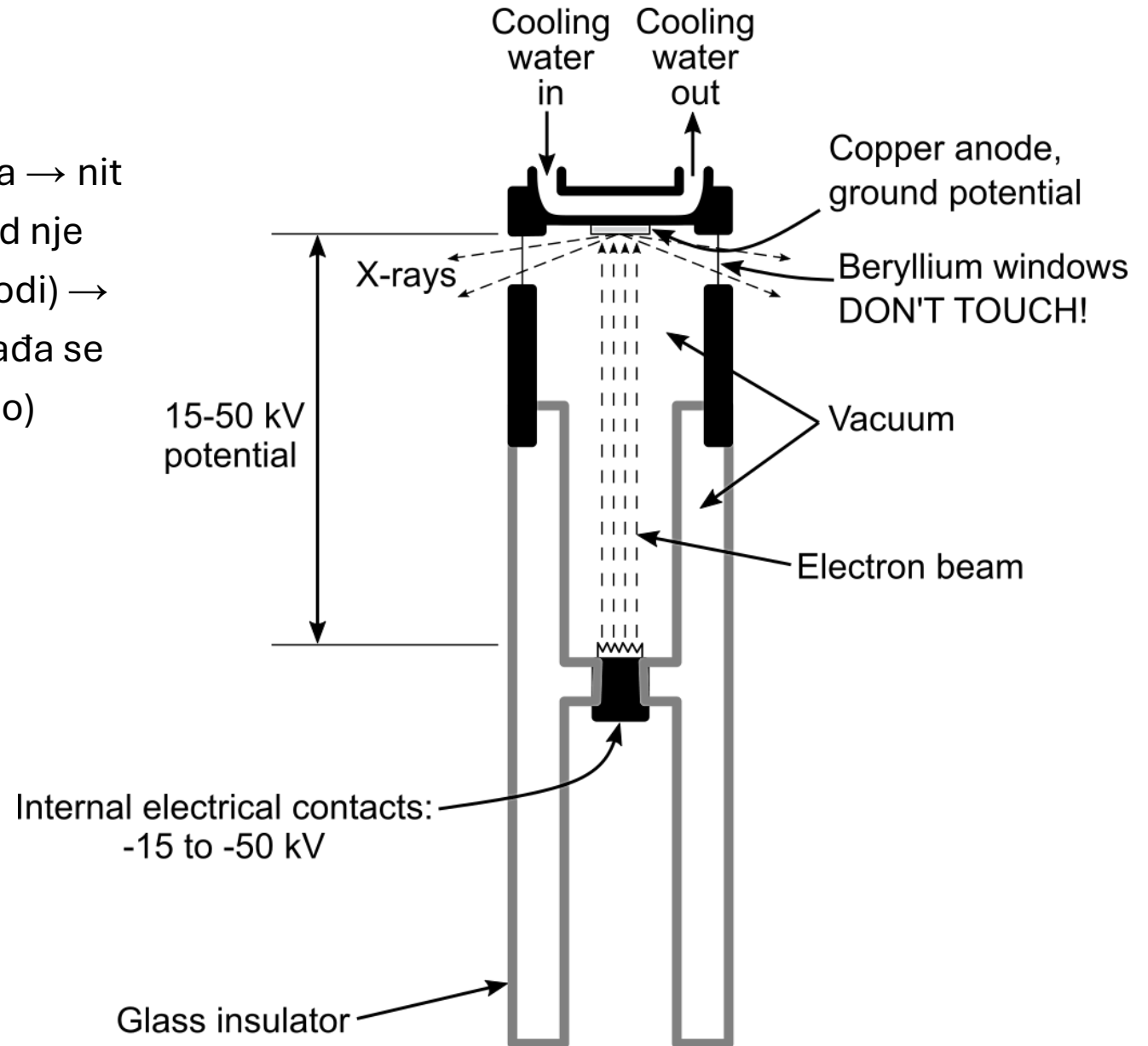
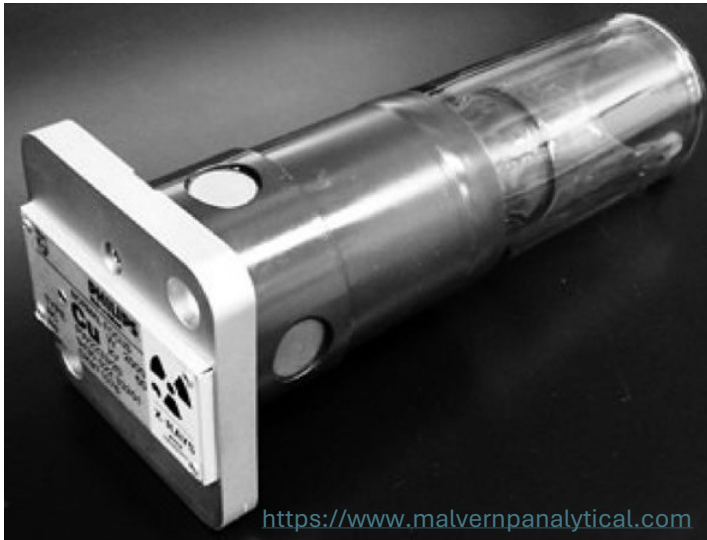


Döbelin (2024), <https://www.proflex-xrd.org/lecture-handouts/>

Izvor rendgenskog zračenja

(1) Rendgenska cijev

Princip rada: kroz volframsku nit propušta se struja → nit se zagrijava → otpušta elektrone → elektroni se od nje ubrzano udaljavaju i kreću se prema meti (antikatodi) → prilikom udara u metu (**Cu**, Co, Fe, Mn, Mo) oslobađa se rendgensko zračenje (kontinuirano i karakteristično)



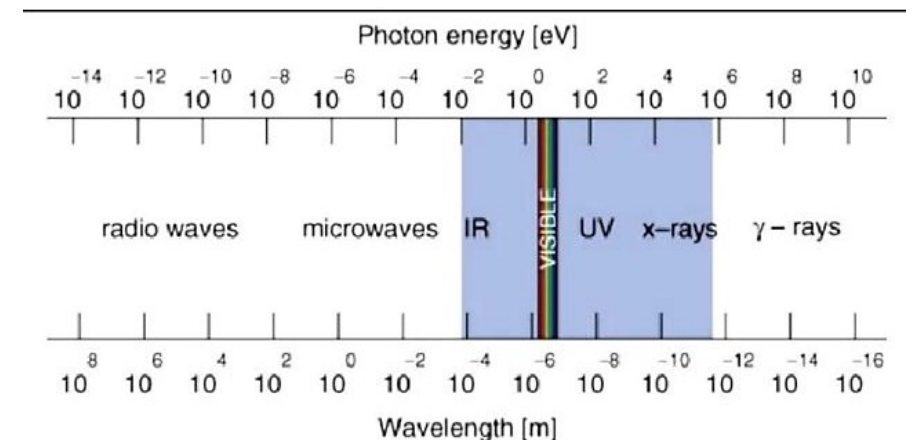
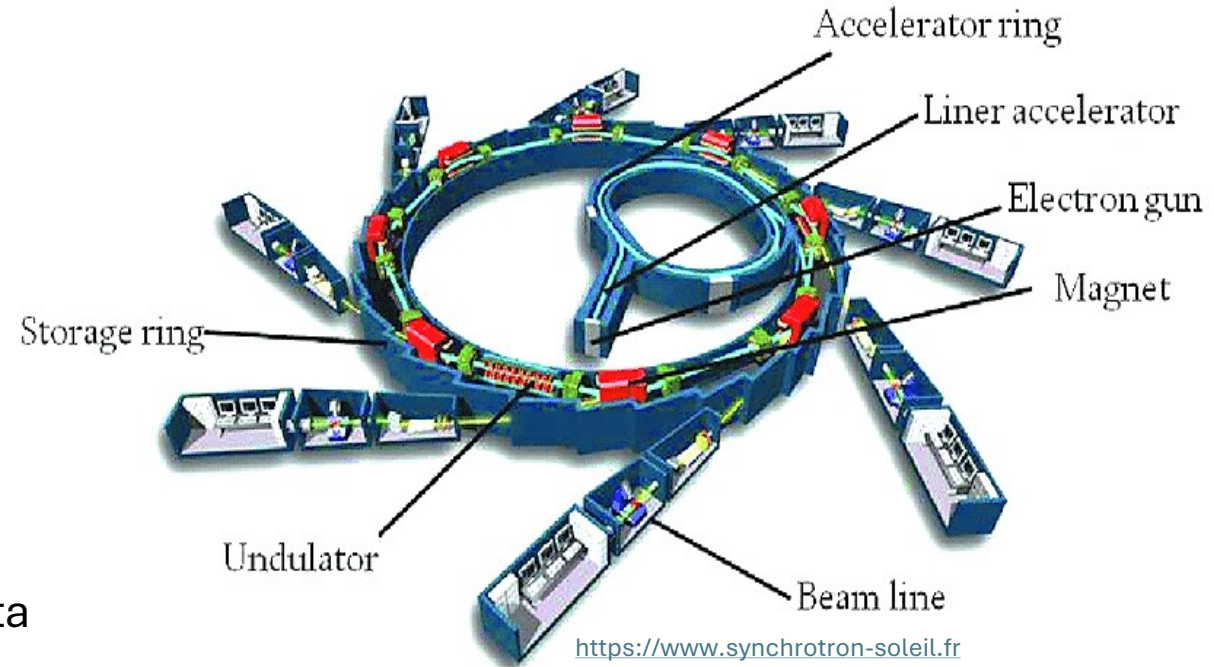
Izvor rendgenskog zračenja

(1) Rendgenska cijev

Princip rada: kroz volframsku nit propušta se struja → nit se zagrijava → otpušta elektrone → elektroni se od nje ubrzano udaljavaju i kreću se prema meti (antikatodi) → prilikom udara u metu (**Cu**, Co, Fe, Mn, Mo) oslobađa se rendgensko zračenje (kontinuirano i karakteristično)

(2) Sinhrotroni

Kružni akceleratori čestica → snop vrlo visokog intenziteta → moguće analize materijala koji se ne mogu analizirati na instrumentima opremljenim rendgenskim cijevima (npr. vrlo sitni uzorci)



How does a Synchrotron work?

https://www.youtube.com/watch?v=b3mEmE4Gu_A

Izvor rendgenskog zračenja

(1) Rendgenska cijev

Princip rada: kroz volframsku nit propušta se struja → nit se zagrijava → otpušta elektrone → elektroni se od nje ubrzano udaljavaju i kreću se prema meti (antikatodi) → prilikom udara u metu (**Cu**, Co, Fe, Mn, Mo) oslobađa se rendgensko zračenje (kontinuirano i karakteristično)

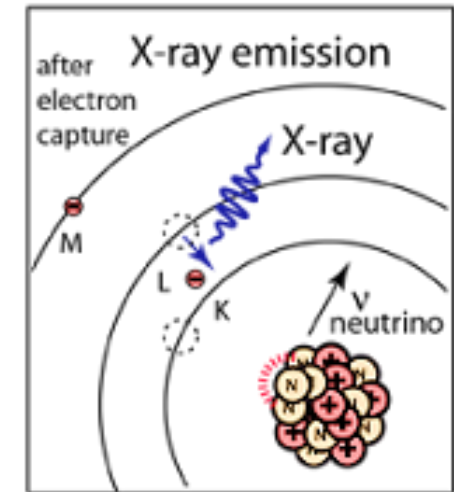
(2) Sinhrotroni

Kružni akceleratori čestica → snop vrlo visokog intenziteta → moguće analize materijala koji se ne mogu analizirati na instrumentima opremljenim rendgenskim cijevima (npr. vrlo sitni uzorci)

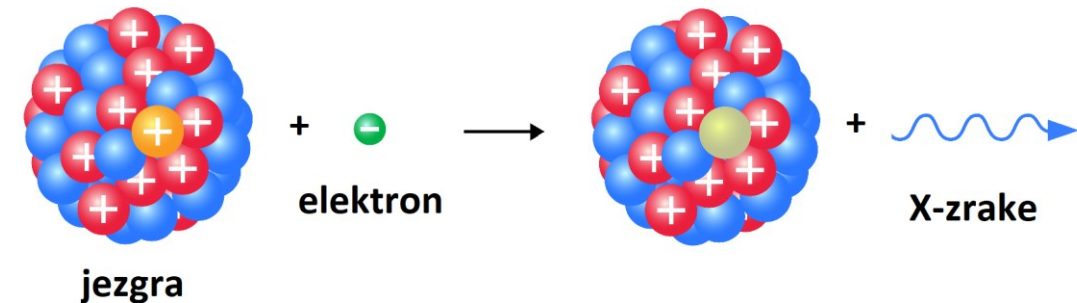
(3) Radiokativni raspad

Elektronski hvat: jezgra atoma prihvati elektron iz neke od unutrašnjih elektronskih ljuski ($e^- + p^+ \rightarrow n^0$; nastaje atom čiji je redni broj niži za 1) → vakancija → emisija karakterističnog rendgenskog zračenja

Primjer: $^{55}\text{Fe} \rightarrow ^{55}\text{Mn} + h\nu$



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

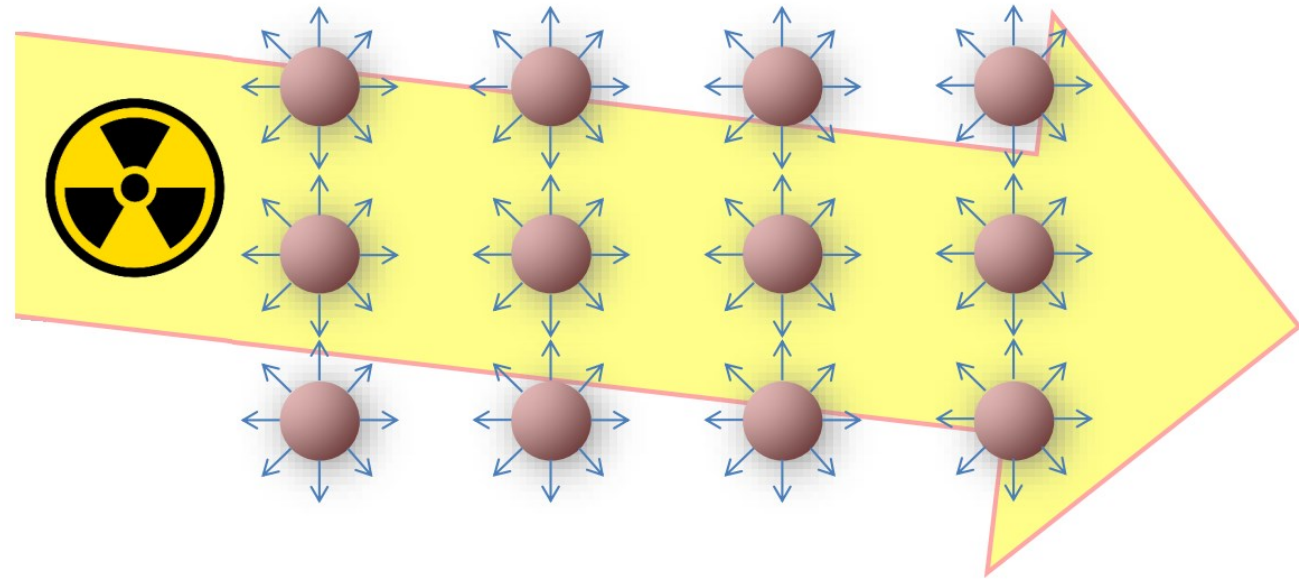


Difrakcija X-zraka na kristalu

Interakcija X-zraka sa kristalom

! Kada rendgensko zračenje dopiye do neke materije promjenjivo električno polje pobudi elektrone na periodičke oscilacije.

- predstavljaju izvor nove valne fronte X-zračenja koja se širi na sve strane = **raspršenje**
- emitiraju (raspršuju) rendgensko zračenje iste frekvencije i valne duljine kao i upadno rendgensko zračenje = **elastično (koherentno) raspršenje**



Döbelin (2024), <https://www.profex-xrd.org/lecture-handouts/>

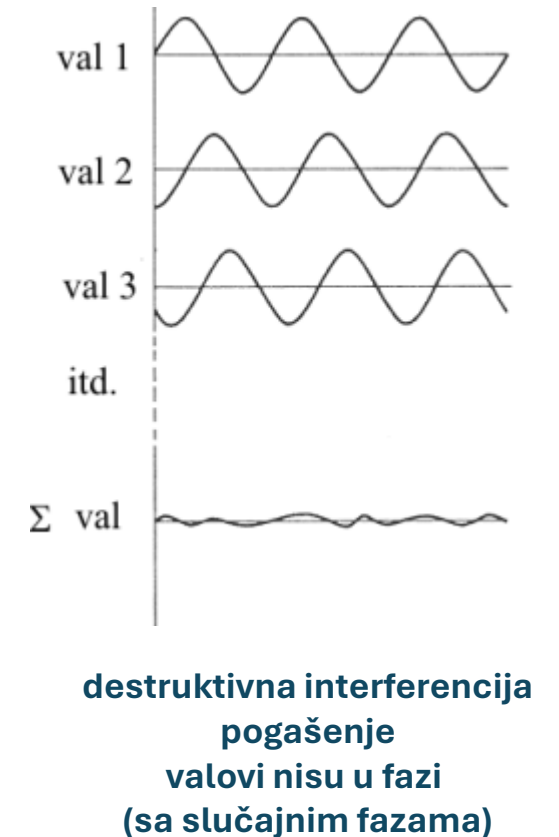
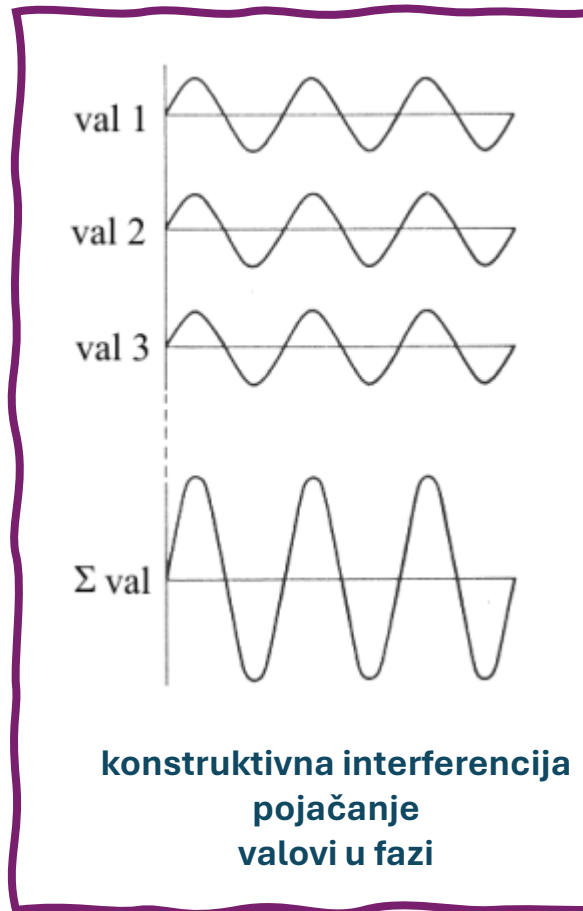
Difrakcija X-zraka na kristalu

Interakcija X-zraka sa kristalom

! Kada rendgensko zračenje doprije do neke materije promjenjivo električno polje pobudi elektrone na periodičke oscilacije.

- predstavljaju izvor nove valne fronte X-zračenja koja se širi na sve strane = **raspršenje**
- emitiraju (raspršuju) rendgensko zračenje iste frekvencije i valne duljine kao i upadno rendgensko zračenje = **elastično (koherentno) raspršenje**

DIFRAKCIJA = pojava pojačanja koherentno raspršenog rendgenskog zračenja uslijed interferencije



Preuzeto iz Azároff (1968): Elements of X-ray crystallography. McGraw-Hill

Difrakcija X-zraka na kristalu

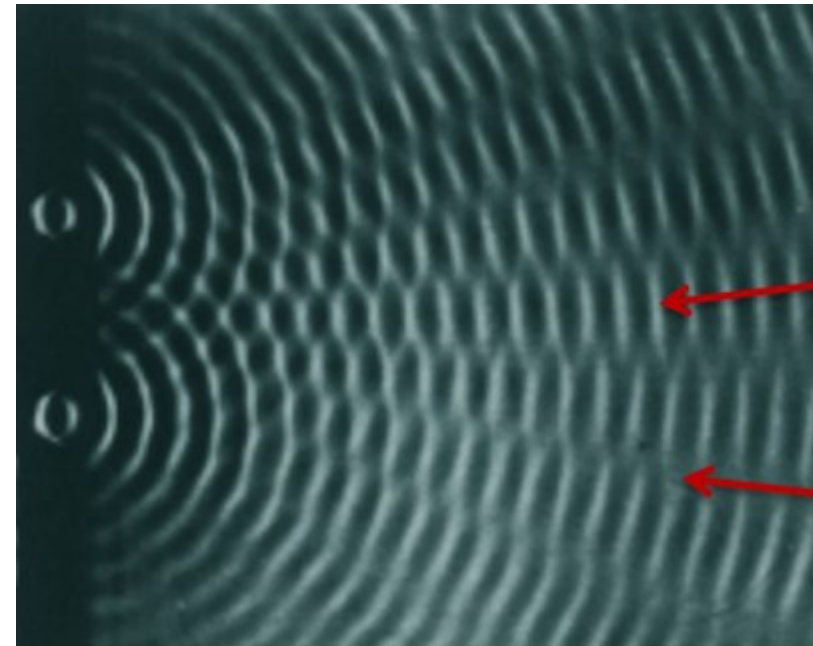
Interakcija X-zraka sa kristalom

! Kada rendgensko zračenje doprije do neke materije promjenjivo električno polje pobudi elektrone na periodičke oscilacije.

→ predstavljaju izvor nove valne fronte X-zračenja koja se širi na sve strane = **raspršenje**

→ emitiraju (raspršuju) rendgensko zračenje iste frekvencije i valne duljine kao i upadno rendgensko zračenje = **elastično (koherentno) raspršenje**

DIFRAKCIJA = pojava pojačanja koherentno raspršenog rendgenskog zračenja uslijed interferencije



<https://wiki.anton-paar.com>

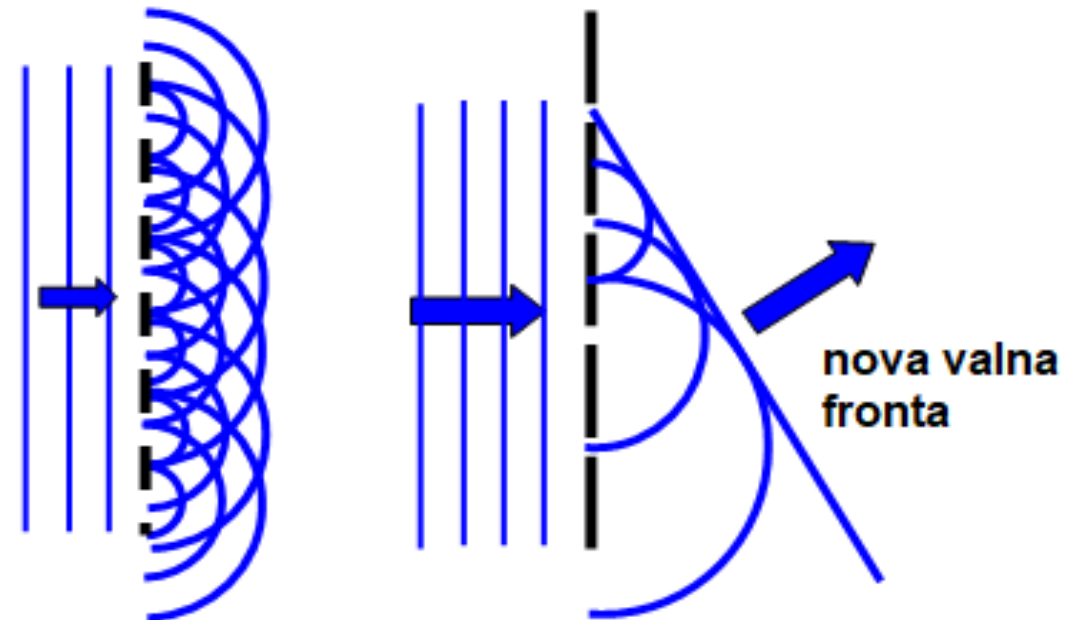
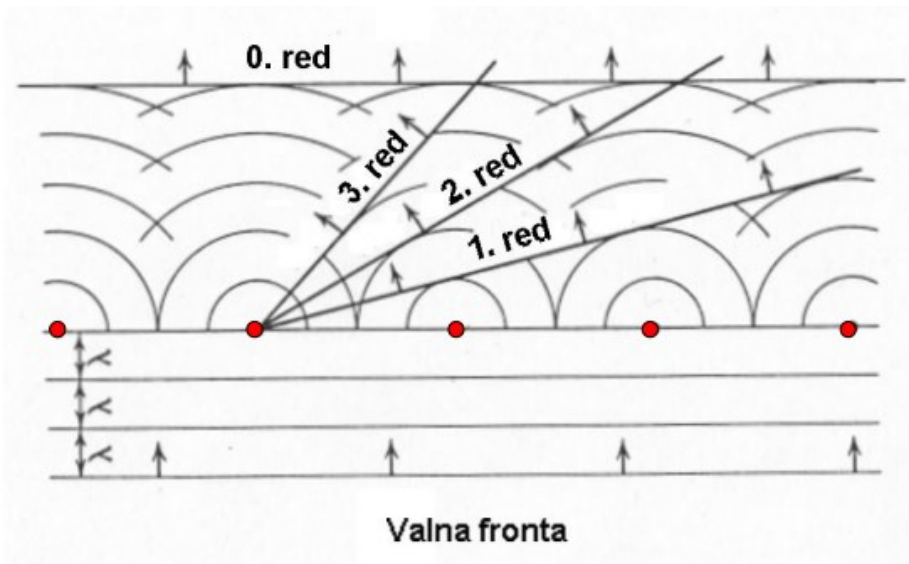
Širenje X-zraka

! Difraktirano zračenje širi se samo u određenim smjerovima.

→ okomito na zajedničke fronte valova koji se razlikuju u hodu za cijeli broj valnih duljina

→ redovi difraktiranog zračenja: 0., 1., 2., ...

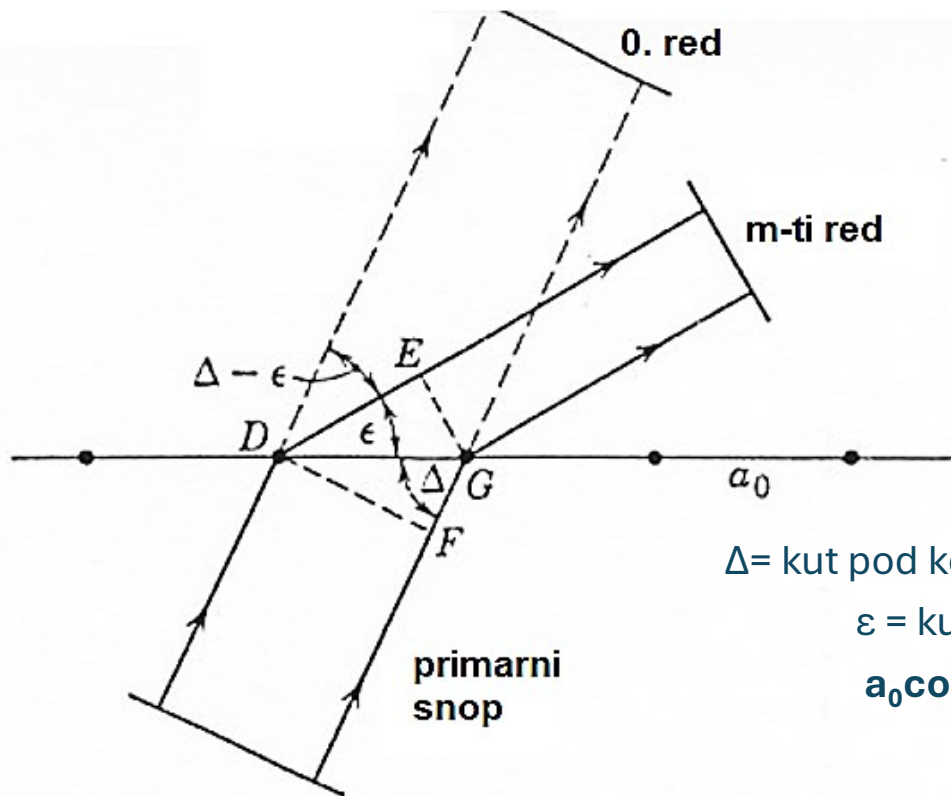
- 0. red – paralelno s primarnom valnom frontom
- difraktirano zračenje viših redova – razlika u fazi za neki cijeli broj valnih duljina



<https://www.schoolphysics.co.uk>

Difrakcija X-zraka na kristalu

! Kako bi bili zadovoljeni uvjeti za konstruktivnu interferenciju, razlika u hodu (Δ) među valovima raspršenim na susjednim atomima mora biti cijeli broj valnih duljina ($n\lambda$).



$$DE - FG = m\lambda$$

$$DE = a_0 \cos \epsilon$$

$$FG = a_0 \cos \Delta$$

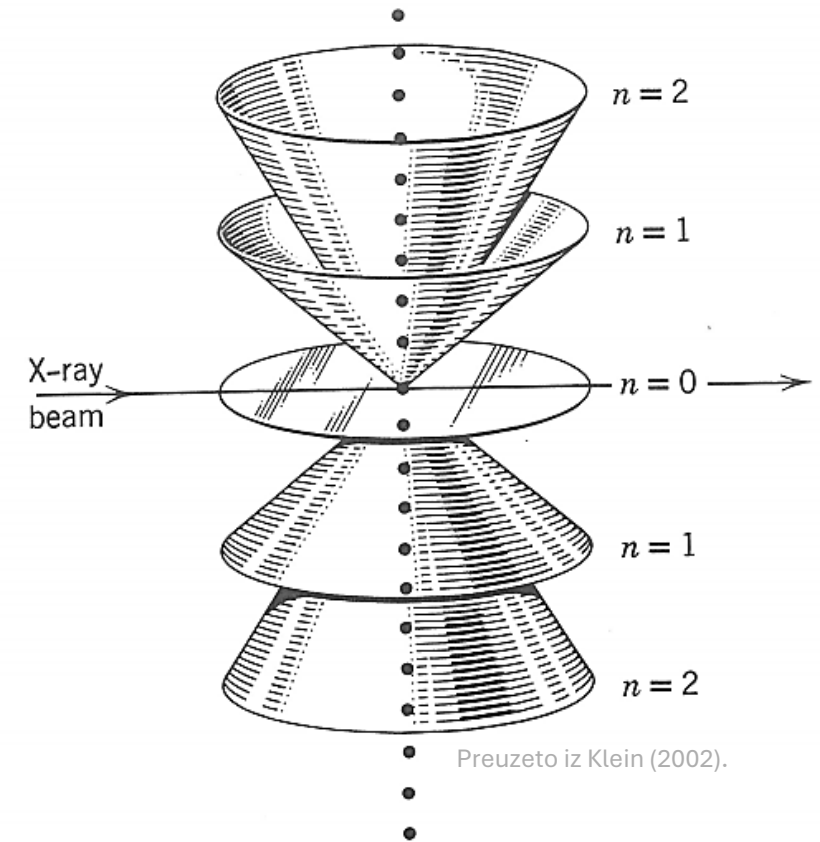
a_0 = razmak među atomima

Δ = kut pod kojim primarni snop zraka pada na niz atoma

ϵ = kut pod kojim se šire difraktirane zrake

$$a_0 \cos \epsilon - a_0 \cos \Delta = a_0 (\cos \epsilon - \cos \Delta) = m\lambda$$

Laueove jednadžbe



Preuzeto iz Klein (2002).

**difrakcijski stošci na
nizu atoma
(primarni snop pada
okomito na niz, $\Delta=90^\circ$)**

! Difraktirane zrake u 3D prostoru šire se u obliku plašta stošca.

Difrakcija X-zraka na kristalu

! Kako bi bili zadovoljeni uvjeti za konstruktivnu interferenciju, razlika u hodu (Δ) među valovima raspršenim na susjednim atomima mora biti cijeli broj valnih duljina ($n\lambda$).

Kristal = trodimenzionalna prostorna rešetka

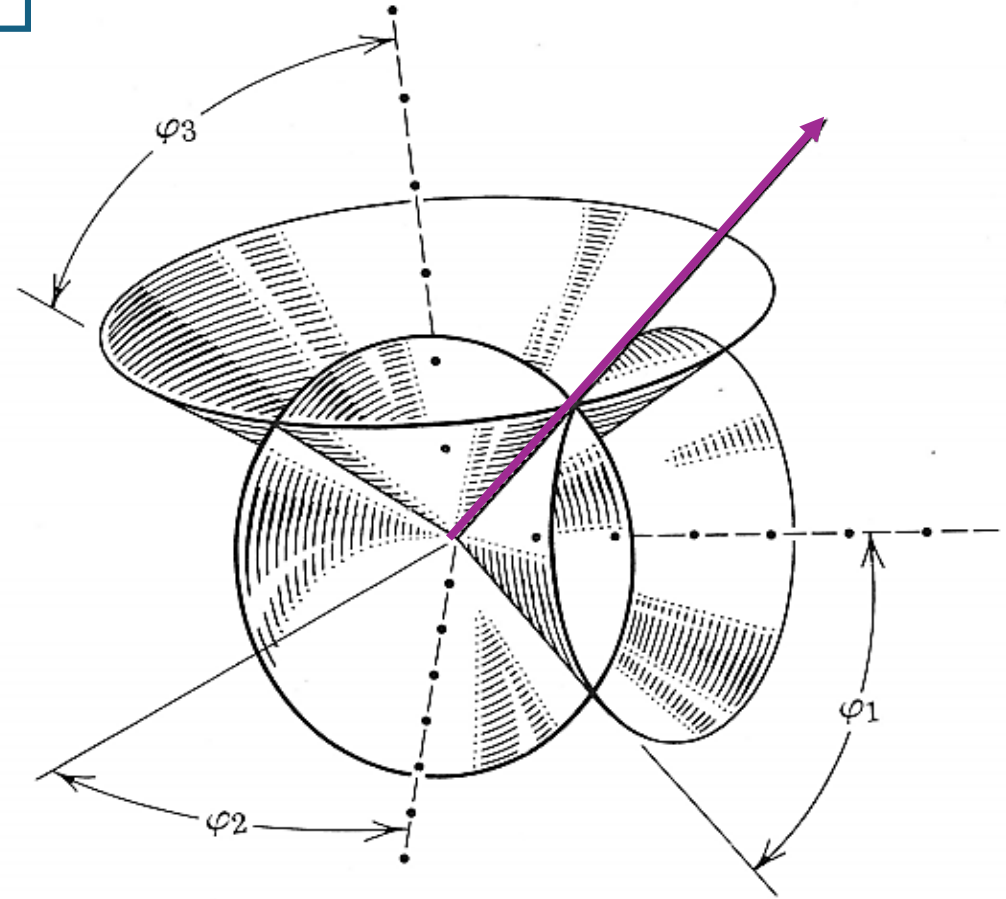
→ da bi došlo do difrakcije na prostornoj rešetki istovremeno moraju biti zadovoljeni uvjeti za 3 niza atoma = sjecište 3 stošca

$$a_0 (\cos \varepsilon_1 - \cos \Delta_1) = m\lambda$$

$$b_0 (\cos \varepsilon_2 - \cos \Delta_2) = p\lambda$$

$$c_0 (\cos \varepsilon_3 - \cos \Delta_3) = q\lambda$$

Laueove jednadžbe



Preuzeto iz Klein (2002).

Difrakcija X-zraka na kristalu

! Kako bi bili zadovoljeni uvjeti za konstruktivnu interferenciju, razlika u hodu (Δ) među valovima raspršenim na susjednim atomima mora biti cijeli broj valnih duljina ($n\lambda$).



Rendgenske zrake difraktiraju se na način kao da se reflektiraju s ravnina u kristalu.

$$\Delta = GE + EH = 2 \cdot GE = 2d \cdot \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

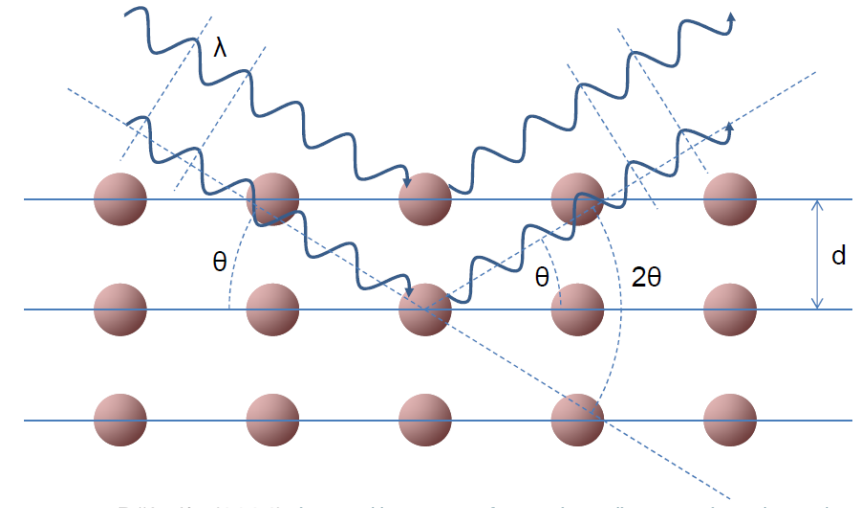
Braggov zakon

n – cijeli broj

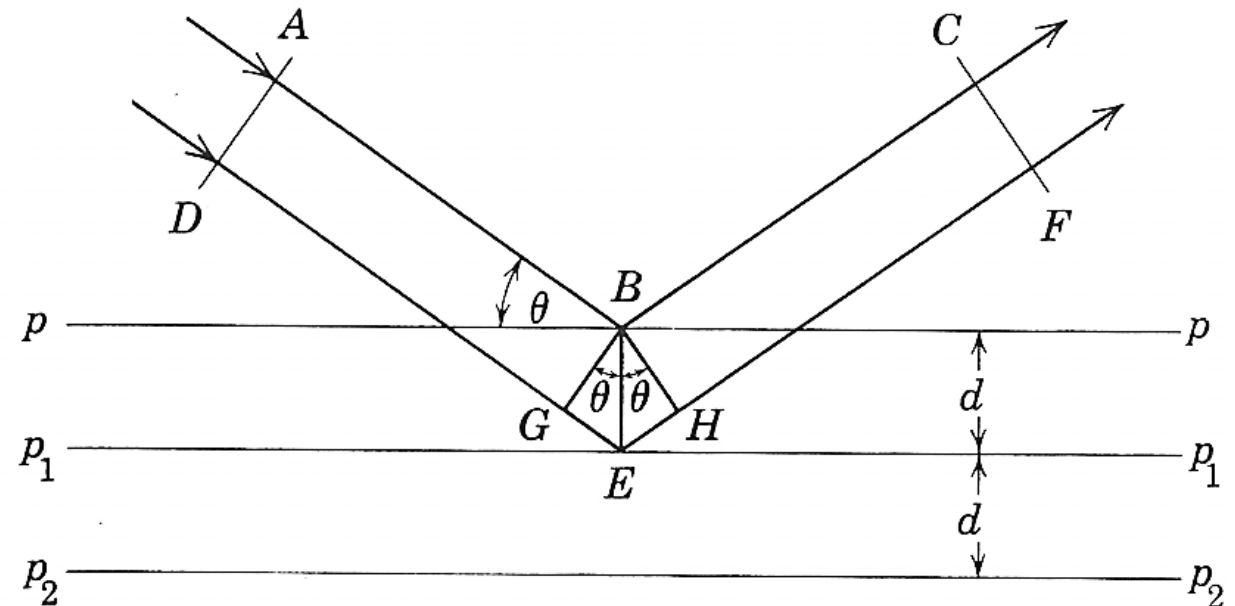
λ – valna duljina upadnog zračenja

d – međumrežni razmak

θ – kut između primarne i difraktirane zrake s određenom mrežnom ravninom



Döbelin (2024), <https://www.proflex-xrd.org/lecture-handouts/>

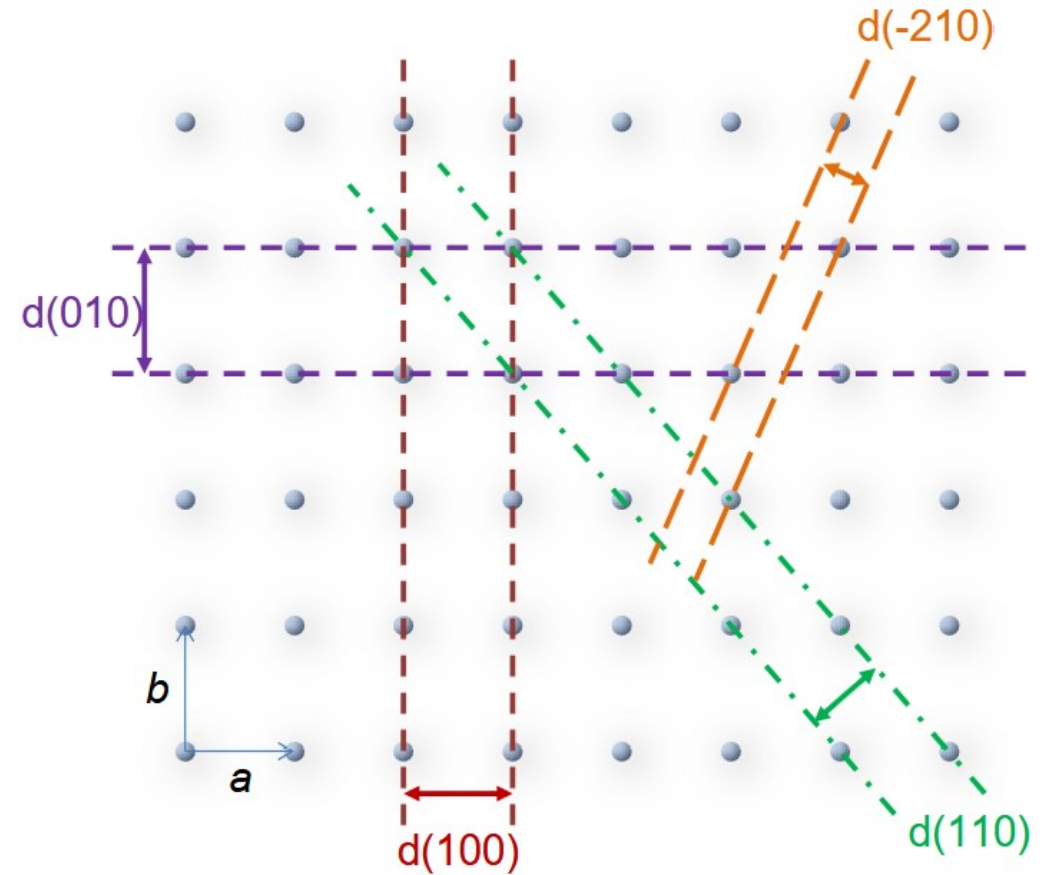


Mrežne ravnine

Mrežne ravnine = zamišljene ravnine u kristalu u kojima leže atomi.

- imaju određenu orijentaciju koja je definirana odnosom prema kristalografskim osima
- Millerovi indeksi (hkl) → definiraju čitav niz paralelnih i međusobno jednako udaljenih mrežnih ravnina = set mrežnih ravnina ("familija" mrežnih ravnina)

međumrežni razmak (d) = udaljenost između dvije istovrsne mrežne ravnine



Döbelin (2024), <https://www.profex-xrd.org/lecture-handouts/>

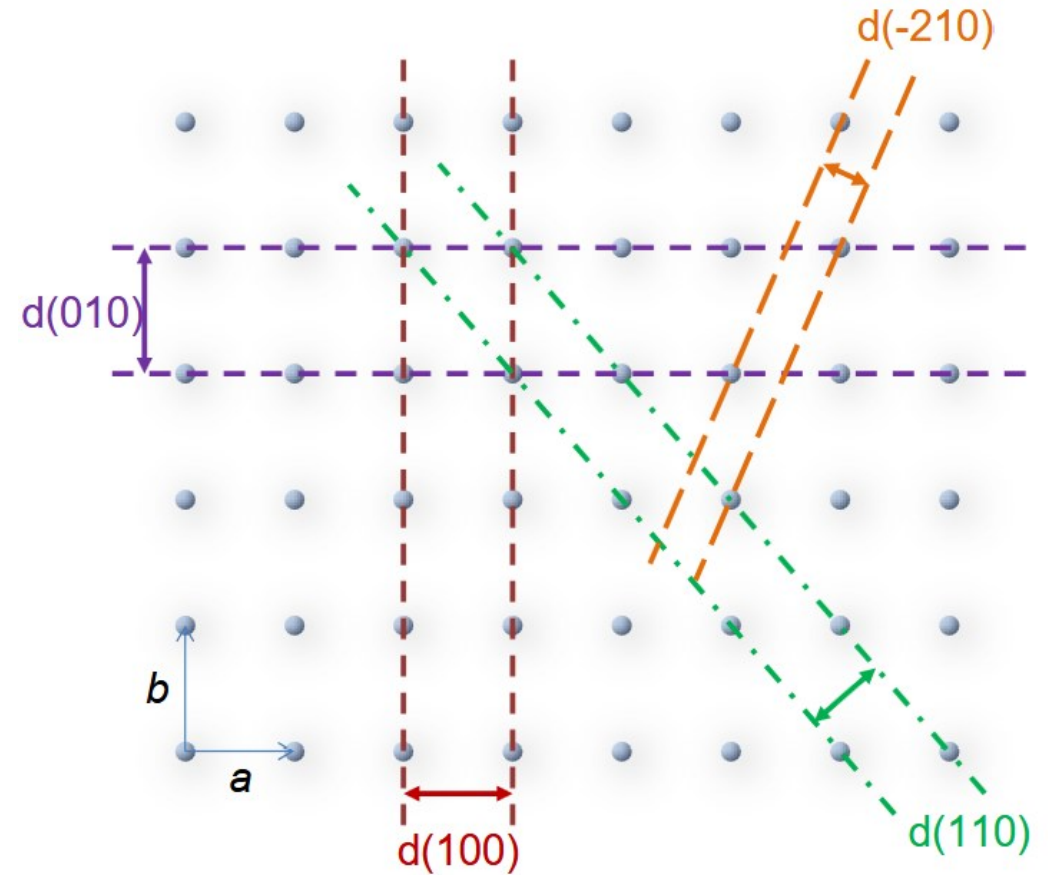
veći Millerovi indeksi $\leftrightarrow$ manji međumrežni razmak $\leftrightarrow$ manji broj točaka na mrežnoj ravnini

Međumrežni razmak

Izračun međumrežnog razmaka

Kubični sustav:
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Rompski sustav:
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}}}$$



Döbelin (2024), <https://www.profex-xrd.org/lecture-handouts/>

Općenito:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Rendgenska difrakcijska analiza

Upotreba rendgenske difrakcije:

1. Strukturna određivanja
2. Kvalitativna fazna analiza
3. Kvantitativna fazna analiza

Metode analize – s obzirom na vrstu uzorka:

1. Metoda monokristala
2. Metoda praha

Tehnike analize – s obzirom na način bilježenja difraktiranog zračenja:

1. Filmske – na fotografskom filmu (prije) → X-zrake izazivaju zacrnjenje filma
– danas CCD kamere
2. Brojačke – X-zrake (fotoni) se u detektoru pretvaraju u impulse (elektrone)

Metode analize

Metoda monokristala

(≤ 1 mm veličine)

Ako kristal miruje mala je vjerojatnost da će neke mrežne ravnine biti baš u takvom položaju da bude zadovoljen Braggov zakon.

→ tijekom eksperimenta kristal* i/ili film se **zakreću**

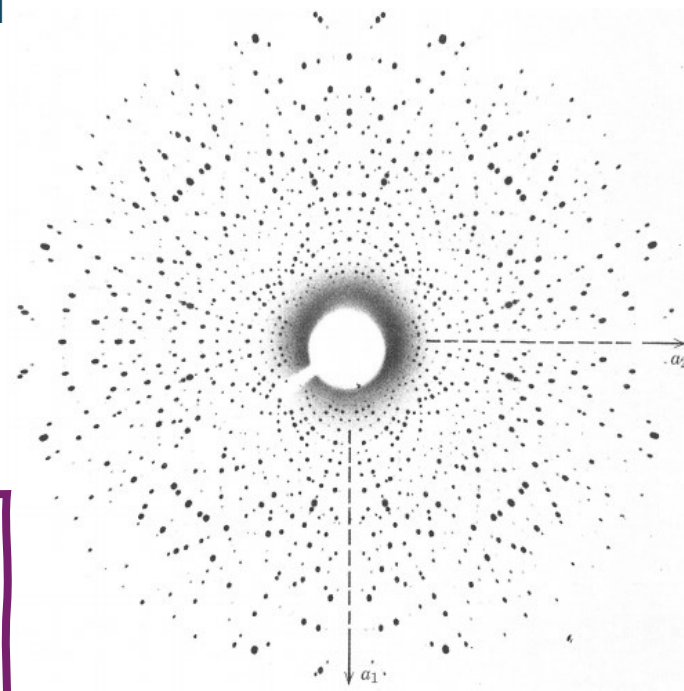
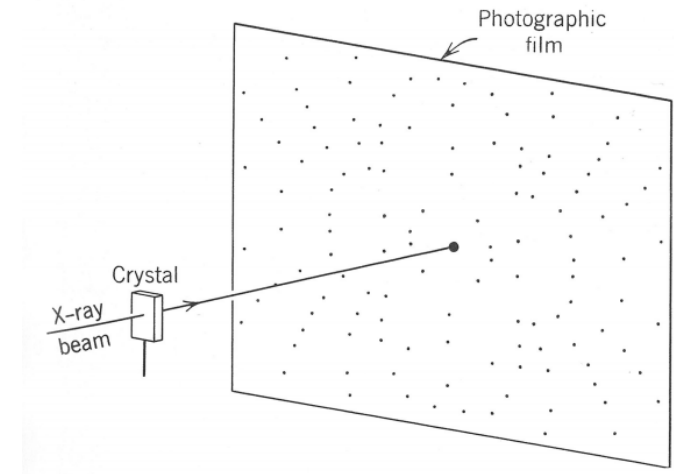
* kristal se zakreće oko jedne kristalografske osi (podudara se s osi kamere)

! Ali i tada do difrakcije dolazi samo u određenim smjerovima.

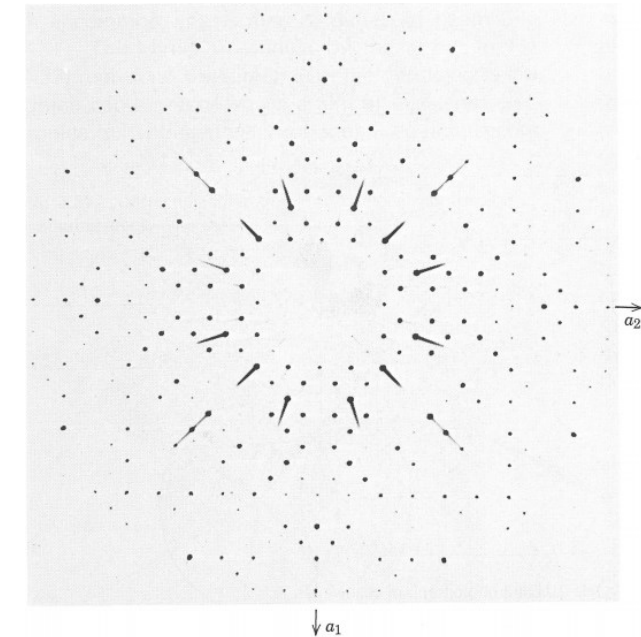
→ na filmu zabilježene samo točke ili pjege

Upotreba:

- **određivanje kristalnih struktura** na temelju prikupljenih podataka o intenzitetima difraktiranog zračenja s velikog broja različitih mrežnih ravnina
- određivanje **dimenzija jedinične ćelije**

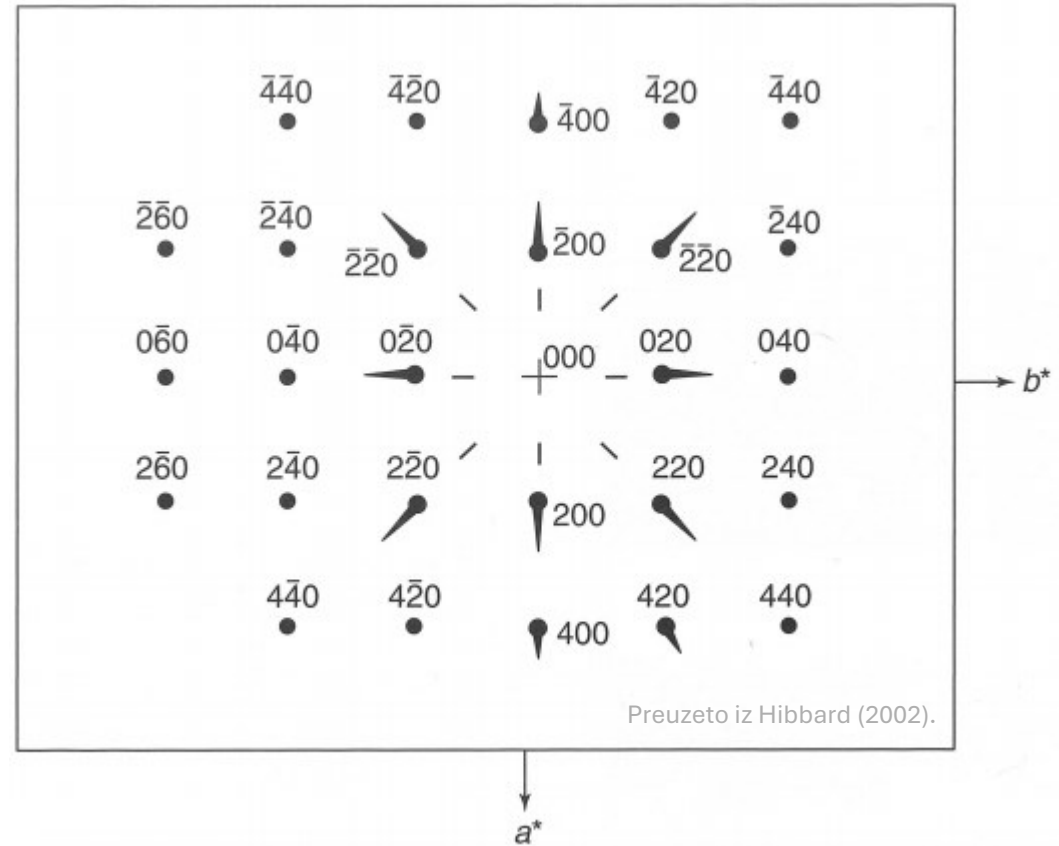
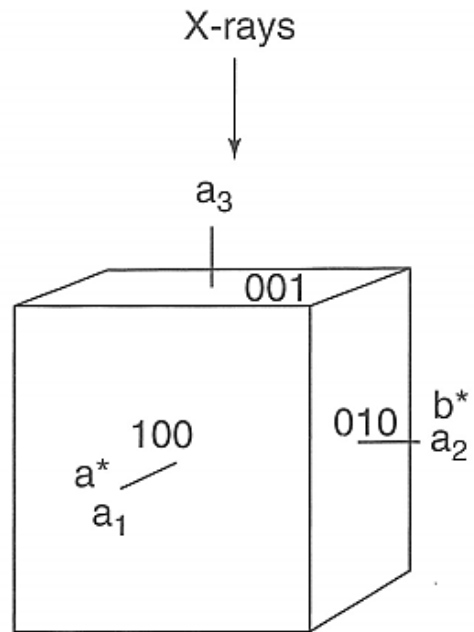


Laueova metoda
na kristalu vezuvijana



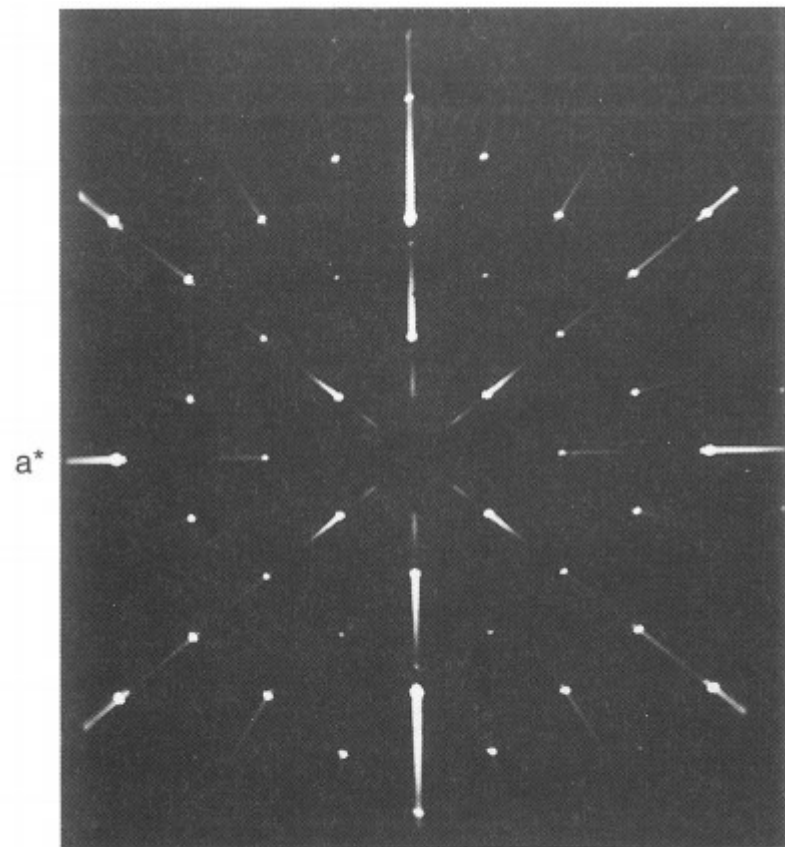
precesijska metoda
na kristalu vezuvijana

Mrežne ravnine

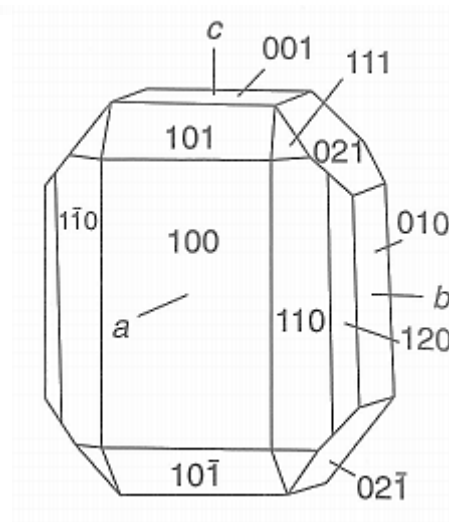


rendgenski uzorak za kristal halita

Mrežne ravnine

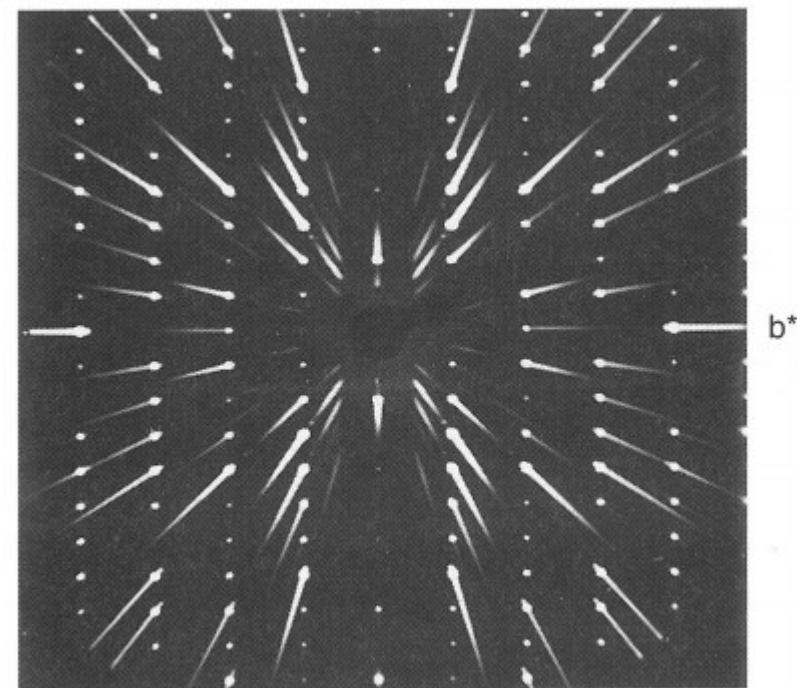
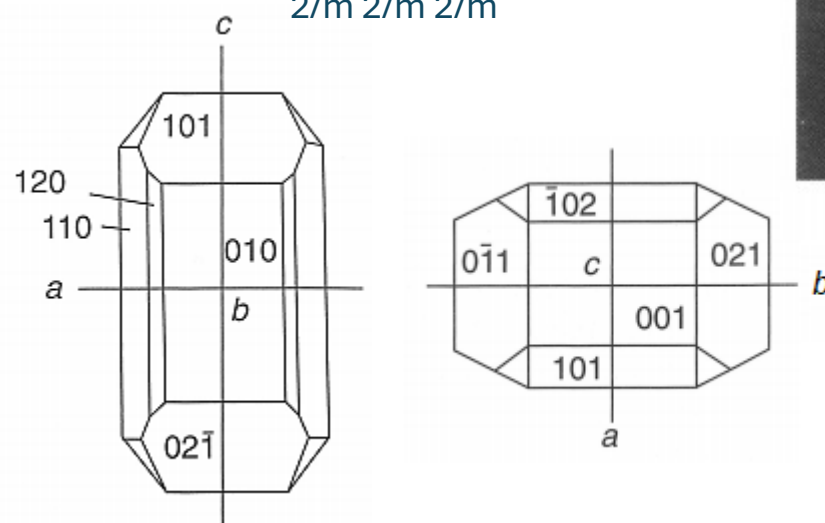


duž osi b



rendgenski uzorci dobiveni na kristalu forsterita

Mg_2SiO_4
2/m 2/m 2/m



duž osi c

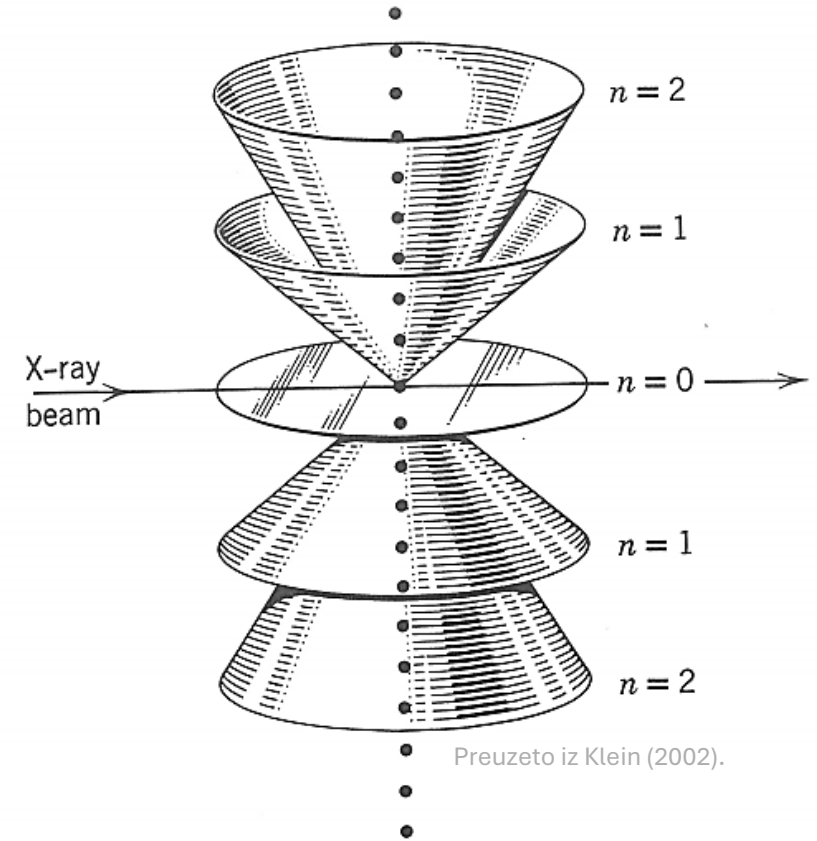
Metode analize

Metoda monokristala

- t = perioda kristalne rešetke u smjeru kristalografske osi namještene paralelno s osi kamere → **parametri jedinične ćelije**
- y_n = razmak slojnih linija od nulte slojne linije (n = red difraktiranog zračenja, tj. broj slojne linije)
- r = radijus kamere
- λ = valna duljina zračenja, okomito na os kamere

Upotreba:

- **određivanje kristalnih struktura** na temelju prikupljenih podataka o intenzitetima difraktiranog zračenja s velikog broja različitih mrežnih ravnina
- određivanje **dimenzija jedinične ćelije**



Kako?

- zakretanje kristala oko jedne kristalografske osi (koja se poklapa sa osi kamere)
- snop X-zraka pada točno okomito na tu os

Metode analize

Metoda monokristala

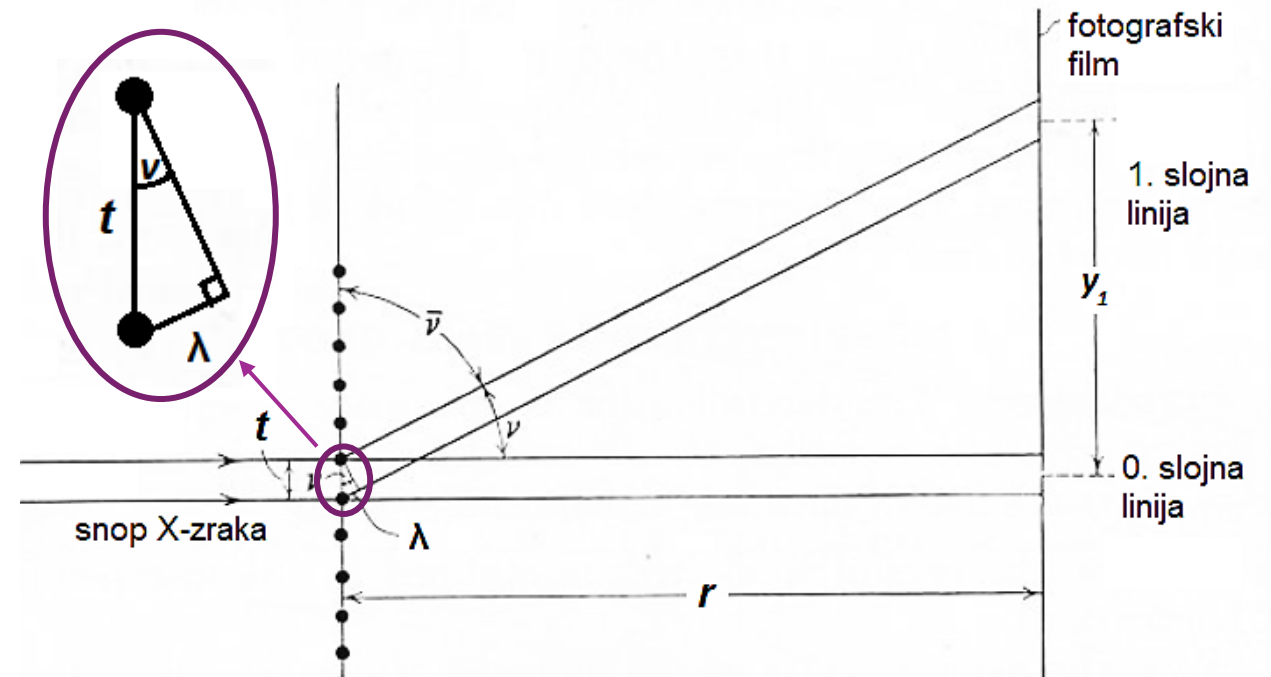
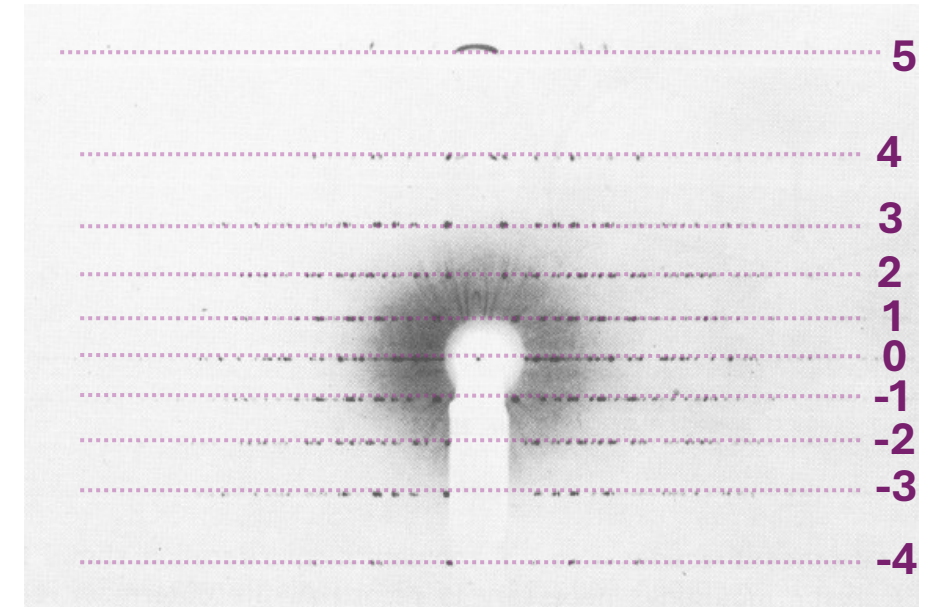
- t = perioda kristalne rešetke u smjeru kristalografske osi namještene paralelno s osi kamere → **parametri jedinične ćelije**
- y_n = razmak slojnih linija od nulte slojne linije (n = red difraktiranog zračenja, tj. broj slojne linije)
- r = radijus kamere
- λ = valna duljina zračenja, okomito na os kamere

$$\operatorname{tg} v = y_n / r$$

$$t = n\lambda / \sin v$$

Upotreba:

- **određivanje kristalnih struktura** na temelju prikupljenih podataka o intenzitetima difraktiranog zračenja s velikog broja različitih mrežnih ravnina
- određivanje **dimenzija jedinične ćelije**



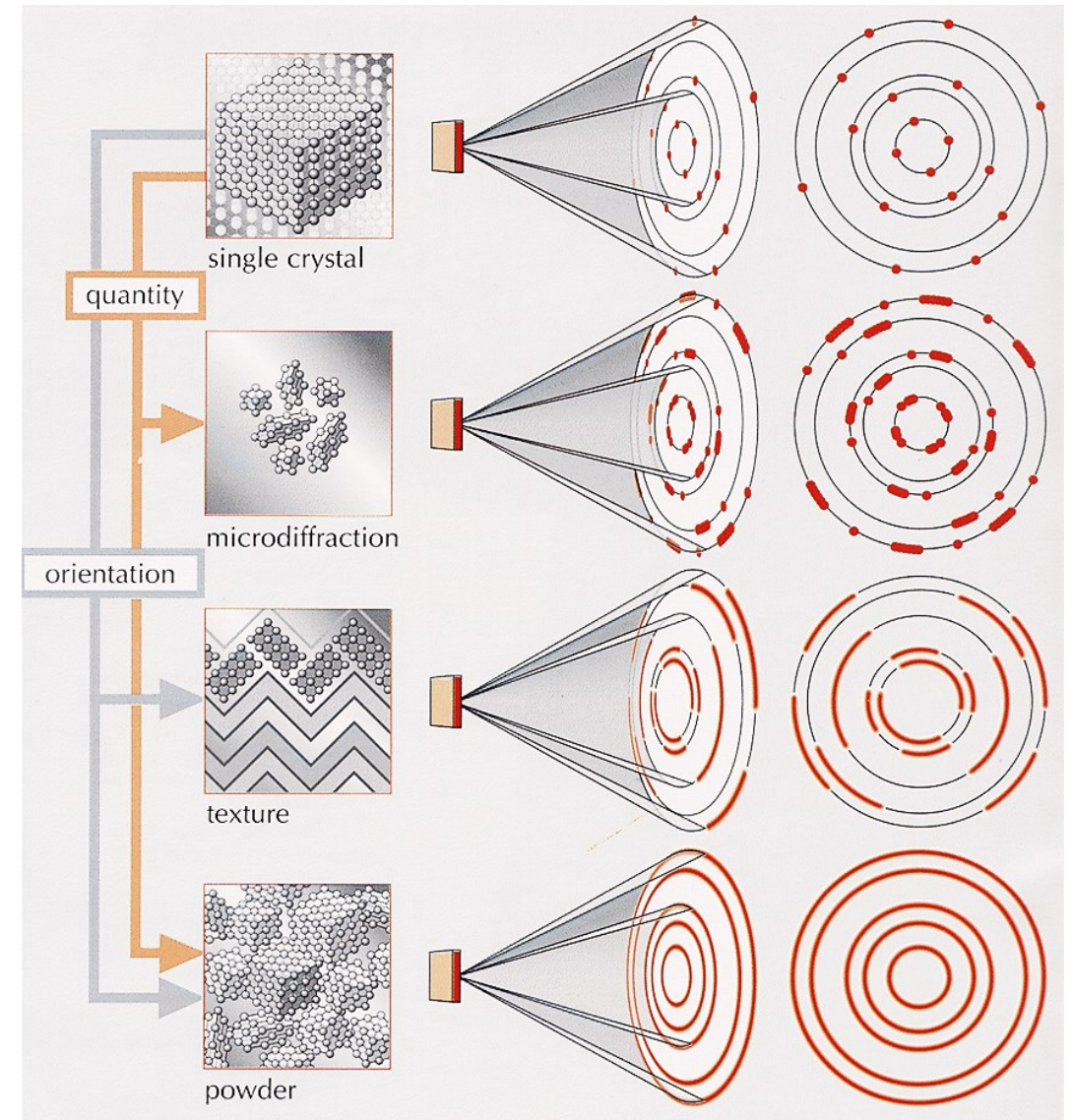
Metode analize

Metoda praha

- uzorak se prema definiciji sastoji od **bezbroj čestica** (veličine par do nekoliko desetaka μm) pravilne unutrašnje građe koje su u prostoru **orijentirane na sve moguće načine (nasumična, statistička orijentacija)**
→ sve mrežne ravnine mogu doći u položaj koji zadovoljava Braggov zakon

Upotreba:

- određivanje kristaliziranosti materijala
- **kvalitativna fazna analiza**
- kvantitativna fazna analiza
- određivanje kristalne strukture (npr. dimenzija jedinične ćelije)
- određivanje stabilnosti pojedinih polimorfnih modifikacija (potreban instrument koji omogućava snimanje na povišenim temperaturama i tlakovima)
- određivanje veličine čestica

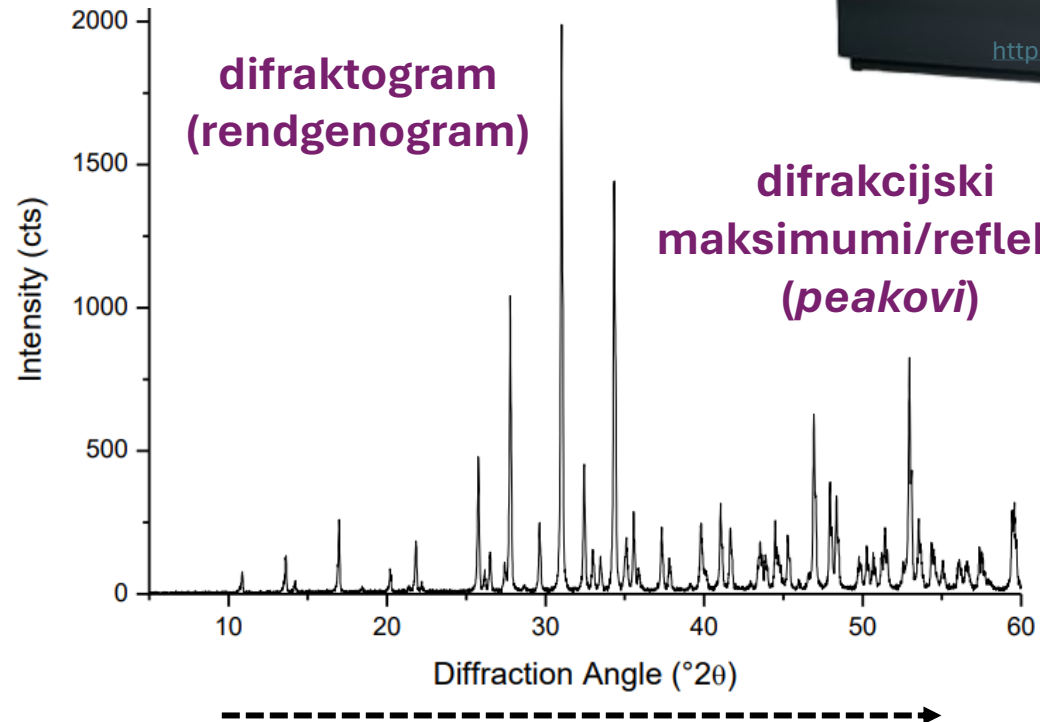
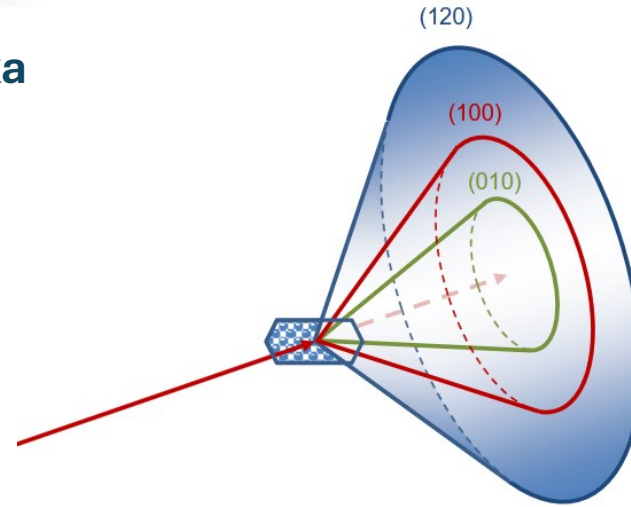
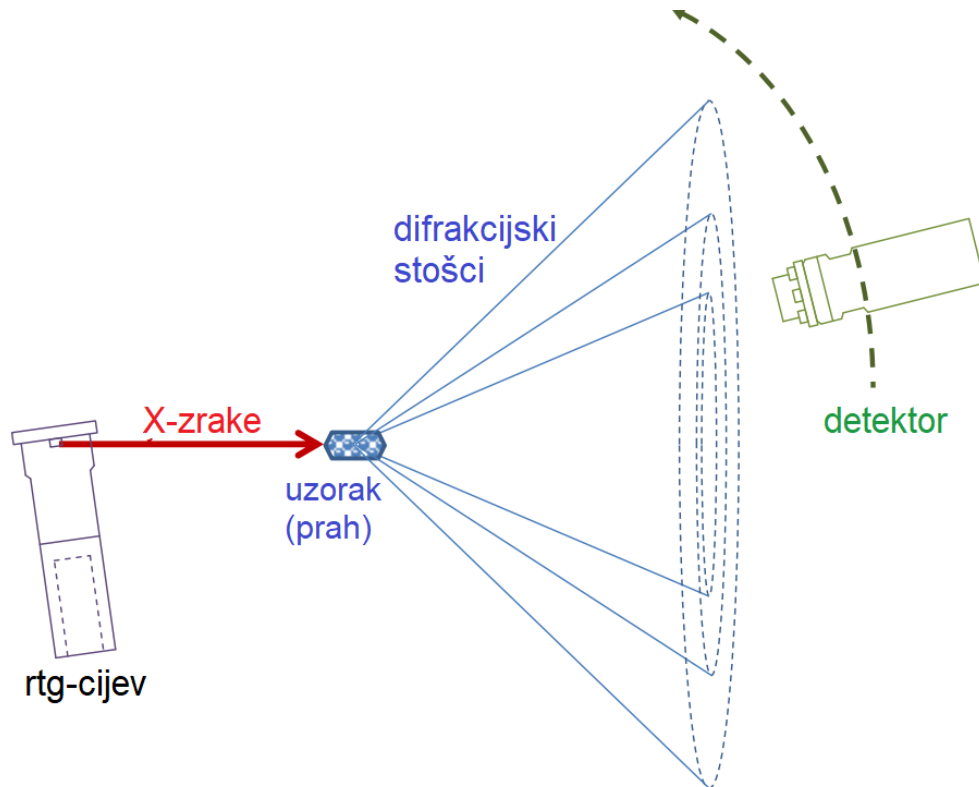


Metode analize

Metoda praha – registracija difraktiranih zraka

(1) na brojaču – difraktometar za prah

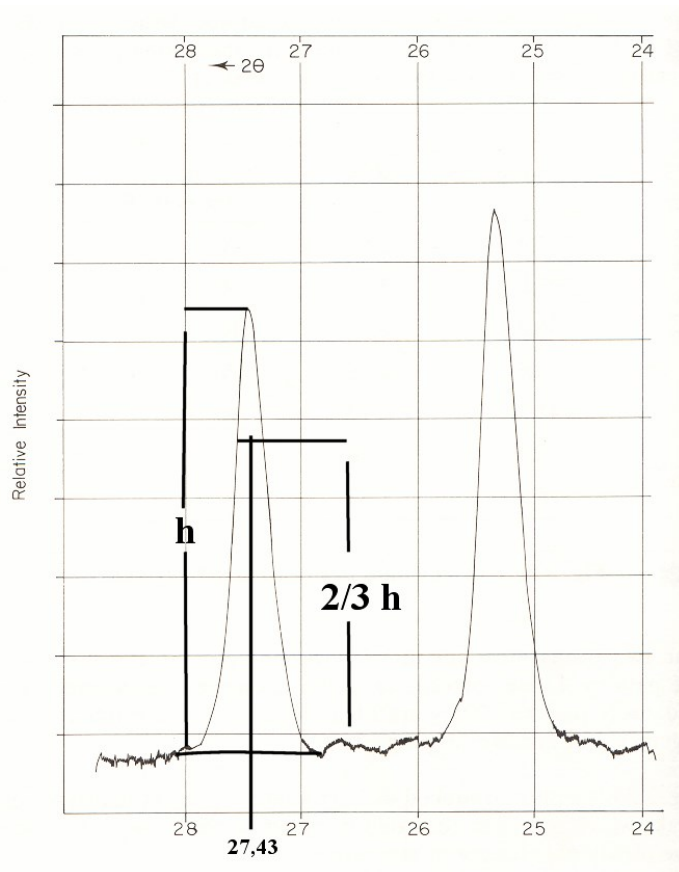
$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



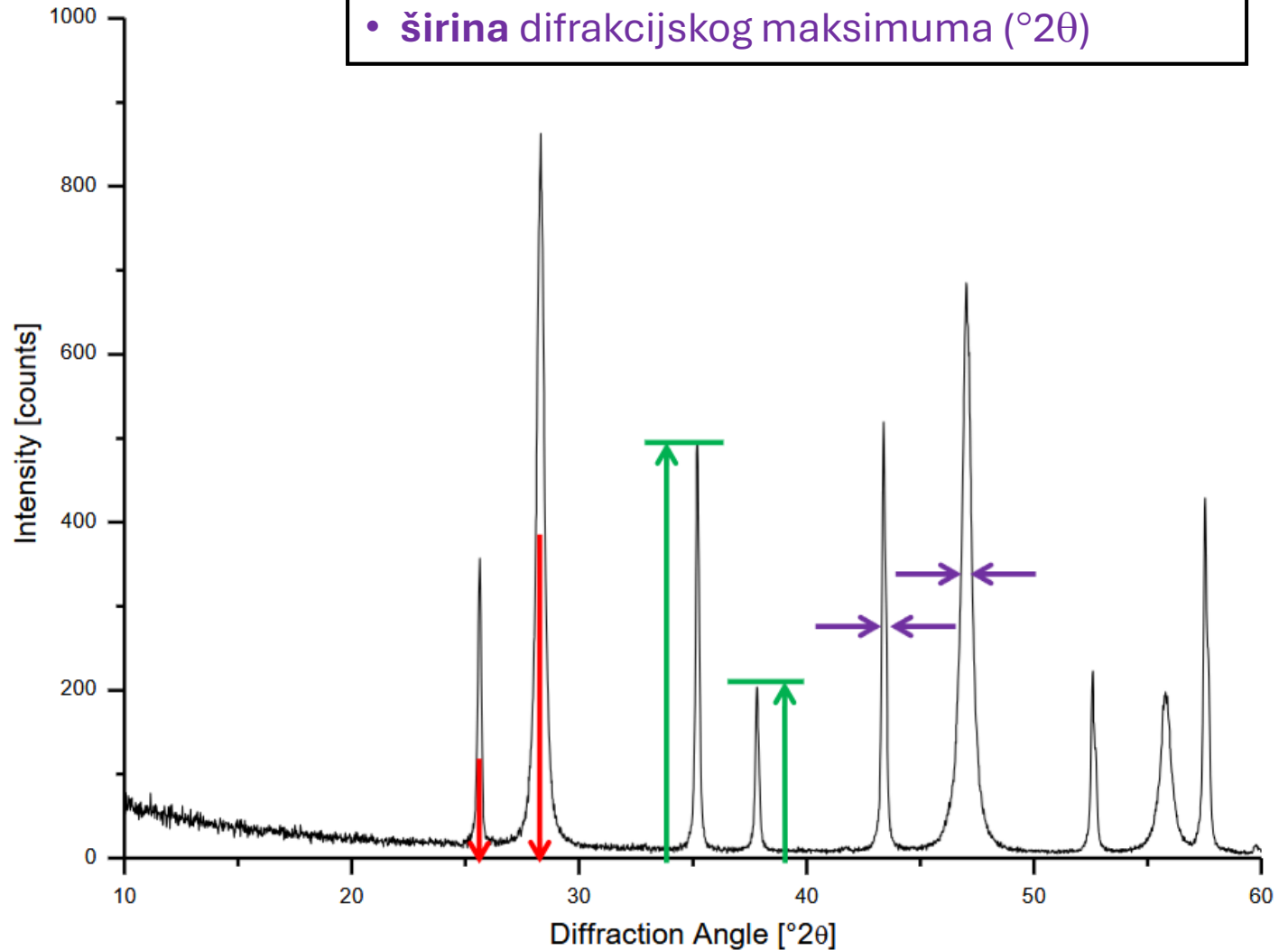
Difraktogram

Položaj difrakcijskih maksimuma

- simetrija i dimenzije jedinične ćelije → međumrežni razmak (d)
- očitava se kao sredina maksimuma na **2/3** njegove visine



- **položaj** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)
- **intenzitet** difrakcijskog maksimuma (apsolutni – *counts* ili relativni - visina)
- **širina** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)



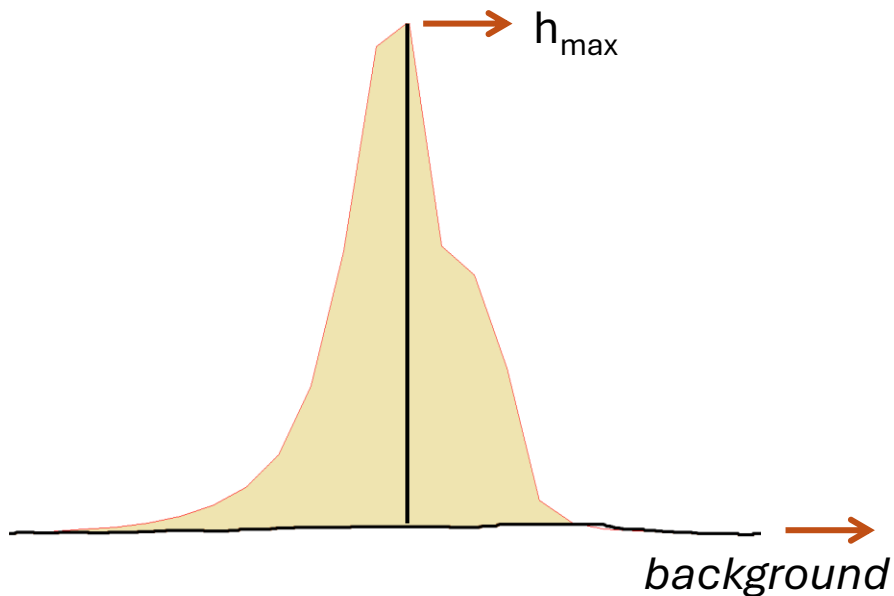
Difraktogram

Položaj difrakcijskih maksimuma

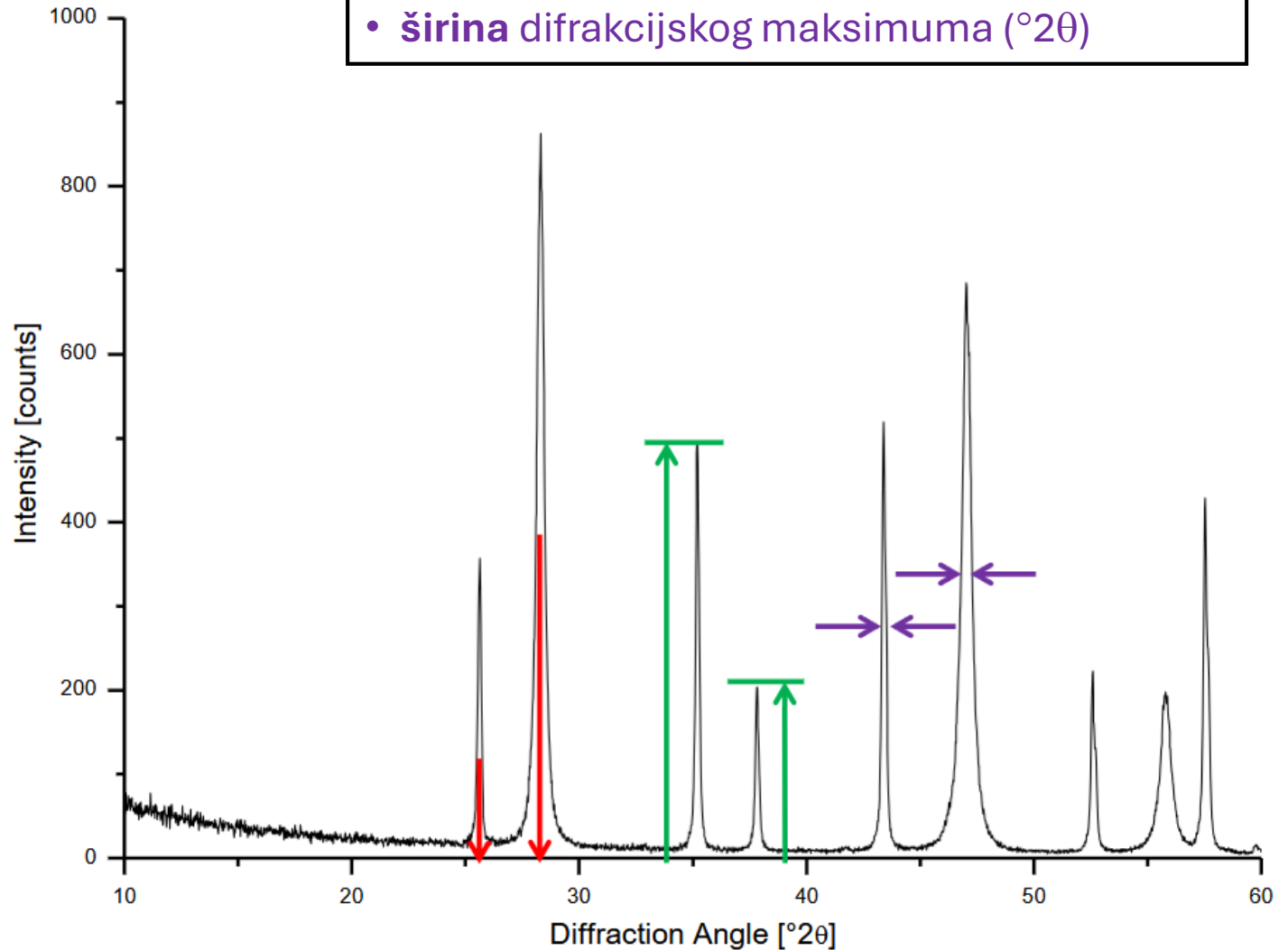
- simetrija i dimenzije jedinične ćelije → međumrežni razmak (d)
→ očitava se kao sredina maksimuma na **2/3** njegove visine

Intenzitet difrakcijskih maksimuma

ukupan intenzitet = **cijela površina** difrakcijskog maksimuma → zbog jednostavnosti **samo visina**



- **položaj** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)
- **intenzitet** difrakcijskog maksimuma (apsolutni – *counts* ili relativni - visina)
- **širina** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)



Difraktogram

Položaj difrakcijskih maksimuma

- simetrija i dimenzije jedinične ćelije → međumrežni razmak (d)
→ očitava se kao sredina maksimuma na **2/3** njegove visine

Intenzitet difrakcijskih maksimuma

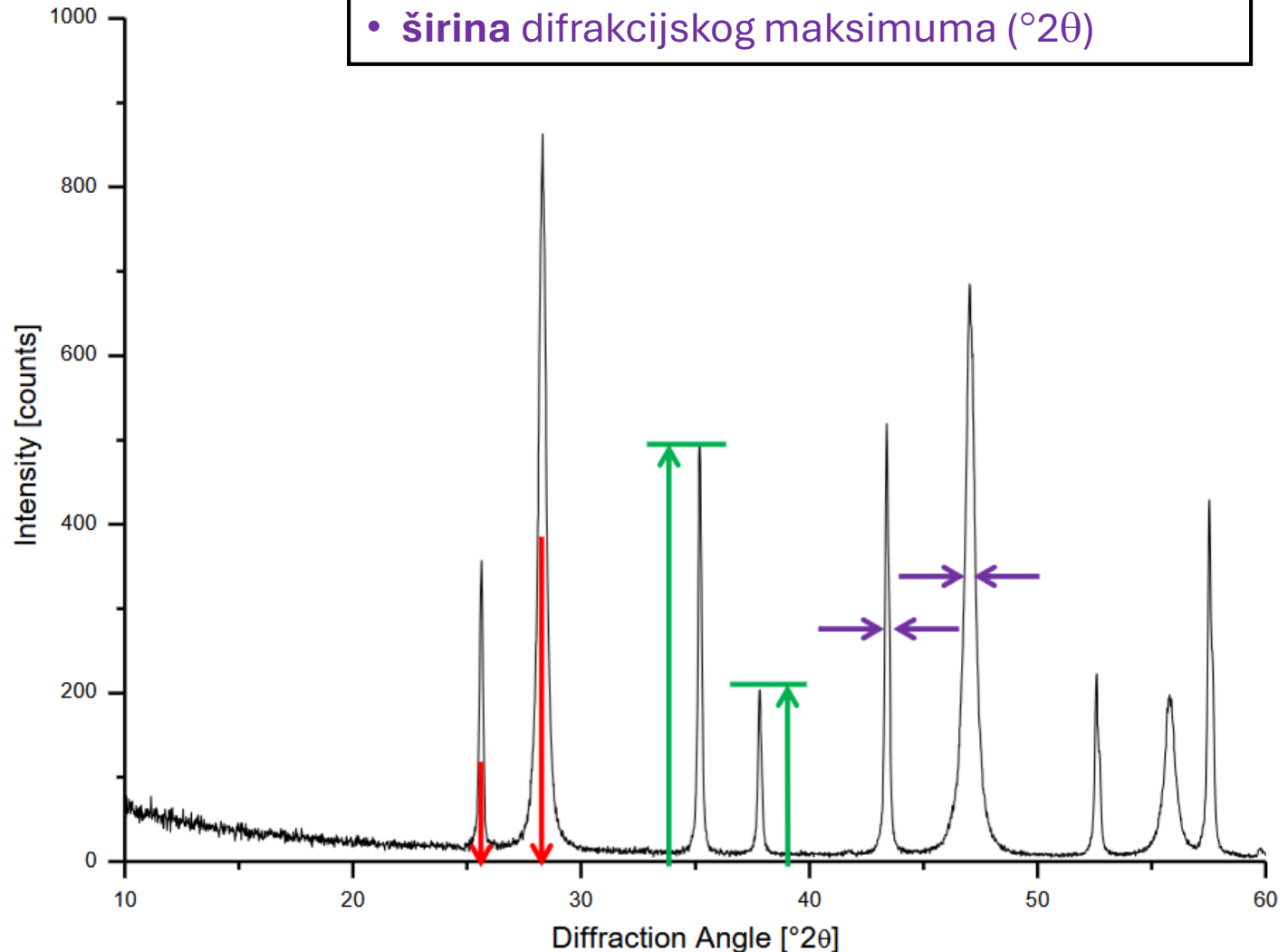
ukupan intenzitet = **cijela površina** difrakcijskog maksimuma → zbog jednostavnosti **samo visina**

- relativni – koordinate i vrste atoma u jediničnoj ćeliji
→ usporedba intenziteta u difraktogramu s intenzitetom najjačeg difrakcijskog maksimuma (100%)
- apsolutni – udio faza u uzorku (*counts*)

Širina difrakcijskih maksimuma

- kristalinitet (veličina čestica)
- naprezanja u kristalnoj strukturi

- **položaj** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)
- **intenzitet** difrakcijskog maksimuma (apsolutni – *counts* ili relativni - visina)
- **širina** difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)



Upotreba metode praha

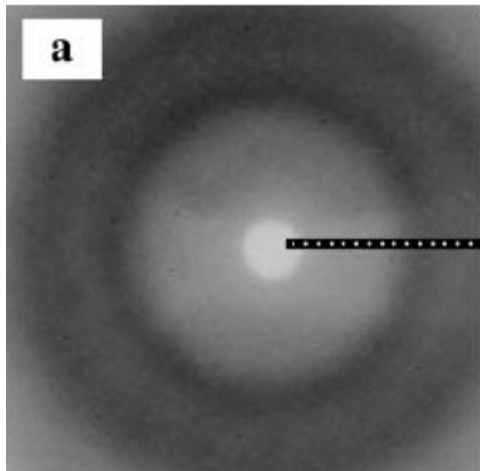
Određivanje kristaliziranosti materijala

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

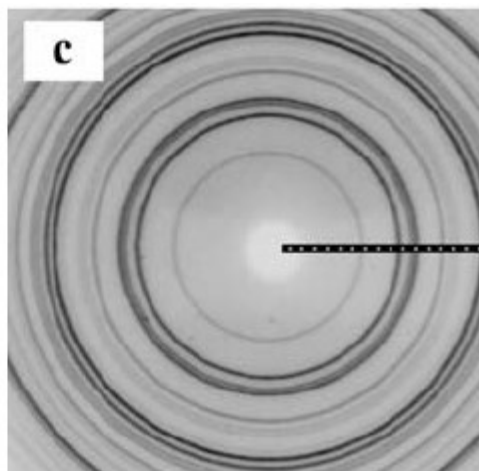
! Difrakcijski maksimumi mogu nastati ako je unutrašnja građa materijala pravilna, tj. do difrakcije dolazi na setu pravilno razmaknutih mrežnih ravnina.

→ amorfni materijal nema difrakcijskih maksimuma

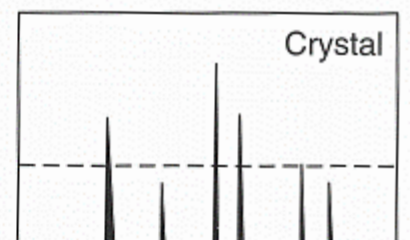
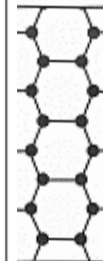
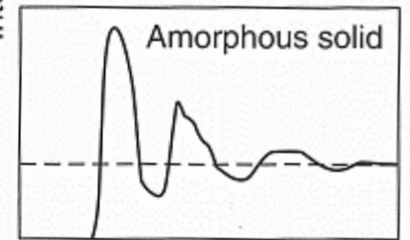
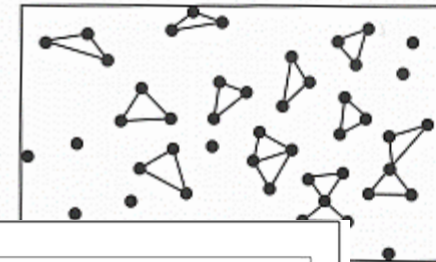
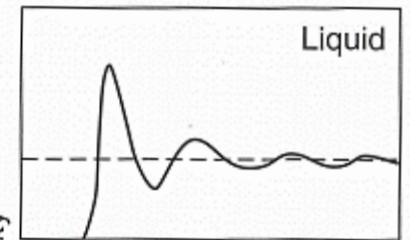
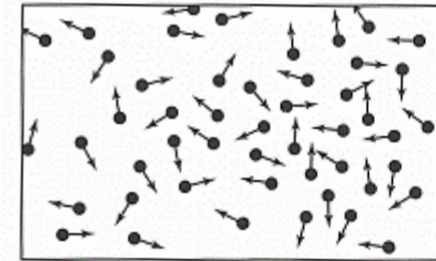
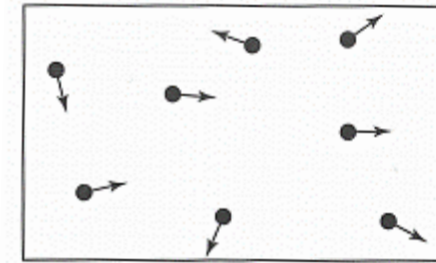
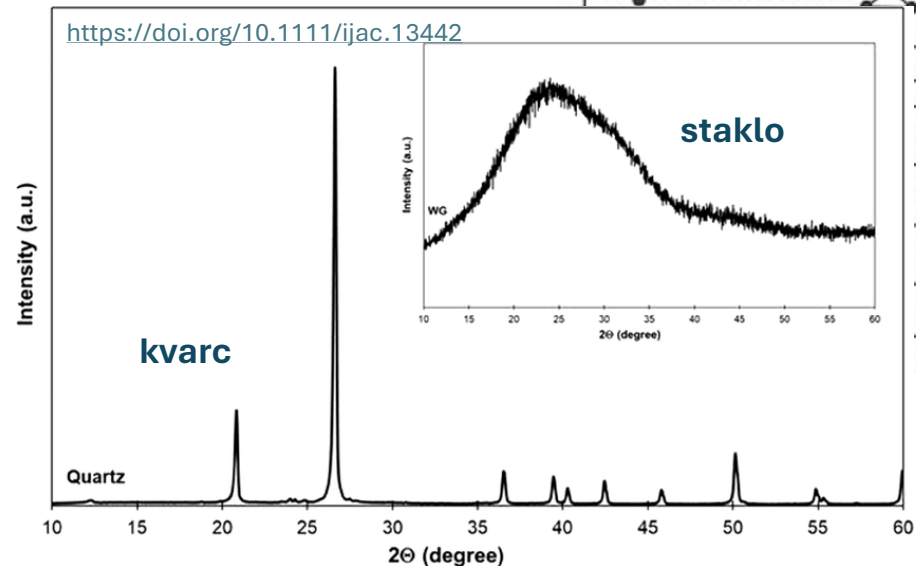
<https://doi.org/10.1007/s11095-005-7626-9>



amorfno



kristalizirano



Scattering angle

Upotreba metode praha

Kvalitativna fazna analiza

! Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan rendgenogram praha.

Varijable koje se očitavaju na rendgenogramu:

- **položaj** difrakcijskih maksimuma
- relativni **intenzitet** difrakcijskih maksimuma

→ ovise o karakterističnim svojstvima tog materijala, o sastavu i strukturi (dimenzije jedinične ćelije)



PDF (Powder Diffraction File) baze podataka

- Crystallography Open Database (COD)
<http://www.crystallography.net>
- RRUFF project <https://rruff.info/>

Upotreba metode praha

Kvalitativna fazna analiza

5-0490 MINOR CORRECTION

d	3.34	4.26	1.82	4.26	SiO ₂					★				
I/I ₁	100	35	17	35	SILICON OXIDE					QUARTZ, LOW				
Rad. CuKα ₁ λ 1.5404 Filter Ni					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl				
Dia. Cut off Coll					4.26	35	100	1.228	2	220				
I/I ₁ G.C. DIFFRACTOMETER d corr. abs?					3.343	100	101	1.1997	5	213				
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. III (1953)					2.458	12	110	1.1973	2	221				
Sys. HEXAGONAL S.G. D ₃ ⁴ - P3 ₁ 21 a ₀ 4.913 b ₀ c ₀ 5.405 A C 1.10 α β γ Z 3 Ref. IBID.					2.282	12	102	1.1838	4	114				
					2.237	6	111	1.1802	4	310				
					2.128	9	200	1.1530	2	311				
					1.980	6	201	1.1408	<1	204				
					1.817	17	112	1.1144	<1	303				
					1.801	<1	003	1.0816	4	312				
					1.672	7	202	1.0636	1	400				
					1.659	3	103	1.0477	2	105				
					1.608	<1	210	1.0437	2	401				
					1.541	15	211	1.0346	2	214				
					1.453	3	113	1.0149	2	223				
					1.418	<1	300	0.9896	2	402,115				
					1.382	7	212	.9872	2	313				
					1.375	11	203	.9781	<1	304				
					1.372	9	301	.9762	1	320				
Sample from Lake Toxaway, N.C. Spect. Anal.: <0.01% Al; <0.001% Ca,Cu,Fe,Mg. X-ray pattern at 25°C 3-0427, 3-0444 REPLACES 1-0649, 2-0458, 2-0459, 2-0471, 3-0419					1.288	3	104	.9607	2	321				
					1.256	4	302	.9285	<1	410				

Upotreba metode praha

Kvalitativna fazna analiza

! Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan rendgenogram praha.

Varijable koje se očitavaju na rendgenogramu:

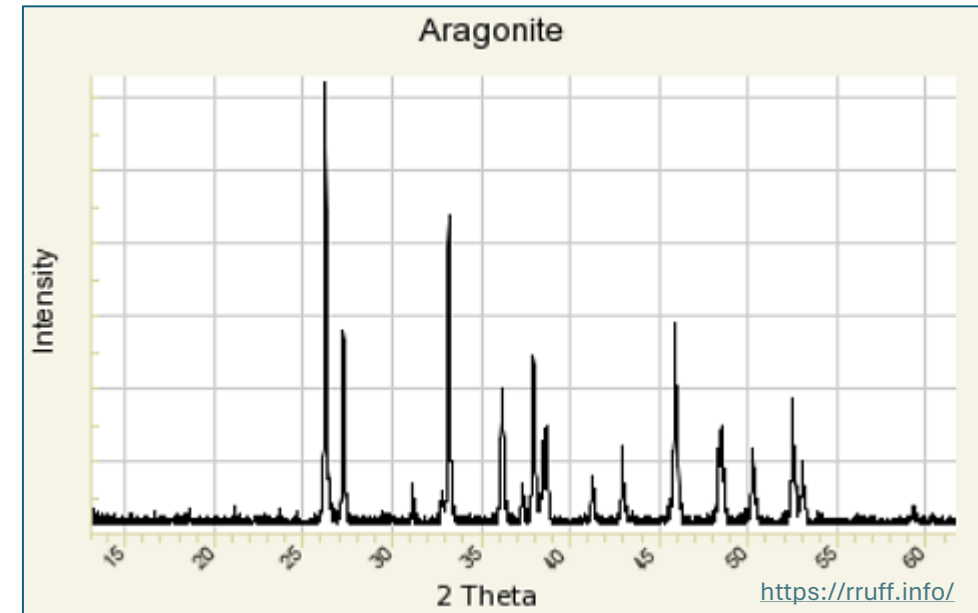
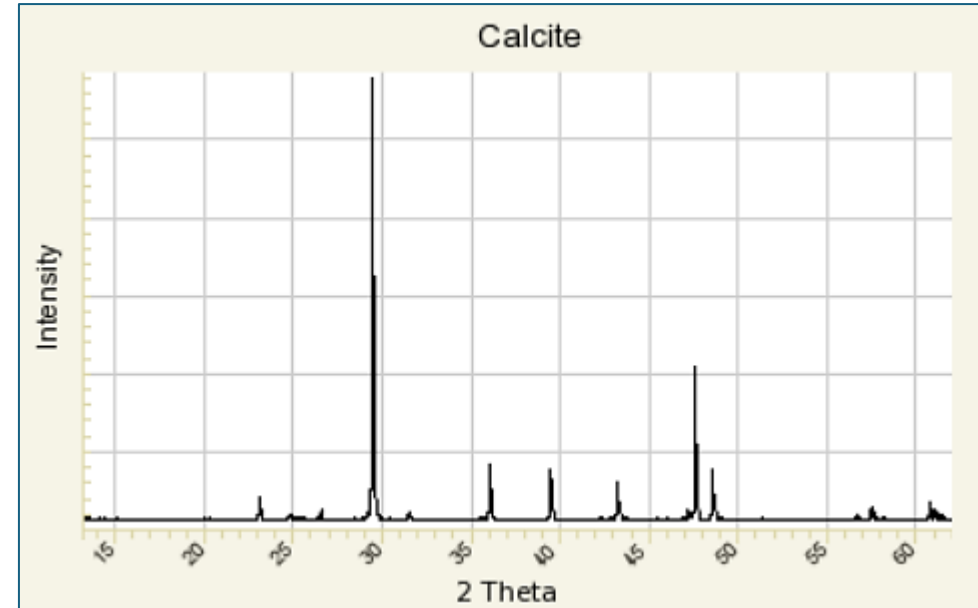
- **položaj** difrakcijskih maksimuma
- relativni **intenzitet** difrakcijskih maksimuma

→ ovise o karakterističnim svojstvima tog materijala, o sastavu i strukturi (dimenzije jedinične ćelije)

PDF (Powder Diffraction File) baze podataka

- Crystallography Open Database (COD)
<http://www.crystallography.net>
- RRUFF project <https://rruff.info/>

? Razlikovanje polimorfnih modifikacija



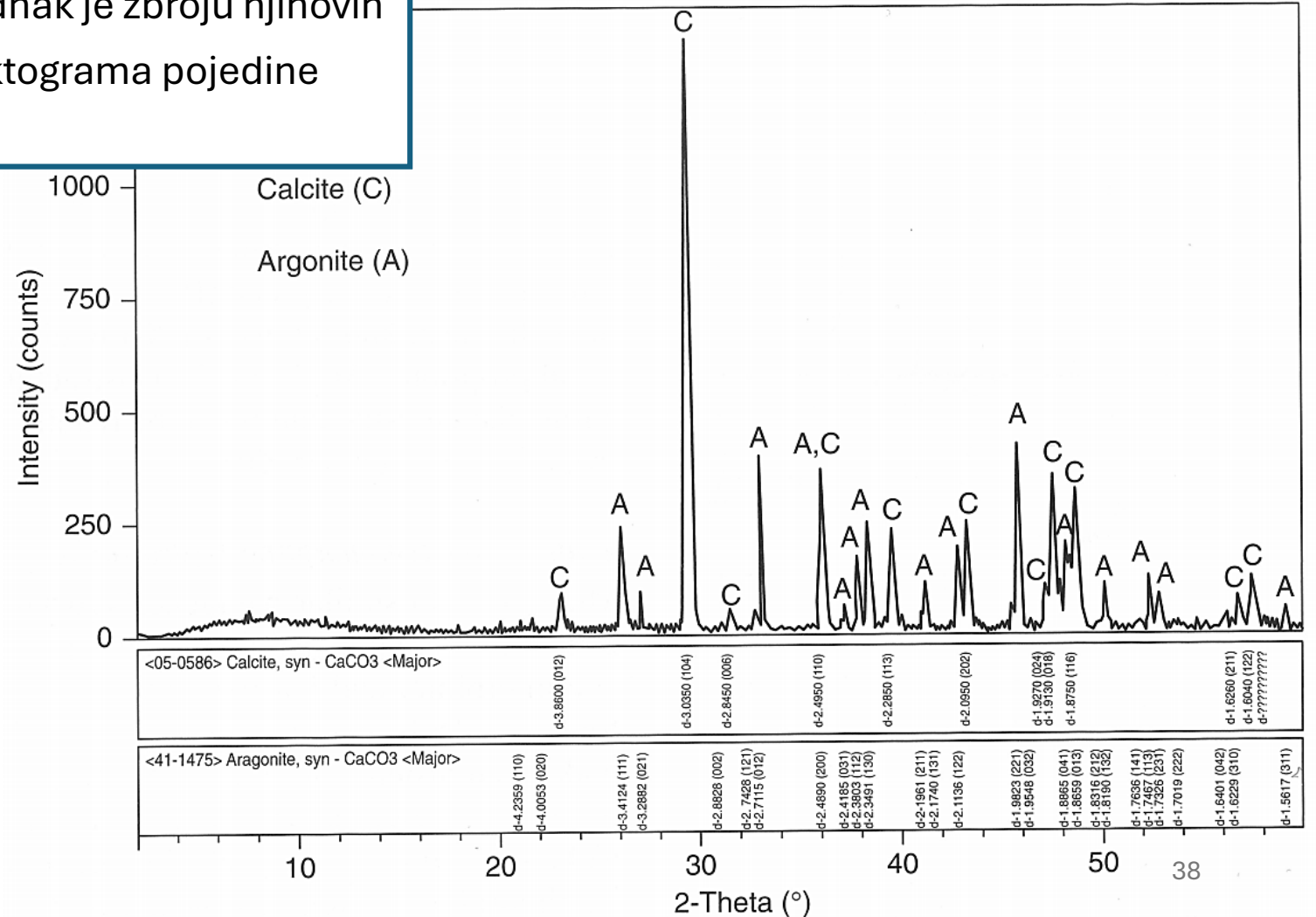
Upotreba metode praha

Kvantitativna fazna analiza

= određivanje udjela nekog materijala u smjesi

! Difraktogram smjese dvije ili više faza jednak je zbroju njihovih difraktograma, pri čemu intenzitet difraktograma pojedine faze ovisi o njezinom udjelu u toj smjesi.

Preuzeto iz Hibbard (2002).



Upotreba metode praha

Problem preferirane orijentacije

Preferirana orijentacija

= individui nisu orijentirani nasumično (statistički) nego preteže neka orijentacija zbog:

- oblika individua (listići, štapići)
- kalavosti
- primjene sile

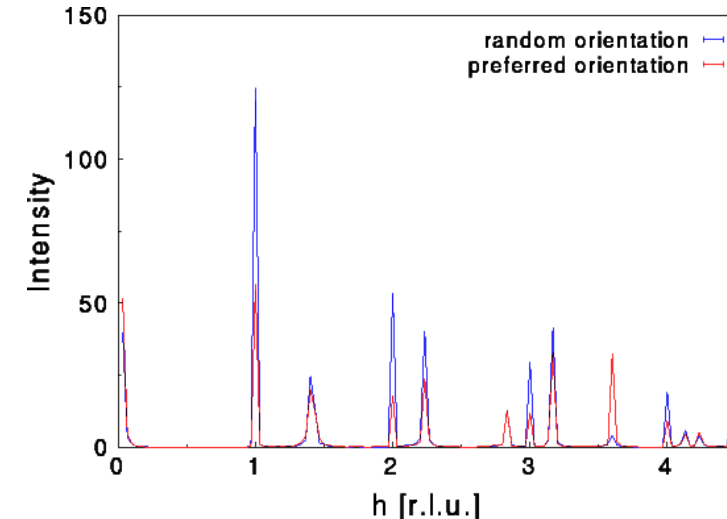
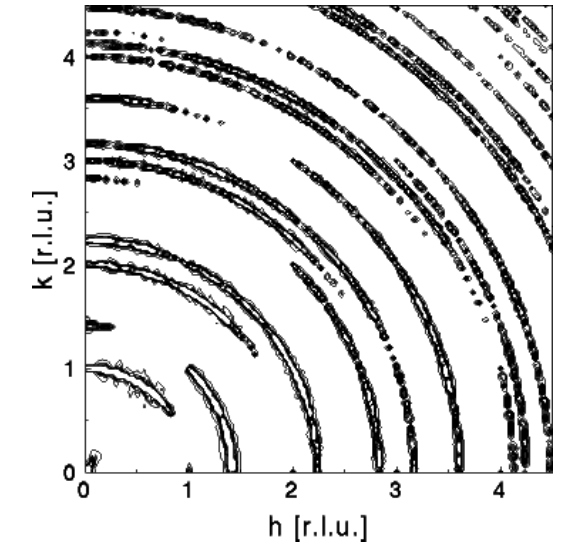
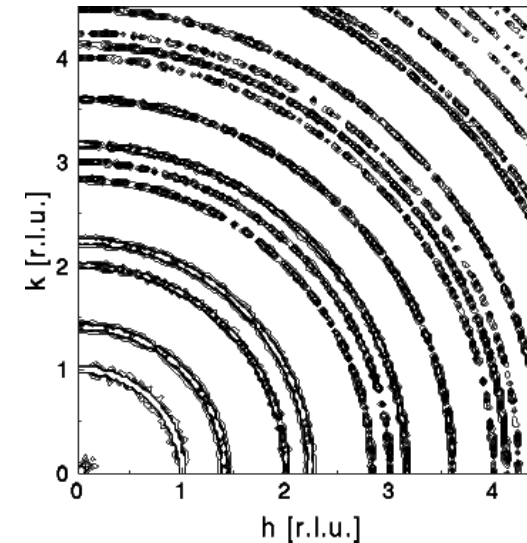
→ difrakcijski maksimumi s određenih mrežnih ravnina prezastupljeni su (jačih intenziteta) u odnosu na druge mrežne ravnine

! Lako prepoznati na filmu, ali je problem prepoznavanja na difraktogramu.

! Ponekad poželjna – pr. istraživanja minerala glina.

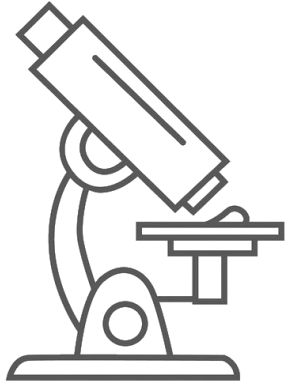
nasumična orijentacija

vs. preferirana orijentacija



Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop = promatranje uzorka pomoću snopa elektrona



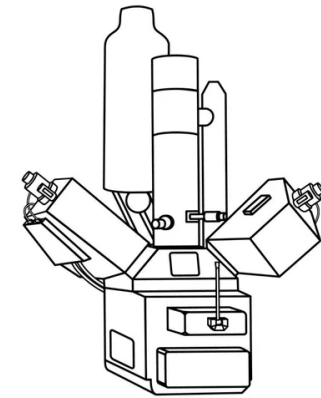
Optički mikroskop

- max povećanje: 1000 x
 - max rezolucija: 0,0002 mm
- ograničenja zbog fizičkih svojstava vidljive svjetlosti (valne duljine)

- ! Ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju se poput svjetlosti vrlo kratke valne duljine.
- ! Električno i magnetno polje na elektrone imaju isti učinak kao što staklene leće i zrcala imaju na vidljivu svjetlost.



rezolucija oka: 0,2 mm



Elektronski mikroskop

- max povećanje: >1.000.000 x
- max rezolucija: 1 Å

Elektronska mikroskopija

Vrste elektronskih mikroskopa:

- 1) Skenirajući (pretražujući) elektronski mikroskop (SEM)
- 2) Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)
 - Visoko razlučivi transmisijski elektronski mikroskop (HRTEM)

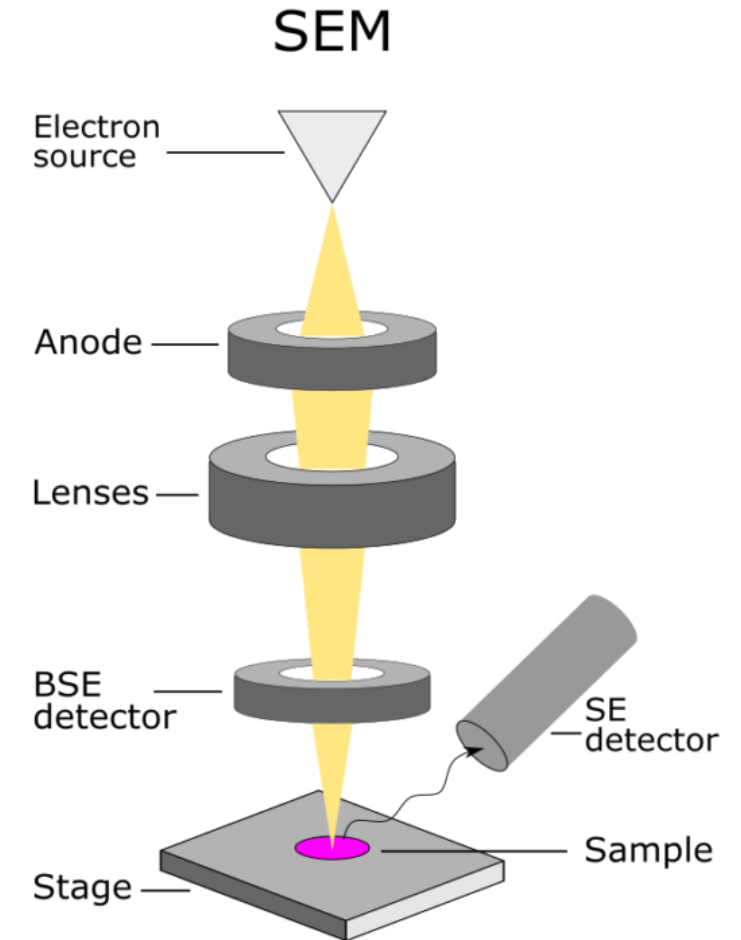
Elektronska mikroproba/mikrosonda (EPMA)



Elektronska mikroskopija – SEM

Skenirajući (pretražujući) elektronski mikroskop (SEM)

- proučavanje izgleda površine uzorka (topografije)
→ skeniranje uzorka snopom elektrona → interakcija
s uzorkom → detekcija signala → slika
- uzorak: 3D
- priprema uzorka: neparivanje zlatom za provodljivost



<https://anapath.ch/electron-microscopy-2/>

BSE vs. SE

Sekundarni elektroni, SE (engl. *secondary electrons*)

→ elektroni izbačeni iz uzorka uslijed bombardiranja snopom elektrona (dubine tek nekoliko nm)

- manjih energija (<50 eV)

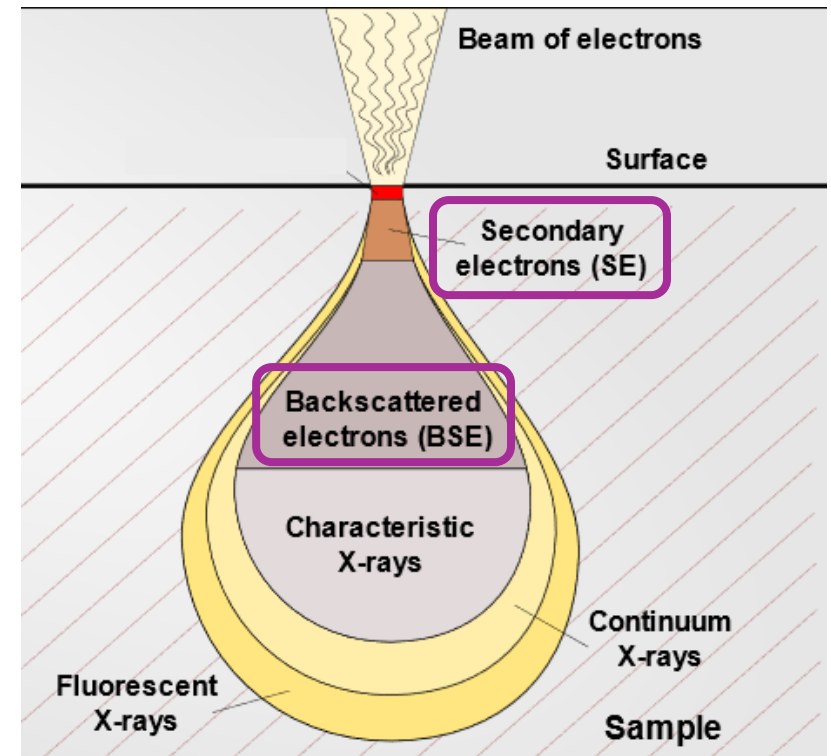
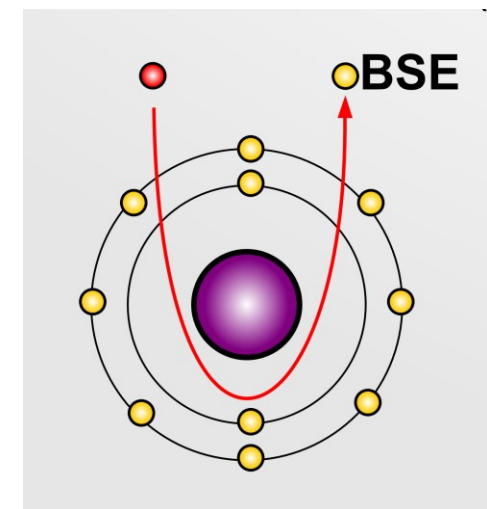
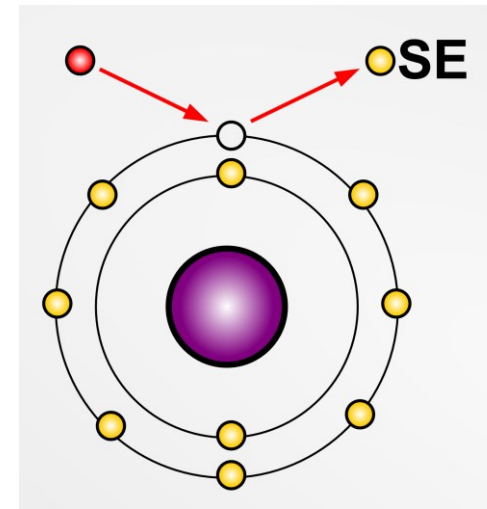
Povratno raspršeni elektroni, BSE (engl. *back-scattered electrons*)

→ elektroni odbijeni pod kutom većim od 90°

- većih energija (1000 eV)
 - koeficijent povratnog raspršenja (η) → ovisi o Z
- veći Z (teži element) = više odbijanja = svjetlija slika

Upotreba:

- prikaz **topografije** (češće SE)
- prikazivanje **razlike u sastavu** sa ravnih površina (samo BSE! → ovisno o Z: veći Z = svjetlija slika)



BSE vs. SE

Sekundarni elektroni, SE (engl. *secondary electrons*)

→ elektroni izbačeni iz uzorka uslijed bombardiranja snopom elektrona (dubine tek nekoliko nm)

- manjih energija (<50 eV)

Povratno raspršeni elektroni, BSE (engl. *back-scattered electrons*)

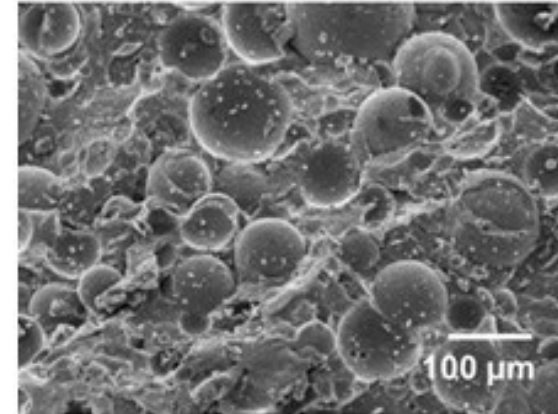
→ elektroni odbijeni pod kutom većim od 90°

- većih energija (1000 eV)
 - koeficijent povratnog raspršenja (η) → ovisi o Z
- veći Z (teži element) = više odbijanja = svjetlija slika

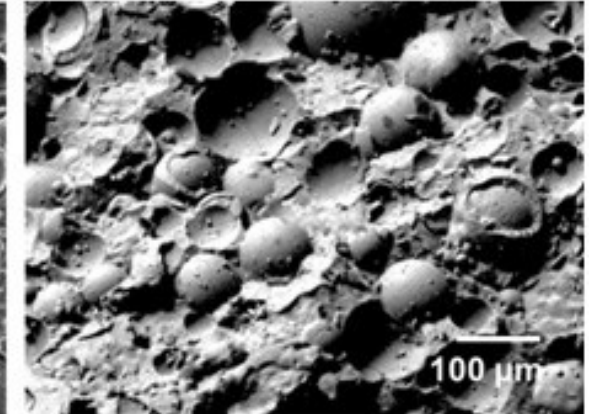
Upotreba:

- prikaz **topografije** (češće SE)
- prikazivanje **razlike u sastavu** sa ravnih površina (samo BSE! → ovisno o Z: veći Z = svjetlija slika)

3D uzorak

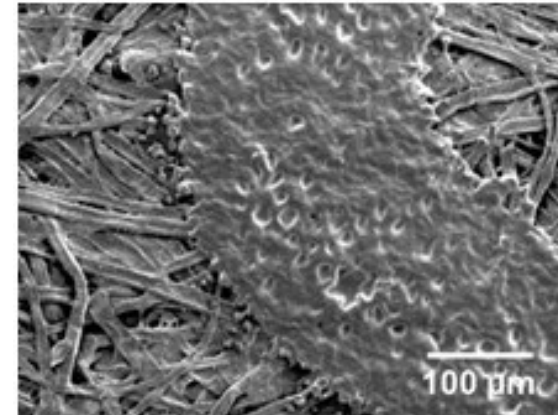


SE – slika „bez sjena”

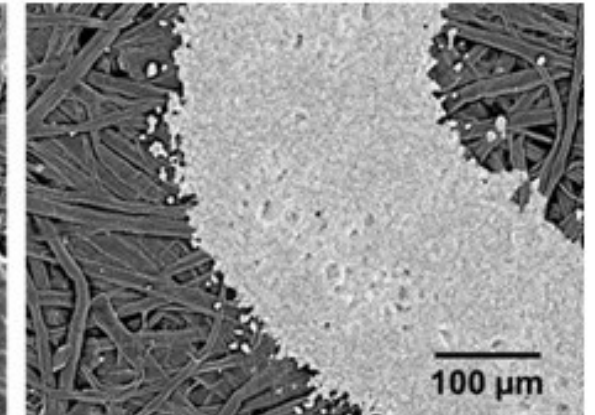


BSE – naglašene sjene

2D uzorak



SE – topografija



BSE – razlika u kem. sastavu

BSE vs. SE

Sekundarni elektroni, SE (engl. *secondary electrons*)

→ elektroni izbačeni iz uzorka uslijed bombardiranja snopom elektrona (dubine tek nekoliko nm)

- manjih energija (<50 eV)

Povratno raspršeni elektroni, BSE (engl. *back-scattered electrons*)

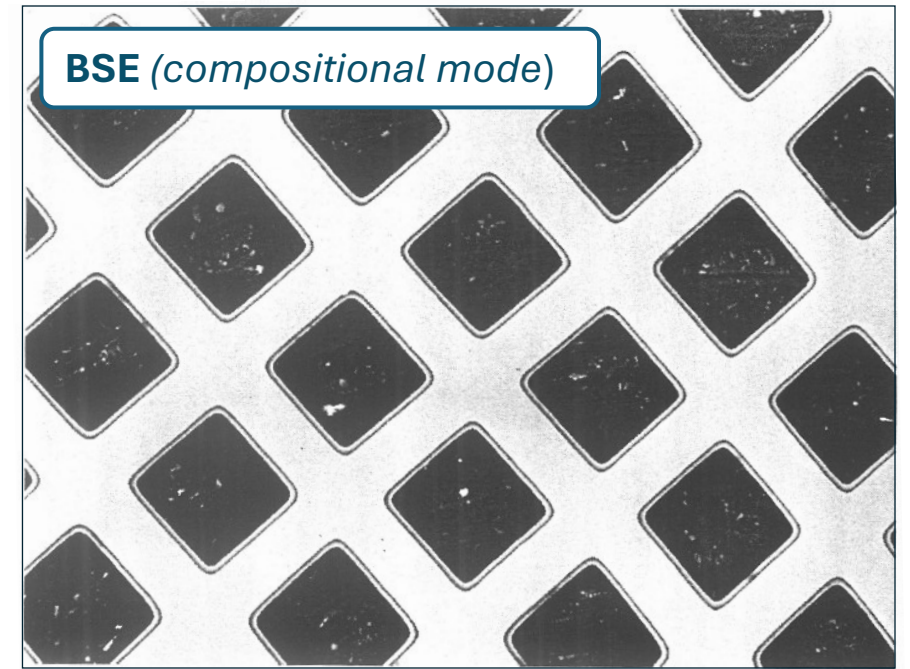
→ elektroni odbijeni pod kutom većim od 90°

- većih energija (1000 eV)
 - koeficijent povratnog raspršenja (η) → ovisi o Z
- veći Z (teži element) = više odbijanja = svjetlija slika

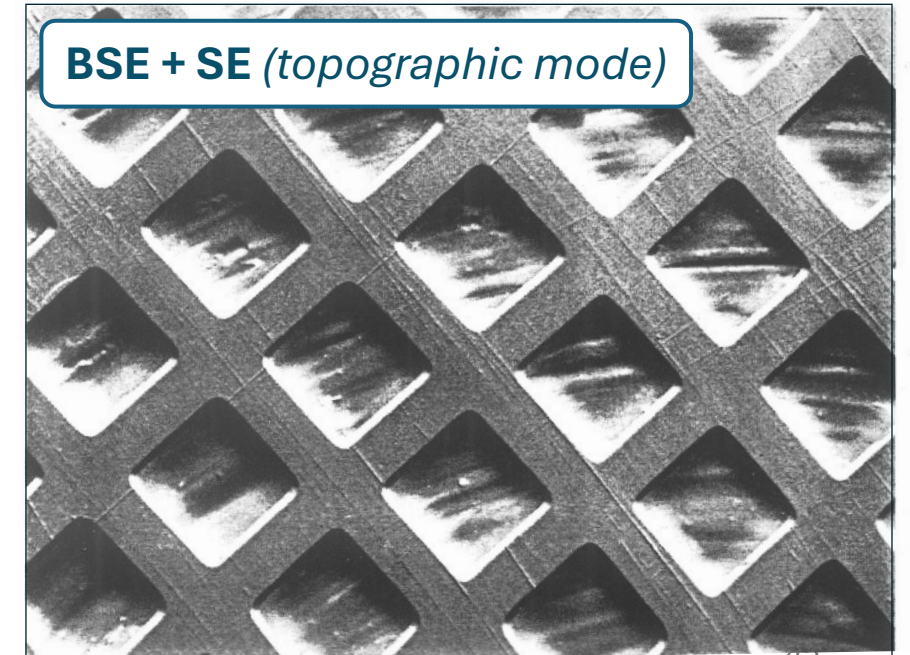
Upotreba:

- prikaz **topografije** (češće SE)
- prikazivanje **razlike u sastavu** sa ravnih površina (samo BSE! → ovisno o Z: veći Z = svjetlija slika)

BSE (compositional mode)



BSE + SE (topographic mode)

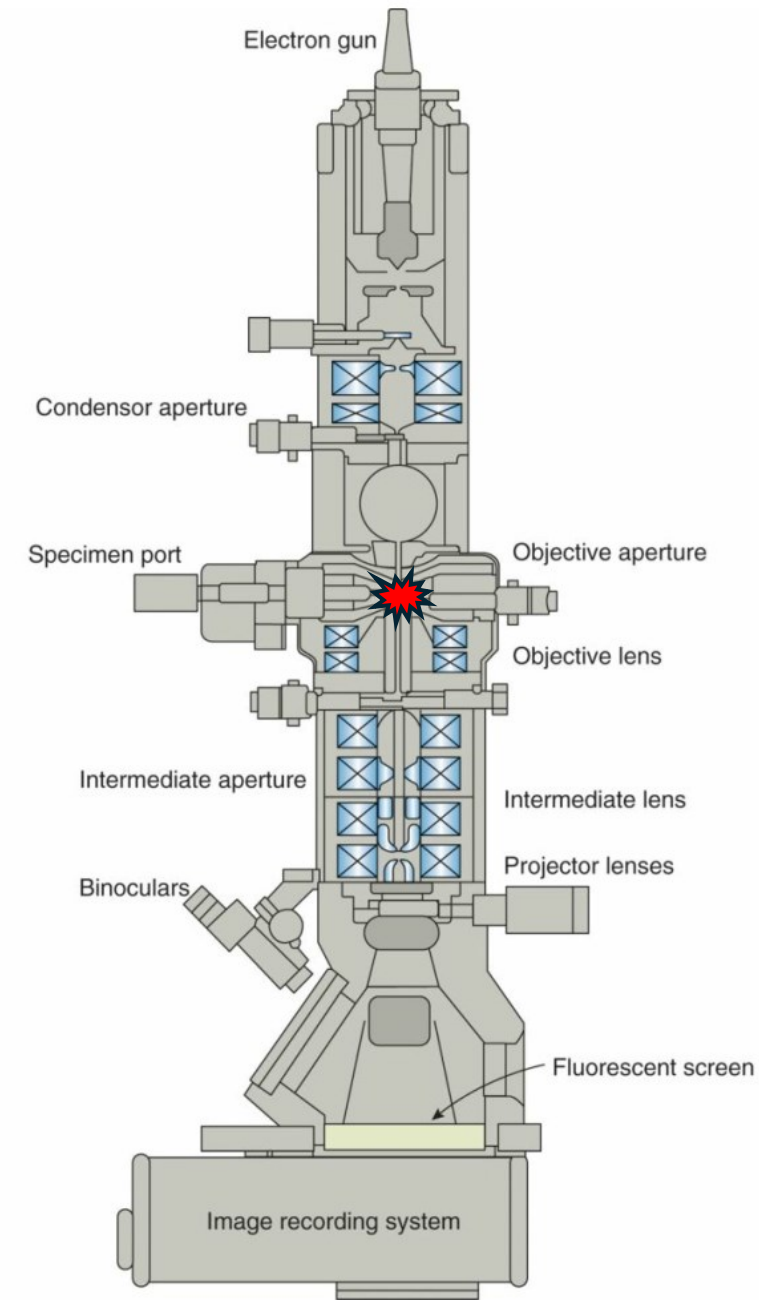
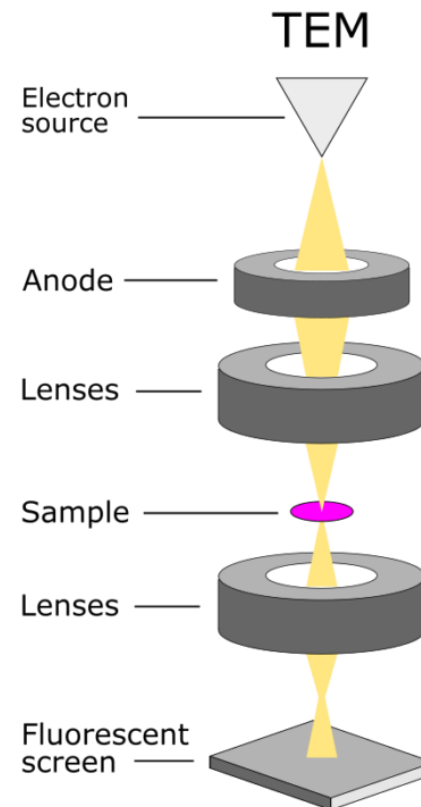
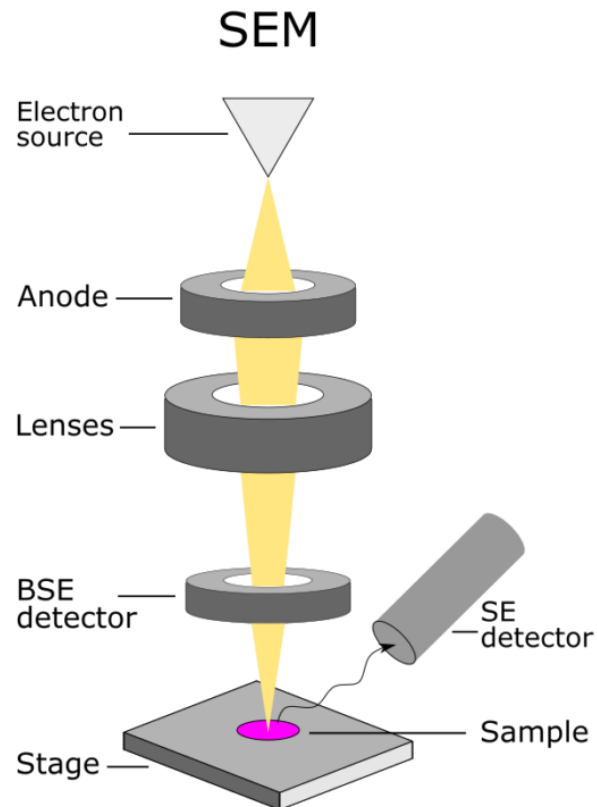


Elektronska mikroskopija – TEM

Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)

Visoko razlučivi transmisijski elektronski mikroskop (HRTEM)

- proučavanje strukture (vidljivi pojedini atomi!)
→ snop elektrona prolazi kroz uzorak (debljina do nekoliko stotina nm) → detekcija signala → slika
- uzorak: 2D (100–200 nm)

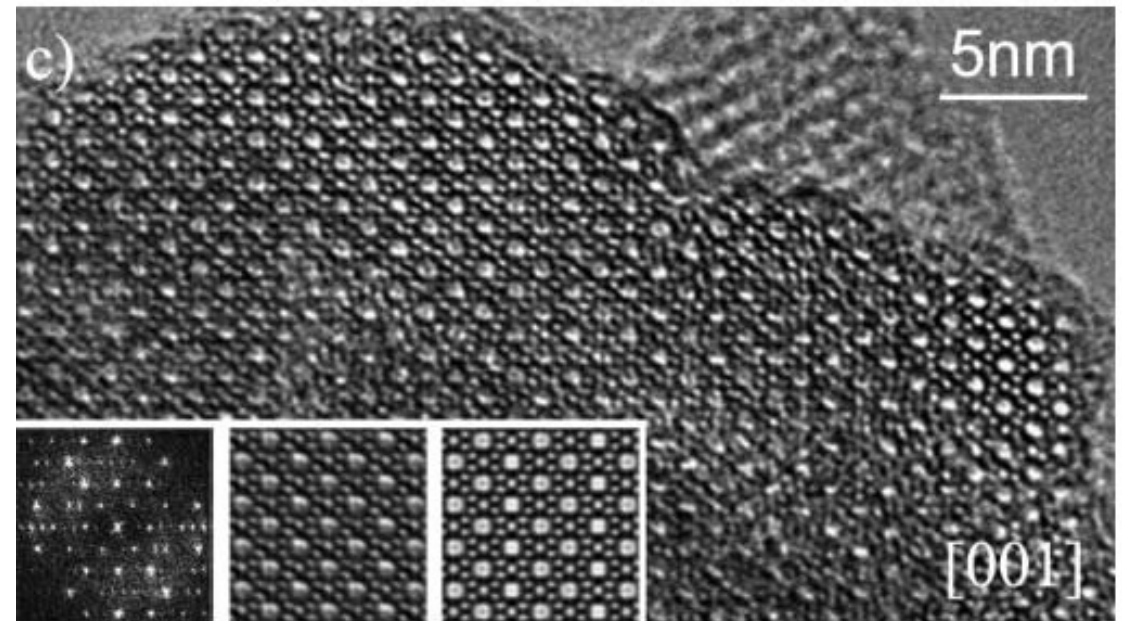
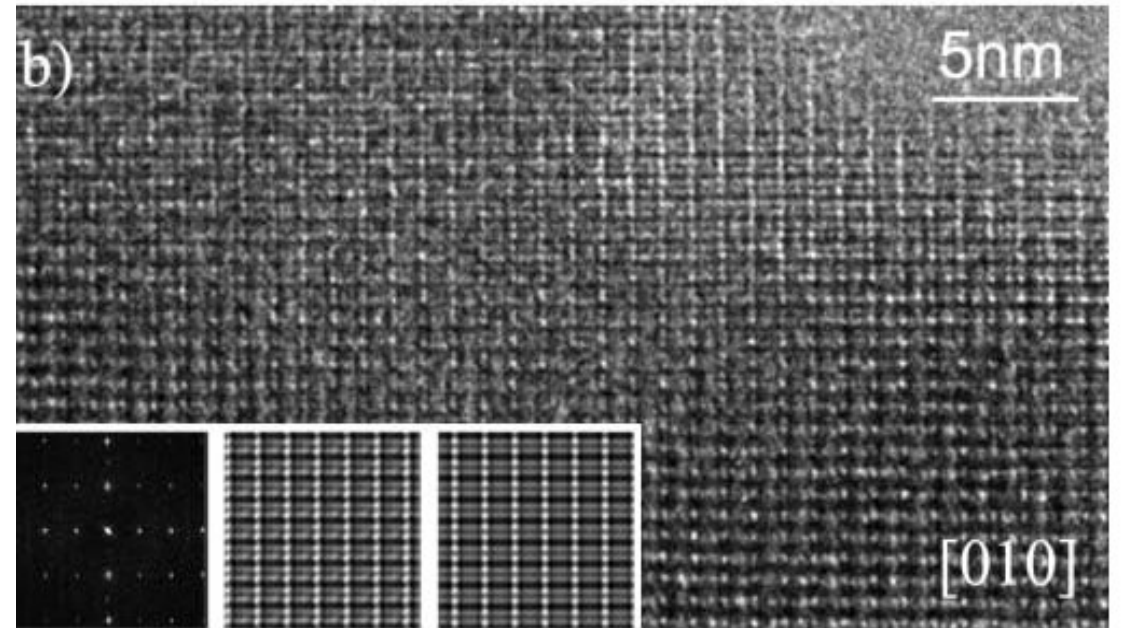
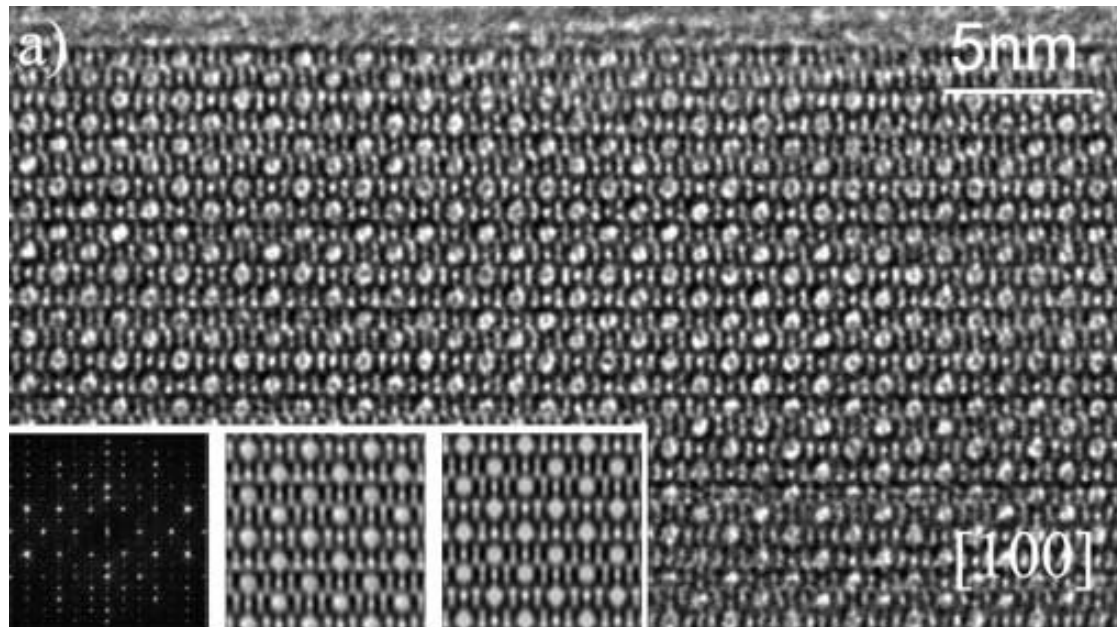


Preuzeto iz Klein & Philpotts (2013).

Elektronska mikroskopija – TEM

HRTEM slike strukture minerala iz skupine zeolita, pogled duž tri kristalografske osi.

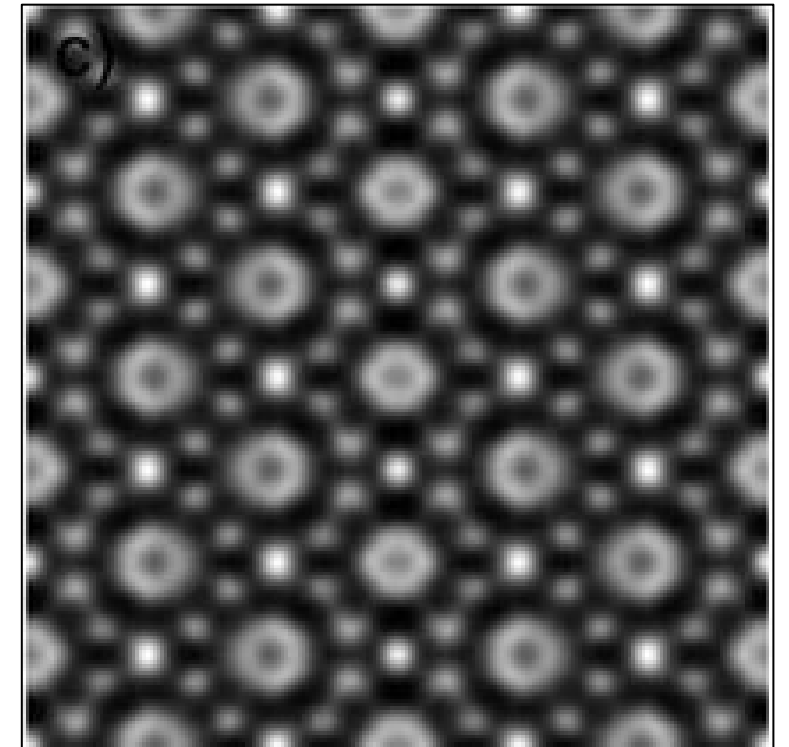
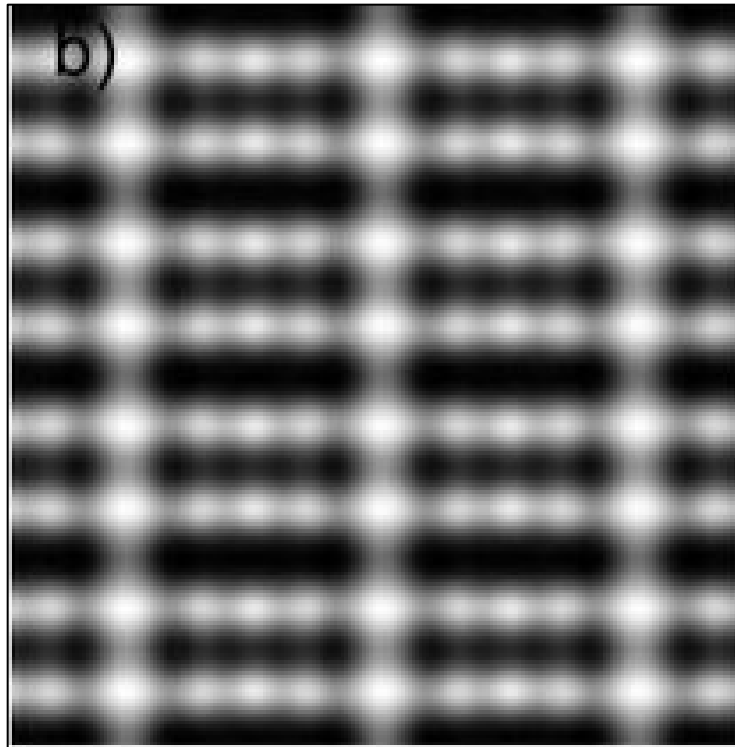
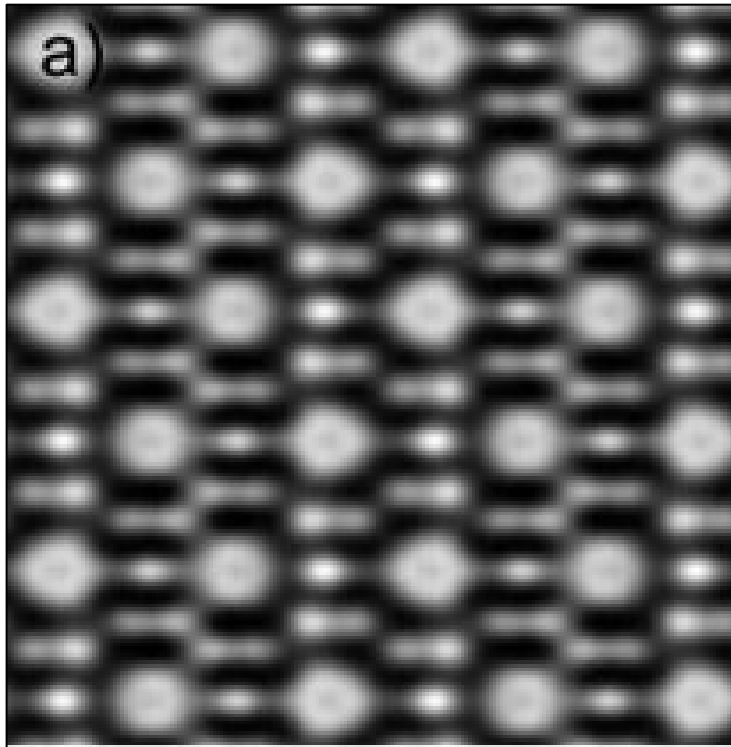
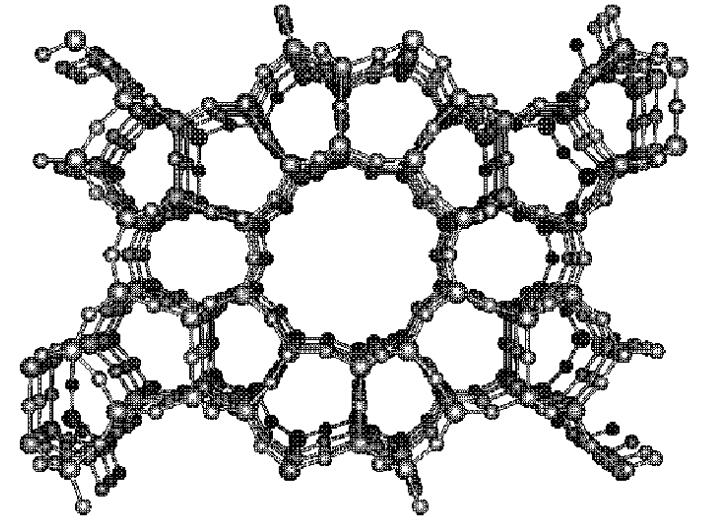
Preuzeto iz Sun et al. (2010): Structure determination of the zeolite IM5 using electron crystallography. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1204>



Elektronska mikroskopija – TEM

HRTEM slike strukture minerala iz skupine zeolita, pogled duž tri kristalografske osi.

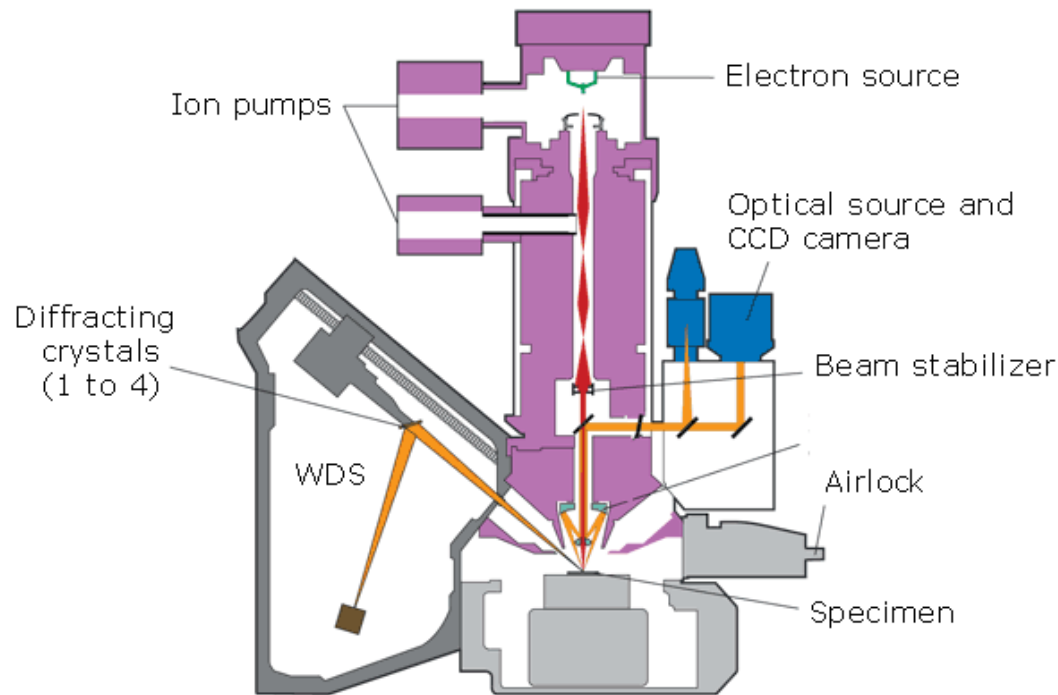
Preuzeto iz Sun et al. (2010): Structure determination of the zeolite IM5 using electron crystallography. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1204>



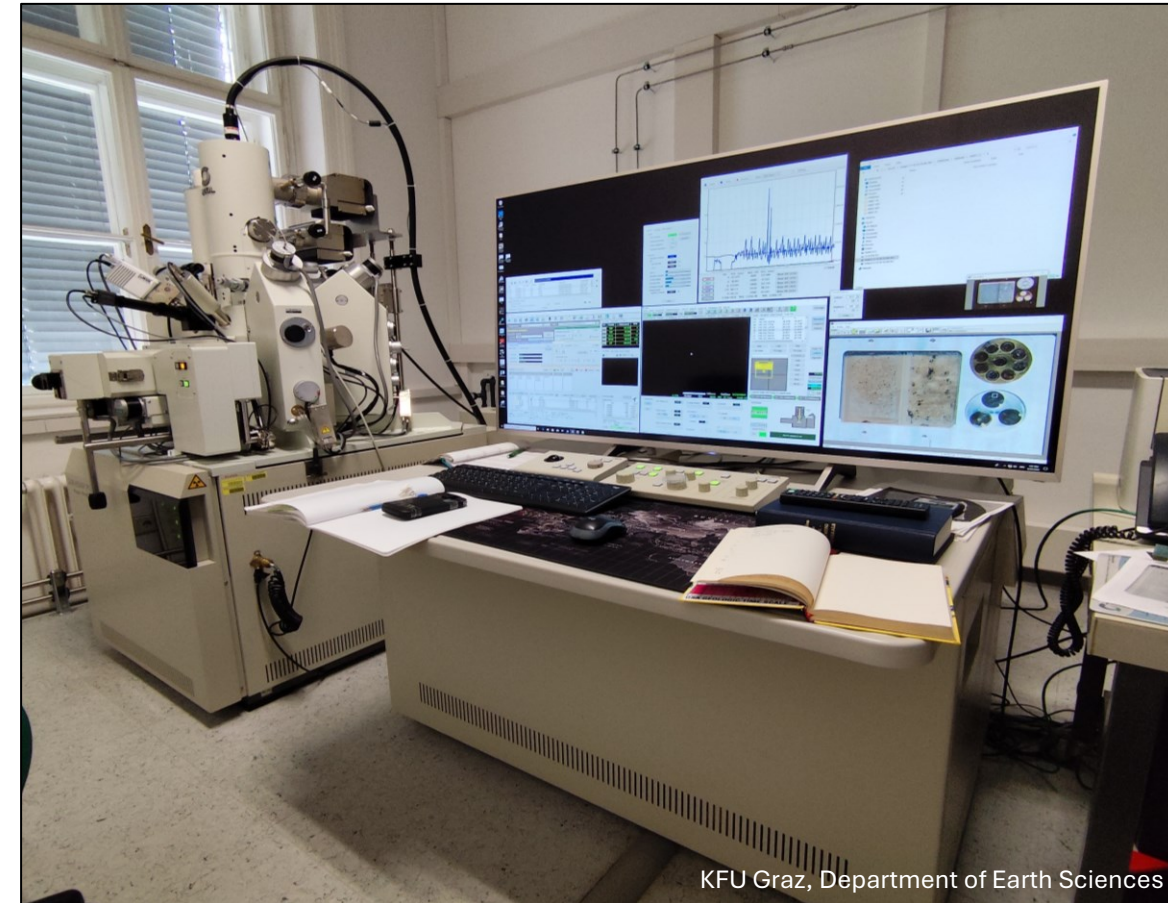
Elektronska mikroskopija – EPMA

Elektronska mikroproba/mikrosonda, EPMA (engl. *electron probe microanalyser*)

- određivanje kemijskog sastava
→ bombardiranje uzorka snopom elektrona → interakcija s uzorkom → emisija X-zraka → detekcija signala → kemijski sastav
- uzorak: mikroskopski preparat, 2D (debljine 20–30 μm^*)
- priprema uzorka: napanje ugljikom za provodljivost
- analiza u jednoj točki (1–3 μm)



<https://www.cameca.com>



KFU Graz, Department of Earth Sciences

* standardna debljina mikroskopskog preparata

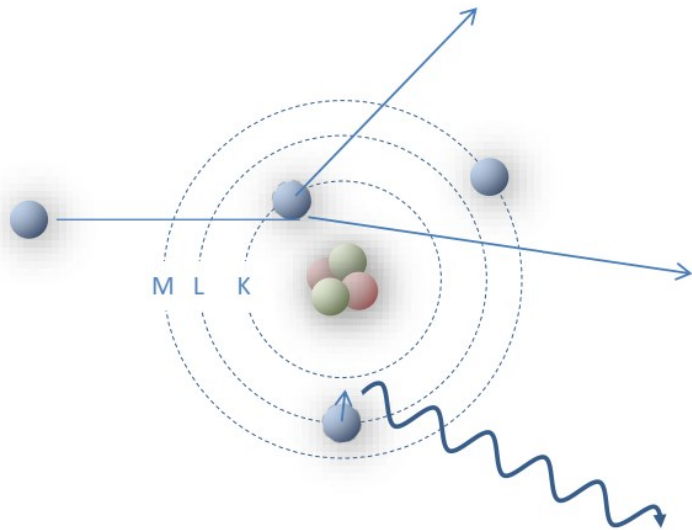
Rendgenska fluorescencijska spektrometrija – XRF

Spektrometrija fluorescencije rendgenskog zračenja

Rendgenska fluorescencijska spektrometrija

XRF

- određivanje kemijskog sastava
→ bombardiranje uzorka snopom elektrona → interakcija s uzorkom → emisija X-zraka → detekcija signala → prosječni kemijski sastav cijelog uzorka
- uzorak: stijena ili određena frakcija minerala
- priprema uzorka: mrvljenje uzorka u fini prah, prešanje ili taljenje i oblikovanje u staklenu tabletu → homogenizacija

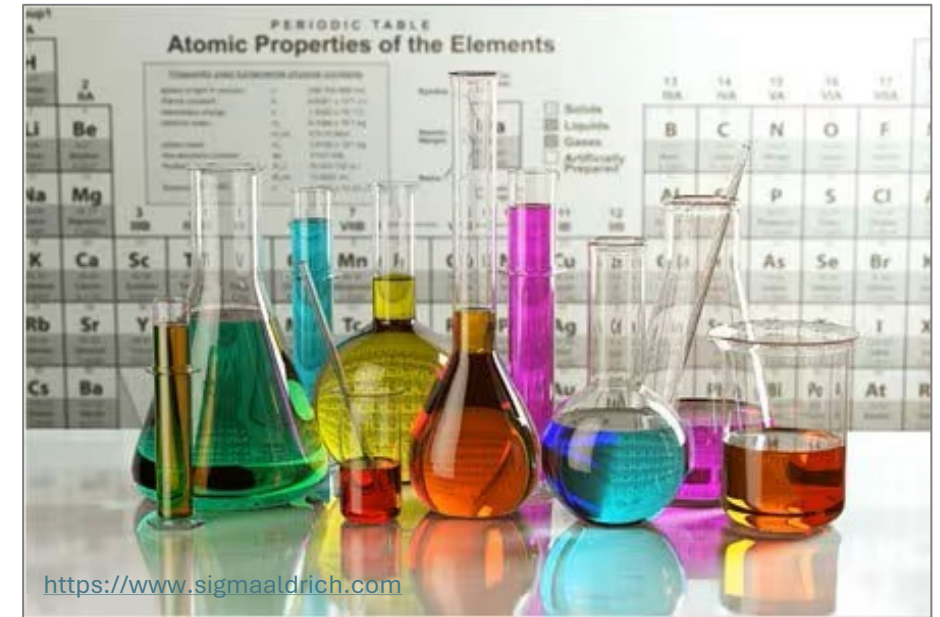


„Mokra kemija”

Kemijske analize mokrim postupkom

„Mokra kemija”

- određivanje prosječnog kemijskog sastava
- uzorak: stijena ili određena frakcija minerala
- priprema uzorka:
 - dugotrajna (i do 2 tjedna!)
→ otapanje uzorka u kiselinama (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ili HF) →
dodavanje različitih reagensa → promatranje kemijskih
reakcija → određivanje udjela pojedinih oksida (SiO_2 , Al_2O_3 ,
 MgO , Na_2O , K_2O , CaO , FeO , Fe_2O_3 , ...)
 - analize: gravimetrijska
volumetrijska
kolorimetrijska
...



Interakcija elektrona s materijalom – sažetak

