

Решение демонстрационного варианта лекционной контрольной работы

1. На плёнке, полученной в камере Гинье, линии выглядят прерывистыми и неоднородными. Укажите возможные причины и методы их устранения.

Можно предложить несколько вариантов причин такого эффекта:

- 1) Плохая пробоподготовка – неравномерное нанесение порошка на пленку.
- 2) Разъюстировка прибора – виден вклад $K\alpha_2$, несколько фокусов для $K\alpha_1$.
- 3) Дефект фотопленки – частичное разложение эмульсии.

2. Cu – Пр.Гр. Fm3m , $a = 3.615 \text{ \AA}$. Посчитать интенсивность рефлексов 110 и 220. Указать, какие допущения сделаны для полученного результата. Для упрощения расчета считайте, что

$$F_{Cu} = Z_{Cu} e^{-\frac{\sin \theta}{\lambda}}.$$

Используем формулу для структурной амплитуды: $F_{hkl} = \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$. При этом, в элементарной ячейке меди находятся 4 атома меди с координатами (0,0,0), (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5) и (0, 0.5, 0.5). У всех этих атомов рассеивающие факторы одинаковы, а наличие центра симметрии, в принципе, позволяет учитывать только действительный вклад в структурную амплитуду. Отметим, что заселенность считается единичной, а тепловыми колебаниями мы пренебрегаем. Т.о., получаем (для примера без разложения экспонент по Формуле Эйлера):

$$\text{Для рефлекса (110): } F_{110} = F_{Cu}(\mathbf{q}_{110}) \left(e^{2\pi i(0+0+0)} + e^{2\pi i(0.5+0.5+0)} + e^{2\pi i(0.5+0+0)} + e^{2\pi i(0+0.5+0)} \right) = 0$$

$$\text{Для рефлекса (220): } F_{220} = F_{Cu}(\mathbf{q}_{220}) \left(e^{2\pi i(0+0+0)} + e^{2\pi i(1+1+0)} + e^{2\pi i(1+0+0)} + e^{2\pi i(0+1+0)} \right) = 4F_{Cu}(\mathbf{q}_{220})$$

$$\text{При этом } |\mathbf{q}_{220}| = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \Big|_{220} = \frac{2\sqrt{2}}{a} \approx 0.7824 \text{ (единицы измерения в данном случае – \AA}^{-1}\text{)}.$$

Тогда, с учетом того, что $\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{|\mathbf{q}|}{2}$, получаем:

$$F_{220} = 4F_{Cu}(\mathbf{q}_{220}) = 4Z_{Cu} e^{-\frac{\sin \theta}{\lambda}} = 4Z_{Cu} e^{-\frac{|\mathbf{q}|}{2}} = 4Z_{Cu} e^{-\frac{0.7824}{2}} = 78.4444$$

Фактор повторяемости рефлекса (220) равен 12. Если регистрация дифрактограммы проводится на медном излучении ($\lambda = 1.5406$ для $\text{CuK}\alpha_1$), то угол $2\theta = 74.12^\circ$. Для этого угла LPG-фактор равен (при отсутствии монохроматора):

$$LPG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} = 3.7087$$

Тогда интенсивность рефлекса на порошковой дифрактограмме при единичной интенсивности первичного пучка) равна:

$$I = I_0 p_{hkl} LPG |F_{hkl}|^2 = 12 \times 3.7087 \times |78.4444|^2 = 273859$$

Нормировку на V_c^2 можно и опустить – она от угла не зависит.

3. Соединение ZnS имеет две полиморфные модификации: с кубической ячейкой и параметром $a=5.406\text{Å}$ и с 2-х слойной гексагональной ячейкой. Определите параметры гексагональной (2H) ячейки, если $c/a=1.638$. Напишите матрицу перехода от кубической к гексагональной ячейке.

Кубическая ячейка (вспоминаем основы кристаллохимии) соответствует 3-х слойной плотнейшей упаковке, причем слои перпендикулярны направлению $[111]$. Следовательно, расстояние между слоями (т.е. центральным плоскостями слоев) составляет $\frac{a\sqrt{3}}{3}$ (1/3 объемной диагонали). Тогда параметр c , соответствующий в двухслойной упаковке с гексагональной ячейкой удвоенному межслоевому расстоянию, равен $c_H = a \frac{2\sqrt{3}}{3} = a\sqrt{\frac{4}{3}} = 6.242 \text{Å}$, а параметр a , соответственно, 3.811Å (см. соотношение из условия задачи). Осталось только написать матрицу перехода.

Для этого определим нижнюю строчку (это проще всего) – она, очевидно, будет выглядеть как $\frac{2}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{2}{3}$ (т.е. ось c_H гексагональной ячейки равна двум третям объемной диагонали кубической ячейки). Теперь следует определить координаты векторов a_H и b_H . Здесь стоит вспомнить, что межатомный вектор в 3-х слойной плотнейшей шаровой упаковке составляет $(0.5 \quad 0.5 \quad 0)a_C$ – вектор от начала координат до центра грани (любой!). Примерно такой же вывод можно сделать, и

определив отношение $\frac{a_H}{a_C} = 0.7050 \approx \sqrt{\frac{1}{2}} = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0}$ (но это не так красиво, как вспомнить о межатомном расстоянии). Значит, остается только правильно расставить знаки и коэффициенты для

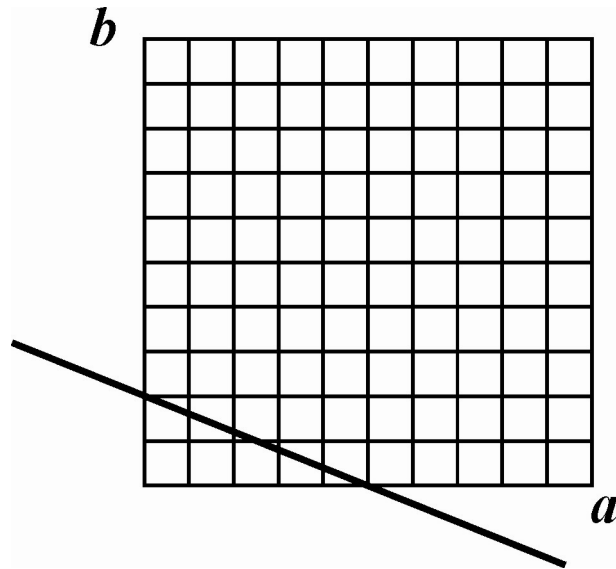
того, чтобы $\cos \gamma = \frac{a_H \cdot b_H}{|a_H|^2} = -0.5, a_H \perp c_H, b_H \perp c_H$ – фактически, выбрать ориентацию векторов a_H и

b_H . После несложных манипуляций (помним о свойствах скалярного произведения!) получаем матрицу:

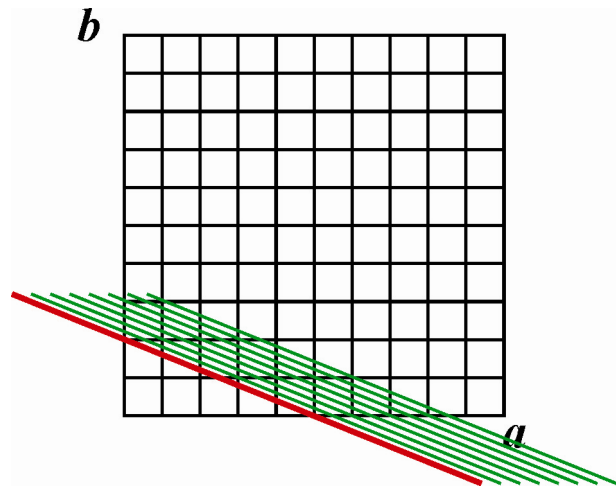
$$\begin{vmatrix} 0.5 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 & -0.5 \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \end{vmatrix}$$

Поскольку матрица фактически представляет собой координаты векторов гексагональной в ортонормальном базисе, то посчитать скалярные произведения и проверить их корректность труда не составит. Последнее действие – проверяем знак определителя (вектора должны составлять правую тройку). Получаем $D = 1/2$ – все ОК!

4. Определите индексы плоскости:



Решение весьма и весьма прозрачно – дополняем плоскость до набора кристаллографических плоскостей (т.е. плоскостей, пересекающих все узлы кристаллической решетки):



И считаем, на сколько частей набор делит каждую ось (в приведенном примере считаем плоскость параллельной оси c). Получаем индексы Миллера (**250**).

5. Проиндицируйте дифрактограмму кубического соединения, по систематическим погасания рефлексов определите центрировку и предположите пространственную группу.

D	2θ	Q	h	k	l
3.6190	24.579	763.52			
3.1334	28.462	1018.52			
2.8026	31.906	1273.11			
2.3688	37.953	1782.09			
2.2152	40.697	2037.78			
1.8898	48.110	2800.07			
1.8095	50.390	3054.18			
1.7386	52.597	3308.10			
1.6187	56.834	3816.61			
1.5201	60.893	4327.49			
1.4382	64.767	4834.38			
1.4018	66.666	5088.94			
1.3678	68.548	5344.83			
1.3069	72.229	5854.70			
1.2795	74.029	6107.99			
1.2532	75.853	6367.00			
1.2063	79.373	6872.54			

Поскольку соединение кубическое, то Q всех рефлексов должно быть кратно некоторому $Q_0 = 10000/a^2$. Если таковым является Q первой наблюдаемой линии, то коэффициенты для следующих линий (Q_2/Q_1 и т.п.) равны 1.333, 1.667, 2.334, 2.669 и т.п. Очевидно, Q_0 следует уменьшить в 3 раза. Тогда коэффициенты Q_i/Q_0 , начиная с первой линии, равны 3, 4, 5, 7, 8, 11, 12, 13 и т.д. Но поскольку $Q_i/Q_0 = h^2 + k^2 + l^2$, то не все целые числа могут возникать в качестве коэффициентов – так, например, числа 7 среди таких сумм квадратов быть не может. Следовательно, Q следует уменьшить до кратного, т.е. в 2 раза (всегда уменьшаем в наименьшее возможное количество раз!). Получаем коэффициенты 6, 8, 10, 14, 16 и т.п. – все в порядке. Заполняем таблицу hkl :

D	2θ	Q	h	k	l
3.6190	24.579	763.52	2	1	1
3.1334	28.462	1018.52	2	2	0
2.8026	31.906	1273.11	3	1	0
2.3688	37.953	1782.09	3	2	1
2.2152	40.697	2037.78	4	0	0
1.8898	48.110	2800.07	3	3	2
1.8095	50.390	3054.18	4	2	2
1.7386	52.597	3308.10	4	3	1
1.6187	56.834	3816.61	5	2	1
1.5201	60.893	4327.49	4	3	3
1.4382	64.767	4834.38	6	1	1
1.4018	66.666	5088.94	6	2	0
1.3678	68.548	5344.83	5	4	1
1.3069	72.229	5854.70	6	3	1
1.2795	74.029	6107.99	4	4	4
1.2532	75.853	6367.00	7	1	0
1.2063	79.373	6872.54	5	5	2

Рассчитываем параметр по самому дальнему рефлексу (552 в нашем случае):

$$a = \sqrt{\frac{10000}{Q_{552}/54}} = \sqrt{\frac{10000}{6872/54}} = 8.8645$$

Теперь проводим анализ погасаний. Это явно не F – есть рефлекс 211, но очень и очень похоже на I – все суммы индексов четные. Теперь анализируем погасания дальше – очень обращает на себя внимание отсутствие линий **(200)** и **(110)**. Это соответствует погасаниям hhl : $2h+l = 4n$ (посмотрите на присутствующие на дифрактограмме рефлексы). Это d -плоскость, перпендикулярная **(110)**. Группа, кстати, $I-43d$, но если Вы даже не предложите группу – ничего страшного. Главное – определить погасания.