

Решение демонстрационного варианта лекционной контрольной работы

Для: 3 курса ФНМ, весенний семестр 2012 года.

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. $Fm-3m$, $a = 3.615 \text{ \AA}$. 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). Кстати, простой способ проверить, принадлежит ли атом элементарной ячейке – прибавить к координатам вектор $(+\delta, +\delta, +\delta)$, где δ - бесконечно малая величина, и посмотреть, останется ли атом в пределах ячейки. 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. К навеске смеси аморфного и кристаллического кварца массой 0.5 г добавили 0.5 г корунда и тщательно перемешали. Для полученного образца зарегистрировали дифрактограмму, интегральные интенсивности рефлексов на которой определили с помощью методов профильного анализа. Для наиболее интенсивных (100%) рефлексов α -SiO₂ (рефлекс 101) и Al₂O₃ (рефлекс 104) интенсивности равны, соответственно, 3341.8 имп×°2θ и 2450 имп×°2θ. Определите долю аморфного кварца в образце, если корундовое число α -SiO₂ равно 3.41.

Это одна из самых простых задач; главное – не запутаться в нормировках. Рассчитаем соотношение массовых долей (а, следовательно, и абсолютных масс) кристаллических фаз кварца и корунда:

$$\frac{w_{SiO_2}}{w_{Al_2O_3}} = \frac{m_{SiO_2}/m_{total}}{m_{Al_2O_3}/m_{total}} = \frac{m_{SiO_2}}{m_{Al_2O_3}} = \frac{I_{SiO_2}^{101}/RIR_{SiO_2}}{I_{Al_2O_3}^{104}/RIR_{Al_2O_3}} = \frac{I_{SiO_2}^{101}/RIR_{SiO_2}}{I_{Al_2O_3}^{104}}$$

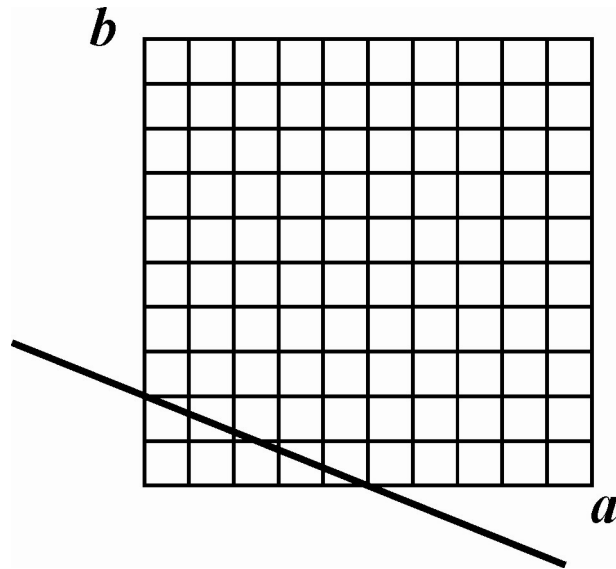
Подставив значения в эту формулу, получим:

$$\frac{m_{SiO_2}}{m_{Al_2O_3}} = \frac{3341.8/3.41}{2450} = 0.4$$

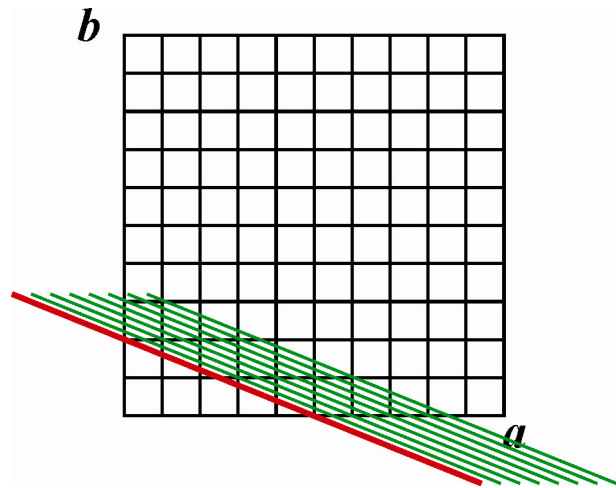
Т.к. масса корунда нам известна (0.5 г), то масса кристаллического кварца составляет 0.2 г. Следовательно доля аморфной фазы составляет:

$$w_{amorph} = \frac{0.5 - 0.2}{0.5} \times 100\% = 60\%$$

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.