



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

---

## Семинар №1.

---

Москва 2025.

# Темы

---

1. Выбор длины волны: каналы рассеяния
2. Обратная решетка и закон Брегга
3. Структурная амплитуда
4. Систематические погасания

# Выбор длины волны

---

## Задача №0:

Мы собираемся исследовать Co-содержащий органический комплекс (типа фталоцианина, моноклинка с параметрами 15, 5, 20Å). Какую длину волны лучше всего использовать? Для справки: Co  $K_{\text{edge}} = 1.608 \text{ Å}$ .

Что бы Вы посоветовали, если бы в комплексе дополнительно присутствовала медь (Cu  $K_{\text{edge}} = 1.381 \text{ Å}$ )? Железо (Fe  $K_{\text{edge}} = 1.744 \text{ Å}$ )? Марганец (Mn  $K_{\text{edge}} = 1.896 \text{ Å}$ )?

$\lambda K_{\alpha 1}$  для

|    |          |
|----|----------|
| Ag | 0.5594 Å |
| Mo | 0.7093 Å |
| Cu | 1.5406 Å |
| Co | 1.7890 Å |
| Fe | 1.9360 Å |
| Cr | 2.2897 Å |

# Выбор длины волны

---

Кстати, линейный коэффициент поглощения для фталоцианина кобальта:

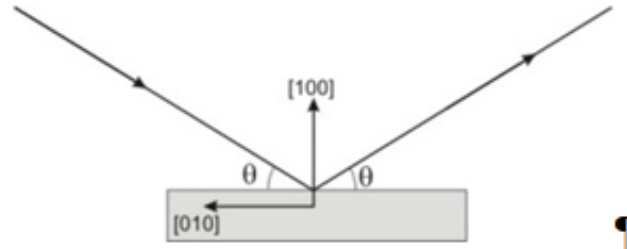
|    |                         |
|----|-------------------------|
| Ag | 0.789 мм <sup>-1</sup>  |
| Mo | 1.506 мм <sup>-1</sup>  |
| Cu | 11.808 мм <sup>-1</sup> |
| Co | 3.355 мм <sup>-1</sup>  |
| Fe | 4.202 мм <sup>-1</sup>  |
| Cr | 6.792 мм <sup>-1</sup>  |

А если там на позиции металла 50% Mn:

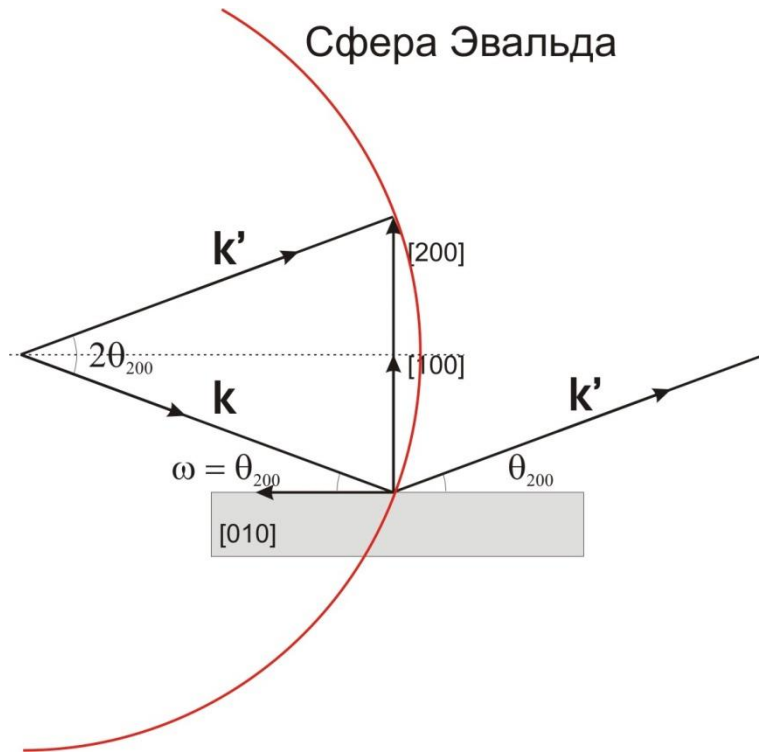
|    |                         |
|----|-------------------------|
| Cu | 10.611 мм <sup>-1</sup> |
| Co | 8.570 мм <sup>-1</sup>  |
| Fe | 3.839 мм <sup>-1</sup>  |
| Cr | 6.211 мм <sup>-1</sup>  |

## Задача №1:

Монокристалл  $\text{ZnS}$  ( $F\text{-}43m$ ,  $a^\circ = 5.4060^\circ \text{\AA}$ ) вырезан вдоль плоскости  $(100)$ . Вы поместили этот монокристалл на держатель порошкового дифрактометра ( $\text{Co}^\circ K\alpha_1$ ,  $\lambda^\circ = 1.7890^\circ \text{\AA}$ ) и регистрируете дифрактограмму в диапазоне углов  $2\theta^\circ = 10^\circ - 140^\circ$ , геометрия «на отражение», плоскость монокристалла параллельна плоскости держателя. Какие рефлексы Вы увидите? На каких углах? Как зарегистрировать рефлекс  $(111)$  этого монокристалла? Для ответа на последний вопрос изобразите схему эксперимента, вычислите, если получится, необходимые углы? ¶



# Построение Эвальда



При симметричной дифракции ( $\omega = \theta$ ) вектор рассеяния  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  направлен по нормали к поверхности образца

Модуль вектора рассеяния

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 2 \times \sin \theta \times |\mathbf{k}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Чтобы увидеть рефлекс  
(Bragg's law = закон Брэгга)

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl}$$

Переформулируем условие равенства векторов

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl} \Leftrightarrow \begin{cases} |\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_{hkl}| \\ \mathbf{q} \uparrow \uparrow \mathbf{q}_{hkl} \end{cases}$$

Из второго условия – мы можем увидеть только рефлексы, вектора которых нормальны к поверхности кристалла

# Зона [100]

---

Мы можем увидеть рефлекс зоны [100] – это нормаль к поверхности

$$\mathbf{q}_{h00} = h\mathbf{a}^* + 0\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^*$$

Напоминаю,  $[hkl]$  – вектора,  $(hkl)$  – плоскости. Кто забыл

$$[hkl] \perp (hkl)$$

Это кубик. А значит:

$$\mathbf{a}^* = \left( \frac{1}{a}, 0, 0 \right)$$

Отсюда получаем:

$$\mathbf{q}_{h00} = \left( \frac{h}{a}, 0, 0 \right) \Rightarrow |\mathbf{q}_{h00}| = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + 0 + 0} = \frac{h}{a}$$

И, с учетом предыдущих равенств

$$|\mathbf{q}_{h00}| = \frac{h}{a} = |\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta_{h00}}{\lambda}$$

# Положения рефлексов

$$|\mathbf{q}_{h00}| = \frac{h}{a} = |\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta_{h00}}{\lambda} \Rightarrow 2\theta_{h00} = 2 \arcsin \left( h \frac{\lambda}{2a} \right)$$

| $hkl$          | $2\theta_{hkl}$    |
|----------------|--------------------|
| <del>100</del> | <del>19.048</del>  |
| 200            | 38.650             |
| <del>300</del> | <del>59.523</del>  |
| 400            | 82.883             |
| <del>500</del> | <del>111.649</del> |
| <del>600</del> | <del>166.227</del> |
| 700            | Не увидим          |

> 140°

Все ли рефлексy будут видны? Как с погасаниями?

Reflection conditions

$h, k, l$  permutable

General:

$hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$

$0kl : k, l = 2n$

$hhl : h + l = 2n$

$h00 : h = 2n$

Special: no extra conditions

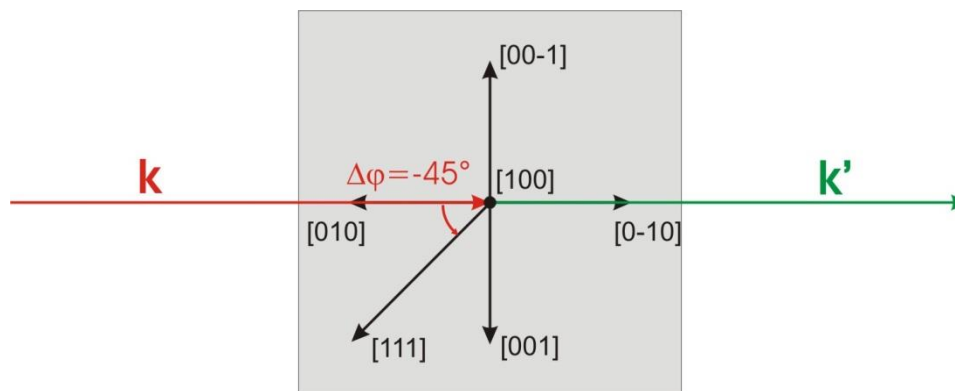
И проверяем условия по углам (10 - 140°). Готово!

# Что насчет рефлекса (111)?

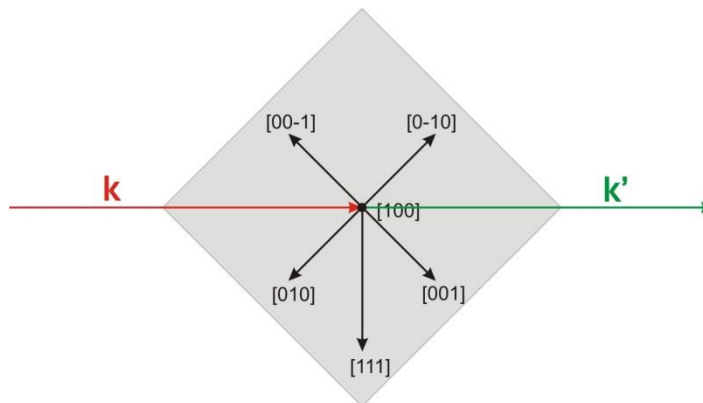
Чтобы его зарегистрировать, надо повернуть кристалл таким образом, чтобы:

$$\mathbf{q} \uparrow \uparrow \mathbf{q}_{111}$$

Посмотрим на систему сверху:

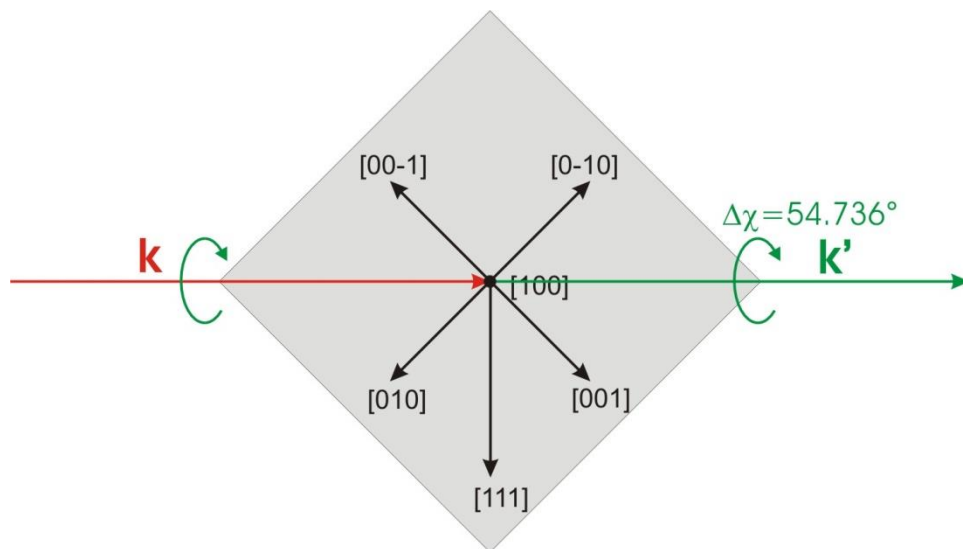


Повернули. Теперь у нас  $[111]$  располагается вот так:

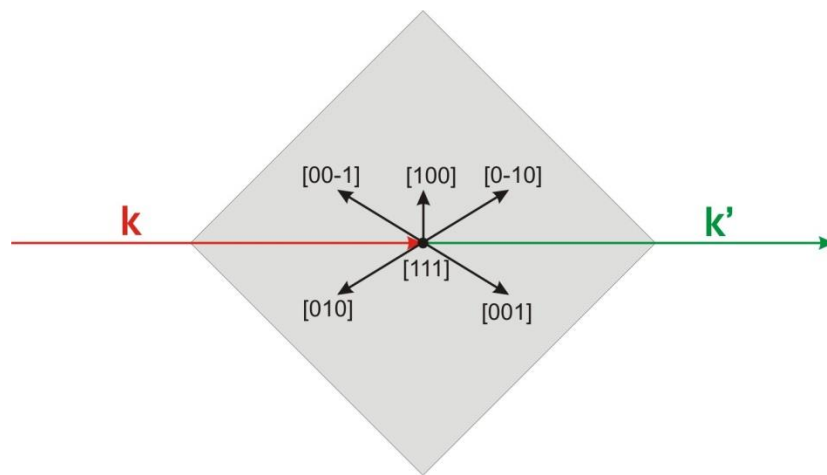


# А дальше?

Теперь повернем по перпендикулярной оси  $\chi$  (это система координат дифрактометра!)



И получим вектор  $[111]$ , коллинеарный вектору рассеяния



## А дальше?

---

И рассчитаем дифракционный угол:

$$\mathbf{q}_{111} = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*$$

Это все еще кубик☺

$$\mathbf{a}^* = \left( \frac{1}{a}, 0, 0 \right)$$

$$\mathbf{b}^* = \left( 0, \frac{1}{a}, 0 \right)$$

$$\mathbf{c}^* = \left( 0, 0, \frac{1}{a} \right)$$

$$|\mathbf{q}_{111}| = \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2}} = \frac{\sqrt{3}}{a}$$

$$2\theta_{111} = 2 \arcsin \left( \sqrt{3} \frac{\lambda}{2a} \right) = 33.308^\circ$$

2. Вам предложили заказать фольгу для изготовления  $\beta$ -фильтров. У Вашего дифрактометра трубка с хромовым анодом, поэтому Вы решили взять ванадиевую фольгу. Ваш руководитель настаивает, что рефлексы от  $\text{Cr } K\beta$  по интенсивности не должны превышать 0.5% от интенсивности рефлексов  $\text{Cr } K\alpha_{1+2}$ . Массовые коэффициенты поглощения  $V$  для  $\text{Cr } K\beta$  равны  $501.0 \text{ см}^2/\text{г}$ , для  $\text{Cr } K\alpha_{1+2}$  -  $75.1 \text{ см}^2/\text{г}$  (для  $\text{Cr } K\alpha_1$  и  $\text{Cr } K\alpha_2$  коэффициенты можно считать одинаковыми), плотность ванадия равна  $6.1 \text{ г/см}^3$ . Какой толщины фольга Вам необходима? Во сколько раз ослабнут рефлексы от  $\text{Cr } K\alpha_{1+2}$  при применении такого фильтра?

$$\mu = \mu_m \rho$$

$$I = I_0 \exp(-\mu d)$$

$$\frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0} = \frac{2}{15}$$

$$\frac{I_\beta}{I_\alpha} = \frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0} \times \frac{\exp(-\mu_m^\beta \rho d)}{\exp(-\mu_m^\alpha \rho d)} = \frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0} \times \exp([\mu_m^\alpha - \mu_m^\beta] \rho d)$$

$$0.005 \times \frac{15}{2} < \exp([\mu_m^\alpha - \mu_m^\beta] \rho d)$$

$$d > \frac{1}{[\mu_m^\alpha - \mu_m^\beta] \rho} \times \ln\left(0.005 \times \frac{15}{2}\right)$$

3. Рассчитайте интенсивности рефлексов (111) и (300) на дифрактограмме поликристаллического образца Au ( $a = 4.079 \text{ \AA}$ , S.G.  $Fm\bar{3}m$ , единственный симметрически неэквивалентный атом меди имеет координаты  $(0,0,0)$ , тепловыми колебаниями пренебрегайте, заселенность позиции единичная). Для упрощения расчетов считайте, что рассеивающий фактор железа  $F_{Cu} = Z_{Cu} e^{-\frac{\sin \theta}{\lambda}}$ , показатель экспоненты в  $\text{\AA}^{-1}$ , аномальным рассеянием можно пренебречь. Съемка проводится на излучении  $\text{Cu } K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , геометрия «на отражение», монохроматор отсутствует. Считайте единичными интенсивность первичного пучка, абсорбционный фактор, текстурный фактор и фактор экстинкции.

5. Для регистрации дифрактограмм высокого разрешения иногда применяют четверные монокроматоры (т.н. монокроматоры Бартельса). Схема эксперимента с монокроматором представлена ниже. Предложите формулу для расчета Р-фактора, рассчитайте значение Р-фактора для кремниевого (111) монокроматора ( $d_{111} = 3.1355 \text{ \AA}$ ) и длины волны  $\text{Co } K\alpha_1$  ( $1.789 \text{ \AA}$ ) и дифракционного угла  $2\theta = 25^\circ$ .

