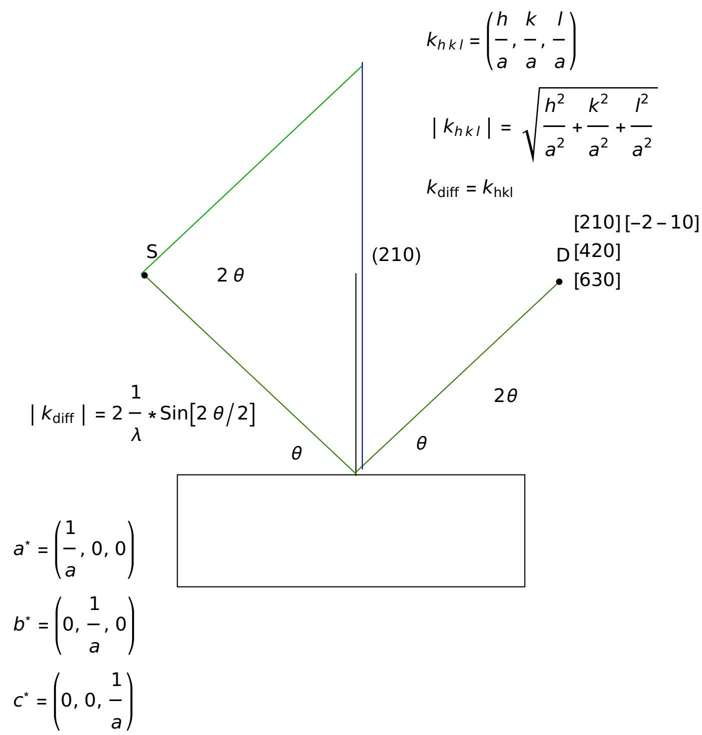
Домашняя контрольная работа

Александр Нехаев

Задача 1

У вас тяжелый день - вместо монокристальных подложек Si (510) Вам привезли подложки Si (210). Руководитель требует от Вас оценки возможности использования этих подложек в Ваших экспериментах. Обычно Вы проводите съемку на CrKα_1, λ=2.2897 Å, геометрия “на отражение” в режиме симметричного сканирования. На каком углу Вы увидите первый рефлекс? Кремний Si - кубический кристалл, Fd-3m, a = 5.4309 Å.

Решение



Условие наблюдения дифракционного максимума: $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}_{\text{hkl}}$. В свою очередь:

$$\left|\vec{k}' - \vec{k}\right| = 2 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$$

$$\left|\vec{q}_{\text{hkl}}\right| = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}$$

тогда

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ \lambda}{2\,a}$$

Рассматриваем подложку (510). Величина угла для нее:

In[1]:=
```
n = 1;
λ = 2.29 Å ;
a = 5.4309 Å ;
h = 5;
k = 1;
l = 0;
```
$$\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}\ \lambda}{2\ a}$$

Out[6]= 1.07503

Видим, что условие дифракции не выполняется, поскольку синус угла больше 1.

Рассматриваем подолжку (210). Угол будет:

In[7]:=
```
h = 2;
k = 1;
l = 0;
```
$$\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}\ \lambda}{2\ a}$$

Out[10]= 0.471432

Синус угла меньше 1, однако не выполнено условие отражения для пространственной группы Fd-3m:

In[11]:=
```
{HoldForm[h + k], EvenQ[h + k]} /. False → "Нет" // Dataset
```

Out[11]=

h + k	Нет

Следующий вектор (420). Сразу проверяем условия отражения:

In[12]:=
```
h = 4;
k = 2;
l = 0;
{{HoldForm[h + k], HoldForm[h + l], HoldForm[k + l]},
    EvenQ /@ {h + k, h + l, k + l}}ᵀ /. True → "Да" // Dataset
```

Out[15]=

h + k	Да
h + l	Да
k + l	Да

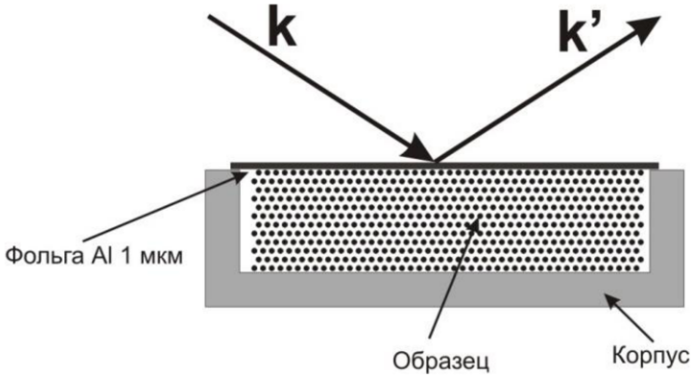
Теперь находим угол 2θ (в градусах):

In[16]:=
$$\frac{2}{°}\ \text{ArcSin}\ @\ \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}\ \lambda}{2\ a}$$

Out[16]= 141.076

Задача 2

Все события в один день! После подложек Вам привезли специальную ячейку для исследования в режиме *in situ.* Ее конструкция проста (k, k' - волновые вектора первичного и вторичного пучков):



Вы работаете в режиме симметричного сканирования на Cr Kα_1, λ = 2.2897 Å, геометрия "на отражение". Определите угловую зависимость ослабления интенсивности рефлексов фольгой. Насколько сильно уменьшится интенсивность рефлекса на 10° 2θ? На 50° 2θ? Массовый коэффициент поглощения Cr Kα_1 для алюминия 157.5 см^2/г, плотность алюминия 2.7 г/см^3.

Решение

```
In[17]:= λ = 2.29 Å ;
ρ = 2.7 g/cm^3 ;
μ = 157.5 cm^2/g ;
z = 1 μm ;
```

Закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I_x = I_0\, e^{-\mu\, x}$$

Закон Мозли:

$$x = \frac{2\,\rho\; z}{\sin(\theta)}$$

Коэффициент 2 отражает, что луч проходит фольгу 2 раза.

Итоговая формула для отношения будет иметь вид:

$$\frac{I_x(2\,\theta)}{I_0} = e^{-\mu\,\frac{2\,\rho\;z}{\sin(\theta)}}$$

Находим искомые отношения $\left(\frac{I(10°)}{I_0}\text{ и }\frac{I(50°)}{I_0}\right)$:

In[21]:=
```
iRelation[θ_] := Exp[-μ * ρ * (2 z)/Sin[θ]];
res = iRelation /@ ({10 °, 50 °} / 2);
<|"10°" → res⟦1⟧, "50°" → res⟦2⟧|> // Dataset
```

Out[23]=

10°	0.376876
50°	0.817712

Задача 3

Рассчтайте интенсивность рефлексов (100) и (111) на дифрактограмме поликристаллического образца $CuAu_3$ (α = 3.965 Å, S.G. *Pm*-3*m*, координаты атомов Cu(0,0,0) и Au(0.5,0.5,0.0), тепловыми колебаниями пренебрегайте, заселенности позиций единичные). Для упрощения расчетов считайте, что рассеивающий фактор атома $F = Ze^{\frac{\sin\theta}{\lambda}}$ (λ=[Å] - показатель экспоненты в $Å^{-1}$, Z - атомный номер), аномальным рассеянием можно пренебречь. Съемка проводится на излучении $CuK\alpha_1$, λ = 1.5406 Å, геометрия “на отражение”, монохроматор отсутствует. Считайте единичными интенсивность первичного пучка, абсорбционный фактор, текстурный фактор и фактор экстинкции.

Решение

План действий:

1. Углы дифракционные $\left(d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) \to 2\, d_{\text{hkl}} = \text{Sin}[q_{\text{hkl}}] = \lambda \to 2\,\theta$
2. $p(100) = 6$, $p(111) = 8$
3. LPG=2θ
4. F_{Cu}, $F_{\text{Au}} < -2\,\theta$
5. $(100) = F_{\text{Cu}}+F_{\text{Au}} - F_{\text{Au}} - F_{\text{Au}} = F_{\text{Cu}}(2\,\theta) - F_{\text{Au}}(2\,\theta)$
6. LPG $(2\,\theta) * p\,(100) * \mid F_{100} \mid^2$

Решение

Начнем с уравнения интенсивности рефлекса на дифрактограмме. В полной форме оно имеет вид:

$$I_{\text{hkl}} = p_{\text{hkl}} \cdot A \cdot \text{LPG} \cdot T(h\ k\ l) \cdot E_{\text{hkl}} \cdot \mid F_{\text{hkl}} \mid^2$$

Однако по условию:

$$A = 1,\ \ T(\text{hkl}) = 1,\ \ E_{\text{hkl}} = 1$$

поэтому:

$$I_{\text{hkl}} = p_{\text{hkl}} \cdot \text{LPG} \cdot \mid F_{\text{hkl}} \mid^2 .$$

Теперь будем выражать переменные, входящие в полученное уравнение по порядку.

1. p_{hkl} - фактор повторяемости для рефлексов 100 и 111 соотвественно:

In[24]:=
```
p = {6, 8};
```

2. Теперь рассматриваем LPG- фактор. Для его нахождения нам нужны значения углов 2 θ. Для этого сначала находим межплоскостные расстояния d_{hkl} по формуле (1).

$$d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1}$$

In[25]:=
```
a = 3.965 Å ;
λ = 1.541 Å ;
reflects = {{1, 0, 0}, {1, 1, 1}};
```
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\text{Total}[\#^2]}} \text{ \& /@ reflects ;}$$

$$\text{Association [\{HoldForm [}d_{hkl}\text{]} \to \#\}] \text{ \&@} \left(\text{Rule}[\#[[1]], \#[[2]]] \text{ \& /@} \left(\left\{\left(\#.\begin{pmatrix}100\\10\\1\end{pmatrix}\right)[[1]] \text{ \& /@ (reflects), } d_{hkl}\right\}^{\mathsf{T}}\right) \text{ // Association }\right) \text{ //}$$
```
 Dataset
```

Out[29]=

d_{hkl}	100	3.965 Å
	111	2.28919 Å

Затем используя закон Брэгга (2) находим значения углов 2 θ.

$$2\ d_{\text{hkl}} \sin(\theta) = \lambda\ n$$
$$\sin(\theta) = \frac{\lambda\ n}{2\ d_{\text{hkl}}} \tag{2}$$

In[30]:=
```
n = 1;
```
$$\Theta s = \text{ArcSin}\left[\frac{n\ \lambda}{2\ \#} \text{ \& /@ } d_{hkl}\right];$$
```
2 Θs / °;
```
$$\text{Association [\{"}\theta°\text{"} \to \#\}] \text{ \&@} \left(\text{Rule}[\#[[1]], \#[[2]]] \text{ \& /@} \left(\left\{\left(\#.\begin{pmatrix}100\\10\\1\end{pmatrix}\right)[[1]] \text{ \& /@ (reflects), } 2\ \Theta s / °\right\}^{\mathsf{T}}\right) \text{ // Association }\right) \text{ // Dataset}$$

Out[33]=

$\theta°$	100	22.4106
	111	39.3375

Для пространственной группы Pm − 3 m отсутствуют условия погасания и первые пики рассматриваемых рефлексов будут наблюдаться на полученных углах.
LPG - фактор находится по формуле:

$$\text{LPG}[\theta] = \frac{1 + \cos(2\ \theta)^2}{\sin(\theta)^2 \cos(\theta)}$$

Находим соотвествующие значения из полученных углов:

In[34]:=
```
LPG[Θ_] := (1 + Cos[2 Θ]^2)/(Sin[Θ]^2 Cos[Θ]);
LPG /@ Θs;
Association [{"LPG" → #}] &@
  (Rule[#[[1]], #[[2]]] & /@ ({(#.{100, 10, 1})[[1]] & /@ (reflects), LPG /@ Θs}ᵀ) // Association) //
 Dataset
```

Out[36]=

LPG	100	50.0683
	111	14.9815

3. Теперь ищем структурную амплитуда. Её формула имеет вид:

$$F_{\text{hkl}} = \sum_j g_j\, t_j(q_{\text{hkl}})\, e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \cdot F_j^{\text{atom}}(q_{\text{hkl}})$$

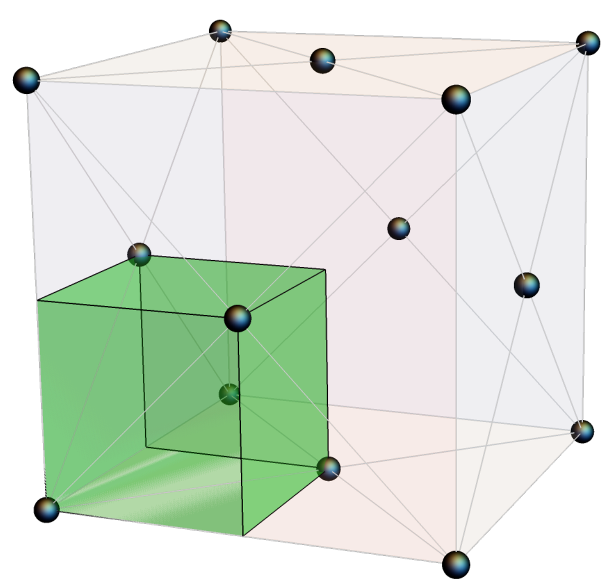
По условию мы пренебрегаем тепловыми колебаниями, откуда $t_j(q_{\text{hkl}}) = 1$, заселенности позиций g_j так же единичные. Суммируем по атомам в элементарной ячейке - по одному Cu и по 3м Au. Формула принимает вид:

$$F_{\text{hkl}} = \sum_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \cdot Z \cdot e^{-\frac{\sin(\theta)}{\lambda}}$$

С учетом структуры решетки, определяем координаты атомов в элементарной ячейке (выделена зеленым для наглядности).

In[37]:=
```
Show[LatticeData ["FaceCenteredCubic ", "Image "],
 Graphics3D [{Green , Opacity [0.3], Cube[{0.5 , -0.5 , -0.5} 1]}]]
```

Out[37]=



Получаем, что для Cu кординаты (0,0,0), а для атомов Au: $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

In[38]:=

Наконец структурные амплитуды для 100 и 111 соотвественно ($Z_{\text{Cu}} = 29$, $Z_{\text{Au}} = 79$):

In[39]:=
```
ZCu = ElementData ["Copper ", "AtomicNumber "];
ZAu = ElementData ["Gold ", "AtomicNumber "];
Z = {ZCu , ZAu , ZAu , ZAu};
AtomicCoordinates  = {{0, 0, 0}, {1/2, 1/2, 0}, {1/2, 0, 1/2}, {0, 1/2, 1/2}};
F = e^(-Sin@Θs/λ) * (Total [Z * Exp[2 π ⅈ * #.AtomicCoordinates ᵀ]] & /@ reflects );
Association [{HoldForm [F_hkl] → #}] &@
  (Rule[#⟦1⟧, #⟦2⟧] & /@ ({(#.{100, 10, 1})⟦1⟧ & /@ (reflects ), F}ᵀ) // Association ) // Dataset
```

Out[44]=

F_{hkl}	100	$-50\, e^{-0.126103/\text{Å}}$
	111	$266\, e^{-0.218418/\text{Å}}$

4. В итоге интенсивности:

In[45]:=
```
Ihkl = (p * LPG[Θs] * Abs[F]^2);
Association [{"I" → #}] &@
  (Rule[#⟦1⟧, #⟦2⟧] & /@ ({(#.{100, 10, 1})⟦1⟧ & /@ (reflects ), ScientificForm  /@ Ihkl}ᵀ) //
     Association ) // Dataset
```

Out[46]=

I	100	$(7.51025\times10^{5})\, e^{-2.52207\times10^{-1}/\text{Å}}$
	111	$(8.48026\times10^{6})\, e^{-4.36835\times10^{-1}/\text{Å}}$

Задача 4

На рентгенограмме ромбического соединения $GdFeO_3$ имеются следующие линии: 3.870 Å (110), 2.806 Å (020) и 2.725 Å (112). Определите параметры элементарной ячейки. Определите число формульных единиц на ячейкуZ, если $\rho_{\text{пикн.}} = 7.510$ г/см^3 ($M_{\text{Gd}} = 157.25$; $M_{\text{Fe}} = 58.85$; $M_O = 16.00$).

Решение

Вектор обратной решетки для ромбического соединения:

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Записываем систему уравнений в матричном виде исходя из рефлексов:

$$\begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a^{-2} \\ b^{-2} \\ c^{-2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{110}^{-2} \\ d_{020}^{-2} \\ d_{112}^{-2} \end{pmatrix}$$

Находим значения a, b, c соответственно:

```
In[47]:= {a, b, c} = LinearSolve[{{1, 1, 0}, {0, 2, 0}, {1, 1, 2}}^2, {3.87 Å, 2.806 Å, 2.725 Å}^-2]^-1/2

Out[47]= {{5.34385 Å}, {5.612 Å}, {7.67533 Å}}
```

Зная значения a, b, c можем определить число формульных единиц в элементарной ячейке

$$z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_a}{\sum_{i=1}^{n} M_i}$$

```
In[48]:= ρ = 7.51 g/cm^3;
         V = (a * b * c)[[1]];
         M = Quantity[#, "Grams" / "Moles"] & /@ ({157.25, 58.85, 16.00} * {1, 1, 3});
         z = (ρ * V * 1 N_A) / (Σ_{i=1}^{3} M[[i]])

Out[51]= 3.94178
```

Задача 5

Рефлекс (311) нанопорошка $\gamma - Al_2 O_3$ (Пр. гр. $Fd-3m$, $a = 7.9448$ Å) по результатам профильного анализа хорошо аппроксимируется функцией Лоренца и имеет полуширину 0.3440°. Считая инструментальный вклад в полуширину линейно-аддитивным и равным 0.05°, рассчитайте эффективный размер ОКР. Съемка проводилась на излучении Cu $K\alpha_1$.

Решение

Исходные данные :

```
In[52]:= h = 3;
         k = 1;
         l = 1;
         a = Quantity[7.9448, "Angstroms"];
         FWHM = 0.3440 °;
         InstrumentalError = 0.05 °;
```

Формула Шеррера:

$$r = \frac{\lambda K}{\beta \cos(\theta)}$$

Уравнение Брэгга

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

Ищем d_{hkl} как $d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$:

In[58]:=
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Out[58]= 2.39545 Å

Теперь ищем угол θ из уравнения Брэгга:

In[59]:=
$$\theta = \text{ArcSin} @ \frac{\lambda}{2\, d_{hkl}}$$

Out[59]= 0.327474

Ищем интегральную ширину из полуширины с учетом инструментального вклада :

In[60]:=
$$\beta = \frac{\pi}{2} (\text{FWHM} - \text{InstrumentalError})$$

Out[60]= 0.00806018

Наконец, находим эффективный размер (считаем $K = 1$):

In[61]:=
$$r = \frac{1 * \lambda}{\beta * \text{Cos}[\theta]}$$

Out[61]= 201.917 Å