

## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Решения заданий заключительного этапа  
по направлению «Физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях»

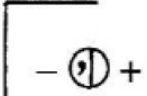


Категория участия: «Бакалавриат»  
(для поступающих в магистратуру)

### ВАРИАНТ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

#### ЧАСТЬ I: ТЕСТ

Выбрать правильный ответ; оценка за каждый правильный ответ – 3 балла.

1. Поставьте в соответствие графическим изображениям операций симметрии и правильной системы точек запись операторов преобразования координат:

			
$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$			V

$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	V		
$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$		V	

Расшифровку графических символов можно найти, например, в Международных таблицах кристаллографии. Кроме того, на рисунки явно нанесены точки, преобразуемые друг в друга изображенными операциями. По их координатам однозначно видна связь с матрицами преобразования координат.

2. Поставьте в соответствие графическому изображению операций симметрии символ пространственной группы симметрии

1)	2)	3)	4)

C121		V		
P222 <sub>1</sub>				V
P12/m 1			V	
P121	V			

Номенклатура пространственных групп симметрии изложена исчерпывающе в Международных таблицах по кристаллографии, том А. На рисунке 1) показаны только оси второго порядка вдоль  $b$ , поэтому отнесение к группе P121 не вызывает затруднений. На рисунке 3) к этим осям добавились перпендикулярные им плоскости зеркального отражения и центры инверсии. Поэтому отнесение к группе P12/m1 тоже не должно вызвать затруднений. Оси 2 и 2<sub>1</sub> изображены на рисунках 2) и 4). Однако можно видеть, что на рисунке 2) они сонаправлены, поэтому кристаллическая система моноклиническая, то есть, группа C121, а на рисунке 4) идут вдоль 3 взаимоперпендикулярных направлений, то есть, система ромбическая и группа P222<sub>1</sub>.

3. В результате охлаждения кристаллического образца с ромбической структурой отношение параметров ячейки  $c/a$  уменьшилось, причем параметр  $c$  увеличился; кроме того, возросло отношение  $b/a$ . Как сместятся положения рефлексов (001), (010) и (100) на порошковой дифрактограмме?

*Выберите один вариант ответа.*

- 1) все рефлексы сместятся в область меньших углов  $\Theta$
- 2) все рефлексы сместятся в область больших углов  $\Theta$
- 3) рефлекс (001) сместится в область меньших углов  $\Theta$ , рефлексы (100) и (010) - в область больших углов  $\Theta$
- 4) рефлекс (001) сместится в область больших углов  $\Theta$ , а рефлексы (100) и (010) - в область меньших углов  $\Theta$

Отношение параметров  $c/a$  уменьшилось, при этом числитель,  $c$ , увеличился. Это однозначно говорит о том, что и знаменатель  $a$  увеличился, причем еще больше. Аналогично, возрастание отношения  $b/a$  при увеличившемся значении знаменателя  $a$  говорит о том, что и значение  $b$

увеличилось. Все три параметра увеличились, поэтому рефлексы (100), (010) и (001) должны сместиться на дифрактограмме в одну сторону, а именно – в область меньших углов  $\Theta$ , в соответствии с уравнение Брэгга-Вульфа  $2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda$ .

4. Какую информацию может дать метод XANES ?

*Укажите все правильные ответы.*

- 1) Информацию о степени окисления центрального атома
- 2) Информацию о коэрцитивной силе магнитного образца
- 3) Информацию о распределении электронной плотности
- 4) Информацию о незанятых орбиталях и химическом окружении центрального атома

Правильными ответами являются пп. 1 и 4. Спектры XANES чувствительны к зарядовому состоянию атома, край поглощения которого исследуется. Эффекты зарядового состояния могут проявляться в спектрах по-разному. Для К-краев поглощения характерен общий сдвиг энергетического положения края поглощения (как правило, вправо, в сторону больших энергий фотонов при увеличении формальной степени окисления). Интенсивность определенных спектральных линий может зависеть от электронной конфигурации. Например, интенсивность разрешенного дипольными правилами отбора электронного перехода  $2p - 4d$  будет тем выше, чем меньше заселенность  $4d$ -уровня электронами. Аналогично, характер тонкой структуры XANES определяется энергетическим распределением незанятых состояний. Информацию о коэрцитивной силе магнитного образца из XANES получить нельзя. Это достигается с использованием магнитных методов, в частности, вибрационной и SQUID-магнитометрии. Карты распределения электронной плотности в кристалле могут быть получены из дифракционных экспериментов.

5. В каких режимах может реализовываться рентгенофлуоресцентный анализ на синхротронном излучении?

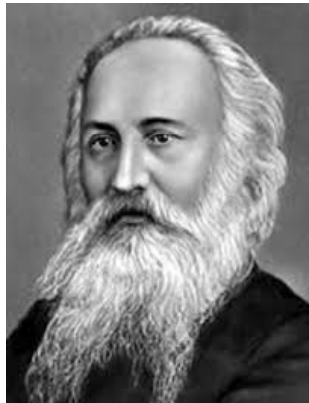
*Укажите все правильные ответы.*

- 1) энерго-дисперсионном и волно-дисперсионном;
- 2) с точечным детектором и с позиционно-чувствительным детектором;
- 3) с внутренним и внешним стандартом;
- 4) «на просвет» и в геометрии отражения.

Для правильного ответа необходимо было выбрать все 4 варианта. Энерго- и волно-дисперсионный режимы - классические типы аппаратной реализации рентгенофлуоресцентного анализа, соответственно, на базе полупроводникового детектора с естественным энергетическим разрешением и кристалла-анализатора вторичного пучка. В случае волно-дисперсионной схемы могут использоваться позиционно-чувствительные детекторы. Методы внутреннего и внешнего стандарта относятся к приемам повышения точности определения концентраций из интенсивностей флуоресцентных линий. Что касается геометрии эксперимента, наиболее распространенная схема подразумевает расположение флуоресцентного детектора под углом  $90^\circ$  к падающему пучку. Но схемы расположения детектора под углом, близким к обратному рассеянию  $180^\circ$ , а также вблизи прямого пучка под углом около  $0^\circ$  (геометрия "на просвет") также технически реализуемы и имеют свои специфические преимущества для ряда задач.

## ЧАСТЬ 2: ЗАДАЧИ

### Задача 1



К числу наиболее впечатляющих результатов практического применения теории групп относится вывод всех возможных пространственных групп симметрии (ПГС) трехмерных периодических структур (федоровских групп симметрии, названных так по имени русского кристаллографа Евграфа Семеновича Федорова, портрет которого приведен на фотографии). Оказывается, что любая кристаллическая структура может быть описана одной из 230 пространственных групп симметрии. Дифракционная картина, полученная от кристаллика вещества, отражает внутреннюю симметрию структуры и позволяет – иногда однозначно, иногда нет – определить пространственную группу симметрии.

На дифрактограмме кристалла, относящегося к ромбической сингонии, отсутствуют рефлексы:

$h k l$	нет ограничений
$0 k l$	$l=2n+1$
$h 0 l$	$h=2n+1$
$h 0 0$	$h = 2n+1$
$0 0 l$	$l=2n+1$

Какая возможна ПГС:

- a)  $Pca2_1$
- b)  $P2_12_12_1$
- c)  $Pcam$
- d)  $Pnma$

**Оценка за правильный ответ: 10 баллов**

### Решение

Отсутствие ограничений на общие рефлексы типа  $hkl$  указывает на то, что ячейка является примитивной (не центрированной). Ограничения на группу рефлексов  $(0kl)$  говорят о наличии плоскости скользящего отражения типа  $c$ , перпендикулярной оси  $X$ . Аналогично, ограничения на группу рефлексов  $(h0l)$  говорят о наличии плоскости скользящего отражения типа  $a$ , перпендикулярной оси  $Y$ . Эта информация позволяет утверждать, что начинаться символ пространственной группы симметрии должен с  $Pca$ . Два последних условия являются частными случаями первых двух. Они говорят о присутствии в структуре винтовых осей второго порядка. Это возможно как в  $Pca2_1$ , так и в  $Pcam$ . Различить по погасаниям данные две группы нельзя, поэтому верный ответ должен указать обе группы, то есть, варианты а) и с).

### Задача 2.

Рентгеновская дифракция является одним из наиболее распространенных и точных методов определения параметров элементарной ячейки кристаллических структур. В качестве примера, рассчитайте значение параметров элементарной ячейки кристалла по приведенным данным.

Кристалл имеет кубическую структуру (пространственная группа  $Fm-3m$ ). На порошковой рентгенограмме, снятой с использованием  $CuK\alpha$ -излучения (длина волны  $1,5406 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $70^\circ$ , наблюдаются рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям  $2,412$ ;  $2,089$ ;  $1,4768$ ;  $1,2594$ ;  $1,2058$ ;  $1,0443$ ;  $0,9583$ ;  $0,93 \text{ \AA}$  с интенсивностями всех рефлексов значимо выше уровня шума. Определите значение параметра решетки кристалла по этим данным. При расчете используйте значение одного из межплоскостных расстояний (выбранного Вами), не прибегая к процедуре усреднения. Укажите, при использовании какого межплоскостного расстояния полученное значение будет наиболее точным, и обоснуйте свой ответ.

**Оценка за правильный ответ: 15 баллов.**

## Решение

1) Наличие гранцентрированной элементарной ячейки F приводит к погасаниям рефлексов общего типа  $hkl$ , отвечающих условиям  $h+k, k+l, h+l = 2n+1$ . Следовательно, индцирование присутствующих рефлексов может быть проведено следующим образом:

2.412	111
2,089	200
1.4768	220
1.2594	311
1.2058	222
1.0443	400
0.9583	331
0.9300	420

2) Любое из этих межплоскостных расстояний может быть использовано для расчета параметра решетки, учитывая, что для кубической сингонии связь межплоскостных расстояний с параметрами решетки определяется квадратичной формулой вида:

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

Однако полезно вспомнить, что точность определения межплоскостных расстояний повышается с увеличением угла отражения. Поэтому нужно взять значение межплоскостного расстояния для рефлексов 400, либо 331, либо 420, и с учетом приведенной выше формулы рассчитать параметр решетки. Например,  $a = 1.0443 \text{ \AA} \times 4 = 4.1772 \text{ \AA}$ .  $a = 0.9583 \text{ \AA} \times \sqrt{19} = 4.1771 \text{ \AA}$ .  $a = 0.9300 \text{ \AA} \times \sqrt{20} = 4.1591 \text{ \AA}$ . Последнее значение сильно отличается от предыдущих двух. Скорее всего, этот рефлекс уже не очень достоверно измерен. Как верный, однако, мы засчитывали любой ответ, где использован один из последних рефлексов.

При индцировании для самопроверки важно убедиться, что значения  $d_{200}$  и  $d_{400}$ , а также  $d_{111}$  и  $d_{222}$  относятся как 2:1.

### Задача 3.

Для исследования микроструктуры поликристаллических образцов были привлечены три метода – просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция и измерение величины удельной поверхности по адсорбции азота. Были получены средние размеры частиц  $D_{эм}$  – путем построения гистограмм распределения частиц по размерам; средние размеры частиц  $D_{адс}$  – путем пересчета величины удельной поверхности в приближении сферической формы частиц; средние размеры областей когерентного рассеяния  $D_{хгау}$  – путем измерения полуширины (ширины на половине высоты) дифракционных пиков и расчета по формуле Селякова-Шеррера. Дайте качественное описание микро (нано) структуры образцов для трех следующих случаев:

- $D_{эм} \gg D_{адс} \sim D_{хгау}$ ;
- $D_{эм} \sim D_{адс} \gg D_{хгау}$ ;
- $D_{эм} \sim D_{адс} \sim D_{хгау}$ .

**Оценка за правильный ответ: 15 баллов**

### Решение

1)  $D_{эм} \gg D_{адс} \sim D_{хгау}$

- речь идет о наночастицах, имеющих кристаллическую структуру, поскольку имеются рентгеновские дифракционные данные  $D_{хгау}$  (размер областей когерентного рассеяния); известно, что для крупных кристаллических частиц ( $> 100$  нм) не наблюдается дополнительного уширения пиков, помимо инструментального, и  $D_{хгау}$  не определяется;
- практически вся поверхность этих наноразмерных частиц доступна для адсорбции, поэтому что  $D_{адс} \sim D_{хгау}$ ;
- тем не менее, эти частицы собраны в крупные агрегаты, которые не просвечиваются пучком электронов и выглядят как единые частицы больших размеров ( $D_{эм} \gg D_{адс} \sim D_{хгау}$ )

*Ответ:* Высокопористые агрегаты наноразмерных частиц.

1)  $D_{эм} \sim D_{адс} \gg D_{хгау}$

- частицы не пористые, так как  $D_{эм} \sim D_{адс}$ ; иначе говоря для адсорбции доступна только внешняя поверхность визуально наблюдаемых частиц;
- частицы не являются монокристаллическими, т.е. состоят из взаимно разориентированных кристаллических блоков со средним размером  $D_{хгау}$



*Ответ:* Крупные непористые частиц, имеющие микро (нано) блочную структуру. .

1)  $D_{эм} \sim D_{адс} \sim D_{xray}$

- данные всех трех методов практически совпадают; это значит, что кристаллические частицы с размерами областей когерентного рассеяния  $D_{xray}$  являются монокристаллическими ( $D_{эм} \sim D_{xray}$ ); эти частицы не имеют дополнительных пор (для адсорбции доступа только внешняя поверхность) и слабо агрегированы, т.к.  $D_{эм} \sim D_{адс}$ .

*Ответ:* Поликристаллическая проба, состоящая из наноразмерных не агрегированных кристаллических частиц, монокристаллических, непористых.

#### Задача 4

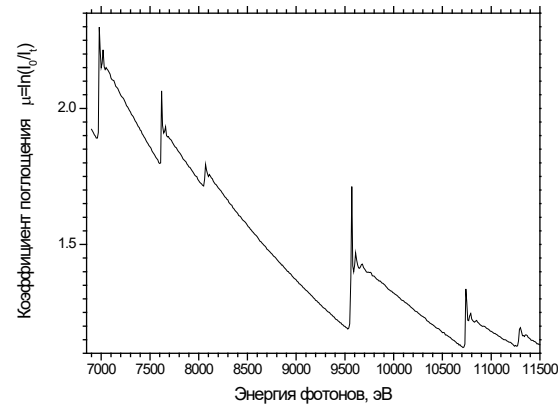
Для какого образца из перечисленных ниже можно ожидать наибольшую интенсивность максимума первой координационной сферы в Фурье-трансформанте спектра EXAFS (спектры обработаны с одинаковыми параметрами)? Ответ обоснуйте.

- Zn K-край поглощения для Zn-содержащего металлопротеина в составе растительных клеток
- Zn K-край поглощения для кристаллического ZnO
- Zn K-край поглощения для наночастиц (квантовых точек) (Zn,Cd)S
- Zn K-край поглощения для латуни

**Оценка за правильный ответ: 15 баллов.**

Ответ: Правильный ход рассуждений должен быть таким. Высота максимума первой координационной сферы в Фурье-трансформанте спектра EXAFS определяется несколькими факторами, ключевыми из которых являются число атомов-соседей, составляющих первую координационную сферу (координационное число), а также их тип (чем больше порядковый номер элемента  $Z$ , тем выше соответствующий максимум при прочих равных условиях). Среди перечисленных вариантов ответа обоим критериям максимизации интенсивности соответствует вариант 4) Zn K-край поглощения для латуни: латунь представляет собой сплав меди, где цинк является основным легирующим элементом. Структура латуни, как правило, описывается как твердый раствор замещения на базе ГЦК-решетки; для некоторых составов наблюдается образование интерметаллидов 1:1 и других. В любом случае, для латуни EXAFS-спектр, измеренный на K-крае цинка, должен показать координационную сферу Zn-Cu(Zn) с координационным числом 12. Для других приведенных вариантов первая координационная сфера образована легкими атомами O,N,S с координационными числами 4-6.

## Задача 5



На рисунке представлен экспериментальный спектр рентгеновского поглощения для определенного образца. Предположите, сколько разных тяжелых элементов содержит данный образец? Ответ обоснуйте.

**Оценка за правильный ответ: 10 баллов.**

Ответ: На рисунке приведен спектр реального сложного оксида  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора. Соответственно, правильный ответ: два тяжелых элемента. Схема рассуждений примерно следующая: каждый скачок коэффициента поглощения соответствует определенному краю полосы поглощения. У одного элемента может быть несколько краев поглощения. На рисунке четко видны шесть линий, сгруппированных в тройки. Энергетические интервалы между скачками поглощения и их относительные интенсивности для одной тройки близки к аналогичным характеристикам для другой тройки. Видны особенности самих спектров: первые два скачка поглощения характеризуются наличием интенсивного резонанса («белой линии»), а третий такой особенностью не обладает. Это должно было натолкнуть на мысль, что приведены идентичные серии краев поглощения ( $L_3$ ,  $L_2$ ,  $L_1$ ) для двух близких по  $Z$  элементов.

### Задача 6.

Вы исследуете реакцию металлической пластинки тантала (Ta,  $M=181$ ) с метаном при  $600^\circ\text{C}$  с помощью порошковой дифрактометрии ( $\lambda=2.3 \text{ \AA}$ ). В результате реакции образуется карбид тантала TaC.

- 1) Определите число и индексы дифракционных максимумов (рефлексов), которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если тантал имеет структурный тип  $\alpha\text{-Fe}$  с  $a=3.3 \text{ \AA}$ , а карбид тантала имеет структуру, подобную NaCl, с  $a=4.4452 \text{ \AA}$ .
- 2) Оцените толщину слоя TaC, при которой интенсивность первого рефлекса исходного тантала уменьшится в 10 раз из-за нарастания на поверхности тантала слоя карбида тантала, если массовые коэффициенты поглощения ( $\mu/\rho$ ) для Ta и C соответственно равны 440 и  $17.9 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Плотность TaC равна  $14.4 \text{ г/см}^3$ . Съёмка проводится в геометрии Брэгга-Брентано.

**Оценка за правильный ответ: 20 баллов.**

### Решение

1) Для того чтобы рассчитать число возможных рефлексов, необходимо воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга, а также учесть, что не все рефлексы будут наблюдаться из-за систематических погасаний. Поскольку дифрактограмма порошковая, все симметрически эквивалентные рефлексы, а также и те неэквивалентные по симметрии рефлексы, для которых случайно совпадут значения межплоскостных расстояний, наложатся друг на друга и будут наблюдаться как один дифракционный максимум с большей интенсивностью.

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга,

$$2 d_{hkl} \sin\Theta = n \lambda$$

Самый большой угол, до которого может в принципе наблюдаться дифракционный максимум, соответствующий минимальному значению межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ , соответствует значению  $\sin\Theta = 1$ , то есть значению  $2\Theta = 180$  градусов, и  $n=1$ .

Таким образом, минимально возможное для наблюдения рефлекса значение соответствующего межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ , зависит от выбора длины волны излучения:

$$d_{hkl} = \lambda/2$$

Чем меньше длина волны (чем более жесткое используется излучение), тем с большим разрешением удастся исследовать кристаллическую структуру.

В данной задаче использовано очень мягкое излучение, поэтому максимально возможное для наблюдения межплоскостное расстояние достаточно велико:

$$d_{hkl}(\min) = \lambda/2 = 2,3 / 2 = 1,15 \text{ \AA}$$

Это справедливо для любой структуры.

Число дифракционных максимумов, соответствующих межплоскостным расстояниям, которые не меньше данного порогового значения, зависит от структуры – от метрики элементарной ячейки и её симметрии.

Для Ta с объемноцентрированной ячейкой (структурный тип  $\alpha$ -Fe) для рефлексов типа (hkl) условием наблюдаемости рефлекса является четность суммы  $h + k + l$ . Других условий систематических погасаний для этой структуры нет. То есть, будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания  $\Theta$  и убывания  $d$ ):

(011), (002), (112), (022), (031), (222), (004) и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения  $d_{hkl}$  для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки  $a$  как:

$$1/(d_{hkl})^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \text{ или } d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Значения  $(h^2 + k^2 + l^2)$  для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 16.

Для параметра  $a = 3,3 \text{ \AA}$ , минимально возможное значение (не меньше, чем  $1,15 \text{ \AA}$ ), составляет  $1,1667 \text{ \AA}$ , что соответствует дифракционному максимуму (022). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – четыре.

Для карбида тантала (TaC) со структурой, подобной NaCl, то есть гранцентрированной, условия наблюдаемости рефлексов (hkl) – четность парных сумм:  $h + k$ ,  $h + l$ ,  $k + l$ . Поэтому будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания  $\Theta$  и убывания  $d$ ):

111, 200, 220, 311, 222, 400 и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения  $d_{hkl}$  для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки  $a$  как:

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

Значения  $(h^2 + k^2 + l^2)$  для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

3, 4, 8, 11, 12, 16.

Для параметра  $a = 4.4452 \text{ \AA}$ , минимально возможное значение (не меньше, чем  $1,15 \text{ \AA}$ ), составляет  $1.2832 \text{ \AA}$ , что соответствует дифракционному максимуму (222). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – пять.

2) Во второй части задачи необходимо использовать то, что интенсивность рефлексов железа будет ослабевать из-за того, что по мере нарастания слоя продукта, карбида тантала, падает интенсивность рентгеновского излучения,  $I$ , проходящего через этот слой. Интенсивность излучения, проходящего через вещество, падает экспоненциально:

$$I / I_0 = \exp(-\mu(\text{масс}) l \rho), \text{ где}$$

$x$  – длина пути, проходимого излучением [см],  $\rho$  [г/см<sup>3</sup>] – плотность вещества,  $\mu(\text{масс})$  – массовый коэффициент поглощения [см<sup>2</sup>/г].

Для TaC массовый коэффициент поглощения складывается из массовых коэффициентов поглощения Ta ( $440 \text{ см}^2/\text{г}$ ) и C ( $17,9 \text{ см}^2/\text{г}$ ) с учетом их массовых долей в суммарной формуле и равен  $440 \times 180.95 / (180.95 + 12.0107) + 17.9 \times 12.0107 / (180.95 + 12.0107) \text{ см}^2/\text{г} = 440 \times 0.9378 + 17.9 \times 0.0622 = 412.632 + 1.1134 = 413.745 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Излучение падает в 10 раз при прохождении пути  $l$ , то есть:

$$0.1 = \exp(-413.745 \times l \times 14.4)$$

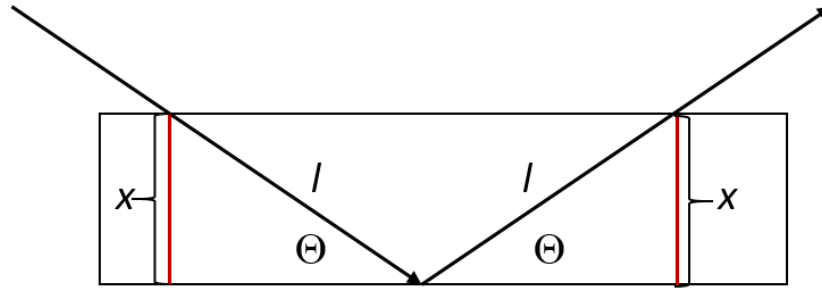
$$\ln(0,1) = -413.745 \times l \times 14.4$$

$$l = 2,3026 / (413.745 \times 14.4) = 3.8647 \times 10^{-4} \text{ см}$$

Но это расстояние не совпадает с толщиной слоя, оно гораздо больше его. В условии задачи указана геометрия съемки по Брэггу-Брентано, что означает съемку на отражение.

Излучение проходит через слой продукта дважды, сначала на пути от источника до образца железа, а потом при отражении на детектор после дифракции.

Речь в задаче идет не просто об ослаблении излучения, но об уменьшении интенсивности рефлекса. Это означает, что излучение падает на образец под углом и отражается от него тоже под углом:



Величина угла может быть рассчитана из уравнения Вульфа-Брэгга, поскольку в условии задачи речь идет о конкретном – первом – рефлексе на дифрактограмме. Для Та первым является рефлекс (110).

Тогда можно рассчитать угол  $\Theta$ , поскольку

$$2d \sin\Theta = \lambda, \text{ а } d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$\sin\Theta = \frac{\lambda\sqrt{2}}{2a} = 2.3 \times 1.4142 / (2 \times 3.3) = 0.4928$$

Толщина слоя  $x$  связана с пройденным путем  $l$  как  $x = (l/2 \times \sin\Theta)$  (см. Рисунок).

$$\text{Отсюда } x = (3.8647 \times 10^{-4} / 2) \times 0.4928 \text{ см} = 9.523 \times 10^{-5} \text{ см} = 95.23 \text{ мкм}$$

## ВАРИАНТ 2 «МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ»

### ЧАСТЬ I: ТЕСТ

Выбрать правильный ответ; оценка за каждый правильный ответ – 3 балла.

1. Увеличение длины сопряженной цепи в УФ-спектроскопии приведет к:

- 1) Батохромному смещению полосы поглощения
- 2) Гипсохромному смещению полосы поглощения
- 3) Увеличению молярного коэффициента экстинкции

2. Наибольшей энергией обладают валентные колебания:

- 1) N-C
- 2) N=C
- 3) N≡C

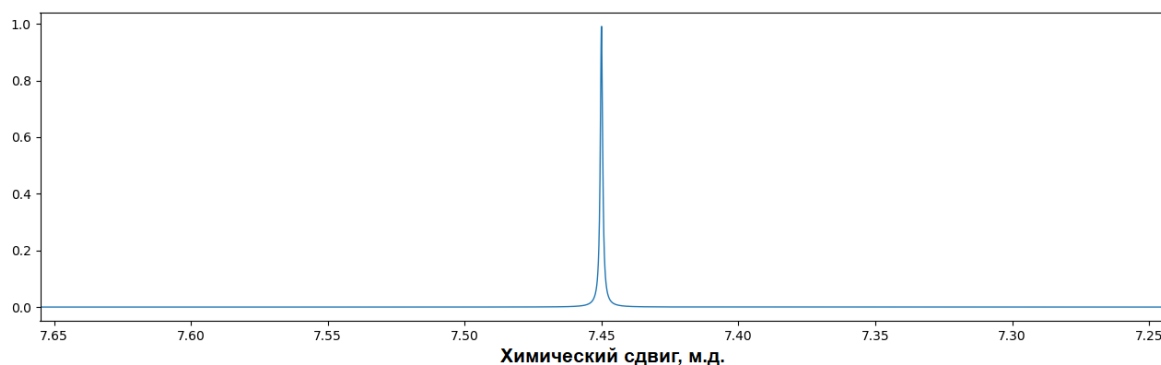
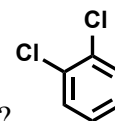
3. Методом спектроскопии ЯМР можно исследовать следующее ядро:

- 1)  $^{80}_{34}\text{Se}$
- 2)  $^{16}_8\text{O}$
- 3)  $^{195}_{78}\text{Pt}$
- 4)  $^{26}_{12}\text{Mg}$

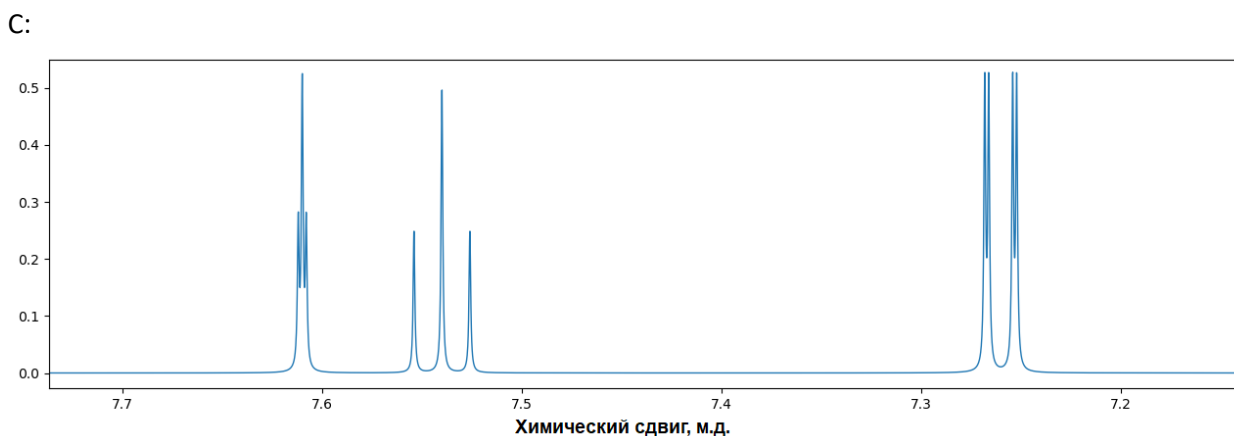
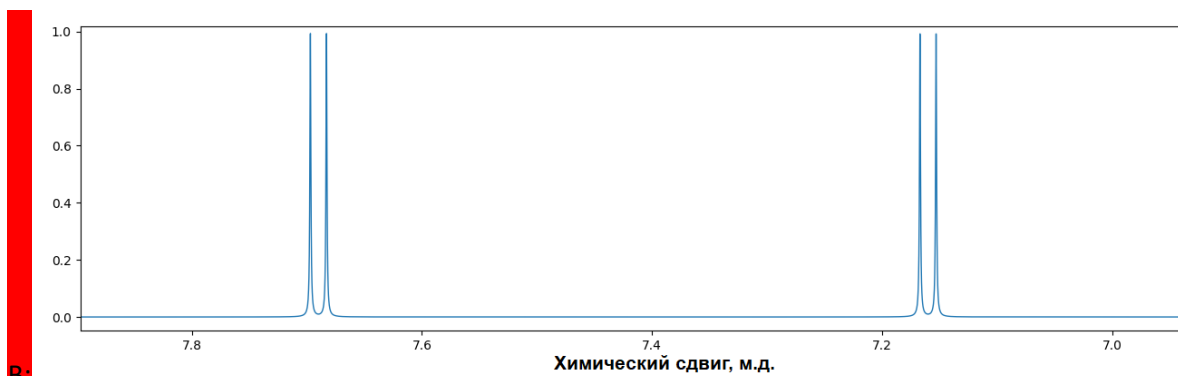
4. В масс-спектрометрии детектируется:

- 1) Масса иона
- 2) Заряд иона
- 3) Отношение массы к заряду
- 4) Отношение заряда к массе

5. Какой из приведенных спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР соответствует ортодихлорбензолу?

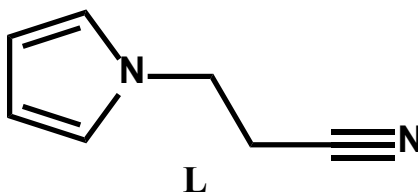
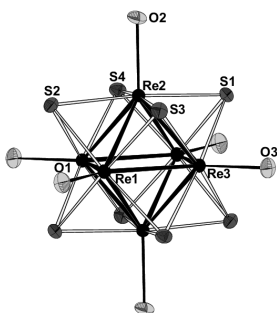


А:



## ЧАСТЬ 2: ЗАДАЧИ

**Задача 1.** В ходе твердофазной реакции шестиядерного кластерного ядра  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$  с нитрил-содержащим лигандом (см. схему) было получено соединение состава  $\text{K}_{4-x}[\text{Re}_6\text{S}_8\text{L}_x(\text{OH})_{6-x}]$ . Для исходного лиганда известно, что оптическая плотность  $2 \times 10^{-4}$  М раствора, записанного в 1 см кювете, при 210 нм составляет  $D_L = 1.20$ . Оптическая плотность раствора комплекса с концентрацией 200 мг/л, исследованного при тех же условиях, составила  $D_C = 2.26$ . Определить концентрацию лиганда в конечном растворе и найти, коэффициент  $x$ . При решении задачи исходить из того, что координация нитрильной группой не затрагивает хромофорную часть лиганда.



Атомные веса:  $\text{Ar}(\text{K}) = 39$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{Re}) = 186$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{S}) = 32$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{O}) = 16$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{N}) = 14$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{C}) = 12$  а.е.м.,  $\text{Ar}(\text{H}) = 1$  а.е.м.

**Ответ:**  $C(L) = 3.9 \times 10^{-4}$  моль/л;  $x = 3,5$



**Оценка за правильный ответ: 15 баллов**

Решение: В спектроскопии УФ и видимого диапазона действует закон Бугера-Ламберта-Бера ( $D = \varepsilon \times C \times l$ ). В первую очередь следует найти молярный коэффициент экстинкции самого лиганда:

$$\varepsilon = D/(C \times l) = 1,20/(0,0002 \times 1) = 6000 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$$

Таким образом, в 1 л раствора комплекса содержится:  $C = D/(\varepsilon \times l) = 2.26/6000 = 0.000377$  моль лиганда.

Для определения  $x$  следует решить систему уравнений. Первое касается того, что концентрация лиганда определяется концентрацией комплекса и коэффициентом  $x$ :

$$0,000377 = C \cdot x \quad (1)$$

Второе – расчет массы комплекса:

$$m = C \times V \times Mr = C \times 1 \text{ л} \times (39 \times (4-x) + 186 \times 6 + 32 \times 8 + (12 \times 7 + 8 + 14 \times 2)x + (16+1)(6-x)) = \\ = C(156 - 39x + 1116 + 256 + 120x + 102 - 17x) = C(1630 + 64x) \quad (2)$$

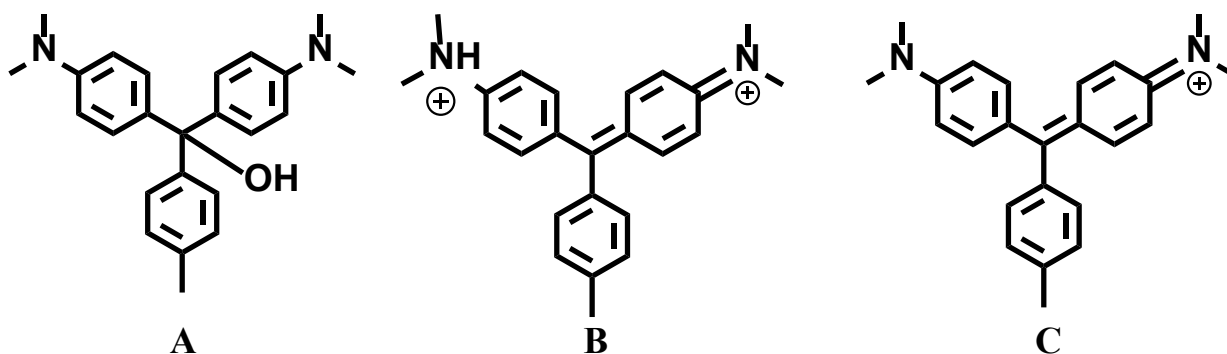
Далее, выражая из (1) концентрацию  $C$ :

$$m/C = 0.200x/0.00039 = 530.5x = 1630 + 64x$$

$$466.82x = 1630$$

$$x = 3.49 \approx 3.5$$

**Задача 2.** Индикатор малахитовый зеленый в зависимости от рН может приобретать разную окраску: бесцветную, желтую и зеленую. Это связано с тем, что в зависимости от кислотности среды он существует в трех разных формах, приведенных ниже на рисунке. Определите, какой из форм (сильнокислой, нейтральной или сильнощелочной) соответствует какая окраска. Ответ поясните.



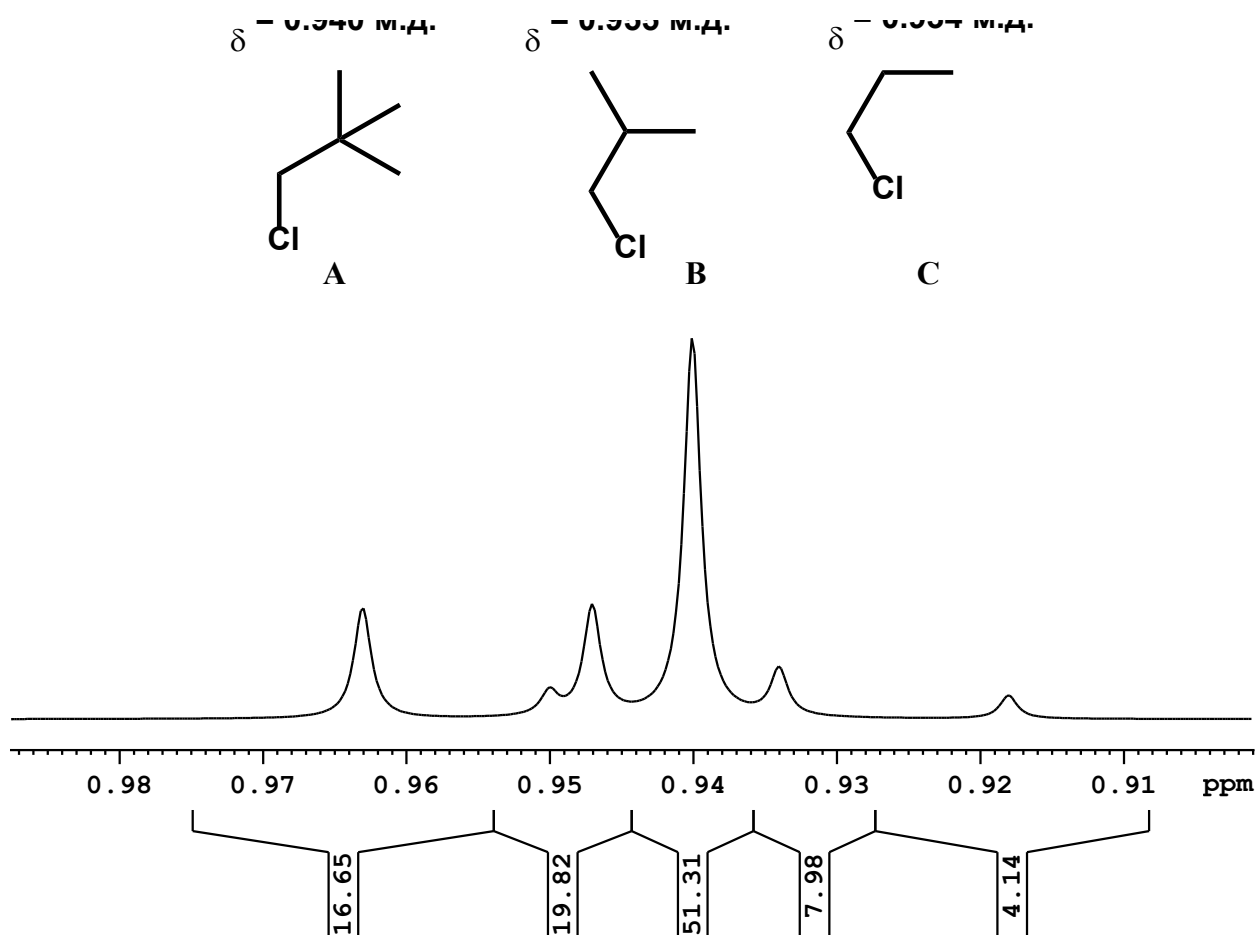
**Ответ:** А – сильнощелочная среда (бесцветная), В – сильнокислая среда (желтая), С – нейтральная среда (зеленый)

**Оценка за правильный ответ: 15 баллов**

Решение: Для начала следует понять, что желтая окраска соответствует поглощению в фиолетовой-синей области, зеленая окраска – в более длинноволновой красной области, а бесцветная – поглощение вне видимого диапазона (ультрафиолет). Положение максимума зависит от длины сопряженной цепи и типа перехода. В соединении А у центрального атома присутствует ОН-группа. Это соответствует форме в

сильнощелочной среде. Длина сопряженной цепи в данном случае не превышает размера бензольного кольца. Формы В и С по сопряженной цепи эквивалентны, но отличаются наличием свободной неподеленной пары у одного атома азота в соединении С. Таким образом для соединения С может существовать более длинноволновый переход  $n \rightarrow \pi^*$ , а для соединения В - только  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Протонирование второго атома азота требует более кислой среды. Таким образом вырисовывается картина, что бесцветная форма А существует в щелочной среде. Затем она теряет гидроксогруппу, переходя в катион С малахитового зеленого с зеленой окраской, а при последующем подкислении - в желтый дикатион В.

**Задача 3.** Определить мольное соотношение веществ А, В и С в растворе на основании соотношения интегральных интенсивностей метильных групп. Положение групп в спектре приведено на рисунке ниже.



**Ответ:**  $A : B : C = 1 : 1 : 1$

**Оценка за правильный ответ: 15 баллов**

**Решение:** Суммарная интенсивность всех сигналов равна 100. Мультиплетность метильных групп в спектре должна соответствовать синглету для соединения А, дублету для соединения В и триплету для соединения С. Соотношение линий в дублете равно 1:1, в триплете 1:2:1. Положение центров сигналов приведено на рисунке. Для

триплета вклад крайней линии составляет 25%. Таким образом мы можем рассчитать, что на весь сигнал вещества С приходится:  $4.14 \times 4 = 16.56$ . В дублете обе линии равны, следовательно, суммарная интенсивность дублета составляет  $16,65 \times 2 = 33.3$ . Следовательно, на синглет от трет-бутильной группы приходится все остальное:  $100 - 33.3 - 16.56 = 50.14$ .

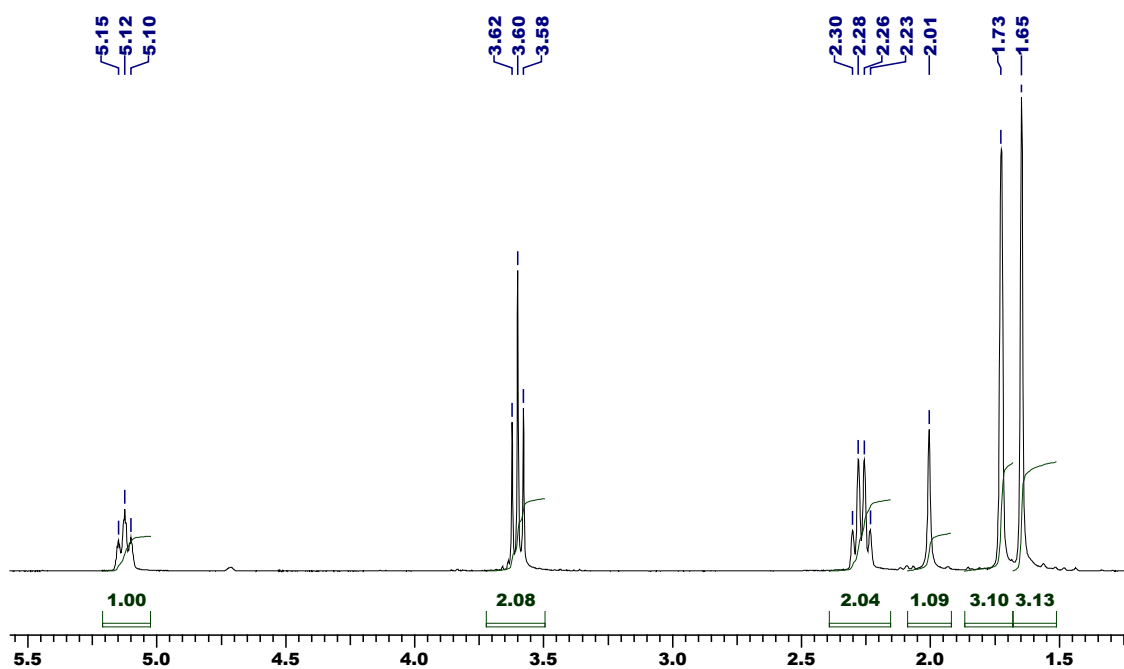
Определим долю, приходящуюся на один атом водорода в каждой молекуле:

Для А:  $50.14 : 9 = 5,57$  / Для В:  $33.3 : 6 = 5,55$  / Для С:  $16.56 : 3 = 5,52$

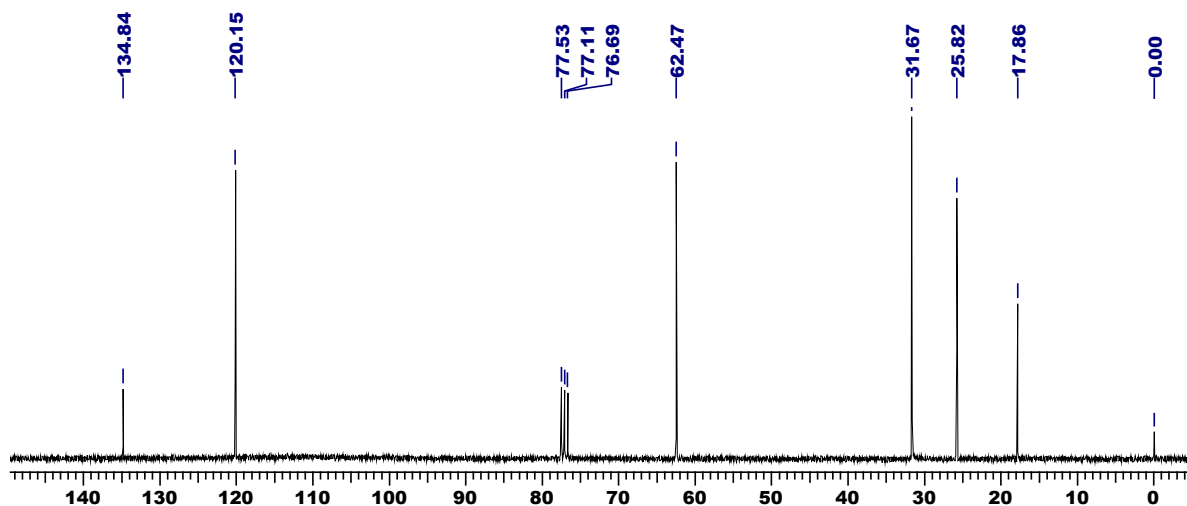
Таким образом можно сказать, что соединения А, В и С представлены в эквимольных количествах.

**Задача 4.** Для соединения с брутто-формулой  $C_6H_{12}O$  определить структуру по спектрам  $^1H$ -ЯМР и  $^{13}C$ -ЯМР. В углеродном спектре сигнал на 77.11 м.д. относится к растворителю, а на 0,0 м.д. – к стандарту ТМС.

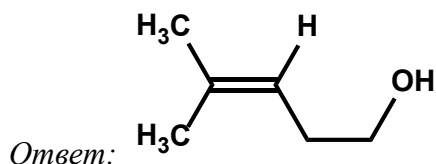
Спектр  $^1H$  ЯМР:



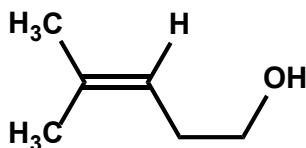
Спектр  $^{13}C$  ЯМР:



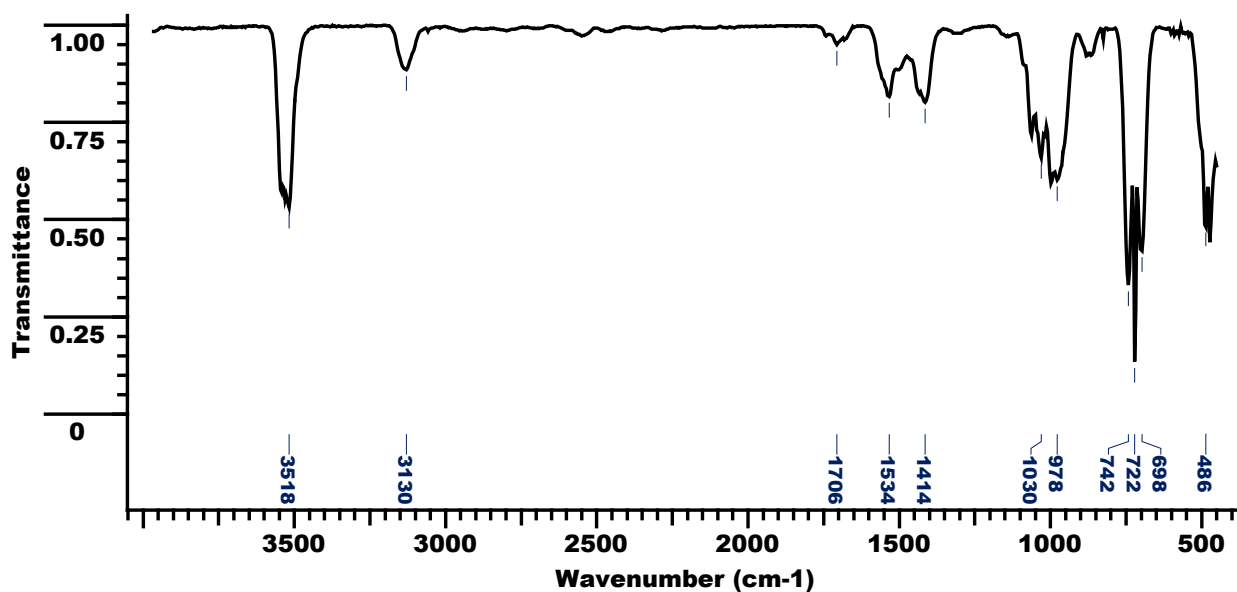
Оценка за правильный ответ: 15 баллов



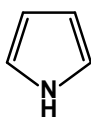
Решение: Из углеродного спектра мы видим, что в соединении присутствуют 6 неэквивалентных атома углерода. При этом три из них находятся в алифатической части (17.86, 25.82 и 31.67 м.д.), один атом связан с сильным акцептором, (62.47 м.д., предположительно связь C-O) и два атома углерода расположены в области ненасыщенной связи C=C (120,15 и 134,84 м.д.). В спектре водорода наблюдаются две неэквивалентные метильные группы (1,65 и 1,73 м.д.), синглет, принадлежащий одному атому водорода (2.01 м.д.), мультиплет (квартет или дублет триплетов) от группы CH<sub>2</sub> (2.28 м.д.), триплет от группы CH<sub>2</sub>, связанный с акцептором (кислород) (3,60 м.д.) и один триплет в области ненасыщенных связей (5.12 м.д.). Отсутствие в спектре карбонильного атома углерода позволяет предположить, что кислород связан одинарной связью с углеродом. Кроме этого, в спектре присутствует лишь одна CH<sub>2</sub> группа, связанная с кислородом. В случае существования простого эфира их должно было бы быть две. Таким образом делаем вывод, что исследуемое вещество – первичный спирт. Расщепление данной метильной группы позволяет предположить наличие фрагмента CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH. С другой стороны, наличие при двойной связи только одного атома водорода говорит о замещении данной связи по трем позициям. С учетом того, что у нас остались неиспользованные только две неэквивалентные метильные группы, то получается второй фрагмент (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH-. Соединяя полученные фрагменты, приходим к ответу:



**Задача 5.** По спектру газовой фазы определите структуру соединения состава C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N. Ответ поясните.



Оценка за правильный ответ: **15 баллов**

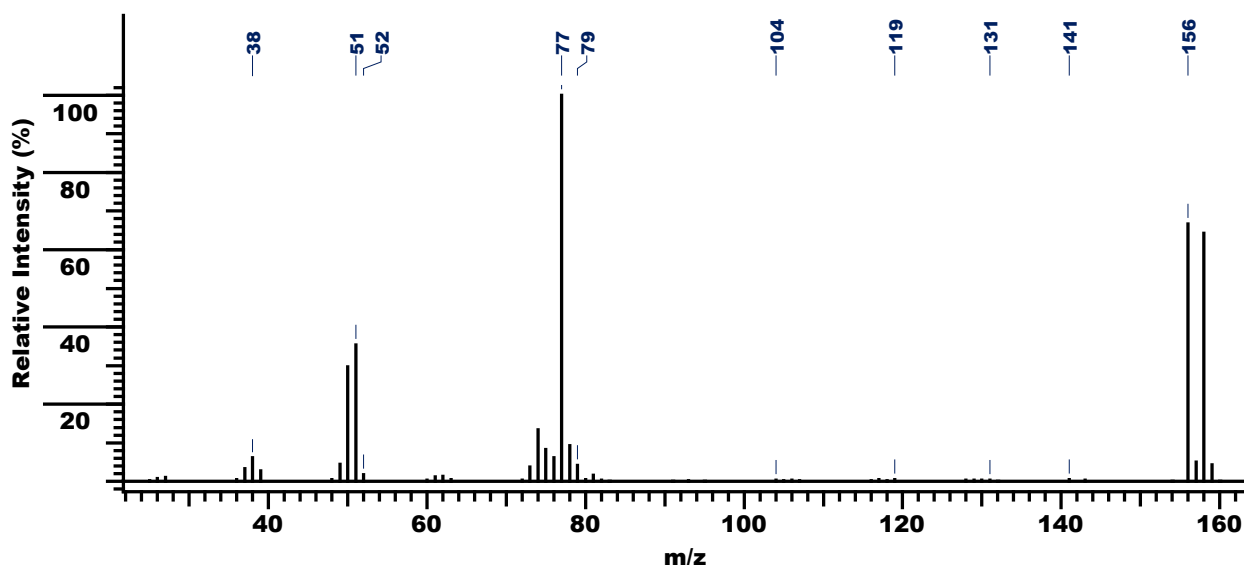


Ответ:

Решение: Из бруттоформулы  $C_4H_5N$  находим, что степень ненасыщенности данного соединения (количество двойных связей и циклов) равно трем:  $R = 4(\text{число атомов углерода}) - 5(\text{число атомов водорода})/2 + 1(\text{число атомов азота})/2 + 1 = 4 - 2,5 + 0,5 + 1 = 3$ . Функциональность входящего в молекулу азота определяется по наличию одиночного валентного колебания NH при  $3518 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания CH проявляются в виде единственного сигнала при  $3130 \text{ см}^{-1}$  и соответствуют колебаниям при  $sp^2$ -гибризованном атоме углерода, т.е. группа  $=C-H$ . В спектре отсутствуют колебания тройной связи в области  $2200-2500 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом оставшуюся ненасыщенность можно реализовать, только закрыв цикл. В итоге единственным вариантом решения данной задачи является пиррол.

### Задача 6.

Определите строение соединения по масс-спектру электронной ионизации, если известно, что сигнал  $M+1$  составляет 6,6 % от сигнала молекулярного иона (масса 156), а  $M+1$  составляет 98 %. Отнесите наиболее интенсивные сигналы в спектре.



Ответ: Бромбензол

Оценка за правильный ответ: **15 баллов**

Решение:

В первую очередь требуется определить формулу и элементный состав исследуемого соединения. Высота изотопных пиков позволяет предположить, что в состав молекулы входит бром. Это же подтверждает и потеря массы в 79 а.е.м. до ближайшего интенсивного сигнала. Из величины сигнала  $M+1$  можно предположить, что в состав молекулы входит 6 атомов углерода: каждый атом углерода добавляет 1,1% в этот сигнал. В результате получается, что формула соединения  $C_6H_5Br$ . Характерный сигнал на 77 а.е.м. соответствует остатку  $C_6H_5$ . Последующие фрагментарные ионы с массой 51 и 52 а.е.м. соответствуют последующей деструкции бензольного кольца с отщеплением фрагментов  $HC=C$  и  $HC=CH$ .

### ВАРИАНТ 3. ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1. Выходное окно He-Ne лазера (длина волны 633 нм) мощностью 20 мВт имеет диаметр 1 мм. Расходимость излучения составляет  $1 \times 1$  мрад, а ширина полосы излучения в спектре – 0.1 нм. Рассчитайте яркость такого источника на 633 нм.

*Для справки: яркостью называется количество фотонов, испускаемое с единицы площади источника в единицу телесного угла, нормированное на относительную ширину спектральной полосы излучения, выраженную в % от значения центра полосы.*

#### РЕШЕНИЕ

Энергия одного фотона:  $E = hc/\lambda = 3.14 \times 10^{-19}$  Дж

Поток фотонов:  $W/E = 6.37 \times 10^{16}$  фотон/с

Площадь источника (выходного окна):  $\pi(d/2)^2 = 0.79$  мм<sup>2</sup>

Телесный угол:  $\theta^2 = 1$  мрад<sup>2</sup> (также в качестве верного принималось значение  $\pi(\theta/2)^2 = 0.79$  мрад<sup>2</sup>)

Относительная спектральная ширина:  $\Delta\lambda/\lambda = 0.16\%$

Яркость:  $6.37 \times 10^{16} / (0.79 \times 1 \times 0.16) \approx 5 \times 10^{17}$  фотон/(с·мм<sup>2</sup>·мрад<sup>2</sup>)/0.1%<sub>с.ш.</sub>

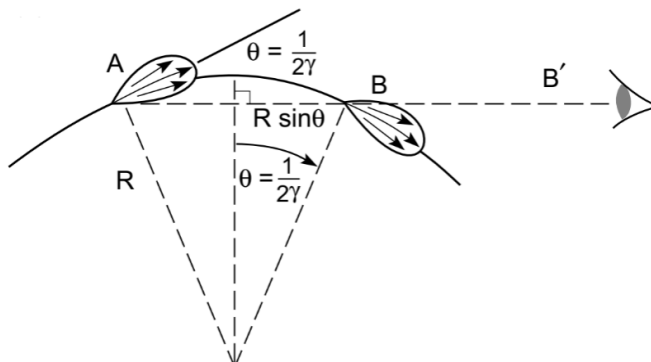
2. Синхротронное излучение заряженной частицы распространяется по направлению её движения в конусе с угловой апертурой  $1/\gamma$  рад, где  $\gamma$  – Лоренц-фактор. Выведите формулу времени  $\Delta\tau$ , в течение которого наблюдатель будет видеть излучение электрона с Лоренц-фактором  $\gamma$ , пролетающего через поворотный магнит по траектории с радиусом кривизны  $R$  (наблюдатель находится в плоскости траектории электрона). Оцените порядок величины.

*Для справки:*

$$1 - \frac{v}{c} \approx \frac{1}{2\gamma^2}$$

#### РЕШЕНИЕ

Первый фотон импульса излучения вылетит в направлении наблюдателя из точки А, последний — из точки В. Время, разделяющее их вылет, определяется по формуле  $\Delta\tau = (S_e/v_e - S_p/c)$ , где  $S_e$  и  $S_p$  – пути, пройденные электроном и фотоном, а  $v_e$  и  $c$  – их скорости.



Подставляя  $S_e = R/\gamma$ ,  $S_p = 2R \cdot \sin(1/2\gamma) \approx R/\gamma$ , получаем:

$$\Delta\tau \approx \frac{R}{2\gamma^3 c} \text{ (также в качестве верного принималось решение с } \theta = 1/\gamma)$$

Оценивая порядок  $R$  как  $10$  м, а  $\gamma$  как  $10^4$ , получаем порядок  $\Delta\tau \sim 10^{-20}$  с.

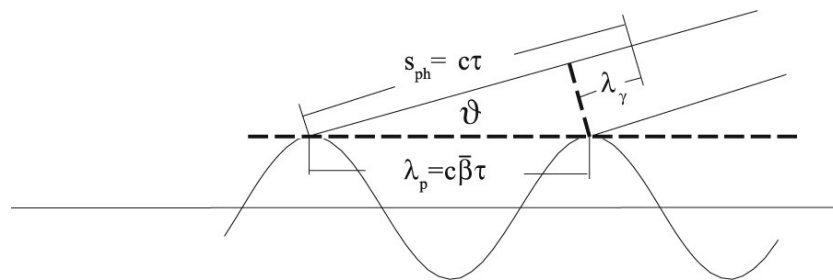
3. Электрон, движущийся в периодическом магнитном поле ондулятора, можно рассматривать как осциллирующий заряд, излучающий электромагнитные колебания соответствующей частоты. Используя эту модель, выведите формулу основной частоты в спектре излучения ондулятора, наблюдаемом под углом  $\theta$  к его оси. Длина магнитного периода ондулятора  $\lambda_0$ , энергия электронного пучка в накопителе  $E_e$ . Удлинение пути электрона за счёт отклонения от оси ондулятора считать незначительным.

Для справки:

$$1 - \frac{v}{c} \approx \frac{1}{2\gamma^2}$$

### РЕШЕНИЕ

По аналогии с задачей 2 можно утверждать, что разница во времени между синфазными импульсами излучения от смежных периодов ондулятора составит  $\Delta\tau = (S_e/v_e - S_p/c)$ , где  $S_e$  и  $S_p$  – пути, пройденные электроном и фотоном, а  $v_e$  и  $c$  – их скорости.



Подставляя  $S_e = \lambda_0$  (с учётом незначительности удлинения пути за счёт отклонения от оси ондулятора),  $S_p = \lambda_0 \cdot \cos\theta$  (с учётом положения наблюдателя), а также применяя приближённую формулу для малого угла  $\cos\theta \approx (1 - \theta^2/2)$ , получаем:

$$\nu_1 = \frac{1}{\Delta\tau} = \frac{2\gamma^2 c}{\lambda_0(1+\gamma^2\theta^2)}, \text{ где } \gamma = E_e / (m_e c^2)$$

4. Для поддержания энергии электронов в накопителе после каждого обращения электрон восполняет энергию, рассеянную в синхротронное излучение, проходя через разность потенциалов, создаваемую в специальном резонаторе. В накопителе ESRF (периметр 844 м), например, установлен высокочастотный резонатор с рабочей частотой 352 МГц. Во сколько раз отличается заряд одного сгустка в режиме полного заполнения (максимального количества сгустков) и 16-сгустковом режиме, если максимальный ток этих режимов составляет 200 и 90 мА, соответственно.

### РЕШЕНИЕ

Необходимая разность потенциалов (соответствующая энергетическим потерям электрона) создаётся в резонаторе  $352 \times 10^6$  раз в секунду. Учитывая то, что каждый сгусток пролетает через резонатор  $3 \times 10^8 / 844 \approx 355 \times 10^3$  раз в секунду, можно сделать вывод, что в режиме полного заполнения резонатор может поддерживать на орбите около 990



электронных сгустков, ток каждого из которых составит  $200/990 \approx 0.2$  мА. В 16-сгустковом режиме ток каждого сгустка составляет около 5.6 мА, т. е. в  $\sim 28$  раз больше.

5. Для генерации жёсткого излучения на накопителе с энергией электронного пучка 3 ГэВ установлен сверхпроводящий вигглер. На расстоянии 20 м от вигглера в геометрии «на отражение» размещён кристалл-монокроматор  $Si_{111}$ , отводящий на боковую экспериментальную станцию излучение с энергией 25 кэВ. Непосредственно перед кристаллом-монокроматором установлена вертикальная щель, ограничивающая падающую на него часть пучка. Предположите назначение этой щели и найдите её оптимальную ширину, если ширина кривой качания отражения  $Si_{111}$  на энергии 25 кэВ составляет около 10 мкрад.

#### РЕШЕНИЕ

В оптимальном случае расходимость падающего на монокроматор излучения не должна существенно превышать кривую качания кристалла, т. к. в противном случае происходит уширение спектральной ширины отражённого излучения и уменьшение доли пропускаемых монокроматором фотонов. Соответственно, размер щели не должен *существенно* превышать  $10 \text{ мкрад} \times 20 \text{ м} = 200 \text{ мкм}$ .

6. Размеры источника (вертикальный и горизонтальный) на экспериментальной станции составляют 100 и 10 мкм, расходимость – 5 мкрад в обоих направлениях, длина волны используемого излучения –  $0.4 \text{ \AA}$ . Для эксперимента, требующего фокусировки излучения в пятно размером 2 мкм, используется составная рентгеновская линза с фокусным расстоянием 1 м. Какая доля потока фотонов попадёт на образец, если апертура линзы составляет 440 мкм, а поглощение в ней пренебрежимо мало?

#### РЕШЕНИЕ

Поскольку размер фокального пятна в эксперименте должен быть в 50 раз меньше максимального размера источника, отношение расстояний «источник — линза» и «линза — фокус (изображение источника)» должны составлять 50:1. Используя формулу линзы, получаем расстояние «источник — линза» 51 м. На данном расстоянии сечение пучка составит в приближении точечного источника  $5 \text{ мкрад} \times 51 \text{ м} = 255 \text{ мкм}$  в обоих направлениях, а с учётом конечного размера источника — не более  $355 \times 265 \text{ мкм}$ , так что 100% пучка попадёт в апертуру линзы и будет сфокусировано на образце.