

# Kem-35.123 EPÄORGAANINEN KEMIA III

Tentti 18.4.2007

HUOMIO: Arvosana lasketaan viiden tehtävän yhteispistemäärästä. Voit kuitenkin halutessasi vastata kaikkiin seitsemään tehtävään, jolloin viisi parasta vastausta huomioidaan.

1. Eräälle strontiumin, raudan ja hapen yhdisteelle on ehdotettu seuraavanlaista kiderakennetta: Avaruusryhmä  $I4/mmm$ ; Hilaparametrit:  $a = b = 3,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,15 \text{ \AA}$ . Atomien sijoittuminen:

Fe	$(0,0,z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}-z)$ $(0,0,-z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}+z)$	$z = 0.097$
Sr(1)	$(0,0, \frac{1}{2}) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$	
Sr(2)	$(0,0,z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}-z)$ $(0,0,-z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}+z)$	$z = 0.317$
O1	$(0,\frac{1}{2},z) \& (\frac{1}{2},0, \frac{1}{2}-z)$ $(\frac{1}{2},0,z) \& (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}-z)$ $(0,\frac{1}{2},-z) \& (\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2}+z)$ $(\frac{1}{2},0,-z) \& (0,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}+z)$	$z = 0.094$
O2	$(0,0,z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}-z)$ $(0,0,-z) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}+z)$	$z = 0.193$
O3	$(0,0,0) \& (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	

- Piirrä yhdisteen alkeiskoppi atomeineen.
- Mikä on yhdisteen kemiallinen kaava? Entä  $Z$  (= kaavayksiköiden lukumäärä alkeiskopissa)?
- Esitä raudan sitoutuminen ko. rakenteessa:  
paikkasymmetria (kts. liite), koordinaatioluku sekä Fe-O sidospituudet.
- Arvioi ko. rakenteen oikeellisuutta laskemalla sidosvalenssisumma raudalle käyttäen seuraavaa  $R_{\text{Fe-O}}^0$ -arvoa:  $1,77 \text{ \AA}$ .

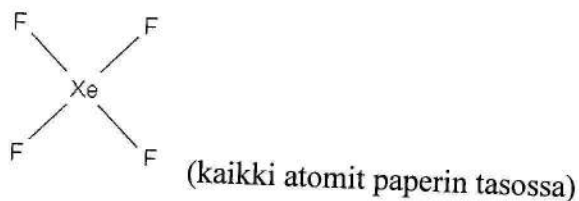
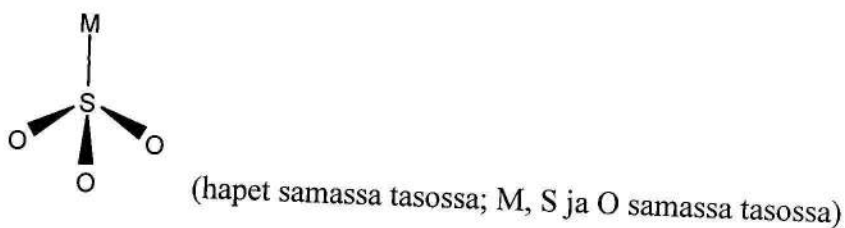
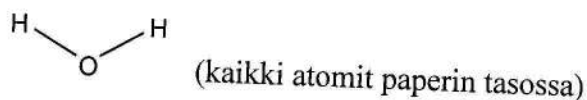
$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij}^0 - d_{ij}}{0.37}\right) \quad V_i = \sum_j s_{ij}$$

2. Tarkoituksesi on syntetisoida perovskiitti-tyyppisen rakenteen omaavaa  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -yhdistettä pulverimuodossa ja tutkia yhdisteen magneettisia ominaisuuksia. Perovskiitti-tyyppisten oksidien magneettiset ominaisuudet riippuvat yleensä oleellisesti siinä olevien siirtymämetallien tarkasta hapetusasteesta (happipitoisuudesta) sekä siirtymämetallin ja hapen välisistä tarkeista sidospituuksista ja -kulmista. Mitä tutkimusmenetelmää/menetelmiä käyttäisit selvittääksesi (lyhyt perustelu mukaan jokaiseen vastaukseen):
- Onko synteesisi tuottanut haluamaasi yhdistettä?
  - Onko synteesituotteesi faasipuhdasta?
  - Minkä kokoisista partikkeleista tuotteesi koostuu?
  - Onko tutkittava yhdiste magneettisesti järjestäytynyt?
  - Minkälainen magneettinen rakenne on kyseessä (ferro- vai antiferromagneettinen)?
  - Mikä on yhdisteen tarkka happipitoisuus?
  - Mitkä ovat tarkat Fe-O sidospituudet?
  - Ovatko kaikki rauta-atomit samalla (seka)hapetusasteella vai onko kyseessä  $\text{Fe}^{\text{II}}$ :n ja  $\text{Fe}^{\text{III}}$ :n seos?
3.
  - Kuinka röntgendiffraktio (XRD) ja neutronidiffraktio (ND) eroavat toisistaan vaadittavan näytemäärän suhteen?
  - Miksi XRD ja ND voivat antaa samalle O-H sidokselle hieman erilaiset sidospituudet? Kumman menetelmän antama O-H sidoksen sidospituus on luotettavampi?
  - Mistä saattaa johtua, jos tutkittavan yhdisteen (jolla ei esiinny polymorfiaa) alhaisessa lämpötilassa mitatussa ND-diagrammissa esiintyy yhteisten piikkien lisäksi myös joitakin lisäpiikkejä verrattuna saman näytteen huoneenlämpötilassa mitattuun ND-diagrammiin? Voidaanko sama ilmiö havaita XRD:n avulla?
  - Mitä tarkoitetaan rakenteen Rietveld-hienonnuksella?
  - Missä järjestyksessä kuutiollisen rakenteen Millerin-indeksejä (100), (200), (220), (111) ja (222) vastaavat diffraktiohuiput esiintyvät XRD-diagrammissa? Lyhyt perustelu!

4. Selitä miten:

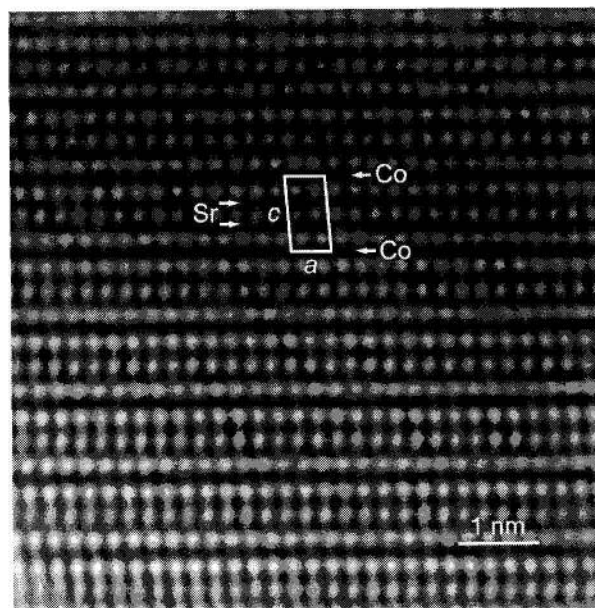
- a. Rekyylitön emissio liittyy Mössbauer-spektroskopiaan
- b. Doppler-ilmiö liittyy Mössbauer-spektroskopiaan
- c. Synkrotronisäteily liittyy EXAFS-spektroskopiaan
- d. Stokes ja anti-Stokes viivat liittyvät Raman-spektroskopiaan
- e.  $\text{LaB}_6$  liittyy elektronimikroskopiaan

5. a. Määrää seuraavien molekyylien pisteryhmät:



- b. Selvitä lyhyesti miten IR- ja Raman spektrit muodostuvat.
- c. Mitkä pisteryhmän  $T_d$  redusoitumattomista esityksistä (kts. liite) liittyvät IR- ja mitkä Raman-aktiivisiin värähtelyihin?
- d. Onko vesimolekyyli Raman aktiivinen? Miksi?

6. a. Piirrä tyypillinen kiinteän aineen (i) EXAFS-absorptiospektri, (ii) k-avaruuteen muunnettu absorptiospektri sekä (iii) Fourier-muunnoksella saatu ”*radial-distribution*” käyrä.
- b. Hahmottele  $\text{LaFeO}_3$ -perovskiitin La:n EXAFS datasta saatava *radial-distribution* käyrä ( $\text{LaFeO}_3$ :n kuutiollisen alkeiskopin akselin pituus on  $3.9 \text{ \AA}$ ).
- c. Miltä saman yhdisteen  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spektri näyttäisi? Perustele vastauksesi!
7. a. Selitä lyhyesti SEM ja TEM mikroskooppitekniikoiden periaatteet.
- b. Selitä lyhyesti näytteenkäsittelyn pääpiirteet kummankin menetelmän osalta.
- c. Kuvaile menetelmien tarjoamia mahdollisuuksia epäorgaanisessa materiaalitutkimuksessa.
- d. Mitä lisätutkimuslaitteita SEM:iin ja TEM:iin tyypillisesti liitetään?
- e. Onko oheinen kuva SEM vai TEM mikroskooppikuva? Lyhyt perustelu!



Eräiden pisteryhmien karakteritauluja.

$T$ (23)	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
$A$	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
$T$	3	0	0	-1	$(x, y, z)$ $(R_x, R_y, R_z)$	$(xy, xz, yz)$

$T_d$ ( $\bar{4}3m$ )	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$

$T_h$ ( $m\bar{3}$ )	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$i$	$4S_6$	$4S_6^2$	$3\sigma_d$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$								$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_g$	3	0	0	-1	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$ $(xy, yz, xz)$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$								
$T_u$	3	0	0	-1	-3	0	0	1	$(x, y, z)$

$C_{2v}$ ( $2mm$ )	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z, xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x, yz$

$C_{3v}$ ( $3m$ )	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y) (x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$C_{2h}$ ( $2/m$ )	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$	
$A_g$	1	1	1	1	$R_z, x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y, xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$

$C_{6v}$ (6mm)	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	-2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	$R_z$	
$E_1$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$C_{4v}$ (4mm)	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

