โครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟต์

นาย ปราโมทย์ ฉลูกัลป์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๑๙

001649

I16500428

THE CRYSTAL STRUCTURE OF TANTALUM FERROUS PHOSPHIDE

Mr. Pramode Chalugune

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Chulalongkorn University

1976

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดี.....

(ศาสตราจารย์ ดร.วิศิษฐ์ ประจวบเหมาะ)

คณบดี

คณะกรรมการตรวจวิทยานิพนธ์ ..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศรีนวล ถนอมกุล)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุพนิจ พราหมทัศ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัฒนะ ภาวะนันท์)

..... กรรมการ

(นายณรงค์ สุขพัฒน์ธี)

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อาจารย์ผู้ควบคุมการวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุพนิจ พราหมทัศ

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์เรื่อง โครงสร้างของผลึกทานทาล้มเฟอร์สฟอสไฟด์

โดย นาย ปราโมทย์ ฉลูกัลป์

แผนกวิชา ฟิสิกส์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ โครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์

ชื่อ นายปราโมทย์ ฉลูกัลป์ แผนกวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา ๒๕๑๙

บทคัดย่อ

โครงสร้างของผลึก TaFeP หาโดยวิธีผลึกเดี่ยวรังสีเอ็กซ์ ใช้ข้อมูลการเลี้ยวเบนบันทึกด้วยกล้องนอเนียสไวซเซนเบอร์ก รังสีโมลิบเดนัมเคแอลฟา (Mo K_α- radiation) รวบรวมข้อมูลความเข้มที่วัดด้วยตา ปรากฏว่าโครงสร้างของผลึกอยู่ในระบบออโธรอมบิค หมู่สมมาตร 3 มิติเป็น Pnma มีค่ามิติของเซลล์ a = 6.099, b = 3.574, c = 6.976 อังสตรอม ค่าความหนาแน่น D_x = 11.68, D_m = 11.2 ± 0.4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 34 องศาเซลเซียสและ Z = 4 อะตอมทั้งหมดอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4c

การคำนวณเพื่อหาโครงสร้างใช้วิธีของแพทเตอร์สันและอนุกรมฟูเรียร์ สำหรับการปรับค่าอย่างละเอียดของตำแหน่งอะตอมและค่าพารามิเตอร์ B_{iso} ใช้วิธีลีส-สแควร์ เมทริกครบถ้วน (full-matrix least-squares method) ให้ค่า R = 10.04 % สำหรับ 130 จุดสะท้อนจากการวัด พบว่าผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบ anti-$PbCl_2$ (C 23) โดยมีค่าตัวเลขโคออดิเนชันของ Ta, Fe และ P เป็น 15, 12 และ 9 ตามลำดับ

อะตอมข้างเคียงของ Ta จัดตัวเป็นลักษณะรูปปริซึมห้าเหลี่ยมที่บิดไปเล็กน้อยและมีอะตอมอีก 1 อะตอม ยื่นออกมาจากกลางหน้าทั้งห้าแต่ละหน้าของปริซึมห้าเหลี่ยมนี้

ส่วนอะตอมข้างเคียงของ Fe และ P มีการจัดตัวในทำนองเดียวกับอะตอมข้างเคียงของ Ta โดยเป็นรูปปริซึมสี่เหลี่ยมและสามเหลี่ยมที่บิดไปเล็กน้อยตามลำดับ

Thesis Title The Crystal Structure of Tantalum Ferrous Phosphide

Name Mr.Pramode Chalugune Department of Physics

Academic Year 1976

ABSTRACT

The crystal structure of TaFeP has been determined by X-ray single crystal methods with use of visually-estimated diffraction data recorded with Mo K_α radiation by a Nonius Weissenberg camera. The crystal belongs to orthorhombic system, space group Pnma, with cell dimensions a = 6.099, b = 3.574, c = 6.976 Å , D_x = 11.68, D_m = 11.2 ± 0.4 gm.cm^{-3} at 34 °C, Z = 4 All atoms are at special 4c positions.

The structure was solved by Patterson and Fourier methods. The atomic positions and isotropic parameters were refined by full-matrix least-squares method, yielding a final R value of 10.04 % for 130 observed reflections. The structure was anti-$PbCl_2$ (C 23) - type, with the coordination numbers of Ta, Fe and P as 15, 12 and 9 respectively.

The neighbour atoms configuration of Ta atom is a slightly distorted pentagonal prism with one extra atom beyond the center of each vertical face of this pentagonal prism.

For the neighbour atoms of Fe and P atoms, their arrangements are similar to that of the Ta neighbour atoms in respect of the slightly distorted tetragonal and trigonal prisms.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงด้วยความกรุณาของ ผศ.สุพนิจ พราหมทัศ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาที่ได้กรุณาให้คำแนะนำช่วยเหลือ และควบคุมการวิจัยอย่างใกล้ชิดตลอดมา จึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.พัฒนะ ภวนันท์ ผศ.ดร.ศรีนวล ถนอมกุล อาจารย์ศจี โฉมนิลพันธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำช่วยเหลือเกี่ยวกับการวิจัยครั้งนี้ ขอกราบขอบพระคุณ ศจ.รูนด์ควิสท์และ ศจ.ลิมิงกา แห่งสถาบันเคมี มหาวิทยาลัยอุพซาลา ประเทศสวีเดน ที่กรุณาให้ผลึกของสารประกอบและโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

นอกจากนี้ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ของศูนย์คอมพิวเตอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และบริษัทบางกอกดาตาเซนเตอร์ จำกัด ราชตฤณมัยสมาคมที่ให้ความสะดวกในการจัดเตรียมโปรแกรมและการคำนวณ

สารบาญ

หน้า

บทคัดย่อ ... ... ง

กิตติกรรมประกาศ ... ... ฉ

รายการตารางประกอบ ... ... ฌ

รายการรูปประกอบ ... ... ฎ

บทที่

1. บทนำ 1

2. การหาโครงสร้างของผลึกโดยอาศัยอะตอมหนัก 7

2.1 แฟคเตอร์โครงสร้าง 9

2.2 ฟังค์ชันแพทเตอร์สัน 19

2.2.1 ฟังค์ชันแพทเตอร์สันใน 1 มิติ ... ... .19

2.2.2 ฟังค์ชันแพทเตอร์สันใน 2 มิติ ... ... .24

2.2.3 ฟังค์ชันแพทเตอร์สันใน 3 มิติ ... ... .26

2.3 แผนที่แพทเตอร์สัน 28

2.4 พีคแพทเตอร์สัน 35

2.5 เวคเตอร์ฮาร์เกอร์และเซคชันฮาร์กเกอร์ 46

2.6 การสังเคราะห์ฟูเรียร์ 55

2.6.1 การสังเคราะห์ F_o 57

2.6.2 การสังเคราะห์ ΔF 64

3. การทดลองและการวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึก 74

3.1 ข้อมูลที่ได้จากผลึก 74

3.1.1 มิติของเซลล์ 76

3.1.2 หมู่สมมาตร 3 มิติ 97

หน้า

3.1.3 ความหนาแน่นของผลึก 98

3.1.4 จำนวนหน่วยสูตรต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ 98

3.2 การรวบรวมข้อมูลความเข้มจากภาพถ่ายไวซเซนเบอร์ก 99

3.3 โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้คำนวณหาโครงสร้างของผลึก ... ... .102

3.4 การวิเคราะห์หาโครงสร้างและการปรับค่าเบื้องต้น 106

3.5 การคำนวณปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียด ... ... .120

3.6 โครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟต์ ... ... .131

3.6.1 ค่าโคออดิเนตของอะตอม ... ... .131

3.6.2 ระยะบอนด์และมุม 133

4. สรุปและอภิปรายผล 136

บรรณานุกรม 154

ประวัติการศึกษา ... ... .156

รายการตารางประกอบ

ตาราง		หน้า
1.1	แสดงสารประกอบสัมพันธ์ของสารประกอบทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์	5
2.1(ก)	แสดงหมู่สมมาตร 3 มิติในเซลล์แพทเตอร์สัน	33
2.1(ข)	แสดงฟังค์ชันแพทเตอร์สันของเซลล์แพทเตอร์สันในระบบออโธรอมบิค	34
2.2	เปรียบเทียบตำแหน่งอะตอมในผลึกกับพีคแพทเตอร์สัน	45
2.3	แสดงเวคเตอร์สมมาตรและเวคเตอร์อสมมาตร	47
2.4	แสดงเซคชันฮาร์กเกอร์สำหรับสมมาตรแต่ละแบบของผลึก	49
2.5	แสดงเส้นฮาร์กเกอร์	50
2.6	แสดงค่า B_{hl} และ B'_{hl}	53
2.7	แสดงการหาค่า B_1 ในการคำนวณเส้นฮาร์กเกอร์ขนานกับแกน b	54
2.8	แสดงตำแหน่งของอะตอมเมื่อจะใช้วิธีของบูธ	60
2.9	แสดงค่า r และ x_m ที่ใช้ในการเลื่อนตำแหน่งอะตอม	62
2.10(ก)	ค่าความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ได้จากการคำนวณ	63
2.10(ข)	แสดงค่าของ ρ_1, ρ_2 เพื่อใช้ในการคำนวณ	63
3.1	หาค่า b จากภาพถ่ายแบบการ หมุนใช้ [010] เป็นแกนหมุน	81
3.2	หาค่า c จากภาพถ่ายแบบการ หมุนใช้ [001] เป็นแกนหมุน	81
3.3	ค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก	84
3.4	แสดงมิติของเซลล์	89
3.5	แสดงจุดสะท้อนที่ได้จากการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก	93-96
3.6	แสดงเงื่อนไขของจุดสะท้อนที่ปรากฏบนระนาบโครงผลึกส่วนกลับ	97
3.7	แสดงข้อมูลจุดสะท้อนที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่เก็บไว้ใน magnetic tape เป็นข้อมูลคำนวณติดต่อกัน	104
3.8	ค่าแก้การดูดกลืนรังสีของผลึก TaFeP เมื่อ $\mu r = 0.53$	107

ตาราง		หน้า
3.9	แสดงค่าโคออดิเนตของตำแหน่งอิควิวาเลนท์ของหมู่สมมาตร 3 มิติ Pnma..	108
3.10	แสดงเวคเตอร์ฮาร์กเกอร์ที่ตำแหน่งพิเศษ 4c	109
3.11	แสดงค่าความสูงของพีคจากการคำนวณเทียบกับพีคที่จุดกำเนิด	112
3.12	ความสูงของพีคของคอนทัวร์ที่นำมาพิจารณาหาตำแหน่งของอะตอม	113
3.13	ค่าโคออดิเนตของอะตอมในเซลล์ผลึกที่น่าจะถูกต้อง	114
3.14	แสดงตำแหน่งของอะตอมในแผนที่การสังเคราะห์ F_o	119
3.15	แสดงตำแหน่งของอะตอมเมื่อใช้วิธีของบูธ	119
3.16	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณขั้นที่ 3	120
3.17	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม LSQRL ขั้นที่ 1	122
3.18	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม LSQRL คำนวณในขั้นที่ 2	123
3.19(ก)	แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆที่ได้ในขั้นสุดท้ายของการคำนวณ	124
3.19(ข)	แสดง $\|F_o\|$ และ $\|F_c\|$ ของจุดสะท้อนทั้งหมด	125-127
3.20	แสดงตำแหน่งของอะตอมทั้ง 12 ตำแหน่งซึ่งอยู่ในหนึ่งหน่วยเซลล์	131
3.21	แสดงระยะบอนด์ระหว่างอะตอม	133-134
4.1(ก)	แสดงค่าโคออดิเนตของรูป 4.3(ก)	139
4.1(ข)	แสดงค่าโคออดิเนตของรูป 4.3(ข)	140
4.1(ค)	แสดงค่าโคออดิเนตของรูป 4.3(ค)	141
4.2(ก)	แสดงระยะบอนด์ของอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม Ta	142
4.2(ข)	แสดงระยะบอนด์ของอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม Fe	143
4.2(ค)	แสดงระยะบอนด์ของอะตอมที่ล้อมรอบของอะตอม P	144
4.3(ก)	แสดงค่ามุมระหว่างอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม Ta ในรูป 4.3 ก)	145-146
4.3(ข)	แสดงค่ามุมระหว่างอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม Fe ในรูป 4.3(ข)	147
4.3(ค)	แสดงค่ามุมระหว่างอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม P ในรูป 4.3(ค)	148
4.4	เปรียบเทียบค่าโคออดิเนตและมิติของเซลล์ของผลึก TaFeP, Co_2P และ ZrFeP	152

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
2.1	แสดงการหาค่าแตกต่างเฟส	10
2.2	แสดงการหาค่าอำพนของแฟคเตอร์โครงสร้าง	11
2.3	แสดงการหาค่าแฟคเตอร์โปลาไรเซชัน	16
2.4	แสดงช่วงเวลาที่จุดสะท้อน hkl ผ่านทรงกลมของการสะท้อน	18
2.5	แสดงความหมายของสมการ (2.44)	20
2.6	แสดงกฎของฟรีเดล	23
2.7(ก)	แสดงแผนที่ความหนาแน่นอีเลกตรอนใน 1 มิติ	30
2.7(ข)	แสดงแผนที่แพทเตอร์สันใน 1 มิติ	30
2.7(ค)	แสดงแผนที่แพทเตอร์สันใน 1 มิติ เมื่อขจัดพีคที่จุดกำเนิดแล้ว	32
2.8(ก)	แสดงค่าสูงสุดของความหนาแน่นอีเลกตรอนหรือตำแหน่งอะตอม	36
2.8(ข)	แสดงตำแหน่งสูงสุดของพีคแพทเตอร์สัน	36
2.9(ก)	แสดงเวคเตอร์ในเซลล์ผลึกระหว่างอะตอม p และอะตอม q	37
2.9(ข)	แสดงเวคเตอร์ในเซลล์แพทเตอร์สัน	38
2.10	แสดงน้ำหนักของพีคและความสูงของพีค	41
2.11(ก)	แสดงพีคความหนาแน่นอีเลกตรอน	42
2.11(ข)	แสดงพีคแพทเตอร์สัน	42
2.12	แสดงแผนที่โดยการฉายเฉพาะบริเวณ	59
2.13	แสดงค่าความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ตำแหน่งอะตอม	61
2.14(ก)	แสดง $\|F_{c(hkl)}\| \gg \|F_{o(hkl)}\|$ และ $\alpha_c \neq \alpha_o$	66
2.14(ข)	แสดง $\|F_{c(hkl)}\| \gg \|F_{o(hkl)}\|$ และค่า $\alpha_o = \alpha_c$	66
2.14(ค)	แสดงเวคเตอร์สัพท์ของ $\Delta\vec{F} = -\vec{F}_c + \vec{F}_o$	67
2.15(ก)	แสดงความผิดพลาดเนื่องจากตำแหน่งอะตอมด้วยเซคชันแบบเส้น	69

รูป หน้า

2.15(ข) แสดงความผิดพลาดเนื่องจากตำแหน่งอะตอมด้วยคอนทัวร์ 70
2.16(ก) แสดงผลที่เกิดจากค่า B เมื่อ B มีค่ามากไป 71
2.16(ข) แสดงผลที่เกิดจากค่า B เมื่อ B มีค่าน้อยไป 71
2.17(ก) แสดงค่า B ของ ρ_o แบบอสมลักษณ์ 72
2.17(ข) แสดงค่า B ของ ρ_c แบบสมลักษณ์ 72
2.17(ค) แสดงค่า $\rho_o - \rho_c$ 72
2.18(ก) กรณีค่า B น้อยไป 73
2.18(ข) กรณีค่า B มากไป 73
3.1(ก) แสดงรูปร่างของผลึกเดี่ยวทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ 75
3.1(ข) แสดงโครงผลึกของทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ 75
3.2 แสดงผลึกเดี่ยวติดอยู่บนใยแก้ว 76
3.3 แสดงผลึกเดี่ยวติดอยู่บนหัวโกนิโอมิเตอร์ 76
3.4(ก) แสดงรูปกรวยของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตัดกับฟิล์มทรงกระบอกซึ่งมีแกนร่วมกัน
ที่แกนหมุนของผลึก 78
3.4(ข) แสดงค่าโคออดิเนตทรงกระบอกของโครงผลึกส่วนกลับ 78
3.5 แสดงภาพถ่ายแบบการหมุน ของผลึก 80
3.6 แสดงการถ่ายภาพแลย์เออร์ที่ n ของการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก 83
3.7 ภาพถ่ายแบบไวซเซนเบอร์ก 87-88
3.8 แสดงจุดสะท้อนบนระนาบโครงผลึกส่วนกลับ 91-92
3.9 แสดงสเกลความเข้มมาตรฐาน 100
3.10 แสดงแฟคเตอร์ที่ใช้สำหรับแก้ความเข้มเนื่องจากการแยกของจุดสะท้อน 101
3.11 แสดงแผนที่ของเซคชันแพทเตอร์สัน 110
3.12 แสดงแผนที่ความหนาแน่นอีเลกตรอนจากการสังเคราะห์ F_o 117-118

รูป หน้า

3.13 แสดงแผนที่ความหนาแน่นอีเลกตรอนจากการสังเคราะห์ F_o โดยการฉายลงตามแนวแกน [010] ของผลึก TaFeP 129

3.14 แสดงแผนที่การสังเคราะห์ ΔF โดยการฉายลงตามแนวแกน [010] ของผลึก TaFeP 130

3.15 แสดงตำแหน่งอะตอมของ TaFeP ใน 4 หน่วยเซลล์ที่ฉายลงตามแนวแกน [010] 132

3.16 แสดงแบบจำลองของผลึก TaFeP 135

4.1 แสดงตำแหน่งอะตอมของผลึก TaFeP ฉายลงตามแนวแกน [010] 137

4.2 แสดงตำแหน่งอะตอมของผลึก $PbCl_2$ ฉายลงตามแนวแกน [001] 137

4.3(ก) แสดงอะตอมข้างเคียวของอะตอม Ta 139

4.3(ข) แสดงอะตอมข้างเคียงของอะตอม Fe 140

4.3(ค) แสดงอะตอมข้างเคียงของอะตอม P 141

4.4 แสดงโครงสร้างของผลึก TaFeP, Co_2P และ Co_2Si 150

4.5 แสดงตัวเลขโคออดิเนชันรอบอะตอม P ของผลึก TaFeP และ Co_2P 151