หอสมุดกลาง
จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

Rolf Berger แห่งมหาวิทยาลัยอุพพ์ซาลา ประเทศสวีเดน ได้มอบผลึก $Ta_5Ni_4P_4$ ให้กับหน่วยผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึก ผลึก $Ta_5Ni_4P_4$ เป็นสารประกอบในจำพวก เทอร์นารี ฟอสไฟด์ (ternary phosphides) ระบบ Ta-Ni-P ที่มีโครงสร้างแบบเดียวกับผลึก $Nb_5Cu_4Si_4$[1] ทว่าไม่ได้มีการศึกษากันอย่างละเอียดจริงจังมาก่อน เป็นแต่เพียงทราบว่า มีสมมาตรแบบ เททระกอเนิล (tetragonal) และจากการที่ Rolf Berger ได้ศึกษาภาพถ่ายผลึกผงที่ได้จากการถ่ายด้วย Guinier-Hägg focusing camera ใช้ Si (a = 5.431065 Å)เป็นตัวเทียบมาตรฐานเพื่อคำนวณมิติเซลล์ (cell dimen - sions) พบว่าผลึก $Ta_5Ni_4P_4$ มี 2 เฟส (phase) โดยที่แต่ละเฟสมีมิติเซลล์ต่างกันอย่างเด็ดขาดดังแสดงในตาราง 1-1

ตาราง 1-1[2] มิติเซลล์ของ $Ta_5Ni_4P_4$ หาโดย Rolf Berger

	มิติเซลล์ (Å)	
เฟส	~1050° C	~1600° C
a =	9.8918(3)	9.8693(3)
c =	3.5141(2)	3.5076(2)

สำหรับการวิจัยนี้ เป็นการวิจัยเพื่อหาโครงสร้างของผลึก $Ta_5Ni_4P_4$ อย่างสมบูรณ์ โดยอาศัยวิธีผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ อาจแบ่งขั้นตอนในการวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอนที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. การรวบรวมข้อมูลผลึกทั่วไป เป็นการหาข้อมูลผลึกเพื่อนำไปใช้หาโครงสร้างของผลึกต่อไป ข้อมูลเหล่านี้ได้แก่ ความหนาแน่นผลึกซึ่งหาโดยวิธีการแทนที่น้ำ มิติเซลล์

ระบบผลึกและหมู่สมมาตรสามมิติ (space group) หาได้จากภาพถ่ายแบบออสซิลเลเชิน (oscillation photograph) และภาพถ่ายแบบไวซเซ็นเบิร์ก (Weissenberg photograph) และหาค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดได้จากภาพถ่ายผลึกผง

2. การคำนวณโครงสร้างผลึก อาจแบ่งออกเป็นขั้นตอนที่สำคัญ 2 ขั้นตอน คือ

ก. การรวบรวมข้อมูลความเข้ม ได้จากการวัดความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากภาพถ่ายไวซเซ็นเบิร์ก โดยวัดสัมพัทธ์กับสเกลความเข้มมาตรฐาน (standard intensity scale) ที่เตรียมขึ้นเอง แก้ความเข้มที่วัดได้ให้ถูกต้องโดยคำนึงถึงอิทธิพลต่างๆที่มีผลทำให้ความเข้มที่วัดได้ผิดพลาดไป อันได้แก่ อิทธิพลเนื่องมาจากการหมุนของผลึกซึ่งทำให้แลททิสส่วนกลับ (reciprocal lattice) แต่ละจุดเคลื่อนที่เข้ามาตัดทรงกลมการสะท้อน (sphere of reflection) ในเวลาต่างกัน อิทธิพลที่เนื่องจากโพลาไรเซชัน (polarization) และอิทธิพลจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึก โดยคิดคำนวณจากผลึกจำลองที่สร้างขึ้นให้มีขนาดรูปร่างใกล้เคียงกับผลึกจริงมากที่สุด

ข. การคำนวณตำแหน่งอะตอม ใช้วิธีอะตอมหนัก (heavy atom method) โดยคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สัน (Patterson map) โดยใช้ข้อมูลผลึกทั่วไปและข้อมูลความเข้มที่ได้แก้ข้อผิดพลาดแล้ว จากแผนภาพแพทเทอร์สันทำให้ทราบตำแหน่งของอะตอมหนัก คือ Ta จากนั้นใช้การสังเคราะห์ฟูเรียร์ (Fourier synthesis) โดยอาศัยเฟสที่ได้จากอะตอมหนัก คำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอน (electron density map) เพื่อหาตำแหน่งอะตอมที่เหลือ คือ Ni และ P

3. การปรับโครงสร้างผลึก อาจแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ

ก. การปรับอย่างหยาบ เมื่อพิจารณาแผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอน พบว่า ตำแหน่งที่ความสูงของพีค (peak) มีค่ามากที่สุดนั้น อาจกล่าวได้ว่า เป็นตำแหน่งของศูนย์กลางอะตอม แต่ไม่สามารถกำหนดตำแหน่งดังกล่าวได้โดยตรง ทั้งนี้เนื่องจากข้อจำกัดในการคำนวณ ปัญหานี้ บูธ (Booth) เป็นผู้เสนอทางแก้จึงเรียกว่า วิธีของบูธ (Booth's method) และถือว่าเป็นวิธีการปรับตำแหน่งอะตอมอย่างหยาบๆ ซึ่งจะต้องกระทำทุกครั้งในระยะต้นเมื่อมีการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอน

ข. การปรับอย่างละเอียด ตำแหน่งอะตอมที่ได้จนถึงขณะนี้ยังไม่ถือว่าถูกต้องสมบูรณ์ เนื่องจากยังไม่ได้คิดถึงอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่เข้ามาเกี่ยวข้องอย่างลึกซึ้ง เช่น อิทธิพลเนื่องจากความร้อนเป็นต้น ดังนั้น การปรับอย่างละเอียดจึงเป็นการปรับตำแหน่งอะตอมและเพอร์แรมิเทอร์ (parameter) อื่นๆ ทุกตัว โดยวิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุด (least-squares refinement)

ในการคำนวณตำแหน่งอะตอมและปรับโครงสร้างของผลึก ได้ใช้คอมพิวเตอร์ IBM 370/138 ในการคำนวณ โดยมีโปรแกรมชุด (package program) ที่ได้รับและดัดแปลงมาจาก มหาวิทยาลัยอุพพ์ซาลา ประเทศสวีเดน ที่สำคัญ 6 โปรแกรม คือ

- โปรแกรม CSPHABSW ใช้สำหรับคำนวณแก้ความผิดพลาดของความการเลี้ยวเบนในทิศทางต่างๆ ที่เนื่องจาก แฟคเตอร์ลอเรนซ์และโพลาไรเซชัน (Lorentz and polarization factor) และแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เนื่องจากผลึก เฉพาะอย่างยิ่งโปรแกรมนี้มีการคำนวณแก้การดูดกลืนให้เลือกถึง 3 แบบ คือ คำนวณเมื่อสมมุติให้ผลึกมีรูปทรงเป็น ทรงกลมหรือทรงกระบอกหรือรูปทรงทั่วไปที่เหมือนผลึกจริง ในวิทยานิพนธ์นี้จะได้กล่าวถึงการคำนวณแก้การดูดกลืนโดยสมมุติให้ผลึกมีรูปทรงทั่วไปที่เหมือนผลึกจริงอย่างละเอียดต่อไป

- โปรแกรม CSPHFOUR ใช้สำหรับคำนวณเพื่อทำแผนภาพแพทเทอร์สัน แผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอน และแผนภาพผลต่างความหนาแน่นอิเลคตรอนถ้าจำเป็น โดยการคำนวณทั้งหมดจะอาศัยข้อมูลความเข้มที่ได้จากโปรแกรม CSPHABSW โดยตรงเมื่อต้องการคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สัน และโดยทางอ้อมเมื่อต้องการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอนและแผนภาพผลต่างความหนาแน่นอิเลคตรอน

- โปรแกรม CSPHLSQ ใช้สำหรับคำนวณเพื่อเตรียมทำ แผนภาพความหนาแน่นอิเลคตรอนหรือแผนภาพผลต่างความหนาแน่นอิเลคตรอน นั่นคือ กรณีนี้ ผลลัพท์จากโปรแกรมนี้จะเป็นข้อมูลที่ป้อนให้กับโปรแกรม CSPHFOUR โดยวัตถุประสงค์สำคัญใช้สำหรับคำนวณปรับโครงสร้างอย่างละเอียดโดยใช้เมทริกซ์เต็ม (**full - matrix**)

- โปรแกรม CSPHDIST ใช้สำหรับคำนวณความยาวบอนด์ (bond length) และมุมระหว่างบอนด์ (bond angle) ของอะตอมต่างๆ

- โปรแกรม CSPHGUNE ใช้สำหรับคำนวณข้อมูลผลึกผงที่ได้จากฟิล์มกีเนียร์-เฮก

- โปรแกรม CSPHCENE ใช้สำหรับคำนวณปรับมิติเซลล์ **โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด**

เพื่อให้เกิดประโยชน์อย่างสมบูรณ์ ด้วยวิทยานิพนธ์นี้มีบางส่วนของทฤษฎีและขั้นตอนในการวิจัยร่วมกับวิทยานิพนธ์อื่นบ้างตามสมควรที่ได้เขียนอภิปรายกันมากแล้ว ก็จะพยายามเลี่ยงเสีย เพื่อจะเน้นเนื้อหาอื่นซึ่งงานนี้มีขอบข่ายครอบคลุม ดังนั้น จึงได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 6 บท คือ บทที่ 1 เป็นบทนำ บทที่ 2 กล่าวถึงหลักการและแนวความคิดในการคำนวณแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เนื่องจากผลึกโดยใช้ขนาดและรูปร่างของผลึกตามสภาพที่เป็นจริง บทที่ 3 เป็นบทที่มีเนื้อหาต่อเนื่องและขยายความของบทที่ 2 โดยจะกล่าวถึงวิธีการสร้างและกำหนดผิวหน้าของหุ่นผลึกจำลองที่มีขนาดและรูปร่างเหมือนผลึกจริง บทที่ 4 กล่าวถึงแนวความคิดและทฤษฎีในการแก้ความผิดพลาดของข้อมูลความเข้มที่เนื่องมาจากอิทธิพลของ เอ็กซ์ทิงค์ชัน (extinction effect) บทที่ 5 กล่าวถึงขั้นตอนการทดลอง การคำนวณโครงสร้างผลึก และการปรับโครงสร้างผลึก ส่วนในบทสุดท้ายคือ บทที่ 6 จะเป็นบทที่สรุปผลการวิจัย