การหาโครงสร้างผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟด์ (NbNiP) โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

นาย สุรพล รักวิจัย

006053

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต
แผนกวิชาฟิสิกส์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย
พ.ศ. ๒๕๑๙

I 18049539

STRUCTURE DETERMINATION OF NIOBIUM NICKEL PHOSPHIDE (NbNiP) BY X-RAY DIFFRACTION

Mr. Surapol Rukvichai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1976

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่ง

ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....

(ศาสตราจารย์ ดร.วิศิษฐ์ ประจวบเหมาะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการตรวจวิทยานิพนธ์ ..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุพนิจ พราหมทัศ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศรีนวล ถนอมกุล)

..... กรรมการ

(นายณรงค์ สุขพัฒน์ธี)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัฒนะ ภาวะนันท์)

อาจารย์ผู้ควบคุมการวิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัฒนะ ภาวะนันท์

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การหาโครงสร้างผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟด์ (NbNiP) โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

โดย นายสุรพล รักวิจัย

แผนกวิชา ฟิสิกส์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การหาโครงสร้างผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟด์ (NbNiP) โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ชื่อ นายสุรพล รักวิจัย แผนกวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา ๒๕๑๙

บทคัดย่อ

จากการใช้รังสีเอกซ์ศึกษาข้อมูลทางผลึกวิทยาของผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟด์ (NbNiP) โดยการถ่ายภาพออสซิลเลเชินและไวซเซนเบอร์ก พบว่าผลึกอยู่ในระบบออโธรอมบิค มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น Pnma และค่าคงที่หนึ่งหน่วยเซลเป็น

$a = 6.074 \pm 0.03$ แองสเทริม

$b = 3.542 \pm 0.15$ แองสเทริม

$c = 7.107 \pm 0.02$ แองสเทริม

ในหนึ่งหน่วยเซลประกอบด้วยโมเลกุลของผลึก 4 โมเลกุล ความหนาแน่นผลึกที่วัดและคำนวณได้มีค่าเป็น 7.41 ± 0.06 และ 7.822 กรัมต่อ ลบ.ซม. ตามลำดับ

โดยการพิจารณาหมู่สมมาตรสามมิติ และจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลสามารถระบุตำแหน่งอะตอมได้ว่าอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ c บนระนาบมิรเรอร์ (mirror plane) การหาตำแหน่งอะตอมใช้วิธีแพทเทอร์สัน การคำนวณปรับตำแหน่งอะตอมใช้วิธีค่ากำลังสองน้อยที่สุดด้วยความเข้มจุดสะท้อนจากระนาบ (reflecting plane) $h0\ell$ และ $h1\ell$ จำนวน 106 และ 118 ระนาบให้ผลค่า R ครั้งสุดท้ายเป็น 0.091 ข้อมูลโครงสร้างของ NbNiP คือ

อะตอม	x	$\sigma(x)$	y	z	$\sigma(z)$	B	$\sigma(B)$
Nb	0.0221	0.0003	0.2500	0.1683	0.0002	0.15	0.02
Ni	0.1471	0.0004	0.2500	0.5662	0.0004	0.47	0.02
P	0.2805	0.0009	0.2500	0.8765	0.0008	0.30	0.06

โครงสร้างของ NbNiP เป็นแบบ anti-$PbCl_2$ เมื่อเทียบโครงสร้าง NbNiP กับ $PbCl_2$ อะตอมโลหะและอะตอมอโลหะในโครงสร้างทั้งสองอยู่สลับที่ซึ่งกันและกัน

โคออร์ดิเนเชินนัมเบอร์ของ P เป็น 9 เช่นเดียวกับของ Pb ในโครงสร้าง $PbCl_2$ โดยมี 6 อะตอมจัดตัวเป็นปริซึมสามเหลี่ยมที่บิดไปเล็กน้อย และมีอีก 3 อะตอม อยู่ตรงกลางหน้าดิ่งทั้งสามของปริซึม ระยะระหว่างอะตอม (interatomic distance) ที่มากที่สุดจาก P ไปยังอะตอมอื่นที่ระบุเป็น 2.615 แองสเทริม

อะตอม Ni ถูกล้อมรอบด้วย P 4 อะตอมอยู่ที่มุมทั้งสี่ของเททราฮีเดริน (tetrahedron) ที่บิดไปเล็กน้อย ความยาวบอนด์ (bond length) ที่มากที่สุดของ Ni กับอะตอมเหล่านั้นเป็น 2.347 แองสเทริม หรืออาจพิจารณาสภาพโคออร์ดิเนเชินของ Ni ว่าเหมือนกับ Cl (2) ใน $PbCl_2$ ได้ ซึ่ง Ni จะมีโคออร์ดิเนเชินนัมเบอร์เป็น 12 และสภาพโคออร์ดิเนเชินเป็นปริซึมสี่เหลี่ยมมีอะตอม 4 อะตอม อยู่ตรงกลางหน้าดิ่งของปริซึม โดยระยะระหว่างอะตอมที่มากที่สุดจาก Ni เป็น 2.923 แองสเทริม

โคออร์ดิเนเชินนัมเบอร์ของ Nb อาจคิดได้ว่าเป็น 12 ซึ่งมีสภาพโคออร์ดิเนเชินเป็นปริซึมห้าเหลี่ยมและมีอีก 2 อะตอม ยื่นออกจากกลางหน้าที่ถัดกัน ระยะระหว่างอะตอมที่มากที่สุดจาก Nb เป็น 2.995 แองสเทริม หรืออาจจะเลือกคิดว่าสภาพโคออร์ดิเนเชินของ Nb ว่าเหมือนกับ Cl (1)ใน $PbCl_2$ ได้โดย Nb จะมีโคออร์ดิเนเชินเป็น 15 และสภาพโคออร์ดิเนเชินยังคงเป็นปริซึมห้าเหลี่ยม แต่มีอะตอมอีก 5 อะตอม ยื่นออกจากหน้าทั้งห้าของปริซึม ระยะระหว่างอะตอมที่มากที่สุดจาก Nb เป็น 3.266 แองสเทริม

Thesis Title Structure Determination of Niobium Nickel Phosphide (NbNiP) by X-ray Diffraction

Name Mr. Surapol Rukvichai, Department of Physics

Academic Year 1976

Abstract

X-ray crystallographic data of Niobium Nickel Phosphide (NbNiP) were determined from oscillation and Weissenberg photographs. The crystal belongs to the orthorhombic system with Pnma space group. The cell dimensions are

$a = 6.074 \pm 0.03$ Å

$b = 3.542 \pm 0.15$ Å

$c = 7.107 \pm 0.02$ Å

The number of formular unit in the unit cell was found to be four. The observed and calculated densities at 22.5 °C are 7.41 ± 0.06 and 7.822 gm/c.c., respectively

All of the atoms in the unit cell were established by considering the space group and the cell content requirement to be in special position c on the mirror plane. The atomic positions were solved by using the Patterson method. The refinement employing least-squares method converged satisfactorily, and the final R-value for the 106 and 118 observed h0ℓ and h1ℓ reflections was 0.091. The final structure data of NbNiP are

atom	x	σ(x)	y	z	σ(z)	B	σ(B)
Nb	0.0221	0.0003	0.2500	0.1683	0.0002	0.15	0.02
Ni	0.1471	0.0004	0.2500	0.5662	0.0004	0.47	0.02
P	0.2805	0.0009	0.2500	0.8765	0.0008	0.30	0.06

The structure of NbNiP was found to be an anti-$PbCl_2$ type. Thus, in the structure of NbNiP and $PbCl_2$, the metal atoms will occupy the positions of the nonmetal atoms and vice versa.

The coordination number of P is 9 which is as that of Pb in $PbCl_2$-structure. There are six atoms arranging as a slightly distorted trigonal prism with three atoms locating beyond the centers of the three vertical faces, with the maximum interatomic distance from P to the other atoms of 2.615 Å.

The Ni atom is surrounded by 4 nearest P atoms arranged at the corners of a slightly distorted tetrahedron, the maximum bond length from Ni being 2.347 Å. The Ni atom can also be considered as an equivalent of Cl (2) in $PbCl_2$ whose coordination number is 12. Its coordination configuration is a quadrangular prism with 4 atoms locating beyond the centers of four vertical faces, the maximum interatomic distance from Ni being then 2.923 Å.

The coordination number of Nb is 12. Its coordination configuration is a pentagonal prism with 2 more atoms protruding from adjacent faces, the maximum interatomic distance from Nb being 2.995 Å. The Nb atom can also be considered as an equivalent of Cl (1) in $PbCl_2$ whose coordination number is 15. Its coordination configuration is still a pentagonal prison with 5 atoms protruding from all vertical faces, the maximum interatomic distance from Nb being then 3.266 Å.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาของอาจารย์ ผศ.ดร.พัฒนะ ภาวะนันท์ ซึ่งให้การปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง จึงขอขอบพระคุณท่านไว้ ณ ที่นี้

การทำวิจัยนี้ได้รับคำแนะนำการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการรังสีเอกซ์แผนกวิชาฟิสิกส์จากอาจารย์ ผศ.สุพนิจ พราหมทัศ อาจารย์ ผศ.ดร.ศรีนวล ถนอมกุล และอาจารย์ศรี โฉมนิลพันธ์ ผู้เขียนจึงขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่าน และขอขอบพระคุณทางศูนย์คอมพิวเตอร์ศาสตร์ จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย ที่ได้อนุญาตให้ใช้บริการ

อนึ่ง ในระหว่างการศึกษา ผู้เขียนได้รับทุนการศึกษาจากโครงการพัฒนามหาวิทยาลัย จึงขอขอบพระคุณต่อโครงการฯ ไว้ ณ ที่นี้ด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบาญ

หน้า

บทคัดย่อ ... ... ค

กติกรรมประกาศ ... ... จ

รายการตารางประกอบ ... ... ช

รายการรูปประกอบ ... ... ฌ

บทที่

1. บทนำ 1

2. ทฤษฎีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และทฤษฎีการหาโครงสร้าง 2

2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก 2

2.1.1 เงื่อนไขการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของลาวอี 3

2.1.2 กฎของแบรกก์ 6

2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขของลาวอี กฎของแบรกก์

กับริซิพเรอเคิลแลททิส 6

2.3 ทฤษฎีสทรัคเจอร์แฟคเตอร์และความหนาแน่นอีเลกตรอน 9

2.3.1 สทรัคเจอร์แฟคเตอร์ 9

2.3.2 ความหนาแน่นอีเลกตรอน 13

2.4 ทฤษฎีแพทเทอร์สันฟังชันและการหาตำแหน่งอะตอม 14

2.4.1 แพทเทอร์สันฟังชัน 14

2.4.2 การหาตำแหน่งอะตอม 17

3. เครื่องมือและหลักการการทดลอง 19

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง 19

3.2 หลักการการทดลอง 26

3.2.1 การถ่ายภาพออสซิลเลเชั่น... 26

3.2.2 การถ่ายภาพไวเซนเบอร์ก 28

3.2.3 การถ่ายภาพลาวอี 35

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ หน้า

4. การทดลอง 36
4.1 การเลือกผลึกการติดตั้งผลึกและการปรับแกนผลึกเดี่ยว 36
4.2 การถ่ายภาพเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 39
4.2.1 ถ่ายภาพออสซิลเลเซิน 39
4.2.2 ถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก 39
4.2.3 ถ่ายภาพลาวธี 40
4.3 การตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติและการรวบรวมข้อมูลความเข้ม. 46
4.3.1 การตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติ 46
4.3.2 การรวบรวมข้อมูลความเข้ม 48
5. การคำนวณโครงสร้าง 51
5.1 การเตรียมการคำนวณ 51
5.2 คำนวณขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ 52
5.3 การหาตำแหน่งอะตอม 56
5.4 การคำนวณปรับตำแหน่งอะตอม 59
5.4.1 การคำนวณปรับตำแหน่งอะตอมตามวิธีของบูธ 60
5.4.2 การคำนวณปรับตำแหน่งด้วยวิธีค่ากำลังสองน้อยที่สุด ... 61
6. ผลการทดลอง 64
6.1 ระบบผลึก หมู่สมมาตรสามมิติ และขนาดหนึ่งหน่วยเซล 64
6.2 โครงสร้างผลึก 65
7. สรุปและวิจารณ์ 73
ภาคผนวก 77
บรรณานุกรม 86
ประวัติการศึกษา 88

รายการตารางประกอบ

ตาราง หน้า

4.1 ค่าที่ใช้ในการจัดเครื่องมือถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก 40

5.1 ตำแหน่งทั่วไป 52

5.2 ตำแหน่งพิเศษ c 52

5.3 แสดงการคำนวณ μ และ μ_R 54

5.4 ค่าแก้การดูดกลืนรังสีของผลึก NbNiP (μr=0.3) 55

5.5 เวคเตอร์ระหว่างอะตอม 56

5.6 ตำแหน่งอะตอมแต่ละธาตุในเซล 59

5.7 ตำแหน่งอะตอมหลังจากคำนวณตามวิธีของบูธ 61

5.8 โคออร์ดิเนท และ B ของแต่ละอะตอมหลังจากคำนวณ 3 ครั้งแรก 62

5.9 ค่า β_{ij} ที่คำนวณได้ 63

5.10 แสดงโคออร์ดิเนทและ B ขั้นสุดท้าย 63

6.1 เงื่อนไขการปรากฏจุดสะท้อน 64

6.2 ความยาวแกนและมุมระหว่างแกนของผลึก 65

6.3 ตำแหน่งอะตอมและเทอร์เมิลเพอแรมิเทอร์ของแต่ละอะตอม 65

6.4 ตำแหน่งอะตอมในสภาพโคออร์ดิเนเชินของอะตอม Nb Ni และ P 66

6.5 ความยาวบอนด์ของสภาพโคออร์ดิเนเชินของอะตอม Nb Ni และ P 68-69

6.6 ระยะระหว่างอะตอมและความเบี่ยงเบนมาตราฐาน 70

6.7 มุมระหว่างบอนด์ในสภาพโคออร์ดิเนเชินของอะตอม Nb Ni และP 71-72

7.1 สภาพโคออร์ดิเนเชินของ Co_2P และ Co_2Si 73

รายการรูปประกอบ

รูปที่ หน้า

2.1 แสดงทิศทางการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน 1 มิติ 3

2.2 แสดงกรวยการเลี้ยวเบนลำดับต่าง ๆ (0,±1)... 4

2.3 แสดงทิศรังสีเลี้ยวเบนเนื่องจากอะตอม 5

2.4 แสดงการสะท้อนของรังสีตามกฎของแบรกก์ 6

2.5 แสดงกฎของแบรกก์ในเชิงเรขาคณิต 7

2.6 แสดงความสัมพันธ์ กฎของแบรกก์กับริซิพเรอเดิลแลททิส 9

2.7 แสดงเฟสดิฟเฟอร์เรนซ์ของรังสีเลี้ยวเบน 10

2.8 ผลรวมแบบเวคเตอร์ของรังสีเลี้ยวเบนจากอะตอมแต่ละอะตอม ... 11

2.9 แสดงความสัมพันธ์ตำแหน่ง ρ และ P 16

3.1 ลักษณะหลอดรังสีเอกซ์และแผนผังระบบระบายความร้อนด้วยน้ำเย็น.. 20

3.2 ลักษณะหัวโกนิออมมิเทอร์และลักษณะกล้องไวซเซนเบอร์ก 22

3.3 ลักษณะกลักฟิล์มและลักษณะที่กั้นรังสี 23

3.4 ลักษณะที่กั้นเลย์เออร์ไลน์ 24

3.5 ลักษณะกล่องส่องฟิล์ม 24

3.6 แสดงการหมุนผลึกนำระนาบแลททิส แนวรังสีตกลงบนฟิล์ม และ
เลย์เออร์ไลน์ของการถ่ายภาพออสซิลเลเซิน 27

3.7 แสดงการจัดเครื่องมือ การปรากฏจุดสะท้อนบนฟิล์มเมื่อคลี่ออกและ
ความสัมพันธ์ Υ กับ x เมื่อฟิล์มม้วนของการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก 29

3.8 แสดงลักษณะทางเรขาคณิตของการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก แบบรังสี
ตั้งฉากกับแกนหมุน และแบบรังสีทำมุมกับแนวรังสีเดิมที่ตั้งฉาก
กับแกนหมุน 32

3.9 แสดงประเภทริซิพเรอเดิลแลททิสแบบผ่านจุดศูนย์กลาง และแบบ
ไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง 32

รูปที่ หน้า

3.10 แสดงแนวจุดสะท้อนของริซิพเรอเคิลที่ผ่านจุดศูนย์กลางของแลททิส (สำหรับเลย์เออร์ที่ O) 33

3.11 แสดงแนวจุดสะท้อนของริซิพเรอเคิลแลททิสทั้งสองแบบ 33

4.1 แสดงลักษณะการติดตั้งผลึก 36

4.2 แสดงมุมและทิศทางที่ต้องปรับอาร์ค 37

4.3 แสดงการหาค่ามุมสำหรับการปรับแกนหมุนอย่างละเอียด 38

4.4 ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบออสซิลเลเชิน ลาวอี และไวซเซนเบอร์ก 41-45

4.5 ริซิพเรอเคิลแลททิสเพื่อตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติ 47-48

4.6 ริซิพเรอเคิลแลททิสแสดงจุดสะท้อนของเลย์เออร์ $h0\ell$ กับ $h1\ell$ 49

5.1 แผนภาพแพทเทอร์สันแสดงเวคเตอร์ระหว่างอะตอม Nb 58

5.2 แผนภาพแสดงตำแหน่งอะตอม Nb Ni และ P ในหนึ่งหน่วยเซล 58

5.3 แสดงการพิจารณาความหนาแน่นอีเลกตรอน 60

6.1 ลักษณะสภาพโคออร์ดิเนเชินของอะตอม Nb Ni และ P 66

7.1 ลักษณะโครงสร้างของ $PbCl_2$ NbNiP และ Co_2Si 74