บทที่ 1

บทนำ

สารประกอบระหว่างโลหะทรานซิชัน (transition metal) กับธาตุประเภท p อีเลกตรอนไม่เต็ม (p element) นั้น ได้ศึกษากันอย่างกว้างขวางที่สถาบันเคมี มหาวิทยาลัยอุพซาลา[1] (University of Uppsala) ประเทศสวีเดน โดยเริ่มศึกษาครั้งแรกในปี 1945 เกี่ยวกับสารประกอบของโลหะทรานซิชันโบไรด์ (transition metal borides) ก่อน จากนั้นจึงมีการศึกษาพวกคาร์ไบด์ (Carbides) ไนไตรด์ (Nitrides) ออกไซด์ (Oxides) ฟอสไฟด์ (Phosphides) และซัลไฟด์ (Sulphides) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปี 1955 ได้มีการวิจัยเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกพวกโบไรด์ ฟอสไฟด์และซิลิไซด์ (Silicides) ของโลหะทรานซิชันในหมู่ 7 และ 8 ต่อมาจึงมีการศึกษาพวกโบไรด์และฟอสไฟด์ของโลหะทรานซิชันในหมู่ 4, 5 และ 6 โดยวิธีทางผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ (X-ray Crystallography)

สารประกอบเหล่านี้มีประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมยุคใหม่ (modern industry) เช่น พวกคาร์ไบด์ใช้เป็นส่วนประกอบในเหล็กกล้า และโลหะแข็ง (steel and hard metal) หรือพวกโบไรด์และซิลิไซด์ใช้เป็นวัสดุก่อสร้างทนความร้อนต่าง ๆ นอกจากนี้พวกฟอสไฟด์ อาเซนายด์ (Arsenides) ซัลไฟด์และเซเลนายด์ (Selenides) ก็อาจจะใช้ทำพวกโลหะกึ่งตัวนำ (semiconductor) โลหะตัวนำยิ่งยวด (superconductor) สารแม่เหล็ก หรือทำวัตถุหล่อลื่น (lubricant) ได้

สำหรับการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ (Tantalum ferrous phosphide-TaFeP) ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้นั้นก็เพื่อเป็นการฝึกหัดและหาประสบการณ์ในการใช้เครื่องมือและความรู้เกี่ยวกับการหาโครงสร้างของผลึกเดี่ยว (single crystal) โดยวิธีทางผลึกวิทยา ประกอบกับโครงสร้างอย่างละเอียดของสารประกอบ TaFeP นี้ยังไม่ปรากฏในเอกสารการวิจัย ดังนั้น จึงเป็นการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบนี้โดย

[1] S.Rundqvist.1969. Materials Research on Metallic and Semiconducting Compound between Transition Metals And Elements with Unfilled p Levels (B Sub-group Elements)

เปรียบเทียบกับสารประกอบสัมพันธ์ (related compounds) ที่เคยมีผู้วิจัยไว้แล้ว ผลึกของ TaFeP ที่ใช้ในการศึกษานั้นเป็นสารประกอบอันหนึ่งในจำพวกเทอร์นารีฟอสไฟด์ (ternary phosphides) ที่ศาสตราจารย์สติก รุนด์ควิสท์(Professor Stig Rundqvist) แห่งสถาบันเคมี มหาวิทยาลัยอุพซาลา ประเทศสวีเดน ได้ให้กับหน่วยผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ แผนกวิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก

1.1 ทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์และสารประกอบสัมพันธ์

1.1.1 การเตรียม[2]

การเตรียมโลหะผสม (alloy) ของสารประกอบเทอร์นารี (ternary compounds) แบบ Me-Fe-P

Me คือ โลหะทรานซิชัน ความบริสุทธิ์ (purity) ทางเคมีเป็นสิ่งสำคัญมากอย่างหนึ่ง โลหะทุกชนิดที่ใช้ในการเตรียมจะต้องมีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.8 % และฟอสฟอรัสแดง (red phosphorus) มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99 %

(i) สำหรับสารประกอบเทอร์นารีที่ใช้ทิตาเนียม (Titanium) หรือเซอร์โคเนียม (Zirconium) ขั้นแรกจะเตรียมโมโนฟอสไฟด์ (monophosphide) ของเหล็ก(Ferrous) ก่อน โดยนำผงเหล็กและฟอสฟอรัสแดงใส่ลงในหลอดซิลิกา (Silica tube) ซึ่งปิดผนึกและภายในเป็นสูญญากาศ แล้วนำไปใส่ในเตาหลอม (furnace) เพื่อให้ความร้อน จากนั้นจะนำโมโนฟอสไฟ ของเหล็กที่ได้มา ผสมกับทิตาเนียมหรือเซอร์โคเนียมและทำให้หลอมละลายรวมกันโดยนำไปใส่ในเตา สำหรับหลอมแบบอาร์กอน-อาค (Argon-arc furnace) จากนั้นก็ทิ้งไว้ให้เย็น

(ii) ส่วนสารประกอบเทอร์นารีฟอสไฟด์อื่น ๆ เตรียมโดยการนำเอาธาตุทั้ง 3 ชนิด ที่เป็นองค์ประกอบใส่รวมกันในหลอดซิลิกาปิดผนึกภายในหลอดเป็นสูญญากาศแล้วนำไปใส่ในเตาหลอม เพื่อให้ความร้อนครั้งหนึ่งก่อน จากนั้นจึงทำให้หลอมละลายรวมกันโดยใช้ประกายไฟฟ้า (arc-melting) ตัวอย่างของสารประกอบที่เตรียมโดยวิธีนี้ เช่น พวกเทอร์นารีฟอสไฟด์ที่ใช้ธาตุทานทาลัม (Tantalum) หรือนิโอเบียม (Niobium) เป็นต้น

[2] Stig Rundgvist and Pichet Chantra Nawapong.1966 "The Crystal Structure of ZrFeP and Related Compounds." Acta Chem.Scand., 20 : 2250

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

1.1.2 แบบของโครงสร้าง (Structure type)

สำหรับสารประกอบในระบบเทอร์นารีฟอสไฟด์นั้น จากการหาโครงสร้างทางเคมีพบว่าส่วนใหญ่มีโครงสร้างเป็นแบบ anti-$PbCl_2$ $(C23)^3$ โครงสร้างนี้แบ่งออกเป็น 3 แบบย่อย (sub-classes) คือ

ไดโคบอลท์ซิลิไซด์ (Dicobalt silicide --- Co_2Si)

ไดโคบอลท์ฟอสไฟด์ (Dicobalt phosphide --- Co_2P)

ไดรีเนียมฟอสไฟด์ (Dirhenium phosphide -- Re_2P) ซึ่งมีตัวแทนคือ Re_2P เท่านั้น ส่วน 2 แบบย่อยแรกเป็นแบบย่อยที่สำคัญ

ถ้าให้ Me_I และ Me_{II} แทนอะตอมของธาตุที่เป็นโลหะ

X เป็นอะตอมของธาตุที่เป็นอโลหะ

N_{Me} คือจำนวนอะตอมข้างเคียง (neighbour atom) ที่เป็นโลหะ

N_X คือจำนวนอะตอมข้างเคียงที่เป็นอโลหะ

3 Ibid., p. 2251

Co_2Si จะมีลักษณะดังนี้

	N_{Me}	N_X	$N_{Me} + N_X$
Me_I	8	5	13
Me_{II}	8	5	13
X	10	-	10

และ Co_2P จะมีลักษณะดังนี้

	N_{Me}	N_X	$N_{Me} + N_X$
Me_I	8	4	12
Me_{II}	10	5	15
X	9	-	9

นอกจากนี้อาจจะพิจารณาว่าโครงสร้างของสารประกอบจะเป็นแบบ Co_2Si หรือ Co_2P โดยดูจากค่าอัตราส่วนระหว่างความยาวของแกน a และแกน c ถ้า a/c อยู่ในช่วง 0.67-0.73 สารประกอบพวกนี้ก็จะมีโครงสร้างเป็นแบบ Co_2Si แต่ถ้า a/c มีค่าระหว่าง 0.79-0.85 สารประกอบแบบนี้จะมีโครงสร้างเป็นแบบ Co_2P

สารประกอบพวกเทอร์นารีฟอสไฟด์ซึ่งอยู่ในแบบย่อย Co_2P มีอยู่หลายชนิดดังตัวอย่างในตาราง 1.1

ตาราง 1.1

แสดงสารประกอบสัมพันธ์ของสารประกอบทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟต์[4]

สารประกอบ	a อังสตรอม	b อังสตรอม	c อังสตรอม	V ลูกบาศก์อังสตรอม	a/c
TiFeP	6.007	3.602	6.897	149.2	0.871
TiCoP	6.036	3.556	6.872	147.5	0.878
ZrFeP	6.039	3.740	7.172	169.2	0.880
ZrCoP	6.332	3.698	7.160	167.7	0.884
NbFeP	6.139	3.585	7.006	154.2	0.876
NbCoP	6.112	3.587	6.978	153.0	0.876
NbNiP	6.108	3.578	7.091	155.0	0.861
TaCoP	6.077	3.573	6.961	151.1	0.873
TaNiP	6.058	3.566	7.046	152.2	0.860
TaFeP	6.099	3.574	6.976	152.1	0.874

[4] Ibid., p.2254

1.2 ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการวิจัยเพื่อหาโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ โดยวิธีผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ เริ่มต้นด้วยการหาผลึกเดี่ยวแล้วนำมาถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบ การหมุน (oscillation photograph) และแบบไวซเซนเบอร์ก (Weissenberg photograph) เพื่อหาค่ามิติของเซลล์ (cell dimension) หมู่สมมาตร 3 มิติ (space group) ความหนาแน่นของผลึกจากการทดลองและการคำนวณ (observed density and calculated density) จำนวนหน่วยสูตร (formula unit) ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) วัดความเข้ม (intensity) ของจุดสะท้อน (reflection) เพื่อใช้คำนวณ อำพน (amplitude) ของแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต (observed structure factor - $F_{o(hkl)}$) จากนั้นคำนวณฟังค์ชันแพทเตอร์สัน (Patterson function) เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์และคำนวณแผนที่อีเลกตรอน (electron map) ที่เรียกว่าการสังเคราะห์ F_o (F_o-synthesis) เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมที่ยังไม่ครบพร้อมกับใช้การปรับตำแหน่งโดยวิธีของบูธ (Booth's method) เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมที่ถูกต้อง ขั้นสุดท้ายจึงปรับค่าพารามิเตอร์ (parameter) ต่าง ๆ ของโครงสร้างผลึก TaFeP โดยวิธีลีส-สแควร์ (least-squares method)

ในบทที่ 1 นี้เป็นบทนำเกี่ยวกับประวัติการเตรียมสารประกอบของพวกโลหะทรานซิชันกับธาตุประเภท p อีเลกตรอนไม่เต็มและประโยชน์ของสารประกอบเหล่านี้

สำหรับในบทที่ 2 จะกล่าวถึง ทฤษฎีเกี่ยวกับการหาตำแหน่งอะตอมโดยวิธีอาศัยอะตอมหนัก (heavy-atom method) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวกับฟังค์ชันแพทเตอร์สันและเซคชันฮาร์กเกอร์ (Harker section)

ส่วนในบทที่ 3 นั้นจะอธิบายถึงวิธีการทดลองและการรวบรวมข้อมูลเพื่อใช้ในการคำนวณตลอดจนการคำนวณจนกระทั่งได้ตำแหน่งของอะตอม

สำหรับในบทสุดท้ายเป็นบทสรุปผลของการวิจัยและอภิปรายผลของการวิจัยที่ได้