หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

การศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือการให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกเดี่ยว (Single Crystal) แล้วบันทึกรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนบนฟิล์ม ภาพของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์มมีลักษณะเป็นจุดสะท้อนที่มีความเข้มต่างกัน จากการวัดความเข้มของจุดสะท้อนทุกจุดที่ปรากฏบนฟิล์มทำให้หาค่าสตรัคเจอร์แฟคเตอร์สังเกต (Observed Structure Factor) ได้ ข้อมูลของความเข้มที่ได้นำไปคำนวณหาตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ในผลึกซึ่งทำให้สามารถคำนวณค่าสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ (Calculated Structure Factor) ของจุดสะท้อนทุกจุดได้ นำค่าสตรัคเจอร์-แฟคเตอร์สังเกตและสตรัคเจอร์แฟคเตอร์จากการคำนวณมาเปรียบเทียบกันถ้าได้ค่าที่ใกล้เคียงกันแสดงว่าตำแหน่งอะตอมที่หาได้เป็นตำแหน่งที่ถูกต้อง เมื่อนำตำแหน่งอะตอมเหล่านี้ไปปรับ (Refine) เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องขึ้นจะทำให้ได้โครงสร้างของผลึกที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

Evind Hassler แห่งมหาวิทยาลัยอุพซาลาประเทศสวีเดนได้ทำการวิจัยหาโครงสร้างของผลึก Nb_5P_3 [1] พบว่า ผลึกอยู่ในระบบออโธรอมบิค (Orthorhombic System) มีหมู่สมมาตรสามมิติ (Space Group) Pnma โดยมีค่าคงที่ของหน่วยเซลคือ a = 25.3843(10) b = 3.4329(2) และ c = 11.4834(4) อังสตรอม ตำแหน่งอะตอมของไนโอเบียมและฟอสฟอรัสอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ (Special Positions) 4c เนื่องจากอาร์เซนิคและฟอสฟอรัสเป็นธาตุในกรุ๊ปเดียวกันของตารางธาตุ ดังนั้นผลึก Nb_5As_3 จึงมีคุณสมบัติและโครงสร้างของผลึกคล้ายคลึงกับผลึก Nb_5P_3

การหาโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 ได้แบ่งการวิจัยออกเป็น 3 ขั้น คือ

1. การรวบรวมข้อมูลของผลึก เป็นการหาข้อมูลทั่ว ๆ ไปที่จะเป็นประโยชน์ในการหาตำแหน่งอะตอมของธาตุในผลึก ข้อมูลที่ได้ในขั้นต้นคือความหนาแน่นของผลึก ขนาดของหน่วยเซล ระบบและหมู่สมมาตรสามมิติของผลึกซึ่งได้จากภาพถ่ายออสซิลเลชัน (Oscillation Photograph) และภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์ก (Weissenberg Photograph) ขนาดของหน่วยเซลที่ถูกต้องหาได้จากภาพถ่ายผลึกผง (Powder Photograph)

2. การหาโครงสร้างของผลึกแบ่งออกเป็น

2.1 การรวบรวมข้อมูลความเข้ม ได้จากการวัดความเข้มของจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มจากภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์กของเลเยอร์ไลน์ที่ศูนย์และเลอร์เยอร์-ไลน์ที่หนึ่ง

2.2 การหาตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ในผลึก ได้จากการใช้ข้อมูลความเข้มไปคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สัน (Patterson map) ที่ภาคคัดฮาร์กเกอร์ P(uow) และ P(u 1/2 w) เพื่อหาตำแหน่งอะตอมของธาตุหนักคือไนโอเบียม จากนั้นใช้การสังเคราะห์ฟูเรียร์ (Fourier Synthesis) คำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอีเลคตรอนเพื่อหาตำแหน่งอะตอมของอาร์เซนิค

3. การปรับโครงสร้างของผลึก หลังจากได้ตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ครบแล้วจะต้องปรับตำแหน่งอะตอมและพารามิเตอร์อื่น ๆ เพื่อให้ได้โครงสร้างของผลึกที่ถูกต้อง การปรับโครงสร้างของผลึกแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ

3.1 การปรับโดยวิธีของบูธ (Booth's method) เป็นการปรับตำแหน่งอะตอมอย่างหยาบ โดยเริ่มปรับเมื่อนำตำแหน่งอะตอมของไนโอเบียมจากแผนภาพแพทเทอร์สันไปคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอีเลคตรอน และจะปรับโดยวิธีของบูธทุกครั้งที่มีการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอีเลคตรอน

3.2 การปรับโดยวิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุด (Least - squares Refinement) เพื่อปรับตำแหน่งอะตอมและพารามิเตอร์อื่น ๆ อย่างละเอียด

การหาตำแหน่งอะตอมจากข้อมูลของความเข้มและการปรับโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 ได้ใช้คอมพิวเตอร์ในการคำนวณ โดยมีโปรแกรมที่ใช้คือ

- โปรแกรม FFCRL (Film Factor Calculation Program) ใช้สำหรับการคำนวณความเข้มเฉลี่ยของจุดสะท้อน

- โปรแกรม LPARL (Lorentz - Polarization and Absorbtion Correction Program) ใช้สำหรับแก้ความผิดพลาดของความเข้มเนื่องจากลอเรนซ์และโพลาไรเซชันแฟคเตอร์ และแก้การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก

- โปรแกรม XSFRL (X-ray Scattering Factor Interpolation Program) เป็นโปรแกรมที่เตรียมไว้สำหรับการคำนวณสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ โดยใส่ค่าปัจจัยการกระเจิงของอะตอม (Atomic Scattering Factor) ในโปรแกรมนี้

- โปรแกรม SFCRL (Structure Factor Calculation Program) ใช้คำนวณหาสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ของจุดสะท้อนหลังจากได้ตำแหน่งอะตอมแล้ว

- โปรแกรม EXPRL (Expansion Program) ใช้ขยายข้อมูลของความเข้มของจุดสะท้อนเพื่อเตรียมทำแผนภาพ

- โปรแกรม FORRL (Fourier Summation Program) ใช้ในการคำนวณเพื่อทำแผนภาพแพทเทอร์สัน แผนภาพความหนาแน่นของอีเลคตรอน แผนภาพผลต่างความหนาแน่นของอีเลคตรอน เพื่อใช้ในการหาตำแหน่งอะตอมของธาตุ

- โปรแกรม LSQRL (Least Squares Program) ใช้ในการปรับโครงสร้างของผลึกอย่างละเอียด โดยใช้แมทริกเต็ม (Full - Matrix) ในการคำนวณ

- โปรแกรม DISTAN (Distance Calculation Program) ใช้ในการคำนวณหาความยาวบอนด์ (Bond Length) ของอะตอมต่าง ๆ ในผลึก และคำนวณมุมระหว่างบอนด์ (Bond Angle) ของอะตอม

- โปรแกรม CELSP (Refinement of Cell Dimensions Program) ใช้ในการคำนวณเพื่อปรับค่าคงที่ของหน่วยเซลจากภาพถ่ายผลึกผงเพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องยิ่งขึ้น

วิทยานิพนธ์นี้ได้กล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและขั้นตอนในการวิจัย โดยแบ่งเนื้อหาเป็น 5 บท คือ บทที่ 1 เป็นบทนำ บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับการหาโครงสร้างของผลึก บทที่ 3 กล่าวถึงแพทเทอร์สันฟังชันที่ใช้ในการหาตำแหน่งอะตอม บทที่ 4 เป็นขั้นตอนการทดลอง การคำนวณหาโครงสร้างของผลึก การปรับโครงสร้างของผลึก และโครงสร้างที่สมบูรณ์ของผลึกที่ได้ บทที่ 5 เป็นการสรุปผลการวิจัย