

การศึกษาลึกเพนตาในโอเบียมโตรอาเซไนค์
โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์



นางสาว เสาวณีย์ เล้าหลิกานนท์

006237

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2520

A STUDY OF PENTANIUBIUM TRIARSENIDE CRYSTAL

BY X-RAY DIFFRACTION

Miss Soawanee Loahalidanond

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1977

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาลักษณะตาในโอเบียมไตรอาเซไนค์โดยวิธีλεύเบน
รังสีเอกซ์

โดย

นางสาว เสาวณีย์ เล่าหลิกานนท์

แผนกวิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศรีนวล ถนนอมกุล

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

Sirachon Yama ศึกษาราชการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุประคิษฐ์ บุญนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

Dr. U. S. ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พิณระ ภาวนันท์)

Dr. P. S. กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เล็ก อุกตะมะศิลป์)

Dr. S. P. กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุพนิช พราหมทัต)

Dr. S. N. กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศรีนวล ถนนอมกุล)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาผลึกเพนตาไนโอเบียมไตรอาเซไนต์โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
ผู้นิสิต	นางสาว เสาวมีย์ เสาหลิกานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศรีนวล ถนนอมกุล
แผนกวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2520



บทคัดย่อ

ผลึกเพนตาไนโอเบียมไตรอาเซไนต์อยู่ในระบบออร์โธรมบิก มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น $Pnma$ ความหนาแน่นที่ได้จากการทดลองและการคำนวณมีค่า 8.32 ± 0.01 กรัม/ซม³ และ 8.42 กรัม/ซม³ ตามลำดับ ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกประกอบด้วยไนโอเบียม 40 อะตอมและอาร์เซนิก 24 อะตอม โครงสร้างของผลึกหาโดยวิธีของผลึกเดี่ยวโดยใช้เทคนิคของฟิล์มซ้อนและวัดความเข้มของจุดสะท้อนโดยการเปรียบเทียบกับสเกลที่ทำขึ้น ตำแหน่งของไนโอเบียมและอาร์เซนิกหาได้จากการทำแพทเทอรอสันฟิงชันและการสังเคราะห์ฟูเรียร์ พบว่าทุกตำแหน่งอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ $4c$ การปรับโครงสร้างของผลึกใช้วิธีเกลาก่าส่งสองน้อยที่สุด โดยใช้แมทริกเต็มในการคำนวณ และได้ค่า $R = 0.0925$ โดยใช้จุดสะท้อน 257 จุด ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ที่คำนวณได้จากการถ่ายภาพผลึกผงคือ

$$a = 26.074 (1) \quad \text{อังสตรอม}$$

$$b = 3.570 (1) \quad \text{อังสตรอม}$$

$$c = 11.788 (1) \quad \text{อังสตรอม}$$

อะตอมของไนโอเบียมและอาร์เซนิกในผลึกเพนตาไนโอเบียมไตรอาเซไนต์เรียงตัวเป็นปริซึมสามเหลี่ยมโดยมีไนโอเบียมอยู่ที่มุมของปริซึมและอาร์เซนิกอยู่ภายในปริซึมและมี

ไนโอเบียมซีก 1 ถึง 3 อะตอม อยู่ภายนอกหน้าสี่เหลี่ยมของปริซึม

อะตอมข้างเคียงของไนโอเบียมเรียงตัวเป็นปริซึมห้าเหลี่ยม และปริซึมสี่เหลี่ยม โดยมีอะตอมอีก 1 อะตอมอยู่ที่หน้าตั้งแต่ละหน้าของปริซึม จำนวนโคออร์ดิเนชันของไนโอเบียม มีค่าตั้งแต่ 14 - 16

อะตอมข้างเคียงของอาร์เซนิก เรียงตัวเป็นปริซึมสี่เหลี่ยม และปริซึมสามเหลี่ยม จำนวนโคออร์ดิเนชันของอาร์เซนิกมีค่าตั้งแต่ 7 - 9

Thesis Title A Study of Pentaniobium Triarsenide Crystal
 by X-ray Diffraction

Name Miss Soawanee Loahali danond

Thesis Advisor Asst. Prof. Dr. Srinuan Thanomkul

Department Physics

Academic Year 1977

ABSTRACT

The crystal of Pentaniobium Triarsenide belongs to orthorhombic system with space group Pnma, the observed and calculated densities are $8.32 \pm .01 \text{ gm/cm}^3$ and 8.42 gm/cm^3 respectively. The unit cell contains 40 niobium atoms and 24 arsenic atoms. The structure was determined by single crystal method using multiple films technique and the intensities were visually estimated. The atomic positions of niobium atoms and arsenic atoms were solved by using Patterson function and Fourier synthesis. All atoms occupy special positions $4c$. The refinement of the structure using the full-matrix least - squares program, yield the final R value of 0.0925 for 257 reflections. The accurate unit cell constants determined by Powder diffraction technique, are

$$a = 26.074 (1) \text{ \AA}$$

$$b = 3.570 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 11.788 (1) \text{ \AA}$$

The niobium and arsenic atoms in Nb_5As_3 form triangular prisms with niobium atoms at the corners of the prisms. The arsenic atoms are situated in the prisms with one to three additional niobium atoms outside the quadrilateral faces of the prisms.

The neighbour atoms of niobium atoms form slightly-distorted pentagonal and tetragonal prisms with one additional atom at each vertical face of the prisms. The coordination numbers of niobium atoms are 14 - 16.

The neighbour atoms of arsenic atoms form slightly distorted tetragonal and trigonal prisms. The coordination numbers of arsenic atoms are 7 - 9.



กติกกรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือของ ผศ. ดร. ศรีนิเวศ วัฒนอมกุล ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดมา จึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ในการวิจัยครั้งนี้ ผศ. ดร. พิเศษ ภาวพันธ์ และ ผศ. สุพนิจ พรหมทัต ได้กรุณาให้คำแนะนำและความช่วยเหลือเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการรังสีเอ็กซ์ และการใช้โปรแกรมในการคำนวณโครงสร้างของผลึก นอกจากนี้ ผศ. สมชาย ทะยานยง ผู้อำนวยการศูนย์บริการคอมพิวเตอร์ได้ให้ความช่วยเหลืออย่างดีในการเตรียมโปรแกรม และการคำนวณเบื้องต้น ผู้เขียนจึงขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่าน

ขอขอบคุณ ศจ. รุ่งศักดิ์วิสต์ และ ศจ. ลิมิงกา แห่งสถาบันเคมี มหาวิทยาลัยอุพษัฒน ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ที่กรุณาให้ผลึกของสารประกอบ $Nb_5 As_3$ และโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

นอกจากนี้ขอขอบพระคุณแผนกวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่เป็นผู้ให้ค่าใช้จ่ายในการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ทั้งหมด

เสาวณีย์ เล่าหลีกานนท์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย

ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

ฉ

กิตติกรรมประกาศ

ช

รายการตารางประกอบ

ฅ

รายการรูปประกอบ

ฉ



บทที่

1. บทนำ

1

2. ทฤษฎีเบื้องต้นในการหาโครงสร้างผลึก

5

3. แพทเทอรันต์ทั้งชั้น

14

4. การทดลองและการหาโครงสร้างของผลึก

55

5. สรุปผลการวิจัย

114

เอกสารอ้างอิง

123

ภาคผนวก

125

ประวัติผู้เขียน

130

รายการตารางประกอบ

ตาราง	หน้า
3-1 แสดงตำแหน่งอะตอมในสเปซของผลึกและตำแหน่งที่คใน แพทเทอร์สันสเปซ	47
4-1 แสดงตำแหน่งของฉากกันเลเยอร์ไลน์สำหรับการถ่ายภาพ ไวส์เซนเบอร์ก	57
4-2 แสดงเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนของผลึก Nb_5As_3	67
4-3 แสดงค่า $N(Z)$ ตามทฤษฎี	68
4-4 แสดงค่า $N(Z)$ ของผลึก Nb_5As_3 ในช่วง $\sin \theta$ ต่าง ๆ	70
4-5 แสดงตำแหน่ง, มุมและดัชนีมิลเลอร์ของเส้นสะท้อนจาก ซิลิกอน	74
4-6 แสดงค่า $(s - s_0)$ obs และ $\theta/(s - s_0)$ obs ของซิลิกอน	75
4-7 แสดงค่า $hkl, (\sin^2\theta)$ obs และ $(\sin^2\theta)$ cal ของเส้นสะท้อน	78
4-8 แสดงค่าของ T ที่มุมต่าง ๆ	85
4-9 แสดงค่าของ $\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{f_0j^2}$ ที่ $\sin \theta$ ต่าง ๆ	92
4-10 แสดงระยะระหว่างอะตอมในตำแหน่งพิเศษ $4e$	94
4-11 แสดงตำแหน่งของ Nb และตำแหน่งที่คในแผนภาพแพท เทอร์สัน	96

4-12	เปรียบเทียบความสูงและตำแหน่งพีคจากการทำแผนภาพ แพทเทอร์สันทั้งสองครั้ง	97
4-13	แสดงตำแหน่งอะตอมจากการทำแผนภาพความหนาแน่นของ อิเล็กตรอนครั้งที่สาม	101
4-14	แสดงตำแหน่งอะตอมหลังจากการปรับโดยวิธีของบูธ	104
4-15	แสดงตำแหน่งอะตอมและเทอร์มอลพารามิเตอร์จากการคำนวณ	106
4-16	แสดงจำนวนโคออร์ดิเนชันของ Nb และ As	110
4-17	แสดงระยะระหว่างอะตอมที่ห่างกันน้อยกว่า 4 อังสตรอม .	111
5-1	แสดงมุมระหว่างอะตอมข้างเคียงของ Nb และ As .	115
5-2	เปรียบเทียบค่า F_0 และ F_c ของผลึก Nb_5As_3 ในเลเซอร์ hol และ hxl จำนวน ๒๕๗๓๓ ที่ใช้กำหนดโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 ตลอดจนการ วิจัยครั้งนี้.	123

รายการรูปประกอบ

รูป

หน้า

2-1	แสดงการเรียงตัวของจุดแลททิสใน 2 มิติ	5
2-2	แสดงทิศทางของรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบนผ่านจุดแลททิส A และ B	6
2-3	แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาวอี่	8
2-4ก	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ s กับระนาบ $hk1$	9
2-4ข	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ s , s_0 และ s	9
2-5ก	แสดงระนาบต่าง ๆ ที่เกิดจากการเรียงตัวของจุดแลททิสในแลททิสปกติกของฉลิก	11
2-5ข	แสดงจุดวิถีเพรอกเคิลแลททิสให้แทนระนาบ $hk1$. . .	11
2-6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจุดวิถีเพรอกเคิลแลททิส $hk1$ และระนาบ $hk1$	12
2-7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวิถีเพรอกเคิลแลททิสและกฎของแบรกก์	13
2-8	แสดงการเกิดจุดสะท้อนในภาพถ่ายโรเทชัน	15
2-9	แสดงลักษณะของกลองไวส์เซนเบอร์ก	19
2-10	แสดงการเกิดจุดสะท้อนและตำแหน่งของจุดสะท้อนบนฟิล์ม	20
2-11	แสดงลักษณะของเซนทรัลแลททิสและนินเซนทรัลแลททิสไลน์	21
2-12	แสดงการเกิดเซนทรัลแลททิสไลน์	23
2-13ก	แสดงมุมระหว่างแกนของวิถีเพรอกเคิลแลททิส a^* และ c^*	24

รูป

2-13 ข	แสดงการเกิดเซนทรัลแลททิสไลน์ a^* และ c^* และมุม β^*	24
2-14	แสดงลักษณะของนินเซนทรัลแลททิสไลน์	25
2-15	แสดงลำดับการเกิดนินเซนทรัลแลททิสไลน์	26
2-16	แสดงยานบอกของการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์ก	27
2-17	แสดงมุม μ และ ψ ของการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กเมื่อรังสีเอ็กซ์เบนไปจากแนวตั้งฉากกับผลึก	28
2-18	แสดงการจัดฉากกันเลเยอร์ไลน์เพื่อถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กของเลเยอร์ไลน์ที่ n	30
2-19	แสดงคาสตริคเจอร์แพคเตอร์ที่เกิดจากคลื่นกระเจิงจากอะตอม	31
2-20	แสดงตำแหน่งอะตอม, ระยะระหว่างระนาบและผลต่างของอะตอม	31
2-21	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง F_{hkl} และ $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$	33
2-22	แสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ	37
3-1	แสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง x และ $x + u$	42
3-2	แสดงอะตอม 2 อะตอมอยู่ห่างกันเป็นระยะ $(F_2 - F_1)$ ในแพทเทอร์สันสเปส	45
3-3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งอะตอมในแพทเทอร์สันสเปสกับในสเปสของผลึก	47

๑๕

4-1	แสดงการติดตั้งผลึกเดี่ยวบนหัวโกนินโอมิเตอร์	55
4-2	ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบออสซิลเลชันและ ไวส์เซนเบอร์ก	60
4-3	แสดงวิธีหาค่าแอมพลิจูดของจุดสะท้อนใน $h01$, $h11$, $h21$, $h31$, และ hko	62
4-4	แสดงกราฟของ $N(z)$ และ z ตามทฤษฎี .	68
4-5	แสดงการแบ่งช่วงของ $ F_o ^2$ ของจุดสะท้อนใน $h01$ สำหรับทำ $N(z)$ test	71
4-6	เปรียบเทียบค่า $N(z)$ จากการทดลองและทฤษฎี .	72
4-7	ภาพถ่ายผลึกผงของ Nb_5As_3	75
4-8	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(s - s_0)$ obs. และ $\theta / (s - s_0)$ obs.	77
4-9	แสดงกราฟของ $\frac{F}{F_0}$ และสเกลเพื่อแก้ความผิดพลาดของ ความเข้ม	81
4-10	แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบและเลี้ยวเบน จากผลึก	83
4-11	แสดงระยะของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบและเลี้ยวเบนจาก ผลึก	83
4-12	แสดงกราฟของ $\ln \frac{I_{rel}}{f_o j^2}$ กับ $\sin^2 \theta / \lambda^2$ ตามทฤษฎี	89

รูป

4-13	แสดงการแบ่งช่วงของ $ F_0 ^2$ ของจุดสะท้อนใน hol สำหรับทำ Wilson plot	90
4-14	แสดงค่า f^2 ของ Nb และ As ที่ $\sin\theta/\lambda$ ต่าง ๆ	91
4-15	แสดงกราฟที่ได้จากการทำ Wilson plot เพื่อหาค่า B	93
4-16	แสดงแผนภาพแพทเทิร์นที่ $P(u_0w)$ และ $P(u_1w)$ ของผลึก Nb_5As_3	98
4-17	แสดงค่า p ที่ระยะต่าง ๆ ของ Nb_1	102
4-18	แสดงโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 ที่ฉายลงตามแกน b	107
4-19	แสดงการเรียงตัวของปริซึมสามเหลี่ยมในโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3	108
4-20	แสดงการเรียงตัวของอะตอมข้างเคียงของ Nb	109
4-21	แสดงการเรียงตัวของอะตอมข้างเคียงของ As	109