

บทที่ 4

การวิเคราะห์ข้อมูลโดยวิธีการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรียทเวลด์

4.1 วิธีการของเรียทเวลด์ (Rietveld Method) [9]

วิธีการของเรียทเวลด์สำหรับวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และนิวตรอนเป็นวิธีการที่แพร่หลาย เรียทเวลด์ได้อธิบายโปรแกรมสำหรับคอมพิวเตอร์ในปี ค.ศ. 1969 สำหรับโปรแกรมที่ใช้ในการทดลองในที่นี้คือ โปรแกรมเรียทิกา (Rietica) ซึ่งพัฒนาโดยฮันเตอร์ (B.A. Hunter) และโฮวาร์ด (C.J. Howard) จากห้องปฏิบัติการวิจัยระดับสูงลูคัส (Lucas) แห่งองค์การวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทางนิวเคลียร์ของออสเตรเลีย (Australian Nuclear Science and Technology Organization) หลักการพื้นฐานของวิธีการของเรียทเวลด์ คือ คำนำนรูปแบบการเลี้ยวเบนของคลื่นทั้งหมดโดยใช้สมการ

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k \quad \text{_____}(4.1)$$

โดยที่

y_{ic} คือ ความเข้มรวมที่คำนวณที่จุด i ในรูปแบบการเลี้ยวเบน

y_{ib} คือ ความเข้มพื้นหลังที่จุด i ในรูปแบบการเลี้ยวเบน

G_{ik} คือ ฟังก์ชันรูปร่างของยอด (peak) ที่ถูกนอมอลไลส์แล้ว

I_k คือ ความเข้มจากการสะท้อนของแบรกก (Bragg reflection) อันดับที่ k^{th}

$k_1 \dots k_2$ คือ การสะท้อนที่มีผลต่อความเข้มที่จุด i และตัวยก p หมายถึง เฟสที่เป็นไปได้ในสารตัวอย่าง

ค่าความเข้ม I_k สามารถเขียนได้ในรูป

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k \quad \text{_____}(4.2)$$

โดยที่

S คือ สเกลแฟกเตอร์ (scale factor)

M_k คือ แฟกเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor)

L_k คือ แฟกเตอร์ลอเรนซ์-โพราไรเซชัน (Lorentz-polarization factor)

F_k คือ แฟกเตอร์โครงสร้าง (structure factor) ซึ่งเขียนได้ในรูป

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(h_k^t r_j - h_k^t B_j h_k)] \quad \text{---(4.3)}$$

โดยที่

f_j คือ แฟกเตอร์กระเจิงคลื่นโดยอะตอม (atomic scattering factor) หรือระยะการกระเจิง (scattering length) ของอะตอม j

h_k , r_j และ B_j คือ เมตริกที่ใช้แทนดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ตำแหน่งของอะตอม และ พารามิเตอร์การสั่นทางความร้อนแบบแอนไอโซโทรปิก (anisotropic thermal vibration parameters) ตามลำดับ ส่วนตัว t หมายถึง การทรานโพสเมตริก

P_k คือ แฟกเตอร์ที่แสดงถึงผลกระทบจากการวางตัว (preferred orientation) สำหรับสารที่มีลักษณะเป็นผงซึ่งไม่ได้รับผลกระทบจากการวางตัวจะมีค่า $P_k = 1$.

A_k คือ ค่าแก้จากการดูดกลืน (absorption correction)

E_k คือ ค่าแก้เอกซ์ทิงชัน (extinction correction)

ตำแหน่งของยอด (peak) จากแต่ละเฟสจะหาได้จากรูปร่างของเซลล์ในเฟสนั้น รวมทั้งค่าแก้ศูนย์ (zero parameter) และค่าความยาวคลื่นที่ใช้ โดยสามารถใส่ค่าความยาวคลื่นได้ 2 ค่า และจะต้องใส่ค่าอัตราส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์ทั้งสองความยาวคลื่นด้วย

รูปร่างของยอดที่ได้จากการทดลองมีลักษณะกระจายตัว [27,28,29] ใกล้เคียงกับ ฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian) และฟังก์ชันลอเรนตซ์เซียน (Lorentzian) แต่ฟังก์ชันทั้งสองนี้ยังไม่ใช่ฟังก์ชันที่เหมาะสมที่สุด ฟังก์ชันที่เกิดจากการนำฟังก์ชันเกาส์เซียนและฟังก์ชันลอเรนตซ์เซียนมาผสมกันน่าจะเหมาะสมกว่า เรียกว่าฟังก์ชันชูโดวอยท์ (pseudo-Voigt) [9] ดังสมการ

$$G_{ik} = \gamma \frac{C_0^2}{H_k \pi} [1 + C_0 X_{ik}^2]^{-1} + (1 - \gamma) \frac{C_1^2}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-C_1 X_{ik}^2] \quad \text{---(4.4)}$$

โดยที่ $C_0 = 4$ และ $C_1 = 4 \ln 2$

H_k คือ ความกว้างที่กึ่งกลางยอด (full-width at half-maximum หรือ FWHM) ของการสะท้อนของแบรกก์อันดับที่ k^{th}

$$X_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k) / H_k$$

γ คือ พารามิเตอร์การผสมที่ปรับแต่งได้ (mixing parameter) มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1

ฟังก์ชันรูปร่างสูงโดยอัยก็เป็นฟังก์ชันผสมระหว่างรูปร่างแบบเกาส์เซียนและลอเรนซ์เซียน ถ้าค่า γ เป็นค่าขอบเขตคือ 0 หรือ 1 จะเป็นรูปร่างแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนซ์เซียนตามลำดับ นอกจากนี้ สามารถกำหนดให้ค่า γ สามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามมุม ตามความสัมพันธ์

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2(2\theta) + \gamma_3(2\theta)^2 \quad \text{_____}(4.5)$$

สำหรับฟังก์ชันรูปร่างนี้ ค่าของความกว้างที่กึ่งกลางยอดสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงตามมุม ดังสมการ

$$H_k = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad \text{_____}(4.6)$$

โดยที่ U, V และ W คือ พารามิเตอร์ที่ปรับแต่งได้

พารามิเตอร์ U สามารถมีพจน์ที่เพิ่มเข้ามาซึ่งขึ้นอยู่กับค่า (hkl) นั่นก็คือ U_{anis} ซึ่ง $U_{anis} = U_a \cos^2 \phi$ และโดยที่ ϕ เป็นมุมระหว่างแนวการสะท้อน (hkl) กับทิศทางของแอนนิโซโทรปิกบรอดเดนนิง (anisotropic broadening) สามารถปรับแต่งค่าพารามิเตอร์ U_a ได้เช่นเดียวกัน

สำหรับฟังก์ชันรูปแบบของเรียทเวลด์ สามารถแก้ไขความไม่สมมาตรของยอดโดยใช้ฟังก์ชัน

$$A_{ik} = 1 - AS[\text{sign}(2\theta_i - 2\theta_k)](2\theta_i - 2\theta_k)^2 \cot(\theta_k) \quad \text{_____}(4.7)$$

โดย AS คือ พารามิเตอร์ความไม่สมมาตรที่จะต้องปรับหา

$\text{sign}(2\theta_i - 2\theta_k)$ คือเครื่องหมายบวก (+1) หรือลบ (-1) ของค่า $2\theta_i - 2\theta_k$

สามารถหาค่าพื้นหลัง y_{ib} ได้จากการปรับแต่งฟังก์ชันพหุนาม

$$y_{ib} = \sum_{m=-1}^n B_m (2\theta)^m \quad \text{_____}(4.8)$$

ในกระบวนการประมาณค่าน้อยสุด (least-squares) เพื่อหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสม ใช้วิธีการของนิวตันราฟสัน (Newton-Raphson algorithm) เพื่อหาค่าน้อยสุดของผลรวมความคลาดเคลื่อนกำลังสอง R ตามสมการ

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad \text{_____}(4.9)$$

โดยที่

y_{io} คือ เซตของความเข้มจากการทดลอง

y_{ic} คือ เซตของความเข้มจากการคำนวณ

w_i คือ ค่าน้ำหนักถ่วงที่จุด i ใดๆ คำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{n}{y_{ic}} \approx \frac{n}{y_{io}} \quad \text{_____ (4.10)}$$

โดยที่ n คือ จำนวนของหัววัดที่ใช้สำหรับข้อมูลเฉลี่ยแต่ละจุดความเข้ม

การหาค่าน้อยสุดของ R จะต้องใช้จุดข้อมูลทั้งหมด ซึ่งเป็นทั้งยอดและพื้นหลัง

ถ้า x_m เป็นพารามิเตอร์ที่ปรับแต่งได้ในแบบจำลอง แล้วสมการเมตริกซ์จะมีสมาชิกเป็น

$$M_{mn} = -\sum w_i \left[(y_{io} - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_m \partial x_n} - \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_m} \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_n} \right] \quad \text{_____ (4.11)}$$

ค่าของ Δx_m สามารถที่จะลดรูปได้เป็น

$$\Delta x_m = -\frac{1}{2} \sum_n M_{mn}^{-1} \frac{\partial R}{\partial x_n} \quad \text{_____ (4.12)}$$

โดยที่ M^{-1} คืออินเวอร์สของเมตริก M

การเลื่อนค่าที่คำนวณได้สามารถที่จะนำมาใช้กับพารามิเตอร์ที่ปรับแต่งได้ x_m และเซตใหม่ของ y_{ic} (หรือรูปแบบที่คำนวณได้ใหม่) จะถูกสร้างขึ้น กระบวนการทั้งหมดจะถูกทำซ้ำจนกระทั่งถึงเงื่อนไขที่ค่าของ $\Delta x_m < 0.1\sigma_m$ หรือจำนวนรอบของกระบวนการถึงขอบเขตที่กำหนด เนื่องจากกระบวนการนี้ไม่ได้เชิงเส้น ค่าเริ่มต้นโดยประมาณของแต่ละพารามิเตอร์จึงเป็นสิ่งจำเป็นในรอบแรกของการปรับแต่ง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการคาดคะเน (esd) ของพารามิเตอร์ คำนวณได้ตามสมการ

$$\sigma_m = \left[M_{mn}^{-1} \frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad \text{_____ (4.13)}$$

โดยที่

M_{mn}^{-1} คือ สมาชิกตามแนวทแยงมุมของอินเวอร์สเมตริก

N คือ จำนวนข้อมูลที่เก็บได้ หรือ จำนวนของ y_{io}

P คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่งได้

ปริมาณที่ใช้ในการคาดคะเนความสอดคล้องระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองที่มาจาก การปรับแต่งพารามิเตอร์ประกอบด้วย

$$(1) \text{ ค่าโปรไฟล์ } R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad \text{_____ (4.14)}$$

ค่าโปรไฟล์ R_p นี้จะบอกถึง ความสอดคล้องระหว่างข้อมูลที่ได้จากการทดลอง y_{io} กับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ y_{ic} โดยถ้าข้อมูลสอดคล้องกันแล้วค่าโปรไฟล์ R_p จะมีค่าน้อย

$$(2) \text{ ค่าโปรไฟล์ที่ถ่วงน้ำหนัก } R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad \text{_____ (4.15)}$$

$$(3) \text{ ค่าคาดคะเน } R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad \text{_____ (4.16)}$$

$$(4) \text{ ค่าแบรกก์ } R_B = \frac{\sum |I_{kc} - I_{ko}|}{I_{ko}} \quad \text{_____ (4.17)}$$

ค่าแบรกก์จะเป็นตัวที่บอกถึงความสอดคล้องระหว่างความเข้มข้นหรือพื้นที่ที่ยอดจากการคำนวณ I_{kc} กับความเข้มข้นของยอดที่ได้จากการทดลอง I_{ko} ซึ่งคำนวณได้จากการตัดค่าพื้นหลังและแบ่งพื้นที่ซ้อนทับกันของยอดต่างๆ ออกจากกัน ถ้าหากยอดจากการคำนวณและการทดลองใกล้เคียงกันมากค่า R_B จะน้อย

(5) ค่ากูดเนสออฟฟิต (goodness of fit หรือ GOF) หรือ

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad \text{_____ (4.18)}$$

โดยที่ N คือจำนวนจุดข้อมูลที่ทำการวัด และ P คือจำนวนพารามิเตอร์ในกระบวนการประมาณค่าน้อยสุด

4.2 วิธีใช้โปรแกรมเรขาคณิตโดยสรุป

การทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง ผลจากการวัดเป็นข้อมูลอยู่ในไฟล์ที่เก็บข้อมูลค่ามุมและค่าความเข้มที่นับได้ที่มุมนั้นๆ แล้วจึงนำข้อมูลออกวิเคราะห์โดยใช้วิธีการของเรย์ทเวลด (Rietveld) ซึ่งเป็นวิธีการเชิงตัวเลข วิธีการของเรย์ทเวลดนี้เป็นวิธีการทดสอบโครงสร้างของสาร โดยจะผู้ใช้จะต้องมีสมมุติฐานของโครงสร้างอยู่แล้ว อันได้แก่ สเปซกรุป อะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และ ไซต์ (site) หรือเซตของตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบจุดอันเดียวกัน ที่อะตอมอยู่ ซึ่งสมมุติฐานของโครงสร้างอาจมีได้หลายแบบ

ตำแหน่งของอะตอมในบางไซต์สามารถปรับแต่งได้ภายในขอบเขตที่สมมาตรของผลึก หรือ สเปซกรุปไม่เปลี่ยน เช่น ที่ไซต์ $8d$ ของสเปซกรุป $I\bar{4}2d$ มีตำแหน่งที่เป็นสมาชิกทั้งหมด คือ $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$, $(\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})$, $(\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8})$, $(\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8})$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{8})$ และ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{8})$ รวมแล้ว 8 ตำแหน่ง ตำแหน่งทั้งหมดนี้มีสมมาตรแบบจุด (point symmetry) เป็น 2 [15] ตัวแปรปรับแต่งได้ คือ x โดยที่สมมาตรแบบจุดยังคงเป็น 2 โดยปกติแล้วในการบอกตำแหน่งของไซต์ $8d$ ของสเปซกรุป $I\bar{4}2d$ จะระบุเพียง $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ก็เพียงพอ ที่ไซต์ $4a$ ของสเปซกรุป $I\bar{4}2d$ มีตำแหน่งของไซต์เป็น $(0,0,0)$ ตำแหน่งในไซต์นี้มีสมมาตรแบบจุดเป็น $\bar{4}$ ตำแหน่งของไซต์นี้ไม่สามารถปรับแต่งได้ ที่ไซต์ $8i$ ของสเปซกรุป $I\bar{4}2m$ มีตำแหน่งของไซต์เป็น (x, x, z) ตำแหน่งของไซต์นี้มีสมมาตรแบบจุดเป็น m ตัวแปรที่ปรับแต่งได้ คือ x และ z

ค่าเต็มของเศษส่วนการประจำไซต์ (n) ของไซต์ในสเปซกรุปใดๆ คำนวณได้จากการนำจำนวนตำแหน่งที่เป็นสมาชิกของไซต์มาหารด้วยจำนวนตำแหน่งที่เป็นสมาชิกของไซต์ที่มีจำนวนตำแหน่งมากที่สุดสำหรับสเปซกรุปนั้นๆ สำหรับในกรณีของสเปซกรุป $I\bar{4}2d$ จะประกอบด้วยไซต์ $16e$, $8d$, $8c$, $4b$ และ $4a$ มีจำนวนตำแหน่งสมาชิกเป็น 16, 8, 8, 4 และ 4 ตามลำดับ ไซต์ $16e$ เป็นไซต์ที่มีจำนวนตำแหน่งสมาชิกมากที่สุด คือ 16 จึง คำนวณค่าเต็มของเศษส่วนการประจำไซต์ (n) ได้เป็น 16/16, 8/16, 8/16, 4/16 และ 4/16 หรือ 1.00, 0.50, 0.50, 0.25 และ 0.25 ตามลำดับ

สำหรับสารประกอบ CuInSe_2 จะประกอบด้วยอะตอม Cu ประจำอยู่ที่ไซต์ $4a$ อะตอม In ประจำอยู่ที่ไซต์ $4b$ และอะตอม Se ประจำอยู่ที่ไซต์ $8d$ ถ้าหากค่าสัดส่วนการ

ประจำไซท์ของ Cu น้อยกว่า 0.25 ก็แสดงว่า มีช่องว่างแทนที่อะตอม Cu ในไซท์ $4a$ และถ้าสัดส่วนการประจำไซท์ของ Cu เท่ากับ 0.25 ก็แสดงว่าอะตอม Cu ประจำที่ไซท์ $4a$ อย่างเต็มที่

ในการใช้โปรแกรมเรียทิกา (Rietica) ข้อมูลที่จะใช้จะต้องจัดให้อยู่ในรูปแบบไฟล์ที่โปรแกรมเรียทิกาอ่านได้ หลังจากนั้นจะทำการกำหนดค่าต่างๆ ที่จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์ คือ สเปซกรุป และค่าเริ่มต้นสำหรับพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งสามารถกำหนดได้ว่าจะให้พารามิเตอร์ใดบ้างเป็นค่าคงที่ หรือจะเป็นค่าที่จะให้โปรแกรมเรียทิกาทำการปรับแต่งได้ พารามิเตอร์ที่จำเป็นต้องปรับแต่งอย่างแน่นอน ได้แก่ สเกลแฟกเตอร์ (S) ส่วนพารามิเตอร์ที่สำคัญที่เลือกปรับแต่งได้ ประกอบด้วย พารามิเตอร์โครงสร้าง (a, b, c, α, β และ γ) ค่าเศษส่วนการประจำไซท์ (n) ของอะตอมต่างๆ พารามิเตอร์รูปร่างยอด γ ตามสมการ (4.5) และ u, v, w ตามสมการ (4.6) พารามิเตอร์ความไม่สมมาตรของรูปร่างยอด (AS) ตามสมการ (4.7) ค่าพารามิเตอร์พื้นหลังตามสมการ (4.8) ค่าแก๊ซ (zero parameter) และตำแหน่งของอะตอม (x, y, z) ที่ไซท์ต่างๆ เป็นต้น หลังจากให้โปรแกรมดำเนินการปรับแต่งครบหนึ่งรอบค่าตัวแปรที่กำหนดให้โปรแกรมปรับแต่งก็จะเปลี่ยนไปโดยมีโอกาสดูเข้าสู่ค่าที่เหมาะสม แต่ในทางตรงกันข้ามก็มีโอกาสที่จะหลุดออกซึ่งแสดงถึงการกำหนดค่าตัวแปรเริ่มต้นไม่เหมาะสม ต้องกำหนดค่าเริ่มต้นใหม่ หลังจากตัวแปรที่กำหนดให้ถูกปรับแต่งได้ดูแล้ว ก็สามารถกำหนดให้โปรแกรมปรับแต่งตัวแปรอื่นๆ ต่อ แล้วทำการวนซ้ำเพื่อปรับแต่งพารามิเตอร์เดิมๆ จนกระทั่งค่าของพารามิเตอร์ที่ปรับแต่งทั้งหมดดูเข้าสู่ค่าคงที่ และสามารถที่จะสังเกตได้ว่าค่ากุดเนสซอพอฟิต (GOF) หรือ χ^2 ตามสมการ (4.19) มีค่าต่ำสุด และจะไม่สามารถลดต่ำได้อีกไม่ว่าจะปรับแต่งตัวแปรใดหรือให้โปรแกรมวนเพื่อปรับแต่งพารามิเตอร์ที่รอบก็ตาม นอกจากนี้ค่าโปรไฟล์ R_p ตามสมการ (4.15) และค่าโปรไฟล์ถ่วงน้ำหนัก R_{wp} ตามสมการ (4.16) ก็จะมีค่าต่ำสุดตามค่า GOF เช่นกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 การทดสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิลิกอน

ก่อนที่จะใช้วิธีการของเรียวเวลด์ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างต่างๆ นั้น สัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 (1.54439 อังสตรอม) ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 (1.54060 อังสตรอม) เป็นค่าคงที่ที่สำคัญ แต่ไม่อาจแน่ใจว่าจะเป็น 0.5 จริงหรือไม่ จึงต้องนำผลการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ Si มาทำการวิเคราะห์โครงสร้าง โดยทำการเปลี่ยนค่าของสัดส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์เป็นค่าต่างๆ ที่แตกต่างกันไปจาก 0.5 แล้วพิจารณาค่า χ^2 ที่ดีที่สุด คือจะต้องมีค่าน้อยสุด ตอนแรกใช้ค่าสัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 เป็น 0.5 ในการวิเคราะห์ แล้วโปรแกรมเรียวทิก้า [9] จะให้ได้ผลสรุปยอดจากระนาบต่างๆ ของ Si ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ยอดจากระนาบต่างๆ ของ Si จากการปรับแต่งพารามิเตอร์ด้วยค่าสัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 เป็น 0.5

NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	DIFF	ESD
1	1	1	1	1	.053	.997	28.434	34036.	34790.	753.9	163.4
2	2	1	1	1	.053	.997	28.505	16965.	16803.	-162.0	93.1
3	1	0	2	2	.055	.997	47.288	31189.	31990.	800.9	167.2
4	2	0	2	2	.055	.997	47.412	15613.	15587.	-25.9	106.3
5	1	1	1	3	.073	.997	56.105	12496.	12618.	122.2	104.1
6	2	1	1	3	.073	.997	56.255	6218.	5830.	-388.7	63.5
7	1	2	2	2	.054	.997	58.838	0.	0.	0.	0.
8	2	2	2	2	.055	.997	58.997	0.	0.	0.	0.
9	1	0	0	4	.098	.997	69.107	4404.	4287.	-116.3	59.6
10	2	0	0	4	.099	.997	69.301	2197.	2040.	-157.3	37.0
11	1	1	3	3	.082	.997	76.350	5116.	5847.	731.3	70.5
12	2	1	3	3	.082	.997	76.572	2548.	2887.	339.4	45.9

จากตาราง 4.1 ความหมายของตัวแปรต่างๆ มีดังนี้

1. NO. หมายถึง หมายเลขของยอด
2. CODE หมายถึง หมายเลขความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดยอดนั้น ถ้าเป็น 1 ก็จะหมายความว่ายอดนี้มาจาก λ_1 และถ้าเป็น 2 ก็จะหมายความว่ายอดนี้มาจาก λ_2
3. H K L (hkl) หมายถึง ระนาบที่มาของยอดนั้นๆ
4. HW (H_k) หมายถึง ค่าความกว้างของยอดที่กึ่งกลางความสูง
5. SHAPE (γ) หมายถึง รูปร่างฟังก์ชันผสมแบบชูดวอยกันี้ มีความใกล้เคียงกับฟังก์ชันเกาส์เซียนหรือลอเรนต์เซียนมากกว่ากัน จากที่เห็นค่า SHAPE ของ Si นี้เป็น 0.997 แสดงว่ารูปร่างของยอดเหมือนฟังก์ชันลอเรนต์เซียนมาก
6. POSN ($2\theta_k$) หมายถึง ตำแหน่งที่กึ่งกลางของยอด

7. ICALC หมายถึง ค่าความเข้มของยอด หรือพื้นที่ใต้ยอดจากการคำนวณ
8. COBS หมายถึง ค่าความเข้มของยอดจากข้อมูลจริง โดยตัดค่าพื้นหลังออกก่อนแล้วจึงคำนวณพื้นที่ใต้ยอด
8. DIFF หมายถึง ค่าผลต่างของของความเข้มจากการคำนวณและจากข้อมูลจริง
9. ESD หมายถึง ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการคาดคะเนของความเข้มยอด

จากตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาแล้วพบว่ายอดที่มาจาก λ_2 มีค่าความเข้มน้อยกว่าครึ่งหนึ่งของค่าความเข้มของยอดที่มาจาก λ_1 แสดงว่าค่าสัดส่วนความเข้ม 0.5 ไม่น่าเชื่อถือ ค่าที่น่าเชื่อถือควรจะน้อยกว่า 0.5 ดังนั้นจึงทำการปรับแต่งพารามิเตอร์ตามวิธีการของเรียทเวลด์ โดยใช้โปรแกรมเรียทิกาโดยใช้ข้อมูลการทดลองของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ Si โดยทดลองเปลี่ยนค่าส่วนไปจาก 0.5 ที่ละเล็กลงได้ค่า χ^2 ตามตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่า χ^2 จากการปรับแต่งพารามิเตอร์ตามวิธีการของเรียทเวลด์โดยใช้ค่าสัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 ต่างๆ

สัดส่วนความเข้ม	χ^2
0.43	2.48
0.44	2.47
0.45	2.46
0.46	2.49
0.47	2.49
0.48	2.51
0.49	2.52
0.50	2.51
0.51	2.53
0.52	2.55

จากตาราง 4.2 สัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 ที่ดีที่สุดคือ 0.45 และโปรแกรมเรียทิกาให้ผลสรุปยอดจากระนาบต่างๆ ของ Si ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ยอดจากระนาบต่างๆ ของ Si จากการปรับแต่งพารามิเตอร์ด้วยค่าสัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 เป็น 0.45

NO.	CODE	H	K	L	FW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	DIFF	ESD
1	1	1	1	1	.054	1.000	28.434	34812.	35921.	1108.8	167.7
2	2	1	1	1	.054	1.000	28.505	15616.	15720.	104.6	88.5
3	1	0	2	2	.056	1.000	47.288	32378.	32572.	193.5	168.9
4	2	0	2	2	.056	1.000	47.411	14587.	15044.	457.4	103.6
5	1	1	1	3	.074	1.000	56.104	13092.	12853.	-238.3	105.1
6	2	1	1	3	.074	1.000	56.254	5863.	5630.	-232.8	61.8
7	1	2	2	2	.055	1.000	58.837	0.	0.	.0	.0
8	2	2	2	2	.055	1.000	58.996	0.	0.	.0	.0
9	1	0	0	4	.100	1.000	69.106	4713.	4379.	-333.2	60.4
10	2	0	0	4	.100	1.000	69.300	2117.	1979.	-137.6	36.1
11	1	1	3	3	.083	1.000	76.349	5473.	5950.	477.3	71.2
12	2	1	3	3	.083	1.000	76.571	2453.	2822.	369.2	45.1

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้ค่าสัดส่วนความเข้ม 0.45 ยอดที่มาจาก λ_2 มีค่าความเข้มประมาณ 45% ของค่าความเข้มของยอดที่มาจาก λ_1 หลังจากนั้น จะใช้สัดส่วนความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_2 ต่อความเข้มรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ_1 เป็น 0.45 ในการวิเคราะห์ผลการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างอื่นๆ ต่อไป

โปรแกรมเรียทิกา จะให้ผลสรุปพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 พารามิเตอร์โครงสร้างผลึกของ Si

Lattice Parameters for Phase 1					
a	5.4326(1)	b	5.4326(1)	c	5.4326(1)
alpha	90.0000(0)	beta	90.0000(0)	gamma	90.0000(0)
HISTOGRAM	Rp	Rwp	Rexp	GOF	RBRAGG
1	13.54	17.72	11.29	2.46	2.75
ATOM	x	y	z	Biso	N
SI	.1250(0)	.1250(0)	.1250(0)	-.34(14)	.041(0)
ATOM	B11	B22	B33	B12	B13
B23					
SI	-.0039(3)	-.0039(3)	-.0039(3)	.0000(0)	.0000(0)
0)	.0000(0)				
Bond Distances for Phase 1					
Number of atoms in unit cell = 8					
ATOM1	ATOM2	DISTANCE	ERROR		
SI	- SI	2.3524	.0000		
ATOM1	ATOM2	BONDVALENCE	COORD		

จากตาราง 4.4 ประกอบด้วยตัวแปรที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. a, b, c หมายถึง ขนาดของด้านทั้งสามของเซลล์ ในกรณีของ Si ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกค่าทั้งสามนี้จะเป็นค่าเดียวกัน และสามารถปรับแต่งได้ โดยมีส่วนเบี่ยงเบนของตัวเลขในทศนิยมตำแหน่งสุดท้ายอยู่ในวงเล็บ

2. alpha, beta, gamma (α, β, γ) หมายถึง มุมระหว่างด้านสองด้านที่ตรงกันข้ามกับแกน a, b, c ตามลำดับ ในกรณีของ Si ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ค่าทั้งสามนี้จะเป็น 90 องศาเท่านั้น ไม่สามารถปรับแต่งได้

3. GOF (goodness of fit) หรือ χ^2 เป็น ปริมาณทางสถิติที่บอกว่าผลการปรับแต่งพารามิเตอร์โดยรวมทั้งหมดที่ได้หลังจากกระบวนการปรับแต่งสิ้นสุดลงน่าเชื่อถือเพียงใด หากค่า GOF มีค่าน้อยมากก็หมายความว่าผลการปรับแต่งพารามิเตอร์นี้น่าจะดีมากด้วย แต่ผลการปรับแต่งจะน่าเชื่อถือหรือไม่นั้นจะต้องดูองค์ประกอบอื่นๆ ด้วย

4. Rp (R_p), Rwp (R_{wp}), Rexp (R_{exp}) และ BRAGG (R_B) คือ ค่าโปรไฟล์ ค่าโปรไฟล์ที่ถ่วงน้ำหนัก ค่าคาดคะเน และ ค่าแบรกก์ ตามลำดับ โปรแกรมเรียทิก้าจะคำนวณค่าเหล่านี้หลังจากกระบวนการปรับแต่งเสร็จสิ้น ถ้าผลการวิเคราะห์ดี ค่าเหล่านี้จะมีค่าน้อยด้วย

5. x, y, z หมายถึง ตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างนั้นๆ สามารถปรับแต่งภายใต้ขอบเขตของไซท์ในสเปกตรัมที่อะตอมอยู่ในกรณีของผลึก Si อะตอม Si อยู่ที่ไซท์ $8a$ มีตำแหน่งเป็น $\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$ ค่า x, y, z จะเป็นค่าคงที่ ปรับแต่งไม่ได้

6. N คือ ค่าเศษส่วนการประจำไซท์ของอะตอมต่างๆ ซึ่งแสดงถึงปริมาณอะตอมชนิดหนึ่งๆ ประจำอยู่ที่ไซท์นั้นๆ ซึ่งจะมีค่าไม่เกินค่า N สูงสุด โดยที่ค่า N สูงสุดของอะตอมที่ไซท์ใดๆ คำนวณจากการนำจำนวนตำแหน่งของไซท์นั้นมาหารด้วยจำนวนตำแหน่งของไซท์ที่มีจำนวนตำแหน่งมากที่สุดที่ในสเปกตรัมนั้นๆ สำหรับของอะตอม Si ซึ่งอยู่ในโครงสร้างผลึกที่มี สเปกตรัมเป็น $Fd3m$ อะตอม Si อยู่ที่ไซท์ $8a$ ซึ่งมี 8 ตำแหน่ง ส่วนไซท์ที่มีตำแหน่งมากที่สุด คือ $192i$ ซึ่งมี 192 ตำแหน่ง ดังนั้นค่า N สูงสุดของ Si คือ $8/192 = 0.0417$ ค่า N นี้สามารถปรับแต่งได้ แต่จะต้องระวังไม่ให้ค่า N มีค่าเกินค่าสูงสุด ไม่เช่นนั้นแล้ว จะตีความหมายไม่ได้ สำหรับโปรแกรมเรียทิก้าสามารถปรับแต่งค่า N โดยมีความละเอียดที่ทศนิยมตำแหน่งที่สามเท่านั้น

7. Biso คือ พารามิเตอร์ความร้อนแบบไอโซโทรปิก ส่วน B11, B22, B33, B12, B13 และ B23 คือ พารามิเตอร์ความร้อนแบบแอนไอโซโทรปิก ซึ่งพารามิเตอร์ความร้อนเป็นตัวบอกถึงผลกระทบจากอุณหภูมิมาสู่รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถปรับแต่งได้เพื่อให้ผลการปรับแต่งโดยรวมดียิ่งขึ้น บางครั้งเลือกปรับแต่งพารามิเตอร์ความร้อนแบบไอโซโทรปิก Biso เพียงตัวเดียวก็พอ

8. DISTANCE คือ ระยะทางระหว่างอะตอมที่คำนวณได้ หลังเสร็จสิ้นกระบวนการปรับแต่งพารามิเตอร์

จากผลในตาราง 4.4 ค่า N ของ Si จากการปรับแต่งมีค่าเป็น 0.041 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงหรือเป็นค่าเดียวกับค่าเต็มของ Si คือ 0.0417 ก็ได้เพราะโปรแกรมเรขาคณิตที่มีความละเอียดในการปรับแต่งค่า N ได้แค่ทศนิยมตำแหน่งที่สาม ดีความหมายได้ว่า อะตอมของ Si อยู่ในไซท์ **8a** ค่อนข้างเต็มหรือเต็มก็ได้ ส่วนขนาดของเซลล์จากการปรับแต่งพารามิเตอร์เป็น 5.4326 มีค่าใกล้เคียงกับค่าขนาดของเซลล์ Si มาตรฐานซึ่งมีค่าเป็น 5.4311 [18] มีความคลาดเคลื่อนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยอาศัยวิธีการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรขาคณิตโดยใช้โปรแกรมเรขาคณิตเชื่อถือได้ในระดับหนึ่ง

โปรแกรมเรขาคณิตจะให้ผลการคำนวณค่าระยะทางและมุมระหว่างอะตอม ซึ่งสรุปได้ตามตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของ Si

ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
SI	-	AT INPUT = (.1250 .1250 .1250)				
- SI	2.35238	.00004				-1 (-.1250 -.1250 -.1250)
- SI	2.35238	.00004				-2 (-.1250 .3750 .3750)
- SI	2.35238	.00004				-3 (.3750 -.1250 .3750)
- SI	2.35238	.00004				-4 (.3750 .3750 -.1250)
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
SI			AT INPUT = (.1250 .1250 .1250)			
- SI	SI	109.47	.00		-1 (-.1250 -.1250 -.1250)	-2 (-.1250 .3750 .3750)
- SI	SI	109.47	.00		-1 (-.1250 -.1250 -.1250)	-3 (.3750 -.1250 .3750)
- SI	SI	109.47	.00		-1 (-.1250 -.1250 -.1250)	-4 (.3750 .3750 -.1250)
- SI	SI	109.47	.00		-2 (-.1250 .3750 .3750)	-3 (.3750 -.1250 .3750)
- SI	SI	109.47	.00		-2 (-.1250 .3750 .3750)	-4 (.3750 .3750 -.1250)
- SI	SI	109.47	.00		-3 (.3750 -.1250 .3750)	-4 (.3750 .3750 -.1250)

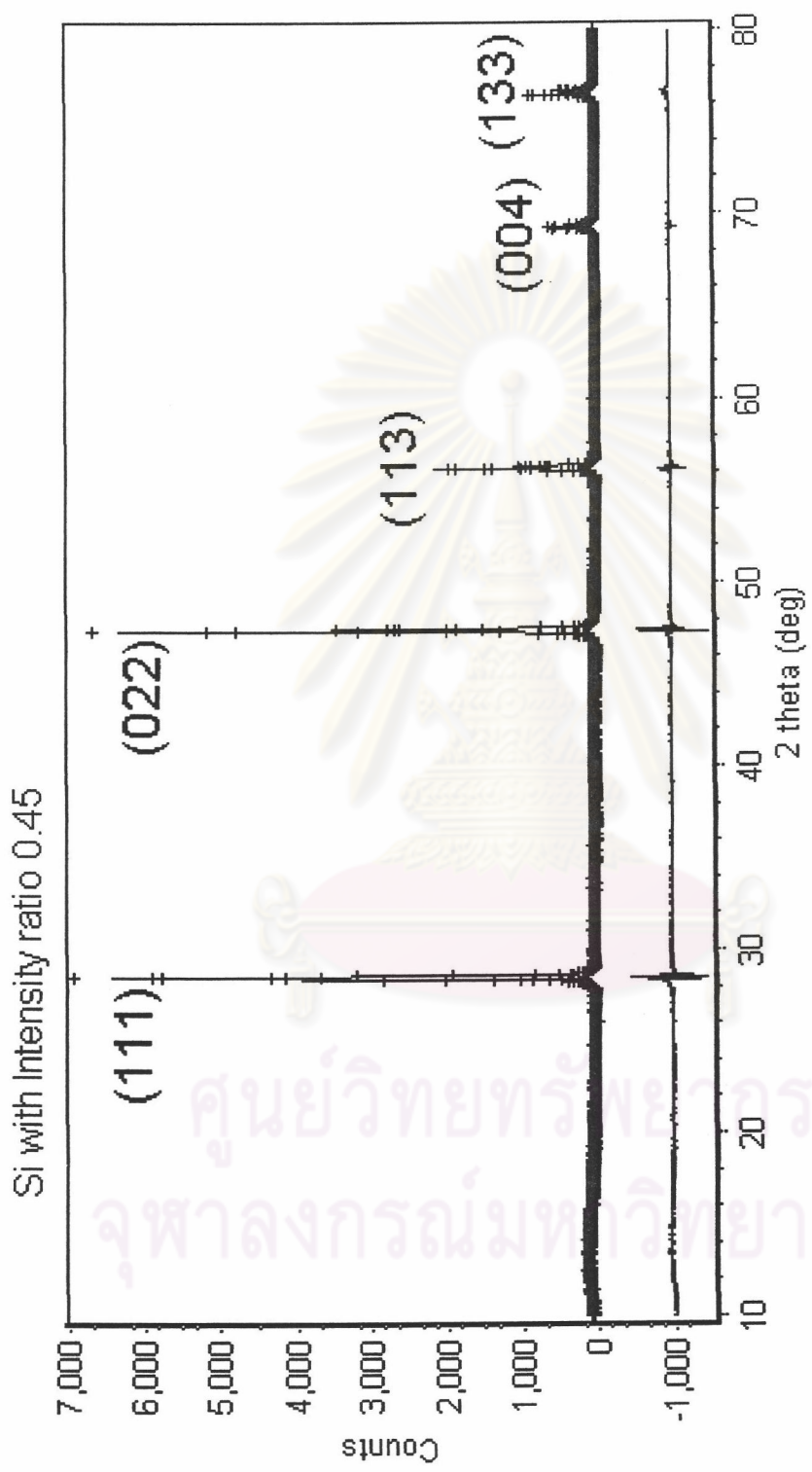
จากตารางที่ 4.5 ตอนแรกของตารางจะเป็นผลสรุปค่าระยะทางระหว่างอะตอมจาก Si ที่ตำแหน่ง (0.125, 0.125, 0.125) ไปสู่อะตอม Si ที่ตำแหน่งอื่นๆ ที่อยู่ใกล้เคียง เช่น ไปสู่จุด -1(-0.125, -0.125, -0.125) มีระยะทางเป็น 2.35238 อังสตรอม เป็นต้น ตัวเลขที่อยู่ด้านหน้าของพิกัด (x, y, z) เช่น -2(-0.125, 0.375, 0.375) มีเลข -2 กำกับอยู่หมายถึงตำแหน่งที่ -2 ในไซท์ที่อะตอมอยู่ในกรณีของ Si ซึ่งอยู่ในไซท์ **8a** ซึ่งในเซลล์หนึ่งจะมี 8 ตำแหน่ง ในกรณีนี้โปรแกรม

เรียวทิก้าจะให้เลขกำกับมา 8 ตัว ได้แก่ 1, 2, 3, 4, -1, -2, -3 และ -4 ค่าต่อนที่สองของตารางจะเป็นผลสรุปค่ามุมระหว่างอะตอมต่างๆ ซึ่งเป็นมุมระหว่างจุดสามจุดโดยกำหนดให้อะตอม Si ที่ตำแหน่ง (0.125, 0.125, 0.125) เป็นจุดกึ่งกลาง โดยมีจุดอื่นๆ อีกสองจุดเป็นขาของมุม เช่น ถ้าขาของมุมประกอบด้วยจุด -1(-0.125, -0.125, -0.125) และจุด -2(-0.125, 0.375, 0.375) จะได้มุมระหว่างจุดสามจุดเป็น 109.47 องศา หรือจากตารางที่ 4.5 นี้ จะสรุปมุมระหว่างอะตอม Si ที่อยู่ใกล้กันซึ่งล้วนเป็น 109.47 องศา ซึ่งเป็นมุมของทรงสี่หน้า (tetrahedral)

ระหว่างกระบวนการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรียลไทม์ในแต่ละรอบ โปรแกรมเรียวทิก้าจะแสดงกราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง โดยคำนวณฮิสโทแกรมได้จากค่าพารามิเตอร์ขณะนั้น หลังจากกระบวนการปรับแต่งพารามิเตอร์เสร็จสิ้น หรือค่า χ^2 ลดลงจนถึงจุดต่ำสุดแล้ว จะได้พารามิเตอร์ที่ดีที่สุด และจะแสดงกราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ได้ดังรูปที่ 4.1

จากรูปที่ 4.1 จะเป็นกราฟที่แสดงฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นที่ลากต่อเนื่องกัน ซ้อนทับกับฮิสโทแกรมจากการทดลองซึ่งมีลักษณะเป็นเครื่องหมายบวก (+) และไม่ลากต่อเนื่องกัน ด้านล่างของกราฟจะเป็นเส้นแสดงผลต่างระหว่างฮิสโทแกรมทั้งสอง ถ้าผลการปรับแต่งพารามิเตอร์ดี ฮิสโทแกรมทั้งสองจะซ้อนทับกันดี และเส้นแสดงผลต่างระหว่างฮิสโทแกรมทั้งสองจะเรียบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 กราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณ

กับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลองของ Si

4.4 การทดสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ CuInSe_2

สารตัวอย่างที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบเดียวกับ CuInSe_2 หรือสารที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ ซึ่งมีสเปซกรุปเป็น $I\bar{4}2d$ ประกอบด้วยสารตัวอย่างที่ 4-2, 5-1, 5-2 และ 5-3 ล้วนตำแหน่งอะตอมที่ไซต์ต่างๆ ของสารประกอบ CuInSe_2 นี้สรุปได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งอะตอมของสารประกอบ CuInSe_2 ที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

สเปซกรุป	อะตอม	ไซต์	ตำแหน่ง		
			x	y	z
$I\bar{4}2d$	Cu	$4a$	0	0	0
	In	$4b$	0	0	0.5
	Se	$8d$	x	0.25	0.125

พารามิเตอร์โครงสร้างที่ถูกปรับแต่ง ได้แก่ ขนาดของแลตทิซ (a และ c) ตำแหน่งของอะตอม Se ในสเปซกรุป $I\bar{4}2d$ ที่ไซต์ $8d$ (x) และค่าเศษส่วนของอะตอมที่อยู่ที่ไซต์อื่นๆ (n)

หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรียลไทม์ของสารตัวอย่างแต่ละตัวแล้ว โปรแกรมเรียทิกาก็ให้สรุปผลพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกและสรุปผลระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารนั้นออกมา ในที่นี้ของยกตัวอย่างผลจากการปรับแต่งพารามิเตอร์ของสารตัวอย่างที่ 5-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้สเปซกรุป $I\bar{4}2d$ ดังตารางที่ 4.7 และ 4.8

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.7 พารามิเตอร์โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่ 5-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้สเปซกรุป $I\bar{4}2d$

Lattice Parameters for Phase 1					
a	5.7815(1)	b	5.7815(1)	c	11.6176(7)
alpha	90.0000(0)	beta	90.0000(0)	gamma	90.0000(0)
HISTOGRAM	Rp	Rwp	Rexp	GOF	RBRAGG
1	15.24	19.80	14.34	1.91	9.17
ATOM	x	y	z	Biso	N
CU	.0000(0)	.0000(0)	.0000(0)	.71(2)	.237(0)
IN	.0000(0)	.0000(0)	.5000(0)	.44(2)	.250(0)
SE	.2251(6)	.2500(0)	.1250(0)	-.43(2)	.500(0)
ATOM	B11	B22	B33	B12	
B13	B23				
CU	-.0097(0)	-.0097(0)	.0101(0)	.0000(0)	
.0000(0)	.0000(0)				
IN	-.0069(0)	-.0069(0)	.0067(0)	.0000(0)	
.0000(0)	.0000(0)				
SE	.0021(0)	-.0024(0)	-.0009(0)	.0000(0)	
.0000(0)	.0022(0)				
Bond Distances for Phase 1					
Number of atoms in unit cell = 16					
ATOM1	ATOM2	DISTANCE	ERROR		
CU	- SE	2.4272	.0019		
IN	- SE	2.5932	.0021		
ATOM1	ATOM2	BONDVALENCE	COORD		

จากตาราง 4.7 เมื่อพิจารณาค่า a และ c ของสารตัวอย่างที่ 5-2 ซึ่งมีค่าเป็น 5.7815 และ 11.6175 ตามลำดับ คำนวณค่า c/a ได้ 2.0094 ได้พบว่าใกล้เคียงกับค่า a , c และ c/a ของสารประกอบ CuInSe_2 ซึ่งเตรียมโดยคำผุย ชัยวงษ์[14] แสดงว่าค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกนี้เชื่อถือได้ นอกจากนี้ค่า GOF มีค่า 1.91 ซึ่งถือว่าน้อยมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณซ้อนทับกับฮิสโทแกรมของข้อมูลจากการทดลองดีมาก ได้ตำแหน่งของอะตอม Se ที่ไซท์ $8d$ เป็น (0.2251, 0.25, 0.125) ได้ค่าเศษส่วนประจำตำแหน่งของอะตอม Cu ที่ไซท์ $4a$ เป็น 0.237 โดยมีค่าเต็มเป็น 0.25 แสดงว่ามีช่องว่างแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมทองแดงเล็กน้อย ส่วนระยะทางระหว่างอะตอม โปรแกรมเรียกกาคำนวณระยะทางระหว่างอะตอม Cu กับอะตอม Se ได้ 2.4272 อังสตรอม มีความคลาดเคลื่อน 0.0019 อังสตรอม และระยะทางระหว่างอะตอม In กับอะตอม Se ได้ 2.5932 อังสตรอม มีความคลาดเคลื่อน 0.0021 อังสตรอม

ตารางที่ 4.8 ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารตัวอย่าง 5-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้สเปซกรุ๊ป $I\bar{4}2d$

ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
CU	-	AT INPUT = (.0000 .0000 .0000)				
-SE	2.42716	.00185			1 (.2251 .2500 .1250)	
-SE	2.42716	.00185			3 (-.2500 .2251 -.1250)	
-SE	2.42716	.00185			5 (-.2251 -.2500 .1250)	
-SE	2.42716	.00185			7 (.2500 -.2251 -.1250)	
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
CU	-	AT INPUT = (.0000 .0000 .0000)				
-SE	SE	110.98	.03		1 (.2251 .2500 .1250)	3 (-.2500 .2251 -.1250)
-SE	SE	106.50	.07		1 (.2251 .2500 .1250)	5 (-.2251 -.2500 .1250)
-SE	SE	110.98	.03		1 (.2251 .2500 .1250)	7 (.2500 -.2251 -.1250)
-SE	SE	110.98	.03		3 (-.2500 .2251 -.1250)	5 (-.2251 -.2500 .1250)
-SE	SE	106.50	.07		3 (-.2500 .2251 -.1250)	7 (.2500 -.2251 -.1250)
-SE	SE	110.98	.03		5 (-.2251 -.2500 .1250)	7 (.2500 -.2251 -.1250)
ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
IN	-	AT INPUT = (.0000 .0000 .5000)				
-SE	2.59317	.00212			2 (-.2749 -.2500 .6250)	
-SE	2.59317	.00212			4 (.2500 -.2749 .3750)	
-SE	2.59317	.00212			6 (.2749 .2500 .6250)	
-SE	2.59317	.00212			8 (-.2500 .2749 .3750)	
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
IN	-	AT INPUT = (.0000 .0000 .5000)				
-SE	SE	108.28	.03		2 (-.2749 -.2500 .6250)	4 (.2500 -.2749 .3750)
-SE	SE	111.89	.06		2 (-.2749 -.2500 .6250)	6 (.2749 .2500 .6250)
-SE	SE	108.28	.03		2 (-.2749 -.2500 .6250)	8 (-.2500 .2749 .3750)
-SE	SE	108.28	.03		4 (.2500 -.2749 .3750)	6 (.2749 .2500 .6250)
-SE	SE	111.89	.06		4 (.2500 -.2749 .3750)	8 (-.2500 .2749 .3750)
-SE	SE	108.28	.03		6 (.2749 .2500 .6250)	8 (-.2500 .2749 .3750)

ตารางที่ 4.8 (ต่อ) ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารตัวอย่าง 5-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้สเปซกรุ๊ป $I\bar{4}2d$

ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA							
SE	-					AT INPUT = (.2251 .2500 .1250)	
-CU	2.42716	.00185			1 (.0000 .0000 .0000)	
-CU	2.42716	.00185			9 (.0000 .5000 .2500)	
-IN	2.59317	.00212			2 (.5000 .5000 .0000)	
-IN	2.59317	.00212			10 (.5000 .0000 .2500)	
VERTEX LEG1 LEG2 ANGLE SIGMA LEG1 LEG2							
SE						AT INPUT = (.2251 .2500 .1250)	
-CU	CU	115.16	.14		1 (.0000 .0000 .0000) 9 (.0000 .5000 .2500)
-CU	IN	108.99	.01		1 (.0000 .0000 .0000) 2 (.5000 .5000 .0000)
-CU	IN	109.38	.01		1 (.0000 .0000 .0000) 10 (.5000 .0000 .2500)
-CU	IN	109.38	.01		9 (.0000 .5000 .2500) 2 (.5000 .5000 .0000)
-CU	IN	108.99	.01		9 (.0000 .5000 .2500) 10 (.5000 .0000 .2500)
-IN	IN	104.39	.12		2 (.5000 .5000 .0000) 10 (.5000 .0000 .2500)

จากตารางที่ 4.8 จะพบว่าอะตอมของ Cu ใดๆ ก็ตามจะมองเห็นอะตอมที่ใกล้ที่สุด 4 ตัว ซึ่งล้วนเป็นอะตอม Se โดยมีระยะห่างระหว่างอะตอม Cu กับอะตอม Se ทั้งสี่นี้เท่ากัน อะตอม In ใดๆ ก็จะมีมองเห็นอะตอมที่ใกล้ที่สุด 4 ตัว ซึ่งล้วนเป็นอะตอม Se โดยมีระยะห่างระหว่างอะตอม In กับอะตอม Se ทั้งสี่นี้เท่ากัน ส่วนอะตอม Se จะมองเห็นอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุดเป็นอะตอม Cu 2 ตัว และอะตอม In 2 ตัว โดยมีระยะห่างระหว่างอะตอม Se กับอะตอมทั้งสองชนิดไม่เท่ากัน ค่ามุมที่เกิดจากอะตอมใดก็ตามโดยมีแกนทั้งสองของมุมเป็นอะตอมที่อยู่ข้างเคียง จะมีค่าแตกต่างกันไปจากค่า 109.47 องศา คือ มากกว่าหรือน้อยกว่าเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงพันธะของทรงสี่หน้า (tetrahedral) ที่บิดเบี้ยวไปของสารประกอบเชิงสาม แตกต่างจากกรณีของผลึกของ Si ในตารางที่ 4.5

ส่วนผลการปรับแต่งสารตัวอย่างที่ 4-2, 5-1 และ 5-3 จะได้ผลสรุปในลักษณะเช่นเดียวกับผลของสารตัวอย่างที่ 5-2 จึงสรุปพารามิเตอร์ที่สำคัญโดยรวมได้ดังตารางที่ 4.9 วงเล็บข้างหลังตัวเลขใดๆ หมายถึง ส่วนเบี่ยงเบนของตัวเลขทศนิยมตำแหน่งสุดท้ายของตัวเลขนั้น

ตารางที่ 4.9 พารามิเตอร์โครงสร้างผลึกของสารประกอบ CuInSe_2 ที่ได้จากการปรับแต่งแบบเรียทเวลด์ โดยใช้โครงสร้างที่มีสเปกตรัมเป็น $I\bar{4}2d$

สารตัวอย่าง	a c c/a	ตำแหน่งของ อะตอม Se x	n_{Cu} n_{In} n_{Se}	χ^2
4-2	5.7842 (1) 11.6252 (5) 2.0098	0.2324 (8)	0.215 0.249 0.483	3.87
5-1	5.7822 (1) 11.6207 (5) 2.0097	0.2252 (6)	0.230 0.240 0.487	1.74
5-2	5.7815 (1) 11.6176 (7) 2.0094	0.2251 (6)	0.237 0.250 0.500	1.91
5-3	5.7852 (1) 11.6252 (3) 2.0095	0.2238 (5)	0.250 0.246 0.486	2.68

หมายเหตุ สำหรับสารประกอบ CuInSe_2 ซึ่งมีสเปกตรัมเป็น $I\bar{4}2d$ มีค่าเต็มของ n_{Cu} , n_{In} และ n_{Se} เป็น 0.25, 0.25 และ 0.50 ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.9 ค่าของอัตราส่วน c/a ถูกคำนวณเพื่อที่จะพิจารณาว่าค่า a และ c ที่ได้เชื่อถือได้มากน้อยเพียงใด ค่า c/a ที่น่าเชื่อถือจะต้องมากกว่า 2.0000 เล็กน้อย โดยอยู่ที่ทศนิยมตำแหน่งที่ 3 และ 4 ค่า a , c และ c/a ของสารตัวอย่างทั้งสี่นี้ถือว่าเชื่อถือได้ [14] ตำแหน่งของอะตอม Se หรือ x ของสารตัวอย่างทั้งสี่มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาค่าเศษส่วนการประจําไซต์ของอะตอมต่างๆ พบว่าส่วนใหญ่แล้วจะน้อยกว่าค่าเต็มของไซต์นั้นๆ อยู่เล็กน้อย กล่าวได้ว่าสารตัวอย่างทุกชิ้นมีช่องว่างแทนที่อะตอมที่ไซต์ต่างๆ อยู่เล็กน้อย

เมื่อนำค่าเศษส่วนการประจําไซต์ของอะตอมต่างๆ จากสารตัวอย่างทั้งหมดนี้มาคำนวณเป็นสัดส่วนอะตอมของสารประกอบ เพื่อเทียบกับสัดส่วนที่ได้จากการวัดดีไอเอส จะได้ดังตารางที่ 4.10

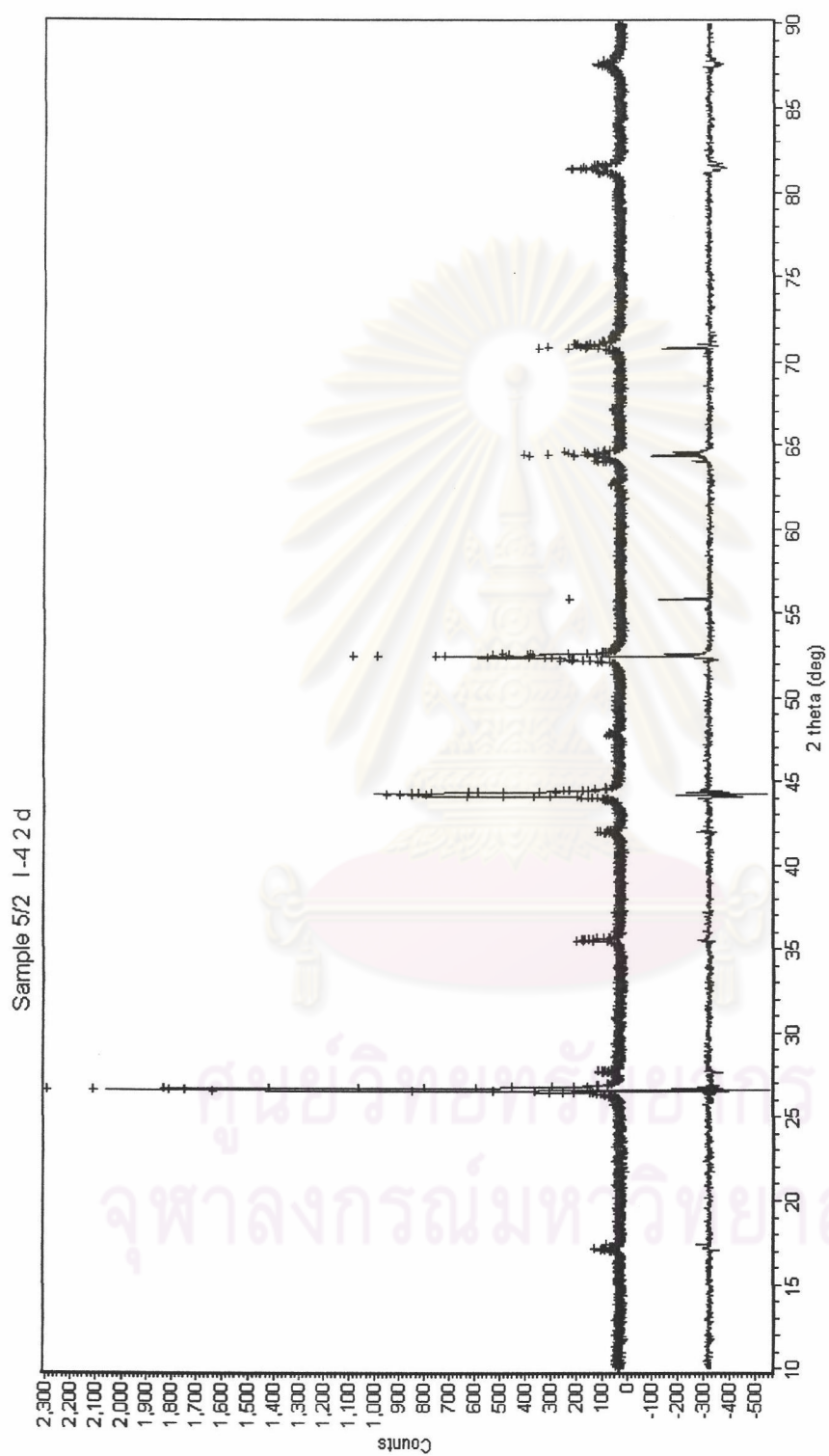
ตารางที่ 4.10 ค่าสัดส่วนอะตอมของสารประกอบ CuInSe_2 ที่คำนวณได้เทียบกับสัดส่วนที่ได้จากการวัดอีดีเอส

สารตัวอย่าง	สัดส่วนอะตอมจากการคำนวณ คิดเป็นร้อยละ			สัดส่วนอะตอมจากการวัดอีดีเอส คิดเป็นร้อยละ		
	Cu	In	Se	Cu	In	Se
4-2	22.70	26.29	51.00	23.16	25.14	51.70
5-1	24.23	25.08	50.89	23.43	24.86	51.71
5-2	24.01	25.33	50.66	23.78	23.92	52.30
5-3	25.46	25.05	49.49	24.00	24.19	51.81

จากตารางที่ 4.10 ค่าสัดส่วนอะตอมที่คำนวณได้จากสารตัวอย่างทั้งหมดนี้ ค่อนข้างจะใกล้เคียงกับค่าสัดส่วนอะตอมที่ได้จากการวิเคราะห์แบบอีดีเอส แสดงว่าการคำนวณหาค่าเศษส่วนการประจําไซต์ต่างๆ มีความเชื่อถือได้ในระดับหนึ่ง CuInSe_2

สำหรับกราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ของสารตัวอย่าง 5-2 แสดงได้ดังรูปที่ 4.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 กราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูล

ที่ได้จากการทดลองของสารตัวอย่างที่ 5-2 ซึ่งใช้โครงสร้างในการวิเคราะห์เป็น $I42d$

4.5 การทดสอบเพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบในเฟสของ $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$

สารที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบเดียวกันกับ $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ประกอบด้วยสารตัวอย่างที่ 1-1, 1-4, 2-1, 2-2, 3-2 และ Ram5/3 (สารตัวอย่างของราม ติวารี) [13] โดยมีสมมติฐานว่าสารประกอบในเฟสของ $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ น่าจะมีโครงสร้างแบบใดแบบหนึ่ง อันได้แก่

1. สแตนไนท์ (stannite) [6, 7] ซึ่งมีสเปซกรุปเป็น $I\bar{4}2m$
2. พีซาลโคไพไรท์ (P-chalcopyrite) [7, 8] ซึ่งมีสเปซกรุปเป็น $P\bar{4}2c$

หรือ อาจมีโครงสร้างแบบสองเฟสผสมกัน อันได้แก่

3. สแตนไนท์ ($I\bar{4}2m$) ผสมกับพีซาลโคไพไรท์ ($P\bar{4}2c$)
4. สแตนไนท์ ($I\bar{4}2m$) ผสมกับซาลโคไพไรท์ ($I\bar{4}2d$)
5. พีซาลโคไพไรท์ ($P\bar{4}2c$) ผสมกับซาลโคไพไรท์ ($I\bar{4}2d$)

ตำแหน่งของอะตอมจากโครงสร้างแบบต่างๆ สรุปลงได้ดังตารางที่ 4.11 ส่วนผลการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบต่างๆ นี้สรุปลงได้ดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.11 ตำแหน่งของอะตอมจากโครงสร้างแบบต่างๆ [7, 14]

โครงสร้าง	อะตอม	ไซท์	พิกัด		
			x	Y	z
ซาลโคไพไรท์ ($I\bar{4}2d$)	Cu	$4a$	0	0	0
	In	$4b$	0	0	0.5
	Se	$8d$	x	0.25	0.125
สแตนไนท์ ($I\bar{4}2m$)	Cu	$2a$	0	0	0
	In	$2b$	0	0	0.5
		$4d$	0	0.5	0.25
	Se	$8i$	x	x	z
พีซาลโคไพไรท์ ($P\bar{4}2c$)	Cu	$2e$	0	0	0
	In	$2b$	0.5	0	0.25
		$2d$	0	0.5	0.25
		$2f$	0.5	0.5	0
Se	$8n$	x	y	z	

ตารางที่ 4.12 ขนาดแลตทิซและค่า χ^2 จากการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบต่างๆ

สารตัว อย่าง	จำนวนเฟส	เฟส	ขนาดแลตทิซ			χ^2
			a	c	c/a	
1-1	1	$I\bar{4}2m$	5.7697 (3)	11.5867 (11)	2.0082	2.16
	1	$P\bar{4}2c$	5.7695 (3)	11.5912 (13)	2.0090	2.14
	2	$I\bar{4}2m$	5.7772 (2)	11.6204 (7)	2.0114	1.69
		$P\bar{4}2c$	5.7657 (5)	11.5475 (13)	2.0028	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7637 (5)	11.5451 (13)	2.0031	1.69
		$I\bar{4}2d$	5.7768 (2)	11.6206 (7)	2.0116	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7743 (3)	11.5872 (12)	2.0067	2.31
		$I\bar{4}2d$	5.7545 (1)	11.6445 (3)	2.0235	
1-4	1	$I\bar{4}2m$	5.7686 (2)	11.5696 (10)	2.0056	2.61
	1	$P\bar{4}2c$	5.7665 (2)	11.5689 (11)	2.0062	2.27
	2	$I\bar{4}2m$	5.7778 (5)	11.6282 (10)	2.0126	1.79
		$P\bar{4}2c$	5.7653 (2)	11.5456 (4)	2.0026	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7640 (2)	11.5444 (4)	2.0028	1.83
		$I\bar{4}2d$	5.7749 (6)	11.6306 (11)	2.0140	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7650 (3)	11.5437 (6)	2.0024	1.80
		$I\bar{4}2d$	5.7638 (8)	11.6181 (20)	2.0157	
2-1	1	$I\bar{4}2m$	5.7690 (2)	11.5796 (11)	2.0072	1.83
	1	$P\bar{4}2c$	5.7686 (2)	11.5789 (11)	2.0072	1.74
	2	$I\bar{4}2m$	5.7766 (2)	11.6195 (6)	2.0115	1.29
		$P\bar{4}2c$	5.7653 (2)	11.5462 (4)	2.0034	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7630 (2)	11.5457 (5)	2.0034	1.32
		$I\bar{4}2d$	5.7762 (2)	11.6196 (6)	2.0116	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7723 (2)	11.5951 (9)	2.0087	1.73
		$I\bar{4}2d$	5.7680 (1)	11.5432 (2)	2.0012	

ตารางที่ 4.12 (ต่อ) ขนาดแลตทิซและค่า χ^2 จากการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบต่างๆ

สารตัวอย่าง	จำนวนเฟส	สเปซกรุป ของเฟส	ขนาดแลตทิซ			χ^2
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
2-2	1	$I\bar{4}2m$	5.7668 (2)	11.5563 (10)	2.0039	3.61
	1	$P\bar{4}2c$	5.7673 (2)	11.5597 (10)	2.0044	3.42
	2	$I\bar{4}2m$	5.7767 (3)	11.6312 (10)	2.0135	2.40
		$P\bar{4}2c$	5.7656 (1)	11.5445 (3)	2.0023	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7655 (2)	11.5441 (3)	2.0023	2.44
		$I\bar{4}2d$	5.7759 (4)	11.6342 (10)	2.0143	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7657 (2)	11.5440 (41)	2.0022	2.49
		$I\bar{4}2d$	5.7651 (5)	11.6132 (21)	2.0144	
3-2	1	$I\bar{4}2m$	5.7637 (2)	11.5522 (11)	2.0043	2.96
	1	$P\bar{4}2c$	5.7650 (0)	11.5504 (6)	2.0035	2.96
	2	$I\bar{4}2m$	5.7585 (0)	11.6341 (12)	2.0230	2.49
		$P\bar{4}2c$	5.7644 (2)	11.5429 (4)	2.0024	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7629 (1)	11.5456 (1)	2.0034	2.51
		$I\bar{4}2d$	5.7718 (6)	11.6335 (16)	2.0156	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7657 (0)	11.5507 (0)	2.0033	2.85
		$I\bar{4}2d$	5.7372 (0)	11.6470 (0)	2.0301	
Ram5/3	1	$I\bar{4}2m$	5.7556 (2)	11.5308 (6)	2.0034	1.88
	1	$P\bar{4}2c$	5.7561 (2)	11.5300 (7)	2.0031	1.59
	2	$I\bar{4}2m$	5.7646 (2)	11.5093 (6)	1.9965	1.37
		$P\bar{4}2c$	5.7508 (1)	11.5393 (14)	2.0066	
	2	$I\bar{4}2m$	5.7562 (3)	11.5326 (5)	2.0035	1.64
		$I\bar{4}2d$	5.7813 (2)	11.6513 (50)	2.0153	
	2	$P\bar{4}2c$	5.7565 (2)	11.5297 (7)	2.0029	1.56
		$I\bar{4}2d$	5.7634 (1)	11.6096 (6)	2.0144	

หมายเหตุ ตัวเลขในวงเล็บหมายถึงส่วนเบี่ยงเบนของทศนิยมตำแหน่งสุดท้าย

จากตารางที่ 4.12 ถึงแม้ค่า χ^2 จากการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบสองเฟสจะน้อยกว่าค่า χ^2 จากการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบเฟสเดียวก็ตาม แต่ค่าอัตราส่วนแลตทิซ c/a ของโครงสร้างแบบสองเฟสมีความผิดพลาด คือ ค่า c/a ควรจะมีค่ามากกว่า 2.0000 ในทศนิยมตำแหน่งที่ 3 หรือ 4 แต่ ค่า c/a จากโครงสร้างแบบสองเฟสนี้มีค่ามากกว่า 2.0000 ในทศนิยมตำแหน่งที่ 2 หรือบางที่มีค่าน้อยกว่า 2.0000 ถือว่าคลาดเคลื่อนเกินไป พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้โครงสร้างแบบสองเฟสจึงเชื่อถือไม่ได้

ผลการทดสอบโดยใช้โครงสร้างแบบเฟสเดียวทั้งสองแบบ ได้ค่า c/a ที่ยอมรับได้คือมีค่า 2.0000 กว่าๆ ในทศนิยมตำแหน่งที่ 3 ในลักษณะเดียวกับค่า c/a ของสารประกอบ $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ และ CuIn_3Se_5 จาก J. M. Merino และคณะ [7] เช่นเดียวกับค่า c/a ของสารประกอบ CuInSe_2 จากคำเผย ชัยวงศ์ [14] แสดงว่าสารประกอบในเฟสของ $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ จะมีโครงสร้างแบบใดแบบหนึ่งจากโครงสร้างแบบสแตนไนท์หรือพีซาลโคไพไรท์ แต่เมื่อเทียบค่า χ^2 ที่น้อยกว่าแล้วโครงสร้างแบบพีซาลโคไพไรท์น่าเชื่อถือกว่า [7]

โครงสร้างแบบพีซาลโคไพไรท์ (P-chalcopyrite) นี้ ตำแหน่งของอะตอม Se ซึ่งประจำอยู่ที่ไซท์ $8n$ เป็นตำแหน่งที่ปรับได้ จากผลการวิเคราะห์โดยการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรียลเวลด์ สรุปรูปตำแหน่งของอะตอม Se จากสารตัวอย่างต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.13 และสรุปรูปค่าเศษส่วนการประจำไซท์ของอะตอมที่ไซท์ต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งของอะตอม Se จากการวิเคราะห์โดยใช้โครงสร้างแบบพีซาลโคไพไรท์

สารตัวอย่าง	ตำแหน่ง		
	x	y	z
1-1	0.2841 (6)	0.2447 (7)	0.1253 (7)
1-4	0.2553 (6)	0.2184 (6)	0.1238 (9)
2-1	0.2589 (7)	0.2187 (7)	0.1210 (5)
2-2	0.2789 (7)	0.2487 (7)	0.1199 (5)
3-2	0.2620 (7)	0.2189 (7)	0.1317 (5)
Ram5/3	0.2555 (5)	0.2172 (5)	0.1190 (5)

ตารางที่ 4.14 เศษส่วนการประจำไซท์จากการวิเคราะห์โดยใช้โครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์

สารตัวอย่าง	เศษส่วนการประจำไซท์ n				
	Cu, $2e$	In, $2b$	In, $2d$	In, $2f$	Se, $8n$
1-1	0.250	0.078	0.192	0.085	0.652
1-4	0.174	0.097	0.250	0.191	0.910
2-1	0.171	0.097	0.213	0.124	0.718
2-2	0.250	0.103	0.240	0.085	0.801
3-2	0.250	0.050	0.182	0.194	0.795
Ram5/3	0.177	0.084	0.250	0.213	0.978
ค่าเต็ม	0.250	0.250	0.250	0.250	1.000

จากตารางที่ 4.13 ค่าตำแหน่งอะตอม Se จากสารตัวอย่างต่างๆ นี้มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกันของโครงสร้าง และจากตารางที่ 4.14 พบว่าอะตอม Cu ที่ไซท์ $2e$ อะตอม In ที่ไซท์ $2d$ และอะตอม Se ที่ไซท์ $8n$ ที่มีช่องว่างแทนที่ได้เล็กน้อย ส่วนอะตอม In ที่ไซท์ $2b$ จะมีปริมาณช่องว่างแทนที่มากเป็นอันดับหนึ่ง ส่วนอะตอม In ที่ไซท์ $2f$ จะมีปริมาณช่องว่างแทนที่มากเป็นอันดับสอง เมื่อนำค่าเศษส่วนการประจำไซท์มาคำนวณเป็นสัดส่วนอะตอมแล้วเทียบกับผลสัดส่วนอะตอมจากการวัดอีดีเอส จะได้ผลดังตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 ค่าสัดส่วนอะตอมของสารที่มีโครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์ที่คำนวณได้เทียบกับสัดส่วนที่ได้จากการวัดอีดีเอส

สารตัวอย่าง	สัดส่วนอะตอมจากการคำนวณ คิดเป็นร้อยละ			สัดส่วนอะตอมจากการวัดอีดีเอส คิดเป็นร้อยละ		
	Cu	In	Se	Cu	In	Se
1-1	19.89	28.24	51.78	19.74	26.05	54.21
1-4	10.73	33.17	56.10	15.34	28.54	56.13
2-1	12.93	32.80	54.27	18.37	27.01	54.61
2-2	16.90	28.94	54.16	16.54	27.82	55.64
3-2	17.00	28.96	54.04	17.86	27.25	54.88
Ram5/3	10.40	32.14	57.46	14.35	27.68	57.97

จากตารางที่ 4.15 พบว่าค่าสัดส่วนอะตอมที่คำนวณจากผลของค่าเศษส่วนการประจําไซท์ของสารตัวอย่างบางตัวมีค่าแตกต่างกันพอสมควร แสดงว่าค่าเศษส่วนการประจําไซท์ของอะตอมที่ไซท์ต่างๆ คลาดเคลื่อนได้มาก ซึ่งค่าเศษส่วนการประจําไซท์เป็นหนึ่งในพารามิเตอร์ที่อิทธิพลต่อลักษณะของยอดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะมีความคลาดเคลื่อนได้สูง ต่างจากพารามิเตอร์ที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของยอด เช่น ขนาดแลตทิซ a , c และตำแหน่งของอะตอม Se จะมีความคลาดเคลื่อนน้อยมาก ซึ่งสามารถระบุค่าได้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4

สำหรับตัวอย่างระยะทางและมุมระหว่างอะตอม แสดงได้ดังตารางที่ 4.16 ซึ่งเป็นของสารตัวอย่าง 3-2 ที่ใช้โครงสร้างในการวิเคราะห์แบบพีซาลโคไฟไรท์ จะเห็นว่าทุกอะตอมจะเห็นอะตอมข้างเคียงสี่อะตอมเสมอ ระยะระหว่างอะตอมต่างชนิดกันจะยาวไม่เท่ากัน และมุมระหว่างอะตอมบิดเบี้ยวไปจาก 109.47 องศาเล็กน้อย ซึ่งเป็นลักษณะธรรมชาติของสารประกอบเชิงสาม สำหรับกราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ของสารตัวอย่างที่ 3-2 ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้โครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.3

ตารางที่ 4.16 ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารตัวอย่าง 3-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้โครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์

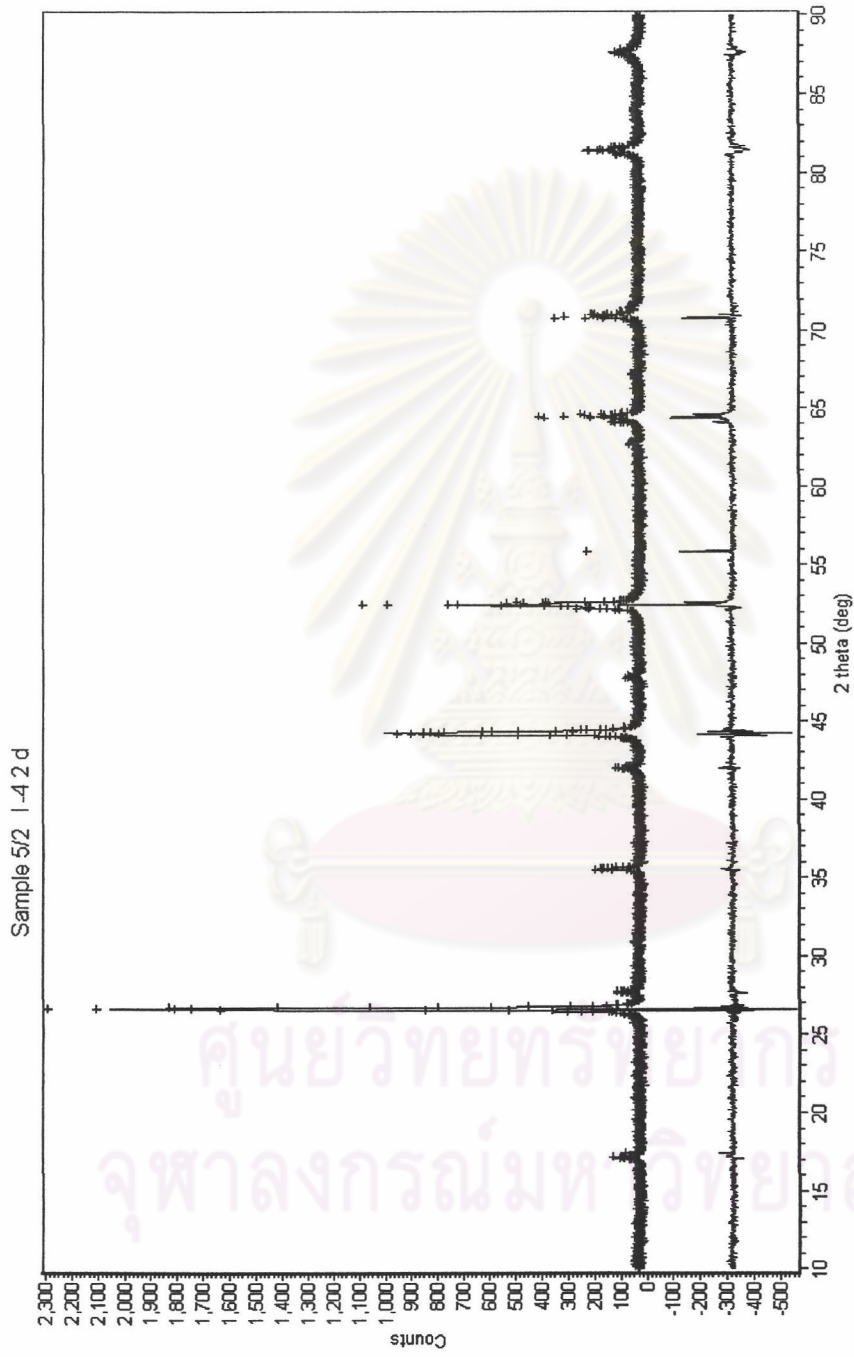
ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
CU	-				AT INPUT = (.0000 .0000 .0000)	
-SE	2.48749	.00687			1 (.2620 .2189 .1317)
-SE	2.48749	.00687			2 (-.2189 .2620 -.1317)
-SE	2.48749	.00687			3 (-.2620 -.2189 .1317)
-SE	2.48749	.00687			4 (.2189 -.2620 -.1317)
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
CU					AT INPUT = (.0000 .0000 .0000)	
-SE	SE	111.96	.08		1 (.2620 .2189 .1317) 2 (
-SE	SE	104.59	.15		1 (.2620 .2189 .1317) 3 (
-SE	SE	111.96	.08		1 (.2620 .2189 .1317) 4 (
-SE	SE	111.96	.08		2 (-.2189 .2620 -.1317) 3 (
-SE	SE	104.59	.15		2 (-.2189 .2620 -.1317) 4 (
-SE	SE	111.96	.08		3 (-.2620 -.2189 .1317) 4 (

ตารางที่ 4.16 (ต่อ) ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารตัวอย่าง 3-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์ด้วยวิธีโครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์

ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA							
IN1 -	AT INPUT = (.5000 .0000 .2500)						
-SE	2.31114	.00372		1 (.2620 .2189 .1317)		
-SE	2.31114	.00372		3 (.7380 -.2189 .1317)		
-SE	2.31114	.00372		5 (.7380 .2189 .3683)		
-SE	2.31114	.00372		7 (.2620 -.2189 .3683)		
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2	
IN1	AT INPUT = (.5000 .0000 .2500)						
-SE	SE	107.52	.24	1 (.2620 .2189 .1317)	3 (.7380 -.2189 .1317)
-SE	SE	113.82	.31	1 (.2620 .2189 .1317)	5 (.7380 .2189 .3683)
-SE	SE	107.16	.18	1 (.2620 .2189 .1317)	7 (.2620 -.2189 .3683)
-SE	SE	107.16	.18	3 (.7380 -.2189 .1317)	5 (.7380 .2189 .3683)
-SE	SE	113.82	.31	3 (.7380 -.2189 .1317)	7 (.2620 -.2189 .3683)
-SE	SE	107.52	.24	5 (.7380 .2189 .3683)	7 (.2620 -.2189 .3683)
ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA							
IN2 -	AT INPUT = (.0000 .5000 .2500)						
-SE	2.60290	.00395		1 (.2620 .2189 .1317)		
-SE	2.60290	.00395		3 (-.2620 .7811 .1317)		
-SE	2.60290	.00395		5 (-.2620 .2189 .3683)		
-SE	2.60290	.00395		7 (.2620 .7811 .3683)		
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2	
IN2	AT INPUT = (.0000 .5000 .2500)						
-SE	SE	116.68	.20	1 (.2620 .2189 .1317)	3 (-.2620 .7811 .1317)
-SE	SE	102.97	.16	1 (.2620 .2189 .1317)	5 (-.2620 .2189 .3683)
-SE	SE	109.06	.28	1 (.2620 .2189 .1317)	7 (.2620 .7811 .3683)
-SE	SE	109.06	.28	3 (-.2620 .7811 .1317)	5 (-.2620 .2189 .3683)
-SE	SE	102.97	.16	3 (-.2620 .7811 .1317)	7 (.2620 .7811 .3683)
-SE	SE	116.68	.20	5 (-.2620 .2189 .3683)	7 (.2620 .7811 .3683)

ตารางที่ 4.16 (ต่อ) ผลการคำนวณระยะทางและมุมระหว่างอะตอมของสารตัวอย่าง 3-2 ซึ่งปรับแต่งพารามิเตอร์โดยใช้โครงสร้างแบบพีซาลโคไฟไรท์

ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
IN3 -	AT INPUT = (.5000 .5000 .0000)					
-SE	2.61229	.00330			1 (.2620 .2189 .1317)	
-SE	2.61229	.00330			2 (.7811 .2620 -.1317)	
-SE	2.61229	.00330			3 (.7380 .7811 .1317)	
-SE	2.61229	.00330			4 (.2189 .7380 -.1317)	
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
IN3	AT INPUT = (.5000 .5000 .0000)					
-SE	SE	109.82	.15		1 (.2620 .2189 .1317)	2 (.7811 .2620 -.1317)
-SE	SE	108.77	.30		1 (.2620 .2189 .1317)	3 (.7380 .7811 .1317)
-SE	SE	109.82	.15		1 (.2620 .2189 .1317)	4 (.2189 .7380 -.1317)
-SE	SE	109.82	.15		2 (.7811 .2620 -.1317)	3 (.7380 .7811 .1317)
-SE	SE	108.77	.30		2 (.7811 .2620 -.1317)	4 (.2189 .7380 -.1317)
-SE	SE	109.82	.15		3 (.7380 .7811 .1317)	4 (.2189 .7380 -.1317)
ATOM1 - ATOM2 DIST. SIGMA						
SE -	AT INPUT = (.2620 .2189 .1317)					
-CU	2.48749	.00687			1 (.0000 .0000 .0000)	
-IN1	2.31114	.00372			1 (.5000 .0000 .2500)	
-IN2	2.60290	.00395			1 (.0000 .5000 .2500)	
-IN3	2.61229	.00330			1 (.5000 .5000 .0000)	
VERTEX	LEG1	LEG2	ANGLE	SIGMA	LEG1	LEG2
SE	AT INPUT = (.2620 .2189 .1317)					
-CU	IN1	116.43	.18		1 (.0000 .0000 .0000)	1 (.5000 .0000 .2500)
-CU	IN2	106.53	.15		1 (.0000 .0000 .0000)	1 (.0000 .5000 .2500)
-CU	IN3	106.11	.19		1 (.0000 .0000 .0000)	1 (.5000 .5000 .0000)
-IN1	IN2	111.97	.22		1 (.5000 .0000 .2500)	1 (.0000 .5000 .2500)
-IN1	IN3	111.79	.17		1 (.5000 .0000 .2500)	1 (.5000 .5000 .0000)
-IN2	IN3	102.95	.14		1 (.0000 .5000 .2500)	1 (.5000 .5000 .0000)



รูปที่ 4.2 กราฟเปรียบเทียบระหว่างฮิสโทแกรมที่ได้จากการคำนวณกับฮิสโทแกรมของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

ของสารตัวอย่างที่ 3-2 ซึ่งใช้โครงสร้างโมเลกุลเป็นพีชานโดโคเฟเรท (P42c)