

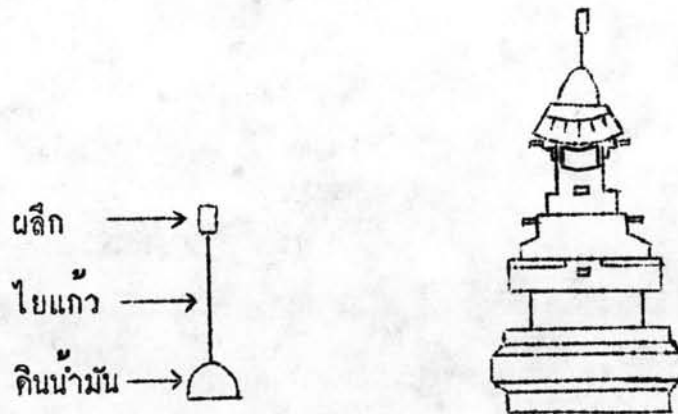
การทดลองและการหาโครงสร้างของผลึก

การเลือกและติดตั้งผลึกเดี่ยว (3)

ผลึกเดี่ยวหมายถึง ผลึกที่มีการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบตลอดทั้งผลึก ถ้าให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกแล้วเกิดการเลี้ยวเบนจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มจะแสดงถึงความเป็นระเบียบของอะตอมภายในผลึก ในการเลือกผลึกเดี่ยวนั้นขั้นแรกพิจารณาถึงลักษณะภายนอกของผลึกโดยผลึกที่ดีถือว่าเป็นผลึกเดี่ยวจะมีผิวเรียบและสะท้อนแสงได้ดี ผลึกที่เลือกควรมีรูปร่างเรขาคณิตที่แน่นอนเพื่อความสะดวกในการแก้การดูกลิ้งของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก

เมื่อเลือกผลึกได้แล้วล้างผลึกให้สะอาดด้วยไซรีน และติดผลึกตามแนวยาวเข้ากับใยแก้วโดยใช้ คานาคาบัลซัม นำใยแก้วที่ติดตั้งผลึกแล้วไปเสียบกับคินน้ำมันแล้วจึงนำไปเสียบบนเคี้ยวของหัวโกนิโอมิเตอร์ (Goniometer head) ดังแสดงในรูป

(4 - 1)



รูป 4 - 1 แสดงการติดตั้งผลึกเดี่ยวบนหัว โกนิโอมิเตอร์

หัวโกนิโอมิเตอร์ประกอบด้วยอาร์ค 2 อาร์ค คือ อาร์คใหญ่และอาร์คเล็ก บนอาร์คทั้งสองจะมีสเกลสำหรับปรับแกนของผลึก และมีฐานที่เลื่อนได้อีก 2 อันใช้สำหรับปรับเพื่อให้ผลึกอยู่ในลำของรังสีเอ็กซ์ ในการตรวจสอบผลึกนั้นใช้การถ่ายภาพออสซิลเลชันโดยให้ผลึกหมุนในช่วง ± 15 องศา และใช้เวลาในการถ่ายภาพ 30 นาที ถ้าผลึกที่เลือกเป็นผลึกเดี่ยวจะได้จุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์มเป็นจุดเดี่ยว ๆ หลังจากได้ผลึกเดี่ยวแล้วต้องปรับให้แกนหมุนของผลึกตั้งฉากกับลำของรังสีเอ็กซ์โดยการปรับสเกลบนอาร์คใหญ่และอาร์คเล็กแล้วตรวจสอบโดยการถ่ายภาพออสซิลเลชัน ถ้าแกนหมุนของผลึกตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ภาพถ่ายออสซิลเลชันที่ได้จะปรากฏเป็นแถวของจุดสะท้อนบนฟิล์ม เมื่อปรับแกนจนได้แกนหมุนของผลึกตั้งฉากกับลำของรังสีเอ็กซ์แล้วจึงถ่ายภาพออสซิลเลชันให้ผลึกหมุนเป็นมุม 200 องศา เพื่อตรวจผลึกอีกครั้ง ถ้าได้จุดสะท้อนของแต่ละเลเยอร์เป็นจุดที่ชัดเจนและไม่มีการซ้อนกันของจุด แสดงว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกเดี่ยวที่ต้องการ

ข้อมูลของผลึก

ในการหาโครงสร้างของผลึกจะต้องการข้อมูลของผลึกได้แก่ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ระบบของผลึก หมู่สมมาตรสามมิติของผลึกซึ่งหาได้จากการถ่ายภาพออสซิลเลชัน และการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์ก นอกจากนี้จะต้องการค่าความหนาแน่นของผลึก สำหรับผลึก Nb_5As_3 หาค่าความหนาแน่นของผลึกโดยการแทนที่น้ำหนักความหนาแน่นเป็น $8.32 \pm .01$ กรัม ต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิ $34^\circ C$

1. การถ่ายภาพออสซิลเลชัน

การถ่ายภาพออสซิลเลชันของผลึก Nb_5As_3 นั้น ใช้รังสีเอ็กซ์จากเป้าโมลิบดีนัม ซึ่งมีความยาวคลื่น 0.707 อังสตรอม โดยให้ผลึกหมุนรอบแกน b เป็นมุม 200 องศา และใช้เวลาในการถ่ายภาพ 10 ชั่วโมง จากการวัดระยะระหว่างเลเยอร์ไลน์ที่ 0 กับเลเยอร์ไลน์ที่ 1, 2, 3... ซึ่งไคระยะระหว่างเลเยอร์ไลน์เป็น y_1, y_2, y_3, \dots และหาค่าของ b จากสมการ (2 - 20)

$$b = \frac{n\lambda}{\sin [\tan^{-1} y_n/R]}$$

จากการทดลองได้ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ในแกน b เป็น

$$b = 3.57 \pm .02 \text{ อังสตรอม}$$

จากภาพถ่ายออสซิลเลชันจะได้ข้อมูลในการจัดกล้องสำหรับการถ่ายภาพไวส์-เซนเบอร์ก โดยจะหาค่าแห่งของฉากกั้นเลเยอร์ไลน์จากสมการ (2-27)

$$s = r_s \tan \mu_n$$

$$\sin \mu_n = \frac{n\vartheta}{2}$$

$$\vartheta = \frac{\lambda}{b} = 0.2019 \text{ rad.}$$

$$r_s = 25.5 \text{ มิลลิเมตร}$$

ดังนั้นจะหาค่าของ s ได้ดังแสดงในตาราง (4-1)

เลเยอร์ไลน์ n	$\sin \mu_n$	μ_n	$\tan \mu_n$	s (mm.)
1	.1009	5°47'	.1013	2.58
2	.2019	11°39'	.2062	5.26
3	.3029	17°38'	.3178	8.10

ตาราง 4-1 แสดงค่าแห่งของฉากกั้นเลเยอร์ไลน์สำหรับการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์ก

จากค่าแห่งของฉากกั้นเลเยอร์ไลน์ในตาราง (4-1) ทำให้ถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กที่เลเยอร์ไลน์ต่าง ๆ ได้ โดยการเปลี่ยนมุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกเป็นมุม μ และเลื่อนฉากกั้นเลเยอร์ไลน์ไปที่ค่าแห่ง s

2. การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์ก

ใช้สำหรับตรวจสอบคุณสมบัติของผลึก และรวบรวมข้อมูลของความเข้มโดยใช้ b เป็นแกนหมุน ในการถ่ายภาพแต่ละครั้งใช้ฟิล์ม 3 แผ่นวางซ้อนกันโดยใช้แผ่นเหล็กเปลว (Iron foil) คั่นระหว่างฟิล์มเพื่อลดความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์ม เวลาที่ใช้ในการถ่ายภาพของแต่ละเดเออร์มีดังนี้

ho1	ใช้เวลา 200 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 120 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 7 ชั่วโมง	1	ชุด
	รวมจำนวนฟิล์มใน ho1	เป็น	9 ฟิล์ม
h11	ใช้เวลา 200 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 120 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 7 ชั่วโมง	1	ชุด
	รวมจำนวนฟิล์มใน h11	เป็น	9 ฟิล์ม
h21	ใช้เวลา 120 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 70 ชั่วโมง	1	ชุด
	รวมจำนวนฟิล์มใน h21	เป็น	6 ฟิล์ม
h31	ใช้เวลา 100 ชั่วโมง	1	ชุด
	ใช้เวลา 58 ชั่วโมง	1	ชุด
	รวมจำนวนฟิล์มใน h31	เป็น	6 ฟิล์ม

จากการเปรียบเทียบจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มใน ho1 และ h11 พบว่าจุดสะท้อนใน ho1 และ h21 จะมีลักษณะที่ซ้ำกัน⁽⁴⁾ ในทำนองเดียวกับจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม h11 จะซ้ำกับจุดสะท้อนบนฟิล์ม h31 ดังนั้นในการคำนวณโครงสร้างของผลึกจึงใช้ความเข้มของจุดสะท้อนในเดเออร์ของ ho1 และ h11 เท่านั้น

เพื่อเป็นการตรวจสอบคุณสมบัติของผลึกได้ถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กโดยใช้แกน c เป็นแกนหมุน โดยถ่ายภาพที่เดเออร์ hko ใช้เวลา 60 ชั่วโมง



จากภาพถ่ายไวส์เซนเบิร์กเมื่อใช้ b เป็นแกนหมุนจะหาค่าคงที่ของหน่วยเซลล์
ในแกน a, c และค่าของมุม β เมื่อใช้ c เป็นแกนหมุนจะหาค่าของมุม α ได้ ดังนั้น
จากภาพถ่ายไวส์เซนเบิร์กและภาพถ่ายออสซิลเลชันจะหาค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ได้ดังนี้

$$a = 26.09 \pm .02 \quad \text{อังสตรอม}$$

$$b = 11.77 \pm .01 \quad \text{อังสตรอม}$$

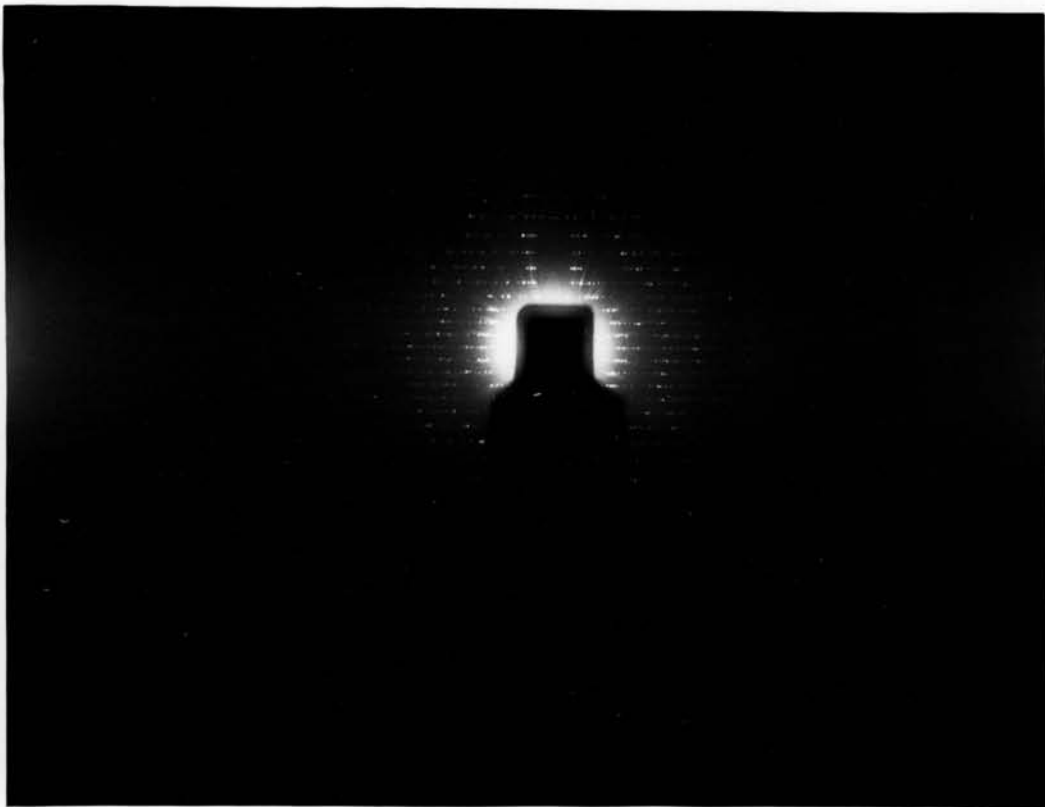
$$c = 3.57 \pm .02 \quad \text{อังสตรอม}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

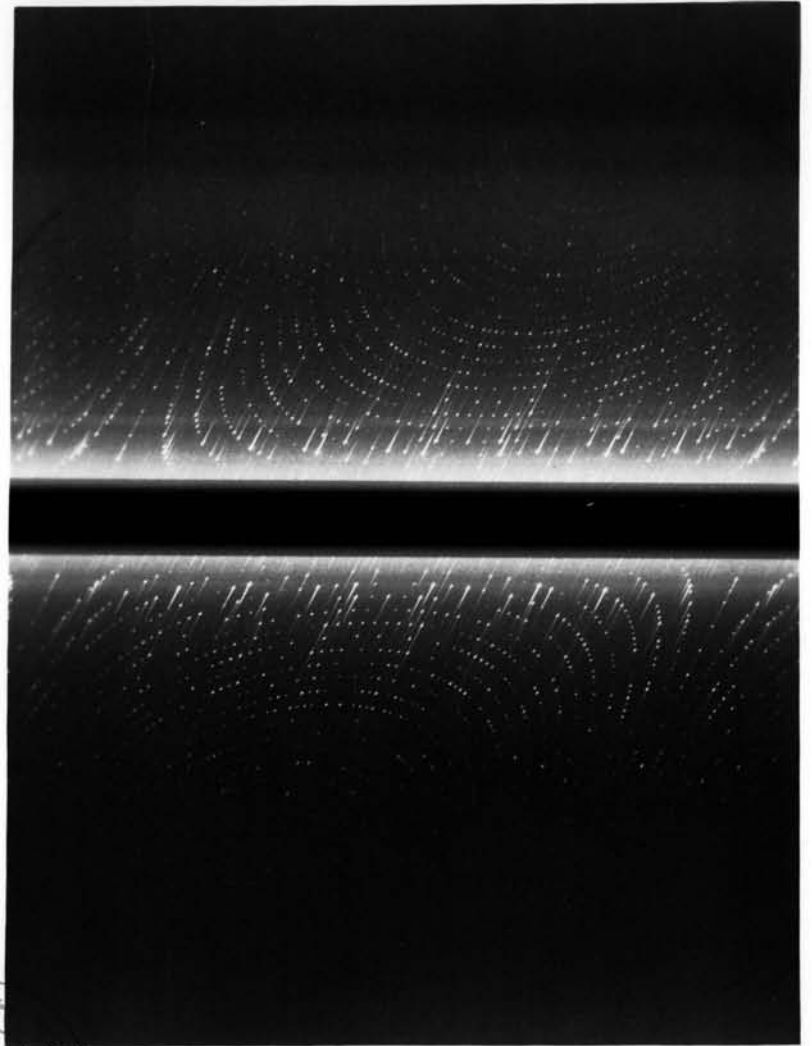
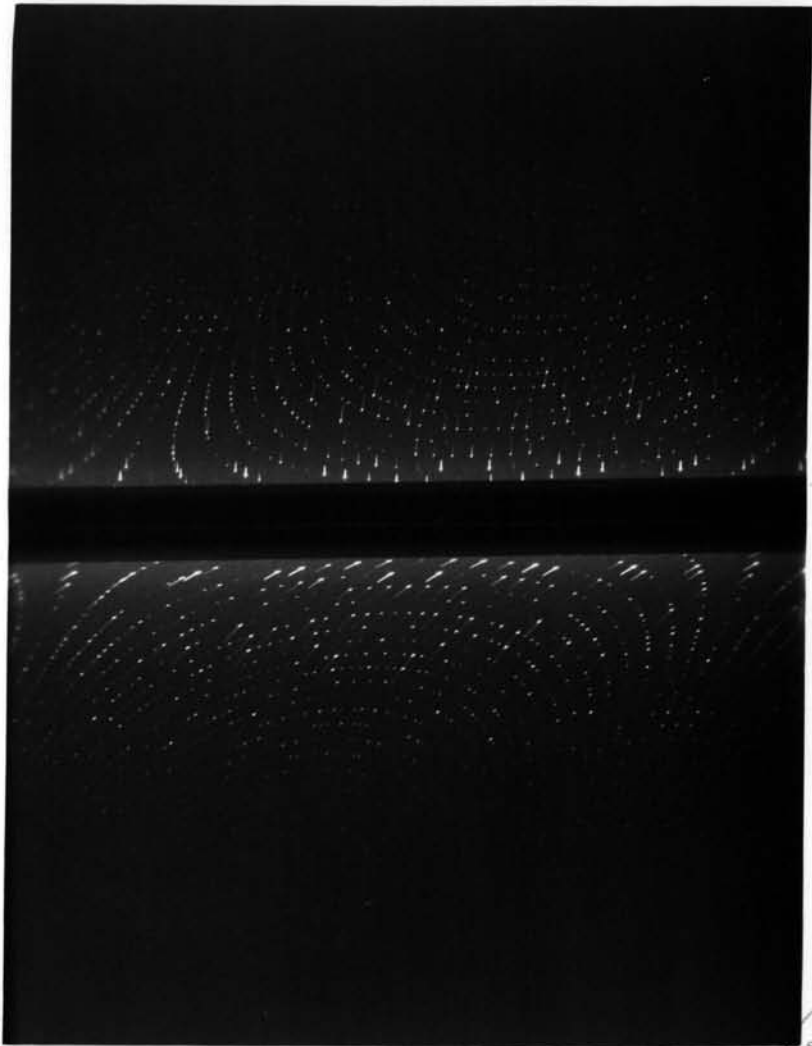
จากสมมติฐานที่ปรากฏของ Δ และมุมที่ได้แสดงว่าผลึกอยู่ในระบบออร์โธโรมบิก
ความเข้มของจุดสะท้อน



รูป 4 - 2 ก. ภาพถ่ายออสซิลเลชันของผลึก Nb_5As_3 รอบแกน b



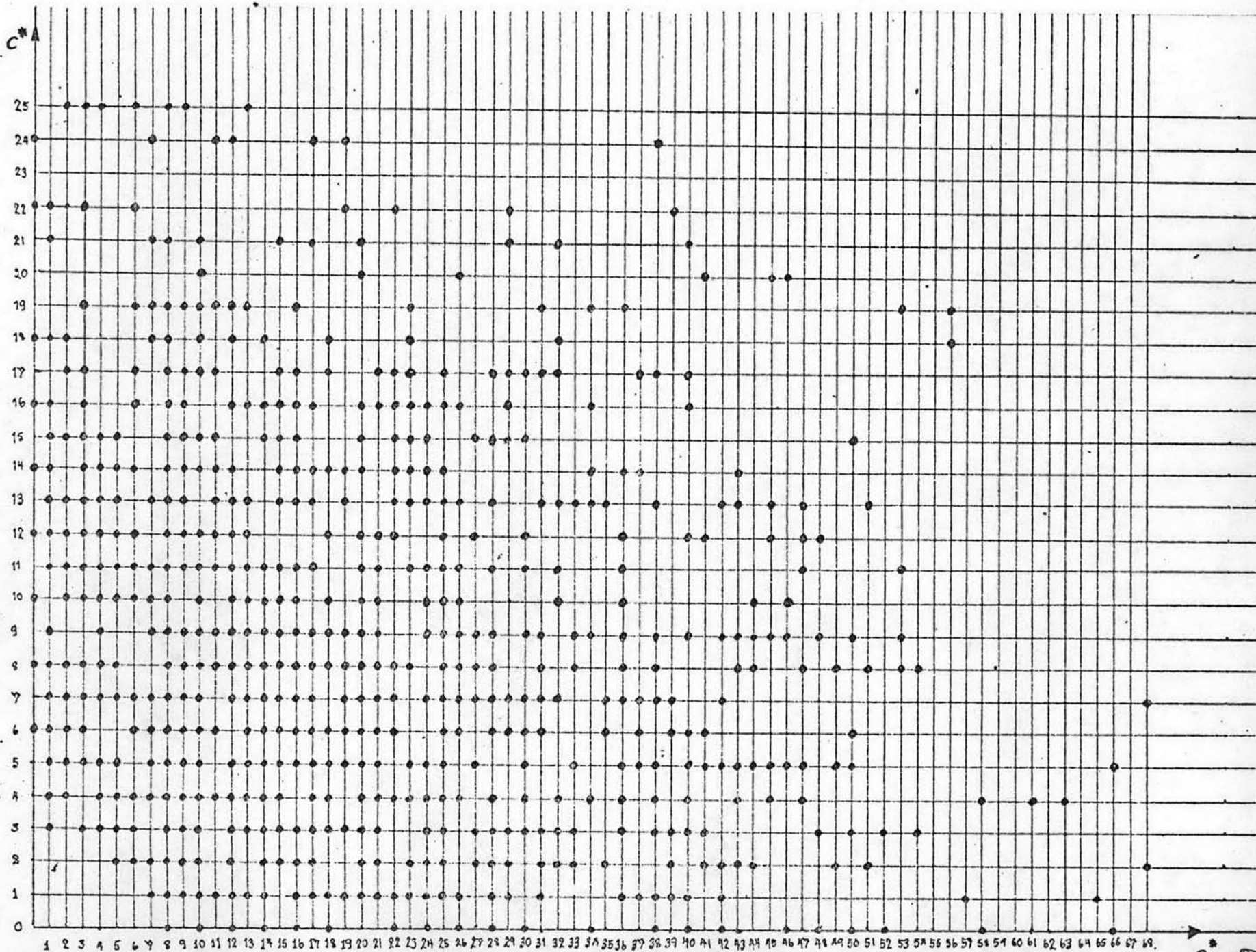
รูป 4 - 2 ข. ภาพถ่ายออสซิลเลชันของผลึก Nb_5As_3 รอบแกน c



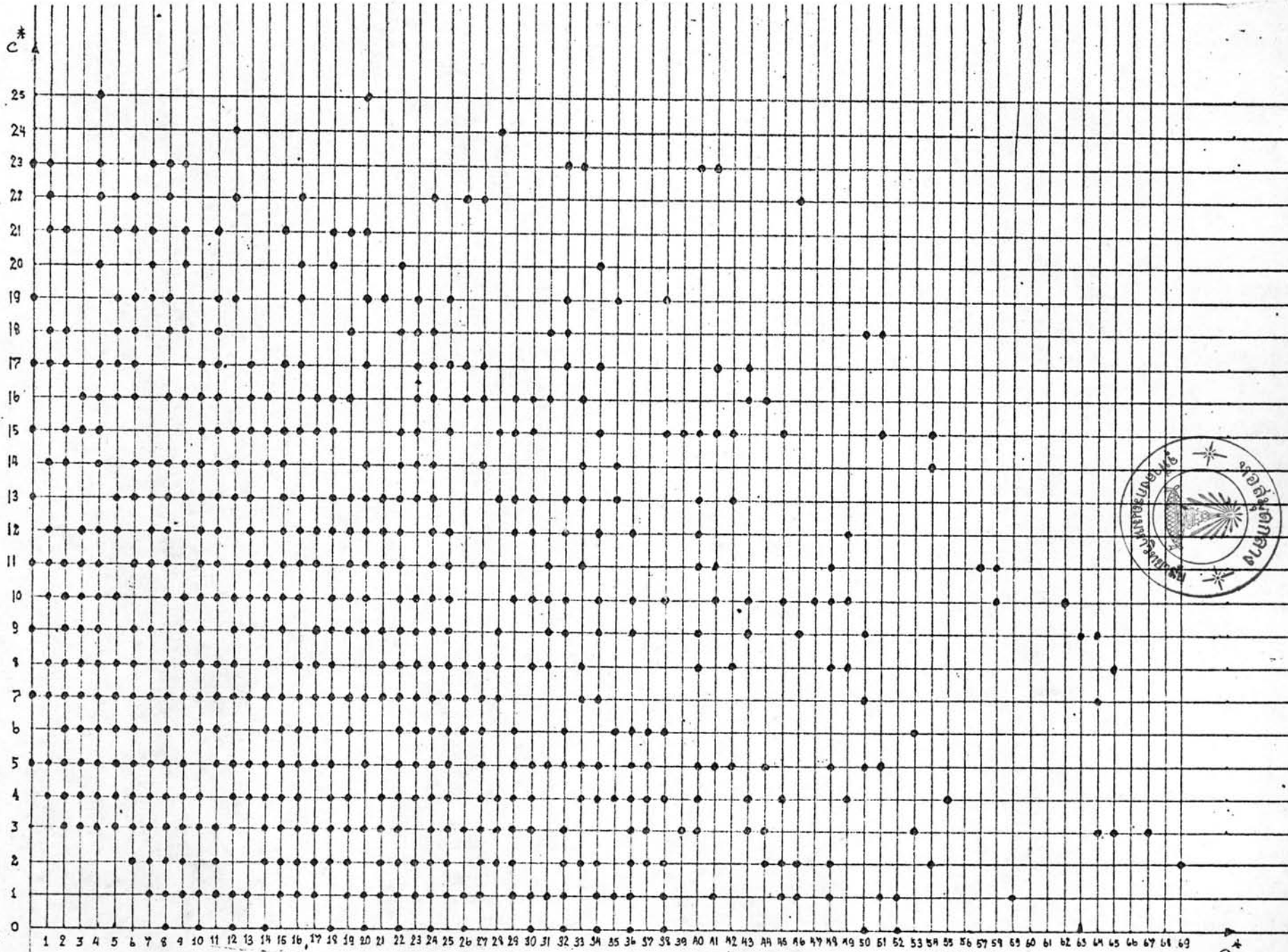
รูป (4 - 2 ค) ภาพถ่ายไวสเซนเบอร์กในเดเซอร์ h01



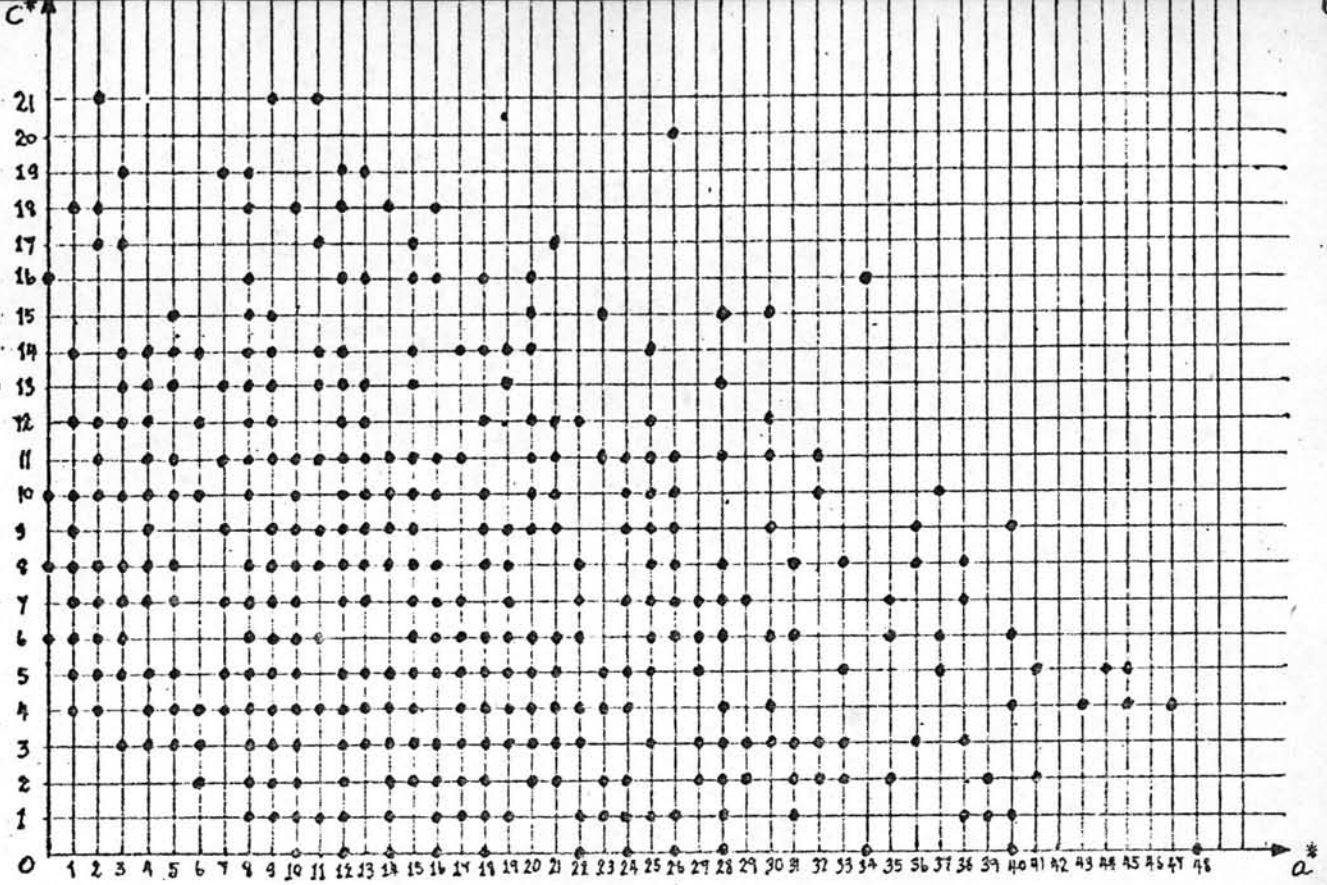
4 - 2 ง. ภาพถ่ายไวสเซนเบอร์กในเดเซอร์ h11



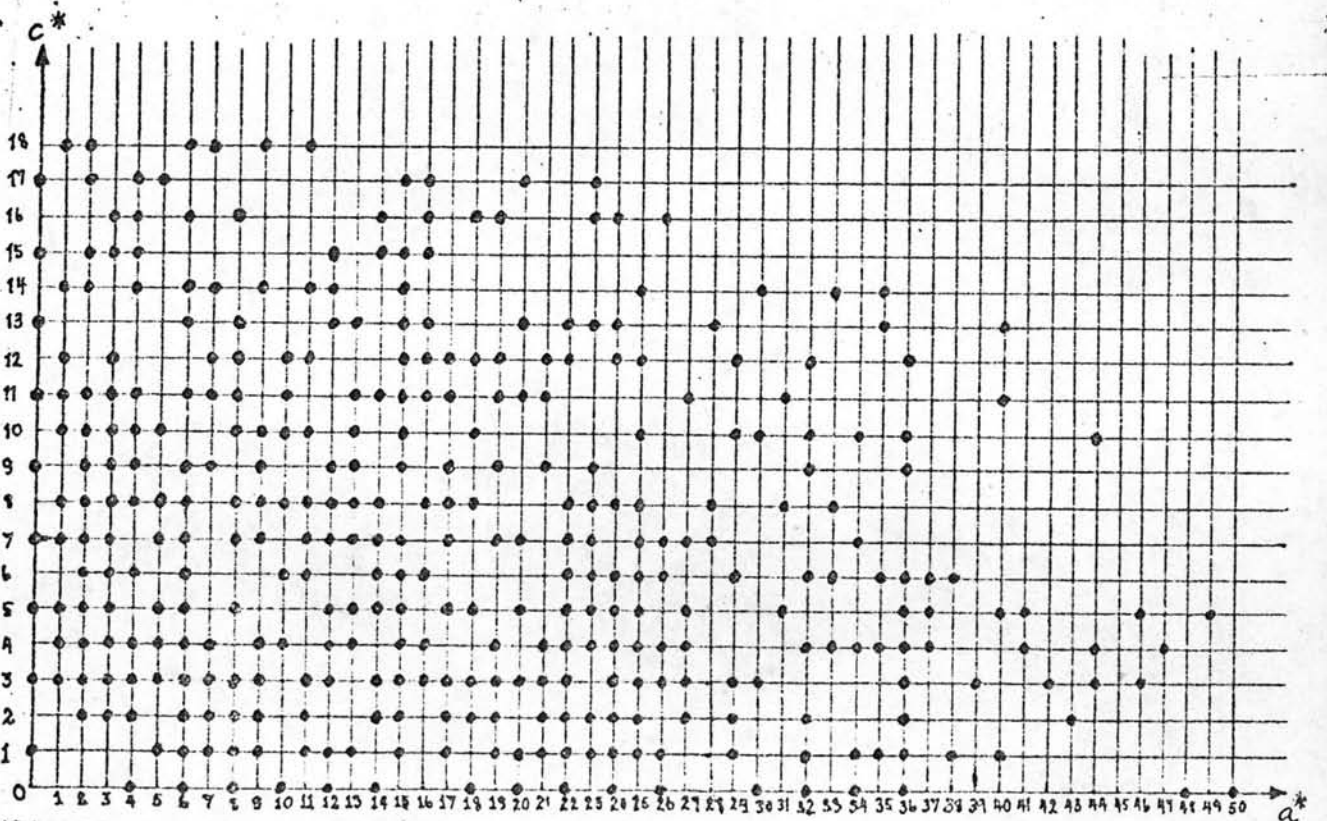
รูป ๔ - ๓ ก แสดงวิธีเพรอกเคิลแลททิสของจุดสะท้อนใน hol.



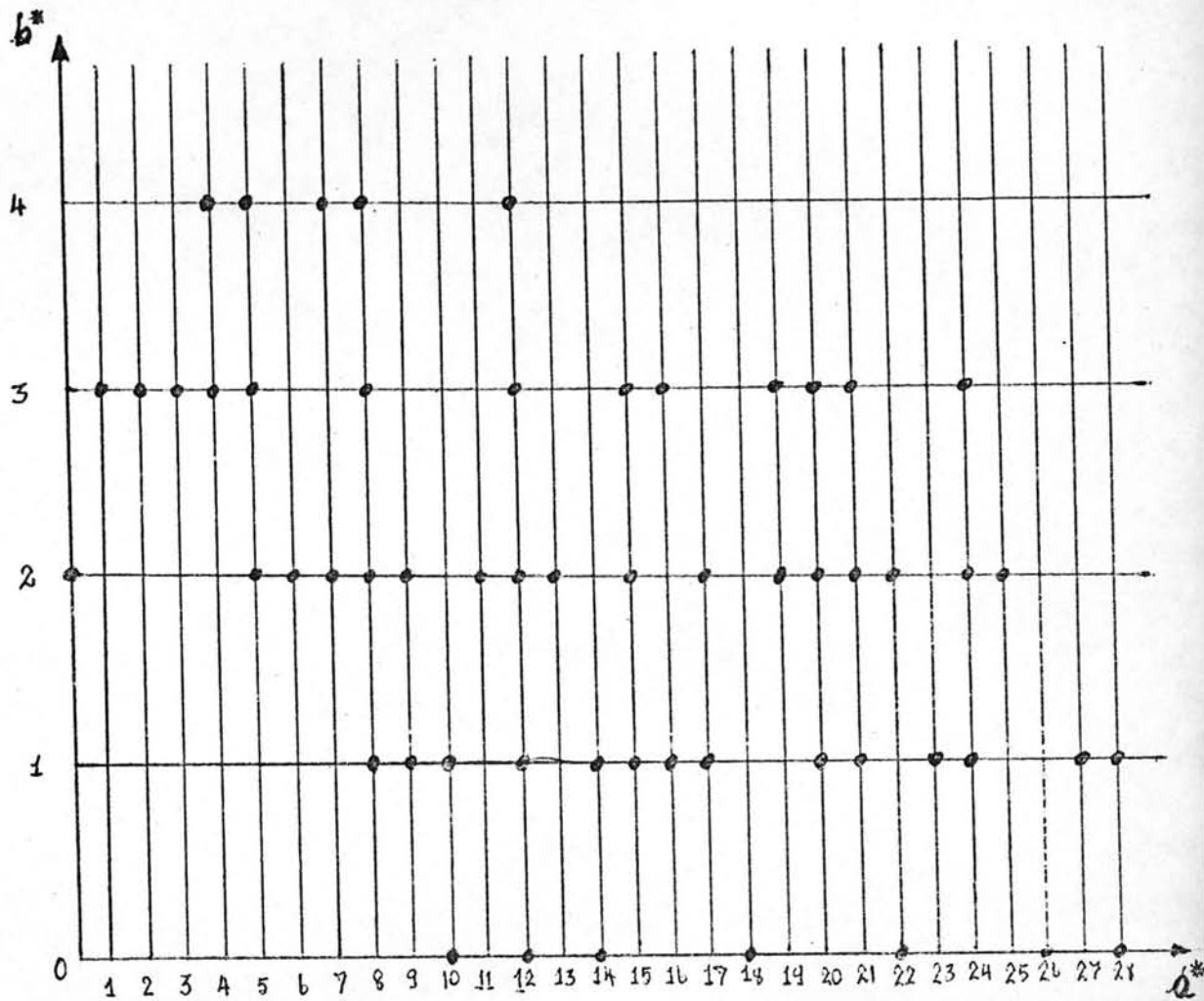
รูป ๔ - ๓ ข แสดงวิธีเพรอกเกิดแลตทิสของจุดสะท้อนใน หล.



รูป ๔ - ๓ ค แสดงวิธีเพรอกเกิดแลททิสของจุดสะท้อนใน h_2l



รูป ๔ - ๓ ง แสดงวิธีเพรอกเกิดแลททิสของจุดสะท้อนใน h_3l



รูป ๔ - ๓๑ แสดงวิธีเพรอกเคิลแลททิสของจุดสะท้อนใน hko

3. การหาหมสมมาตรสามมิติของผลึก

จากภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์กที่เลเยอร์ $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ และ hko นำมาหา กังนัมิลเลอร์ของจุดสะท้อนโดยการวัด (ξ, θ) ของจุดสะท้อนแต่ละจุด แล้วเขียนรีซีเพรอสแควทิสของแต่ละเลเยอร์ดังแสดงในรูป (4-3) ได้จุดสะท้อนทั้งหมด 1199 จุด และพิจารณาเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนจากรีซีเพรอสแควทิสดังนี้

$h0l$	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มคือ
	$h00$; $h = 2n$
	$00l$; $l = 2n$
	$h0l$; มีจุดสะท้อนปรากฏโดยตลอด
$h1l$	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มคือ
	$h10$; $h = 2n$
	$o1l$; $l = 2n+1$
	$h1l$; มีจุดสะท้อนปรากฏโดยตลอด
$h2l$	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มคือ
	$h20$; $h = 2n$
	$o2l$; $l = 2n$
	$h2l$; มีจุดสะท้อนปรากฏโดยตลอด
$h3l$	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มคือ
	$h30$; $h = 2n$
	$o3l$; $l = 2n+1$
	$h3l$; มีจุดสะท้อนปรากฏโดยตลอด
hko	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มคือ
	hoo ; $h = 2n$
	oko ; $k = 2n$
	hko ; มีจุดสะท้อนปรากฏโดยตลอด

จากจุดสะท้อนที่ปรากฏใน $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ และ hko ทำให้สรุป
เป็นเงื่อนไขในการเกิดจุดสะท้อนได้ ดังแสดงในตาราง (4-2)

hkl	เงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อน
hkl	มีจุดสะท้อนได้ทุกจุด
hko	$h = 2n$
okl	$k+1 = 2n$
hoo	$h = 2n$
oko	$k = 2n$
ool	$l = 2n$

ตาราง 4-2 แสดงเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนของผลึก Nb_5As_3

จากเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนในตาราง (4-2) เมื่อเปรียบเทียบกับ International Table for Crystallography Vol. I พบว่าผลึกอยู่ในระบบออร์โธโรมบิก และอาจมีหมู่สมมาตรสามมิติได้ 2 อย่าง คือ $Pnma$ และ $Pn2_1a$ โดยผลึกที่มีหมู่สมมาตรสามมิติ $Pnma$ จะเป็นผลึกที่มีศูนย์กลางของสมมาตร (Centrosymmetric Crystal) แต่ผลึกที่มีหมู่สมมาตรสามมิติ $Pn2_1a$ เป็นผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตร (Noncentrosymmetric Crystal) ดังนั้น จึงต้องตรวจสอบว่าผลึก Nb_5As_3 เป็นผลึกที่มีศูนย์กลางของสมมาตรหรือเป็นผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตร โดยใช้ $N(Z)$ Test (2, 13)

การทดสอบผลึกโดยวิธี $N(Z)$ test นี้ผู้ที่เริ่มทำคือ E. R. Howells, D. C. Phillips, และ D. Rogers ในปี ค.ศ. 1949 โดยพิจารณาจากข้อมูลของความเข้มของจุดสะท้อน และได้กำหนดค่าของ $N(Z)$ เป็น 2 กรณีคือ

$N(z) = 1 - \exp(-z)$ สำหรับผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตร

$N(z) = \text{erf}(\frac{1}{2}z)^{\frac{1}{2}}$ สำหรับผลึกที่มีศูนย์กลางของสมมาตร

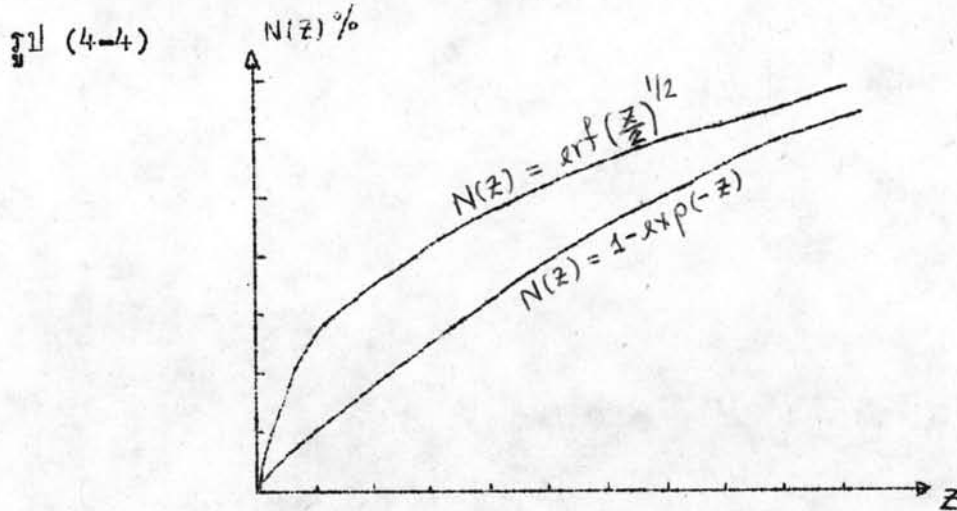
$$\text{เมื่อ } z = \frac{I}{(I)} \quad (4.1)$$

z มีค่าตั้งแต่ 0.1, 0.2, ..., 1.0 โดยการแทนค่า z ในสมการ $N(z)$ ทั้งสองจะได้ค่าดังแสดงในตาราง (4-3)

$N(z) \backslash z$.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	1.0
$1 - \exp(-z)$.00	9.52	18.13	25.92	32.97	39.35	45.12	50.34	55.07	59.34	63.21
$\text{erf}(\frac{1}{2}z)^{\frac{1}{2}}$.00	24.81	34.53	41.87	47.38	52.02	56.14	59.72	62.89	65.72	68.33

ตาราง 4-3 แสดงค่า $N(z)$ ตามทฤษฎี

นำค่า $N(z)$ จากตาราง (4-3) มาเขียนกราฟกับค่าของ z จะได้กราฟตาม



รูป (4-4) แสดงกราฟของ $N(z)$ & z ตามทฤษฎีโดยใช้ค่าจากตาราง (4-3)

ในการทำ $N(z)$ test จากข้อมูลความเข้มที่พิจารณาจากรีซีเพรอกเคิลแลททิส โดยการแบ่งจุดสะท้อนออกเป็นช่วง ๆ เริ่มตั้งแต่ $\sin \theta$ จาก 0 - 0.2, 0.2-0.4, 0.4-0.6 และที่ตำแหน่งของจุดสะท้อนแต่ละจุดบนรีซีเพรอกเคิลแลททิส เขียนค่าความเข้มของจุดสะท้อน และหากค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของจุดสะท้อนในแต่ละช่วงโดย

$$\langle I \rangle = \frac{\sum I}{M} \quad (4-2)$$

เมื่อ $\langle I \rangle$ คือความเข้มเฉลี่ยของจุดสะท้อนในแต่ละช่วง
 $\sum I$ คือผลบวกของความเข้มของจุดสะท้อนในแต่ละช่วง
 M คือจำนวนจุดสะท้อนในแต่ละช่วง โดยค่า M นี้รวมถึงจุดสะท้อนที่มีค่าความเข้มเป็นศูนย์ (Unobserved reflexion) แต่ไม่รวมจุดสะท้อนที่หายไปตามระบบของหมู่สมมาตรสามมิติ

ค่า $N(z)$ จากการทดลองนี้กำหนดว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างจำนวนจุดสะท้อนที่มีค่าความเข้มน้อยกว่า I เมื่อ $I = z \langle I \rangle$ กับจำนวนจุดสะท้อนทั้งหมดในแต่ละช่วง ดังนั้น

$$N(z) = \frac{n}{M} \quad (4-3)$$

เมื่อ n เป็นจำนวนจุดสะท้อนที่มีความเข้มน้อยกว่า I ที่ได้จากสมการ (4-1) สำหรับ z นั้น ๆ นำค่า $N(z)$ ที่ได้จากสมการ (4-3) ไปเขียนกราฟกับค่า z แล้วเปรียบเทียบกับกราฟที่ไควว่าไกด์เคียงกับกราฟเส้นโคในรูป (4-4) จึงสรุปได้ว่าผลึกมีศูนย์กลางของสมมาตรหรือไม่

ในกรณีของผลึก Nb_5As_3 แบ่งจุดสะท้อนบนรีซีเพรอกเคิลแลททิสเป็นช่วง ๆ ตั้งแต่ $\sin \theta$ จาก 0 - 0.2, 0.2 - 0.4, 0.4 - 0.6 ดังแสดงในรูป (4-5) และมีจำนวนจุดสะท้อนในแต่ละช่วงดังนี้

ในช่วงที่ 1 $\sin \theta$ จาก 0-0.2 มีจำนวนจุดสะท้อนทั้งหมด 56 จุด
 ในช่วงที่ 2 $\sin \theta$ จาก 0.2-0.4 มีจำนวนจุดสะท้อนทั้งหมด 235 จุด
 ในช่วงที่ 3 $\sin \theta$ จาก 0.4-0.6 มีจำนวนจุดสะท้อนทั้งหมด 380 จุด

ในช่วงที่ 1 หาค่าเฉลี่ยของความเข้มได้ 221.6 ถ้า $z = 0.1$ จากสมการ (4-1) จะได้ $I = 22.16$ พบว่าจำนวนจุดสะท้อนในช่วงที่ 1 ที่มีความเข้มน้อยกว่า 22.16 มีทั้งหมด 26 จุด ดังนั้น ในช่วงที่ 1

$$N(0.1) = \frac{26}{56} = 46.43\%$$

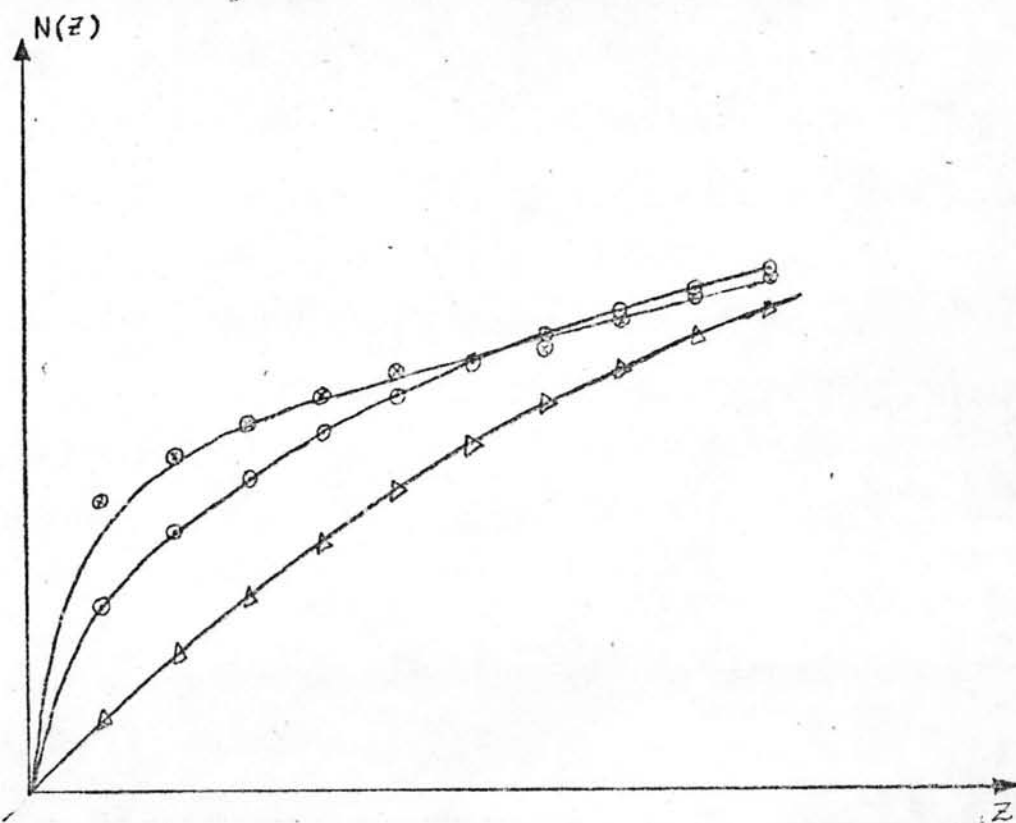
ถ้า $z = 0.2$ $I = 44.32$ และมีจุดสะท้อนที่มีความเข้มน้อยกว่า 44 ทั้งหมด 30 จุด

$$N(0.2) = \frac{30}{56} = 53.57\%$$

จากการคำนวณ $N(z)$ โดย $z = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ ในทุก ๆ ช่วงของ $\sin \theta$ ได้ค่าดังแสดงในตาราง 4-4 และนำค่าจากตาราง 4-4 ไปเขียนกราฟระหว่าง $N(z)$ กับ z ดังแสดงในรูป (4-6) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟที่ได้ทางทฤษฎีของ $N(z) = 1 - \exp(-z^2)$ กับ $N(z) = \text{erf}(\frac{1}{2}z)$ จะเห็นว่ากราฟ $N(z)$ ของผลึก Nb_5As_3 จะใกล้เคียงกับกราฟ $N(z) = \text{erf}(\frac{1}{2}z)$ จึงสรุปว่าผลึก Nb_5As_3 มีศูนย์กลางของสมมาตร จึงอยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ $Pnma$

$\sin \theta$	M^*	$\langle I \rangle$	N (0.1)	N (0.2)	N (0.3)	N (0.4)	N (0.5)	N (0.6)	N (0.7)	N (0.8)	N (0.9)	N (1.0)
.0 - .2	56	221.6	46.43	53.57	57.14	58.93	60.71	60.71	60.71	64.29	67.86	71.43
.2 - .4	235	135.1	25.33	36.0	43.0	51.11	55.55	56.89	59.56	62.22	63.11	66.22
.4 - .6	380	52.5	44.2	44.2	45.26	46.58	49.47	53.12	55.79	60.79	63.95	66.32
ค่าเฉลี่ย			38.65	44.59	48.47	52.21	55.42	56.91	58.69	62.43	65.17	67.99

ตาราง 4-4 แสดงค่า $N(z)$ ของผลึก Nb_5As_3 ในช่วง $\sin \theta$ ต่าง ๆ



รูป (๔ - ๖) เปรียบเทียบค่า $N(z)$ จากการทดลองและจากทฤษฎี

Δ : $N(z) = 1 - \exp(-z)$ เป็นค่าตามทฤษฎีของผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางของสมมาตร

⊙ : $N(z) = \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$ เป็นค่าตามทฤษฎีของผลึกที่มีศูนย์กลางของสมมาตร

⊠ : $N(z)$ ที่ได้จากผลึก Nb_5As_3

การหาค่าคงที่ของหน่วยเซลล์โดยการถ่ายภาพผลึกผง (14)

จากภาพถ่ายออกสซิลเลชันและไวส์เซนเบอร์เกอร์สามารถหาค่าประมาณของค่าคงที่ของหน่วยเซลล์คือ a , b และ c ได้ แต่ในการหาโครงสร้างของผลึกจำเป็นต้องทราบค่าคงที่ของหน่วยเซลล์อย่างละเอียด จึงนำค่าที่ได้มาปรับโดยอาศัยข้อมูลจากการถ่ายภาพผลึกผง ในการถ่ายภาพผลึกผงจะต้องบดผลึกให้เป็นผงและเค็มผงซิลิกอนซึ่งบริสุทธิ์ 99.99% ประมาณหนึ่งในสามของผลึกผงที่ใช้ ซิลิกอนที่ใช้จะเป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal Standard) สำหรับหาค่าดัชนีมิลเลอร์ของเส้นสะท้อน การถ่ายภาพผลึกผงใช้กล้องแบบโฟกัสของ Guinier - Hägg โดยก่อนที่จะถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึกจะต้องถ่ายภาพรังสีปฐมภูมิ (Primary beam) เพื่อใช้เป็นเส้นอ้างอิงในการวัดตำแหน่งของเส้นสะท้อนอื่น ๆ เมื่อถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แล้วก่อนนำฟิล์มไปล้างต้องทำสเกลบนฟิล์มก่อนเพื่อที่จะใช้สเกลนี้ในการวัดตำแหน่งของเส้นสะท้อน

ตำแหน่งของเส้นสะท้อนอ่านได้จากสเกลบนฟิล์ม โดยมีความสัมพันธ์กับมุมที่เกิดการสะท้อนดังนี้

$$\Theta_n = k (s_n - s_0)$$

- เมื่อ s_0 เป็นตำแหน่งของรังสีปฐมภูมิ
 s_n เป็นตำแหน่งของเส้นสะท้อนที่ n
 Θ_n เป็นมุมสะท้อนที่เป็นไปตามเงื่อนไขของแบรกก์
 k เป็นค่าคงที่ของกล้อง สำหรับกล้องแบบโฟกัสของ Guinier - Hägg k จะมีค่า 0.286

ตำแหน่งของเส้นสะท้อนจากซิลิกอน มุมที่ทำให้เกิดการสะท้อนและดัชนีมิลเลอร์ของเส้นสะท้อนจากซิลิกอนที่เป็นมาตรฐาน แสดงไว้ในตาราง (4-5)

เส้น	$(s-s_0)_{cal}$ (ม.ม.)	θ	h k l
1	49.725	14.2214	1 1 1
2	82.698	23.6517	2 2 0
3	98.117	28.0616	3 1 1
4	120.858	34.5655	4 0 0
5	133.527	38.1887	3 3 1
6	153.901	44.0518	4 2 2

ตาราง 4-5 แสดงตำแหน่ง, มุม และคัมมูลเสอร์ของเส้นสะท้อนจากซีลิกอน

จากการวัดตำแหน่งของเส้นสะท้อนจากผลึกสามารถหาค่า (s_1-s_0) ของซีลิกอนได้ ดังนั้นจึงเขียนกราฟระหว่าง $\theta/(s-s_0)_{obs}$ และ $(s-s_0)_{obs}$ จากกราฟจะหามุม θ_n ของเส้นสะท้อนที่ n โดยพิจารณาจากค่าตำแหน่ง s_n-s_0 ของกราฟ ซึ่งจากคัมมูล θ สามารถคำนวณค่า $(\sin^2\theta)_{obs}$ ได้

โดย $(\sin^2\theta)_{cal}$ พิจารณาจากสมการของแบรกก์

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\text{โดย } \frac{1}{d^2} = a^2 h^2 + b^2 k^2 + c^2 l^2 + 2hkab \cos \gamma + 2klbc \cos \alpha + 2lhac \cos \beta$$

สำหรับผลึกในระบบออร์โธมิค

$$\frac{1}{d^2} = a^2 h^2 + b^2 k^2 + c^2 l^2$$

$$\text{ดังนั้น } (\sin^2 \theta)_{\text{cal}} = \frac{\lambda^2}{4} (a^2 h^2 + b^2 k^2 + c^2 l^2)$$

สำหรับผลึกผงของ Nb_5As_3 ใช้เวลาถ่ายภาพนาน 3 ชั่วโมง เมื่อทำสเกล
แล้วนำฟิล์มไปล้างได้ฟิล์มดังแสดงในรูป (4-7)

รูป 4-7 ภาพถ่ายผลึกผงของผลึก Nb_5As_3

จากการวัดฟิล์ม ตำแหน่งของรังสีปฐมภูมิอยู่ที่ 18.915 มม. และวัดตำแหน่ง
ของเส้นสะท้อนอื่น ๆ ได้อีก 109 เส้น เมื่อนำค่า $(s_n - s_o)$ ของเส้นสะท้อนแต่ละเส้น
มาเปรียบเทียบกับค่า $(s_n - s_o)$ ของซีลิกอนในตาราง (4-5) พบว่าตำแหน่งของเส้น
สะท้อนของซีลิกอนจากการทดลอง $(s_n - s_o)_{\text{obs}}$ มีค่าดังนี้ 49.7, 82.59, 98.01,
120.675, 133.375, 153.7 โดยใช้เวลา จากตาราง (4-5) คำนวณค่า
 $\theta / (s - s_o)_{\text{obs}}$ ได้ดังแสดงในตาราง (4-6)

θ	$(s - s_o)_{\text{obs}}$	$\theta / (s - s_o)_{\text{obs}}$
14.2214	49.700	0.28614
23.6517	82.590	0.28637
28.0616	98.010	0.28631
34.5655	120.675	0.28643
38.1887	133.375	0.28632
44.0518	153.700	0.28637

ตาราง 4-6 แสดงค่าของ $(s - s_o)_{\text{obs}}$ และ $\theta / (s - s_o)_{\text{obs}}$ ของซีลิกอน

นำค่าของ $(s-s_0)_{obs}$ และ $\theta/(s-s_0)_{obs}$ มาเขียนกราฟซึ่งได้กราฟตามรูป (4-8) จากกราฟจะหาค่าของมุม θ และคำนวณ $(\sin^2 \theta)_{obs}$ ของเส้นสะท้อนแต่ละเส้นได้

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ } (\sin^2 \theta)_{cal} &= \frac{\lambda^2}{4} (a^2 h^2 + b^2 k^2 + c^2 l^2) \\ &= Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \end{aligned}$$

$$\text{เมื่อ } A = \frac{\lambda^2}{4} a^2, \quad B = \frac{\lambda^2}{4} b^2, \quad C = \frac{\lambda^2}{4} c^2$$

โดยการแทนค่า λ, a^*, b^*, c^* จะได้ $A = .000873, B = .04656, C = .00427$

$$\text{ดังนั้น } (\sin^2 \theta)_{cal} = .00087h^2 + .04656k^2 + .00427l^2$$

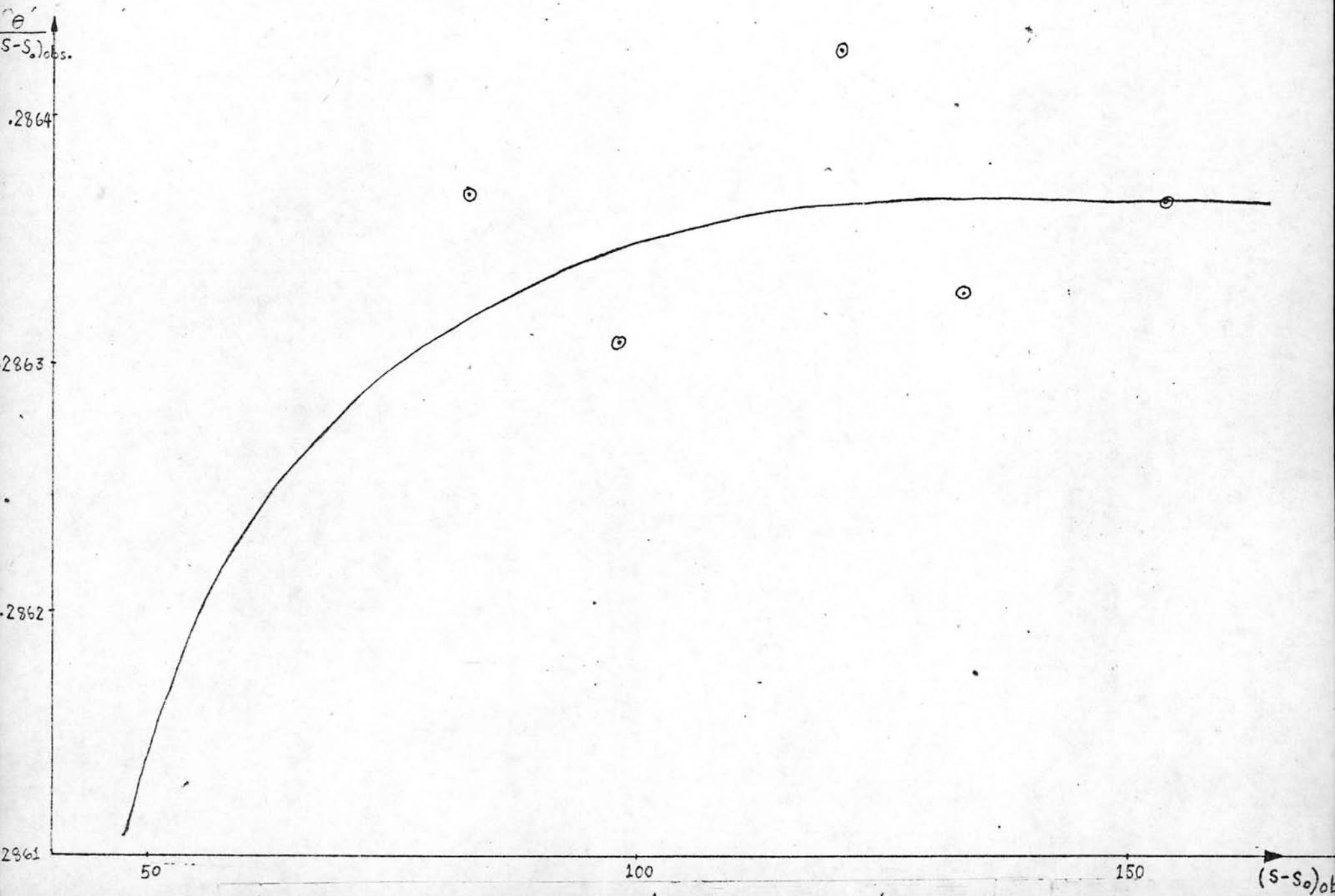
จากการเปลี่ยนค่า h, k, l จะหา $(\sin^2 \theta)_{cal}$ ได้ เมื่อนำ $(\sin^2 \theta)_{obs}$ มาเปรียบเทียบกับ $(\sin^2 \theta)_{cal}$ ทำให้หาค่าดัชนีมิลเลอร์ของเส้นสะท้อนได้

จากข้อมูลที่ได้นำค่า hkl ของเส้นสะท้อนไปคำนวณโดยใช้โปรแกรม CELSP เพื่อปรับความยาวของแกนซึ่งจะได้จากการเลือกค่า hkl จากเส้นสะท้อนที่มีความเข้มสูงและให้ค่าของ $(\sin^2 \theta)_{obs}$ และ $(\sin^2 \theta)_{cal}$ ใกล้เคียงกันมากที่สุด ในการคำนวณขั้นแรกได้เลือกเส้นสะท้อนจำนวน 22 เส้นและคำนวณ 2 รอบ แต่โปรแกรม CELSP นั้นสามารถใช้ข้อมูลของเส้นสะท้อนได้ถึง 50 เส้น ดังนั้นจึงได้เพิ่มข้อมูลของเส้นสะท้อนเป็น 49 เส้น และคำนวณอีก 2 รอบ ได้ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ คือ a, b, c และความเบี่ยงเบนมาตรฐานดังนี้

$$a = 26.072 (1) \text{ อังสตรอม}$$

$$b = 3.570 (1) \text{ อังสตรอม}$$

$$c = 11.788 (1) \text{ อังสตรอม}$$



แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(s-s_0)_{obs}$ และ $\theta / (s-s_e)_{obs}$

ตาราง 4-7 แสดงดัชนีการเลี้ยวเบนสะท้อนและเปรียบเทียบค่า $(\sin^2 \theta)_{obs}$ และ $(\sin^2 \theta)_{cal}$.

h k l	$(\sin^2 \theta)_{obs}$	$(\sin^2 \theta)_{cal}$	$\Delta \sin^2 \theta \times 10^{-5}$
4 0 3	.05235	.052466	11.6
1 0 4	.06911	.069207	9.7
9 0 1	.07487	.074984	11.4
4 0 4	.08231	.082302	.8
8 0 3	.09418	.09431	13.0
10 0 2	.10428	.104384	10.4
1 0 5	.10772	.107646	7.4
9 0 3	.10910	.109151	5.1
11 0 1	.10978	.109904	12.4
2 0 5	.11025	.110264	1.4
7 0 4	.11106	.111111	5.1
3 0 5	.11465	.114630	2.0
9 1 0	.11710	.117275	17.5
4 0 5	.12082	.120740	8.0
3 1 4	.12282	.122753	7.3
8 0 4	.12418	.124206	2.6
10 0 3	.12567	.125738	6.8
12 0 1	.13015	.129983	16.7
10 1 0	.13389	.133862	2.8
10 1 1	.13799	.138133	14.3
12 0 2	.14280	.14296	0.4
7 0 5	.14955	.149549	0.1
1 0 6	.15468	.154625	5.5
10 0 4	.15557	.155637	6.4
2 0 6	.15715	.157244	9.4

1
 01573 4-7 (08)

h	k	l	$(\sin^2\theta)_{\text{obs}}$	$(\sin^2\theta)_{\text{cal.}}$	$\Delta\sin^2\theta \times 10^{-5}$
3	0	6	.16152	.161609	8.9
8	0	5	.16264	.162645	0.5
12	0	3	.16404	.164150	11.0
5	1	5	.17524	.175159	8.1
13	0	3	.18586	.185975	11.5
1	2	0	.18697	.187121	15.1
14	0	3	.20948	.209546	6.6
3	0	7	.21710	.217131	3.1
16	0	2	.24058	.240572	0.8
1	1	7	.25654	.256709	16.9
3	1	7	.26369	.263693	0.3
8	0	7	.26500	.265146	14.6
12	1	5	.27897	.279046	7.6
18	0	0	.28282	.282852	3.2
4	0	8	.28730	.287306	0.6
8	2	5	.34888	.348898	1.2
13	2	2	.35103	.350863	16.7
7	1	8	.36279	.362677	11.3
18	0	5	.38948	.389625	14.5
7	1	9	.43515	.435282	13.2
19	1	5	.46859	.468487	10.3
12	0	9	.47155	.471655	10.5
22	0	4	.49075	.490866	11.6
21	1	4	.49990	.499889	1.1

ข้อมูลของความเข้ม

จากฟิล์มที่ใช้ในการรวบรวมข้อมูลของความเข้มใน h01 และ h11 เมื่อวัดค่าของ (ξ, θ) แล้วเขียนรีซีเพรอกเอดทิสเพื่อหาค่านีมิลเลอร์ของจุดสะท้อน ดังแสดงในรูป (4-3) พบว่า จำนวนจุดสะท้อนใน h01 และ h11 มี 601 และ 598 จุดตามลำดับ หลังจากหาค่านีมิลเลอร์ของจุดสะท้อนแล้ว จึงวัดความเข้มของจุดสะท้อน แต่ละจุดโดยการเปรียบเทียบความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์มกับสเกลของความเข้มที่ทำขึ้น

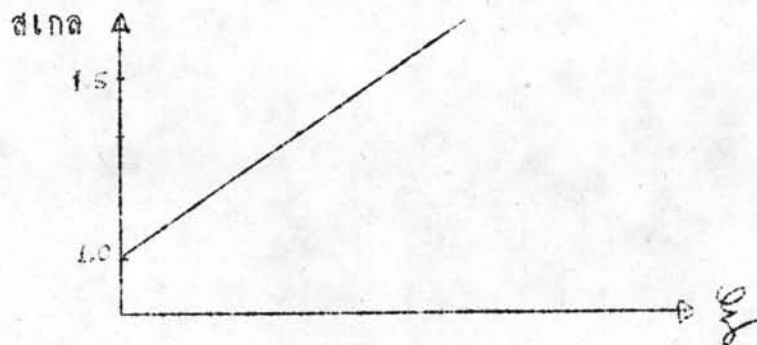
สเกลของความเข้มทำได้โดยเลือกจุดสะท้อนจุดใดจุดหนึ่งจากภาพถ่ายไวส์-เซนเบอร์กที่ h01 โดยเลือกจุดสะท้อนที่มีความเข้มสูงและมีรูปร่างกลมหรือมีลักษณะคล้ายกับจุดสะท้อนส่วนใหญ่ที่ปรากฏบนฟิล์ม จากนั้นถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กเฉพาะจุดสะท้อนจุดนี้เท่านั้น โดยการถ่ายภาพจะนับจำนวนรอบที่ผลึกหมุนไปและจุดสะท้อนจะมีความเข้มเท่ากับจำนวนรอบที่ผลึกหมุน เมื่อผลึกหมุนไ้จำนวนรอบที่ต้องการเลื่อนฟิล์มไปและถ่ายภาพจุดสะท้อนนี้โดยให้จำนวนรอบเปลี่ยนไป โดยวิธีนี้จะได้ความเข้มของจุดสะท้อนเป็นเลขจำนวนเต็ม ซึ่งมีค่าดังนี้ 372, 312, 262, 220, 185, 156, 131, 110, 92, 77, 65, 55, 46, 39, 32, 27, 23, 19, 16, 14, 11, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 สำหรับ 2 และ 1 จางมากจนวัดไม่ได้

นำสเกลความเข้มเปรียบเทียบกับความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์ม ถ้าจุดสะท้อนมีความเข้มใกล้เคียงกับความเข้มบนสเกล ถือว่าจุดสะท้อนมีความเข้มเกี่ยวกับความเข้มของจุดบนสเกล แต่ถ้าจุดสะท้อนมีความเข้มอยู่ระหว่างจุด 2 จุดบนสเกล ค่าความเข้มของจุดสะท้อนหาได้จากค่าความเข้มเฉลี่ยของจุด 2 จุดบนสเกล ในแต่ละเลเยอร์มีฟิล์มที่ต้องการวัด 9 แผ่น เมื่อวัดความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์มแต่ละแผ่นแล้วจะต้องปรับความเข้มของจุดสะท้อนไปสู่ความเข้มของฟิล์มแผ่นแรกแล้วจึงหาค่าเฉลี่ยของความเข้มของจุดสะท้อนทุกจุด

การแก้ความผิดพลาดของความเข้มของจุดสะท้อน

การวัดความเข้มของจุดสะท้อนโดยการเปรียบเทียบกับสเกลที่ทำขึ้นจะมีข้อผิดพลาดได้หลายประการ ดังนั้นเพื่อให้ได้ค่าของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ดี จึงต้องแก้ไขข้อมูลของความเข้มโดยพิจารณาจาก

1. ลักษณะของจุดสะท้อนบนฟิล์ม พบว่าจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มในช่วงค่า ξ สูง ๆ จุดสะท้อนจะเริ่มแยกออกจากกัน ทั้งนี้เพราะรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ประกอบด้วยความยาวคลื่น 2 ค่าคือ $M_0K\alpha_1$ และ $M_0K\alpha_2$ ดังนั้นจุดสะท้อนทุกจุดจะมีรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 2 ค่า ในช่วงของ ξ มีค่าน้อยจุดสะท้อนที่เกิดจาก $M_0K\alpha_1$ และ $M_0K\alpha_2$ จะซ้อนกันสนิทจึงเห็นเป็นจุดเดี่ยว ๆ แต่ถ้า ξ มีค่าเพิ่มขึ้นจุดสะท้อนที่เกิดจาก $M_0K\alpha_1$ และ $M_0K\alpha_2$ จะเริ่มแยกจากกัน ในการวัดความเข้มของจุดสะท้อนนั้น จะวัดความเข้มของจุดที่มีความเข้มสูง การแก้ความผิดพลาดของความเข้มเนื่องจากการแยกกันของจุดสะท้อน ทำได้โดยการวัดค่า ξ ของจุดสะท้อนที่เริ่มแยกจากกัน และวัด ξ ของจุดสะท้อนที่แยกจากกันเป็น 2 จุด แล้วนำค่า ξ ทั้งสองค่าไปเขียนกราฟ โดยกำหนดว่า ณ ตำแหน่งที่จุดสะท้อนเริ่มแยกจากกันมีค่าสเกลเป็น 1 และตำแหน่งที่จุดสะท้อนแยกเป็น 2 จุด มีค่าสเกลเป็น 1.5 เมื่อเขียนกราฟระหว่าง ξ กับสเกลของจุดทั้งสองจะได้กราฟตามรูป (4-9) จากนั้นจึงวัดค่า ξ ของจุดสะท้อนแล้วหาสเกลจากกราฟ นำสเกลไปคูณกับความเข้มที่วัดได้ในตอนแรกซึ่งจะทำให้ได้ค่าของความเข้มถูกต้องขึ้น สำหรับจุดสะท้อนที่แยกจากกันเป็น 2 จุดนั้น ใช้สเกล 1.5 คูณกับความเข้มเดิม



รูป (4-9) แสดงกราฟของ ξ และสเกลเพื่อแก้ความผิดพลาดของความเข้ม

2. ลอเรนซ์ และโพลาไรเซชันแฟกเตอร์⁽⁹⁾ (Lorentz and Polarization Factor) แบ่งพิจารณาได้ดังนี้

2.1 โพลาไรเซชันแฟกเตอร์ เกิดขึ้นเนื่องจากรังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นรังสีที่ไม่โพลาไรซ์ คือมีเวกเตอร์ของสนามไฟฟ้าในทุกทิศทาง เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกแล้วสะท้อนตามเงื่อนไขของแบรกก์ รังสีสะท้อนจะเป็นรังสีโพลาไรซ์ จึงทำให้ความเข้มของจุดสะท้อนลดลงด้วยแฟกเตอร์ P ซึ่งเรียกว่าโพลาไรเซชันแฟกเตอร์โดย

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

เมื่อ θ เป็นมุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำกับผลึก

2.2 ลอเรนซ์แฟกเตอร์ เกิดขึ้นเนื่องจากการหมุนของผลึกซึ่งทำให้จุดรีซีเพรอนเกิดแลทธิส แต่ละจุดเคลื่อนที่เข้ามาตัดทรงกลมสะท้อนในเวลาต่าง ๆ กัน โดยเวลาที่ใช้จะขึ้นกับตำแหน่งของจุดบนรีซีเพรอนเกิดแลทธิส ค่าของลอเรนซ์แฟกเตอร์นั้นจะมีค่าต่างกันสำหรับการถ่ายภาพแต่ละชนิด ในการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กที่เดเยอร์ไลน์ที่ศูนย์กลางลอเรนซ์แฟกเตอร์ (L) กำหนดดังนี้

$$\frac{1}{L} = \sin 2\theta$$

สำหรับในเดเยอร์ไลน์อื่น ๆ ค่าลอเรนซ์แฟกเตอร์มีค่าเป็น

$$\frac{1}{L} = \cos^2 \mu \sin 2\theta$$

เมื่อ μ เป็นมุมที่ผลึกเบนไปจากแนวตั้งฉากกับรังสีเอ็กซ์ (Inclination Angle)

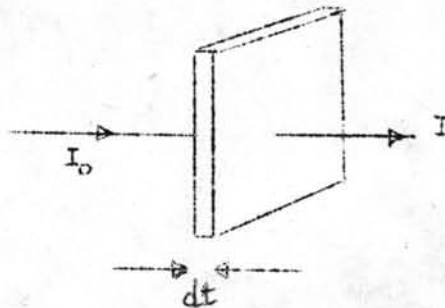
โดยปกติลอเรนซ์แฟกเตอร์ และโพลาไรเซชันแฟกเตอร์ จะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กันทุกครั้งที่เกิดจุดสะท้อน ดังนั้นในการแก้ความผิดพลาดของความเข้มจึงทำพร้อม ๆ กันโดยที่

$$\frac{1}{LP} = \frac{2 \cos^2 \mu \sin 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}$$

ในการแก้ความเข้มของจุดสะท้อนเนื่องจากลอเรนซ์และโพลาไรเซชันแฟคเตอร์ของผลึก Nb_5As_3 นั้นใช้คำนวณจากโปรแกรม LPARL

3. การดูดกลืนและการหายไปของรังสีเอ็กซ์ (Absorption and Extinction of X-Ray) แบ่งพิจารณาเป็นแต่ละกรณี คือ

3.1 การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะมีส่วนถูกดูดไว้ โดยปริมาณของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกดูดนั้นจะขึ้นกับขนาดของผลึกและความเข้มของรังสีที่เข้า เมื่อให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความเข้ม I_0 ตกกระทบผลึกหนา dt ดังแสดงในรูป (4-10) แล้วปริมาณความเข้มลดลง dI จะได้ว่า

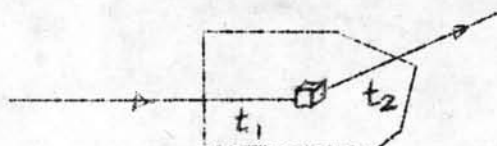


รูป 4-10 แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบและเลี้ยวเบนจากผลึก

$$\begin{aligned} -dI &\propto I dt \\ &= \mu I dt \\ \frac{dI}{I} &= -\mu dt \\ I &= I_0 e^{-\mu t} \end{aligned}$$

เมื่อ μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนตามเส้นของผลึก

พิจารณาเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกแล้วเกิดการสะท้อนโดยมีระยะที่รังสีเอ็กซ์ผ่านผลึกเป็น $t_1 + t_2$ ดังแสดงในรูป (4-11)



รูป 4-11 แสดงระยะทางของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบและเลี้ยวเบนจากผลึก

พิจารณาการดูดกลืนของรังสีภายในปริมาตร dv รังสีสะท้อนจะมีความเข้ม

$$I = I_0 e^{-\mu(t_1+t_2)}$$

ถ้าคิดตลอดทั้งผลึก ความเข้มของรังสีสะท้อน คือ

$$I = \int I_0 e^{-\mu(t_1+t_2)} dv$$

ในกรณีที่ไม่มี การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ ความเข้มของรังสีสะท้อนเนื่องจากผลึก คือ

$$I = \int I_0 dv$$

โดยการกำหนดหาค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่าน (Transmission factor = T) ว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีสะท้อนเมื่อมีการดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์กับความเข้มของรังสีสะท้อนเมื่อไม่มี การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์

$$T = \frac{\int I_0 e^{-\mu(t_1+t_2)} dv}{\int I_0 dv}$$

$$T = \frac{\int e^{-\mu(t_1+t_2)} dv}{V}$$

เมื่อ V เป็นปริมาตรของผลึก

ค่า T จะขึ้นกับปริมาตรของผลึก พิจารณาผลึกที่เป็นทรงกระบอกยาว L รัศมี R และมีพื้นที่หน้าตัด A

$$dv = LdA$$

$$T = \frac{\int e^{-\mu(t)} LdA}{LA}$$

$$= \frac{1}{\pi R^2} \int e^{-\mu t} dA$$

ถ้าทางเดินของรังสีเอ็กซ์ในผลึกมีค่าเป็นจำนวนเศษส่วนของรัศมี

$$t = xR$$

ดังนั้น

$$T = \frac{1}{\pi R^2} \int e^{-\mu xR} dA$$

ค่า T จะได้จาก International Table for Crystallography Vol. II โดยดูจากค่าของ R ที่มุมต่าง ๆ

ผลึก Nb_5Ab_3 เป็นทรงกระบอกรัศมี $R = 17.64 \times 10^{-4}$ cm.
 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของอะตอม (μ_a) ของ Nb = 264×10^{-23} cm².
 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของอะตอม (μ_a) ของ As = 867×10^{-23} cm².
 จะหา μ จากสมการ

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{V} \sum n_i (\mu_a)_i \\ &= \frac{1}{1081.6 \times 10^{-24}} (40 \times 264 + 16 \times 867) \times 10^{-23} \\ &= 290.015\end{aligned}$$

$$\mu_R = 0.511 = 0.5$$

จาก International Table for Crystallography Vol. II ค่าของ μ_R ที่มุมต่าง ๆ ดังแสดงในตาราง (4-8)

$\mu_R = 0.5$	θ	0	22.5	45	67	90
	T	2.08	2.055	1.99	1.926	1.9

ตาราง 4-8 แสดงค่าของ T ที่มุมต่าง ๆ

จากตาราง (4-8) ค่าของ T ที่มุม = 0°, 22.5°, 45°, 67° และ 90° ในการคำนวณแก้การดูดกลืนของรังสีเอกซ์โดยใช้โปรแกรม LPARL

3.2 การหายไปของรังสีเอกซ์ เป็นการลดลงของความเข้มของรังสีสะท้อนที่เกิดขึ้น ณ จุดที่เกิดการสะท้อนตามเงื่อนไขของแบรกก์ การหายไปของรังสีเอกซ์แบ่งเป็น 2 ชนิด

3.2.1 การหายไปแบบปฐมภูมิ (Primary Extinction) เกิดขึ้นในผลึกที่สมบูรณ์ เนื่องจากมีการสะท้อนหลาย ๆ ครั้งของรังสีสะท้อน และรังสี

สะท้อนเหล่านี้เกิดการแทรกสอดแบบทำลายทำให้ความเข้มของรังสีสะท้อนที่ตกบนฟิล์มลดลง ในการแก้การหายไปแบบปฐมภูมิทำได้โดยการเลือกผลึกเดี่ยวที่มีขนาดเล็ก ๆ เพื่อป้องกันกาสะท้อนหลาย ๆ ครั้ง

3.2.2 การหายไปแบบทุติยภูมิ (Secondary Extinction)

เกิดขึ้นในผลึกที่ไม่สมบูรณ์จึงไม่เกิดการสะท้อนหลายครั้ง แต่จะมีการดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์เพิ่มขึ้น μ ตำแหน่งที่เกิดการสะท้อน ซึ่งทำให้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก μ เป็น μ_{eff} โดย

$$\mu_{eff} = \mu + \Delta\mu$$

ค่า $\Delta\mu$ ที่เพิ่มขึ้นนี้จะขึ้นกับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้น การแก้การหายไปแบบทุติยภูมิทำได้โดยการใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นต่ำ

4. อิทธิพลจากอุณหภูมิ (Temperature Effect) ในการแก้ความผิดพลาดของความเข้มที่กล่าวมานั้นพิจารณาเมื่ออะตอมหนึ่งโดยมีค่าสตรักเจอร์แฟกเตอร์

$$F_{hk\ell} = \sum_j f_j \exp i(\pi x_j + \pi y_j + \pi z_j)$$

เมื่อ f_j เป็นปัจจัยการกระเจิงของอะตอม เมื่ออะตอมหนึ่ง ปัจจัยการกระเจิงของอะตอมมีค่าคงที่ โดย $f_j = f_{0j}$

ถ้าพิจารณาเมื่ออะตอมมีการสั่นเนื่องจากอุณหภูมิปัจจัยการกระเจิงของอะตอมจะมีค่าเปลี่ยนไปดังสมการ

$$f_j = f_{0j} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

เมื่อ f_j = ปัจจัยการกระเจิงของอะตอม j เมื่ออะตอมมีการสั่น

f_{0j} = ปัจจัยการกระเจิงของอะตอม j เมื่ออะตอมหยุดนิ่ง

B = เฮอร์มันดพารามิเตอร์ของอะตอม j

โดย $B = 8 \pi^2 d^2$ เมื่อ d เป็นแอมพลิจูดของการสั่นของอะตอม

เมื่อหาความเข้มข้นเฉลี่ยของจุดสะท้อนแล้วได้แก่ความผิดพลาดของความเข้มข้น เนื่องจากการแยกกันของจุดสะท้อนบนฟิล์มโดยการคำนวณด้วยเครื่องคิดเลข จากนั้นจึงใช้คอมพิวเตอร์ในการคำนวณโดยอาศัยโปรแกรม LPARL ในการแก้ความผิดพลาดเนื่องจากการดูดกลืนและการแก๊สเรย์และโพราไรเซชันแฟลคเตอร์โดยใช้ค่า T จากตาราง 4-8 ผลจากโปรแกรมนี้จะได้อค่า $|F_{hk1}|^2$ ซึ่งนำไปใช้คำนวณหาโครงสร้างของผลึก

การหาโครงสร้างของผลึก

การหาโครงสร้างของผลึก คือ การหาตำแหน่งอะตอมทั้งหมดใน 1 หน่วยเซลล์ ดังนั้นจะต้องการสูตรของสารประกอบและจำนวนโมเลกุลของสารประกอบนั้นใน 1 หน่วยเซลล์ ซึ่งหาได้จากสมการ

$$n = \frac{DV}{M \times 1.66 \times 10^{-24}}$$

- เมื่อ
- v = ปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์เป็น (ซม.)³
 - M = น้ำหนักโมเลกุลของผลึก
 - D = ความหนาแน่นของผลึกเป็นกรัมต่อ (ซม.)³
 - n = จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์

การหาความหนาแน่นของผลึก Nb_5As_3 ทำได้โดยการแทนที่น้ำ จากการทดลองได้ความหนาแน่นของผลึก Nb_5As_3 เป็น 8.32 ± 0.01 กรัม ต่อ ซม.³ น้ำหนักโมเลกุลของผลึกมีค่า 698.28 และมีปริมาตร 1097.04×10^{-24} ซม.³

$$n = \frac{8132 \times 1097.04 \times 10^{-24}}{698.28 \times 1.66 \times 10^{-24}}$$

$$= 7.87$$

แต่จำนวนโมเลกุลต้องมีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์จึงประกอบด้วยโมเลกุลของ Nb_5As_3 8 โมเลกุล ซึ่งมี Nb 40 อะตอม และ As 24 อะตอม

1. การหาค่าเทอร์มอลพารามิเตอร์โดยการทำวิลสันพลอต (Wilson plot) (2,4,9)
พิจารณาสมการของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$\text{โดย } f_j = f_{0j} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

$$\text{ดังนั้น } F_{hkl} = \sum_j (f_{0j} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

จะเห็นว่าในการคำนวณสตรัคเจอร์แฟคเตอร์นั้นต้องทราบตำแหน่งอะตอม (xyz)

ในผลึก และค่าของเทอร์มอลพารามิเตอร์ B ของอะตอมในผลึก (9)

A.J.C. Wilson ได้หาค่าของเทอร์มอลพารามิเตอร์โดยใช้ข้อมูลของ $|F_{hkl}|^2$ โดยการแบ่งจุดสะท้อนออกเป็นช่วง ๆ ตามค่าของ $\sin \theta$ จาก $\sin \theta$ ตั้งแต่ 0 - 0.2, 0.2 - 0.3, 0.3 - 0.4, 0.4 - 0.5... จากนั้นจึงหาความเข้มเฉลี่ย (\bar{I}_{rel}) ของจุดสะท้อนในแต่ละช่วงเมื่อ

$$\bar{I}_{rel} = \langle |F_{hkl}|^2 \rangle$$

โดยกำหนดความเข้มเฉลี่ยทางทฤษฎีเป็น

$$\begin{aligned} \bar{I}_{abs} &= \sum_j f_j^2 \\ &= \sum_j f_{0j}^2 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \end{aligned}$$

ถ้าให้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มเฉลี่ยในแต่ละช่วงกับความเข้มเฉลี่ยทางทฤษฎีเป็น

$$\begin{aligned} \bar{I}_{rel} &= C \bar{I}_{abs} \\ &= C \sum_j f_{0j}^2 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \end{aligned}$$



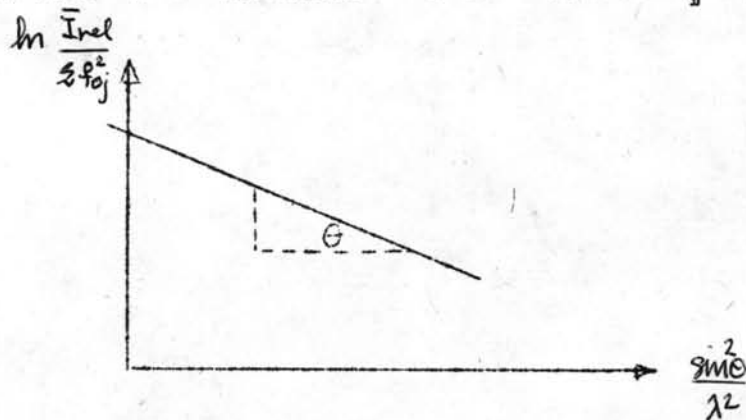
ในการหา B โดยวิธีนี้ถือว่า ค่า B ของทุกอะตอมในผลึกมีค่าเท่ากัน

$$\bar{I}_{rel} = C e^{-2B \sin^2 \theta} / \lambda^2 \sum_j f_{oj}^2$$

$$\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_j f_{oj}^2} = C e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

$$\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_j f_{oj}^2} = \ln C - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

ค่าของ f_{oj} ดูจาก (International Table for Crystallography Vol. IV) ดังนั้นถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_j f_{oj}^2}$ และ $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีความชัน $-2B$ และตัดแกน Y ที่ $\ln C$ ดังแสดงในรูป (4-12)

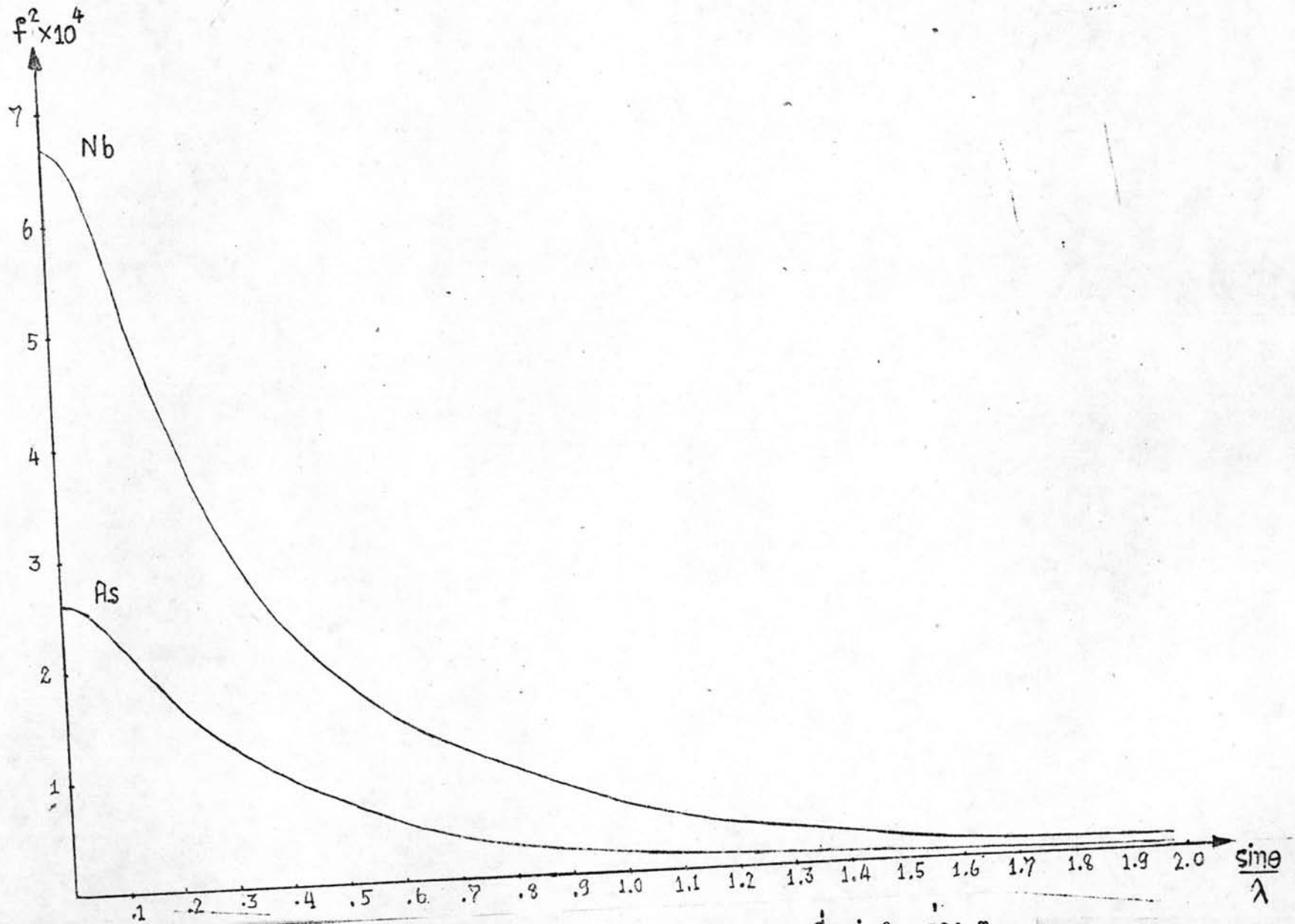


รูป 4-12 แสดงกราฟของ $\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_j f_{oj}^2}$ และ $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ตามทฤษฎี

ในกรณีของผลึก Nb_5As_3 ได้แมงค่า $\sin \theta$ ออกเป็น 6 ช่วง ตั้งแต่ $0 - 0.2$, $0.2 - 0.3$, $0.3 - 0.4$, $0.4 - 0.5$, $0.5 - 0.6$ และ $\sin \theta$ มากกว่า 0.6 ขึ้นไปตามรูป(4-13) และหาค่า \bar{I}_{rel} ของแต่ละช่วงดังแสดงในตาราง (4-9) ค่าของ f_{oj} ของ Nb และ As ได้จาก International Table for Crystallography Vol. IV ซึ่งบอกค่า f_{oj} ของ Nb และ As ที่ $\sin \theta / \lambda$ ตั้งแต่ 0 , 0.1 , 0.2 ดังนั้นจึงต้องเขียนกราฟของ f_{oj}^2 กับ $\sin \theta / \lambda$ ตามรูป 4-14 แล้วจึงหา f_{oj}^2 ของ Nb และ As ที่ $\sin \theta / \lambda$ ที่ต้องการ และหาค่า $\ln \bar{I}_{rel} / \sum_j f_{oj}^2$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0	0	-	0	-	0	-	541.6	-	100.0	-	0	-	30.5	-	0	-	94.2	-	19.0	-	277.9	-	31.3	-	23.7	-
1	-	0	0	6.5	157.2	73.5	56.1	41.7	177.7	222.9	0	27.3	50.4	42.9	374.1	36.7	40.2	0	341.9	0	0	53.0	31.3	0	0	0
2	0	0	0	0	59.1	916.3	102.1	144.1	302.7	0	231.5	61.2	27.1	42.2	0	34.3	0	81.0	34.9	0	0	0	0	0	0	53.8
3	-	0	0	40.2	0	232.0	374.1	572.5	248.9	0	132.3	17.9	38.1	270.2	113.8	36.1	43.1	76.3	0	13.0	0	0	54.9	0	0	30.2
4	0	0	0	35.7	160.3	852.3	0	160.9	944.9	481.8	145.8	245.1	271.7	146.0	210.9	34.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21.4
5	-	0	6.1	31.7	187.1	183.1	0	230.3	23.9	0	533.9	130.1	25.7	970.1	92.6	114.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	29.2	9.8	15.6	0	4.4	217.5	0	0	20.5	16.7	105.1	0	302.5	0	16.4	68.4	0	34.4	0	0	55.0	0	0	34.4
7	-	4.6	1.9	0	164.4	716.5	7.2	8.3	0	209.0	16.6	87.7	0	60.4	0	0	0	0	38.7	41.4	0	42.1	0	0	35.5	0
8	3.7	44.6	7.4	245.6	944.3	14.6	202.4	148.6	35.2	6.8	67.6	39.4	41.9	273.9	225.4	61.1	102.8	42.2	126.7	45.1	0	69.0	0	0	0	11.1
9	-	107.3	204.4	216	17.9	442.5	91.5	534.2	29.9	63.0	0	31.4	297.6	115.3	192.5	46.3	33.6	19.2	0	20.9	0	0	0	0	0	30.2
10	422.6	252.5	245.0	1366.1	9.5	34.0	228.8	9.1	233.4	124.8	35.2	371.1	13.8	0	40.4	33.8	0	15.3	75.8	24.1	51.9	65.6	0	0	0	0
11	-	1131.1	0	0	16.9	0	277.8	0	37.0	128.1	0	47.1	20.0	110.0	197.7	39.5	0	49.5	0	21.2	0	0	0	0	0	23.5
12	30.4	238.9	642.0	617.5	326.1	513.8	0	31.7	262.3	712.7	50.3	37.0	55.0	71.6	105.3	0	26.1	0	82.1	46.3	0	0	0	0	0	23.4
13	-	7.8	0	360.5	15.2	247.5	10.4	42.0	43.3	432.6	43.0	560.0	70.7	132.1	0	0	41.1	0	0	121.4	0	0	0	0	0	29.1
14	140.4	574.3	145.3	112.2	132.2	108.4	4.8	5.3	183.7	207.0	24.2	180.1	0	0	0	13.7	38.6	0	78.5	0	0	0	0	0	0	0
15	-	0	27.3	35.1	824	28.4	138.6	30.3	86.0	150.6	63.5	373.2	0	63.9	103.0	22.3	42.2	58.2	0	0	0	23.5	0	0	0	0
16	24.1	112.2	315.5	104.3	0	323.5	11.9	274.1	123.8	8.5	56.0	640.1	0	29.0	60.3	44.2	266.0	24.5	0	21.4	0	0	0	0	0	0
17	-	658.0	762.0	90.1	129.1	157.3	16.5	241.4	13.0	14.1	0	59.5	0	34.6	64.2	0	133.4	0	0	0	55.3	0	0	0	22.9	0
18	95.5	39.2	0	54.6	11.4	426.0	11.5	0	54.4	93.0	443.3	0	83.9	0	79.1	0	0	26.9	46.5	0	0	0	0	0	0	0
19	-	145.5	0	207.4	0	220.2	692.9	22.7	17.5	60.0	0	0	0	51.6	52.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	22.4	342.2	105.4	16.8	119.5	78.8	8.4	14.5	54.6	51.6	131.7	90.7	0	85.2	274.2	120.3	0	0	0	66.5	23.8	0	0	0	0
21	-	14.8	301.4	418.7	54.6	180.2	33.5	14.1	9.4	44.4	65.1	32.4	60.4	0	0	0	22.8	104.5	0	0	0	0	0	0	0	0
22	240.1	93.5	0	0	45.0	0	56.8	172.0	436.3	0	0	0	56.8	55.4	47.4	38.0	20.2	21.3	0	0	0	0	19.7	0	0	0
23	-	24.0	148.6	0	55.4	175.7	0	0	518.4	0	0	265.0	0	62.4	36.3	241.7	32.6	21.6	41.3	34.9	0	0	0	0	0	0
24	33.1	53.9	220.4	8.3	34.2	176.5	0	322.7	0	129.9	120.7	148.4	0	17.4	43.3	55.4	41.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	-	50.1	18.6	19.1	7.2	87.8	32.9	47.5	112.9	322.2	71.5	154.9	64.3	23.8	110.7	0	45.8	22.1	0	0	0	0	0	0	0	0
26	544.5	52.7	0	0	13.2	0	272.7	51.5	42.6	117.6	78.9	48.6	0	61.0	0	0	46.5	0	0	0	93.6	0	0	0	0	0
27	-	0	312.5	340.1	0	190.0	0	100.5	14.1	22.4	0	0	47.2	0	0	59.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	123.5	71.7	997.4	128.2	179.2	0	42.2	246.1	56.1	33.4	0	143.3	0	87.5	0	81.5	0	30.5	0	0	0	0	0	0	0	0
29	-	46.5	67.9	0	0	0	30.0	74.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14.3	0	0	23.3	14.7	0	0	0	0
30	14.4	0	0	65.4	41.6	30.2	74.6	40.1	0	38.5	0	112.5	108.4	0	0	113.2	49.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	-	64.6	51.8	325.5	0	0	60.0	20.4	65.1	17.0	0	0	0	71.4	0	0	0	23.5	0	31.8	0	0	0	0	0	0
32	0	0	51.8	272.4	29.4	0	0	32.4	0	0	511.7	35.3	0	97.4	0	0	0	23.7	51.7	0	45.1	0	0	0	0	0
33	-	0	49.1	114.8	0	245.3	0	0	69.7	51.4	0	0	0	96.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	88.6	0	0	0	29.2	0	0	0	0	53.0	0	0	0	0	48.4	0	149.5	0	0	43.1	0	0	0	0	0	0
35	-	0	80.1	0	0	0	23.4	101.8	0	0	0	0	0	85.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	0	38.6	0	64.7	40.1	23.4	0	22.9	488.9	102.4	102.6	95.5	62.1	0	46.3	0	0	0	0	53.8	0	0	0	0	0	0
37	-	37.2	0	0	0	21.2	124.3	25.6	0	0	0	0	0	0	40.8	0	0	47.6	0	0	0	0	0	0	0	0
38	50.4	205.1	0	94.9	21.5	18.8	0	69.2	94.8	45.3	0	0	0	65.7	0	0	0	43.4	0	0	0	0	0	0	0	18.4
39	-	152.2	114.8	28.2	0	0	36.4	30.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	690.8	102.1	0	22.7	0	0	218.1	0	0	98.5	0	0	0	66.0	0	0	0	94.7	54.8	0	0	19.6	0	0	0	0
41	-	0	135.4	33.5	0	185.4	49.1	0	0	0	0	0	0	62.8	0	0	0	0	0	0	19.6	0	0	0	0	0
42	0	105.4	99.1	0	0	42.4	0	62.1	0	53.1	0	0	0	55.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	-	0	21.1	0	87.5	43.5	0	0	30.3	30.8	0	0	0	67.7	67.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	93.8	0	0	51.9	0	0	46.2	35.1	42.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	-	0	0	0	72.6	79.4	0	0	0	23.6	0	0	55.7	55.3	0	0	0	0	0	0	0	16.7	0	0	0	0
46	45.1	0	0	0	0	65.4	0	0	0	31.7	67.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13.2	0	0	0	0	0
47	-	0	0	0	81.4	31.2	0	0	94.2	0	0	83.2	47.1	46.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	134.8	0	0	46.9	0	0	0	0	0	31.8	0	0	54.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	-	0	57.7	0	0	23.4	0	0	43.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	69.4	0	0	71.5	0	83.6	67.7	0	0	35.4	0	0	0	0	0	0	82.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	-	0	47.8	0	0	0	0	0	42.1	0	0	0	0	42.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52	23.9	0	0	31.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
53	-	0	0	0	0	0	0	0	53.2	89.7	0	74.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31.4	0	0	0	0
54	0	0	0	23.4	0	0	0	0	0	19.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
55	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19.3	24.4	0	0	0	0
57	-	48.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	125.8	0	0	0	31.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
59																										
60																										

รูป ๔ - ๑๓ แสดงการแบ่งช่วงของ $|F_0|^2$ ของจุดสะท้อนใน hol สำหรับท่า Wilson Plot.



แสดงค่า f^2 ของ Nb และ As ที่ $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ต่าง ๆ

ดังแสดงในตาราง 4-9

$\sin \theta$	$\sin \theta / \lambda$	$\sin^2 \theta / \lambda^2$	\bar{I}_{rel}	$\sum_j f_{0j}^2$	$\ln \bar{I}_{rel} / \sum_j f_{0j}^2$
0. - 0.2	.28141	.07919	221.60	45700	- 5.33
0.2- 0.3	.42211	.17817	147.28	30700	- 5.34
0.3- 0.4	.56282	.31676	125.38	21500	- 5.14
0.4- 0.5	.70353	.49495	68.20	15800	- 5.44
0.5- 0.6	.84423	.71272	42.83	11500	- 5.56

ตาราง 4-9 แสดงค่าของ $\ln \bar{I}_{rel} / \sum_j f_{0j}^2$ ที่ $\sin \theta$ ต่าง ๆ

นำค่าจากตาราง 4-9 ไปเขียนกราฟซึ่งได้กราฟตามรูป(4-15)

หาค่าของ B จากความชันของกราฟโดย

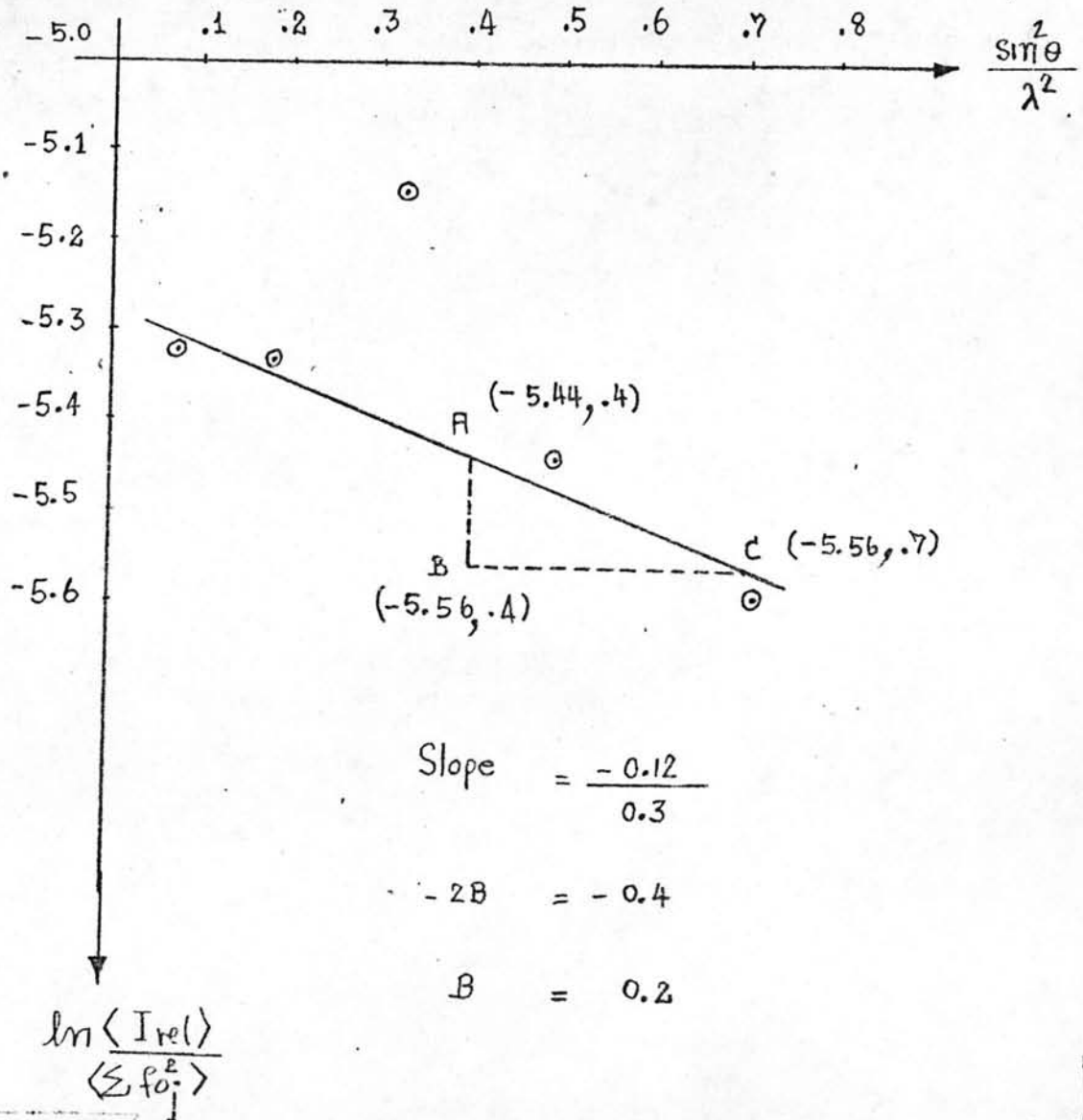
$$\tan \theta = \frac{AB}{BC}$$

$$B = 0.2$$

ดังนั้นในการคำนวณขั้นต้นจึงใช้ค่า $B = 0.2$ สำหรับอะตอมของ Nb และ As

2. การหาค่าแห่งอะตอมโดยใช้แพทเทอर्सันฟังก์ชัน

จากข้อมูลที่ได้จากโปรแกรม LPARL ซึ่งได้ค่า $|F_{hkl}|^2$ ทำให้สามารถหาแผนภาพแพทเทอर्सันได้ ในการทำแผนภาพแพทเทอर्सันจะต้องพิจารณาถึงระบบและหมู่สมมาตรสามมิติของผลึก สำหรับผลึก Nb_5As_3 อยู่ในระบบออร์โธรมบิก มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น $Pnma$ ซึ่งจาก International Table for Crystallography Vol. I ได้แสดงตำแหน่งอะตอมที่เป็นไปได้ คือตำแหน่งทั่วไป (General Positions) และตำแหน่งพิเศษ (Special Positions) อีก 3 ตำแหน่ง คือ



รูป ๔ - ๑๕ แสดงกราฟที่ได้จากการทำ Wilson Plot เพื่อหาค่า B

ตำแหน่งทั่วไป x, y, z $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z},$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ $x, \frac{1}{2} - y, z$ $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$

ตำแหน่งพิเศษ 4c $x, \frac{1}{4}, z$ $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$ $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$

4b $0, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

4a $0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

โดยที่ตำแหน่งพิเศษจะมีเงื่อนไขการหายไปของจุดสะท้อนเพิ่มขึ้นจากเงื่อนไขสำหรับตำแหน่งทั่วไปยกเว้นที่ตำแหน่งพิเศษ 4c จากการพิจารณาเงื่อนไขหายไปของจุดสะท้อนของผลึกพบว่าไม่มีเงื่อนไขเพิ่มขึ้นจากตำแหน่งทั่วไป ดังนั้นอะตอมควรจะอยู่ที่ตำแหน่งทั่วไปหรือตำแหน่งพิเศษ 4c

จากภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์กพบว่าภาพถ่ายของ h01 และ h21 จะมีลักษณะที่ซ้ำกันในทำนองเดียวกันภาพถ่ายของ h11 และ h31 มีลักษณะซ้ำกันเช่นกัน จึงยืนยันได้ว่าอะตอมจะอยู่ ณ ตำแหน่งพิเศษ 4c

จากตำแหน่งของอะตอมที่ตำแหน่งพิเศษ 4c หาระยะระหว่างอะตอมได้ดังแสดงในตาราง 4-10

	x	$\frac{1}{4}$	z	\bar{x}	$\frac{3}{4}$	z	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} + z$	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - z$
x	$\frac{1}{4}$	z	0	0	0	$-2x$	$\frac{1}{2}$	$-2z$	$\frac{1}{2} - 2x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
\bar{x}	$\frac{3}{4}$	\bar{z}	$2x$	$-\frac{1}{2}$	$2z$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2} + 2z$	$\frac{1}{2} + 2z$
$\frac{1}{2} - x$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} + z$	$2x - \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$2z - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-2z - \frac{1}{2}$	0	0	0	$2x - \frac{1}{2}$
$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - z$	$-\frac{1}{2}$	0	$2z - \frac{1}{2}$	$-2x - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-2x$	$\frac{1}{2}$	$2z$	0

ตาราง 4-10 แสดงระยะระหว่างอะตอมในตำแหน่งพิเศษ 4c

จากตาราง (4-10) พบว่าระยะระหว่างอะตอมอยู่ในรูปของ (uow) และ $(u\frac{1}{2}w)$ ดังนั้นจึงเลือกทำภาคตัดฮาร์กเกอร์ที่ $P(uow)$ และ $P(u\frac{1}{2}w)$ โดยที่ u มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 0.5 โดยใช้กริด (Grid) ขนาด 0.01 และ w มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 0.5 ใช้กริดขนาด 0.02 ใช้จุดสะท้อนใน $h01$ และ $h11$ ซึ่ง h มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 39 และ l มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 17 ซึ่งมีจำนวน 903 จุด การตัดจุดสะท้อนออกเนื่องจากถ้าใช้จุดสะท้อนทั้งหมดจะเกินความสามารถของโปรแกรมที่ใช้คำนวณแผนภาพแพทเทอรสัน

จากการทำแผนภาพแพทเทอรสันที่ $P(uow)$ และ $P(u\frac{1}{2}w)$ พบว่ามีพีคกระจายอยู่ทั่วไปในแผนภาพ และจะหาตำแหน่งของ Nb และ As ได้โดยพิจารณาความสูงของพีค $Nb-Nb$ และ $As-As$ จากสมการ (3-8) ซึ่งคำนวณความสูงของพีคของ $Nb-Nb$ และ $As-As$ ได้ 18 และ 12 ตามลำดับ ดังนั้นจากพีคที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอรสันจะหาตำแหน่งอะตอมของ Nb ได้โดยพิจารณาจากพีคที่มีค่าเป็น 18 หรือจำนวนทวีคูณของ 18 เช่น 36, 54, 72 ... เป็นต้น ตำแหน่งอะตอมตัวแรกที่หาได้คือ Nb โดยพิจารณาจากพีค 2 พีค คือ

พีคที่มีความสูง 58 ที่ตำแหน่ง 0.5, 0.0 0.26

และพีคที่มีความสูง 63 ที่ตำแหน่ง 0.05, 0.5 0.5

โดยใช้ระยะระหว่างอะตอมในตาราง (4-9) จะได้ตำแหน่งอะตอมโดยให้

$$-\frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} = 0.05 \quad 0.5 \quad 0.5$$

$$x = -0.275 = .725$$

และ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + 2z = 0.05, 0, 0.26$

$$z = -0.12 = 0.88$$

ดังนั้นตำแหน่งของ $Nb1$ คือ $(-.275, .25, -.12)$ ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกับ $(.725, .25, .88)$ ถ้าเขียนตำแหน่งอะตอมตามที่ระบุในตำแหน่งพิเศษ 4c จะได้ตำแหน่งของ $Nb1$ ดังนี้

$$\begin{array}{rcl}
 x & \frac{1}{4} & z = .725 \quad .25 \quad .88 \\
 \bar{x} & \frac{3}{4} & \bar{z} = .275 \quad .75 \quad .12 \\
 \frac{1}{2}-x & \frac{3}{4} & \frac{1}{2}+z = .775 \quad .75 \quad .38 \\
 \frac{1}{2}+x & \frac{1}{4} & \frac{1}{2}-z = .225 \quad .25 \quad .62
 \end{array}$$

จะเห็นว่าสามารถเขียนค่าแห่งอะตอมของ Nb₁ ได้ใหม่เป็น (.225 .25 .62)

เมื่อได้ค่าแห่งอะตอมของ Nb₁ แล้วจึงหาอะตอมอื่น ๆ โดยวิธีเดียวกัน และได้ค่าแห่งของ Nb 6 อะตอมแรกจากแผนภาพแพทเทอร์สันดังตาราง 4-11

สเปสของแพทเทอร์สัน		สเปสของผลึก		
ความสูงของพีค	ตำแหน่งของพีค	ตำแหน่งของอะตอม		
58	0.5 0 0.26	Nb ₁	0.225	0.25 0.62
63	0.05 0.5 0.5			
64	0.2 0.5 0.14	Nb ₂	0.104	0.25 0.569
58	0.01 0.5 0.22	Nb ₃	0.49	0.25 0.109
112	0.27 0.5 0.24	Nb ₄	0.143	0.25 0.881
74	0.35 0.5 0.08	Nb ₅	0.307	0.25 0.959
17	0.48 0.5 0.34	Nb ₆	0.267	0.25 0.339

ตาราง 4-11 แสดงค่าแห่งอะตอมของ Nb และตำแหน่งพีคในแผนภาพแพทเทอร์สัน

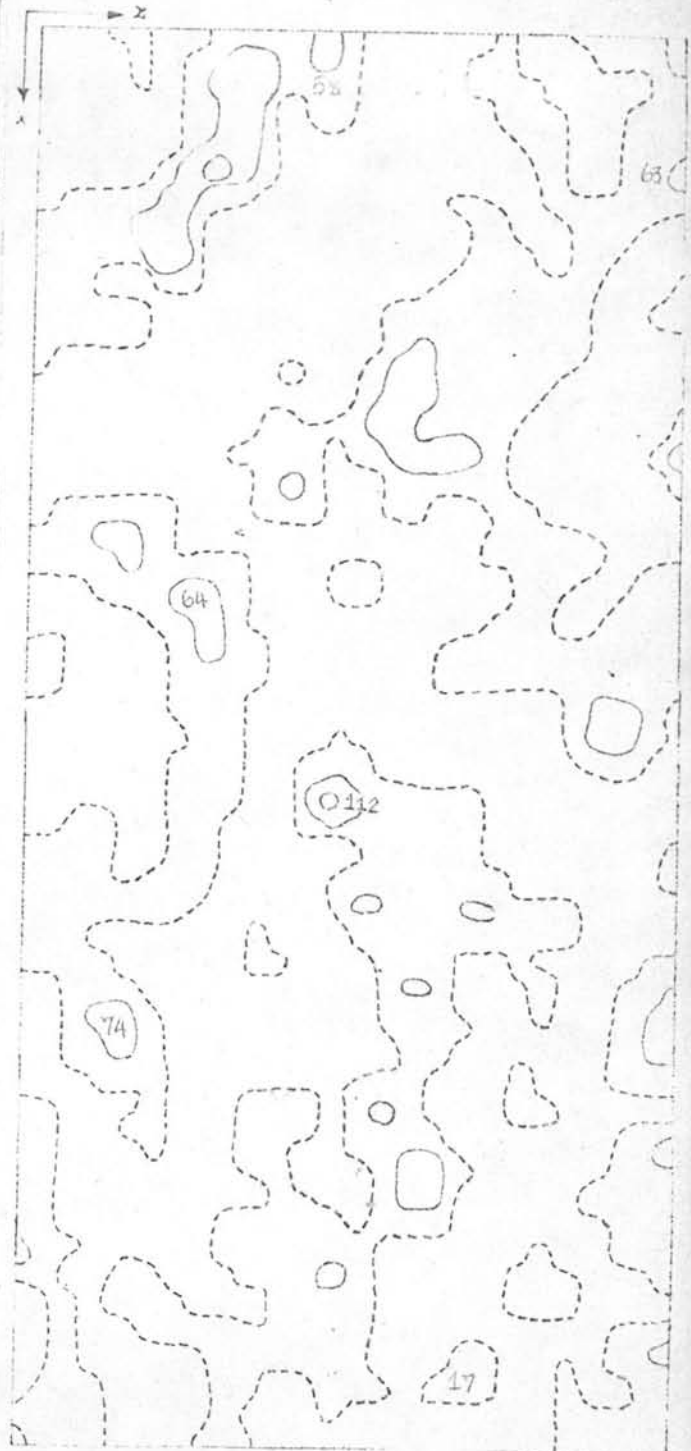
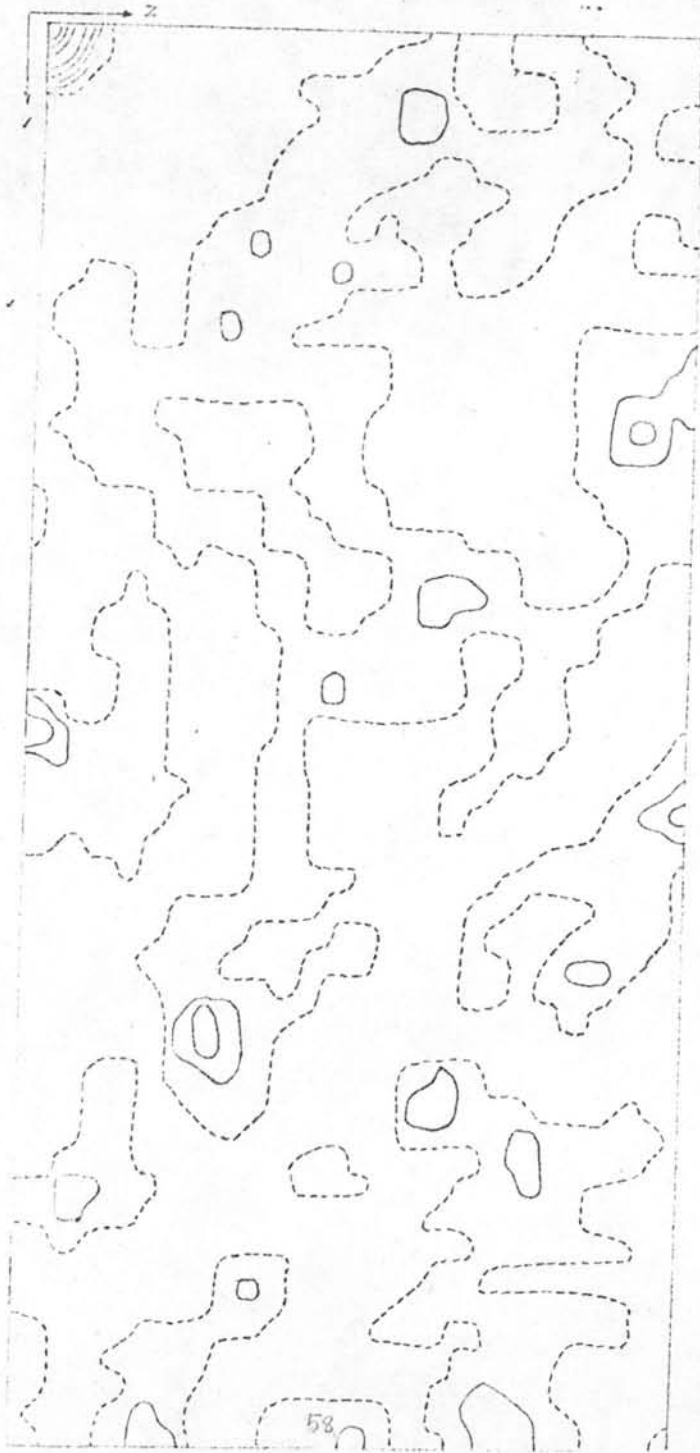
นำค่าแห่งอะตอมของ Nb ทั้ง 6 อะตอมไปคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน โดยใช้การสังเคราะห์ฟูเรียร์เพื่อหาอะตอมอื่น ๆ ต่อไป

เนื่องจากจำนวนจุดสะท้อนที่ใช้ในการคำนวณแผนภาพแพทเทอรันมีถึง 903 จุด ทำให้ใช้เวลาในการคำนวณมากซึ่งถ้ายังคงใช้จุดสะท้อนจำนวนนี้คำนวณโครงสร้างของผลึกจะทำให้เสียค่าใช้จ่ายมากและในการหาตำแหน่งอะตอมนั้นไม่จำเป็นต้องใช้ข้อมูลทั้งหมดเพียงแต่ใช้ข้อมูลจากจุดสะท้อนที่มีความเข้มสูง ๆ ประมาณ 10% ของข้อมูลทั้งหมดก็สามารถหาตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ในผลึกได้ ดังนั้นจึงได้คัดข้อมูลบางส่วนออกไปโดยเลือกจุดสะท้อนจากฟิล์มแผนที่สามของภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์กในชุดที่ใช้เวลาดำเนินการ 200 ชั่วโมง ปรากฏว่าได้จุดสะท้อนใน $h01$ และ $h11$ จำนวน 148 และ 109 จุดตามลำดับ นำข้อมูลที่ได้นี้ไปทำแผนภาพแพทเทอรันอีกครั้งเพื่อตรวจสอบพบว่าแผนภาพที่ได้ใหม่จะมีตำแหน่งพิกตรองกับครั้งแรกแต่มีความสูงของพิกเพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง (4-12)

แผนภาพแพทเทอรันครั้งที่ 1				แผนภาพแพทเทอรันครั้งที่ 2			
ความสูงของพิก	ตำแหน่งพิก			ความสูงของพิก	ตำแหน่งพิก		
58	.5	0	.26	74	.5	0	.26
63	.05	.5	.5	68	.05	.5	.5
64	.20	.5	.14	93	.21	.5	.14
58	.01	.5	.22	82	.01	.5	.22
112	.27	.5	.24	154	.27	.5	.24
74	.35	.5	.08	100	.35	.5	.08
17	.48	.5	.34	31	.48	.5	.34

ตาราง 4-12 เปรียบเทียบความสูงและตำแหน่งของพิกจากการทำแผนภาพแพทเทอรันทั้งสองครั้ง

ดังนั้นในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงใช้ตำแหน่งอะตอมจากตาราง (4-11) แทนก่อนที่จะคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะต้องคำนวณค่า F_{hkl}



รูป ๔ - ๑๖ ก แสดงแผนภาพแทนเทอร์มินัลที่ $P(u, 0, w)$ ของผลึก Nb_5As_3

รูป (๔ - ๑๖ ข) แสดงแผนภาพแทนเทอร์มินัลที่ $P(u, 1/2, w)$ ของผลึก Nb_5As_3

โดยใช้โปรแกรม SFCRL โดยใช้ค่าเทอมอลพารามิเตอร์ $B = 0.2$ ที่ได้จากการ
ทำวิลดสันพลอต (Wilson Plot) ไปใช้ในการคำนวณโดย

$$F_{hkl} = \sum_j f_{o_j} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

จากโปรแกรม SFCRL ครั้งแรกสามารถคำนวณหาค่าสเกล k ของแต่ละเลเยอร์ไลน์
ได้ โดยใช้สมการ

$$k = \frac{\sum F_c}{\sum F_o}$$

ได้ค่าสเกล k ในเลเยอร์ที่ศูนย์และเลเยอร์ที่ 1 เป็น $k_0 = 6.7253$ $k_1 = 5.5598$
ซึ่งค่า k_0 และ k_1 นี้จะช่วยปรับให้ F_o และ F_c มีค่าใกล้เคียงกัน
มากขึ้น

3. การหาค่าแห่งอะตอมโดยใช้การสังเคราะห์ฟูเรียร์⁽¹⁴⁾

จากสมการความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i (hx + ky + lz) \right\}$$

จะเห็นว่าในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะต้องทราบทั้งขนาดและ
เฟสของสตรัคเจอร์แฟกเตอร์ โดยเฟสของสตรัคเจอร์แฟกเตอร์จะหาได้เมื่อทราบตำแหน่ง
ของอะตอมในผลึก ดังนั้นจากการคำนวณแพทเทิร์นดิฟแฟกชัน ในหัวข้อ 2 จะได้ตำแหน่ง
ของ Nb ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากการ
สังเคราะห์ฟูเรียร์ที่ชั้นของ $\rho(xyz)$ เมื่อ x มีค่าตั้งแต่ 0 - 0.5 ใช้ปริกขนาด
0.02 และ z มีค่าตั้งแต่ 0 - 1 ใช้ปริกขนาด 0.02 เช่นกัน จากแผนภาพความหนา
แน่นของอิเล็กตรอนจะหาค่าแห่งอะตอมได้โดยค่าแห่งอะตอมจะอยู่ที่ค่าแห่งของฟังก์ชันในแผนภาพ

เนื่องจากผลึก $Nb_5 As_3$ ประกอบด้วย Nb 40 อะตอมและ As 24 อะตอม
โดยที่หนึ่งในหน่วยอสมมาตร (Asymmetric Unit) ของผลึกจะประกอบด้วย Nb
10 อะตอม และ As 6 อะตอม ดังนั้นในการหาค่าแห่งของอะตอมจึงต้องทำ

แผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนหลายครั้งจึงจะได้ตำแหน่งอะตอมครบในหนึ่งหน่วย
เซลล์ ลำดับการทำแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของผลึก Nb_5As_3 มีดังนี้

1. การทำแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนครั้งที่ 1 โดยการใช้
ตำแหน่งของ Nb_1, Nb_2, \dots, Nb_6 จากตาราง (4-11) จากแผนภาพที่ได้จะปรากฏ
ตำแหน่งอะตอมของ Nb และ As ใหม่อีก 6 อะตอม แต่ในขั้นนี้ยังไม่บอกไม่ได้ชัดเจน
ว่าฟิสิกส์เป็นของ Nb หรือ As จึงทำแผนภาพในข้อ 2 เพื่อนำมาตรวจสอบกับตำแหน่ง
และความสูงของฟิสิกส์ที่ได้

2. การทำแผนภาพผลต่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอนโดยใช้ Difference
Synthesis ซึ่งมีสมการเป็น

$$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_o - F_c) \exp 2\pi i(hx + ky + lz)$$

โดยใช้ตำแหน่งของ Nb_1, Nb_2, \dots, Nb_6 ในตาราง 4-11 เมื่อนำแผนภาพที่ได้
มาตรวจสอบกับแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนพบว่าตำแหน่งอะตอมในแผนภาพ
ทั้งสองสอดคล้องกันจึงถือว่าอะตอมที่ได้ใหม่จากการทำแผนภาพอิเล็กตรอนนั้นถูกต้องและ
พบว่าอะตอมที่ได้ใหม่เป็นของ Nb 4 อะตอมและ As 2 อะตอม

3. การทำแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนครั้งที่ 2 โดยใช้ตำแหน่ง
อะตอมทั้ง 12 อะตอม ที่ได้ในข้อ 1 และข้อ 2

ในการคำนวณแผนภาพครั้งนี้ได้ตำแหน่งของ As อีก 4 อะตอม จากนั้นจึง
นำตำแหน่งอะตอมทั้ง 16 อะตอมนี้คำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนครั้งที่ 3
เพื่อเป็นการตรวจสอบ และได้ตำแหน่งของอะตอมดังแสดงในตาราง (4-13)

ชื่ออะตอม	ตำแหน่งอะตอม		
Nb ₁	.225	.250	.621
Nb ₂	.104	.250	.570
Nb ₃	.500	.250	.109
Nb ₄	.146	.250	.860
Nb ₅	.307	.250	.960
Nb ₆	.267	.250	.340
Nb ₇	.472	.250	.426
Nb ₈	.126	.250	.288
Nb ₉	.454	.250	.694
Nb ₁₀	.352	.250	.547
As ₁	.050	.250	.760
As ₂	.080	.250	.060
As ₃	.218	.250	.990
As ₄	.313	.250	.756
As ₅	.347	.250	.192
As ₆	.430	.250	.910

ตาราง 4-13 แสดงตำแหน่งอะตอมจากการทำแผนภาพความหนาแน่นของ
อิเล็กตรอนครั้งที่ 3

เมื่อนำตำแหน่งอะตอมจากรายการ 4-13 ไปคำนวณ F_c และ F_o โดยใช้
โปรแกรม SFCRL พบว่าได้ $R = 44\%$

4. การกลาโครงสร้างของผลึก (Refinement of Crystal Structure)

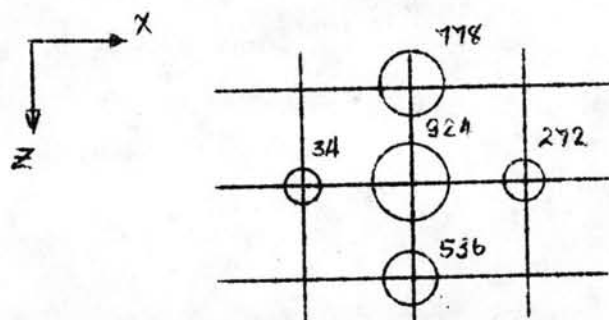
1. การปรับตำแหน่งอะตอมโดยวิธีของบูช

ตำแหน่งอะตอมจากตาราง 4-13 เป็นตำแหน่งโดยประมาณซึ่งถือว่าตำแหน่งของฟีกในแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตำแหน่งอะตอมแต่จากการพิจารณาการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบจุดที่เป็นตำแหน่งอะตอมจะพบว่าตำแหน่งอะตอมที่ถูกต้องไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งของฟีก โดยระยะที่เลื่อนไปทางแกน x และ z หาได้จากสมการ (2-43) และ (2-44)

$$x_m = \frac{\rho_2 / \rho_1 - 4}{2\rho_2 / \rho_1 - 4}$$

$$z_m = \frac{\rho_2 / \rho_1 - 4}{2\rho_2 / \rho_1 - 4}$$

พิจารณาอะตอมของ Nb_1 ซึ่งมีฟีกสูง 924 ที่ตำแหน่ง (.22,.25,.62) ในแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ดังแสดงในรูป 4-17



รูป (4-17) แสดงค่า ρ ที่ระยะต่าง ๆ ของ Nb_1

x	0	1	2
ρ	0	890	238

z	0	1	2
ρ	0	388	242

$$X_m = \frac{\frac{238}{890} - 4}{\frac{2 \times 238}{890} - 4}$$

$$= 1.08$$

$$Z_m = \frac{\frac{242}{388} - 4}{\frac{2 \times 242}{388} - 4}$$

$$= 1.23$$

จาก X_m และ Z_m ที่คำนวณได้จะนำไปปรับตำแหน่งของ N_{b1} โดยพิจารณาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่รอบ ๆ ฟังก์ชัน 924 จะพบว่าตำแหน่งทางแกน X ควรจะเลื่อนไปทางขวา และตำแหน่งทางแกน Z ควรจะเลื่อนขึ้น ดังนั้น

$$X = X_0 + X_m$$

$$= 0.22 + \frac{1.08}{100}$$

$$= 0.2308$$

$$Z = Z_0 - Z_m$$

$$= 0.62 - \frac{1.23}{100}$$

$$= 0.6077$$

ดังนั้นตำแหน่งของ N_{b1} หลังจากปรับโดยวิธีของบูชจะเป็น (0.2308, 0.2500, 0.6077)

ในทำนองเดียวกันจะหาค่าตำแหน่งอะตอมของ Nb และ As ที่เหลือให้ละเอียดขึ้นโดยวิธีของบูช และได้ตำแหน่งอะตอมใหม่ดังแสดงในตาราง (4-14)

ชื่ออะตอม	ตำแหน่งอะตอม		
Nb ₁	.2308	.25	.6077
Nb ₂	.1110	.25	.5653
Nb ₃	.4907	.25	.1075
Nb ₄	.1501	.25	.8452
Nb ₅	.3297	.25	.9495
Nb ₆	.2706	.25	.3488
Nb ₇	.3535	.25	.5466
Nb ₈	.4525	.25	.6869
Nb ₉	.4748	.25	.4095
Nb ₁₀	.1307	.25	.2863
As ₁	.0518	.25	.7466
As ₂	.0712	.25	.0473
As ₃	.2107	.25	.9881
As ₄	.3111	.25	.7465
As ₅	.3510	.25	.1860
As ₆	.4339	.25	.9084

ตาราง 4-14 แสดงตำแหน่งอะตอมหลังจากการปรับโดยวิธีของมูซ

นำตำแหน่งอะตอมที่ได้ไปคำนวณค่า F_0 และ F_c โดยใช้โปรแกรม SFCRL
 โค้ดของ $R = 40.3\%$ จึงนำตำแหน่งอะตอมที่ได้ไปคำนวณเพื่อปรับโครงสร้างอย่าง
 ละเอียดยกโดยวิธีเกลดากำลังสองน้อยที่สุด

2. การปรับโครงสร้างโดยวิธีเกลากำดังสองน้อยที่สุด

หลังจากปรับตำแหน่งอะตอมโดยวิธีของบูธ และได้ตำแหน่งอะตอมคังแสดงในตาราง (4-14) จึงนำตำแหน่งอะตอมที่ได้มาปรับโครงสร้างโดยวิธีเกลากำดังสองน้อยที่สุด ซึ่งสามารถจะปรับค่าสเกลแฟคเตอร์และเทอร์มอลพารามิเตอร์ด้วย

ในขั้นแรกของการคำนวณใช้เฉพาะข้อมูลของจุดสะท้อนจำนวน 148 จุดในเลเยอร์ $h01$ ซึ่งมีค่าสเกลแฟคเตอร์ $k = 11.982$ และถือว่าอะตอมมีการดัดแบบไอโซโทรปิกด้วย $B = 0.2$ เริ่มคำนวณโดยการปรับเฉพาะ $Nb1$ ถึง $Nb8$ มีพารามิเตอร์ที่ต้องคำนวณพารามิเตอร์ คือ x, z, B และ k ได้ค่า $R = 33\%$ จากนั้นจึงปรับ $Nb9$ ถึง $As6$ ได้ค่า $R = 27\%$ ครั้งที่สามปรับตั้งแต่ $Nb1$ ถึง $As6$ อีกจำนวน 4 รอบ จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งโดยที่การปรับโครงสร้างจะ converge ได้ค่า $R = 13.53\%$

ในการปรับโครงสร้างขั้นต่อไปได้เพิ่มข้อมูลให้มากขึ้นโดยใช้ข้อมูลของจุดสะท้อนทั้ง $h01$ และ $h11$ เป็นจำนวน 4 รอบได้ค่า $R = 13.08\%$ ซึ่งลดลงจากการคำนวณโดยใช้ $h01$ เพียงเล็กน้อย จึงได้ใช้ weight ในการปรับโครงสร้างอีกครั้งโดย

$$w = \frac{1}{C_1 + |F_o| + C_2 |F_c|^2}$$

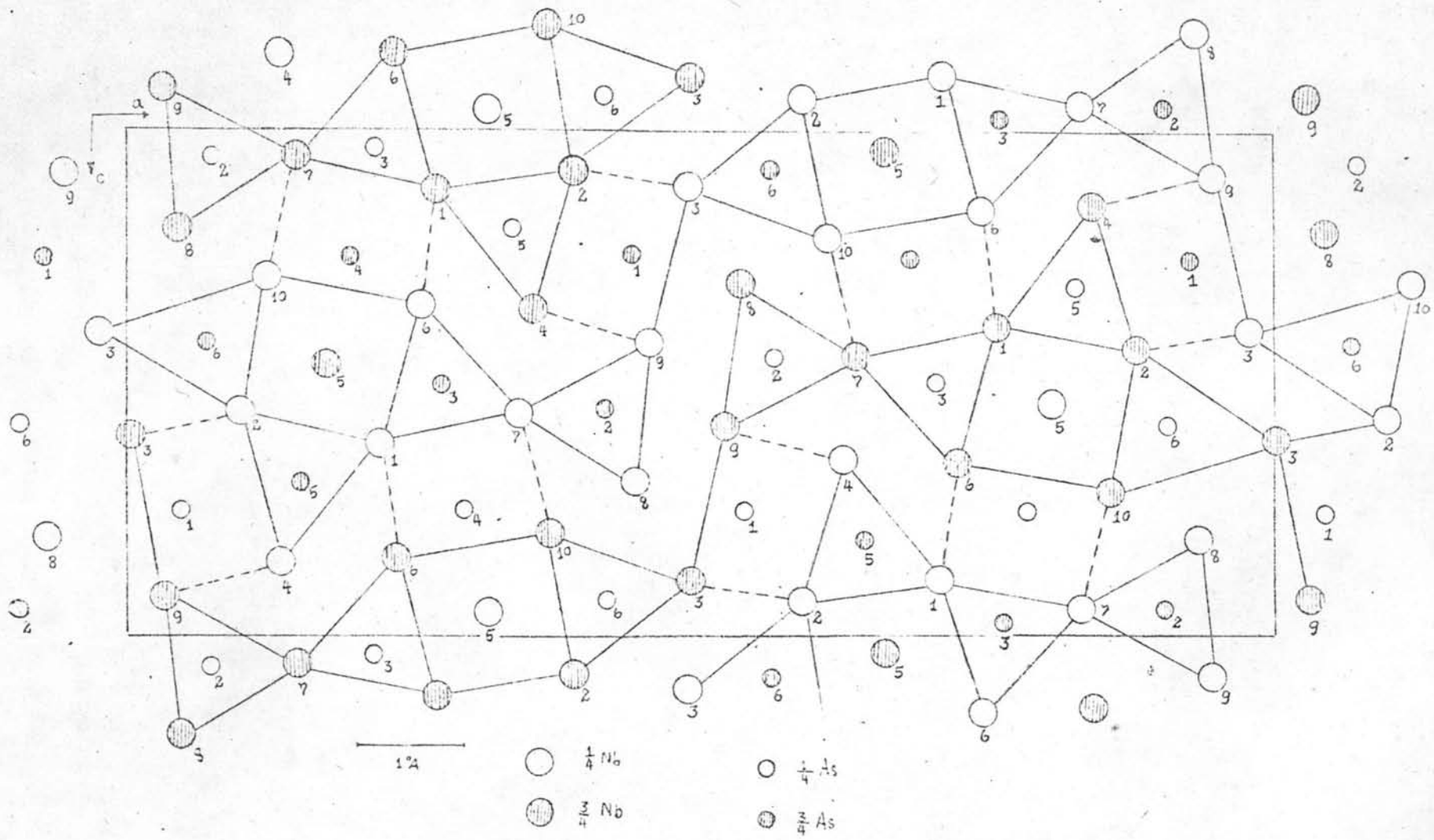
$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } C_1 &= 2 F_o(\min) \\ &= 173.06 \end{aligned}$$

$$C_2 = \frac{2}{F_o(\max)}$$

เมื่อนำไปคำนวณอีก 1 รอบได้ค่า $R = 9.7\%$ จากผลที่ได้เปลี่ยน weight ที่ใช้และคำนวณอีก 2 ครั้งได้ $R = 9.25\%$ โดยที่การเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอมน้อยมากจึงถือเป็นการสิ้นสุดการคำนวณเพื่อปรับโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 โดยมีตำแหน่งอะตอม, เทอร์มอลพารามิเตอร์และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน คังแสดงในตาราง (4-15)

ชื่ออะตอม	X	Y	Z	B	$\sigma^2(x)$	$\sigma^2(z)$
Nb ₁	.2253	.2500	.6165	-0.3590	.0008	.0019
Nb ₂	.1019	.2500	.5682	-0.3490	.0008	.0018
Nb ₃	.4987	.2500	.1071	-0.4840	.0008	.0018
Nb ₄	.1379	.2500	.8538	-0.5350	.0008	.0017
Nb ₅	.3230	.2500	.9584	-0.2740	.0009	.0017
Nb ₆	.2620	.2500	.3467	-0.6250	.0008	.0016
Nb ₇	.3502	.2500	.5555	-0.6630	.0008	.0018
Nb ₈	.4541	.2500	.6956	-0.4790	.0008	.0018
Nb ₉	.4675	.2500	.4167	-0.4180	.0007	.0014
Nb ₁₀	.1231	.2500	.2901	-0.2360	.0008	.0019
As ₁	.0494	.2500	.7493	0.3400	.0010	.0023
As ₂	.0753	.2500	.0527	-0.6260	.0009	.0023
As ₃	.2198	.2500	.0035	-0.2500	.0010	.0023
As ₄	.3018	.2500	.7466	-1.0230	.0008	.0016
As ₅	.3439	.2500	.1923	-0.0730	.0010	.0024
As ₆	.4274	.2500	.9209	0.1130	.0010	.0021

ตาราง 4-15 แสดงตำแหน่งอะตอมและเทอร์มอดพารามิเตอร์จากการคำนวณ

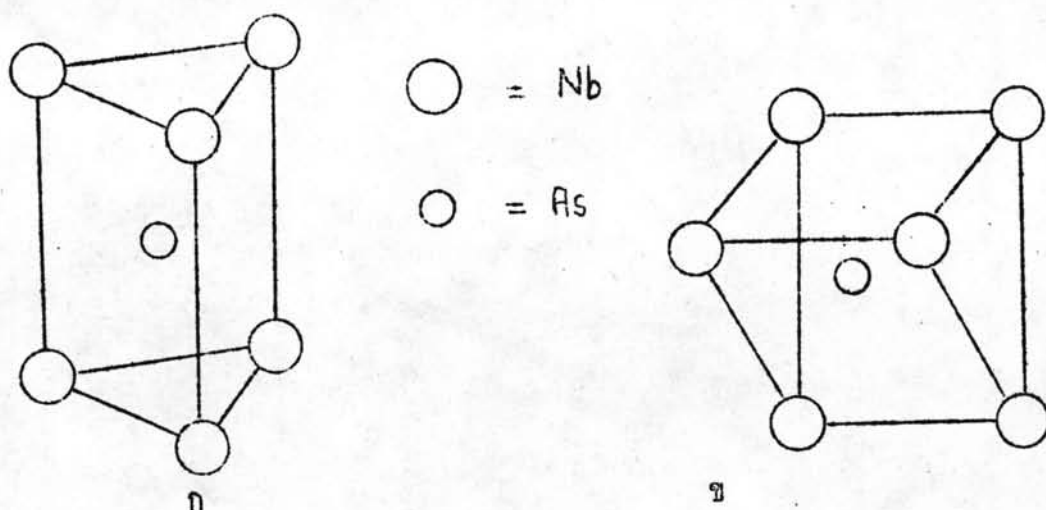


รูป ๔ - ๑๒ แสดงโครงสร้างของผลึก Nb_5As_3 ที่ฉายลงตามแกน b

จากตาราง 4-15 จะเห็นว่าตำแหน่งอะตอมของ Nb และ As มีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานค่าแสดงว่าตำแหน่งอะตอมที่ได้เป็นค่าที่ถูกต้อง แต่ค่าเทอร์มอลพารามิเตอร์เป็นลบซึ่งเป็นค่าที่เป็นไปไม่ได้เพราะค่าเทอร์มอลพารามิเตอร์เป็นค่าที่แสดงถึงการสั่นของอะตอมเนื่องจากอุณหภูมิ ในการคำนวณเพื่อปรับค่าเทอร์มอลพารามิเตอร์นั้นจะต้องใช้ข้อมูลของจุดสะท้อนทั้งหมด ในการคำนวณซึ่งไม่สามารถทำได้สำหรับการคำนวณโดยใช้คอมพิวเตอร์ขนาดเล็กเพราะทำให้เสียเวลาในการคำนวณมาก

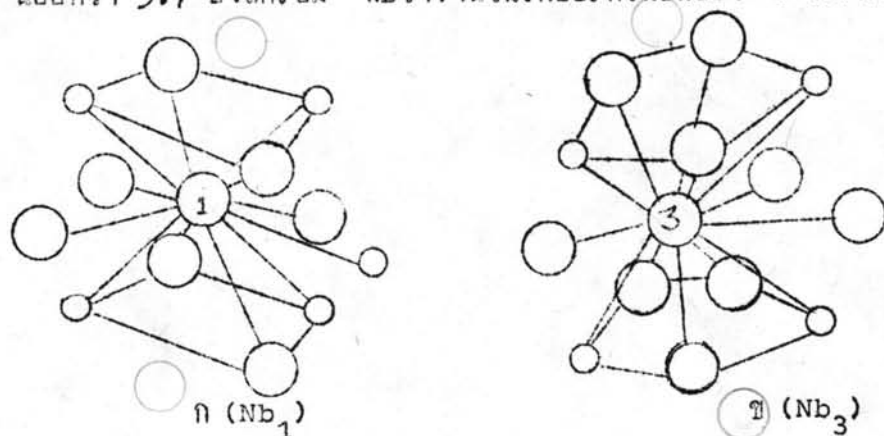
โครงสร้างของผลึก Nb₅As₃

จากตำแหน่งอะตอมที่ได้จากตาราง (4-15) สามารถเขียนตำแหน่งอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ดังแสดงในรูป (4-18) ซึ่งจะเห็นว่าอะตอมของ Nb และ As จะเรียงตัวกันเป็นระนาบที่คั่นจากกับแกน b โดยมีอะตอมอยู่ที่ $y = 0.25$ และ $y = 0.75$ อะตอมของ Nb จะเรียงตัวอยู่ที่มุมของปริซึมฐานสามเหลี่ยม และมีอะตอมของ As อยู่ตรงกลางของปริซึม พิจารณาอะตอมของ As(2), As(3), As(5) และ As(6) จะเห็นว่าฐานสามเหลี่ยมของปริซึมจะคั่นจากกับแกน b ดังแสดงในรูป (4-19ก) แต่อะตอมของ As(1) และ As(4) ฐานสามเหลี่ยมของปริซึมจะขนานกับแกน b ดังแสดงในรูป (4-19ข)



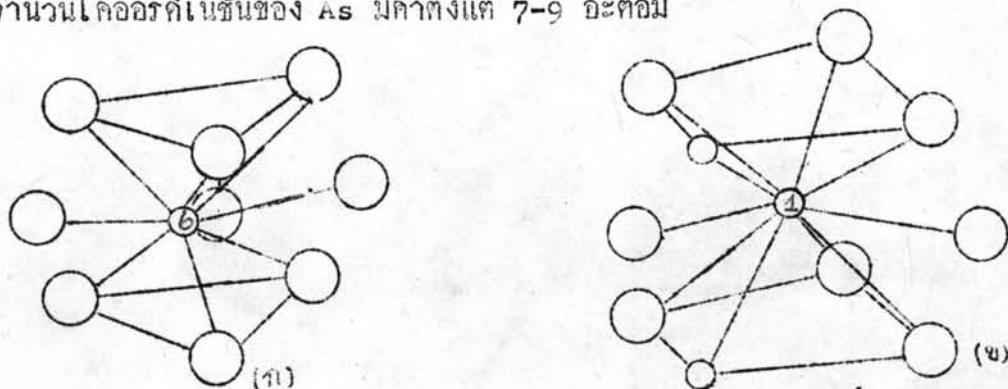
รูป 4-19 แสดงการเรียงตัวของปริซึมฐานสามเหลี่ยมในโครงสร้าง Nb₅As₃

จากรูป(4-18) พบว่าอะตอมข้างเคียงของ Nb จะเรียงตัวกันเป็นปริซึมสี่เหลี่ยมและปริซึมห้าเหลี่ยมโดยมีอะตอมอีก 1 อะตอมอยู่ตรงหน้าถึงแต่ละหน้าของปริซึม ดังแสดงในรูป(4-20ก และ ข) จำนวนโคออร์ดิเนชันของ Nb ถือเป็นอะตอมที่ห่างจาก Nb น้อยกว่า 3.7 อังสตรอม พบว่าจำนวนโคออร์ดิเนชันของ Nb มีค่าตั้งแต่ 14-16



รูป 4-20 แสดงการเรียงตัวของอะตอมข้างเคียงของ Nb ซึ่งเป็นรูปปริซึมสี่เหลี่ยม (ก) และ ปริซึมห้าเหลี่ยม (รูปข)

อะตอมข้างเคียงของ As จะมีการเรียงตัวเป็นปริซึมรูปสามเหลี่ยมและปริซึมรูปสี่เหลี่ยมโดยมีอะตอมอีก 1 อะตอมอยู่ตรงหน้าถึงแต่ละหน้าของปริซึมดังแสดงในรูป (4-21ก และข) จำนวนโคออร์ดิเนชันของ As ถือเป็นอะตอมที่ห่างจาก As น้อยกว่า 3.0 อังสตรอม พบว่าจำนวนโคออร์ดิเนชันของ As มีค่าตั้งแต่ 7-9 อะตอม



รูป 4-21 แสดงการเรียงตัวของอะตอมข้างเคียงของ As ซึ่งเป็นปริซึมสามเหลี่ยม (ก) ปริซึมสี่เหลี่ยม (ข)

จำนวนโคออร์ดิเนชันของ Nb และ As ได้แสดงไว้อย่างละเอียดในตาราง 4-16

อะตอม Nb	Nb ₁	Nb ₂	Nb ₃	Nb ₄	Nb ₅	Nb ₆	Nb ₇	Nb ₈	Nb ₉	Nb ₁₀
Nb-neighbour	9	9	10	9	10	9	9	10	10	11
As-neighbour	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5
รวม	14	14	15	14	14	14	14	14	15	16
อะตอม As	As ₁	As ₂	As ₃	As ₄	As ₅	As ₆				
As-neighbour	-	-	-	-	-	-				
Nb-neighbour	7	8	8	7	8	9				
รวม	7	8	8	7	8	9				

ตาราง 4-16 แสดงจำนวนโคออร์ดิเนชันของ Nb และ As

ระยะระหว่างอะตอมของ Nb และ As กับอะตอมข้างเคียงที่อยู่ห่างกันน้อยกว่า 4 อังสตรอม แสดงในตาราง 4-17

	ความยาว(Å)		ความยาว(Å)		ความยาว(Å)
Nb ₁ -As ₄	2.517(18)	Nb ₃ -2As ₆	2.646 (4)	Nb ₅ -As ₄	2.556(27)
-2As ₃	2.647(19)	-2As ₁	2.751(22)	-As ₃	2.741 (6)
-2As ₅	2.690(15)	-As ₆	2.876(25)	-As ₆	2.760 (5)
-2Nb ₅	2.870(20)	-2Nb ₃	3.093(34)	-As ₅	2.811(33)
-2Nb ₆	3.265(24)	-2Nb ₈	3.179(22)	-2Nb ₁	2.870(20)
-Nb ₂	3.266 (5)	-2Nb ₂	3.206(10)	-2Nb ₂	2.949(15)
-Nb ₆	3.321(28)	-Nb ₂	3.393(18)	-2Nb ₁₀	3.016(21)
-Nb ₇	3.335 (7)	-Nb ₁₀	3.462(11)	-2Nb ₆	3.134(13)
-2Nb ₁	3.570 (0)	-2Nb ₃	3.570 (0)	-2Nb ₅	3.570 (0)
-Nb ₄	3.608(23)	-Nb ₉	3.739(26)		
Nb ₂ -As ₁	2.536(29)	Nb ₄ -As ₁	2.615(16)	Nb ₆ -2As ₃	2.613(23)
-2As ₆	2.605(22)	-2As ₅	2.652(25)	-2As ₄	2.709(13)
-2As ₅	2.706(20)	-As ₃	2.771(22)	-As ₅	2.806(22)
-2Nb ₅	2.949(15)	-As ₂	2.856(25)	-2Nb ₅	3.134(14)
-2Nb ₃	3.206 (9)	-2Nb ₇	2.990(23)	-2Nb ₄	3.164 (8)
-Nb ₁	3.266 (5)	-2Nb ₆	3.164 (8)	-2Nb ₁	3.265(24)
-Nb ₁₀	3.324(31)	-2Nb ₉	3.360 (9)	-Nb ₁	3.321(28)
-Nb ₃	3.393(18)	-Nb ₂	3.494(28)	-Nb ₇	3.369(20)
-Nb ₄	3.494(28)	-2Nb ₄	3.570 (0)	-2Nb ₆	3.570 (0)
-2Nb ₂	3.570 (0)	-Nb ₁	3.608(23)	-Nb ₁₀	3.681 (5)

ตาราง 4-17 แสดงระยะระหว่างอะตอมที่ห่างกันน้อยกว่า 4 อังสตรอม ตัวเลข
ในวงเล็บเป็นค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน

	ควานบวกร(A)		ควานบวกร(A)		ควานบวกร(A)
Nb ₇ -As ₄	2.582(25)	Nb ₉ -2As ₂	2.646(17)	As ₁ -Nb ₂	2.536(29)
-2As ₃	2.626(12)	-2As ₁	2.697(23)	-Nb ₈	2.569(9)
-2As ₂	2.637(9)	-As ₂	2.834(3)	-Nb ₄	2.615(16)
-2Nb ₄	2.990(23)	-2Nb ₈	3.020(12)	-2Nb ₉	2.697(23)
-Nb ₈	3.171(15)	-2Nb ₉	3.147(20)	-2Nb ₃	2.751(21)
-Nb ₁	3.335(7)	-Nb ₈	3.306(26)	-2As ₅	3.373(13)
-2Nb ₁₀	3.364(20)	-2Nb ₄	3.360(10)	-2As ₁	3.570(0)
-Nb ₆	3.369(20)	-Nb ₇	3.469(12)	-As ₂	3.639(34)
-Nb ₉	3.469(12)	-2Nb ₉	3.570(0)	-As ₆	3.760(19)
-2Nb ₄	3.570(0)	-Nb ₃	3.739(26)		
Nb ₈ -As ₁	2.569(9)	Nb ₁₀ -2As ₄	2.698(9)	As ₂ -2Nb ₈	2.571(20)
-2As ₂	2.571(20)	-2As ₆	2.702(20)	-2Nb ₇	2.637(7)
-As ₆	2.745(31)	-2Nb ₈	2.911(14)	-2Nb ₉	2.646(17)
-2Nb ₁₀	2.911(14)	-2Nb ₅	3.016(21)	-Nb ₉	2.834(3)
-2Nb ₉	3.020(12)	-As ₂	3.063(29)	-Nb ₄	2.856(25)
-Nb ₇	3.171(15)	-Nb ₂	3.324(31)	-Nb ₁₀	3.063(29)
-2Nb ₃	3.179(22)	-2Nb ₇	3.364(25)	-2As ₂	3.570(0)
-Nb ₉	3.306(26)	-Nb ₃	3.462(11)	-As ₁	3.639(34)
-2Nb ₈	3.570(0)	-2Nb ₁₀	3.570(0)	-As ₃	3.811(5)
		-Nb ₆	3.681(5)		

	ความยาว(Å)		ความยาว(Å)
As ₃ -2Nb ₆	2.613(23)	As ₅ -2Nb ₄	2.652(25)
-2Nb ₇	2.626(11)	-2Nb ₁	2.690(14)
-2Nb ₁	2.647(18)	-2Nb ₂	2.706(20)
- Nb ₅	2.741 (6)	- Nb ₆	2.806(22)
- Nb ₄	2.771(22)	- Nb ₅	2.811(33)
-2As ₄	3.423(28)	-2As ₁	3.373(13)
-2As ₃	3.570 (0)	-2As ₅	3.570 (0)
- As ₄	3.706(27)	- As ₆	3.870(31)
- As ₂	3.811 (5)	- As ₃	3.926(22)
- As ₅	3.926(22)		
As ₄ - Nb ₁	2.517(18)	As ₆ -2Nb ₂	2.605(22)
- Nb ₅	2.556(27)	-2Nb ₃	2.646 (4)
- Nb ₇	2.582(25)	-2Nb ₁₀	2.702(20)
-2Nb ₁₀	2.698(10)	- Nb ₈	2.745(31)
-2Nb ₆	2.709(13)	- Nb ₅	2.760 (5)
-2As ₃	3.423(28)	- Nb ₃	2.876(25)
-2As ₄	3.570 (0)	-2As ₆	3.570 (0)
- As ₃	3.706(27)	- As ₁	3.760(19)
- As ₆	3.867(16)	- As ₄	2.867(16)
		- As ₅	3.870(31)

ตาราง 4-17 (ต่อ)