บทที่ 3

แพทเทอร์สันฟังชัน

<u>ทฤษฎีของแพทเทอร์สัน</u>[12] (Patterson Function)

ในการหาความหนาแน่นของอีเลคตรอนจากสมการ (2-39) คือ

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz-\alpha_{hkl})}$$

จะเห็นว่าต้องทราบทั้งขนาดและเฟสของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ แต่จากการวัดความเข้มของจุดสะท้อนจะทราบแต่ขนาดของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์โดยสมการ

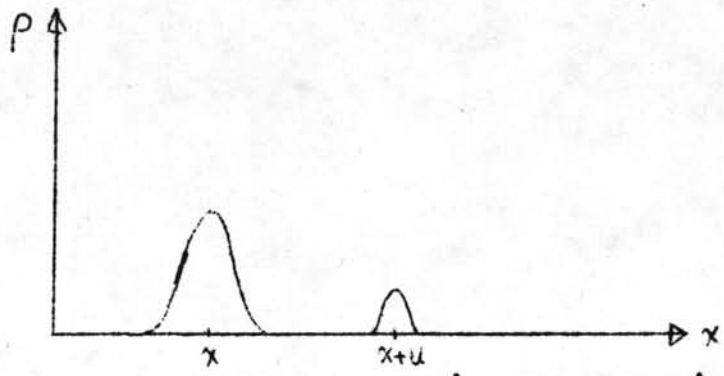
$$I \propto LPA \left|F_{hkl}\right|^2 \qquad (3\text{-}1)$$

เมื่อ L = ลอเรนซ์แฟคเตอร์ (Lorentz's factor) เป็นค่าที่ใช้แก้ความผิดพลาดของความเข้มเนื่องจากการหมุนของผลึก

P = โพลาไรเซชั่นแฟคเตอร์ (Polarization factor) เป็นค่าที่ใช้แก้ความผิดพลาดของความเข้มเนื่องจากรังสีเอ็กซ์เป็นรังสีที่ไม่โพลาไรซ์

A = แฟคเตอร์การดูดกลืน (Absorption factor) เกิดจากการที่ผลึกดูดกลืนรังสีเอ็กซ์บางส่วนไว้

เอ แอล แพทเทอร์สัน (A.L. Patterson) ได้แก้ปัญหาของเฟสโดยใช้ค่า $|F_{hkl}|^2$ ในสมการ (3-1) ในการหาตำแหน่งอะตอม โดยพิจารณาความหนาแน่นของอีเลคตรอนที่ตำแหน่ง x และ x + u ดังแสดงในรูป (3-1)



รูป (3-1) แสดงความหนาแน่นของอีเลคตรอนเมื่อมีอะตอมที่ตำแหน่ง x และ x + u

ความหนาแน่นของอีเลคตรอนที่ตำแหน่ง x และ x + u เขียนแทนด้วยสมการ

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \qquad (3\text{-}2)$$

$$\rho(x+u) = \frac{1}{a} \sum_{h'} F_{h'} e^{-2\pi i h'(x+u)} \qquad (3\text{-}3)$$

ถ้าพิจารณาขนาดของหน่วยเซลในหนึ่งมิติ คือ a และ X เป็นโคออร์ดิเนทสมบูรณ์ (Absolute Coordinate) จะได้ว่า $x = \frac{X}{a}$ เมื่อ x เป็นโคออร์ดิเนทเศษส่วน (Fractional Coordinate)

ความหนาแน่นของอีเลคตรอนจะเขียนในรูปของโคออร์ดิเนทสมบูรณ์ได้ดังนี้

$$\rho(X) = \frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\, i\, (\frac{X}{a})h}$$

$$\rho(X+U) = \frac{1}{a} \sum_{h'} F_{h'} e^{-2\ ih'(X+U)/a}$$

กำหนด A(U) เป็นค่าเฉลี่ยของผลคูณความหนาแน่นของอีเลคตรอนที่ตำแหน่ง X และ $X+U$ จะได้

$$A(U) = \frac{1}{a}\int_0^a \rho(X)\,\rho(X+U)\,dX$$

$$= \frac{1}{a}\int_0^a \left(\frac{1}{a}\sum_h F_h e^{-2\pi i h X/a}\right)\left(\frac{1}{a}\sum_{h'} F_{h'} e^{-2\pi i h'(X+U)/a}\right)dX$$

$$= \frac{1}{a}\sum_h\sum_{h'}\int_0^a \left(\frac{1}{a}F_h e^{-2\pi i h X/a}\right)\left(\frac{1}{a}F_{h'} e^{-2\pi i h(X+U)/a}\right)dX$$

$$= \frac{1}{a}\sum_h\sum_{h'} Q_{hh'} \qquad (3\text{-}4)$$

เมื่อ $$Q_{hh'} = \int_0^a \left(\frac{1}{a}F_h e^{-2\pi i h X/a}\right)\left(\frac{1}{a}e^{-2\pi i h' X/a}\right)e^{-2\pi i h' U/a}\,dX$$

$$= \frac{1}{a^2}F_h F_{h'} e^{-2\pi i U h'/a}\int_0^a e^{-2\pi i (h+h')X/a}\,dX$$

ซึ่ง $$\int_0^a e^{-2\pi i (h+h')X/a}\,dX = a \qquad h' = -h$$
$$= 0 \qquad h' \neq -h$$

$$\therefore\ Q_{h\bar{h}} = \frac{1}{a}F_h F_{\bar{h}} e^{2\pi i h U/a}$$

สมการ (3-4) เขียนได้เป็น

$$A(U) = \frac{1}{a^2}\sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h F_{\bar{h}} e^{2\pi i h U/a}$$

ถ้า $u = U/a$ จะได้

$$A(u) = \frac{1}{a^2}\sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 e^{2\pi i (hu)}$$

ถ้าพิจารณาในสามมิติจะได้

$$A(uvw) = \frac{1}{v^2} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \sum \sum |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

เพื่อความสะดวกในการคำนวณ จึงกำหนด P(uvw) ว่าเป็นแพทเทอร์สันฟังชัน โดย

$$P(uvw) = VA(uvw)$$

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \sum \sum |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (3\text{-}5)$$

สมการ (3-5) เรียกว่าเป็นแพทเทอร์สันฟังชันใน 3 มิติ ซึ่งสามารถเขียนเป็นฟังชันตรีโกณได้ดังนี้

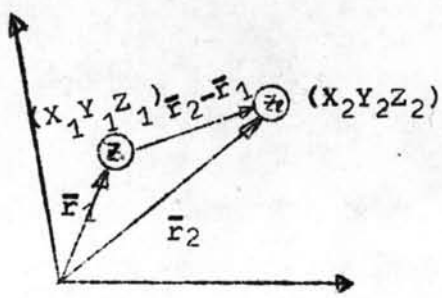
$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \{ \cos 2\pi(hu+kv+lw) + i \sin 2\pi(hu+kv+lw) \}$$

แต่ $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ และ $\sin 2\pi(hu+kv+lw) = -\sin 2\pi(hu+kv+lw)$

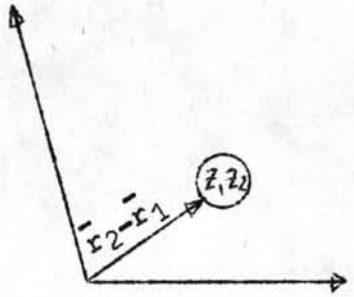
ถ้ากิด P(uvw) ของจุดสะท้อนที่มีค่าดัชนีมิลเลอร์ hkl และ $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ พร้อมกัน จะได้

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw) \quad (3\text{-}6)$$

พิจารณาเมื่อมีอะตอม 2 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $(x_1\ y_1\ z_1)$ และ $(x_2\ y_2\ z_2)$ โดยอยู่ห่างกันเป็นระยะ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ ดังแสดงในรูป (3-2 ก)



รูป (3-2ก)



รูป (3-2ข)

รูป (3-2) แสดงอะตอม 2 อะตอมอยู่ห่างกันเป็นระยะ $(\bar{r}_2-\bar{r}_1)$ ในผลึกและในแพทเทอร์สันสเปส

ให้ $\vec{r}_1$ และ $\vec{r}_2$ เป็นเวคเตอร์ของอะตอมที่ 1 และอะตอมที่ 2 จากจุดเริ่มต้น จะได้

$$\vec{r}_1 = x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}$$

$$\vec{r}_2 = x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}$$

$$\vec{r}_2-\vec{r}_1 = (x_2-x_1)\vec{a} + (y_2-y_1)\vec{b} + (z_2-z_1)\vec{c}$$

$$= u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (3-7)$$

เมื่อ $u = x_2-x_1$, $v = y_2-y_1$, $w = z_2-z_1$

พิจารณาในสเปสของผลึก (Crystal Space) เวคเตอร์ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ เป็นเวคเตอร์ใด ๆ ที่มีอะตอมอยู่ที่ปลายทั้งสองของเวคเตอร์ แต่ถ้าพิจารณาในแพทเทอร์สันสเปส (Patterson Space) เวคเตอร์ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ เป็นเวคเตอร์จากจุดเริ่มต้นและมีที่คอยู่ที่ตำแหน่ง (uvw) ตามรูป (3-2 ข) จะเห็นว่าทุก ๆ พีคที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันจะเกิดจากอะตอม 2 อะตอมในผลึก ถ้าแต่ละอะตอมประกอบด้วยอีเลคตรอนจำนวน z_1 และ z_2 ซึ่งมีค่าปัจจัยการกระเจิงเป็น f_1 และ f_2 ตามลำดับ พีคที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันจะทำหน้าที่เป็นอะตอมตัวใหม่ซึ่งมีจำนวนอีเลคตรอนแปรตาม z_1z_2 และมีปัจจัยการกระเจิงเป็น f_1f_2

<u>คุณสมบัติของแพทเทอร์สันฟังชัน</u>

อาจจำแนกคุณสมบัติที่เด่น ๆ ของแพทเทอร์สันฟังชันได้ดังนี้

1. แพทเทอร์สันฟังชันเป็นเซนโทรซิเมตริกฟังชัน (Centrosymmetric function) โดยพิจารณาจากสมการ

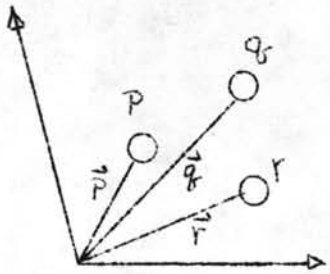
$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum \left| F_{hkl} \right|^2 \cos 2\pi (hu+kv+lw)$$

โดย $\cos 2\pi(hu+kv+lw) = \cos -2\pi(hu+kv+lw)$ ดังนั้นทุก ๆ พีคที่ปรากฏที่เวกเตอร์ $\vec{r}_2-\vec{r}_1$ จะมีพีคชนิดเดียวกันปรากฏที่เวกเตอร์ $-(\vec{r}_2-\vec{r}_1)$

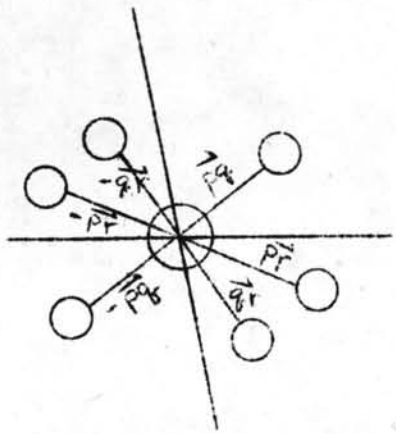
2. เวกเตอร์ระหว่างอะตอมเดียวกันซึ่งมีระยะห่างระหว่างอะตอมเป็นศูนย์ จะปรากฏเป็นพีครวมกันที่จุดเริ่มต้น เรียกว่า ออริจินพีค (Origin Peak)

3. จำนวนพีคที่เกิดขึ้นในแผนภาพแพทเทอร์สันจะมีค่าเป็นกำลังสองของจำนวนอะตอมในผลึก เช่นถ้าในหนึ่งหน่วยเซลมีจำนวนอะตอมอยู่ n อะตอม จะมีพีคปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันอยู่ n^2 พีค โดยพีคที่เกิดจากอะตอมเดียวกัน n พีคจะไปรวมกันอยู่ที่จุดเริ่มต้น ปรากฏเป็นออริจินพีค และมี (n^2-n) พีคที่ปรากฏอยู่ทั่วไปในแผนภาพแพทเทอร์สัน ดังนั้นจำนวนพีคที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันจึงประกอบด้วยออริจินพีคและพีคอื่น ๆ อีก n^2-n พีค นั่นคือจำนวนพีคในแผนภาพแพทเทอร์สันจะมีทั้งหมด $1 + (n^2-n)$ พีค

พิจารณาอะตอม p, q และ r ซึ่งอยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นเป็นระยะ $\vec{p}$, $\vec{q}$ และ $\vec{r}$ ในสเปสของผลึก ดังแสดงในรูป (3-3 ก) โดยมีเวกเตอร์ระหว่างอะตอม p กับอะตอม q เป็น $\vec{pq}$, เวกเตอร์ระหว่างอะตอม q กับอะตอม r เป็น $\vec{qr}$ และเวกเตอร์ระหว่างอะตอม p กับอะตอม r เป็น $\vec{pr}$ ดังนั้นเวกเตอร์ $\vec{pq}$, $\vec{qr}$ และ $\vec{pr}$ จึงเป็นเวกเตอร์ของพีคในแพทเทอร์สันสเปส และจะมีพีคปรากฏที่เวกเตอร์ $-\vec{pq}$, $-\vec{qr}$ และ $-\vec{pr}$ ดังแสดงในรูป (3-3 ข) ตำแหน่งของอะตอมในสเปสของผลึกและตำแหน่งพีคในแพทเทอร์สันสเปส ได้แสดงไว้ในตาราง (3-1)



รูป (3-3 ก) สเปสของผลึก



รูป (3-3 ข) แพทเทอร์สันสเปส

รูป (3-3) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งอะตอมในสเปสของผลึกและตำแหน่งพีคในแพทเทอร์สันสเปส

ในสเปสของผลึก			ในแพทเทอร์สันสเปส		
ชื่ออะตอม	เวกเตอร์	ตำแหน่งอะตอม	ชื่อพีค	เวกเตอร์	ตำแหน่งพีค
p	$\vec{p}$	$x_1y_1z_1$	pq	$\vec{pq}$	$x_2-x_1,\ y_2-y_1,\ z_2-z_1$
q	$\vec{q}$	$x_2y_2z_2$	qr	$\vec{qr}$	$x_3-x_2,\ y_3-y_2,\ z_3-z_2$
r	$\vec{r}$	$x_3y_3z_3$	pr	$\vec{pr}$	$x_3-x_1,\ y_3-y_1,\ z_3-z_1$

ตาราง 3-1 แสดงตำแหน่งอะตอมในสเปสของผลึกและตำแหน่งพีคในแพทเทอร์สันสเปส

4. ความสูงของพีคในแผนภาพแพทเทอร์สันจะขึ้นกับจำนวนอีเลคตรอนของอะตอมที่ทำให้เกิดพีค พิจารณาพีคที่เกิดจากอะตอมที่มีจำนวนอีเลคตรอน z_i และ z_j

พบว่า พีคในแผนภาพแพทเทอร์สันจะมีจำนวนอีเลคตรอนเป็นสัดส่วนกับ z_i และ z_j ดังนั้น

$$\text{ความสูงของพีคในแผนภาพแพทเทอร์สัน} = kz_iz_j$$

$$\text{ความสูงของออริจินพีค} = k\sum_i z_i^2$$

$$\frac{\text{ความสูงของพีคในแผนภาพแพทเทอร์สัน}}{\text{ความสูงของออริจินพีค}} = \frac{k\,z_iz_j}{k\sum_i z_i^2}$$

$$\text{ความสูงของพีคในแผนภาพแพทเทอร์สัน} = \frac{z_iz_j}{\sum_i z_i^2} \times \text{ความสูงของออริจินพีค} \qquad (3\text{-}8)$$

<u>การกำจัดออริจินพีคในแผนภาพแพทเทอร์สัน</u> (Removal of the Origin Peak)

ออริจินพีคในแผนภาพแพทเทอร์สันทำให้พีคอื่นไม่ปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน จึงจำเป็นต้องกำจัดออริจินพีคออกไป เพราะในการหาตำแหน่งอะตอมจากแผนภาพแพทเทอร์สันนั้นต้องพิจารณาจากพีคที่ปรากฏทั่ว ๆ ไปในแผนภาพ

พิจารณาแพทเทอร์สันฟังชันใน 1 มิติ

$$P(u) = \frac{1}{a}\sum_h |F_h|^2 e^{2\pi ihu}$$

โดย $F_h = \sum_j f_j e^{2\pi ihx_j}$

ถ้าพิจารณาที่จุดเริ่มต้น $x_j = 0$ จะได้

$$F_h = \sum_j f_j$$

$$|F_h|^2 = \sum_j f_j^2$$

ให้ $^{o}P(u)$ เป็นแพทเทอร์สันฟังชันที่จุดเริ่มต้น จะได้

$$^{o}P(u) = \frac{1}{a}\sum_{h}\left(\sum_{j} f_j^2\right)e^{2\pi ihu}$$

ถ้า $P'(u)$ เป็นแพทเทอร์สันฟังชันที่กำจัดออริจินพีคแล้ว โดย

$$P'(u) = P(u) - {}^{o}P(u)$$

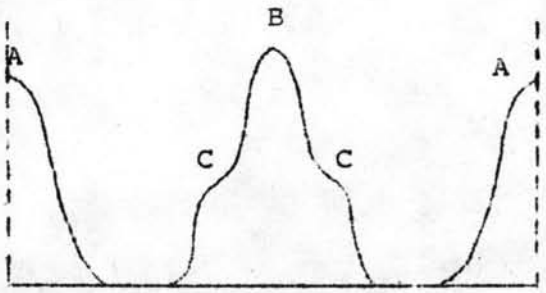
$$= \frac{1}{a}\sum_{h}|F_h|^2 e^{2\pi ihu} - \frac{1}{a}\sum_{h}\left(\sum_{j} f_j^2\right)e^{2\pi ihu}$$

$$P'(u) = \frac{1}{a}\sum_{h}\left[|F_h|^2 - \sum_{j} f_j^2\right]e^{2\pi ihu}$$

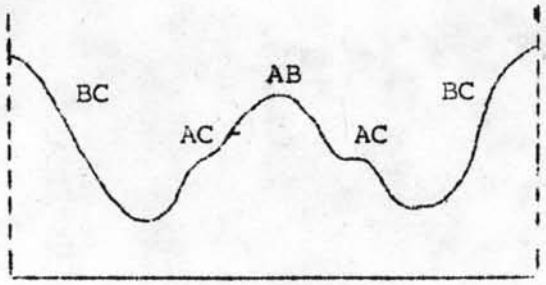
ถ้าพิจารณาแพทเทอร์สันฟังชันใน 3 มิติหลังจากกำจัดออริจินพีคแล้ว จะได้

$$P(uvw) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}\sum\sum\left[|F_{hkl}|^2 - \sum_{j} f_j^2\right]e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \qquad \textbf{(3-9)}$$

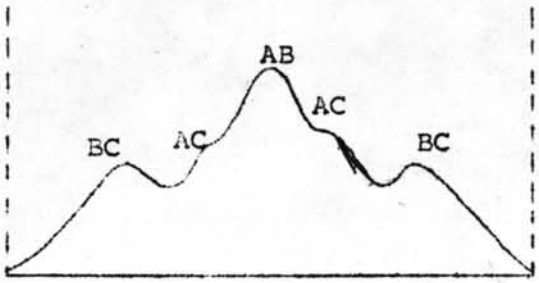
สมการ (3-9) เป็นแพทเทอร์สันฟังชันที่กำจัดออริจินพีคแล้ว ดังนั้นในแผนภาพแพทเทอร์สันจะไม่ปรากฏพีคที่จุดเริ่มต้น ซึ่งทำให้หาตำแหน่งของพีคอื่นที่อยู่ใกล้เคียงได้ชัดขึ้น ดังแสดงในรูป (3-4)



รูป (3-4ก)



รูป (3-4ข)



รูป (3-4ค)

รูป (3-4 ก) แสดงความหนาแน่นของอีเลคตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ

รูป (3-4 ข) แสดงแผนภาพแพทเทอร์สันโดยมีความหนาแน่นของอีเลคตรอนตามรูป (3-4 ก)

รูป (3-4 ค) แสดงแผนภาพแพทเทอร์สันหลังจากกำจัดออริจินพีคแล้ว

รูป (3-4 ก) แสดงความหนาแน่นของอีเลคตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ และรูป (3-4 ข) แสดงแผนภาพแพทเทอร์สันของอะตอมจากรูป (3-4 ก) ซึ่งจะเห็นว่ามีพีครวมกันอยู่ที่จุดเริ่มต้น ทำให้พีคของ BC ไม่ปรากฏให้เห็นชัด แต่หลังจากกำจัดออริจินพีค ดังแสดงในรูป (3-4 ค) พบว่า พีคของ BC ปรากฏชัดขึ้น ซึ่งทำให้สามารถหาตำแหน่งอะตอมได้

<u>การใช้แพทเทอร์สันฟังชันในการหาตำแหน่งอะตอม</u>

จากสมการของแพทเทอร์สันฟังชันใน 3 มิติ

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu+kv+lw)$$

เขียนได้ใหม่โดยใช้ P(xyz) แทน ได้สมการรูปใหม่ คือ

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hx+ky+lz)$$

โดย x,y,z เป็นระยะระหว่างอะตอม 2 อะตอม

การคำนวณหาตำแหน่งอะตอมโดยใช้แพทเทอร์สันฟังชันใน 3 มิติ นั้นสามารถหาตำแหน่งอะตอมได้สะดวกเพราะไม่มีการซ้อนกันของพีค แต่จะเสียเวลาในการคำนวณมาก และไม่เหมาะสำหรับเครื่องคำนวณขนาดเล็กโดยเฉพาะในผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก ดังนั้นจึงได้ทำแพทเทอร์สันฟังชันโดยการฉายลงตามแกนใดแกนหนึ่งของผลึก เรียกว่าแพทเทอร์สันโปรเจกชัน (Patterson Projection) โดย

$$P(xy) = \frac{1}{ab} \sum |F_{hko}|^2 \cos 2\pi (hx+ky) \quad \text{เมื่อฉายลงตามแกน c ของผลึก}$$

$$P(xz) = \frac{1}{ac} \sum |F_{hol}|^2 \cos 2\pi (hx+lz) \quad \text{เมื่อฉายลงตามแกน b ของผลึก} \qquad \text{--- (3-10)}$$

$$P(yz) = \frac{1}{bc} \sum |F_{okl}|^2 \cos 2\pi (ky+lz) \quad \text{เมื่อฉายลงตามแกน a ของผลึก}$$

จะเห็นว่าสมการ (3-10) เป็นการคำนวณแพทเทอร์สันฟังชันใน 2 มิติ ซึ่งเป็นการประหยัดเวลาในการคำนวณ แต่มีข้อเสียคือ การฉายภาพลงตามแกนนั้นทำให้เกิดการซ้อนกันของพีค โดยพีคที่ปรากฏที่ระยะต่าง ๆ ในแนวแกนจะปรากฏอยู่บนระนาบหนึ่ง เช่น พิจารณา P(xy)ซึ่งเป็นแพทเทอร์สันโปรเจกชันที่ได้จากการฉายแพทเทอร์สันฟังชันตามแกน c ดังนั้นพีคที่ปรากฏที่ค่า z ต่าง ๆ ใน P(xyz) จะปรากฏเป็นพีคที่มีค่า $z = 0$ ใน P(xy) ทำให้เกิดการซ้อนกันของพีค เป็นผลให้พีคใน P(xy) แผ่เป็นบริเวณกว้าง ซึ่งทำให้หาตำแหน่งอะตอมได้ยาก

<u>การสังเคราะห์ฮาร์กเกอร์</u> (Harker Synthesis)

การสังเคราะห์ฮาร์กเกอร์เป็นแบบหนึ่งของการสังเคราะห์แพทเทอร์สัน (Patterson - Synthesis) ได้จากการที่ เดวิด ฮาร์กเกอร์ (David Harker) ใช้ความรู้จากสมมาตรของผลึกในการทำแผนภาพแพทเทอร์สัน โดยพิจารณาจากอะตอม 2 อะตอมที่สมมาตรกันและพบว่าแผนภาพแพทเทอร์สันของเวคเตอร์ระหว่างอะตอม

ที่สมมาตรกันจะให้พีคที่ชัดเจนโดยไม่มีการซ้อนกันทำให้หาตำแหน่งของอะตอมได้ง่ายขึ้น การสังเคราะห์ฮาร์กเกอร์แบ่งพิจารณาตามสมมาตรของผลึกได้ 2 ชนิด คือ ภาคตัดฮาร์กเกอร์ และเส้นฮาร์กเกอร์

ง. <u>ภาคตัดฮาร์กเกอร์</u> (Harker Section)

ภาคตัดฮาร์กเกอร์เป็นแพทเทอร์สันฟังชันของผลึกที่มีสมมาตรตามแกน (Axial Symmetry) ซึ่งเป็นแพทเทอร์สันฟังชัน ใน 2 มิติ พิจารณาผลึกที่มีสมมาตร 2 ทบขนานกับแกน c (2-fold axis parallel to c axis) ทุก ๆ อะตอมที่อยู่ที่ตำแหน่ง (x_j, y_j, z_j) จะมีอะตอมเนื่องจากสมมาตรที่ $(\bar{x}_j, \bar{y}_j, z_j)$ ซึ่งให้เวคเตอร์จะหว่างอะตอมคู่นี้เป็น $(2x_j, 2y_j, 0)$ภาคตัดฮาร์กเกอร์คือ P(uvo) จะปรากฏพีคของอะตอม 2 อะตอม ซึ่งมีเวคเตอร์ระหว่างอะตอมเป็น $(2x_j, 2y_j, 0)$

พิจารณาผลึกที่มีแกนสกรูขนานกับแกน c (Screw axis parallel to c axis) ตำแหน่งของอะตอมที่สมมาตรกันจะมีระดับต่างกันเป็นระยะ p ทางแกน c ทุก ๆ อะตอมที่อยู่ที่ตำแหน่ง (x_j, y_j, z_j) จะมีอะตอมเนื่องจากสมมาตรที่ $(\bar{x}_j, \bar{y}_j, z_j + p)$ ซึ่งให้เวคเตอร์ระหว่างอะตอมที่มีสมมาตรกันเป็น $(2x_j, 2y_j, p)$ ภาคตัดฮาร์กเกอร์คือ P(uvp) ซึ่งค่าของ P(uvp) หาได้จากการพิจารณาแพทเทอร์สันฟังชัน

$$P(uvw) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}\sum\sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

เมื่อ $w = p$ จะได้

$$P(uvp) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}\sum\sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lp)$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{hkl}\sum\sum |F_{hkl}|^2 \left[\cos 2\pi(hu+kv)\cos 2\pi lp - (\sin 2\pi (hu+kv)\sin 2\pi lp\right]$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{hk}\sum \left\{\left[\sum_{l} |F_{nkl}|^2 \cos 2\pi lp\right] \cos 2\pi(hu+kv) - \left[1\sum_{\lambda} |F_{hkl}|^2 \right.\right.$$

$$\left.\left. \sin 2\pi lp\right] \sin 2\pi(hu+kv)\right\}$$

ถ้าให้ $C_{hk} = \sum_{l} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi l_p$ และ $C'_{hk} = \sum_{l} |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi lp$

จะได้ $P(uvp) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} [C_{hk} \cos 2\pi (hu + kv) - C'_{hk} \sin 2\pi (hu+kv)]$ (3-11)

สมการ (3-11) เป็นสมการของภาคตัดฮาร์กเกอร์ของเวกเตอร์ระหว่างอะตอม 2 อะตอม ที่มีสมมาตรของแกนสกรูซึ่งทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองเป็น p ทางแกน z ค่าของ p อาจมีค่าดังนี้ คือ 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, และ $\frac{1}{6}$, ขึ้นกับชนิดของแกนสกรู

2. <u>เส้นฮาร์กเกอร์</u> (Harker Line)

เส้นฮาร์กเกอร์เป็นแพทเทอร์สันหังชัน ของผลึกที่มีสมมาตรการสะท้อน (Reflection Symmetry) ซึ่งเป็นแพทเทอร์สันหังชันใน 1 มิติ พิจารณาผลึกที่มีระนาบของกระจกเงา (mirror plane)ตั้งฉากกับแกน ดังนั้นจะมีอะตอมเนื่องจากสมมาตรการสะท้อนเป็น (x_j, y_j, z_j) และ $(x_j, y_j, \bar{z}_j)$ ซึ่งมีเวกเตอร์ระหว่างอะตอมเป็น $(0, 0, 2z_j)$ เส้นฮาร์กเกอร์คือ P(oow)

พิจารณาในกรณีทั่ว ๆ ไป เส้นฮาร์กเกอร์เขียนได้เป็น P (m, n, w) เมื่อ m,n เป็นค่าคงที่

จากสมการของแพทเทอร์สันหังชัน

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu+kv+lw)$$

เมื่อ $u = m$, $v = n$ จะได้

$$P(m,n,w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hm+kn+lw)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum |F_{hkl}|^2 [\cos 2\pi (hm+kn) \cos 2\pi lw - \sin 2\pi (hm+kn) \sin 2\pi lw]$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{l} \left\{ \left[\sum_{hk} \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hm+kn) \right] \cos 2\pi lw - \sum \sum |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi (hm+kn) \sin 2\pi lw \right]$$

แต่ $\sin 2\pi (hm+kn) = 0$

$$\therefore P(m,n,w) = \frac{1}{V} \sum_{l} \left\{ \sum_{hk} \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hm+kn) \right\} \cos 2\pi lw$$

ถ้าให้ $C_1 = \sum_{hk}\sum |F_{hkl}|2\cos 2\pi(hm + kn)$ จะได้

$$P(mnw) = \frac{1}{V}\sum_{1} C_1 \cos 2\pi lw \qquad (3\text{-}12)$$

สมการ (3-12) เป็นสมการของเส้นฮาร์กเกอร์ซึ่งให้พีคของอะตอมที่มีสมมาตรการสะท้อน โดยที่ตำแหน่งของพีคคือ (m, n, w) เมื่อ m,n เป็นค่าคงที่ และ w เป็นเวคเตอร์ระหว่างอะตอมที่สมมาตรกัน

การใช้แพทเทอร์สันฟังชัน ในการหาตำแหน่งอะตอมในผลึกนั้นจะได้ผลดีเมื่อผลึกประกอบด้วยอะตอมของธาตุหนักและธาตุเบา เพราะธาตุหนักประกอบด้วยอีเลคตรอนจำนวนมากและพีคที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันขึ้นกับจำนวนอีเลคตรอนของธาตุนั้น ดังนั้นธาตุหนักจะให้พีคที่ชัดเจนในแผนภาพแพทเทอร์สัน ในกรณีนี้ทำให้สามารถหาตำแหน่งอะตอมของธาตุหนักได้อย่างถูกต้องจากแผนภาพแพทเทอร์สัน สำหรับธาตุเบาอื่น ๆ จะหาได้จากการทำแผนภาพความหนาแน่นของอีเลคตรอนโดยใช้ตำแหน่งอะตอมของธาตุหนักที่หาได้เป็นหลัก

สำหรับผลึกที่ประกอบด้วยธาตุเบาจะใช้แพทเทอร์สันฟังก์ชันหาตำแหน่งอะตอมไม่ค่อยได้ผลเพราะขนาดของพีคที่ปรากฏมีค่าต่ำทำให้ไม่สามารถแยกได้ว่าค่าที่ปรากฏเป็นพีคนั้นเป็นค่าที่แสดงถึงเวคเตอร์ระหว่างอะตอมของธาตุหรือเป็นพีคที่เกิดจากความบังเอิญซึ่งจะไม่แสดงถึงเวคเตอร์ระหว่างอะตอมใด ๆ ในผลึก

ในกรณีที่ผลึกประกอบด้วยธาตุที่มีจำนวนอีเลคตรอนใกล้เคียงกัน การใช้แพทเทอร์สันฟังชัน ในการหาตำแหน่งอะตอมจะทำได้ยากเนื่องจากความสูงของพีคที่ปรากฏในแผนภาพมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับพีคของอะตอมของธาตุต่างชนิดกันทำให้ไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนว่า แต่ละพีคตรงกับเวคเตอร์ระหว่างอะตอมคู่ใด อย่างไรก็ตามยังสามารถใช้แพทเทอร์สันฟังชัน หาตำแหน่งของธาตุในผลึกได้ถ้าทราบข้อมูลบางอย่าง เช่น ความยาวของบอนด์ หรือมุมระหว่างบอนด์เป็นต้น.