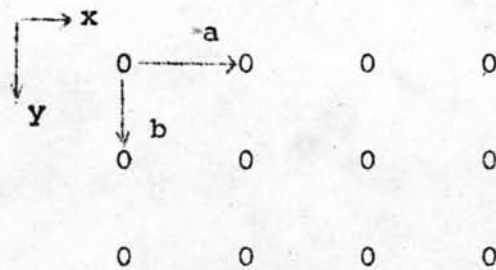


ทฤษฎีเบื้องต้นในการหาโครงสร้างของผลึก

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก (2)

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ในช่วงรังสีเหนือม่วงและรังสีแกมมา มีความยาวคลื่น (λ) ตั้งแต่ 0.1 อังสตรอม ถึง 100 อังสตรอม (เขียนย่อว่า Å โดย $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ เมตร) เมื่อให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอม อะตอมที่อยู่ในผลึกมีการเรียงตัวซ้ำกันเป็นช่วง ๆ ใน 3 มิติ โดยในทางผลึกวิทยาจะเขียนจุดแทนกลุ่มของอะตอมเหล่านี้เรียกว่าเป็นจุดแลตทิส (Lattice Point)

จุดแลตทิส หมายถึงจุดที่ชี้แทนอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่เรียงตัวซ้ำกันอย่างเป็นระเบียบใน 3 มิติ และจุดแลตทิสจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบโดยที่ระยะห่างระหว่างจุดแลตทิสในแกน x, y และ z คือค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ของผลึก ซึ่งเขียนแทนด้วย a, b และ c ตามลำดับ



รูป (2-1) แสดงการเรียงตัวของจุดแลตทิสใน 2 มิติ โดยระยะระหว่างจุดมีค่าเป็น a และ b ในแกน x และ y ตามลำดับ

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึกอธิบายได้โดยใช้เงื่อนไขของลาวีและสมการของแบรกก์

1. เงื่อนไขของลาวี (Laue's Conditions)

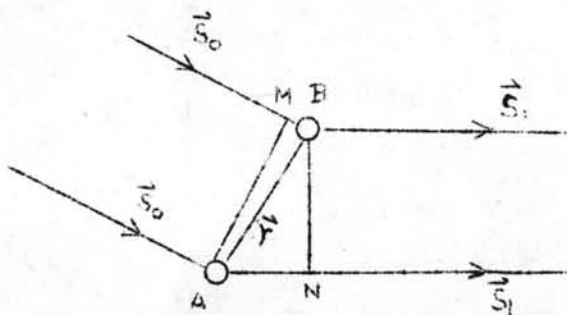
พิจารณาการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากจุดแลตทิซ A และ B ซึ่งห่างกันเป็นระยะ r ดังแสดงในรูป (2-2) โดยที่

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2-1)$$

เมื่อ a, b, c เป็นค่าคงที่ของแลตทิซ (Lattice constant)

u, v, w เป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ

ถ้าให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น λ ตกลงบนจุดแลตทิซ A และ B ในทิศ \vec{S}_0 และเกิดการกระเจิงไปในทิศ \vec{S}_1 โดยที่ \vec{S}_0 และ \vec{S}_1 มีขนาดเป็น $1/\lambda$ นั่นคือ $|\vec{S}_1| = |\vec{S}_0| = \frac{1}{\lambda}$



รูป (2-2) แสดงทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนผ่านจุดแลตทิซ A และ B

AM และ BN เป็นระยะตั้งฉากระหว่างรังสีตกกระทบและรังสีเลี้ยวเบนตามลำดับ พหุคูณเฟอ์เรนท (Path difference) ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบจุดแลตทิซ A และ B คือ $AN - BM$ โดยที่

$$AN - BM = (\vec{r} \cdot \vec{s}_1 - \vec{r} \cdot \vec{s}_0) \lambda \quad (2-2)$$

$$= \vec{r} \cdot (\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \lambda$$

$$= \lambda \vec{r} \cdot \vec{s} \quad (2-3)$$

$$\text{เมื่อ } \vec{s} = (\vec{s}_1 - \vec{s}_0)$$

รังสีเลี้ยวเบนจากจุดแลตทิส A และ B จะมีเฟสตรงกัน (In phase) เมื่อพาทิกิฟเฟอร์เรนซ์ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบจุดแลตทิส A และ B เป็นจำนวนเต็ม เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ ดังนั้นจากสมการ (2-3) พบว่า $\vec{r} \cdot \vec{s}$ ต้องมีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม

$$\vec{r} \cdot \vec{s} = \text{integer}$$

$$(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \cdot \vec{s} = \text{integer}$$

$$u\vec{a} \cdot \vec{s} + v\vec{b} \cdot \vec{s} + w\vec{c} \cdot \vec{s} = \text{integer} \quad (2-4)$$

แต่ u, v, w เป็นเลขจำนวนเต็ม ดังนั้นผลคูณทางเวกเตอร์ของแต่ละจำนวนในสมการ (2-4) ต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม

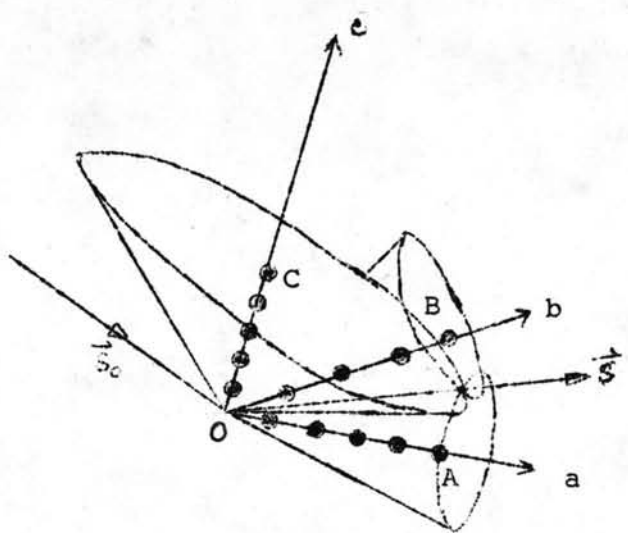
$$a \cdot \vec{s} = h \quad (2-5a)$$

$$b \cdot \vec{s} = k \quad (2-5b)$$

$$c \cdot \vec{s} = l \quad (2-5c)$$

เมื่อ h, k, l เป็นเลขจำนวนเต็ม

สมการ (2-5) เรียกว่าเงื่อนไขของลาวี (Laue's Conditions) ซึ่งแสดงว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกแล้วเลี้ยวเบนในทิศทางที่ทำให้สมการ (2-5) เป็นจริง จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนในทิศทางที่ทำให้ (2-5a), (2-5b) และ (2-5c) พบกันที่จุด ๆ เดียว ดังแสดงในรูป (2-3)



รูป (2-3) แสดงการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาอัว

OA, OB และ OC เป็นส่วนของแนวจุดแลตทิสในทิศทาง \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} ตามลำดับ เมื่อมีรังสีเอ็กซ์ตกกระทบจุดแลตทิสในทิศ \vec{S}_0 จุดแลตทิสในแต่ละแนวทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังนี้

- จุดแลตทิสในแนว OA เกิดรังสีเลี้ยวเบนตามเงื่อนไข (2-5a) คือ $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$
 - จุดแลตทิสในแนว OB เกิดรังสีเลี้ยวเบนตามเงื่อนไข (2-5b) คือ $\vec{b} \cdot \vec{S} = k$
 - จุดแลตทิสในแนว OC เกิดรังสีเลี้ยวเบนตามเงื่อนไข (2-5c) คือ $\vec{c} \cdot \vec{S} = l$
- ซึ่งเมื่อรวมทั้ง 3 เงื่อนไขแล้วได้ทิศของรังสีเลี้ยวเบนในทิศ \vec{S}

2. กฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

แบรกก์ได้นำสมการของลาอัวมาใช้ศึกษาผลึกโดยพิจารณาค่า h, k, l ในสมการของลาอัวเป็นค่าดัชนีมิลเลอร์ของระนาบใด ๆ สมการ (2-5) เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{\vec{a} \cdot \vec{S}}{h} = 1 \tag{2-6a}$$

$$\frac{\vec{b} \cdot \vec{s}}{k} = 1 \quad (2-6b)$$

$$\frac{\vec{c} \cdot \vec{s}}{l} = 1 \quad (2-6c)$$

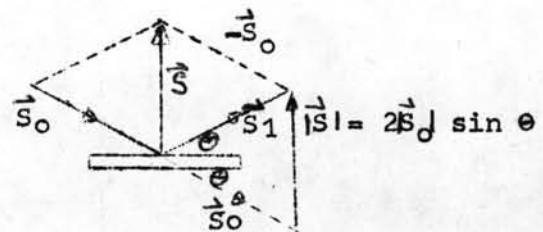
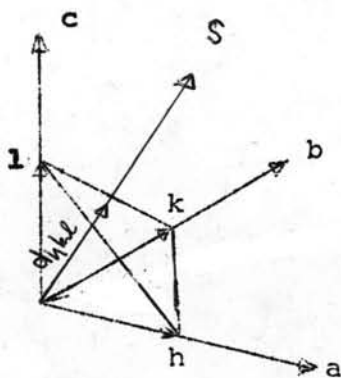
ถ้านำสมการ (2-6) มาลบกันเป็นคู่ ๆ จะได้

$$\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right) \cdot \vec{s} = 0 \quad (2-7a)$$

$$\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) \cdot \vec{s} = 0 \quad (2-7b)$$

$$\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right) \cdot \vec{s} = 0 \quad (2-7c)$$

พิจารณาสมการ (2-7) จะเห็นว่าเวกเตอร์ \vec{s} ตั้งฉากกับเวกเตอร์ $\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right)$, $\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right)$ และ $\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right)$ ซึ่งรวมเป็นระนาบ (hkl) ดังแสดงในรูป (2-4 ก) ดังนั้น \vec{s} จึงตั้งฉากกับระนาบ (hkl) เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบ hkl ในทิศ \vec{s}_0 แล้วเลี้ยวเบนไปในทิศ \vec{s}_1 ทำให้เกิดเวกเตอร์ \vec{s} มีทิศตั้งฉากกับระนาบ hkl ตามรูป (2-4 ข)



รูป (2-4 ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ \vec{s} กับระนาบ hkl

รูป (2-4 ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ \vec{s} , \vec{s}_0 และ \vec{s}_1

ถ้า d เป็นระยะจากจุดเริ่มต้น (Origin) ไปยังระนาบ hkl ดังนั้น d จึงอยู่ในแนวเดียวกับ \vec{r} ตามรูป (2-4 ก) จะได้ว่า

$$d = \frac{\frac{a}{h} \cdot \vec{r}}{|\vec{r}|} \quad (2-8)$$

แต่ $\frac{a}{h} \cdot \vec{r} = 1$ ดังนั้น $d = \frac{1}{|\vec{r}|}$ (2-9)

จากรูป (2-4 ข) $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_0$

$$|\vec{r}| = 2|\vec{r}_0| \sin \theta \quad (2-10)$$

แทนค่า \vec{r} และ \vec{r}_0 ใน (2-10) จะได้

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-11)$$

ในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบ hkl ค่า d ใน (2-11) เขียนได้เป็น d_{hkl} ถ้ามีหลายระนาบขนานกับระนาบ hkl สามารถเขียนระนาบที่ขนานกับระนาบ hkl ได้เป็น $nh, nk, n1$ โดยระนาบ $nh, nk, n1$ อยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นเป็นระยะ $d_{nh, nk, n1}$ เมื่อ

$$d_{nh, nk, n1} = \frac{1}{n} d_{hkl}$$

ดังนั้นถ้าพิจารณาการเลี้ยวเบนที่ระนาบ $nh, nk, n1$ สมการ (2-11) เขียนได้เป็น

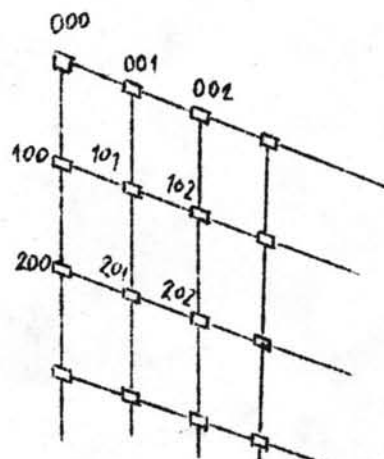
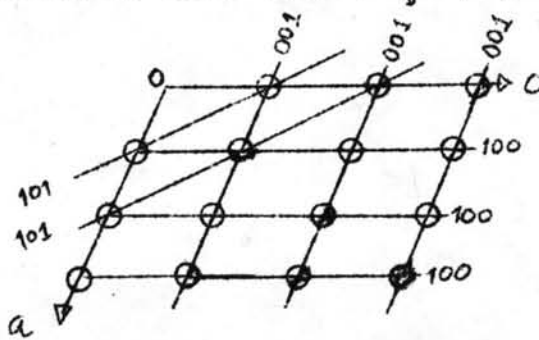
$$\begin{aligned} \lambda &= 2d_{nh, nk, n1} \sin \theta \\ &= \frac{2}{n} d_{hkl} \sin \theta \end{aligned}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2-12)$$

สมการ (2-12) เรียกว่าเป็นกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

วิธีเพอเคลิลแลททิสและทรงกลมแห่งการสะท้อน (3) (Reciprocal Lattice and Sphere of Reflexion)

ในแลททิสปกติของผลึก (Crystal Lattice) ประกอบด้วยจุดแลททิสเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในแกน a , b และ c ซึ่งเกิดเป็นระนาบต่าง ๆ ดังแสดงในรูป (2-5 ก) ระนาบที่เกิดจากการเรียงตัวของจุดแลททิสนี้สามารถเขียนแทนด้วยจุด โดยจุดที่ใช้เขียนแทนระนาบนี้เรียกว่าเป็นจุดวิธีเพอเคลิลแลททิส (Reciprocal lattice point) ดังนั้นวิธีเพอเคลิลแลททิสจึงประกอบด้วยจุดวิธีเพอเคลิลแลททิสเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูป (2-5 ข)



○ = จุดแลททิส

□ = จุดวิธีเพอเคลิลแลททิส

รูป (2-5 ก)

รูป (2-5 ข)

รูป (2-5 ก) แสดงระนาบต่าง ๆ ที่เกิดจากการเรียงตัวของจุดแลททิสในแลททิสปกติของผลึก

รูป (2-5 ข) แสดงจุดวิธีเพอเคลิลแลททิสใช้แทนระนาบ hkl

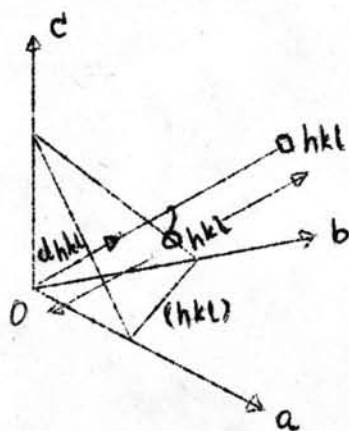
จุดวิธีเพอเคลิลแลททิสได้จากการลากเส้นตั้งฉากจากจุดเริ่มต้นไปยังระนาบ hkl ของผลึก โดยความยาวของเส้นตั้งฉากคือ d_{hkl} ดังแสดงในรูป (2-6) จุดวิธีเพอเคลิลแลททิสของระนาบ hkl จะอยู่ที่ปลายของเวกเตอร์ที่ลากตั้งฉากกับระนาบ

hkl แลอยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นเป็นระยะ σ_{hkl} โดย

$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2-13)$$

ถ้า \hat{n} เป็นหนึ่งหน่วยเวกเตอร์ในทิศของเส้นตั้งฉาก สมการ (2-13) เขียนได้เป็น

$$\vec{\sigma}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \hat{n}$$



รูป (2-6) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจุดรีซีเพรอกิดแลททิส hkl กับระนาบ hkl

ถ้า a, b, c เป็นค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ในแลททิสปกติของผลึก และ a^*, b^*, c^* เป็นค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ในรีซีเพรอกิดแลททิส สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง a, b, c และ a^*, b^*, c^* ได้ดังนี้

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \quad (2-14)$$

ตำแหน่งของจุดรีซีเพรอกิดแลททิส hkl ซึ่งอยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นไปทางแกน a^*, b^* และ c^* เป็นระยะ h, k และ l ซึ่งเขียนแทนด้วยเวกเตอร์ $\vec{\sigma}_{hkl}$ โดย

$$\vec{\sigma}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2-15)$$

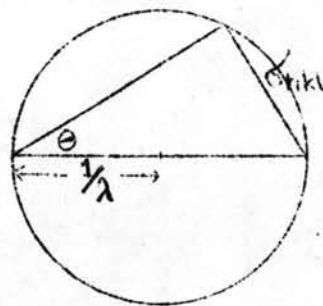
สมการของแบรกก์เขียนให้อยู่ในเทอมของรีซีเพรอกเคิลแลททิซ โดย

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

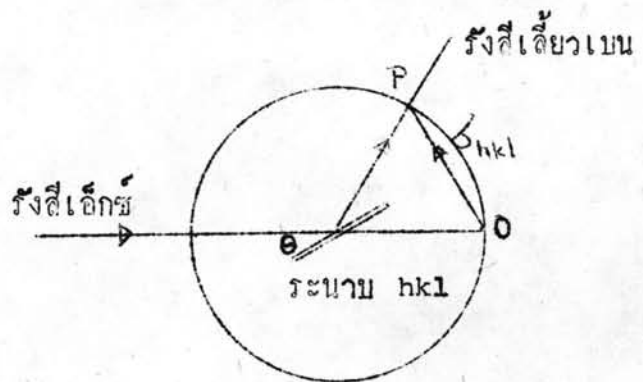
$$\sin \theta = \frac{1}{\frac{2}{\lambda} d_{hkl}}$$

$$= \frac{\sigma_{hkl}}{2/\lambda} \quad (2-16)$$

สมการ (2-16) เขียนแทนด้วยรูปสามเหลี่ยมมุมฉากในวงกลมซึ่งมีรีซีมี $1/\lambda$ และมีค่ากรงข้ามมุม θ ของรูปสามเหลี่ยมเป็น σ_{hkl} ดังแสดงในรูป (2-7 ก)



รูป (2-7ก)



รูป (2-7ข)

รูป (2-7) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรีซีเพรอกเคิลแลททิซกับกฎของแบรกก์

ถ้าวงผลึกไว้ที่จุดศูนย์กลางของวงกลมแล้วให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกในแนวเส้นผ่าศูนย์กลางของวงกลม ดังแสดงในรูป (2-7 ข) รังสีเอ็กซ์จะตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึก แล้วเกิดรังสีเดี่ยวเบนตัดเส้นรอบวงของวงกลมที่จุด P ซึ่งห่างจากจุด O เป็นระยะ σ_{hkl} ดังนั้นจุด O จึงเป็นจุดเริ่มต้นของรีซีเพรอกเคิลแลททิซ และ P เป็นจุดรีซีเพรอกเคิลแลททิซของระนาบ hkl ถ้าผลึกหมุนจะทำให้รังสีเอ็กซ์ทำมุมต่าง ๆ กับระนาบของผลึกและจะเกิดรังสีเดี่ยวเบนเมื่อจุดรีซีเพรอกเคิลแลททิซหมุนไปตัดเส้นรอบวง

ของวงกลม ถ้าพิจารณาใน 3 มิติวงกลมนี้ก็คือทรงกลม ซึ่งจะเกิดรังสีเลี้ยวเบนทุกครั้ง ที่จุดรีซีเพรอกเกิดแลตทิสซุ่มนเข้าตัดผิวของทรงกลม และเรียกทรงกลมนี้ว่า ทรงกลมแห่ง การสะท้อน (Sphere of Reflexion)

การถ่ายภาพของผลึกเดี่ยว ⁽⁴⁾ (Single Crystal Photography)

การทำโครงสร้างของผลึกเดี่ยวโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำได้โดยการ ถ่ายภาพของผลึกเดี่ยวแล้ววัดความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์ม การถ่ายภาพของผลึกเดี่ยว แบ่งเป็น 3 วิธี คือ การถ่ายภาพลาวอี่ การถ่ายภาพโรเทชั่น และการถ่ายภาพไวส์เซน-เบอร์ก ซึ่งแต่ละวิธีมีหลักการต่าง ๆ กันดังนี้

1. การถ่ายภาพลาวอี่ (Laue Photography)

การถ่ายภาพลาวอี่เป็นการถ่ายภาพของผลึกเดี่ยวโดยให้รังสีเอ็กซ์ทุกความ ยาวคลื่น (White Radiation) ตกกระทบผลึกที่หยุดนิ่ง โดยที่แต่ละค่าของความยาวคลื่น และระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์และปรากฏเป็นจุดสะท้อนบนฟิล์ม ภาพถ่ายลาวอี่ใช้ในการตรวจสอบสมมาตร ของผลึก และใช้ตรวจสอบการเรียงตัวของผลึกว่าอยู่ในแนวของแกนใดแกนหนึ่งหรือไม่ ภาพถ่ายลาวอี่มีข้อเสีย 2 ประการ คือ

1.1 จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มเกิดจากรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน เนื่องจากรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการถ่ายภาพนั้นประกอบด้วยรังสีที่มีความยาวคลื่นหลายค่า

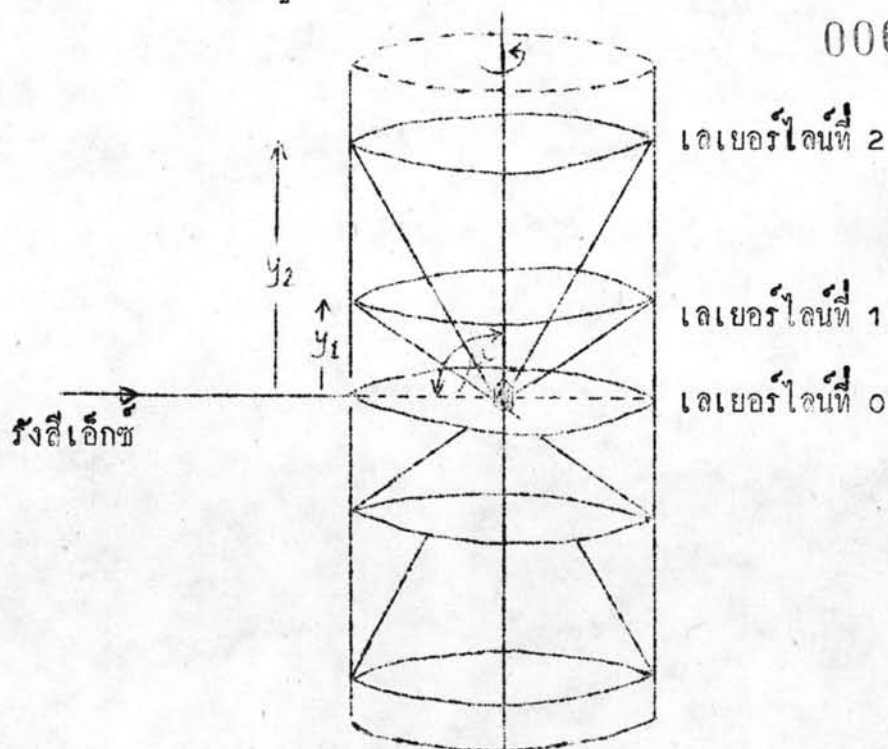
1.2 จุดสะท้อนแต่ละจุดเกิดจากการรวมกันของรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาว คลื่นต่างกัน เนื่องจากจุดของระนาบ hkl และ $nh \ nk \ nl$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) มีค่า ระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d_{hkl} และ $d_{nh \ nk \ nl}$ โดย $d_{nh \ nk \ nl} = \frac{1}{n} d_{hkl}$ ทำให้รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากระนาบ hkl และ $nh \ nk \ nl$ มีความยาวคลื่นเป็น และ $\frac{1}{n}$ ตามลำดับ แต่ระนาบ hkl และ $nh \ nk \ nl$ ทำมุมกับรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ เท่ากัน ดังนั้นรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนจากระนาบเหล่านี้จึงปรากฏเป็นจุดสะท้อนจุดเดียวกัน บนฟิล์ม เป็นผลทำให้จุดสะท้อนแต่ละจุดประกอบด้วยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น -

$\lambda, \frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \dots, \frac{\lambda}{n}$ ซึ่งเลี้ยวเบนจากระนาบ $hk_1, 2h \ 2k \ 2l, 3h \ 3k \ 3l, \dots, nh \ nk \ nl$ ตามลำดับ

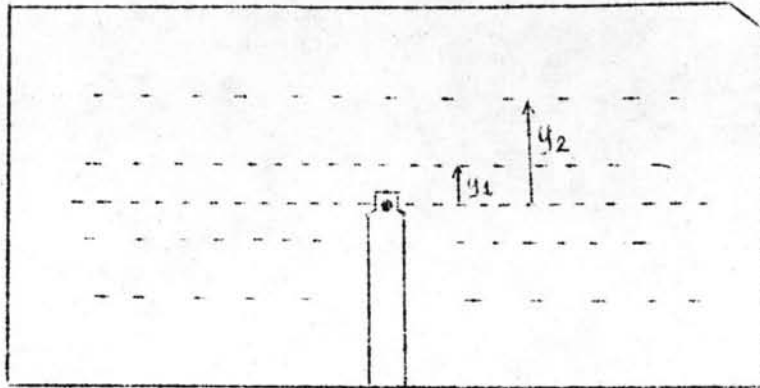
จากข้อเสียดังกล่าวจึงไม่นิยมใช้ภาพถ่ายลาวอ์ในการหาโครงสร้างของผลึก เพราะไม่สะดวกในการหาดัชนีมิลเลอร์และวัดความเข้มของจุดสะท้อน

2. การถ่ายภาพโรเทชัน⁽⁵⁾ (Rotation Photography)

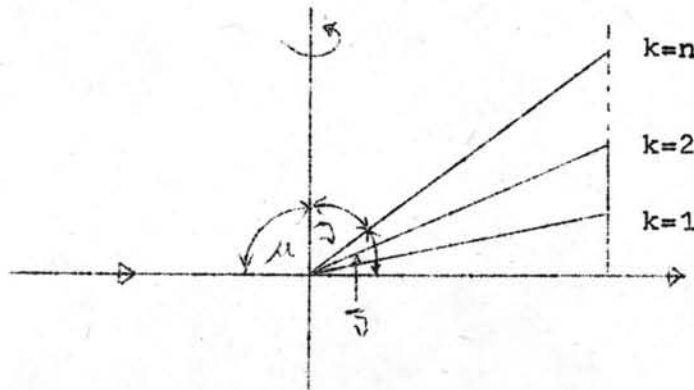
การถ่ายภาพโรเทชันเป็นการถ่ายภาพของผลึกเดี่ยวโดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (Monochromatic Wavelength) ตกกระทบผลึกเดี่ยวที่หมุนรอบตัวเองโดยรังสีเอ็กซ์ตกกระทบตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก ในกรณีที่ใช้ ψ เป็นแกนหมุน ระนาบของรีฟเลกชันที่ตั้งฉากกับแกน ψ ประกอบด้วยจุดสะท้อนที่มีค่าดัชนีมิลเลอร์เป็น h_0l, h_1l, \dots ในขณะที่ผลึกหมุน ระนาบของรีฟเลกชันจะหมุนตัดทรงกลมแห่งการสะท้อนปรากฏเป็นรูปกรวย โดยมีแกนหมุนของผลึกเป็นแกนของกรวย ดังแสดงในรูป (2-8 ก)



รูป (2-8 ก) แสดงการเกิดจุดสะท้อนของภาพถ่ายโรเทชัน



รูป (2-8 ข) แสดงลักษณะของเลเยอร์ไลน์ที่ปรากฏบนฟิล์ม



รูป (2-8 ค) แสดงตำแหน่งของเลเยอร์ไลน์ที่เกิดขึ้นสำหรับการถ่ายภาพ
โรเทชั่น

ถ้าใช้ฟิล์มทรงกระบอกในการถ่ายภาพจะได้จุดสะท้อนตามขอบของปากกรวยบนฟิล์ม เมื่อคลื่นฟิล์มออกจะปรากฏเป็นแถวของจุดสะท้อน เรียกว่าเลเยอร์ไลน์ (Layer line) ในแต่ละเลเยอร์ไลน์ประกอบด้วยจุดสะท้อนที่มีค่า k เป็น $0, 1, 2, \dots$ เรียกว่าเป็นเลเยอร์ไลน์ที่ $0, 1, 2, \dots$ ตามลำดับ โดยมีระยะห่างระหว่างเลเยอร์ไลน์ที่ศูนย์กับเลเยอร์ไลน์ที่ $1, 2, 3, \dots$ เป็น y_1, y_2, y_3, \dots ดังแสดงในรูป (2-8 ข)

- ถ้าให้ μ เป็นมุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำกับแกนหมุนของผลึก ซึ่งมีค่า 90 องศา
- จ) เป็นมุมที่รังสีเลี้ยวเบนทำกับแกนหมุนของผลึก

รูป (2-8 ก) จะเขียนได้ใหม่ตามรูป (2-8 ค) พิจารณาเงื่อนไขของลาอัส
ตามสมการ (2-5b) เมื่อใช้ b เป็นแกนหมุนของผลึก

$$\vec{b} \cdot \vec{s}_1 = k$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{s}_1 - \vec{s}_0) = k$$

$$\vec{b} \cdot \vec{s}_1 - \vec{b} \cdot \vec{s}_0 = k$$

$$\frac{b}{\lambda} \cos \nu - \frac{b}{\lambda} \cos \mu = k$$

$$\text{แต่ } \cos \mu = 0$$

$$\therefore b \cos \nu = \lambda k \quad (2-17)$$

ค่า k มีค่าตั้งแต่ $0, 1, 2, \dots, n$ เพื่อให้จะให้อยู่ในรูปทั่ว ๆ ไป จึง
แทน k ด้วย n สมการ (2-17) จึงเป็น

$$b \cos \nu = n \lambda \quad (2-18)$$

แต่จากรูป (2-8 ค) ได้

$$\tan \nu = \frac{y_n}{R}$$

เมื่อ y_n = ระยะระหว่างเลเยอร์ไลน์ที่ศูนย์ถึงเลเยอร์ไลน์ที่ n

R = รัศมีของฟิล์มซึ่งมีค่า $\frac{57.3}{2}$ มิลลิเมตร

$$\therefore \nu = \tan^{-1} \frac{y_n}{R} \quad (2-19)$$

$$\text{แต่ } \nu = \frac{\pi}{2} - \bar{\nu}$$

$$\cos \nu = \cos \left(\frac{\pi}{2} - \bar{\nu} \right) = \sin \bar{\nu}$$

แทนค่าในสมการ (2-19) จะได้

$$\sin \bar{\nu} = \sin \left[\tan^{-1} \frac{y_n}{R} \right]$$

$$\text{จากสมการ (2-18) } \cos \psi = \frac{n\lambda}{b} = \sin \psi$$

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

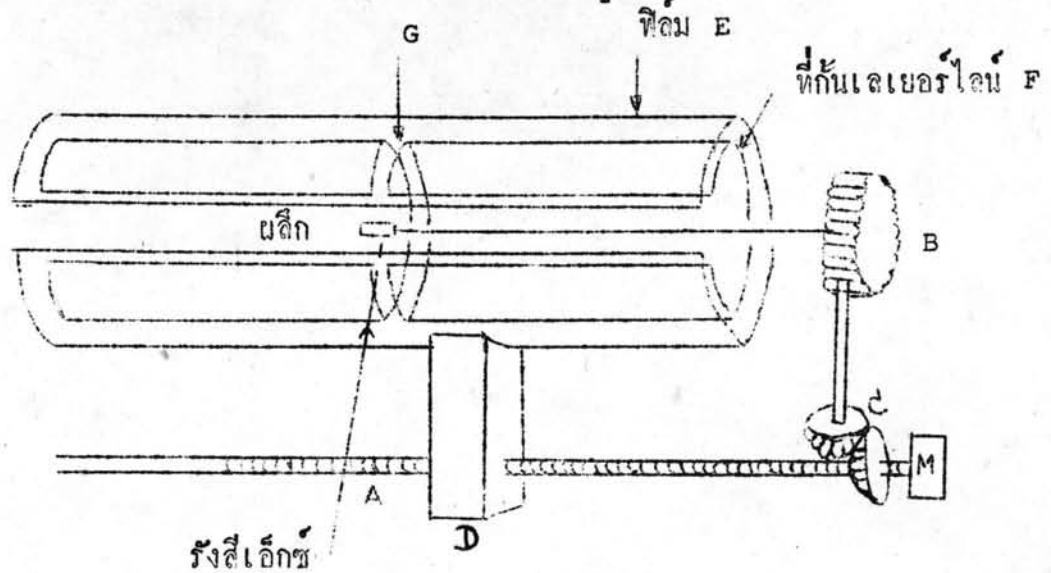
$$b = \frac{n\lambda}{\sin \left[\tan^{-1} \frac{y_n}{R} \right]} \quad (2-20)$$

สมการ (2-20) แสดงว่า ความยาวของแกนหมุนของผลึกจะหาได้จากโรเทชั่น โดยวัดระยะระหว่างเลเยอร์ไลน์ที่คู่กันกับเลเยอร์ไลน์ที่ n เมื่อ $n = 1, 2, 3, \dots$ เนื่องจากผลึกหมุนรอบตัวเองในการถ่ายภาพโรเทชั่นทำให้จุดสะท้อนของภาพถ่ายโรเทชั่นที่ปรากฏในแต่ละเลเยอร์ไลน์เกิดการซ้อนกันทำให้ไม่สะดวกในการหาคัมมิลเลอร์ของจุดสะท้อน จึงเปลี่ยนมาใช้การถ่ายภาพออสซิลเลชัน (Oscillation Photographing) ซึ่งใช้หลักเดียวกันถ่ายภาพโรเทชั่น แต่ให้ผลึกหมุนกลับไปมาอยู่ในช่วง 30 องศา ซึ่งทำให้การซ้อนกันของจุดสะท้อนน้อยลง ถ้าถ่ายภาพออสซิลเลชันในหลาย ๆ ช่วงของการหมุนของผลึกจะได้จุดสะท้อนทุกจุดบนฟิล์ม และหาคัมมิลเลอร์ของจุดสะท้อนได้ ในการถ่ายภาพโรเทชั่นหรือออสซิลเลชันรอบแกน b จะได้จุดสะท้อนที่มีคัมมิลเลอร์ $h0l, h1l, h2l, \dots$ ปรากฏบนเลเยอร์ไลน์ที่ $0, 1, 2, \dots$ ตามลำดับ ซึ่งจุดสะท้อนใน 2 มิติปรากฏเป็นแถวของจุดสะท้อนใน 1 มิติ ทำให้ไม่สะดวกในการหาคัมมิลเลอร์ ดังนั้นจึงใช้ภาพถ่ายทั้งสองแบบในการตรวจสอบและศึกษาผลึกเบื้องต้น

3. การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์ก (6) (Weissenberg Photographing)

การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กของผลึกเดี่ยว เป็นการถ่ายภาพโดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวตกกระทบผลึกที่หมุนเป็นมุมประมาณ 200 องศา แล้วบันทึกภาพของรังสีเลี้ยวเบนบนฟิล์มที่เคลื่อนที่ไปพร้อม ๆ กับการหมุนของผลึก การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กเป็นการถ่ายภาพเพียงเลเยอร์ไลน์ใดเลเยอร์ไลน์หนึ่งที่ปรากฏบนภาพถ่ายโรเทชั่น โดยใช้ฉากกั้นเลเยอร์ไลน์ (Layer line screen) กั้นเลเยอร์ไลน์ที่ไม่ต้องการออกไป ทำให้สามารถถ่ายภาพของทุก ๆ เลเยอร์ไลน์ที่ต้องการได้

ผังกล้องไวส์เซนเบอร์กมีลักษณะดังแสดงในรูป (2-9)



รูป (2-9) แสดงลักษณะของกล้องไวส์เซนเบอร์ก

จากรูปแสดงกล้องบรรจุฟิล์ม E ซึ่งตั้งอยู่บนฐาน D โดยที่ฐานสามารถเลื่อนไปมาได้เมื่อมอเตอร์ M หมุน ผลึกที่ติดอยู่บนหัวโกปิโอมิเตอร์ซึ่งตั้งบน B จะหมุนไปพร้อมกับการเคลื่อนที่ของ D F เป็นที่กันเลเซอร์ไลน์ซึ่งวางไว้ระหว่างฟิล์มกับผลึก โดยมีช่องสลิต (slit) G เพื่อให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกบนเลเซอร์ไลน์ที่ต้องการ และปรากฏเป็นจุดสะท้อนบนฟิล์ม

การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กมี 2 วิธี⁽⁷⁾ คือการถ่ายภาพโดยให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก (Normal beam method) และให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำมุมต่าง ๆ กับแกนหมุนของผลึก (Equi - inclination method) ในการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กของเลเซอร์ไลน์ที่ศูนย์เป็นการถ่ายภาพโดยให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก ดังนั้นรังสีเอ็กซ์จึงตั้งฉากกับแกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิส เมื่อผลึกหมุนไปเป็นมุม θ แกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิสจะหมุนเป็นมุม ω ตัดกับรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากผลึกบนทรงกลมแห่งการสะท้อน และปรากฏเป็นจุดสะท้อนบนฟิล์มตามรูป (2-10 ก) เมื่อคลื่นฟิล์มออกจะปรากฏเป็นจุดสะท้อนที่จุด R ตามรูป (2-10 ข) โดยที่

จุด R เป็นจุดโคออร์ดิเนตของจุดสะท้อนเขียนได้เป็น $R\{z(\omega), x(\xi, \zeta)\}$ เมื่อ

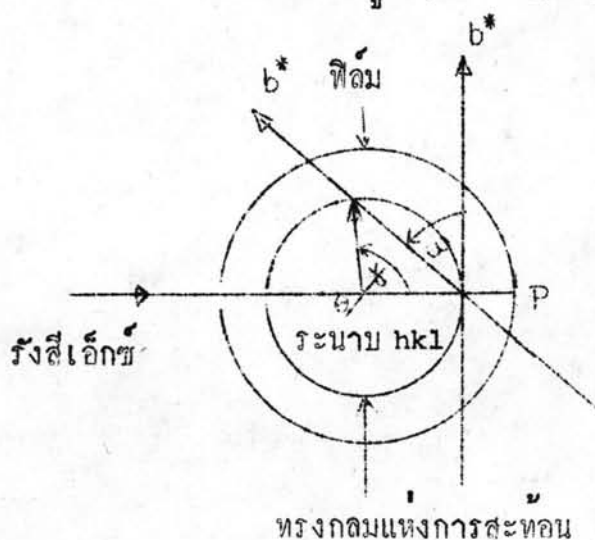
$z(\omega)$ = ระยะในแนวราบจากจุดเริ่มต้นของวิธีเพรอกิลแลททิสจนถึงจุดสะท้อน

$x(\xi, \zeta)$ = ระยะตั้งฉากจากจุดสะท้อนมายังถึงกลางฟิล์ม

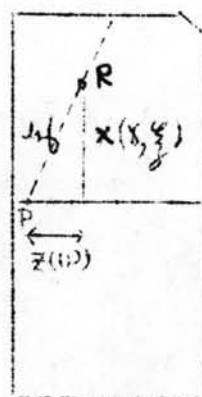
ξ = เป็นมุมระหว่างรังสีที่เลี้ยวเบนจากผลึกกับรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านผลึกโดยไม่เลี้ยวเบน

ζ = ระยะจากจุดเริ่มต้นของวิธีเพรอกิลแลททิสไปยังจุดสะท้อน

พิจารณาจากรูป (2-10 ก) พบว่า $\xi = 2\theta$ และ $\omega = \theta$



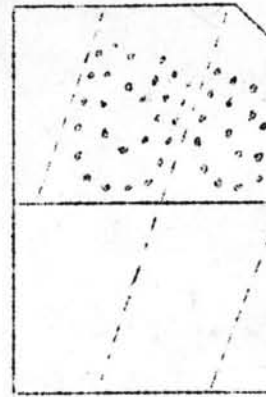
รูป (2-10ก)



รูป (2-10ข)

รูป (2-10) แสดงการเกิดจุดสะท้อนและตำแหน่งของจุดสะท้อนบนฟิล์ม

จุดสะท้อนในภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์กแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ เซนทรัล แลททิสไลน์ (Central lattice line) ซึ่งจุดสะท้อนจะปรากฏเป็นแนวของเส้นตรงบนฟิล์ม ดังแสดงในรูป (2-11 ก) และ นอนเซนทรัล แลททิสไลน์ (Non - central lattice line) ซึ่งจุดสะท้อนจะปรากฏเป็นแนวของเส้นโค้ง ดังแสดงในรูป (2-11 ข)



รูป (2-11ก) เซนทรัลแลทิสไลน์

รูป (2-11ข) นันเซนทรัลแลทิสไลน์

รูป (2-11) แสดงลักษณะของเซนทรัลแลทิสไลน์ และนันเซนทรัลแลทิสไลน์

พิจารณาการเกิดจุดสะท้อนในเซนทรัลแลทิสไลน์ตามรูป (2-12) โดย PL เป็นแกนของวิธีเพรอกเคิลแลทิส ให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวลึกลงในแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมแห่งการสะท้อนแล้วผ่านมายังผิวทรงกลมที่จุด P ดังนั้นจุด P จึงเป็นจุดเริ่มต้นของวิธีเพรอกเคิลแลทิส รังสีเอ็กซ์ที่ผ่านจุด P จะไปตกกระทบฟิล์มที่จุด P' ดังนั้นจุด P' จึงเป็นจุดที่รังสีตรง (Direct beam) ตกกระทบฟิล์มซึ่งถือเป็นจุดเริ่มต้นของเส้นแวงครึ่งฟิล์ม ตามรูป (2-12 ก) ในขณะที่ผิวลึกลงไปเป็นมุม θ แกนของวิธีเพรอกเคิลแลทิสจะหมุนไปเป็นมุม ω และตัดกับรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบนบนทรงกลมแห่งการสะท้อนที่จุด R และปรากฏเป็นจุดสะท้อนบนฟิล์มที่จุด R' ตามรูป (2-12 ข) เมื่อแกนของวิธีเพรอกเคิลแลทิสหมุนตัดทรงกลมแห่งการสะท้อนที่จุด S ซึ่งเป็นจุดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบเข้าตัดทรงกลมแห่งการสะท้อนจะทำให้จุดสะท้อนเริ่มปรากฏตรงขอบล่างของฟิล์ม และตำแหน่งของจุดสะท้อนบนฟิล์มจะเปลี่ยนไปเมื่อผิวลึกลงเป็นมุมต่าง ๆ ตามรูป (2-12 ก) ในที่สุดจุดสะท้อนจะปรากฏที่กึ่งกลางฟิล์มอีกครั้ง เมื่อแกน PL หมุนกลับมาที่จุดเริ่มต้น

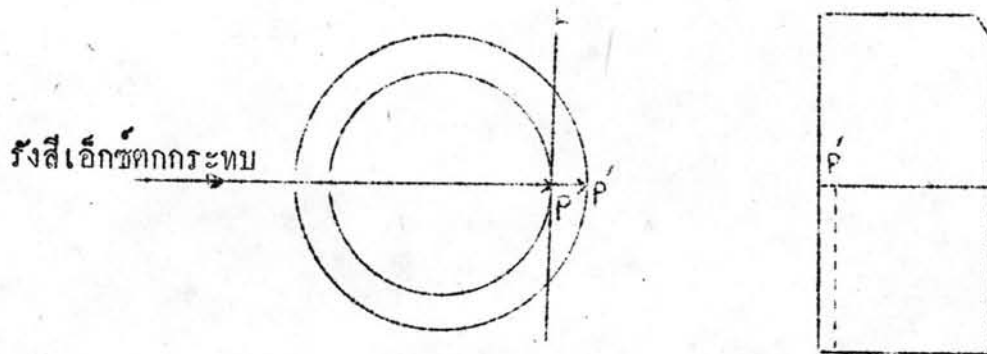
ความชันของเส้นทแยงมุมของเส้นหาได้จากรูป (2-12 ข) โดยให้เส้นทแยงมุมของเส้นทำมุม α กับแนวราบ

$$\tan \alpha = \frac{x}{z}$$

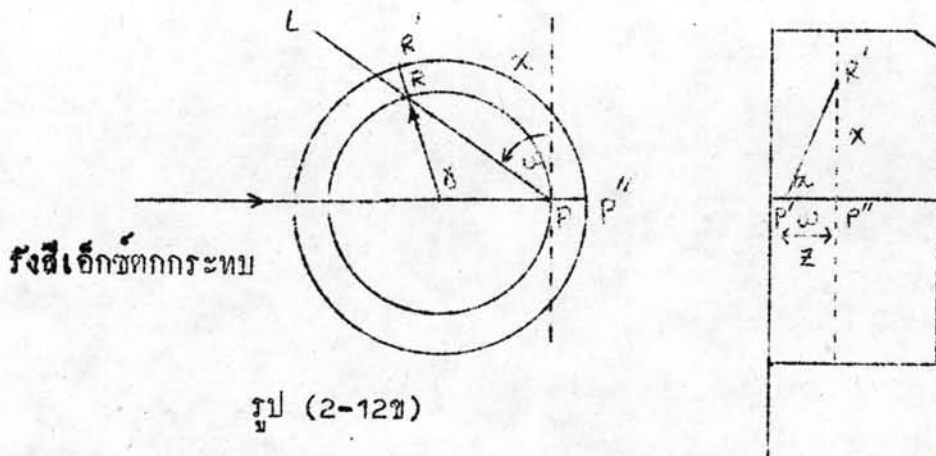
สำหรับกล้องไวส์เซนเบอร์เกอร์จะได้ว่า $\delta = 2x$ และ $\omega = 2z$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \tan \alpha &= \frac{\frac{\delta}{2}}{\frac{\omega}{2}} \\ &= \frac{\delta}{\omega} = \frac{2x}{2z} \\ &= 2 \end{aligned}$$

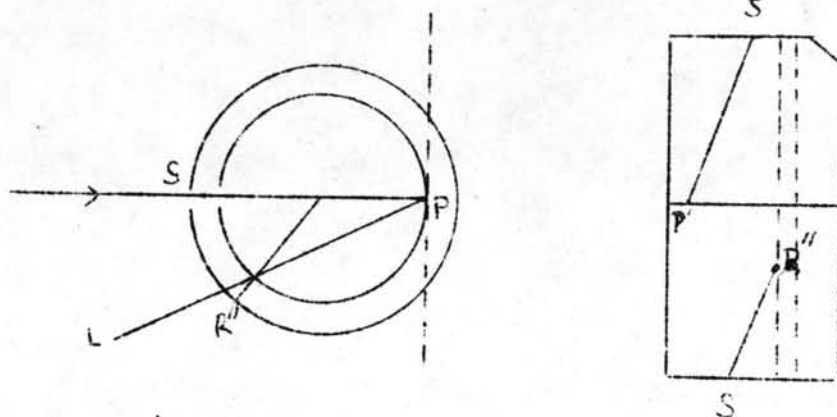
แสดงว่าความชันของเส้นทแยงมุมมีค่าเป็น 2 เสมอสำหรับการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์เกอร์ เมื่อ $\omega = 2z$ สำหรับกล้องที่มีรัศมี 28.65 มม.



รูป (2-12ก)



รูป (2-12ข)



รูป (2-12ค)

รูป (2-12) แสดงการเกิดเส้นทวิแสงที่สไลด์

ถ้า a° และ c° เป็นแกนของวิธีเพรอกเกิดแสงที่สไลด์ซึ่งทำมุม β° ดังแสดง
 ในรูป (2-13 ก) เมื่อวิธีเพรอกเกิดแสงที่สไลด์เป็นมุม ω_1 แกน a° จะเริ่มปรากฏ
 เป็นจุดสะท้อนบนฟิล์ม และจะปรากฏเป็นแนวของเส้นทวิแสงที่สไลด์เมื่อผลึกหมุนเป็นมุม
 มากขึ้น จนกระทั่งผลึกหมุนเป็นมุม ω_2 แกน c° จึงจะเริ่มปรากฏเป็นจุดสะท้อนบน
 ฟิล์ม โดย $\omega_2 - \omega_1 = \beta^\circ$ เมื่อผลึกหมุนครบรอบจะปรากฏเป็นเส้นทวิแสงที่สไลด์
 ของ a° และ c° ดังแสดงในรูป (2-13 ข) โดยระยะระหว่างเส้นทวิแสงที่สไลด์
 ของ a° และ c° จะแสดงถึงมุมระหว่างแกนของวิธีเพรอกเกิดแสงที่สไลด์

ถ้า z = ระยะระหว่างเส้นทวิแสงที่สไลด์ a° และ c°
 (มิลลิเมตร)

$$\omega_2 - \omega_1 = \beta^\circ = \text{มุมระหว่างแกน } a^\circ \text{ และ } c^\circ \text{ (องศา)}$$

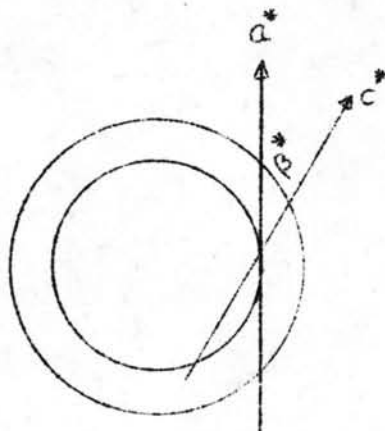
ในการสร้างกล้องไวส์เซนเบอร์กได้กำหนดอัตราส่วนระหว่างระยะที่ฟิล์มเลื่อน
 ไปกับมุมที่ผลึกหมุนไว้ดังนี้

$$\frac{\text{ระยะที่ฟิล์มเลื่อนไป}}{\text{มุมที่ผลึกหมุน}} = \frac{1 \text{ มม.}}{2 \text{ องศา}}$$

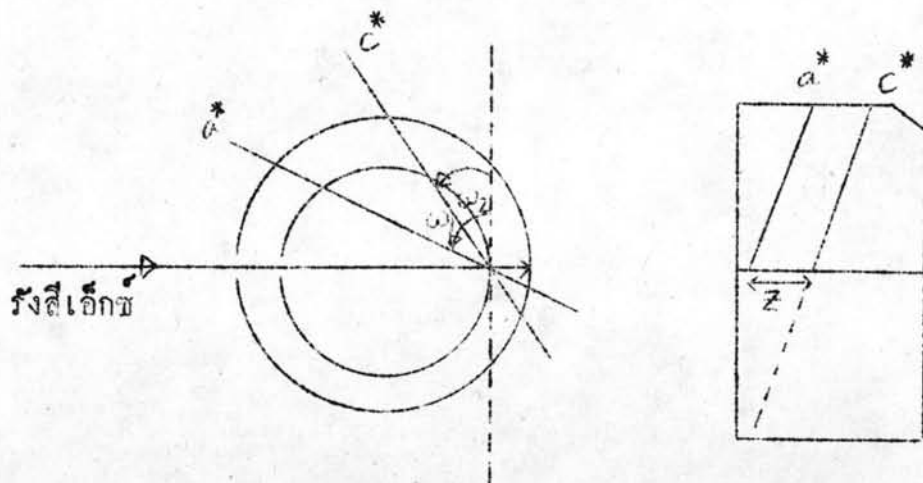
ดังนั้น จากรูป (2-13 ข) จะได้

$$2z = \omega_2 - \omega_1 = \beta^*$$

จะเห็นว่ามุมระหว่างแกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิสหาได้จากการวัดระยะระหว่าง
เซนทรัลแลททิสไลน์

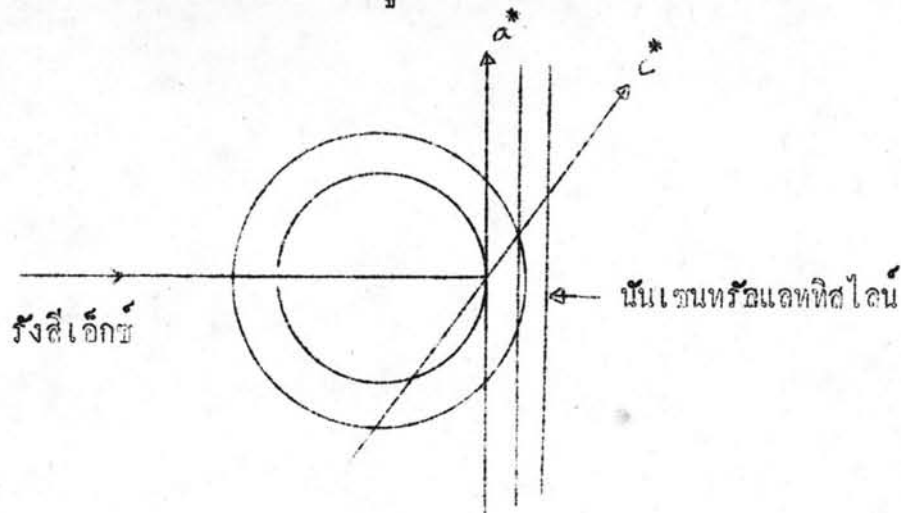


รูป (2-13 ก) แสดงมุมระหว่างแกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิส a^* และ c^*



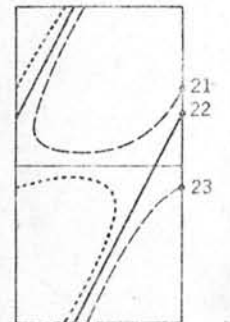
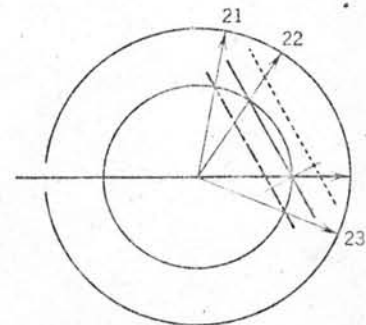
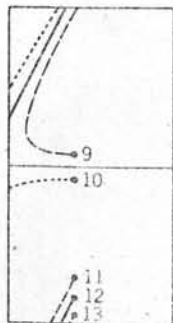
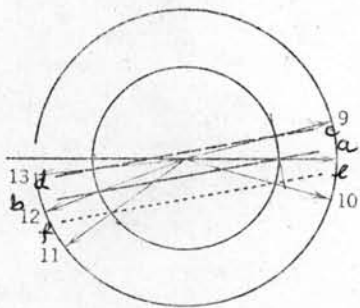
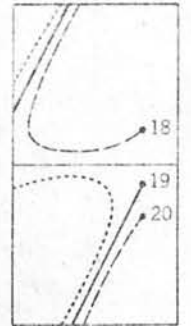
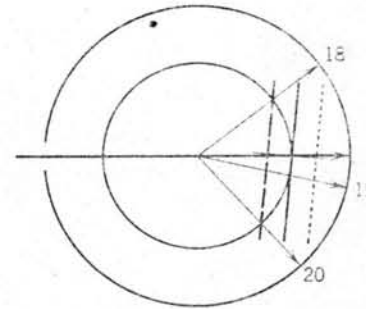
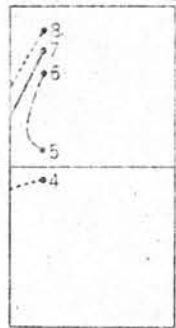
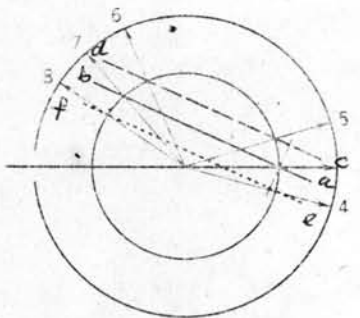
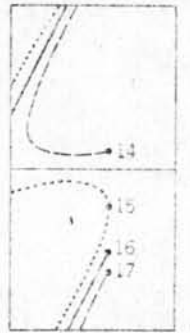
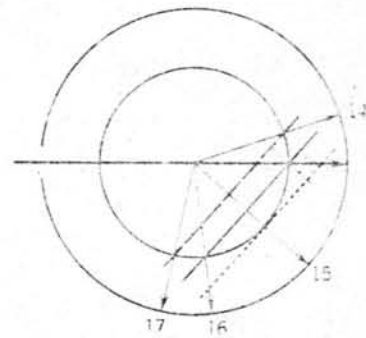
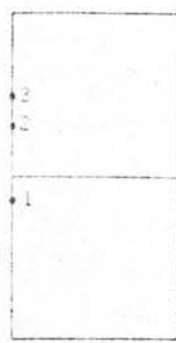
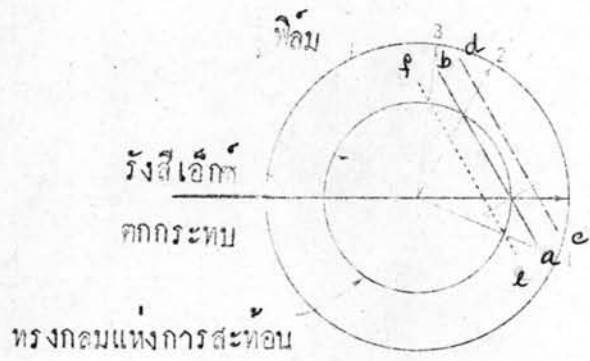
รูป (2-13 ข) แสดงการเกิดเซนทรัลแลททิสไลน์ a^* และ c^* และมุม
ระหว่าง a^* และ c^*

พิจารณาการเกิดจุดสะท้อนของนัยเซนทรัลแลทิสไลน์ซึ่งเป็นเส้นที่ขนานกับแกน
ของวิธีเพรอกเคิลแลทิส ดังแสดงในรูป (2-14)



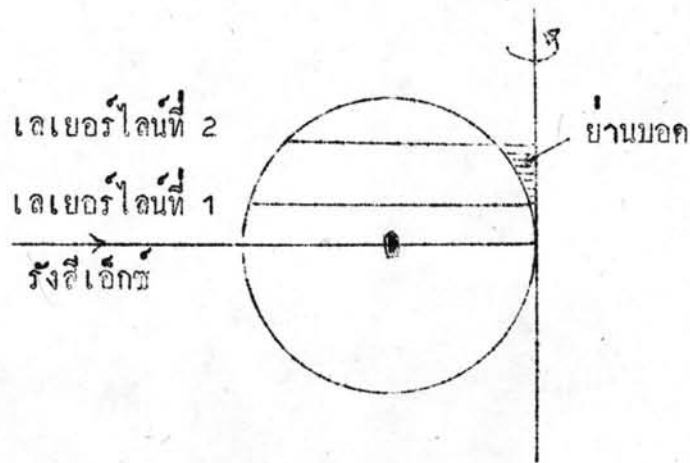
รูป (2-14) แสดงลักษณะของนัยเซนทรัลแลทิสไลน์

เมื่อวิธีเพรอกเคิลแลทิสหมุนไปเป็นมุม ω แกน a^* ของวิธีเพรอกเคิลแลทิส
จะตัดกับรังสีเอ็กซ์เบนบนทรงกลมแห่งการสะท้อนที่จุดจุดเดียว ในขณะที่วิธีเพรอกเคิลแลทิส
ที่ขนานกับแกน a^* จะตัดกับรังสีเอ็กซ์เบนบนทรงกลมแห่งการสะท้อน 2 จุด รูป (2-15)
แสดงค่าคัมการเกิดจุดสะท้อนของเซนทรัลแลทิสไลน์ (ab) และนัยเซนทรัลแลทิสไลน์
(cd และ ef) จะเห็นว่า ขณะที่วิธีเพรอกเคิลแลทิสหมุนไป เซนทรัลแลทิสไลน์จะตัด
กับรังสีเอ็กซ์เอ็กซ์เบนบนทรงกลมแห่งการสะท้อนเพียงจุดเดียว แต่นัยเซนทรัลแลทิสไลน์
ตัดกับรังสีเอ็กซ์เอ็กซ์เบนบนทรงกลมแห่งการสะท้อน 2 จุด ดังนั้นเมื่อผลึกหมุนกระทั่งแกน
ของวิธีเพรอกเคิลแลทิสกลับไปที่จุดเริ่มต้นจะได้แนวของนัยเซนทรัลแลทิสไลน์ปรากฏเป็น
เส้นโค้ง



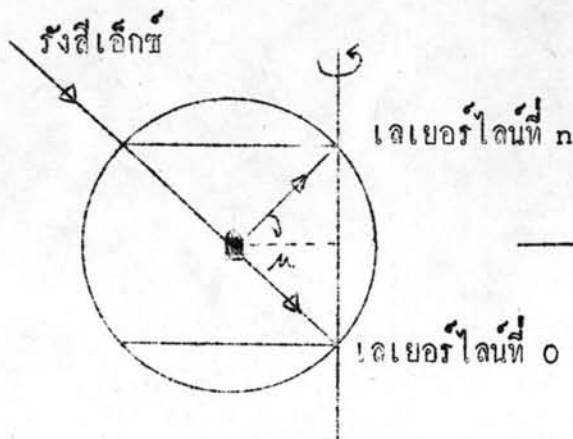
รูป 2-15 แสดงลำดับการ เกิดจุดสะท้อนของรังสีเอกซ์ใน เซลล์คริสตัล (7)

การถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กของเลเซอร์ไอน์ที่สูงขึ้นไป โดยให้รังสีเอ็กซ์ตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก พบว่า ในเลเซอร์ไอน์สูง ๆ แกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิสจะไม่สัมพันธ์กับทรงกลมแห่งการสะท้อน ณ ตำแหน่งที่ต้องการทำให้เกิดย่านบอด⁽⁸⁾ (Blind Region) ขึ้น และย่านบอดนี้จะมีบริเวณกว้างขึ้นเมื่อเลเซอร์ไอน์ที่ต้องการถ่ายภาพอยู่สูงขึ้นไป ดังแสดงในรูป (2-16) ทำให้ข้อมูลที่ได้ไม่สมบูรณ์ จึงไม่นิยมถ่ายภาพของเลเซอร์ไอน์สูง ๆ โดยใช้รังสีเอ็กซ์ตั้งฉากกับแกนของผลึก

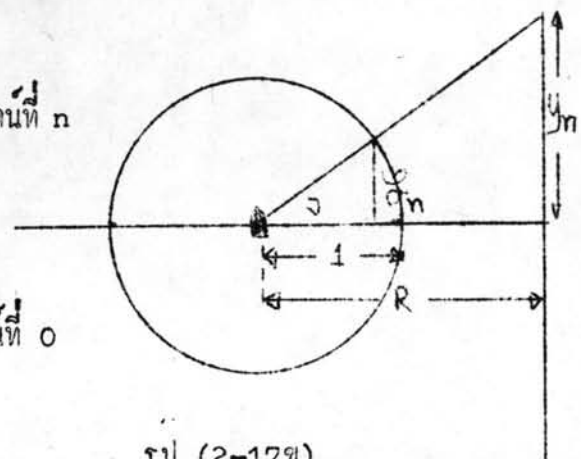


รูป (2-16) แสดงย่านบอดของการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กโดยใช้รังสีเอ็กซ์ตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก

ในการถ่ายภาพโดยใช้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำมุมกับแกนหมุนของผลึกจะทำให้ได้ข้อมูลที่สมบูรณ์ โดยการเลือกค่าของมุมที่เหมาะสมเพื่อให้แกนของวิธีเพรอกเคิลแลททิสหมุนเข้าตัดเลเซอร์ไอน์ที่ต้องการบนทรงกลมแห่งการสะท้อนพอดี ดังแสดงในรูป (2-17 ก) โดย μ เป็นมุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบเบนไปจากแนวตั้งฉากกับผลึก และ ν เป็นมุมที่รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนทำกับแนวตั้งฉากกับผลึก



รูป (2-17 ก)



รูป (2-17 ข)

รูป (2-17 ก) แสดงมุมของรังสีเอ็กซ์ที่เบนไปจากแนวตั้งฉากกับผิวลึก

รูป (2-17 ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะของเลเซอร์ไลน์ในวิธีเพรอกเคิลแลททิส กับระยะของเลเซอร์ไลน์ที่ปรากฏบนฟิล์ม

ค่าของมุม μ ในรูป (2-17 ก) หาได้จากภาพถ่ายโรเพอริน โดยให้ระยะระหว่างเลเซอร์ไลน์ที่ 0 กับเลเซอร์ไลน์ที่ n เป็น \mathcal{Y}_n (ในหน่วยของวิธีเพรอกเคิลแลททิส rlu) หรือ y_n ในหน่วยของความยาวที่วัดโดยฟิล์ม ดังแสดงในรูป (2-17 ข) โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$\mathcal{Y}_n = n\mathcal{Y}_1$$

โดย $\mathcal{Y}_1 =$ ระยะระหว่างเลเซอร์ไลน์ที่อยู่กับเลเซอร์ไลน์ที่ 1 จากรูป (2-17 ก) ถ้า $n = 1$ จะได้

$$\sin \mu_1 = \frac{\mathcal{Y}_1}{2} \tag{2-21}$$

และพิจารณาจากรูป (2-17 ข) จะได้

$$\sin \vartheta_1 = \frac{\mathcal{Y}_1}{R} \tag{2-22}$$

และ $\tan \vartheta_1 = \frac{y_1}{R}$ เมื่อ R เป็นรัศมีของฟิล์ม

$$\therefore \vartheta_1 = \tan^{-1} \frac{y_1}{R} \tag{2-23}$$

$$\text{ดังนั้น } \sin \psi_1 = \sin \left[\tan^{-1} \frac{y_1}{R} \right] \quad (2-24)$$

$$\text{จาก (2-21) และ (2-22) จะได้ } \sin \mu_1 = \frac{\sin \psi_1}{2}$$

$$\therefore \sin \mu_1 = \frac{\sin \left[\tan^{-1} \frac{y_1}{R} \right]}{2}$$

$$\mu_1 = \sin^{-1} \left[\frac{\sin \left(\tan^{-1} \frac{y_1}{R} \right)}{2} \right]$$

เมื่อพิจารณาที่เลเซอร์ไลน์ที่ n

$$\mu_n = \sin^{-1} \left[\frac{\sin \left(\tan^{-1} \frac{y_n}{R} \right)}{2} \right] \quad (2-25)$$

ในการถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กที่เลเซอร์ไลน์ที่สูงขึ้นไปจะต้องเลื่อนฉากกันเลเซอร์ไลน์ไปด้วย ระยะที่เลื่อนไปหาได้จากภาพถ่ายโรเทชัน รูป (2-18) แสดงถึงระยะของฉากกันเลเซอร์ไลน์ที่เลื่อนไปเมื่อดำเนินการที่เลเซอร์ไลน์ที่ n โดย s_n เป็นระยะของฉากกันเลเซอร์ไลน์ที่เลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมเมื่อดำเนินการเลเซอร์ไลน์ที่ศูนย์ จะเห็นว่า

$$s_n = r_s \tan \psi_n \quad (2-26)$$

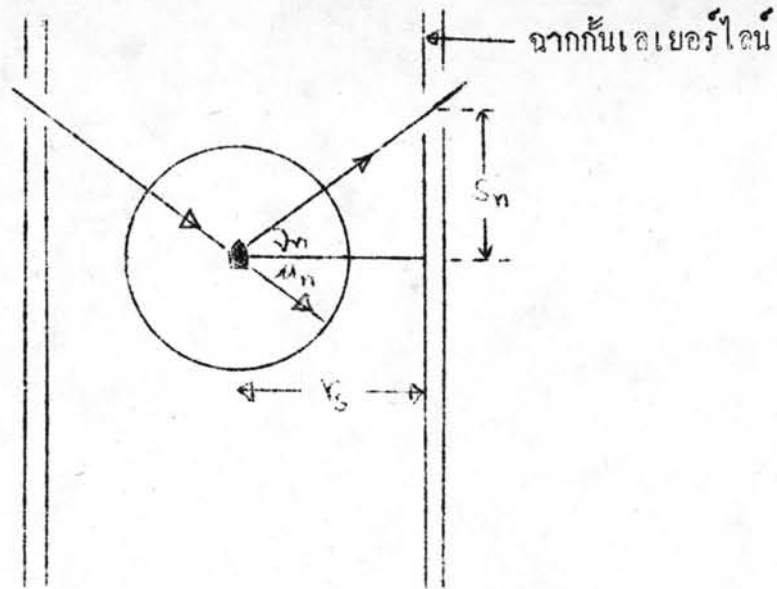
เมื่อ r_s เป็นรัศมีของฉากกันเลเซอร์ไลน์

$$\text{แต่ } \mu_n = \psi_n$$

$$\therefore s_n = r_s \tan \mu_n \quad (2-27)$$

ค่าของมุม μ_n หาได้จากสมการ (2-25)

จากค่าของ μ_n และ s_n สามารถจัดกล้องให้เอียงทำมุมที่ต้องการและเลื่อนฉากกันเลเซอร์ไลน์เพื่อถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กของเลเซอร์ไลน์ที่ต้องการได้



รูป (2-18) แสดงการจัดฉากกันเลเซอร์ไลน์เพื่อถ่ายภาพไวส์เซนเบอร์กที่เลเซอร์ไลน์ที่ n

ทฤษฎีของสตรัคเจอร์แฟกเตอร์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (3,4,9) (Theory of Structure Factor and Electron Density)

สตรัคเจอร์แฟกเตอร์ คือแอมพลิจูดของคลื่นกระเจิงที่เกิดขึ้นในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก ถ้าในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วยอะตอมหลายอะตอมสตรัคเจอร์แฟกเตอร์จะเป็นผลรวมของแอมพลิจูดของคลื่นกระเจิงจากแต่ละอะตอม

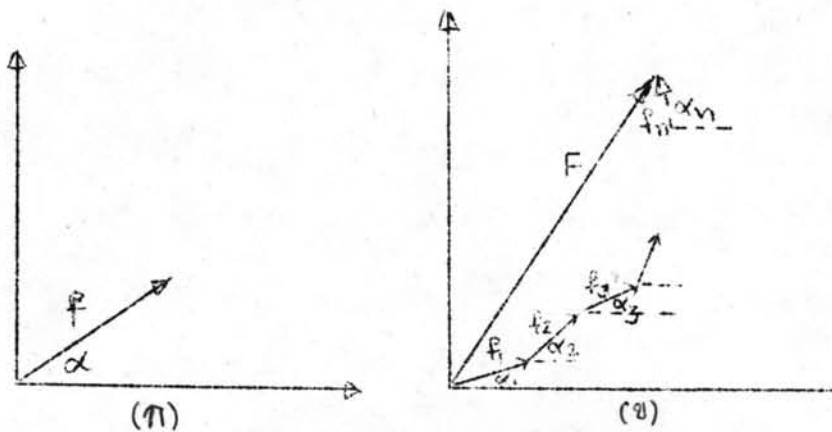
ถ้าในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกประกอบด้วย n อะตอม และคลื่นกระเจิงมีแอมพลิจูด F ทำมุม α กับแนวราบ ดังแสดงในรูป (2-19 ก) ผลรวมของแอมพลิจูดของคลื่นกระเจิงจากทุก ๆ อะตอมจะเป็นค่าของสตรัคเจอร์แฟกเตอร์ ดังแสดงในรูป (2-19 ข)

โดยที่

$$F = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + f_3 e^{i\alpha_3} + \dots + f_n e^{i\alpha_n}$$

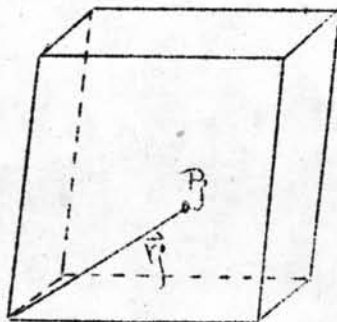
$$= \sum_j f_j e^{i\alpha_j} \tag{2-28}$$

เมื่อ f_j เป็นมีจจัยการกระเจิงของอะตอมตัวที่ j ซึ่งขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอนในอะตอม

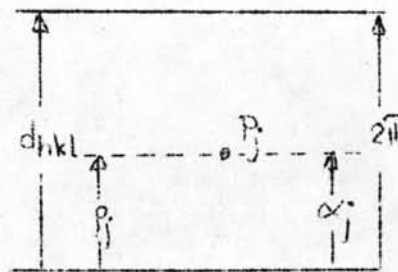


รูป (2-19) แสดงค่าสแควร์แผลคเตอร์ที่เกิดจากคลื่นกระเจิงจากอะตอม

มุม α_j เป็นผลต่างของเฟสของคลื่นกระเจิงได้จากพหุนามเฟอ์เรนซ์ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบอะตอมที่ j กับอะตอมที่จุดเริ่มต้นของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในรูป (2-20 ก)



รูป (2-20 ก) แสดงตำแหน่งของอะตอม P_j ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก



รูป (2-20 ข) แสดงระยะระหว่างระนาบและผลต่างของเฟสของอะตอม

จากรูป (2-20 ก) P_j เป็นอะตอมที่ j ซึ่งห่างจากจุดเริ่มต้นเป็นระยะ r_j
โดย

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

จากรูป (2-20 ข) เป็นการฉายภาพของอะตอม P_j ลงบนแนวที่ตั้งฉากกับ
ระนาบ hkl ของผลึก โดย d_{hkl} เป็นระยะระหว่างระนาบ hkl ของผลึก
และ P_j เป็น Projection ของ r_j บน d_{hkl}
โดยที่

$$\frac{\alpha_j}{2\pi} = \frac{P_j}{d_{hkl}} \quad (2-29)$$

$$\begin{aligned} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{r}_j \\ &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) \\ &= hx_j + ky_j + lz_j \end{aligned}$$

$$\alpha_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2-30)$$

แทนค่า α_j ในสมการ (2-28) จะได้

$$F = F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2-31)$$

สมการ (2-31) เขียนในรูปฟังก์ชันตรีโกณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^n \left[f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + if_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \\ &= A_{hkl} + iB_{hkl} \end{aligned} \quad (2-32)$$

$$\text{เมื่อ } A_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$\text{และ } B_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

สมการ (2-32) เขียนได้เป็น

$$|F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

$$|F_{hkl}| = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2}$$

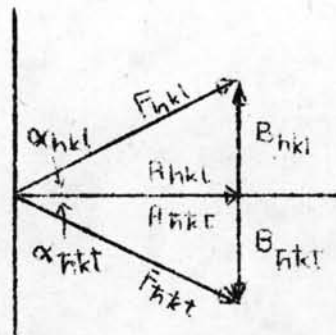
$$\text{และ } F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \quad (2-33)$$

$$\text{เมื่อ } \alpha_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right)$$

ในกรณีที่จุดสะท้อนมีค่านิยมเลข hkl สมการ (2-32) เขียนได้เป็น

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2-34)$$

สมการ (2-32) และ (2-34) เขียนแทนด้วยกราฟ ดังแสดงในรูป (2-21)



รูป (2-21) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง F_{hkl} กับ F_{hkl}^*

จากรูป (2-21) จะเห็นว่า

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$

$$A_{hkl} = A_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (2-35)$$

$$B_{hkl} = -B_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

$$\alpha_{hkl} = -\alpha_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

สูตรคิเจอร์แฟกเตอร์นอกจากจะเขียนในเทอมของปัจจัยการกระเจิงของอะตอมตามสมการ (2-31) แล้ว ยังสามารถเขียนได้ในเทอมของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในหนึ่งหน่วยเซลล์ โดย

$$\rho(xyz) = \text{ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่จุด } (xyz)$$

$$\rho(xyz) v dx dy dz = \text{ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในปริมาตร } v dx dy dz$$

สูตรคิเจอร์แฟกเตอร์เขียนได้เป็น

$$F_{hkl} = \iiint_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} v dx dy dz \quad (2-36)$$

$$F_{hkl} = \int_0^v \rho(xyz) e^{2\pi i (hx + ky + lz)} dv$$

เนื่องจากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะซ้ำกันในทุก ๆ หน่วยเซลล์ของผลึก ดังนั้นจึงใช้อนุกรมฟูเรียร์แทนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ โดย

$$\rho(xyz) = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} c(\alpha\beta\gamma) e^{2\pi i (\alpha x + \beta y + \gamma z)}$$

$$= c(\alpha\beta\gamma) \iiint_0^1 e^{2\pi i (\alpha x + \beta y + \gamma z)} dx dy dz$$

แทนค่า $\rho(xyz)$ ลงในสมการ (2-36) ได้

$$F_{hkl} = \int_0^v c(\alpha\beta\gamma) \left[\iiint_0^1 e^{2\pi i [(\alpha+h)x + (\beta+k)y + (\gamma+1)z]} dx dy dz \right] dv$$

แต่ $\iiint_0^1 e^{2\pi i [(\alpha+h)x + (\beta+k)y + (\gamma+1)z]} = 0$ ทุกค่าเมื่อ $\alpha \neq -h, \beta \neq -k, \gamma \neq -1$

$= 1$ เมื่อ $\alpha = -h, \beta = -k, \gamma = -1$

ดังนั้น $F_{hkl} = \int_0^v c(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) dv$

$= v c(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

$$\therefore \rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (2-37)$$

$$\text{หรือ } \rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i (hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})} \quad (2-38)$$

จากสมการ (2-38) แสดงว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งใด ๆ จะหาได้เมื่อทราบทั้งขนาดและเฟสของสตรักเจอร์แฟคเตอร์

การตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติของผลึก (Space Group Determination)

หมู่สมมาตรสามมิติของผลึกจะแสดงถึงการจัดตัวของอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกตามองค์สมมาตร (Symmetry elements) หมู่สมมาตรสามมิติของผลึกหาได้จากภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์เกอร์ที่เลเยอร์ไลน์ต่าง ๆ โดยการพิจารณาจุดสะท้อนที่หายไปเป็นระบบ (Systematic Absence) ซึ่งจุดสะท้อนเหล่านี้จะมีความเข้มเป็นศูนย์ จากการหาดัชนีมิลเลอร์ของจุดสะท้อนในภาพถ่ายไวส์เซนเบอร์เกอร์ที่เลเยอร์ไลน์ต่าง ๆ ทำให้ทราบดัชนีมิลเลอร์ของจุดสะท้อนที่หายไปตามระบบ เมื่อนำไปตรวจสอบกับ International Table for Crystallography⁽¹⁰⁾ Vol. I จะทำให้ทราบหมู่สมมาตรสามมิติของผลึก

การปรับโครงสร้างของผลึก⁽⁵⁾

หลังจากการคำนวณหาตำแหน่งอะตอมโดยใช้แพทเทิร์นซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในบทที่ 3 สามารถหาตำแหน่งอะตอมของธาตุหนักในผลึกได้ และจากการทำแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะหาตำแหน่งอะตอมที่เหลือได้จนครบ แต่ตำแหน่งที่หาได้จากแผนภาพเป็นค่าโดยประมาณจึงต้องนำตำแหน่งอะตอมที่ได้มาปรับเพื่อให้ค่าที่ถูกต้องยิ่งขึ้นซึ่งทำให้ได้โครงสร้างที่สมบูรณ์ของผลึก โดยมีค่าเรซิดิว (Residual เขียนแทนด้วย R) สำหรับตรวจสอบความถูกต้องของโครงสร้าง กำหนดค่าเรซิดิวไว้ดังนี้

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{|F_o|} \quad (2-39)$$

เมื่อ F_o = ขนาดของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์สังเกต

F_c = ขนาดของสตรัคเจอร์แฟคเตอร์จากการคำนวณ

ถ้าแบบจำลองของโครงสร้างที่ได้ให้ค่า R ตามสมการ (2-39) ค่า แสดงว่าแบบจำลองที่ได้ถูกต้อง โดยทั่ว ๆ ไปสำหรับผลึกที่มีศูนย์กลางของสมมาตรก่อนที่จะปรับอย่างละเอียดจะมีค่า R ประมาณ 0.45 และเมื่อปรับอย่างละเอียดแล้วโครงสร้างของผลึกที่ถูกต้องจะมีค่า R ตั้งแต่ 0.05 ถึง 0.1 การปรับโครงสร้างของผลึกทำได้ 2 วิธี คือ การปรับโดยวิธีของบูช และการปรับโดยวิธีเกลาก่าดังสองน้อยที่สุด แต่ละวิธีมีหลักการดังนี้

1. การปรับโครงสร้างโดยวิธีของบูช⁽⁴⁾

เป็นการปรับตำแหน่งอะตอมในชั้นแรกโดยใช้ข้อมูลของจุดสะท้อนที่มีความเข้มสูงไปคำนวณแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่จุดต่าง ๆ ในผลึก โดยตำแหน่งที่มีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง จะแสดงถึงตำแหน่งของอะตอมในผลึก

ถ้าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเขียนแทนด้วยสมการ

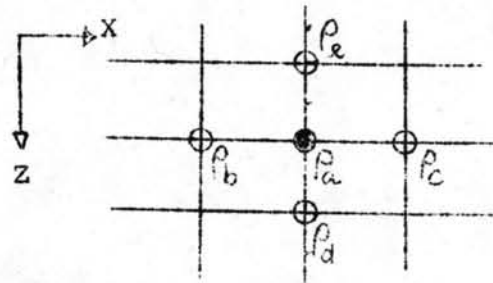
$$\rho = ax^2 + bx \quad (2-40)$$

ตำแหน่งที่ให้ค่า ρ มากที่สุดจะได้อาจหาจากการดิฟเฟอเรนเชียล $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$

$$\therefore 2ax + b = 0$$

$$\therefore x = \frac{-b}{2a} = x_m \quad (2-41)$$

ค่าของ a และ b หาได้จากการพิจารณาแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน



รูป (2-22) แสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ

ρ_a เป็นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มีค่ามากที่สุดอยู่ที่ตำแหน่ง (x_a, z_a)
ดังนั้นตำแหน่งอะตอมคือ (x_a, z_a)

$\rho_b, \rho_c, \rho_d, \rho_e$ เป็นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ข้าง ๆ ρ_a
พิจารณาในแกน x

$$\Delta \rho = \rho_a - \rho_b = \rho_1 \quad \text{เมื่อ } \Delta x = 1$$

$$\Delta \rho = \rho_c - \rho_b = \rho_2 \quad \text{เมื่อ } \Delta x = 2$$

พิจารณาในแกน z

$$\Delta \rho = \rho_a - \rho_d = \rho_1 \quad \text{เมื่อ } \Delta z = 1$$

$$\Delta \rho = \rho_e - \rho_d = \rho_2 \quad \text{เมื่อ } \Delta z = 2$$

นำค่า Δx , $\Delta \rho$ และ Δz , $\Delta \rho$ มาเขียนในตารางได้ ดังแสดงใน ตารางที่ 2-1

| | | | |
|---------------|---|----------|----------|
| Δx | 0 | 1 | 2 |
| $\Delta \rho$ | 0 | ρ_1 | ρ_2 |

| | | | |
|---------------|---|----------|----------|
| Δz | 0 | 1 | 2 |
| $\Delta \rho$ | 0 | ρ_1 | ρ_2 |

แทนค่า ρ_1 , ρ_2 และ $x = 1, 2$ ในสมการ (2-40) จะได้

$$\rho_1 = a + b$$

$$\rho_2 = 4a + 2b$$

$$\text{จะได้ } a = \frac{\rho_2 - 2\rho_1}{2}$$

$$\text{และ } b = \frac{4\rho_1 - \rho_2}{2}$$

จากสมการ (2-41) จะได้

$$x_m = \frac{(\rho_2/\rho_1 - 4)}{(2\rho_2/\rho_1 - 4)} \quad (2-42)$$

ในทำนองเดียวกัน

$$z_m = \frac{(\rho_2/\rho_1 - 4)}{(2\rho_2/\rho_1 - 4)} \quad (2-43)$$

โดย x_m และ z_m คือระยะที่ตำแหน่งอะตอมเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม ดังนั้นตำแหน่งอะตอมที่ได้ใหม่หลังจากปรับแล้ว คือ $(x_a + x_m, z_a + z_m)$ ซึ่งให้ค่าที่ถูกต้องยิ่งขึ้น

2. การปรับโครงสร้างโดยวิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุด⁽¹¹⁾

การปรับโครงสร้างโดยวิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุด (Least Squares Refinement) ซึ่งเป็นการปรับโครงสร้างขั้นสุดท้ายในการหาโครงสร้างของผลึก หลักเกณฑ์ของวิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุดจะพิจารณาความผิดพลาดของปริมาณใด ๆ ดังนี้

ถ้า q เป็นปริมาณใด ๆ ที่ต้องการวัดซึ่งเขียนแทนด้วยสมการเชิงเส้น

$$q = ax + by + cz + \dots$$

E เป็นความผิดพลาดจากการวัดปริมาณ q

$$q + E = ax + by + cz + \dots$$

$$E = (ax + by + cz + \dots) - q$$

ถ้าปริมาณที่ต้องการวัดมี m จำนวน ความผิดพลาดจะเขียนได้เป็น

$$E_1 = (a_1x + b_1y + c_1z + \dots) - q_1$$

$$E_2 = (a_2x + b_2y + c_2z + \dots) - q_2$$

.

.

.

(2-44)

$$E_{m-1} = (a_{m-1}x + b_{m-1}y + c_{m-1}z + \dots) - q_{m-1}$$

$$E_m = (a_mx + b_my + c_mz + \dots) - q_m$$

ถ้าให้ M_2 เป็นความผิดพลาดที่เกิดขึ้นน้อยที่สุด จะได้

$$M_2 = \sum_{i=1}^m w_i E_i^2 \quad (2-45)$$

ในกรณีของผลึก ปริมาณที่วัดได้คือขนาดของสตรักเจอร์แฟคเตอร์ ดังนั้นความผิดพลาดจากการวัดขนาดของสตรักเจอร์แฟคเตอร์คือผลต่างของสตรักเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้

จากการวัดและการคำนวณ ดังนี้

$$E = |F_c| - |F_o|$$

$$E^2 = (|F_c| - |F_o|)^2$$

จากสมการ (2-45) จะได้

$$M = \sum_i w_i (|F_c| - |F_o|)^2$$

เมื่อ w_i คือ Weight - function ซึ่งเป็นปริมาณที่เลือกใช้เพื่อให้น้ำหนักของสตรีคเจอร์จากการวัดและการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด โดยปกติจะเลือกค่า w_i ตามแบบของครุคแชงค์ (Cruickshank) ซึ่งกำหนดว่า

$$w_1 = \frac{1}{c_1 + |F_o| + c_2 |F_o|^2} \quad (2-46)$$

$$\text{เมื่อ } c_1 = 2F_o \text{ min} \quad c_2 = \frac{2}{F_o \text{ max.}}$$

การใช้วิธีเกลากำลังสองน้อยที่สุดในการปรับโครงสร้างของผลึกนั้นสามารถปรับได้ทั้งตำแหน่งอะตอม ค่าเทอร์มอดพารามิเตอร์ (B) และสเกลแฟกเตอร์ ดังนั้นในแต่ละอะตอมมีพารามิเตอร์ (Parameter) ที่ต้องการปรับคือ

- ตำแหน่งอะตอม x, y, z
- ค่าเทอร์มอดพารามิเตอร์ คือ $B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{23}$ และ B_{31}
- สเกลแฟกเตอร์ซึ่งมีจำนวนเท่ากับจำนวนเลเยอร์ไลน์ของจุดสะท้อนที่ใช้

ในการคำนวณ

ดังนั้นในแต่ละอะตอมจะประกอบด้วยพารามิเตอร์ที่ต้องการปรับ 9 ตัว ถ้าในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วย P อะตอม จำนวนพารามิเตอร์ที่ต้องการปรับคือ $9P$ และถ้า n เป็นจำนวนเลเยอร์ไลน์ของจุดสะท้อนที่ใช้ในการคำนวณ สเกลแฟกเตอร์จะมีจำนวนเป็น n ดังนั้นจำนวนพารามิเตอร์ที่จะต้องปรับคือ $9P + n$