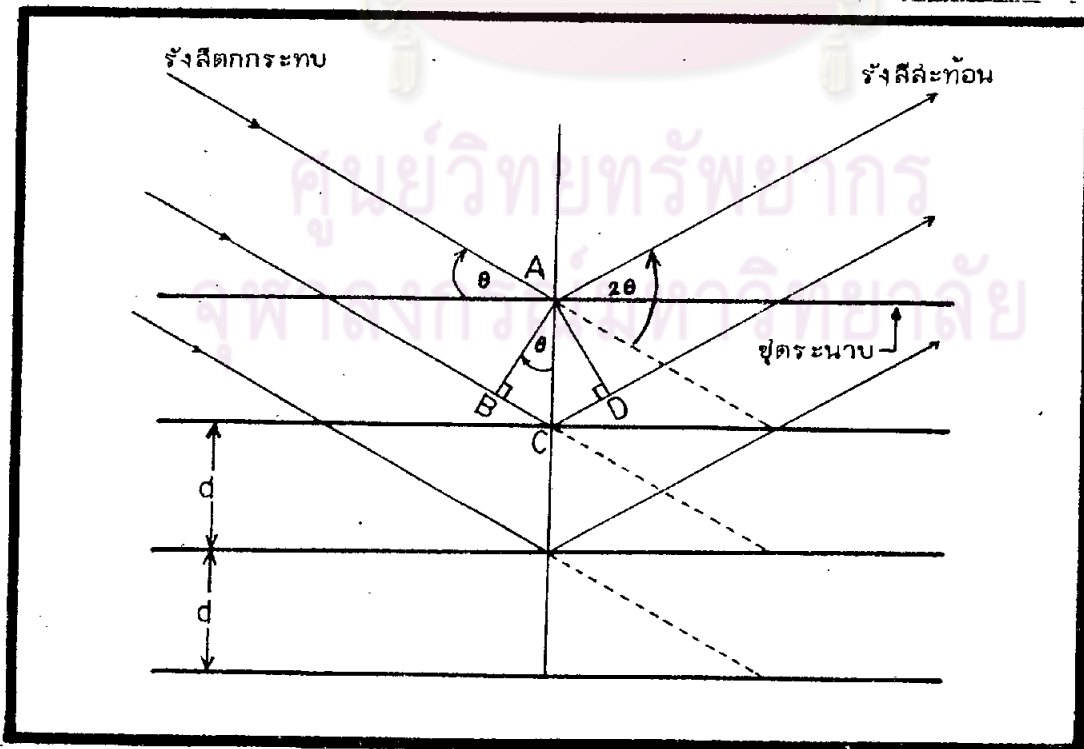




หลักการเบื้องต้นของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงและการคำนวณหาหน่วยเซลล์อย่างละเอียด

2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผง

การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากผลึกจะเกิดขึ้นได้เมื่อรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ตกกระทบผลึกแล้วเกิดการกระเจิงโดยชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก โดยที่รังสีเอ็กซ์ที่กระเจิง นี้ยังคงมีความยาวคลื่นไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งเรียกว่า การกระเจิงแบบอาพันธ์ (coherent scattering) หรือการกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) การเลี้ยวเบนนี้อาจอธิบายได้ 2 แบบ คือตามสมการของเลาเอ (Laue equation) หรือตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในที่นี้จะอธิบายตามกฎของแบรกก์ซึ่งเหมาะกับผลึกผง ตามรูปที่ 2.1 เมื่อรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึกจะเกิดการกระเจิงจากชุดระนาบของอะตอม ถ้ามุมตกกระทบ θ ทำมุมที่พอเหมาะกับ ระนาบผลึก และ d คือระยะระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน สำหรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจะทำมุม 2θ กับแนวรังสีเอ็กซ์เดิม จากรูปที่ 2.1 พิจารณารังสีตกกระทบแล้วเกิดการกระเจิงสำหรับระนาบ 2 ระนาบในชุดเดียวกัน จะพบว่ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองมีค่าความแตกต่างของทางเดิน (path difference)



รูปที่ 2.1 แสดงการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบผลึก

เท่ากับ $BC + CD$ และต้องมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ นั่นคือรังสีเอ็กซ์ ทั้งสองจะอยู่ในเฟสเดียวกัน

$$BC + CD = n \lambda \quad (2.1)$$

โดยที่ n คือ เลขจำนวนเต็มมีค่าเท่ากับ $0, \pm 1, \pm 2, \dots$
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

$$\text{จะได้} \quad 2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.2)$$

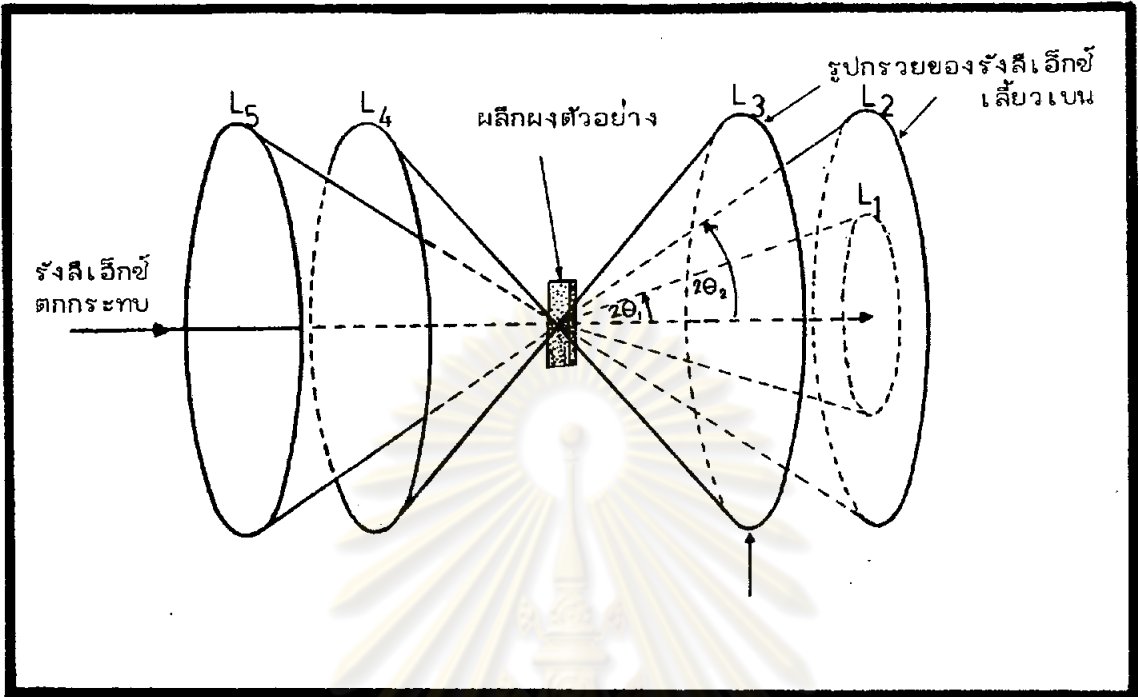
สมการ (2.2) นี้คือกฎของแบรกก์

การเกิดเป็นแพทเทอรัน

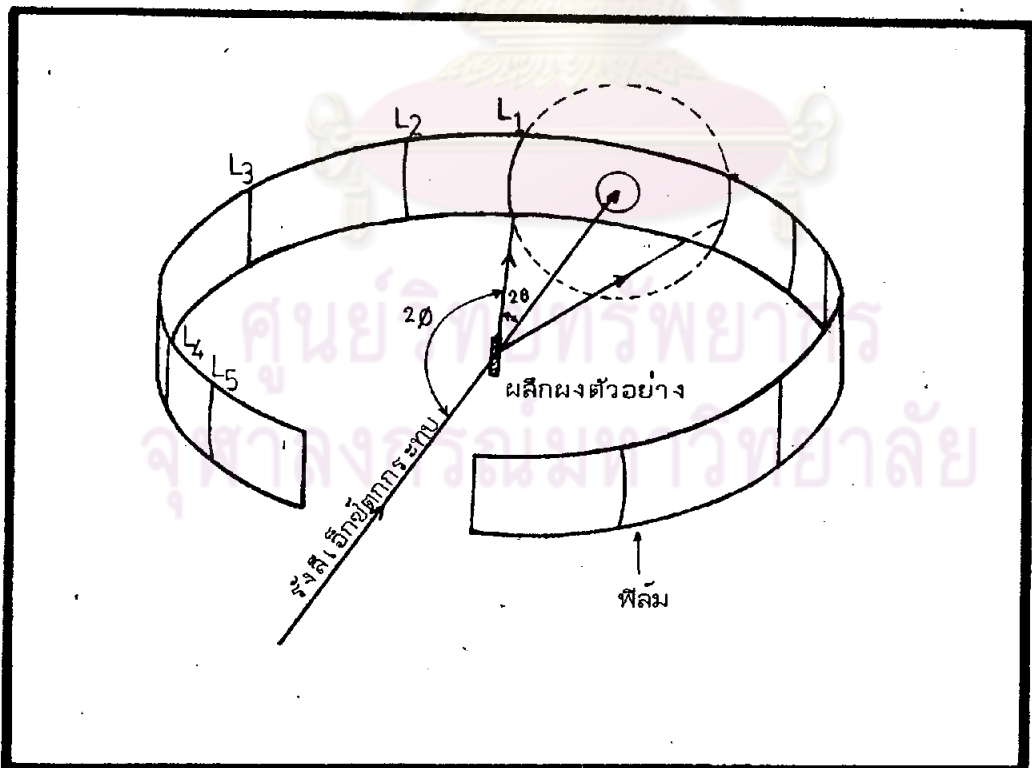
เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic) ตกกระทบผลึกผงตัวอย่าง ซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดผลึกเล็ก ๆ ละเอียด อนุภาคของผลึกเหล่านี้มีการเรียงตัวแบบสุ่ม (randomly oriented particles) ตามรูป 2.2 รังสีที่ตกกระทบชุดของระนาบที่มีระยะระหว่างระนาบผลึก L_1 จะเกิดการเลี้ยวเบนโดยรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนจะมีทิศทางทำมุม $2\theta_1$ กับทิศของลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ โอกาสที่รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนทำมุม $2\theta_1$ เป็นได้รอบแกนของรังสีตกกระทบ นั่นคือรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนจะอยู่บนผิวของรูปกรวยซึ่งมีมุมครึ่งปากกรวย $2\theta_1$

ในทำนองเดียวกันรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนเนื่องจากชุดของระนาบ L_2 ก็จะมีทิศทางอยู่บนผิวของรูปกรวยซึ่งมีมุมครึ่งปากกรวย $2\theta_2$ ทิศทางของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน 2θ เป็นได้ตั้งแต่ 0 ถึง 180 องศา

ถ้าเอาฟิล์มไปรองรับในทิศแนวตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบรูปกรวยของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนก็จะตัดกับฟิล์มทำให้เกิดเป็นแพทเทอรัน (pattern) ปรากฏบนฟิล์มที่รองรับ ถ้าผลึกตัวอย่างมีปริมาณและขนาดไม่พอเหมาะ เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกผงจะทำให้เกิดความเข้มของเส้นที่เลี้ยวเบนได้เป็นจุด ๆ ไม่ต่อเนื่องและขนาดของเส้นไม่คมชัด โดยให้ผลึกตัวอย่างหมุนรอบตัวเองทำให้แต่ละระนาบผลึกเล็ก ๆ เกิดการเลี้ยวเบนได้ความเข้มของเส้นอย่างต่อเนื่องที่มุมแบรกก์เดียวกันเพิ่มขึ้น และขนาดเม็ดผลึกพอเหมาะ ($10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$ ซม.) จะทำให้ได้เส้นคมชัดขึ้น



รูปที่ 2.2 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผง



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบเทคนิคของเดอบายเชอเรอร์

วิธีการบันทึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์กระทำได้หลายวิธีแบ่งกว้าง ๆ ได้ 2 วิธีคือ

ก. โดยใช้ฟิล์ม เช่น เทคนิคของเดอบายเชอเรอร์ (Debye Scherrer) ใช้ฟิล์มยึดติดแนบกับด้านในของกล้องทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็นต้นว่า 114.6 มิลลิเมตร โดยติดผลึกผงตัวอย่างรูปร่างทรงกระบอกเล็ก ๆ ไว้ที่ศูนย์กลางของกล้องและให้หมุนได้รอบตัวในแนวตั้ง เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกผงตัวอย่างจะเกิดรูปกรวยของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนตัดบนฟิล์มทึบมุม 2θ กับแนวรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.3

ข. โดยใช้เครื่องวัด เช่น เครื่องดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ซึ่งจะบรรยายในบทที่ 3

2.2 ความเข้มของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนโดยผลึกผง

ความเข้มของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนจากการทดลองขึ้นอยู่กับกล้องหรือเครื่องมือที่ศึกษาแต่ละชนิดเช่น

ก. ความเข้มของจุดสะท้อนบนภาพถ่ายไวซ์เช่นเบอร์รัทในกรณีของผลึกเดี่ยว

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} P A_s |F|^2 \quad (2.3)$$

ข. ความเข้มของเส้นสะท้อนจากภาพถ่ายผลึกผง

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} m A_p |F|^2 \quad (2.4)$$

ค. ความเข้มของจุดสะท้อนที่เกิดจากเครื่องดิฟแฟร็กโตมิเตอร์

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} m |F|^2 \quad (2.5)$$

ในที่นี้ I คือ ความเข้มที่ได้จากการอินทิเกรตของจุดหรือเส้นบนฟิล์มหรือพื้นที่ใต้เส้นกราฟของเครื่องดิฟแฟร็กโตมิเตอร์, θ คือมุมของแบรกก์, P คือ แฟคเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับมุมเอียงของ

กล้องไวซ์เช่นเบอร์รัค, A_s และ A_p เป็นแฟคเตอร์การดูดกลืนสำหรับผลึกเดี่ยวและผลึกผงตามลำดับ, m คือแฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor) และ $|F|$ คือค่าแฟคเตอร์โครงสร้างของผลึก เทอม $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ หรือ $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ มีชื่อเฉพาะว่าแฟคเตอร์ลอเรนทซ์และโพลาไรเซชัน (Lorentz and Polarization factor)

จากสมการความเข้ม (2.3), (2.4) และ (2.5) เราจะเห็นว่าแฟคเตอร์ที่มีผลต่อความเข้มรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบนเป็นสิ่งสำคัญที่นำสนใจ ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะกรณีของผลึกผงเท่านั้น

2.2.1 แฟคเตอร์โพลาไรเซชัน

J.J. Thomson พบว่าความเข้ม I ของลำรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงโดยอิเล็กตรอนเดี่ยวหนึ่งตัว ซึ่งมีประจุ e คูลอมป์ (C) และมวล m กิโลกรัมที่ระยะ r เมตรจากอิเล็กตรอน มีค่าเป็น

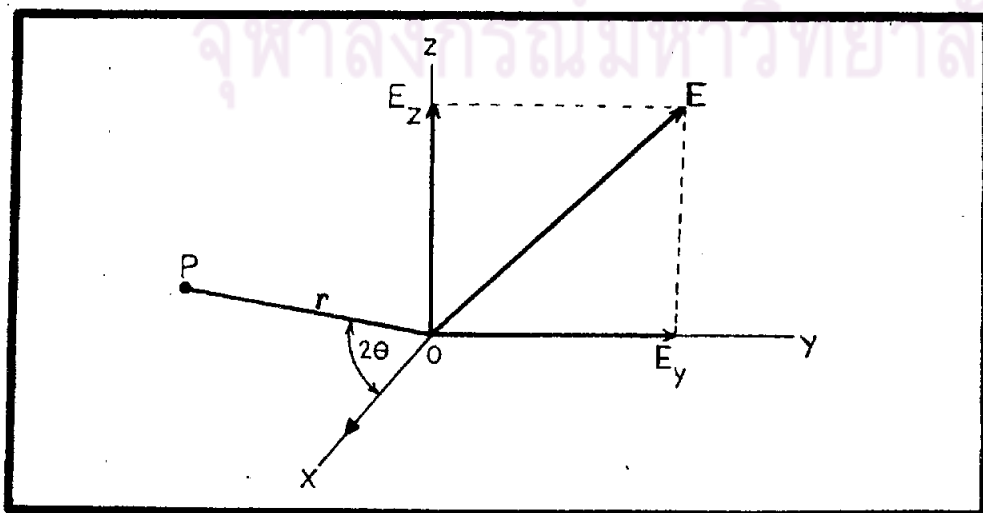
$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (2.6)$$

เมื่อ I_0 เท่ากับความเข้มของลำรังสีตกกระทบ

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.C}^{-2}$$

K เท่ากับค่าคงที่ $= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2}$

และ α คือมุมระหว่างทิศทางที่เกิดการกระเจิงและทิศทางของความแรงของอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.4 แสดงการกระเจิงแบบอาฟเนอร์ของรังสีเอ็กซ์โดยอิเล็กตรอนตัวเดียว

สมมติว่าลำรังสีตกกระทบบนทิศ OX (รูปที่ 2.4) ชนกับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่จุด O เราอยากทราบความเข้มของการกระเจิงที่ P ในระนาบ XZ ซึ่ง OP เอียงทำมุมกระเจิง 2θ กับทิศรังสีตกกระทบบังรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบบนเป็นรังสีไมโครเวฟ โดยที่เวกเตอร์ไฟฟ้า E ในทิศทางแบบลุ่มนระนาบ YZ รังสีนี้อาจเขียนแยกออกเป็น 2 ส่วนของระนาบโพลาไรซ์คือ เวกเตอร์ไฟฟ้า E_y และ E_z โดยที่

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

เนื่องจากทิศทางของ E มีทุกทิศทางเมื่อคิดโดยเฉลี่ย $E_y = E_z$ ดังนั้น

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2$$

ความเข้มของส่วนประกอบทั้งสองของรังสีตกกระทบบนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกำลังสองของเวกเตอร์ไฟฟ้า เพราะ E นั้น อัตราส่วนของคลื่นและความเข้มของคลื่นเป็นปฏิภาคกับกำลังสองของอัตราส่วนของคลื่น

$$I_{O_y} = I_{O_z} = \frac{1}{2} I_0$$

ลำรังสีตกกระทบบนทิศ Y ไปเร่งอิเล็กตรอนในทิศ OY ทำให้เกิดรังสีกระเจิงมีความเข้มที่จุด P ตามสมการ (2.6) นั่นคือ

$$I_{P_y} = I_{O_y} \frac{K}{r^2}$$

เทอม $\sin^2 \alpha$ หายไปเนื่องจาก $\alpha = \angle YOP = \frac{\pi}{2}$ ทำนองเดียวกันความเข้มของส่วนประกอบ Z จะเป็น

$$I_{P_z} = I_{O_z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta$$

เพราะว่า $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ ดังนั้นความเข้มกระเจิงที่ P จึงเป็นผลบวกของความเข้มของส่วนประกอบทั้งสองการกระเจิงคือ

$$\begin{aligned} I_P &= I_{P_y} + I_{P_z} \\ &= \frac{K}{r^2} (I_{O_y} + I_{O_z} \cos^2 2\theta) \end{aligned}$$

$$= \frac{K}{r^2} \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right)$$

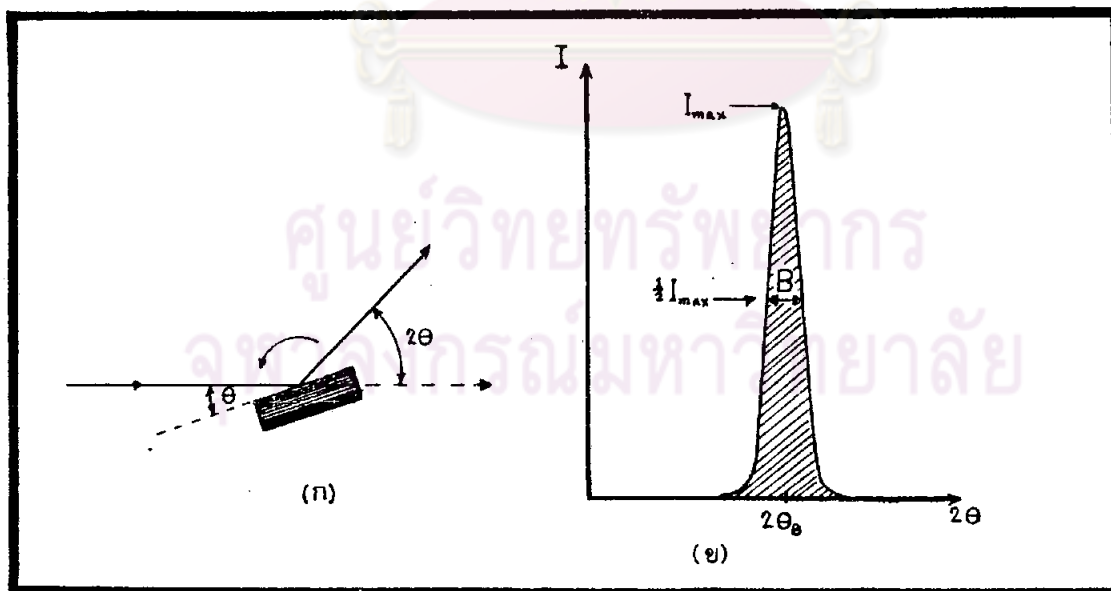
$$= I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

เทอม $\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$ นี้ขอเรียกเฉพาะว่าแฟคเตอร์โพลาไรเซชัน (polarization factor)

2.2.2 แฟคเตอร์ลอเรนทซ์ (Cullity, 1978)

แฟคเตอร์ที่มีผลต่อการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์อีกอย่างหนึ่งคือ แฟคเตอร์ทางตันเรขาคณิตของผลึกซึ่งพอจะเห็นได้ 3 กรณีคือ

กรณีแรกได้แก่ความเข้มอินทิเกรต (integrate intensity) ที่วัดได้เมื่อผลึกหมุนผ่านมุมแบรกก์ซึ่งวัดความเข้มได้เฉพาะยอดพีค เมื่อเราเขียนกราฟในรูปความเข้มกับมุม 2θ ตามรูป 2.5 (ก) และ (ข)



รูปที่ 2.5 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อผลึกหมุนผ่านมุมแบรกก์

ในความเป็นจริงแล้วพบว่า I_{\max} เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\frac{1}{\sin\theta_B}$ นั่นคือเมื่อความเข้ม I_{\max} มีค่ามากเมื่อมุมของการกระเจิงมีค่าน้อยแต่ความกว้างของกราฟการเลี้ยวเบนกลับมีค่าตรงข้ามกับ I_{\max} คือเมื่อค่า $2\theta_B$ มากขึ้นความกว้างของกราฟจะมากขึ้นด้วย นั่นคือครึ่งหนึ่งของความกว้าง B เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\frac{1}{\cos\theta_B}$ หรือความเข้มของการสะท้อนโดยพื้นที่ใต้เส้นโค้งการเลี้ยวเบนซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของ $I_{\max} B$ และค่าดังกล่าวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\left(\frac{1}{\sin\theta_B}\right)\left(\frac{1}{\cos\theta_B}\right)$ หรือเท่ากับ $\frac{1}{\sin 2\theta_B}$

ในกรณีที่ส่อง ความเข้มอินทิเกรตของการสะท้อนที่แต่ละมุมแบรกก์ขึ้นอยู่กับ การตัดตัวของจำนวนอนุภาคซึ่งถึงแม้ว่าอนุภาคจะมีการเรียงตัวแบบลุ่มก็ตามแต่ก็พบว่าจำนวนอนุภาค มีการเรียงตัวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\cos\theta_B$

ในกรณีที่สามสำหรับวิธีการของ เดอบายเชอร์เรอ์การเลี้ยวเบนมีทิศทางอยู่บนผิวของรูปกรวยเลี้ยวเบนเมื่อไปตัดบนฟิล์มที่ไกล $2\theta = 90^\circ$ จะพบว่าสัดส่วนของรูปกรวยจะไปตัดบนฟิล์มมากกว่า ทำให้ความเข้มอินทิเกรตต่อหน่วยความยาวของเส้นการเลี้ยวเบนจะเป็นสัดส่วนกับ $\frac{1}{\sin 2\theta_B}$

ในการคำนวณความเข้ม รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนสำหรับผลึกผงซึ่งได้รวมทั้ง 3 กรณีเข้าด้วยกัน และเรียกว่า แฟคเตอร์ลอเรนทซ์โดยตัดตัวย่อ B ทั้งไปจะได้

$$\text{แฟคเตอร์ลอเรนทซ์} = \left(\frac{1}{\sin 2\theta}\right) (\cos\theta) \left(\frac{1}{\sin 2\theta}\right) = \frac{\cos\theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos\theta}$$

ตามปกติแฟคเตอร์ลอเรนทซ์และแฟคเตอร์โพลาริเซชันมักเกิดขึ้นพร้อมกันเสมอ ดังนั้นจึงเขียนรวมกันได้โดยตัดตัวคงที่ $\frac{1}{8}$ ออกจะได้

$$\text{แฟคเตอร์ลอเรนทซ์และโพลาริเซชัน} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos\theta} \quad (2.7)$$

2.2.3 แฟคเตอร์พหุคูณ

แฟคเตอร์พหุคูณ หมายถึงตัวเลขที่แสดงจำนวนระนาบเลี้ยวเบนต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบรกก์เดียวกัน ค่าของแฟคเตอร์พหุคูณขึ้นกับ

ก. สมมาตรของผลึก (crystal symmetry) เช่นระบบคิวบิกกรณีของระนาบ (111) และ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) มีการสมมาตรกับระนาบ (1 $\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}11$), (1 $\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$), (11 $\bar{1}$) และ ($\bar{1}\bar{1}1$) รวมเป็นแปดระนาบที่สมมูลกันเรียกว่า ชุดระนาบ {111} จะให้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมแบรกก์เดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณ สำหรับระบบคิวบิกแสดงไว้ในภาคผนวก (ค)

ข. ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบการสะท้อน (Miller indices of reflecting plane) เช่น ระบบคิวบิกเราจะได้ $\sin^2\theta = (h^2+k^2+l^2)A = NA$ ดังนั้นค่าดัชนี h k l ได้ให้ค่า N เท่ากันต้องเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมแบรกก์เดียวกัน เช่น $h^2+k^2+l^2 = 36$ ได้ hkl เป็น 600 และ 442 จากภาคผนวก (ค) ในภาคผนวกค่าแฟคเตอร์พหุคูณเป็น 6 และ 24 ตามลำดับ ดังนั้นแฟคเตอร์พหุคูณรวมในที่นี้จึงมีค่า $= 6 + 24 = 30$

2.2.4 แฟคเตอร์การดูดกลืน

เนื่องจากแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ก็มีผลต่อความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ในงานวิจัยนี้เราศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยวิธีของดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ซึ่งได้กล่าวถึงความเข้มและแฟคเตอร์การดูดกลืนในบทที่ 3 และแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยวได้กล่าวถึงในบทที่ 5 จึงไม่ขอกล่าวถึงในที่นี้

2.2.5 แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor)

แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม คือประสิทธิภาพของการทำให้เกิดคลื่นกระเจิงของอะตอมในทิศทางที่กำหนดให้ซึ่งอาจกำหนดในรูปอัตราส่วนของอำนาจของคลื่นคือ

$$f = \frac{\text{อำนาจของคลื่นการกระเจิงโดยอะตอม}}{\text{อำนาจของคลื่นการกระเจิงโดยหนึ่งอิเล็กตรอน}}$$

ค่าของ f ขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นและมุมแบรกก์ ขณะที่ θ เพิ่มขึ้นคลื่นการกระเจิงโดยแต่ละอิเล็กตรอน ส่วนมากจะต่างเฟส (out of phase) ทำให้ค่า f ลดลง นอกจากนี้ ปริมาณการกระเจิงของอะตอมยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ขณะที่ θ คงที่ f จะน้อยลงเมื่อความยาวคลื่นสั้นลง

2.2.6 แพลตเตอร์โครงสร้าง

แพลตเตอร์โครงสร้างคือ ผลรวมของคลื่นการกระเจิงโดยอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์ ในกรณีที่ทราบตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ในหน่วยเซลล์แล้ว สมการที่ใช้อธิบายอย่างสมบูรณ์คือ

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)} \quad (2.8)$$

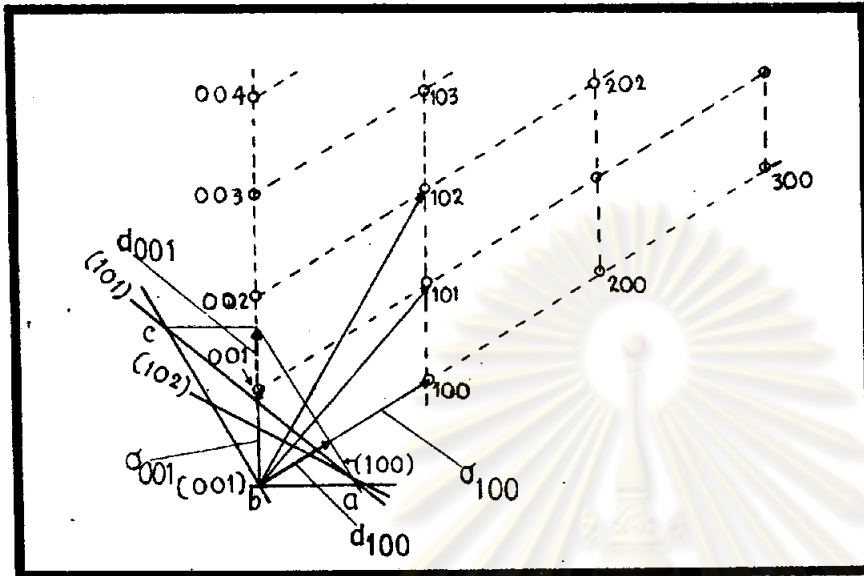
ในที่นี้ F_{hkl} คือแพลตเตอร์โครงสร้าง
 f_n คือแพลตเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ n
 hkl คือดัชนีมิลเลอร์ของระนาบผลึก
 u_n, v_n และ w_n คือตำแหน่งอะตอมตัวที่ n

ค่า F โดยทั่วไปเป็นจำนวนเชิงซ้อน (complex number) และยังอธิบาย อำพันและเฟสของคลื่นผลรวม ค่าโมดูลัส $|F|$ เป็นอำพันของคลื่นผลรวมของอำพันคลื่นการกระเจิงโดยอะตอมในหน่วยเซลล์ ซึ่งคล้ายแพลตเตอร์การกระเจิง f_n , $|F|$ กำหนดเป็น

$$|F| = \frac{\text{อำพันของคลื่นการกระเจิงโดยอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์}}{\text{อำพันของคลื่นการกระเจิงโดยหนึ่งอิเล็กตรอน}}$$

ความเข้มของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนโดยอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ในทิศทางที่กำหนดโดยกฎของแบรกก์ จะเป็นปฏิภาคเชิงเส้นกับ $|F|^2$, โดยค่า $|F|^2$ หาได้โดยคูณสมการ (2.8) ด้วยค่าเชิงซ้อนสังยุค (complex conjugate) ของมัน ดังนั้นสมการ (2.8) จึงมีความสำคัญในเชิงผลึกวิทยา เพราะค่า $|F|^2$ นั้นสามารถคำนวณจากสมการดังกล่าวและ $|F|^2$ สามารถหาได้จากความเข้มของแต่ละการสะท้อน hkl บนฟิล์มเช่นกัน

2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมของแบรกก์และหน่วยเซลล์



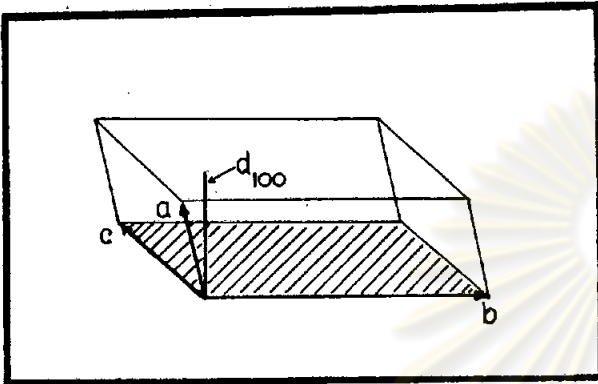
รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ของระนาบส่วนกลับและระนาบตรง

ความสัมพันธ์ของโครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice) และโครงผลึกตรง (direct lattice) เมื่อแสดงในรูปของจุดบนระนาบต่าง ๆ ที่ขนานกัน ตามรูปที่ 2.6 เป็นผลึกโมนอสติกที่มี b เป็นแกนเอกลักษณะ (unique axis) เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ของระนาบตรงและระนาบส่วนกลับเป็น

$$\sigma_{hkl} = K \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.9)$$

เมื่อ K เป็นค่าคงที่เท่ากับหนึ่งแต่ในทางผลึกวิทยาเพื่อสะดวกในการอธิบายความหมาย ใช้ K เท่ากับความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ที่ใช้. จะเห็นได้ว่าที่ระนาบ (100) , (200) , (300) ฯลฯ ขนานกันในแนวตั้งจากความยาวของระยะระหว่างระนาบมีความสัมพันธ์ $d_{100} = 2d_{200} = 3d_{300} \dots$, ดังนั้น $\sigma_{100} = \frac{1}{2} \sigma_{200} = \frac{1}{3} \sigma_{300} \dots$, และเป็นไปในทำนองเดียวกันสำหรับทุกระนาบ $(h k l)$ อื่น ๆ

พิจารณาหน่วยเซลล์ปริมาตร (primitive unit cell) ในรูปที่ 2.7 พบว่า ปริมาตรของเซลล์นี้มีค่าเท่ากับพื้นที่ระนาบซึ่งมีด้านเป็น b และ c คูณกับความสูงของเซลล์ซึ่งเป็น d_{100} จะได้



รูปที่ 2.7 แสดงหน่วยเซลล์ปริมาตร

$$V = \text{area} \cdot d_{100}$$

$$\text{ดังนั้น } \frac{1}{d_{100}} = \frac{\text{area}}{V}$$

และสามารถเขียนเป็นรูปเวกเตอร์ได้

$$\frac{1}{d_{100}} \hat{n} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad (2.10)$$

\hat{n} คือเวกเตอร์หนึ่งหน่วย (unit vector)

จากสมการ (2.9) สามารถเขียนในรูปเวกเตอร์เป็น

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

ให้ $K = 1$ และแทนในสมการ (2.10) จะได้

$$\vec{\sigma}_{100} = \frac{1}{d_{100}} \hat{n} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.11)$$

ดังนั้นถ้ากำหนดเวกเตอร์ของแกนส่วนกลับเป็น

$$\vec{a}^* \equiv \vec{\sigma}_{100} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

$$\vec{b}^* \equiv \vec{\sigma}_{100} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

$$\vec{c}^* \equiv \vec{\sigma}_{100} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

ถ้า โครง ผลึกที่สร้างขึ้นใช้เวกเตอร์โครงผลึกส่วนกลับตามสมการ (2.12)

ดังนั้นจากสมการ (2.10) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \vec{\sigma}_{100} = \frac{1}{d_{100}} \quad \text{ก} \\ 2\vec{a}^* &= 2\vec{\sigma}_{100} = \frac{2}{d_{100}} \quad \text{ก} \\ &= \vec{\sigma}_{200} = \frac{1}{d_{200}} \quad \text{ก} \\ 3\vec{a}^* &= 3\vec{\sigma}_{100} = \frac{3}{d_{100}} \quad \text{ก} \\ &= \vec{\sigma}_{300} = \frac{1}{d_{300}} \quad \text{ก}\end{aligned}$$

เราได้ว่าผลคูณของเวกเตอร์ของโครงผลึกส่วนกลับมีจุดโคออร์ดิเนตเป็น $h \ k \ l$ โดยมี h เป็นตัวคูณตามแกน \vec{a}^* , k ตัวคูณตามแกน \vec{b}^* และ l ตัวคูณตามแกน \vec{c}^* ดังนั้นสามารถเขียน $\vec{\sigma}_{hkl}$ ได้เป็น

$$\vec{\sigma}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.14)$$

พิจารณา

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_{hkl} \cdot \vec{\sigma}_{hkl} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \\ &= h^2\vec{a}^* \cdot \vec{a}^* + hka^* \cdot \vec{b}^* + hla^* \cdot \vec{c}^* + k^2\vec{b}^* \cdot \vec{b}^* \\ &\quad + hkb^* \cdot \vec{a}^* + klb^* \cdot \vec{c}^* + lhc^* \cdot \vec{a}^* \\ &\quad + lkc^* \cdot \vec{b}^* + l^2\vec{c}^* \cdot \vec{c}^* \\ \sigma_{hkl}^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* \\ &\quad + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lhc^*a^* \cos\beta^* \quad (2.15)\end{aligned}$$

เมื่อ γ^* , α^* , β^* เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ \vec{a}^* , \vec{b}^* กับ \vec{b}^* , \vec{c}^* และ \vec{c}^* , \vec{a}^* ตามลำดับ

ในกรณีระบบคิวบิก $a^* = b^* = c^*$ และมุมทั้งหมดจะเป็น 90° ดังนั้น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) a^{*2} \quad (2.16)$$

เนื่องจาก $a^* = \frac{1}{d_{100}} = \frac{1}{a}$ และจากสมการ (2.2) เขียนใหม่เป็น $\frac{1}{d_{hkl}}$

$$= \frac{2}{\lambda} \sin\theta \quad \text{แทนในสมการ (2.16)}$$

ได้
$$\frac{4}{\lambda^2} \sin^2\theta = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

หรือ
$$\sin^2\theta = A (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.17)$$

โดยที่
$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

2.4 การหาดัชนีระนาบเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแพทเทิร์นจากผลึกผง

การพิจารณาในระบบคิวบิก ตอนแรกต้องพิจารณาว่าภาพถ่ายผลึกผงมีลัษณะเป็นคิวบิกหรือไม่ถ้าไม่เป็นเราจึงค่อยพิจารณาระบบอื่นต่อไป จากสมการระบบคิวบิก (2.17) พบว่าเทอม $(h^2 + k^2 + l^2)$ ต้องเป็นเลขจำนวนเต็มตามตาราง 2.1 ซึ่งแสดงกรณีหน่วยเซลล์เป็นปริมาตร (primitive) P, เฟสเซ็นเตอร์ (face centred) F และ บอดี้เซ็นเตอร์ (body centred) I, ถ้าค่า $\sin^2\theta$ ที่วัดได้บนฟิล์มเป็นอัตราส่วน 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 ฯลฯ แล้วเซลล์ดังกล่าวต้องเป็นปริมาตรคิวบิกอย่างแน่นอน เมื่อเป็นเช่นนั้นก็สามารรถคำนวณแฟคเตอร์ร่วม A จากค่า $\sin^2\theta$ ได้ทำให้เราได้ค่า a, เทอม $h^2 + k^2 + l^2$ จะไม่มีค่าเป็น 7, 15, 23 ฯลฯ สำหรับเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก $\sin^2\theta$ สังเกตเมื่อหารด้วยตัวแฟคเตอร์ร่วม A จะได้เลข 3, 4, 8, 11, 12, 16 ฯลฯ และบอดี้เซ็นเตอร์คิวบิกก็เช่นกัน

ปกติอาจเป็นได้ทั้งค่าตัวเลขบ้างค่าจะเกิดหายไป ซึ่งอาจเป็นผลของสมมาตรของผลึกเองหรือ
ในกรณีอื่นก็ตามซึ่งเพื่อความถูกต้องเราควรตรวจสอบวิธีอื่นประกอบด้วย

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าของ $h^2 + k^2 + l^2$ สำหรับระบบคิวบิก

ตัวเลข ยกเว้น	P	F	I	ตัวเลข ยกเว้น	P	F	I
	1			13			
	2		2	14			14
	3	3		15			
	4	4	4	16		16	16
	5			17			
	6		6	18			18
7				19		19	
	8	8	8	20		20	20
	9			21			
	10		10	22			22
	11	11		23			
	12	12	12	24		24	24

P = primitive

F = face centred มีเงื่อนไขคือ h, k, l เป็นเลขคู่หรือเลขคี่ทั้งหมด

I = body centred มีเงื่อนไขคือ $h + k + l = 2n$

สำหรับระบบอื่นจะไม่กล่าวถึงในที่นี้

2.5 การปรับหน่วยเซลล์โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares refinement of unit cell dimensions)

สมมุติปริมาณที่เราจะศึกษาเป็น f ซึ่งมีลักษณะเป็นฟังก์ชันเชิงเส้น (linear function) ของตัวแปร $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$

$$\text{ดังนั้น} \quad f = p_1 x_1 + p_2 x_2 + p_3 x_3 + \dots + p_n x_n \quad (2.18)$$

โดยที่ p_1, p_2, \dots, p_n เป็น independent parameters

x_1, x_2, \dots, x_n เป็น variables

หลักการของวิธีกำลังสองน้อยที่สุดคือ ค่าที่ดีที่สุดสำหรับ parameter p_1, p_2, \dots, p_n จะเป็นค่าที่ทำให้ผลบวกของกำลังสองของผลต่างระหว่างฟังก์ชัน จากการวัดและการคำนวณพหุคูณค่า น้อยที่สุดและฟังก์ชันจากการวัดเหล่านี้ คือน้ำหนัก (weight) เพื่อแสดงความแม่นยำในการวัด ค่าฟังก์ชัน โดยกำหนด

$$L = \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r})^2$$

W_r คือ น้ำหนักที่กำหนดในแต่ละการวัดของฟังก์ชันตัวที่ r

L จะน้อยที่สุดเมื่อดิฟเฟอเรนเชียล L เทียบกับพารามิเตอร์แล้วให้ $= 0$

$$\sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r}) \frac{\partial f}{\partial p_j} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, n) \quad (2.19)$$

เนื่องจากเราสมมุติให้ f เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นตามสมการ (2.18) ดังนั้นสมการ (2.19)

เขียนใหม่เป็น

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - X_{r1} p_1 - X_{r2} p_2 - \dots - X_{rn} p_n) X_{r1} &= 0 \\ \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - X_{r1} p_1 - X_{r2} p_2 - \dots - X_{rn} p_n) X_{r2} &= 0 \\ \vdots & \\ \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - X_{r1} p_1 - X_{r2} p_2 - \dots - X_{rn} p_n) X_{rn} &= 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

สมการ (2.20) สัดใหม่และเขียนใหม่เป็น

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m W_r X_{r_1}^2 p_1 + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_1} X_{r_2} p_2 + \dots + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_1} X_{r_n} p_n &= \sum_{r=1}^m W_r f_{o_r} X_{r_1} \\ \sum_{r=1}^m W_r X_{r_2} X_{r_1} p_1 + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_2}^2 p_2 + \dots + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_2} X_{r_n} p_n &= \sum_{r=1}^m W_r f_{o_r} X_{r_2} \\ \vdots & \\ \sum_{r=1}^m W_r X_{r_n} X_{r_1} p_1 + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_n} X_{r_2} p_2 + \dots + \sum_{r=1}^m W_r X_{r_n}^2 p_n &= \sum_{r=1}^m W_r f_{o_r} X_{r_n} \end{aligned} \quad (2.21)$$

โดยการแก้สมการ (2.21) ก็สามารถหาค่าพารามิเตอร์ p_1, p_2, \dots ถึง p_n ได้

กรณีฟังก์ชันไม่เป็นเชิงเส้นต้องทำให้เป็นเชิงเส้นโดยใช้การกระจายอนุกรมเทเลอร์

(Taylor series) คือ

$$f(x) = f(a) + \frac{x-a}{1!} f'(a) + \frac{(x-a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + E_n(x)$$

เมื่อ $E_n(x) = \frac{(x-a)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(z)$ โดยที่ $a < z < x$

และใช้ค่าประมาณของอนุกรมเทเลอร์ถึงอนุพันธ์อันดับ 1 (first derivative)

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } f(p_1, p_2, \dots, p_n) &= f(a_1, a_2, \dots, a_n) + \frac{\partial f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{\partial p_1} (p_1 - a_1) \\ &+ \dots + \frac{\partial f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{\partial p_n} (p_n - a_n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ } f(p_1, p_2, \dots, p_n) &= f(a_1, a_2, \dots, a_n) + \frac{\partial f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{\partial p_1} \Delta p_1 + \dots + \\ &\frac{\partial f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{\partial p_n} \Delta p_n \end{aligned}$$

ในกรณีที่ $a'_j = a_j + \Delta p_j$ เป็นค่าที่เราต้องการ

โดยที่ a'_j เป็นค่าที่ได้หลังจากการปรับโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด
เพื่อให้ใกล้ค่าจริงที่สุด
 a_j เป็นค่าเริ่มต้นโดยประมาณ
 Δp เป็นค่าที่เลื่อน a_j เข้าใกล้ค่าจริง p ของพารามิเตอร์

ในกรณีของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงให้ $\sin^2 \theta_o = f_o$, $\sin^2 \theta_c = f_c$
เป็นฟังก์ชันที่วัดได้และคำนวณได้ตามลำดับ f_c สามารถเขียนได้เป็น $f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

$$\text{ดังนั้น } f_{c_r} = f(a, b, c, \dots, \gamma) = f(a_o, b_o, \dots, \gamma_o) + \frac{\partial f}{\partial a}(a_o, b_o, \dots, \gamma_o) \Delta a + \dots + \frac{\partial f}{\partial \gamma}(a_o, b_o, \dots, \gamma_o) \Delta \gamma$$

$$\sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r} - \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a - \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b - \dots - \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma) \frac{\partial f}{\partial a} = 0$$

$$\sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r} - \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a - \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b - \dots - \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma) \frac{\partial f}{\partial b} = 0$$

$$\sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r} - \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a - \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b - \dots - \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma) \frac{\partial f}{\partial \gamma} = 0 \quad (2.22)$$

จัดเทอมใหม่จะได้

$$\sum_{r=1}^m W_r \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right)^2 \Delta a + \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial a} \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b + \dots + \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial a} \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma = \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r}) \frac{\partial f}{\partial a}$$

$$\sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial b} \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a + \sum_{r=1}^m W_r \left(\frac{\partial f}{\partial b} \right)^2 \Delta b + \dots + \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial b} \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma = \sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r}) \frac{\partial f}{\partial b}$$

(2.23)

$$\sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial \gamma} \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a + \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial \gamma} \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b + \dots + \sum_{r=1}^m W_r \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \right)^2 \Delta \gamma =$$

$$\sum_{r=1}^m W_r (f_{o_r} - f_{c_r}) \frac{\partial f}{\partial \gamma}$$

สมการ (2.23) มี 6 สมการ และพารามิเตอร์ที่ต้องการหา 6 ค่า เราเรียกสมการนี้ว่า **normal equation** ซึ่งอาจเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= v_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= v_2 \\ \vdots & \\ \vdots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= v_n \end{aligned}$$

โดย $a_{ij} = \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial p_j}$; $x_j = \Delta p_j$; $v_1 = \sum_{r=1}^m W_r \Delta f_r \frac{\partial f_r}{\partial p_1}$

หรือ

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \dots a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots a_{2n} \\ \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} \dots a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

สมการ (2.25) เป็นเมตริกซ์ (matrix) ในรูป

$$\begin{aligned} AX &= V \\ A^{-1} AX &= A^{-1} V \end{aligned}$$

ดังนั้นแก้สมการหาค่า X ได้

$$X = A^{-1} V$$

โดยที่ $A^{-1} = \frac{\text{adj } A}{\det A}$

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \dots a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots a_{2n} \\ \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} \dots a_{nn} \end{vmatrix}$$

โดย a_{ij} เป็นสมาชิก (element) อยู่ในแถวที่ i คอลัมน์ที่ j ของดีเทอร์มิแนนต์ (determinant) เมื่อตัดแถวที่ i และคอลัมน์ j ออกจะได้ดีเทอร์มิแนนต์อันดับที่ $n-1$ (ประกอบด้วย $n-1$ แถว และ $n-1$ คอลัมน์)

เราเรียกว่าไมเนอร์ (minor) ของสมาชิก a_{ij} เขียนแทนด้วย M_{ij} ถ้าคูณ $(-1)^{i+j}$ กับ M_{ij} เรียก $(-1)^{i+j} M_{ij}$ ว่าเป็นตัวประกอบร่วม (cofactor) ของสมาชิก a_{ij} เขียนแทนด้วย

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

ตัวอย่างเช่น ดีเทอร์มิแนนต์อันดับที่สาม

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad \text{มี } C_{11} = M_{11} = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \text{ และ } C_{32} = -M_{32} = -\begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix} \text{ เป็นต้น}$$

ดังนั้นดีเทอร์มิแนนต์อันดับที่ n หมายถึงผลบวกของผลคูณของแต่ละสมาชิกในแถวหนึ่งแถวใด กับตัวประกอบร่วมของสมาชิกนั้น ๆ คือ

$$\det A = a_{i1} C_{i1} + \dots + a_{in} C_{in}, \quad (i = 1, \dots, n)$$

หรือ
$$\det A = a_{1j} C_{1j} + \dots + a_{nj} C_{nj}, \quad (j = 1, \dots, n)$$

ดังนั้นตัวอย่างสำหรับดีเทอร์มิแนนต์อันดับที่สามก็คือ

$$\begin{aligned} \det A &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} C_{11} + a_{12} C_{12} + a_{13} C_{13} \\ &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \\ &= a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) - a_{12}(a_{21}a_{33} - a_{23}a_{31}) + a_{13} \\ &\quad (a_{21}a_{32} - a_{22}a_{31}) \end{aligned}$$

ส่วน $\text{adj } A$ คือ เมทริกซ์ A ซึ่งถูกแทนที่สมาชิก a_{ij} ด้วยตัวประกอบร่วม c_{ji}

$$\text{ดังนั้น } \text{adj } A = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{n1} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{1n} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix}$$

สำหรับกรณีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผิง , $W_r = W_i \left(\frac{\lambda^2}{\sin^2 2\theta} \right)$

เมื่อ W_i เป็นน้ำหนักความแม่นยำของการวัดค่า $\sin^2 \theta$

คำตอบสำหรับสมการ (2.23) คือ $a = a' + \Delta a$, $b = b' + \Delta b$

เมื่อ a' และ b' เป็นพารามิเตอร์เริ่มต้นสำหรับการปรับแต่ละรอบ (cycle)

เนื่องจากใช้อนุกรมเทเลอร์ประมาณฟังก์ชัน จึงจำเป็นต้องแก้สมการหา Δp_j หลายรอบ โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ใหม่เป็นตัวเริ่มในรอบต่อไป เมื่อทำหลาย ๆ รอบก็จะได้ค่า a ที่ถูกต้องขึ้นและใช้แก้ปัญหาฟังก์ชันที่ไม่เป็นเชิงเส้นได้

ตัวอย่างสำหรับผลึกระบบคิวบิก (Azároff & Buerger, 1958) ตามสมการ (2.17)

เขียนได้ว่า

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\text{เมื่อ } A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

เขียนใหม่โดยคิดว่าค่าของ $\sin^2 \theta$ มีค่า error ดังนั้น

$$(h^2 + k^2 + l^2) A = \sin^2 \theta - \Delta \sin^2 \theta \quad (2.26)$$

จากค่า error ของการวัดเราพบว่าเป็นสัดส่วนกับ $\cos^2\theta$ เขียนได้ว่า

$$\frac{\Delta d}{d} \sim \cos^2\theta$$

และจากสมการของแบรกก์เมื่อยกกำลังสองจะได้ $\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 = d^2 \sin^2\theta$

ใส่ logarithms ทั้งสองข้างแล้วดิฟเฟอเรนเชียลเมื่อ $\lambda = \text{คงที่}$ จะได้

$$-2 \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin^2\theta}{\sin^2\theta}$$

ดังนั้น $\frac{\Delta \sin^2\theta}{\sin^2\theta} \sim \cos^2\theta$

หรือ $\Delta \sin^2\theta \sim \cos^2\theta \sin^2\theta$

เขียนได้ว่า $\Delta \sin^2\theta = D \sin^2 2\theta$

เมื่อ D เป็นสัดส่วนคงที่ที่สำคัญฟิล์มแต่ละชนิดที่มีค่าเท่ากันตลอดทุกมุม θ แต่มีค่าต่างกันสำหรับฟิล์มต่างชนิด แทนค่าในสมการ (2.26) จะได้

$$(h^2 + k^2 + l^2) A + D \sin^2 2\theta = \sin^2\theta$$

ให้ $\alpha = h^2 + k^2 + l^2$ และ $\delta = 10 \sin^2 2\theta$ (เลข 10 เป็นค่าที่

ทำให้ δ ใกล้เคียงกับค่าของ α มากขึ้น) ดังนั้น

$$\alpha A + \delta D = \sin^2\theta \quad (2.27)$$

เพื่อแก้ค่าผิดพลาดอันเนื่องจากรandom observational errors อาจเกิดขึ้น

ดังนั้นสมการ (2.27) อาจไม่เท่ากันทั้ง 2 ข้าง สำหรับแต่ละการสะท้อนที่ได้

$$\alpha_1 A + \delta_1 D - \sin^2\theta_1 = \epsilon_1$$

หรือ $\sum_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i)^2 = \sum_i \epsilon_i^2 \quad (2.28)$



หลังจากหาอนุพันธ์ของ $\sum_i \epsilon_i^2$ เทียบกับ A และ D ต้องเป็น 0 เราจะได้

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \alpha_i^2\right)A + \left(\sum_i \alpha_i \delta_i\right)D &= \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ \left(\sum_i \delta_i \alpha_i\right)A + \left(\sum_i \delta_i^2\right)D &= \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i \end{aligned} \tag{2.29}$$

สมการ(2.29) เป็นเมตริกซ์ 2×2 เขียนได้เป็น

$$\begin{pmatrix} \sum_i \alpha_i^2 & \sum_i \alpha_i \delta_i \\ \sum_i \delta_i \alpha_i & \sum_i \delta_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i \end{pmatrix} \tag{2.30}$$

แก้สมการ (2.30) โดยวิธีเมตริกซ์

$$\text{ให้ } M = \begin{pmatrix} \sum_i \alpha_i^2 & \sum_i \alpha_i \delta_i \\ \sum_i \delta_i \alpha_i & \sum_i \delta_i^2 \end{pmatrix}$$

$$\text{ดังนั้น } \det M = \begin{vmatrix} \sum_i \alpha_i^2 & \sum_i \alpha_i \delta_i \\ \sum_i \delta_i \alpha_i & \sum_i \delta_i^2 \end{vmatrix} = \left(\sum_i \alpha_i^2\right) \left(\sum_i \delta_i^2\right) - \left(\sum_i \alpha_i \delta_i\right) \left(\sum_i \delta_i \alpha_i\right)$$

$$\text{adj } M = \begin{pmatrix} \sum_i \delta_i^2 & -\sum_i \alpha_i \delta_i \\ -\sum_i \delta_i \alpha_i & \sum_i \alpha_i^2 \end{pmatrix}$$

$$\text{ดังนั้น } M^{-1} = \frac{\text{Adj } M}{\det M} = \frac{\begin{pmatrix} \sum_i \delta_i^2 & -\sum_i \alpha_i \delta_i \\ -\sum_i \delta_i \alpha_i & \sum_i \alpha_i^2 \end{pmatrix}}{\left(\sum_i \alpha_i^2\right) \left(\sum_i \delta_i^2\right) - \left(\sum_i \alpha_i \delta_i\right) \left(\sum_i \delta_i \alpha_i\right)}$$

$$\text{เนื่องจาก } X = M^{-1}V$$

ดังนั้นเราสามารถเขียนได้ว่า

ดังนั้นเราสามารถเขียนได้ว่า

$$\begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = \frac{\begin{pmatrix} \sum \delta_i^2 & - \sum \alpha_i \delta_i \\ - \sum \delta_i \alpha_i & \sum \alpha_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ \sum \delta_i \sin^2 \theta_i \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \sum \alpha_i^2 & \\ & \sum \delta_i^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sum \alpha_i \delta_i \\ \sum \delta_i \alpha_i \end{pmatrix}}$$

$$= \frac{\begin{pmatrix} (\sum \delta_i^2)(\sum \alpha_i \sin^2 \theta_i) - (\sum \alpha_i \delta_i)(\sum \delta_i \sin^2 \theta_i) \\ (- \sum \delta_i \alpha_i)(\sum \alpha_i \sin^2 \theta_i) + (\sum \alpha_i^2)(\sum \delta_i \sin^2 \theta_i) \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \sum \alpha_i^2 & \\ & \sum \delta_i^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sum \alpha_i \delta_i \\ \sum \delta_i \alpha_i \end{pmatrix}}$$

เพื่อจก

$$A = \frac{\lambda^2}{4a} = \frac{(\sum \delta_i^2)(\sum \alpha_i \sin^2 \theta_i) - (\sum \alpha_i \delta_i)(\sum \delta_i \sin^2 \theta_i)}{\begin{pmatrix} \sum \alpha_i^2 & \\ & \sum \delta_i^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sum \alpha_i \delta_i \\ \sum \delta_i \alpha_i \end{pmatrix}}$$

คำนวณค่า a ได้โดยแทนค่าระนาบสะท้อนต่าง ๆ ที่วัดได้

$$D = \frac{(\sum \alpha_i^2)(\sum \delta_i \sin^2 \theta_i) - (\sum \alpha_i \delta_i)(\sum \delta_i \sin^2 \theta_i)}{\begin{pmatrix} \sum \alpha_i^2 & \\ & \sum \delta_i^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sum \alpha_i \delta_i \\ \sum \delta_i \alpha_i \end{pmatrix}}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย