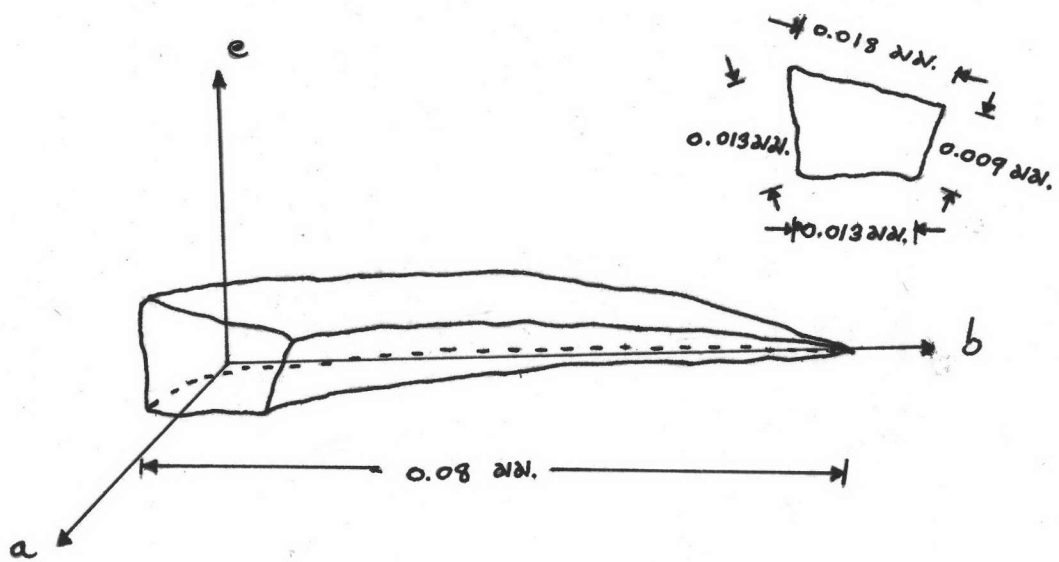


การทดลองและการวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึก TaFeP

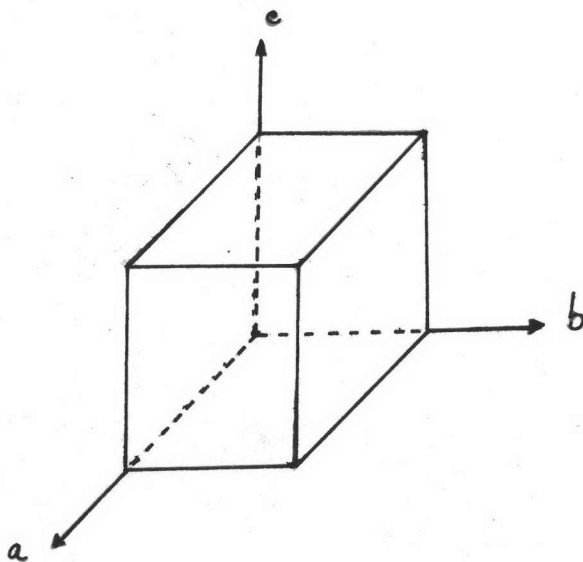
3.1 ข้อมูลที่ได้จากผลึก (crystal data)

ผลึกของสารประกอบทาทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์มีรูปร่างเป็นแบบรูปเข็ม ทึบแสงและมันวาวแบบโลหะทั่ว ๆ ไป ขนาดของผลึกเดี่ยวที่พบและใช้ในการทดลองเพื่อรวบรวมข้อมูลนั้น เมื่อนำไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ (microscope) จะเห็นรูปร่างของผลึก มีลักษณะดังรูป 3.1 ส่วนที่ยาวที่สุดของผลึกเท่ากับ 0.08 มิลลิเมตร และส่วนฐานกว้างเท่ากับ 0.013, 0.009, 0.018 และ 0.013 มิลลิเมตรตามลำดับ แกน b หรือ [010] จะอยู่ตามแนวแกนยาวของผลึกเดี่ยวที่มองจากภายนอก ส่วนแกน a และ c อยู่ในแนวตั้งฉากกับแนวแกนยาวของผลึก

ในการคิดปริมาตรของผลึกเพื่อใช้ในการหาค่าจุดกึ่งคืนรังสีเอ็กซ์นั้น เพื่อความสะดวกในการคำนวณจะถือว่าผลึกมีรูปร่างเป็นแบบทรงกระบอก (cylindrical shape) โดยประมาณ รัศมีเฉลี่ยเท่ากับ 0.0062 มิลลิเมตร



รูป 3.1(ก) แสดงรูปร่างของผลึกเดี่ยวทันทาลัมเฟอรัสฟอสไฟต์



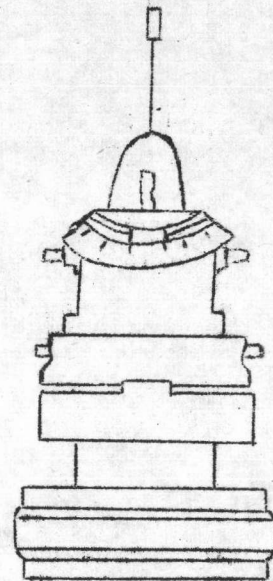
รูป 3.1(ข) แสดงโครงผลึกของทันทาลัมเฟอรัสฟอสไฟต์

3.1.1 มิติของเซลล์

ในการหาค่ามิติของเซลล์ ใช้ผลึกเดี่ยวจากรูป 3.1 มาถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ขั้นแรก เตรียมติดผลึกเดี่ยวบนหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer head) เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กมากจึงต้องทำโดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์ โดยนำใยแก้ว (glass fiber) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.2 มิลลิเมตรเสียบลงบนดินน้ำมันหรือซีผึ้ง จากนั้นนำผลึกเดี่ยวติดที่ปลายของใยแก้วโดยใช้กาวคานาดาบาดซาม (canada balsam) ดังรูป 3.2



รูป 3.2 แสดงผลึกเดี่ยวติดอยู่บนใยแก้ว



รูป 3.3 แสดงผลึกเดี่ยวติดอยู่บนหัวโกนิโอมิเตอร์

เมื่อกาวระหว่างใยแก้วและผลึกแห้งดีแล้ว จึงนำผลึกเดี่ยวบนใยแก้วนี้ไปติดบนหัวโกนิโอมิเตอร์ ใช้ด้านดินน้ำมันหรือซีผึ้งเป็นตัวยึด ดังรูป 3.3

กล้องที่ใช้ในการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึกแบบหมุนและแบบไวชเซนเบอร์ก นั้น ใช้กล้องนอเนียดไวชเซนเบอร์กโกนิโอมิเตอร์ (Nonius Weissenberg goniometer) มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 57.3 มิลลิเมตร ใช้รังสีเอ็กซ์ชนิดโมลิบดีนัม เคแอลฟา (Mo K_{α} -radiation) มีความยาวคลื่น $K = 0.71068$ อังสตรอม¹ ที่ 50 KV, 14 mA ตลอดการทดลอง

ในการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึก ชั้นแรกจะต้องจัดให้แกนหมุนของผลึก หมุนรอบแกน a, b, c แกนใดแกนหนึ่งของผลึกเดี่ยว แล้วจึงถ่ายภาพแบบหมุนหรือแบบไวชเซนเบอร์ก ต่อไป การถ่ายภาพดังกล่าวรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึกจะอยู่ในแนวตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก เช่น แกน a และให้ผลึกหมุนกลับไปกลับมาในช่วงน้อยกว่า 220 องศา ซึ่งเป็นขีดจำกัดของกล้องนอเนียดไวชเซนเบอร์ก การถ่ายภาพแบบการหมุนจะให้ผลึกหมุนในช่วงประมาณ 20 องศา ผลที่ได้ก็คือ จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาวาอี (Laue condition) ดังสมการ 3.1

$$t \cos \nu_1 - t \cos \mu_1 = n \lambda \quad (3.1)$$

เมื่อ t เป็นค่า 1 หน่วย ความยาวแกนของผลึกเดี่ยวที่ใช้เป็นแกนหมุน

ν_1 = ครึ่งหนึ่งของมุมยอดของรูปทแยงหรือมุมระหว่างแกนหมุนกับรังสีเลี้ยวเบน

μ_1 = มุมระหว่างแกนหมุนกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ

n = เลขจำนวนเต็มแสดงลำดับของการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

λ = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้

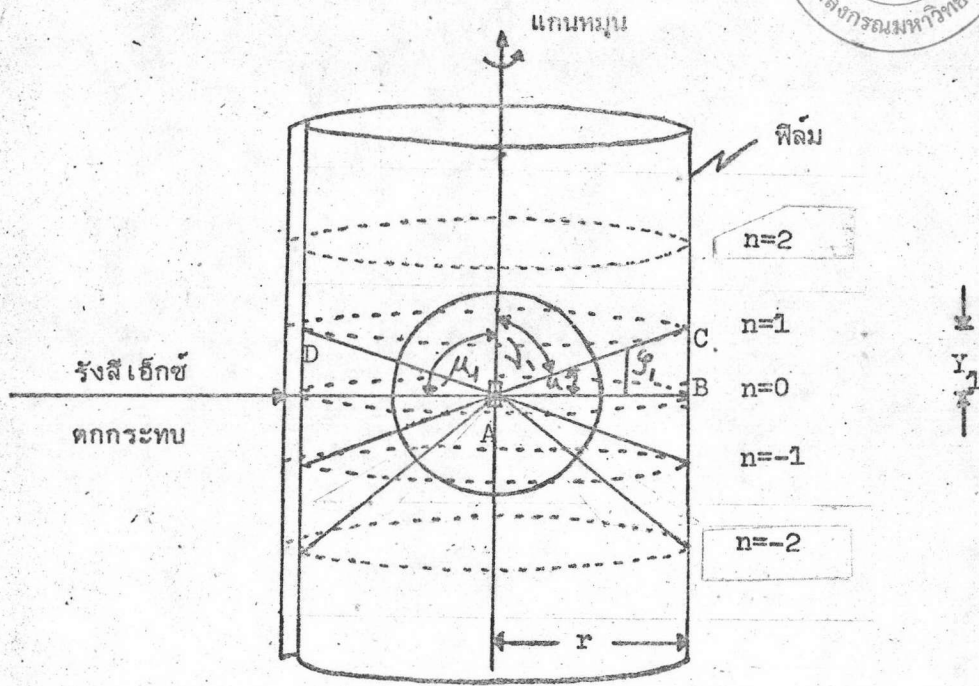
ในการถ่ายภาพแบบหมุนนี้จะบรรจุฟิล์มลงในกล้องรูปทรงกระบอกซึ่งแกนของกล้องอยู่ที่แกนหมุนของผลึก เพื่อบันทึกรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากผลึก จะปรากฏจุดสะท้อนอยู่บนผิวของรูปทแยงซ้อนกันโดยมีแกนร่วมกัน ที่แกนหมุนของผลึกดังรูป จุดสะท้อนบนฟิล์มเมื่อวางราบจึงมีลักษณะเป็นแถวดังรูป 3.5 แถวที่ n = 0 เรียกแลย์เออร์ที่ 0 แถวที่ n = 1 เรียกแลย์เออร์ที่ 1 (1st-layer) ฯลฯ

1

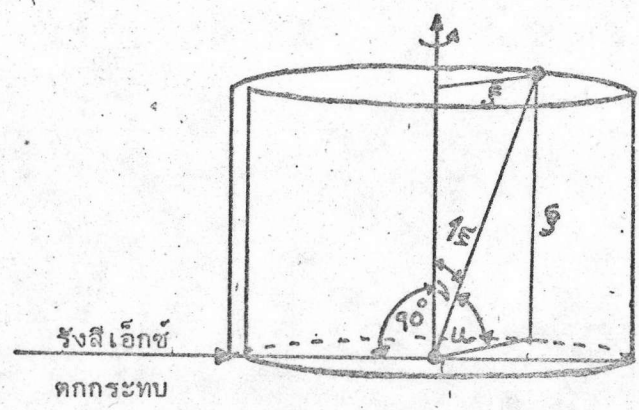
Leonid V. Azaroff, Elements of X-ray Crystallography (Tokyo : Kogakusha Co. Ltd., 1968) pp.583

2

Ibid., pp.89



รูป 3.4(ก) แสดงรูปกรวยของการเลี้ยวเบนรังสี เอ็กซ์ที่ตกกับฟิล์มทรงกระบอกซึ่งมีแกนร่วมกันที่แกนหมุนของผลึก



รูป 3.4(ข) แสดงค่าโคออดิเนตทรงกระบอก (cylindrical coordinate) ของโครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice)

รูป 3.4 แสดงการถ่ายภาพแบบการหมุน

ตามรูป 3.4. แสดงทิศทางรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกในแนวตั้งฉากกับแกนใดแกนหนึ่ง
 ดังนั้นค่ามุม $\mu_1 = 90$ องศา จาก (3.1) จะได้

$$t \cos \nu_1 = \lambda \quad (3.2)$$

และเนื่องจาก $u_1 = 90 - \nu_1$ ดังนั้น

$$\sin u_1 = \lambda / t = \xi_1 \quad (3.3)$$

เมื่อ ξ คือค่าโคออดิเนตทรงกระบอกของโครงผลึกส่วนกลับดังรูป 3.4 (ข) ดังนั้นในกรณี
 แลย์เออร์ที่ n จะได้

$$\sin u_n = n\lambda / t = \xi_n \quad (3.4)$$

$$t = n\lambda / \sin u_n \quad (3.5)$$

แต่ตามรูป

$$\tan u_1 = BC/AB = Y_1 / r \quad (3.6)$$

กรณีแลย์เออร์ที่ n จะได้

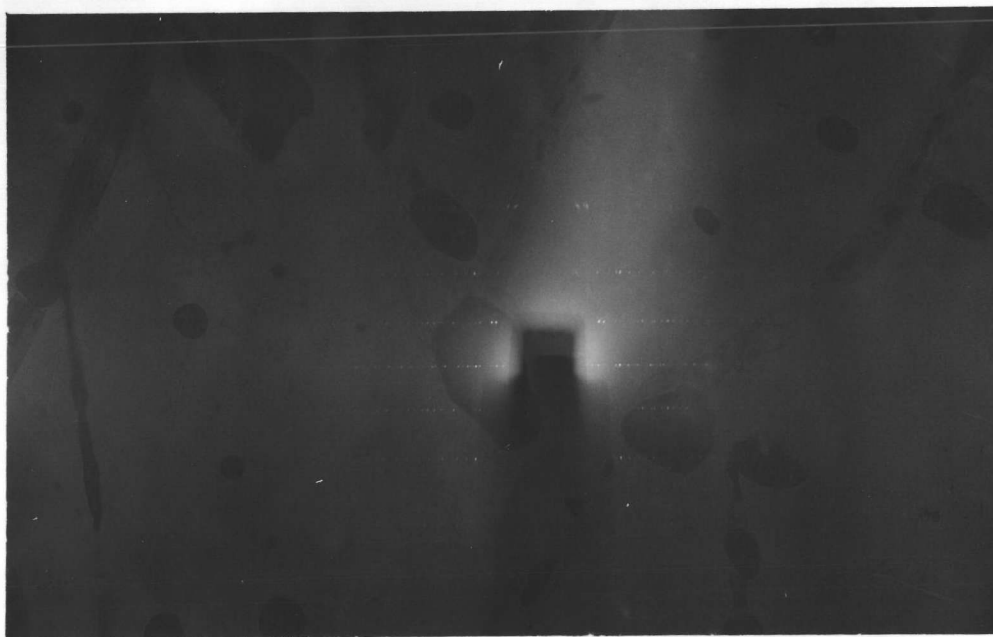
$$\tan u_n = Y_n / r \quad (3.7)$$

$$u_n = \tan^{-1} Y_n / r \quad (3.8)$$

นำค่า u_n จากสมการ (3.8) แทนลงในสมการ (3.5) ได้

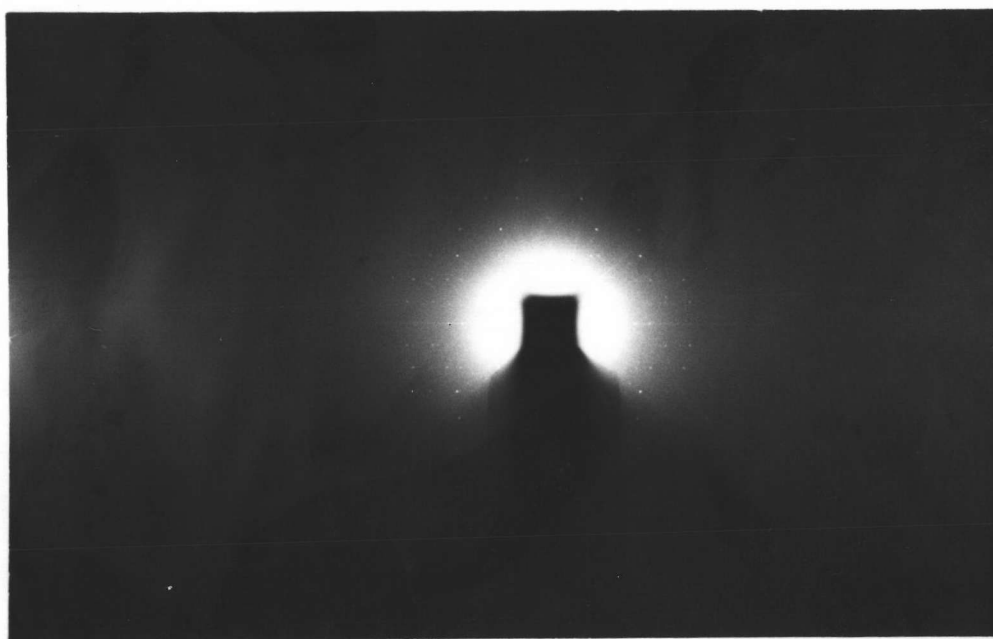
$$t = n\lambda / \sin(\tan^{-1} Y_n / r) \quad (3.9)$$

ในการรวบรวมข้อมูลโดยการถ่ายภาพแบบการหมุนนี้ ครั้งแรกจะใช้แกน b ของผลึกเป็น
 แกนหมุน จัดให้ผลึกหมุนเป็นมุมประมาณ 200 องศา จุดสะท้อนที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของ
 รังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏบนแผ่นฟิล์มดูได้จากรูป 3.5 (ก) และข้อมูลที่ได้จากฟิล์มดูได้จากตาราง 3.1
 ค่อยไปใช้แกน c เป็นแกนหมุนดูจุดสะท้อนและข้อมูลได้จากรูป 3.5 (ข) และตาราง 3.2 ตามลำดับ
 การให้ผลึกหมุน เป็นมุมกว้างก็เพื่อจะตรวจสอบภาพของผลึกเดี่ยวด้วย



รูป 3.5(ก) ภาพถ่ายแบบการหมุน 220 องศา จาก 0 ถึง 220 องศา
ใช้ $[010]$ เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA)
ตัวกรอง Zr (Zr filter) ใช้เวลาอบรังสีเอ็กซ์ 12 ชั่วโมง

รูป 3.5(ข) ภาพถ่ายแบบการหมุน 200 องศา จาก 0 ถึง 200 องศา
ใช้ $[001]$ เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA)
ตัวกรอง Zr ใช้เวลาอบรังสีเอ็กซ์ 12 ชั่วโมง



ตาราง 3.1 หาค่า b จากภาพถ่ายแบบการหมุน ใช้ $[010]$ เป็นแกนหมุน

ลำดับ เส้นที่	$2 Y_n$ ม.ม	$\tan u_n$	u_n องศา	ϕ $=\sin u_n$	$\lambda/\sin u_n$ อังสตรอม	b อังสตรอม
1	11.80	0.2059	11.6	0.2011	3.53	3.53
2	24.90	0.4346	23.5	0.3987	1.78	3.56
3	46.65	0.7443	36.7	0.5976	1.19	3.57
						เฉลี่ย 3.55

ตาราง 3.2 หาค่า c จากภาพถ่ายแบบการหมุน ใช้ $[001]$ เป็นแกนหมุน

ลำดับ เส้นที่	$2 Y_n$ ม.ม	$\tan u_n$	u_n องศา	ϕ $=\sin u_n$	$\lambda/\sin u_n$ อังสตรอม	c อังสตรอม
1	5.80	0.1012	5.8	0.1011	7.03	7.03
2	11.90	0.2077	11.7	0.2028	3.50	7.00
3	18.40	0.3211	17.8	0.3057	2.32	6.96
4	25.50	0.4450	23.9	0.4051	1.75	7.00
5	33.95	0.5925	30.6	0.5090	1.39	6.95
6	44.30	0.7731	37.7	0.6115	1.16	6.96
7	58.25	0.0166	45.5	0.7133	0.99	6.93
						เฉลี่ย 6.98

$2r = 57.3$ มิลลิเมตร เป็นความยาวของเส้นผ่าศูนย์กลางของกล้อง

ในการหาค่ามิติของเซลล์ค่าอื่น ๆ หาได้จากการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก ซึ่งลักษณะของการถ่ายภาพแบบนี้ก็เช่นเดียวกันกับการถ่ายภาพแบบการแกว่งนั่นเอง ผิดกันตรงที่ว่าฟิล์มแทนที่จะอยู่นิ่งก็เปลี่ยนเป็นเคลื่อนที่เข้าจังหวะ (synchronization) กับการหมุน ของผลึก สำหรับกล้องแบบนอเนี่ยสไวซเซนเบอร์กโกนิโอมิเตอร์นั้น เมื่อผลึกหมุนไปได้ 2 องศา ฟิล์มจะเคลื่อนที่ไป 1 มิลลิเมตร ข้อสำคัญอีกประการหนึ่งในการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก คือถ่ายภาพครึ่งละ 1 แลย์เออร์เท่านั้น ฉะนั้น จึงต้องซัดแลย์เออร์ที่ยังไม่ต้องการถ่ายภาพออก โดยใช้โลหะทรงกระบอกกลวงเป็นตัวกั้นเส้นแลย์เออร์ (layer line screen) ที่ไม่ต้องการออกสำหรับในแลย์เออร์ที่ 0 นั้น การตั้งช่วงตัวกั้นเส้นแลย์เออร์จะตั้งให้ตรงกับแนวลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบและมีขนาดกว้างพอเหมาะ โดยปกติแล้วจะตั้งให้ช่วงของตัวกั้นเส้นแลย์เออร์ห่างกันประมาณ 1.5 มิลลิเมตร โดยมีจุดสะท้อนอยู่ตรงกลางของช่องนี้ ทั้งนี้ก็เพื่อป้องกันไม่ให้ค่าภูมิหลัง (background) บนแผ่นฟิล์มมีความเข้มมาก ส่วนในแลย์เออร์ที่ถัดขึ้นไปจนถึงแลย์เออร์ที่ n นั้น ใช้วิธีมุมเอียงเท่ากัน (equi-inclination method)³ มีการคำนวณว่าจะต้องเอียงรังสีเอ็กซ์ทำมุมเท่าไรกับแกนหมุนของผลึก จึงจะได้ภาพถ่ายของแลย์เออร์ที่ต้องการ ในทางปฏิบัติจะหัน ผลึกทำมุมกับทิศทางของรังสีเอ็กซ์ ทั้งนี้ก็เพราะความสะดวกกว่านั่นเอง พิจารณารูป 3.6

$$\begin{aligned} \text{จะได้ว่า} \quad u_n &= \mu_n \\ \mu_n &= \sin^{-1}(\rho_n / 2) \end{aligned} \quad (3.10)$$

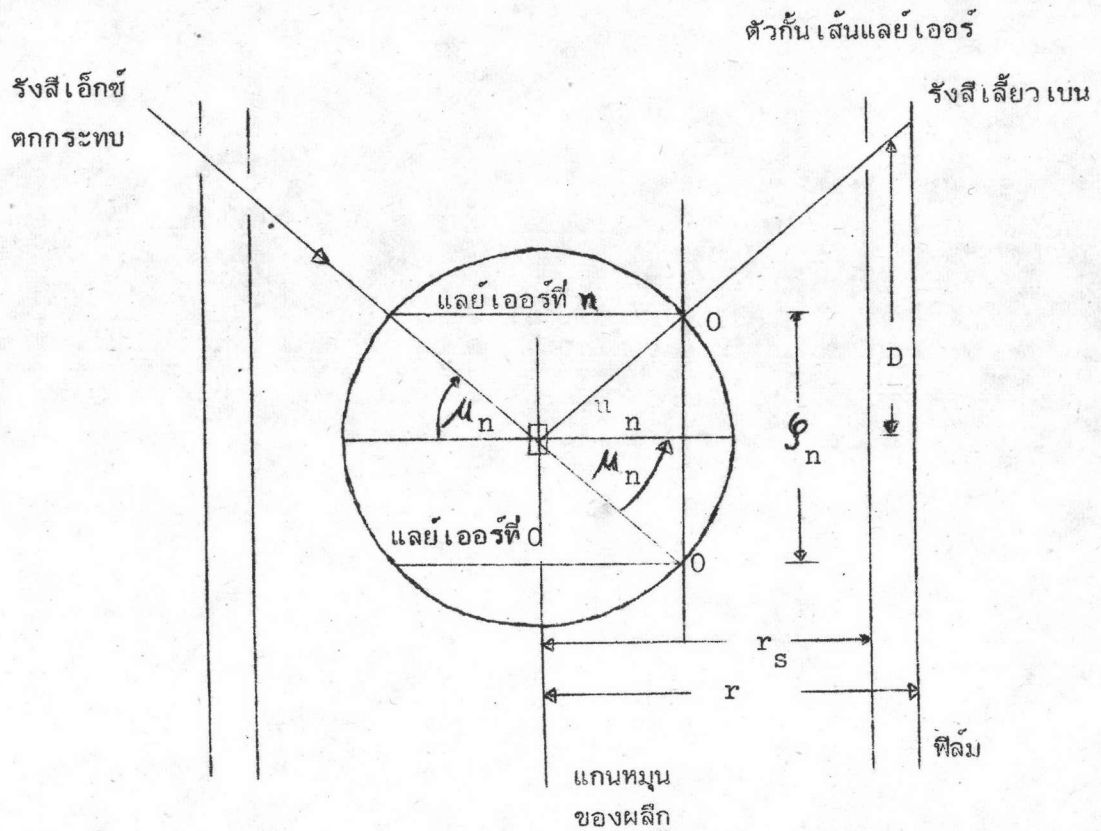
แต่จากสมการ (3.4) และ (3.8) ได้

$$\rho_n = \sin [\tan^{-1} Y_n / r] \quad (3.11)$$

นำค่า ρ_n จากสมการ (3.11) แทนลงใน (3.10) ได้

$$\mu_n = \sin^{-1} \left[\frac{\sin (\tan^{-1} Y_n / r)}{2} \right] \quad (3.12)$$

³ E.W. Muffield, X-ray Diffraction Method (New York ; John Wiley & Sons, Inc., 1966) pp. 312 - 313



รูป 3.6 แสดงการถ่ายภาพแลย์เออร์ที่ n ของการถ่ายภาพแบบไวเซนเบอร์ก

ในทางปฏิบัติจะต้องหันแกนหมุนของผลึกไปจากเดิมเป็นมุม μ_n ตามสมการ (3.12) เสมอ นอกจากนี้ก็จะต้องมีการเลื่อนตัวกั้นด้วย ซึ่งตามรูป 3.6 จะต้องเลื่อนไปเป็นระยะ D มิลลิเมตร โดยค่า D มีค่าดังนี้

$$D = r_s \tan \mu_n \quad (3.13)$$

เมื่อ r_s เป็นค่าความยาวรัศมีของโลหะทรงกระบอกที่ใช้เป็นตัวกั้นเส้นแลย์เออร์

ค่า μ_n จากสมการ (3.12) และค่า D จากสมการ (3.13) สำหรับการถ่ายภาพแบบไวเซนเบอร์กแลย์เออร์ต่าง ๆ นั้นดูได้จากตาราง 3.3

ตาราง 3.3 (ก) ค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก์ เมื่อใช้ [010]
เป็นแกนหมุนโดยมีค่า $2r_s = 51$ มิลลิเมตร

ลำดับที่ ของแลย์เออร์	ϕ r.l.u.	$\phi/2$ r.l.u.	μ_n องศา	$\tan \mu_n$	$D=r_s \tan \mu_n$ ม.ม.
1	0.20	0.10	5.7	0.0998	2.54
2	0.40	0.20	11.5	0.2035	5.19
3	0.60	0.30	17.5	0.3153	8.04
4	0.80	0.40	23.6	0.4369	11.14

ตาราง 3.3 (ข) ค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก์ เมื่อใช้ [001]
เป็นแกนหมุนและค่า $2r_s = 51$ มิลลิเมตร

ลำดับที่ ของแลย์เออร์	ϕ r.l.u.	$\phi/2$ r.l.u.	μ_n องศา	$\tan \mu_n$	$D=r_s \tan \mu_n$ ม.ม.
1	0.10	0.05	2.9	0.0507	1.3
2	0.20	0.10	5.7	0.0998	2.54
3	0.30	0.15	8.6	0.1512	3.86
4	0.40	0.20	11.5	0.2035	5.19

r.l.u. = หน่วยโครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice unit)

ผลที่ได้จากการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก็ก็คือจะได้จุดสะท้อนบนแผ่นฟิล์มเป็นแบบ 2 มิติ แต่มีลักษณะเย้ (distorted) รูป 3.7 นอกจากนี้ก็จะต้องใช้ Zr เป็นตัวกรอง เพื่อกรองรังสีเอ็กซ์ให้เหลือเฉพาะ $\lambda_{K\alpha}$ เท่านั้น ทั้งนี้เพื่อความสะดวกในการหาค่าความเข้มของจุดสะท้อนที่ระนาบต่าง ๆ ของผลึกนั่นเอง

การถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์นี้ถ่ายภาพไว้ทั้งหมด 10 แลย์เออร์ คือเป็นแลย์เออร์ที่ 0 ถึง 4 เมื่อใช้แกน b และ c เป็นแกนหมุน

ในกรณีที่ใช้แกน b เป็นแกนหมุน ผลึกหมุนด้วยมุม 60-260 องศา

(i) สำหรับแลย์เออร์ที่ 0,1,2 ใช้วิธีที่เรียกว่าแบบซ้อนฟิล์ม (multiple film technique)⁴ โดยใช้แผ่นเหล็กบาง ๆ ความหนา 0.0040 มิลลิเมตรคั่นระหว่างฟิล์ม เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์แลย์เออร์ละ 120 ชั่วโมง ปรากฏว่าจุดสะท้อนของแลย์เออร์ที่ 0 กับแลย์เออร์ที่ 2 ซ้ำกันและมีความเข้มประมาณเท่ากันด้วย

(ii) แลย์เออร์ที่ 3 และ 4 ใช้เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์แลย์เออร์ละ 40 ชั่วโมง จุดสะท้อนที่ได้ในแลย์เออร์ที่ 3 ซ้ำกันกับจุดสะท้อนแลย์เออร์ที่ 1 ส่วนแลย์เออร์ที่ 4 ซ้ำกับแลย์เออร์ที่ 0 และ 2

สำหรับในกรณีเมื่อใช้แกน c เป็นแกนหมุน ผลึกหมุนด้วยมุม 10-210 องศา ทั้ง 5 แลย์เออร์ใช้เวลาในการอบรังสีแลย์เออร์ละ 40 ชั่วโมง จุดสะท้อนที่ได้จากแต่ละแลย์เออร์ไม่ซ้ำกันเลย

จากแผ่นฟิล์มภาพถ่ายแบบไวซเซนเบอร์ก็ เมื่อใช้ b เป็นแกนหมุนจะได้ส่วนกลับของแกน (reciprocal axes) a และ c ซึ่งให้ชื่อว่า a^* และ c^* , (a-star and c-star) มุมระหว่างแกน a^* และ c^* ก็คือ β^* โดยที่

⁴ Martin J. Buerger, Crystal-structure analysis (New York : John Wiley and Sons, Inc., 1967), pp.86-89

$$a^* = 0.12 \quad \text{r.l.u.}$$

$$c^* = 0.10 \quad \text{r.l.u.}$$

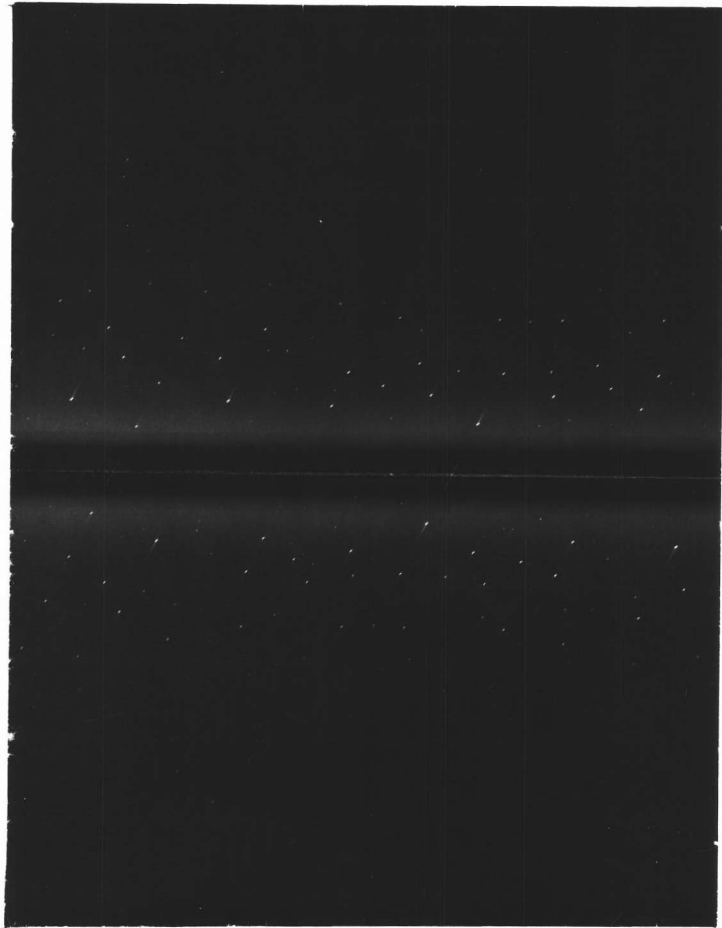
$$\beta^* = 90 \quad \text{องศา}$$

ในกรณีที่ใช้ c เป็นแกนหมุนจะได้ว่า

$$b^* = 0.20 \quad \text{r.l.u.}$$

$$a^* = 0.12 \quad \text{r.l.u.}$$

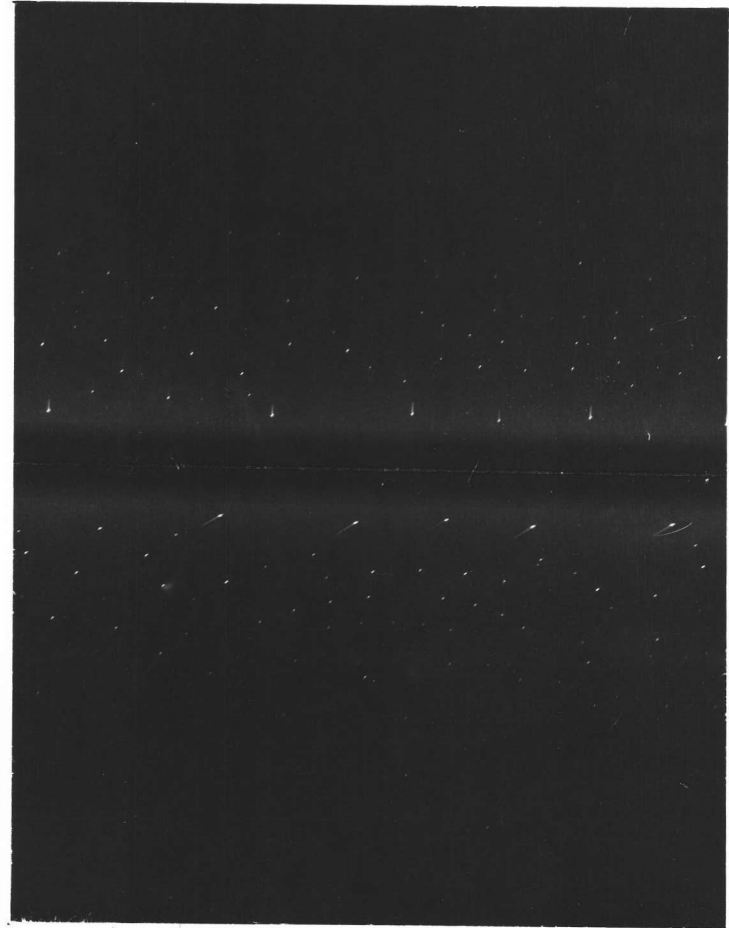
$$\gamma^* = 90 \quad \text{องศา}$$



รูป 3.7 (ก) ภาพถ่ายแบบไวซเซน เบอรัคแลย์เออร์ที่ 0

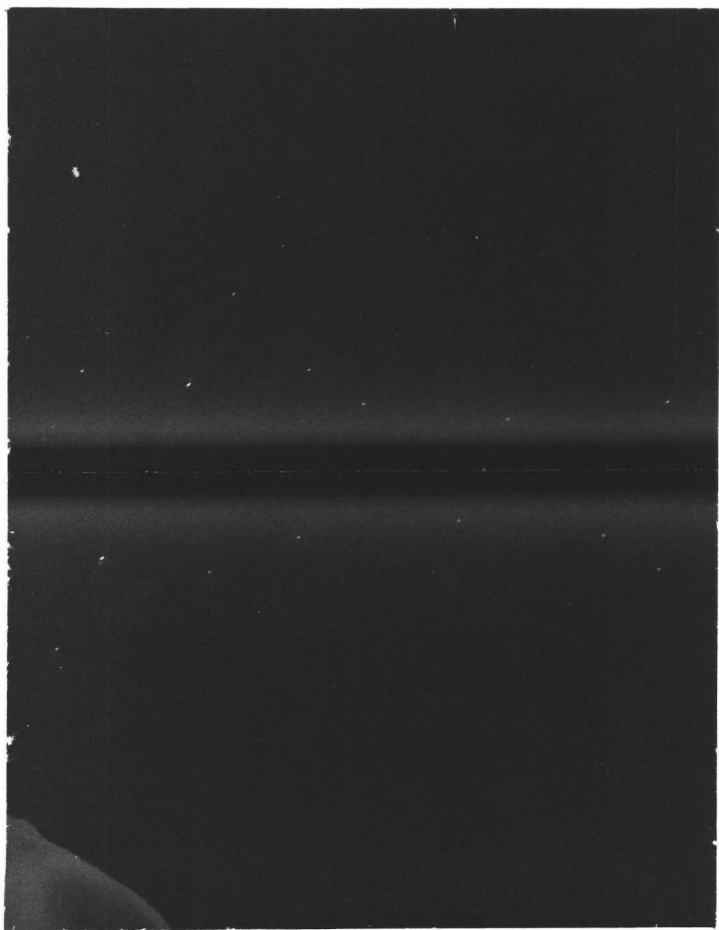
โดย $[010]$ เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA) โดย $[010]$ เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA)

ตัวกรอง Zr ใช้เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์ 120 ชั่วโมง



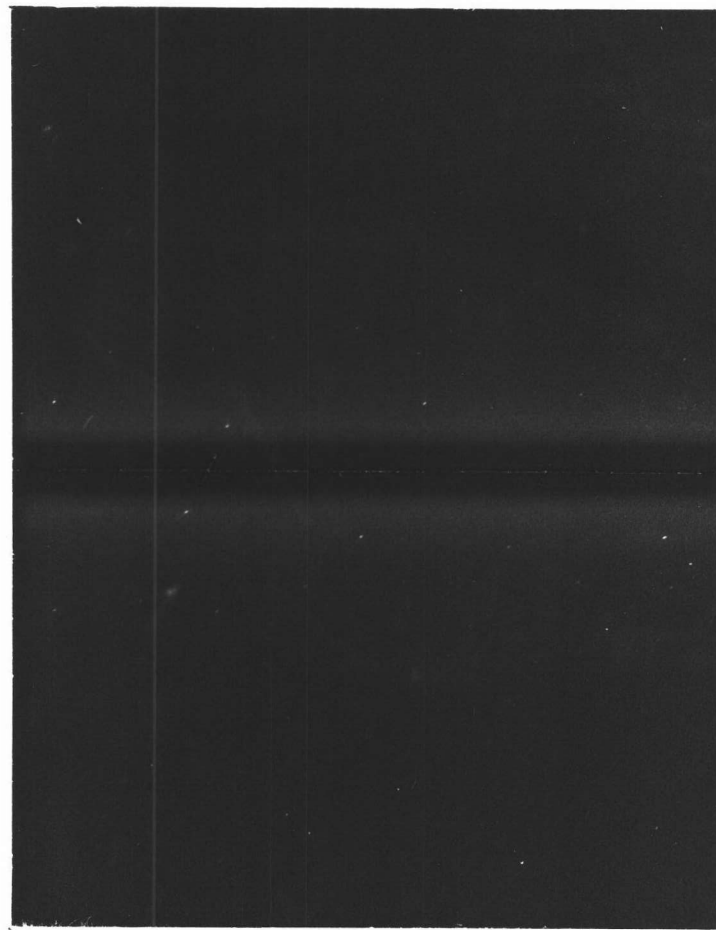
รูป 3.7 (ข) ภาพถ่ายแบบไวซเซน เบอรัคแลย์เออร์ที่ 1

ตัวกรอง Zr ใช้เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์ 120 ชั่วโมง



รูป 3.7(ค) ภาพถ่ายแบบไวชเซนเบอร์กแลย์เออร์ที่ 0

โดย [001] เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA) ตัวกรอง Zr ใช้เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์ 40 ชั่วโมง



รูป 3.7(ง) ภาพถ่ายแบบไวชเซนเบอร์กแลย์เออร์ที่ 1

โดย [001] เป็นแกนหมุน รังสีโมลิบดีนัมเคแอลฟา (50 KV, 14 mA) ตัวกรอง Zr ใช้เวลาในการอบรังสีเอ็กซ์ 40 ชั่วโมง

จากการถ่ายภาพแบบการหมุน และแบบไวซเซน เบอร์ก็พบว่า มีระนาบกระจกเงา
 ในแนวตั้งฉากกับแกน a , b และ c ซึ่งแสดงว่าผลึกมีสมมาตรลาวอเป็นแบบ mmm อยู่ในระบบ
 ออโธโรมบิค ดังนั้น จากการถ่ายภาพไวซเซน เบอร์ก็หาค่าพารามิเตอร์ของเซลล์
 (cell parameter) ได้จากความสัมพันธ์ของโครงผลึกส่วนกลับกับโครงผลึกโดยตรง
 (direct lattice)⁵ ซึ่งแสดงในตาราง 3.4 ในช่องแรกและช่องที่ 2 สำหรับในช่อง
 ที่ 3 ของตารางนั้นจะเป็นค่าเฉลี่ยของเซลล์พารามิเตอร์ที่หาได้จากการถ่ายภาพแบบการหมุน และ
 แบบไวซเซน เบอร์ก็

ตาราง 3.4 แสดงมิติของเซลล์

โครงผลึกส่วนกลับ	โครงผลึกโดยตรง	ค่าเฉลี่ย
$a^* = 0.12$ r.l.u.	$a = 5.91$ อังสตรอม	$a = 5.91$ อังสตรอม
$b^* = 0.20$ r.l.u.	$b = 3.54$ อังสตรอม	$b = 3.55$ อังสตรอม
$c^* = 0.10$ r.l.u.	$c = 7.09$ อังสตรอม	$c = 6.99$ อังสตรอม
$\alpha^* = 90$ องศา	$\alpha = 90$ องศา	$\alpha = 90$ องศา
$\beta^* = 90$ องศา	$\beta = 90$ องศา	$\beta = 90$ องศา
$\gamma^* = 90$ องศา	$\gamma = 90$ องศา	$\gamma = 90$ องศา

⁵ International Tables for X-ray Crystallography, (Vol.II; Birmingham
 Kynoch Press, 1967), pp. 108

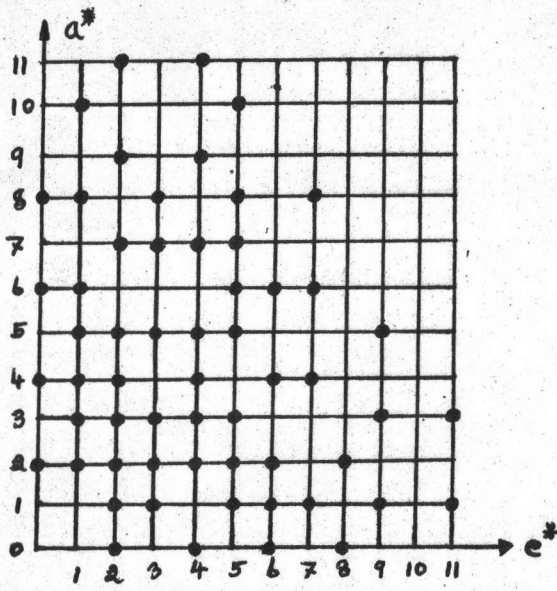
เมื่อพิจารณาขนาดเซลล์ที่ได้อย่างหยาดดังตาราง 3.4 จะเห็นว่าได้ผลใกล้เคียงกับค่าในตาราง 1.1 ซึ่งเป็นการหาค่าอย่างละเอียดแล้วไม่จำเป็นต้องทำซ้ำอีก ในการคำนวณต่อไปจะใช้ค่ามิติและปริมาตรของเซลล์ตามตาราง 1.1

เนื่องจากผลึกของ TaFeP อยู่ในระบบออร์โธรมบิค ดังนั้น การรวบรวมข้อมูลเพื่อใช้ในการคำนวณไม่จำเป็นต้องรวบรวมทั้งหมด เก็บเพียง $1/8$ ของปริมาตรของทรงกลมสะท้อนหรือเฉพาะในระนาบของผลึกที่มีค่าดัชนีมิลเลอร์ hkl เป็นบวกก็พอแล้ว⁶

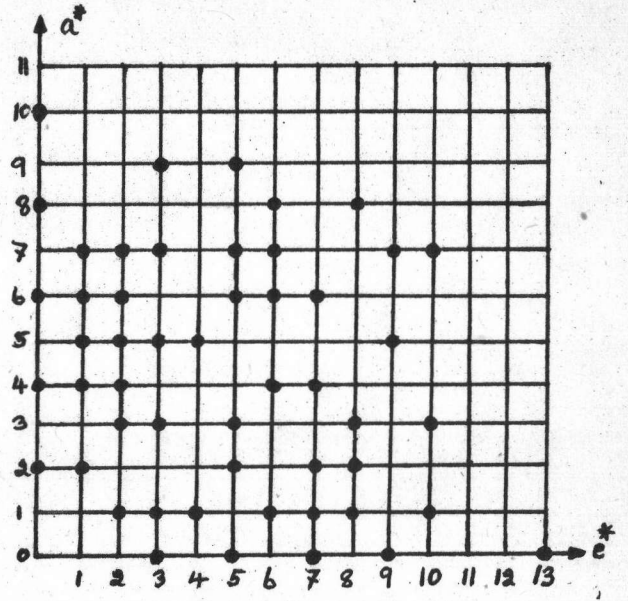
สำหรับระนาบโครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice plane) ของแต่ละจุดสะท้อนนั้น วัดจากฟิล์มได้โดยวัดความมุมและความยาวของเวกเตอร์โครงผลึกส่วนกลับ ของทุก ๆ จุดสะท้อนและนำมาสร้างระนาบโครงผลึกส่วนกลับดังรูป 3.8

นอกจากนี้จุดสะท้อนต่าง ๆ ที่ได้ก็ดูได้จากตาราง 3.5 (ก) สำหรับกรณีที่ใช้ [010] เป็นแกนหมุน และตาราง 3.5 (ข) สำหรับกรณีที่ใช้ [001] เป็นแกนหมุน

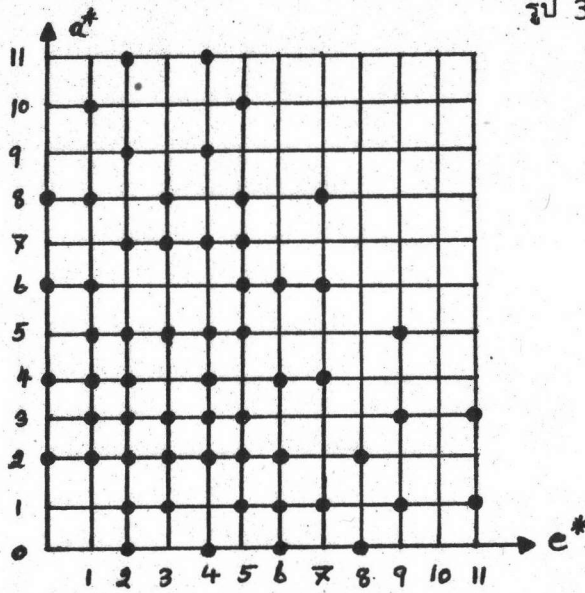
⁶ George H. Stout and Lyle H. Jensen, X-ray Structure Determination (London : The Macmillan Company Collier-Macmillan. Limited, 1968) pp.156



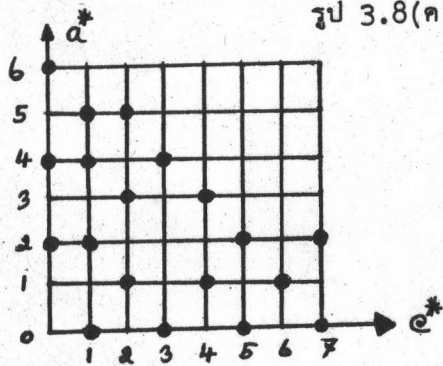
รูป 3.8(ก) $h01$



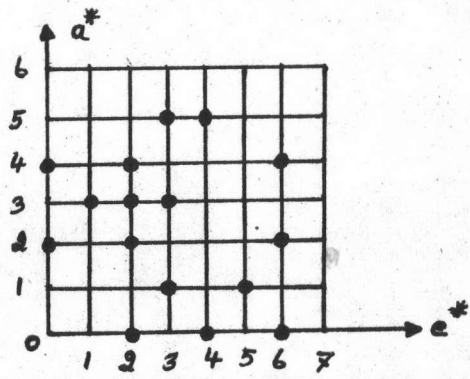
รูป 3.8(ข) $h11$



รูป 3.8(ค) $h21$

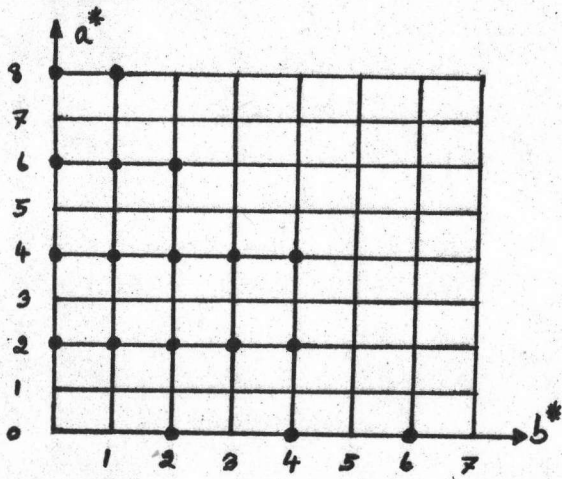


รูป 3.8(ง) $h31$

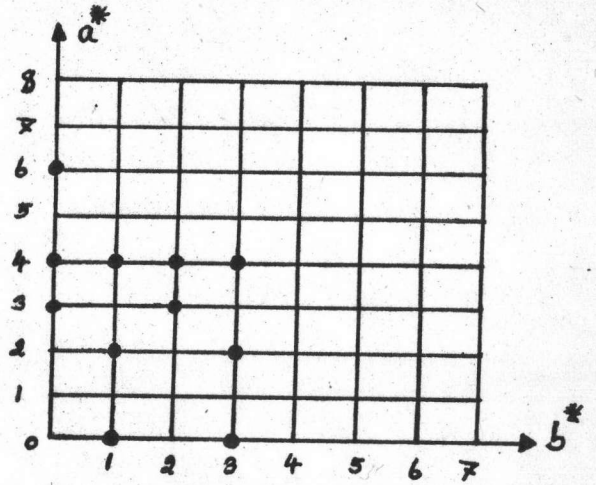


รูป 3.8(จ) $h41$

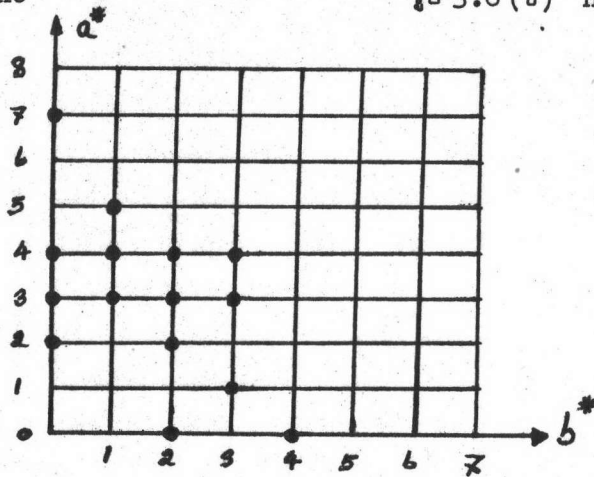
รูป 3.8 แสดงจุดสะท้อนบนระนาบโครงผลึกส่วนกลับ $[010]$ เป็นแกนหมุน



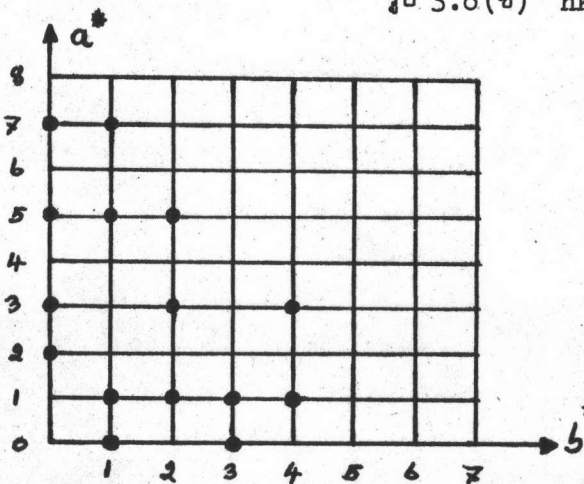
รูป 3.8 (ก) $hk0$



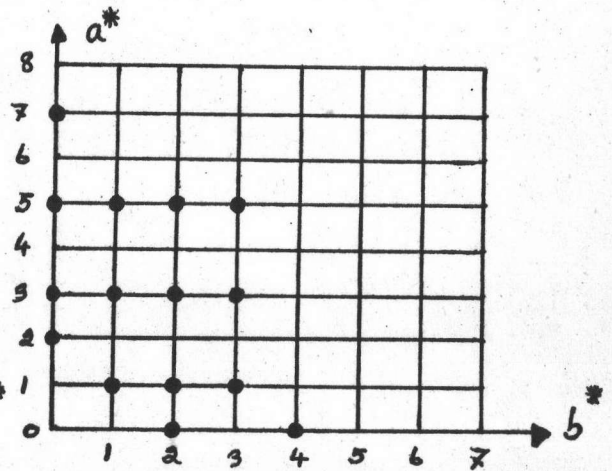
รูป 3.8 (ข) $hk1$



รูป 3.8 (ค) $hk2$



รูป 3.8 (ด) $hk3$



รูป 3.8 (ด) $hk4$

รูป 3.8 แสดงจุดสะท้อนบนระนาบโครงผลึกส่วนกลับ $[001]$ เป็นแกนหมุน

ตาราง 3.5 (ก)

แสดงจุดสะท้อนที่ได้จากการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก

 $k = 0$ ถึง 4 ใช้ $[010]$ เป็นแกนหมุน

h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l
0	0	2	2	0	4	5	0	3	10	0	1	1	1	7
0	0	4	2	0	5	5	0	4	10	0	5	1	1	8
0	0	6	2	0	6	5	0	5	11	0	2	1	1	10
0	0	8	2	0	8	5	0	9	11	0	4	2	1	1
2	0	0	3	0	1	6	0	1	0	1	3	2	1	5
4	0	0	3	0	2	6	0	5	0	1	5	2	1	7
6	0	0	3	0	3	6	0	6	0	1	7	2	1	8
8	0	0	3	0	4	6	0	7	0	1	9	3	1	2
1	0	2	3	0	5	7	0	2	0	1	13	3	1	3
1	0	3	3	0	9	7	0	3	2	1	0	3	1	5
1	0	5	3	0	11	7	0	4	4	1	0	3	1	8
1	0	6	4	0	1	7	0	5	6	1	0	3	1	10
1	0	7	4	0	2	8	0	1	8	1	0	4	1	1
1	0	9	4	0	4	8	0	3	10	1	0	4	1	2
1	0	11	4	0	6	8	0	5	1	1	2	4	1	6
2	0	1	4	0	7	8	0	7	1	1	3	4	1	7
2	0	2	5	0	1	9	0	2	1	1	4	5	1	1
2	0	3	5	0	2	9	0	4	1	1	6	5	1	2

ตาราง 3.5 (ก) ต่อ
แสดงจุดสะท้อนที่ได้จากการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก
 $k = 0$ ถึง 4 ใช้ $[010]$ เป็นแกนหมุน

h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l
5	1	3	9	1	5	2	2	3	5	2	2	9	2	4
5	1	4	0	2	2	2	2	4	5	2	3	10	2	1
5	1	9	0	2	4	2	2	5	5	2	4	10	2	5
6	1	1	0	2	6	2	2	6	5	2	5	11	2	2
6	1	2	0	2	8	2	2	8	5	2	9	11	2	4
6	1	5	2	2	0	3	2	1	6	2	1	0	3	1
6	1	6	4	2	0	3	2	2	6	2	5	0	3	3
6	1	7	6	2	0	3	2	3	6	2	6	0	3	5
7	1	1	8	2	0	3	2	4	6	2	7	0	3	7
7	1	2	1	2	2	3	2	5	7	2	2	2	3	0
7	1	3	1	2	3	3	2	9	7	2	3	4	3	0
7	1	5	1	2	5	3	2	11	7	2	4	6	3	0
7	1	6	1	2	6	4	2	1	7	2	5	1	3	2
7	1	9	1	2	7	4	2	2	8	2	1	1	3	4
7	1	10	1	2	9	4	2	4	8	2	3	1	3	6
8	1	6	1	2	11	4	2	6	8	2	5	2	3	1
8	1	8	2	2	1	4	2	7	8	2	7	2	3	5
9	1	3	2	2	2	5	2	1	9	2	2	2	3	7

ตาราง 3.5 (ก) ต่อ
 แสดงจุดสะท้อนที่ได้จากการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก
 $k = 0$ ถึง 4 ใช้ $[010]$ เป็นแกนหมุน

h	k	l	h	k	l
3	3	2	1	4	3
3	3	4	1	4	5
4	3	1	2	4	2
4	3	3	2	4	6
5	3	1	3	4	1
5	3	2	3	4	2
2	4	0	3	4	3
4	4	0	4	4	2
0	4	2	4	4	6
0	4	4	5	4	3
0	4	6	5	4	4

ตาราง 3.5 (ข)

แสดงจุดสะท้อนที่ได้จากการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์ก์

1 = 0 ถึง 4 ใช้ $[001]$ เป็นแกนหมุน

h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l	h	k	l
0	2	0	8	1	0	0	4	2	1	2	3	3	1	4
0	4	0	0	1	1	1	3	2	1	3	3	3	2	4
0	6	0	0	3	1	2	2	2	1	4	3	3	3	4
2	0	0	3	0	1	3	1	2	3	2	3	5	1	4
4	0	0	4	0	1	3	2	2	3	4	3	5	2	4
6	0	0	6	0	1	3	3	2	5	1	3	5	3	4
8	0	0	2	1	1	4	1	2	5	2	3			
2	1	0	2	3	1	4	2	2	7	1	3			
2	2	0	3	2	1	4	3	2	0	2	4			
2	3	0	4	2	1	5	1	2	0	4	4			
2	4	0	4	2	1	0	1	3	2	0	4			
4	1	0	4	3	1	0	3	3	3	0	4			
4	2	0	2	0	2	2	0	3	5	0	4			
4	3	0	3	0	2	3	0	3	7	0	4			
4	4	0	4	0	2	5	0	3	1	1	4			
6	1	0	7	0	2	7	0	3	1	2	4			
6	2	0	0	2	2	1	1	3	1	3	4			

3.1.2 หมู่สมมาตร 3 มิติ

ในการหาหมู่สมมาตร 3 มิตินั้น พิจารณาจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านผลึก โดยพิจารณาจุดสะท้อน hkl บนระนาบโครงผลึกส่วนกลับต่าง ๆ ในรูป 3.8 และตาราง 3.5 ซึ่งจะพบว่า มีเงื่อนไข ในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบผลึกต่าง ๆ ดังตาราง 3.6

ตาราง 3.6

แสดงเงื่อนไขของจุดสะท้อนที่ปรากฏบนระนาบโครงผลึกส่วนกลับ

จุดสะท้อน	เงื่อนไขของจุดสะท้อน $n =$ เลขจำนวนเต็ม	ผลของเงื่อนไขของจุดสะท้อน	สัญลักษณ์
hkl	-	ปริimitive (primitive)	P
$0k1$	$k+1 = 2n$	ระนาบเลือน n ตั้งฉากกับ $[100]$ ส่วนประกอบเลือนไป $(b+c)/2$	n
$h01$	-	-	-
$hk0$	$h = 2n$	ระนาบเลือน a ตั้งฉากกับ $[001]$ ส่วนประกอบเลือนไป $a/2$	a
$h00$	$h = 2n$	2_1 แกนสกรูในแนว $[100]$	2_1
$0k0$	$k = 2n$	2_1 แกนสกรูในแนว $[010]$	2_1
001	$l = 2n$	2_1 แกนสกรูในแนว $[001]$	2_1

จากหัวข้อ 3.1.1 ได้ว่าผลึกของทานทาลัมเพอร์สฟอสไฟต์มีหมู่สมมาตรลาเวอี (Laue symmetry group) เป็น mmm อยู่ในระบบอโรธอมบิค ดังนั้นจากข้อมูลนี้และจากตาราง 3.6 ก็จะสามารถเขียนสัญลักษณ์ของการเลี้ยวเบน (diffraction symbol) ได้เป็น mmm Pn-a เนื่องจากในระบบอโรธอมบิคนี้ หมู่สมมาตรเทียบกับจุด (point group) หรือพวกผลึก (crystal class) มีอยู่ด้วยกัน 3 หมู่ คือ 222 , $m2m$ และ mmm ซึ่งเมื่อนำสัญลักษณ์ของการเลี้ยวเบนมาคิดจะได้หมู่สมมาตร 3 มิติ ที่เป็นไปได้คือ $Pn2_1a$ เมื่อหมู่สมมาตรเทียบกับจุดเป็น $m2m$ และ $Pnma$ เมื่อหมู่สมมาตรเทียบกับจุดเป็น mmm ⁷

นอกจากนี้ในการถ่ายภาพแบบไวซเซนเบอร์เกอร์โดยมีแกน b เป็นแกนหมุนพบว่าจุดสะท้อนในแลย์เออร์ที่ 0 จะซ้ำกับจุดสะท้อนในแลย์เออร์ที่ 2 และจากการเทียบค่าความเข้มของจุดสะท้อนในแลย์เออร์ทั้งสองนี้พบว่า I_{h0l} / I_{h2l} ประมาณคงที่ สำหรับแลย์เออร์ที่ 1 และแลย์เออร์ที่ 3 ก็จะได้จุดสะท้อนอัตราส่วนความเข้มประมาณเท่ากันด้วย ดังนั้น ผลึกจึงควรจะมีสมมาตรสูงและอะตอมควรจะอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษบนแกน b หมู่สมมาตร 3 มิติของสารประกอบทานทาลัมเพอร์สฟอสไฟต์ จึงเลือกเป็น $Pnma$ เท่านั้น⁸

3.1.3 ความหนาแน่นของผลึก

เนื่องจากสารประกอบทานทาลัมเพอร์สฟอสไฟต์นี้มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง เมื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นของน้ำ ฉะนั้น จึงหาความหนาแน่นของผลึกโดยวิธีแทนที่น้ำซึ่งเป็นวิธีที่รู้จักกันดี ปรากฏว่าได้ค่าความหนาแน่นเฉลี่ยเท่ากับ 11.2 ± 0.4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่ 34 องศาเซลเซียส

3.1.4 จำนวนหน่วยสูตรต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (number of formula unit per cell)

ในการหาจำนวนหน่วยสูตรต่อหนึ่งหน่วยเซลล์นั้นจะหาได้โดยอาศัยสูตร

$$Z = \frac{D_m \times V \times A}{M} \quad (3.14)$$

⁷ International Tables for X-ray Crystallography, (Vol.I ; Birmingham : Kynoch Press, 1967), pp. 349

⁸ Stig Rundqvist, 1960 " The Structure of Co_2P , Ru_2P and Related Phases " Acta Chem. Scand., 14 : 1965

- ในเมื่อ $Z =$ จำนวนหน่วยสูตรต่อหนึ่งหน่วยเซลล์
 $D_m =$ ความหนาแน่นของผลึกที่ได้จากการวัด
 $V =$ ปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์ $= 152.1 \times 10^{-24}$ ลูกบาศก์เซนติเมตร
 $A =$ ตัวเลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)
 $M =$ น้ำหนักโมเลกุลของทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ $= 267.775$

หน่วยมวลอะตอม (atomic mass unit = a.m.u.)

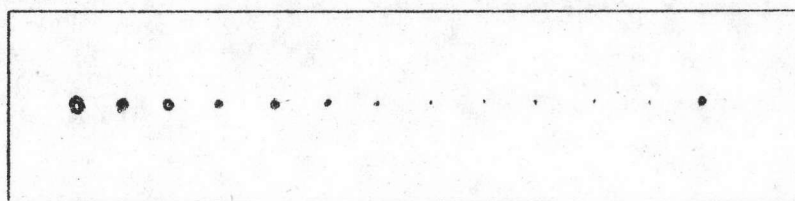
จะได้ $Z = 3.83$ หรือเท่ากับ 4 โดยประมาณ เพราะค่า Z นี้จะต้องเป็นเลขจำนวนเต็มเสมอ นอกจากนี้หาค่าความหนาแน่นคำนวณโดยข้อมูลจากรังสีเอ็กซ์ ได้ $D_x = 11.69$ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

3.2 วิธีรวบรวมข้อมูลความเข้มจากภาพถ่ายไวซเซนเบอร์ก

จากระนาบโครงผลึกส่วนกลับหรือตาข่ายส่วนกลับของผลึกเดี่ยวทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์ ดังรูป 3.8 จุดสะท้อน hkl ที่ได้นั้นแสดงถึงระนาบของผลึกเดี่ยวที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ระนาบของผลึกมีชื่อเรียกเป็นดัชนีมิลเลอร์ (hkl) ถ้าทราบความเข้มของจุดสะท้อน hkl ที่เกิดขึ้นทุกจุดก็มีโอกาสที่จะหาโครงสร้างของผลึกต่อไปได้

ในกรณีสารประกอบ TaFeP ซึ่งอยู่ในระบบออร์โธโรมบิกจากค่าความยาวแกนที่หาได้ในตาราง 3.4 นั้น แกน b จะเป็นแกนสั้นที่สุด ดังนั้นจึงรวบรวมข้อมูลความเข้มเมื่อใช้ b เป็นแกนหมุน ทั้งนี้เพราะแต่ละแลย์เออร์ที่ได้จากการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์กจะให้ข้อมูลมากกว่าเมื่อใช้แกน a หรือ c เป็นแกนหมุนนั่นเอง นอกจากนี้จากหัวข้อ 3.1.1 ได้ว่า จุดสะท้อนและความเข้มของจุดสะท้อนในแลย์เออร์ที่ 2 และ 3 จะซ้ำกันกับแลย์เออร์ที่ 0 และ 1 ตามลำดับ นั่นก็หมายความว่ารวบรวมความเข้มเฉพาะในแลย์เออร์ที่ 0 และ 1 ก็จะได้ข้อมูลครบ ไม่จำเป็นที่จะต้องรวบรวมข้อมูลในแลย์เออร์อื่น ๆ อีก ส่วนเหตุผลที่รวบรวมข้อมูลเฉพาะที่ค่าดัชนีมิลเลอร์ hkl เป็นบวกนั้นได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.1.1

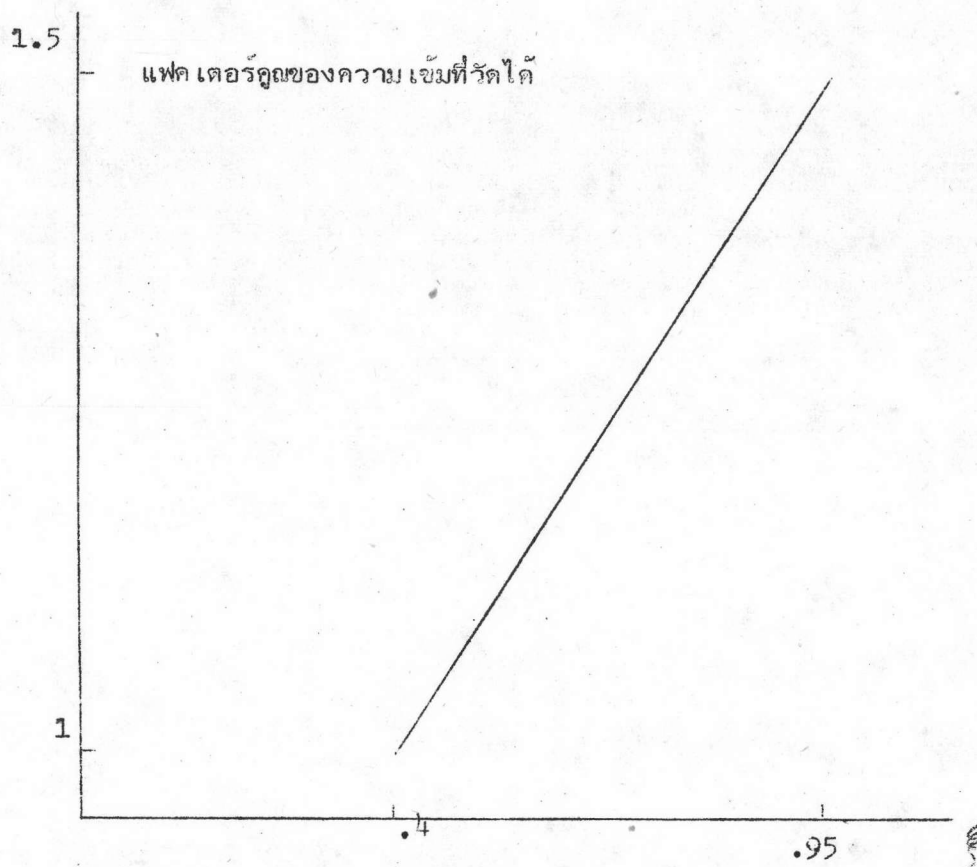
วิธีวัดความเข้มในการทดลองนี้ใช้วิธีวัดด้วยสายตา โดยการสร้างสเกลความเข้มมาตรฐาน (standard intensity scale) เลือกจุดสะท้อนพิจารณาเอาจากจุดที่มีลักษณะดีคือ มีความเข้มสูงและมีรูปร่างค่อนข้างกลม ปรากฏว่าจากฟิล์มจุดสะท้อน 103 มีลักษณะดีที่สุด ฉะนั้นจึงนำจุดสะท้อน 103 นี้มาทำสเกลโดยวิธีถ่ายภาพแบบไวชเชนเบอร์ก โดยเฉพาะจุดสะท้อนนี้ให้ผลึกหมุน ในช่วง ± 3 องศา จากตำแหน่งจุดสะท้อน 103 ถ่ายภาพจุดสะท้อนเรียงกัน ห่างกันประมาณ 2 มิลลิเมตร โดยใช้จำนวนรอบของการหมุน แยกต่างกันจาก 1 รอบจนถึง 312 รอบ การเพิ่มจำนวนรอบของการ หมุนเพิ่มประมาณครึ่งละ 20 เปอร์เซ็นต์ สเกลความเข้มมาตรฐานจะดูได้จากรูป 3.9



รูป 3.9 แสดงสเกลความเข้มมาตรฐาน

การวัดความเข้มของจุดสะท้อนบนแผ่นฟิล์มไวชเชนเบอร์กวัดโดยการเปรียบเทียบความเข้มของแต่ละจุดบนฟิล์มกับสเกลความเข้มมาตรฐาน แล้วอ่านค่าออกมาเป็นค่าความเข้ม ซึ่งถือว่าอยู่ในสเกลสัมพัทธ์ (relative scale) เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการถ่ายภาพแบบไวชเชนเบอร์กนั้นมี 2 ความยาวคลื่น คือเป็น $\lambda_{K\alpha_1}$ กับ $\lambda_{K\alpha_2}$ และปรากฏว่าค่าความเข้มของ $\lambda_{K\alpha_1}$ เป็น 2 เท่าของ $\lambda_{K\alpha_2}$ ดังนั้นที่ค่าไซ (g-reciprocal lattice vector) น้อย ๆ จุดสะท้อน เนื่องจาก $\lambda_{K\alpha_1}$ และ $\lambda_{K\alpha_2}$ ยังไม่แยกออกจากกันจะวัดค่าความเข้มได้ แต่ในช่วงค่าไซที่สูง ๆ จุดสะท้อน จะแยกออกจากกัน ซึ่งค่าความเข้มที่วัดได้จาก $\lambda_{K\alpha_1}$ จะต้องคูณด้วยแฟคเตอร์ตั้งแต่ 1 ถึง 1.5 เพื่อให้เป็นความเข้มเนื่องจาก $\lambda_{K\alpha}$ เฉลี่ย จากการสังเกตแผ่นฟิล์มพบว่าจุดสะท้อนที่อยู่ในช่วงค่าไซ 0.4 - 0.95 r.l.u. จุดสะท้อนจะเริ่มแยกออกจากกันและแยกออกเป็น 2 จุดพอดี ตามลำดับ การแยกออกจากกันของจุดสะท้อนนี้จะแปรผันเป็นแบบเส้นตรงดังรูป 3.10

ข้อมูลความเข้มจากแผ่นฟิล์มที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอร์ส-
ฟอสไฟต์มีทั้งหมด 109 จุดสะท้อน โดยเป็นจุดสะท้อนจากระนาบ h0l จำนวน 58 จุดสะท้อน
และจากระนาบ h1l จำนวน 51 จุดสะท้อน



รูป 3.10 แสดงแพคเตอร์ที่ใช้สำหรับแก้ความเข้มเนื่องจากการแยกของจุดสะท้อน
เนื่องจาก $\lambda_{K\alpha_1}$ และ $\lambda_{K\alpha_2}$

3.3 โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้คำนวณหาโครงสร้างของผลึก

การคำนวณเพื่อหาโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเพอรัสฟอสไฟต์นี้ใช้คอมพิวเตอร์ CDC 3100 บริษัทบางกอกดาตาเซนเตอร์จำกัด ราชตฤณมัยสมาคม โปรแกรมทั้งหมดได้รับจากสถาบันเคมี มหาวิทยาลัยอุพชลา ประเทศสวีเดน เมื่อปี พ.ศ.2517 โดยทางหน่วยผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์ แผนกฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย นำมาดัดแปลง (modified) เพื่อให้สามารถใช้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ CDC 3100 โปรแกรมที่ใช้มีดังนี้คือ

โปรแกรมที่ 1 FFCRL สำหรับคำนวณ I_{hkl} แต่ถ้า I_{hkl} คำนวณด้วยมือแล้วก็ใส่ข้อมูลให้ผ่านโปรแกรมนี้ไปโดยไม่ต้องคำนวณเพื่อให้ได้ข้อมูลจุดสะท้อน SRF (standard reflection file) ที่จะใช้ต่อไป โปรแกรมนี้ใช้คำนวณค่าแฟคเตอร์ของฟิล์ม (film factor) เมื่อใช้เทคนิคการรวบรวมข้อมูลแบบซ้อนฟิล์มเมื่อไม่มีแผ่นโลหะบาง ๆ มาคั้น โดยค่าความเข้มของแต่ละฟิล์มจะคูณด้วยแฟคเตอร์ของฟิล์ม เพื่อให้เป็นค่าความเข้มบนฟิล์มแผ่นแรก จากนั้นจึงหาค่าเฉลี่ยเป็น I_{hkl} ตามต้องการ โปรแกรมนี้เขียนโดย อาร์.ลิมิงกา (R.Liminga) ดัดแปลงจากโปรแกรม PROFIL ซึ่งเขียนโดย เจ-โอ ลุนด์เกรน (J-O Lundgren) และ อาร์.ลิมิงกา

โปรแกรมที่ 2 LPARL สำหรับแก้ค่าแฟคเตอร์ลอเรนซ์ แฟคเตอร์โปลาโรเซชันและค่าแฟคเตอร์ของการดูดกลืน เฉพาะในกรณีที่มีรูปร่างเป็นแบบทรงกลมหรือทรงกระบอก ฉะนั้นผลที่ได้จากโปรแกรมนี้จึงเป็นค่าที่แก้ค่าแฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าความเข้มแล้ว และได้ข้อมูลในรูปของแฟคเตอร์โครงสร้าง โปรแกรมนี้เขียนโดย อาร์.ลิมิงกา

โปรแกรมที่ 3 XSFRL สำหรับหามิติกัลป์ (interpolation) ของแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม เขียนโดย อาร์.ลิมิงกา

โปรแกรมที่ 4 SFCRL สำหรับคำนวณค่าแฟคเตอร์โครงสร้าง โดยใช้ค่าแฟคเตอร์ของอุทกภูมิเป็นแบบสมลักษณะ หรืออสมลักษณะ (anisotropic) ก็ได้ ค่าแฟคเตอร์การกระจายปริมาตร (anomalous dispersion factor) ของอะตอม อาจนำมาคิดในโปรแกรมนี้ด้วย เขียนโดย อาร์.ลิมิงกา เช่นเดียวกัน ซึ่งส่วนใหญ่อาศัยโปรแกรม UPALS ที่เขียนโดย เจ-โอ ลุนด์เกรน ในโปรแกรมนี้ TRNS 1 และ TRNS 2 เขียนโดย เจ-โอ ลุนด์เกรน

โปรแกรมที่ 5 EXPRL ทำหน้าที่สำหรับขยาย (expansion) ข้อมูลเพื่อใช้ในการคำนวณฟูเรียร์รวมยอด (Fourier summation) ในโปรแกรมที่ 6 เขียนโดย อาร์. ลิมิงกา โดยอาศัยโปรแกรมเดิมซึ่งเขียนโดย เอ. ซาลกิน (A.Zalkin) แห่งมหาวิทยาลัยเบอร์คเลย์ (University of Berkeley) ประเทศสหรัฐอเมริกา

โปรแกรมที่ 6 FORRL สำหรับคำนวณฟูเรียร์รวมยอดหลายแบบคือ ฟังก์ชันแพคเตอร์สัน การสังเคราะห์ F_0 การสังเคราะห์ F_c (F_c -synthesis) การสังเคราะห์ E (normalized structure factor synthesis-E-map) และการสังเคราะห์ ΔF โปรแกรมนี้เขียนโดย อาร์. ลิมิงกา แต่ส่วนที่เรียกว่า FPRRL เขียนโดย เอ. ซาลกิน

โปรแกรมที่ 7 LSQRL เป็นการคำนวณปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียด (refinement) ด้วยวิธีลีส-สแควร์ แบบเมทริกครบถ้วน (full matrix) ค่าที่ได้จากโปรแกรมนี้คือ ตำแหน่งของอะตอมในอสมมาตร ค่าแพคเตอร์การสั่นของอะตอมเนื่องจากความร้อน ค่าเปอร์เซ็นต์ของการเปรียบเทียบระหว่างแพคเตอร์โครงสร้างสังเกต กับแพคเตอร์โครงสร้างคำนวณ เป็นต้น โปรแกรมนี้ดัดแปลงมาจากโปรแกรม UPALS ของ เจ-โอ ลุนด์เกรน โดย อาร์. ลิมิงกา ปรับปรุงเพื่อใช้กับคอมพิวเตอร์ IBM 1800

โปรแกรมที่ 8 DISTAN คำนวณระยะบอนด์ (bond distance) ระหว่างอะตอม และค่ามุมต่าง ๆ ในโครงสร้างของผลึกพร้อมทั้งค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation)

สำหรับข้อมูลจุดสะท้อนที่ใส่เข้า (input) เพื่อให้คอมพิวเตอร์คำนวณและผลการคำนวณที่ได้ออกมา (output) นั้นจะดูรายละเอียดได้จากการคำนวณโดยใช้คอมพิวเตอร์ของสารประกอบทาทาลัม-เพอรัสฟอสไฟต์ในห้องปฏิบัติการรังสีเอ็กซ์ (x-ray laboratory) ของหน่วยวิจัยผลึกวิทยา รังสีเอ็กซ์ แผนกฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.7 แสดง input - output ของการคำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์

ตาราง 3.7 แสดงข้อมูลจุดสะท้อนที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่เก็บไว้ใน magnetic tape เป็นข้อมูลคำนวณติดต่อกัน

โปรแกรม	ข้อมูลจุดสะท้อนที่ป้อนเข้า	ข้อมูลจุดสะท้อนที่ได้ออกมาและเขียนลง magnetic tape
FFCRL	1) IH,IK,IL,NSQ,INT,SIG จาก cards	2) IH,IK,IL,NSQ,INT,SIG SRF (RED)
LPARL	2) ←	3) IH,IK,IL,NSQ,FO,SIG,SINL,TMOD SRF
XSFRL	3) ←	4) IH,IK,IL,NSQ,FO,SIG,SINL,TMOD, IFIJ(1),.....,IFIJ(6);IANOMI(1),.....,IANOMI(6) SRF (XSF)
SFCRL	4) ←	5) IH,IK,IL,NSQ,FO,SIG,SINL,TMOD,FC,COS A, SIN A, EXT FOF
EXPRL	5) ←	6) IH,IK,IL,NO,A,B EXF
FOR L	Fourier summation 6) ←	7) FOF ยกเว้น Patterson map
LSQPL	จาก 3),4) หรือ 5)	8) FOF
DISTAN	-	-

จากตาราง 3.7

SRF (RED)	= standard reflection file (reduced)
SRF	= standard reflection file
SRF (XSF)	= standard reflection file (XSF)
FOF	= Fourier file
EXF	= expanded file
IH,IK,IL	= Miller indices
NSQ	= scale factor indicator
FO	= observed structure factor
INT	= intensity, corrected for background etc.
SIG	= σ (FO) = estimated standard deviation. (real or artificial) of FO or INT.
SINL	= $\sin(\theta)/\lambda$
TMOD	= quantity used for extinction correction, obtain at the stage of absorption correction.
FC	= calculated structure factor
COS A	= $\cos(\alpha)$ where α = phase angle
SIN A	= $\sin(\alpha)$
EXT	= extinction correction factor applied to FO
A	= Fourier coefficients, real part
B	= Fourier coefficients, imaginary part
IFIJ (N)	= interpolated x-ray scattering factor + real dispersion correction term stored as integers.
IANOM (N)	= imaginary dispersion correction terms for details see write-up to program XSFRL.
NO	= reflection number

3.4 การวิเคราะห์หาโครงสร้างและการปรับค่าเบื้องต้น

ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างเบื้องต้นนั้นจะนำค่า I_{hkl} จากจุดสะท้อน h0l 58 จุด และ h1l 51 จุด มาคำนวณหา แฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งเกิดโดยที่

$$F_o(hkl) = (I_{hkl} / LpA)^{1/2} \quad (3.15)$$

ในการแก้ความเข้มเนื่องจากการดูดกลืนรังสีโดยผลึกนั้นจะถือว่าผลึกมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกเล็ก ๆ รัศมีภาคตัดขวางเท่ากับ 0.0062 มิลลิเมตร ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของผลึก TaFeP คำนวณได้จากสูตร⁹

$$\mu = \frac{n}{V} \sum_i (\mu_a)_i \quad (3.16)$$

ในเมื่อ

μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของผลึก

$(\mu_a)_i$ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของอะตอม i สำหรับ TaFeP = 3267.6
ต่อตารางเซนติเมตร

n = จำนวนหน่วยสูตรในหนึ่งหน่วยเซลล์ = 4 หน่วยสูตร

V = ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ = 152.1×10^{-24} ลูกบาศก์เซนติเมตร

จากการคำนวณโดยนำค่าต่าง ๆ แทนในสูตร (3.16) ได้ค่า $\mu = 859.3$ ต่อเซนติเมตร และค่า $\mu_r = 0.53$ เมื่อ r คือรัศมีภาคตัดขวางของผลึก TaFeP

นำค่า $\mu_r = 0.53$ ไปหาค่าแก้การดูดกลืนรังสี (absorption correction)A*

จาก International Table for X-ray Crystallography vol.II ที่มุมสะท้อนของแบรกก์เท่ากับ 0, 22.5, 45, 67.5 และ 90 องศา ได้ค่าที่ใช้ในการแก้การดูดกลืนรังสีของผลึก TaFeP ดังแสดงในตาราง 3.8

⁹ International Tables for X-ray Crystallography, (Vol.III; Birmingham Kynoch Press), pp.157

ตาราง 3.8

ค่าแก้การดูดกลืนรังสีของผลึก TaFeP เมื่อ $\mu_r = 0.53$

θ องศา A* ของแลย์เออร์	0	22.5	45	67.5	90
0	2.41	2.38	2.27	2.17	2.12
1	2.41	2.38	2.27	2.17	2.12

การคำนวณ $|F_o(hkl)|$ ของสารประกอบทาลัมเฟอร์สฟอสไฟด์ในทางปฏิบัติจะใช้โปรแกรม LPARL คำนวณ ซึ่งจะได้ค่าแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตในสเกลสัมพัทธ์

เมื่อได้ $|F_o(hkl)|$ แล้วจะนำมาคำนวณฟังก์ชันแพทเทิร์น จะพิจารณาคำนวณเซกชันฮาร์กเกอร์โดยดูจากค่าโคออดิเนตในหมู่สมมาตร 3 มิติ ของ TaFeP คือ Pnma มีค่าโคออดิเนตของตำแหน่งอิควิวาเลนต์ (coordinates of equivalent position)¹⁰ ดังตาราง 3.9 และจากค่า $Z = 4$ ดังนั้นจำนวนอะตอมของ TaFeP ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีทั้งหมด 12 อะตอม โดยเป็น Ta, Fe และ P อย่างละ 4 อะตอม

พิจารณาคำแหน่งที่อะตอมทั้ง 4 อะตอมของ Ta, Fe และ P จะบรรจุในหนึ่งหน่วยเซลล์ได้ครบจำนวนพอดีโดยพิจารณาคำแหน่งในตาราง 3.9

ตำแหน่งแรกคือตำแหน่งทั่วไป 8 d จะพบว่าอะตอมทั้ง 4 ของ Ta, Fe และ P ไม่สามารถจะบรรจุลงในหนึ่งหน่วยเซลล์ได้ครบพอดี ดังนั้น ตำแหน่งนี้จึงเป็นไปไม่ได้

ตำแหน่งต่อไปคือตำแหน่งพิเศษ 4 c ปรากฏว่าเงื่อนไขต่าง ๆ ในตำแหน่งนี้ยังคงเหมือนกับตำแหน่งทั่วไป 8 d นั้นเอง และอะตอมทั้ง 4 ของ Ta, Fe และ P สามารถบรรจุได้ครบในหนึ่งหน่วยเซลล์พอดี ดังนั้นตำแหน่งพิเศษ 4 c จึงเป็นตำแหน่งที่เป็นไปได้

¹⁰ International Tables for X-ray Crystallography, (Vol.I; Birmingham : Kynoch Press), pp. 151

ตาราง 3.9

แสดงค่าโคออดิเนตของตำแหน่งอิควิวาเลนต์ของหมู่สมมาตร 3 มิติ Pnma

จำนวนตำแหน่ง	สัญลักษณ์ ของไวคคอฟ (Wyckoff notation)	โคออดิเนตของตำแหน่ง อิควิวาเลนต์	เงื่อนไขของจุดสะท้อนที่ได้
8	d	$x, y, z ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z ;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z ;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z} ; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z ;$ $x, \frac{1}{2}-y, z ; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z ;$	hkl : ไม่มีเงื่อนไขใด ๆ Okl : $k+l = 2n$ h0l : ไม่มีเงื่อนไขใด ๆ hk0 : $h = 2n$ h00 : $h = 2n$ Ok0 : $k = 2n$ 00l : $l = 2n$
4	c	$x, \frac{1}{4}, z ; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z} ;$ $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z ;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z$	เงื่อนไขเหมือนกันกับที่ ตำแหน่ง 8d
4	b	$0, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ;$ $\frac{1}{2}, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	เงื่อนไขเหมือนกันกับที่ ตำแหน่ง 8d และที่ hkl : $h+l = 2n, k = 2n$
4	a	$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, 0 ;$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	เงื่อนไขเหมือนกันกับที่ ตำแหน่ง 4b

n = เลขจำนวนเต็ม



สำหรับตำแหน่งพิเศษ 4a และ 4b นั้น อะตอมของ Ta, Fe และ P จะต้องอยู่ที่จุดศูนย์กลางของสมมาตร ดังนั้นจึงไม่สามารถจะบรรจุได้ครบพอดีในหนึ่งหน่วยเซลล์ นอกจากนี้ที่ตำแหน่งพิเศษ 4a และ 4b ยังมีเงื่อนไขของจุดสะท้อนเพิ่มจากตำแหน่งทั่วไป 8d คือ จุดสะท้อน hkl นั้น $h+1 = 2n$ และ $k = 2n$ ซึ่งเงื่อนไขของจุดสะท้อนลักษณะนี้ไม่มีทั้งนี้เพราะจุดสะท้อนที่ได้มีจุดสะท้อนแบบ 102 และ 112 ตำแหน่งพิเศษ 4a และ 4b จึงเป็นตำแหน่งที่เป็นไปไม่ได้ นำตำแหน่งพิเศษ 4c ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เป็นไปได้มาหาเวกเตอร์ฮาร์กเกอร์ดังตาราง 3.10

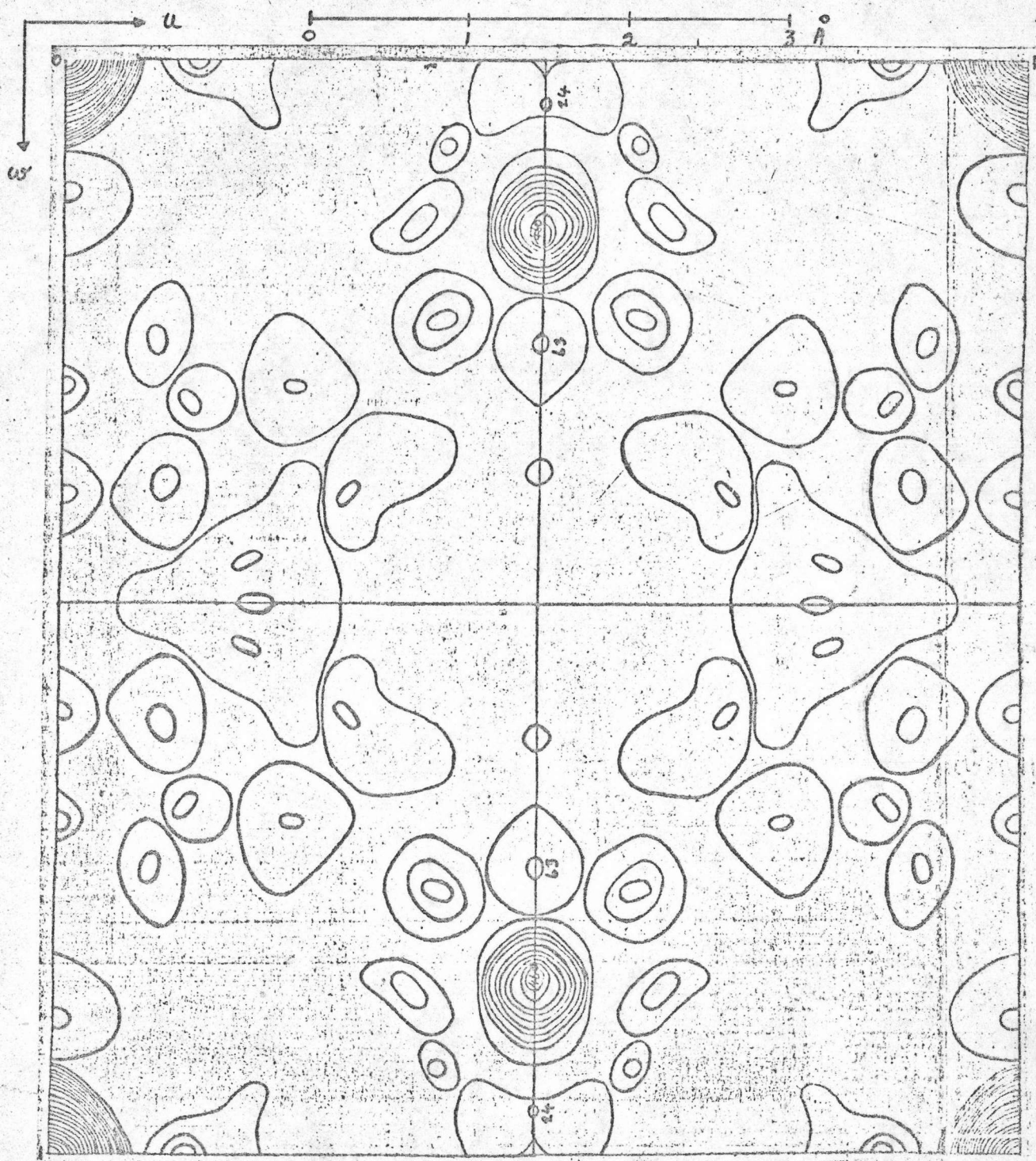
ตาราง 3.10

แสดงเวกเตอร์ฮาร์กเกอร์ที่ตำแหน่งพิเศษ 4c

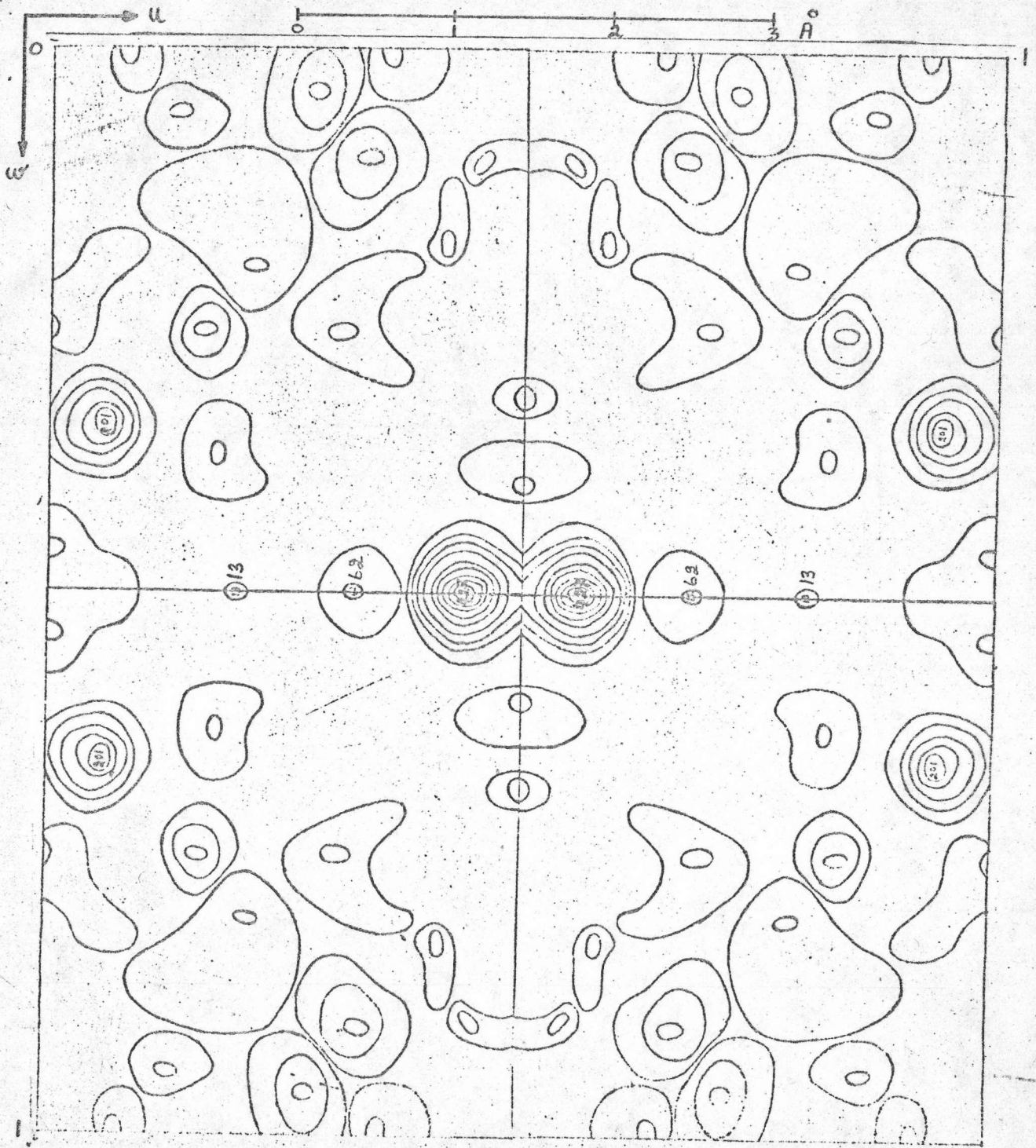
เวกเตอร์ฮาร์กเกอร์	เวกเตอร์ฮาร์กเกอร์
$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 0, 1/2 + 2z ; \\ 1/2, 0, 1/2 + 2z ; \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{x}, 1/2, 2\bar{x} ; \\ 2x, 1/2, 2\bar{z} ; \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 0, 1/2 - 2z ; \\ 1/2, 0, 1/2 - 2z ; \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 + 2x, 1/2, 1/2 ; \\ 1/2 + 2x, 1/2, 1/2 ; \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 2x, 1/2, 2z ; \\ 2\bar{x}, 1/2, 2z ; \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 - 2x, 1/2, 1/2 ; \\ 1/2 - 2x, 1/2, 1/2 ; \end{array} \right.$

จากการพิจารณาเวกเตอร์ฮาร์กเกอร์ในตาราง 3.10 จะพบว่าเซตฮาร์กเกอร์ที่จะต้องคำนวณก็คือ $P(u0w)$ และ $P(u 1/2 w)$. ดังนั้นจึงคำนวณฟังก์ชันแพตเตอร์สันเฉพาะ 1 หน่วย-อสมมาตรที่ $u = 0$ ถึง 0.5 $w = 0$ ถึง 0.5 โดยเลือก v เฉพาะที่ 0 และ 0.5 ทั้งนี้เพราะสามารถจะนำเซตที่ได้มาต่อเติม (generate) ให้ครบหนึ่งหน่วยเซลล์ได้เนื่องจากหมู่สมมาตรสามมิติ P_{3mm} นั้น ในเซลล์แพตเตอร์สันก็คือ P_{mmm} ตามที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2 นั้นเอง จากการนำเซตฮาร์กเกอร์ที่คำนวณได้มาเขียนคอนทัวร์จะได้ดังรูป 3.11

ในการหาค่าความสูงของพีค (peak height) ซึ่งกำหนดให้ความสูงของพีคที่จุดกำเนิดมีค่าเท่ากับ 999 จะได้ดังตาราง 3.11



รูป 3.11 (ก) แสดงแผนที่ของเซกชันแพทเทอริสต์ $P(u, w)$ ของผลึกทานทาลัมเพอริลฟอสไฟต์
 ระยะระหว่างคอนทัวร์ = $50 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ คอนทัวร์นอกสุด = $0 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$



รูป 3.11 (ข) แสดงแผนที่ของเซคชันแพทเทอริสัน $P(u, v)$ ของผลึกทานทาลัมเฟอร์สฟอสไฟต์
 ระยะระหว่างคอนทัวร์ = $50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ คอนทัวร์นอกสุด = $0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

ตาราง 3.11 แสดงค่าความสูงของพีคจากการคำนวณเทียบกับพีคที่จุดกำเนิด

ชนิดของอะตอม	ความสูงของพีคบนแผนที่ แพทเตอร์สัน
ที่จุดกำเนิด	999
Ta - Ta	213
Ta - Fe	76
Ta - P	43
Fe - Fe	27
Fe - P	15
P - P	9

ตามรูป 3.11 (ก) และ (ข) นั้น ยอดสูงสุดที่เป็นไปได้ซึ่งนำมาพิจารณาเพื่อหาค่า
โคออดิเนตของตำแหน่งอะตอมในสารประกอบ TaFeP ก็ได้ดังตาราง 3.12

ตาราง 3.12

ความสูงของปีกของคอนทิวร์ที่นำมาพิจารณาหาตำแหน่งของอะตอมที่ควรจะเป็น

ชนิดของอะตอม	ค่าความสูงของปีก	ตำแหน่งของปีกบน แผนที่แพทเตอร์สัน	เวกเตอร์อาร์กเกอร์ จากตาราง 3.11	ค่าโคออดิเนตของ ของอะตอมในเซลล์ แพทเตอร์สัน	ค่าโคออดิเนตของ อะตอมในเซลล์ผลึก ที่คำนวณได้
ที่เซกชัน P(u0w) 2(Ta - Ta)	460	0.5,0,0.16	1/2,0,1/2+2z 1/2,0,1/2-2z	1/2,0,1/2+w 1/2,0,1/2-w	z = 0.17,0.33,0.67,0.83
2(Fe - Fe)	63	0.5,0,0.26	1/2,0,1/2+2z 1/2,0,1/2-2z	1/2,0,1/2+w 1/2,0,1/2-w	z = 0.12,0.38,0.62,0.88
2(P - P)	24	0.5,0,0.04	1/2,0,1/2+2z 1/2,0,1/2-2z	1/2,0,1/2+w 1/2,0,1/2-w	z = 0.23,0.27,0.73,0.77
ที่เซกชัน P(u 1/2 w) 2(Ta - Ta)	427	0.44,0.5,0.5	1/2+2x,1/2,1/2 1/2-2x,1/2,1/2	1/2+u,1/2,1/2 1/2-u,1/2,1/2	x = 0.03,0.47,0.53,0.97
Ta - Ta	201	0.06,0.5,0.34	2x,1/2,2z; 2x,1/2,2z̄; 2x̄,1/2,2z̄; 2x̄,1/2,2z	u,1/2,w; u,1/2,w̄; ū,1/2,w̄; ū,1/2,w	x = 0.03,0.47,0.53,0.97 z = 0.17,0.33,0.67,0.83
2(Fe - Fe)	62	0.32,0.5,0.5	1/2+2x,1/2,1/2 1/2-2x,1/2,1/2	1/2+u,1/2,1/2 1/2-u,1/2,1/2	x = 0.09,0.41,0.59,0.91
2(P - P)	13	0.06,0.5,0.5	1/2+2x,1/2,1/2 1/2-2x,1/2,1/2	1/2+u,1/2,1/2 1/2-u,1/2,1/2	x = 0.22,0.28,0.72,0.78

จากตาราง 3.12 เมื่อตรวจสอบพีคที่เป็นไปได้จะได้ดังตาราง 3.13

ตาราง 3.13

ค่าโคออดิเนตของอะตอมในเซลล์ผลึกที่น่าจะถูกต้อง

อะตอม	x	z
Ta	0.03	0.17
Fe	0.09	0.62
P	0.23	0.78

} ตัดสินไม่ได้

ค่าโคออดิเนตของอะตอมจากตาราง 3.13 นั้น ตำแหน่งของอะตอมที่แน่ใจว่าถูกต้องคือ ตำแหน่งของอะตอม Ta เท่านั้น ตำแหน่งของ Fe และ P ยังเป็นตำแหน่งที่ไม่แน่ใจ การคำนวณต่อไปจะแบ่งออกเป็นขั้น ๆ ดังนี้

ขั้นที่ 1 การหาค่าแฟคเตอร์โครงสร้างคำนวณโดยคิดเฉพาะอะตอมของ Ta อย่างเดียว ซึ่งอาศัยวิธีการคำนวณในหัวข้อ 2.1 ซึ่งได้อธิบายไว้แล้ว ค่าเฟสก็ได้จากตำแหน่งของอะตอม Ta นั้นเอง ค่าคงที่ (k) ที่ใช้คูณค่า $|F_o(hkl)|$ เพื่อให้อยู่ในสเกลสัมบูรณ์ (absolute scale) มีค่าเท่ากับ 1 ส่วนค่าแฟคเตอร์ของอุณหภูมิ¹¹ นั้นกำหนดให้ B ของ Ta = 0.2 และเนื่องจากผลึกอยู่ในหมู่สมมาตร 3 มิติ ซึ่งมีจุดศูนย์กลางของสมมาตร ดังนั้นสูตรที่ใช้ในการคำนวณค่าแฟคเตอร์โครงสร้างคำนวณจึงได้

$$\vec{F}_c(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.17)$$

¹¹ Stig Rundqvist and Pichet Chontra Nawapong " The Crystal Structure of ZrFeP and Related Compounds ", Acta Chem. Scand. 20(1966)pp. 2252

การคำนวณ $\vec{F}_c(hkl)$ ครั้งแรกโดยใช้โปรแกรม SFCRL และใช้ตำแหน่งของอะตอมหนัก คือ Ta อย่างเดียวจะได้ค่าคงที่ (k) โดยที่

$$k = \frac{\sum |F_c(hkl)|}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (3.18)$$

จากการคำนวณได้ค่า k สำหรับแลย์เออร์ที่ 0 คือ $k_1 = 5.57$ และสำหรับแลย์เออร์ที่ 1 ได้ $k_2 = 4.94$ ค่าคงที่ทั้งสองค่านี้จะนำไปคูณค่า $|F_o(hkl)|$ เพื่อให้ค่านี้อยู่ในสเกลสมบูรณ์

นอกจากนี้ยังได้ค่าดัชนีเชื่อมั่น (reliability index) R โดยที่

$$R = \frac{\sum (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (3.19)$$

ค่า R ในตอนนี้มีค่าเท่ากับ 429.90 % ที่มีค่าสูงมากเช่นนี้ก็เนื่องมาจากค่าคงที่ k ที่ใช้คูณ $|F_o(hkl)|$ ครั้งแรกนั้นยังไม่ใช้ค่าคงที่ที่ถูกต้องและตำแหน่งอะตอมภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ก็ยังไม่ครบ ได้เฉพาะอะตอมของ Ta ตัวเดียวเท่านั้น ค่า R จึงมีค่าสูงมาก¹² ค่า R เป็นค่าดัชนีสำคัญอีกค่าหนึ่งที่จะบอกให้ทราบว่าผลการหาโครงสร้างของผลึกดีเพียงไร โดยปกติถ้าหาก R^{13} มีค่าอยู่ในช่วง 10-15 % ก็แสดงว่าผลใช้ได้ (fair) ถ้าอยู่ในช่วง 5-10 % ก็แสดงว่าผลอยู่ในขั้นดี (good) และถ้าค่า R ต่ำลงมาอยู่ในช่วง 3-5 % ก็แสดงให้เห็นว่าผลที่ได้ดีเยี่ยม (excellent)

¹² George H. Stout and Lyle H. Jensen, X-ray Structure Determination (London : The Macmillan Company Collien-Macmillan Limited, 1968), pp. 245

¹³ Ibid., pp. 431

ขั้นที่ 2 การหาตำแหน่งอะตอมของ Fe และ P ซึ่งยังไม่ทราบ โดยการคำนวณค่าแผนที่ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนโดยใช้ข้อมูลจาก $|F_o(hkl)|$ และเฟสจาก $|F_c(hkl)|$ ที่ได้จากอะตอม Ta อย่างเดียว แผนที่นี้ก็คือการสังเคราะห์ F_o ซึ่งได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 2.6 บทที่ 2 นั้นเอง โดยใช้สูตร

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_o(hkl)| \exp.i\alpha \cdot \exp.-2\pi i(hx+ky+lz) \quad (3.20)$$

แต่เนื่องจากผลึกของทานทาลัม เพอร์สฟอสไฟต์อยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ Pnma ซึ่งมีจุดศูนย์กลางของสมมาตร และทราบว่าตำแหน่งของอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4c ตามตาราง 3.9 ค่าคงที่สำหรับตำแหน่งพิเศษ 4c ก็คือ $y = 0.25$ และ 0.75 ดังนั้นการคำนวณค่าแผนที่แฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตรจึงคำนวณเฉพาะเซกชันที่ $y = 0.25$ และ 0.75 เท่านั้น ส่วนทางด้านแกน x จะคำนวณเฉพาะค่า x อยู่ระหว่าง 0 ถึง 0.5 และค่า z ตั้งแต่ 0 ถึง 1 ทั้งนี้เพราะสามารถที่จะใช้เซกชันที่ได้มาต่อเติมให้ครบหนึ่งหน่วยเซลล์ได้

สมการ (3.20) เปลี่ยนเป็น

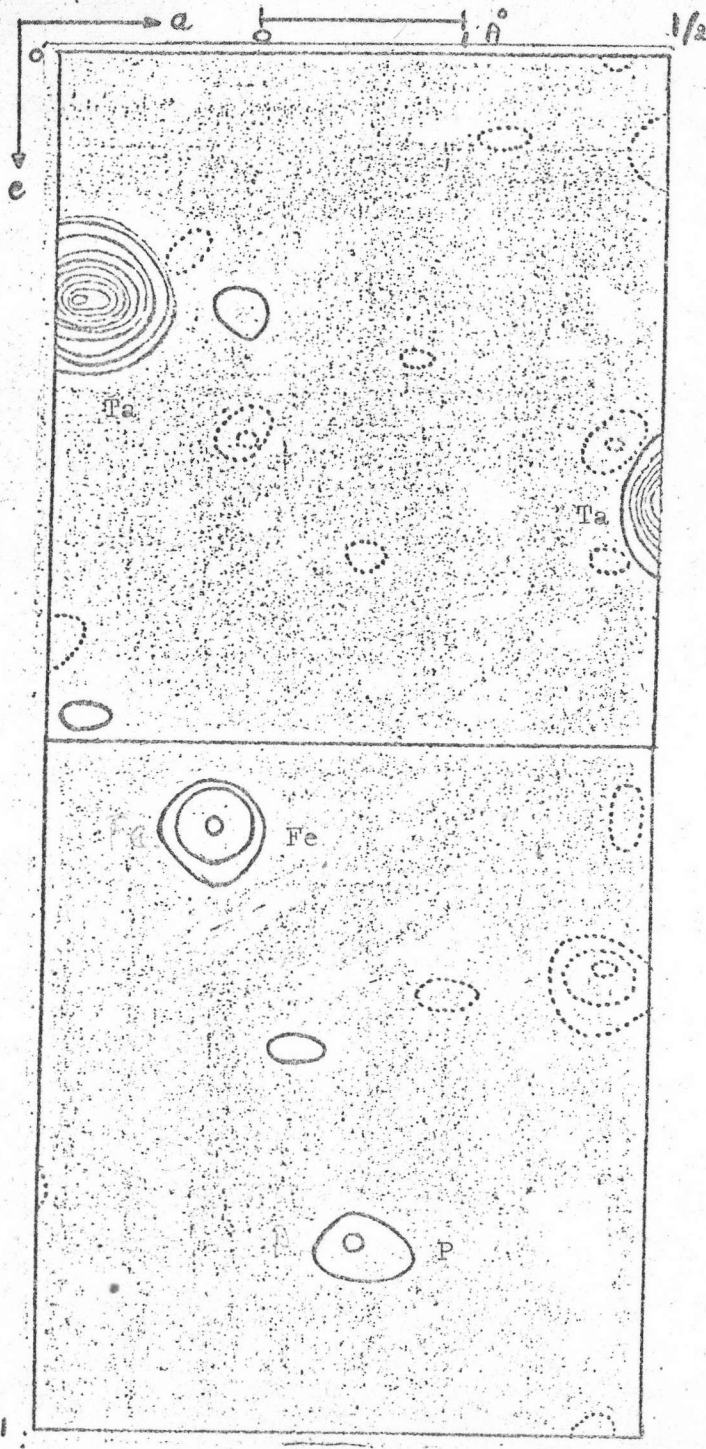
$$\rho(x, 0.25, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_o(hkl)| \cos \alpha \cdot \cos 2\pi(hx+0.25k+lz) \quad (3.21)$$

สำหรับเซกชันที่ $y = 0.25$ และ

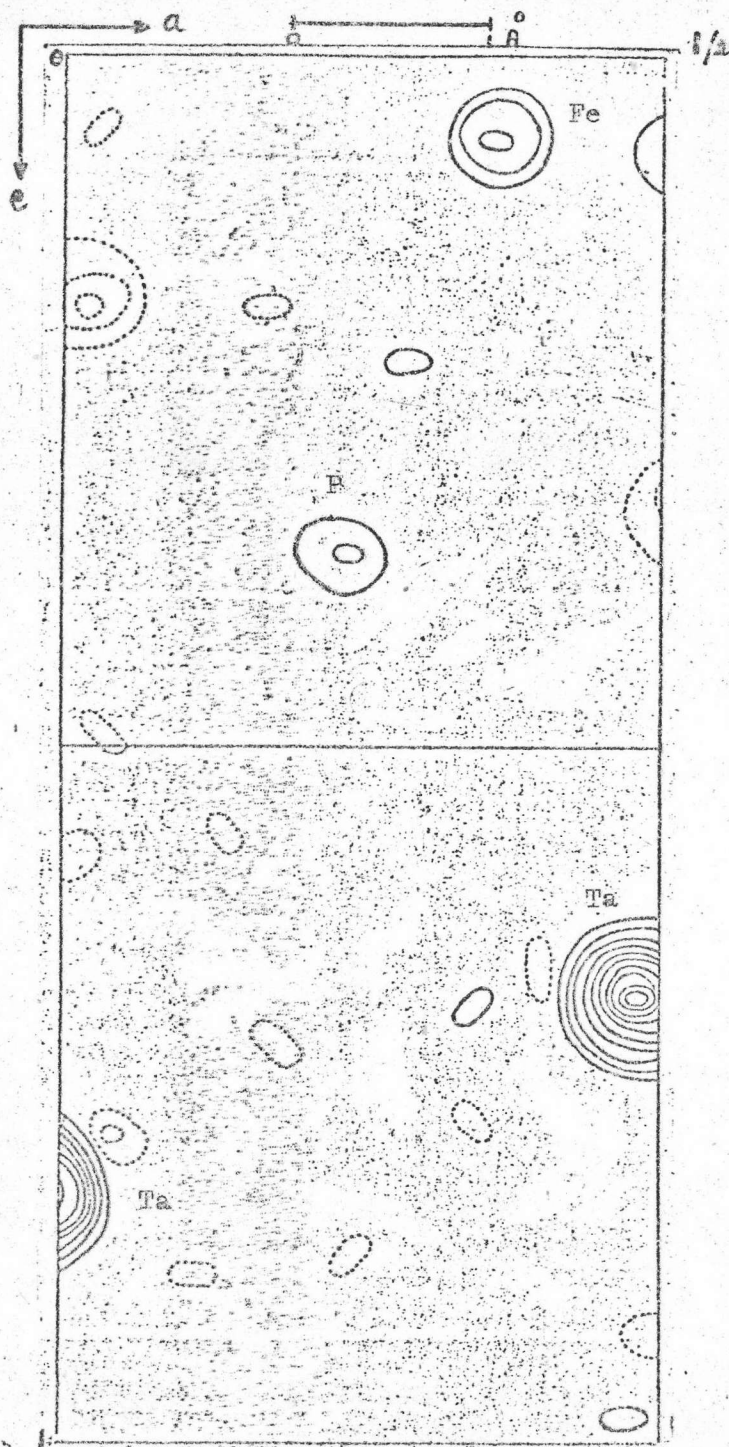
$$\rho(x, 0.75, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_o(hkl)| \cos \alpha \cdot \cos 2\pi(hx+0.75k+lz) \quad (3.22)$$

สำหรับเซกชันที่ $y = 0.75$

จากการคำนวณในขั้นที่ 2 นี้ใช้โปรแกรม EXPRL และ FORRL คำนวณการสังเคราะห์ F_o ได้ผลดังรูป 3.12



รูป 3.12(ก) แสดงแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากการสังเคราะห์ F_0 ของผลึก TaFeP ที่ $y = 0.25$ ใช้เฟสจาก $|F_{c(hkl)}|$ ที่คิดอะตอม Ta อย่างเดียว ระยะระหว่างคอนทัวร์ = $100 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ คอนทัวร์นอกสุด = $100 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$



รูป 3.12(ข) แสดงแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากการสังเคราะห์ F_0 ของผลึก TaFeP ที่ $y = 0.75$ ใช้เฟสจาก $|F_c(hkl)|$ ที่คิดอะตอม Ta อย่างเดียว ระยะระหว่างคอนทัวร์ = $100 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ คอนทัวร์นอกสุด = $100 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

รูป 3.12 (ก) และ (ข) จะได้ตำแหน่งพิกัดเพิ่มขึ้นมาอีก ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Fe และ P ดังตาราง 3.14 ซึ่งตำแหน่งของ Fe และ P ที่ได้มาใหม่นี้มีค่าใกล้เคียงกันกับที่หาได้จากเซกชันแพทเตอร์สันในตาราง 3.13

ตาราง 3.14

แสดงตำแหน่งของอะตอมในแผนที่การสังเคราะห์ F_0

อะตอม	ความสูงของพิกัด	ค่าโคออดิเนต (x,y,z)	ค่าโคออดิเนต(x,y,z) ที่คำนวณได้จาก แผนที่แพทเตอร์สัน
Ta	968	(0.02, 0.25, 0.18)	(0.03, 0.25, 0.17)
Ta	999	(0.48, 0.75, 0.68)	
Fe	319	(0.14, 0.25, 0.56)	(0.09, 0.25, 0.62)
Fe	314	(0.36, 0.75, 0.06)	
P	170	(0.26, 0.25, 0.86)	(0.28, 0.25, 0.78)
P	179	(0.24, 0.75, 0.36)	

จากนี้ถ้าใช้วิธีของบูธในการเลื่อนตำแหน่งของอะตอมวิธีการคำนวณนี้ได้อธิบายไว้แล้ว
ในหัวข้อ 2.6.1

จากการคำนวณเลื่อนตำแหน่งของอะตอม จะได้ตำแหน่งดังตาราง 3.15

ตาราง 3.15

แสดงตำแหน่งของอะตอมเมื่อใช้วิธีของบูธ

อะตอม	x	z
Ta	0.027	0.174
Fe	0.139	0.561
P	0.265	0.866

ขั้นที่ 3 คือการหาค่าแพคเตอร์โครงสร้างคำนวณแบบขั้นที่ 1 แต่ก้คอะตอมทั้งหมด คือทั้ง Ta, Fe และ P จากตาราง 3.15 ค่า k ตามสมการ (3.18) ได้ $k_1 = 5.57$ $k_2 = 4.94$ ค่า B ของ Ta = 0.20 Fe = 0.20 และของ P = 0.30 จากนั้นคำนวณ แผนี่ความหนาแน่นอีเลกตรอนแบบการสังเคราะห์ F_o และ เลื่อนตำแหน่งอะตอมโดยวิธีของนูธ ซึ่งจะได้ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังตาราง 3.16

ตาราง 3.16

ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณขั้นที่ 3

อะตอม	x	y	z	B	ค่าคงที่
Ta	0.0279	0.25	0.1748	0.20	$k_1 = 6.04$
Fe	0.1391	0.25	0.5607	0.20	$k_2 = 5.72$
P	0.2640	0.25	0.8647	0.30	$R = 16.84 \%$

ขั้นที่ 4 เป็นการหาค่าแพคเตอร์โครงสร้างคำนวณอีก เพื่อเป็นการดูการเปลี่ยนแปลงของ ค่า R และปรับค่า k_1, k_2 ผลการคำนวณปรากฏว่าค่า R ลดลงเหลือ 11.39 % และจาก ตาราง 3.16 พบว่าตำแหน่งของอะตอมเลื่อนน้อยมาก จึงไม่จำเป็นที่จะต้องปรับค่าต่าง ๆ โดย วิธีนี้อีก

3.5 การคำนวณปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียด

ในการคำนวณเพื่อปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดนี้จะใช้วิธี ลีส-สแควร์¹⁴ ซึ่งมีหลักว่า ค่าที่ดีที่สุดของพารามิเตอร์ที่ต้องการจะปรับ จะต้องเป็นค่าซึ่งทำให้ผลบวกของกำลังสองของผลต่าง ระหว่างค่าสังเกตกับค่าคำนวณของฟังก์ชันที่คิคนำหนักทางสถิติ (weight function) แล้วมีค่าน้อย ที่สุด เขียนเป็นสมการได้เป็น

$$D = \sum_r W_r (|F_{o_r}| - |kF_{c_r}|)^2 \quad (3.23)$$

¹⁴ Ibid. pp. 385

$|F_{0r}|$ คือค่าสังเกต

$|F_{cr}|$ คือค่าคำนวณ

W_r คือค่าน้ำหนักทางสถิติ

r คือจำนวนจุดสะท้อน hkl

สำหรับในเรื่องเกี่ยวกับน้ำหนักทางสถิติ W_r ที่ใช้ในการคำนวณนั้นโดยปกติจะเป็นแบบสมการ (3.24) คือ

$$W_r = 1/\sigma_r^2 \quad (3.24)$$

เมื่อ σ_r คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation)

ในการรวบรวมข้อมูลโดยวิธีการถ่ายภาพ (photographic method) ฮิว (Hughes) ได้กำหนดค่า W_r เป็นแบบ

$$\sqrt{W_r} = 1 \quad \text{เมื่อ } |F_{0(hkl)}| < 4|F_{0 \text{ min.}}| \quad (3.25)$$

และ
$$\sqrt{W_r} = 4|F_{0 \text{ min.}}| / |F_{0(hkl)}| \quad \text{เมื่อ } |F_{0(hkl)}| > 4|F_{0 \text{ min.}}|$$

ในทางปฏิบัติเมื่อรวบรวมข้อมูลโดยวิธีการถ่ายภาพอาจจะหาค่า W_r จากการเขียนกราฟของค่าเฉลี่ย $|\Delta F|$ กับค่าเฉลี่ยของ $|F_{0(hkl)}|$ โดยกำหนดให้แต่ละพวกที่นำมาหาค่า W_r จะต้องมีอย่างน้อย 50 จุดสะท้อนเสมอ โดยกำหนดว่า

$$\Delta F = a + bF \quad (3.26)$$

จะได้ค่า
$$W_r = 1/|\Delta F|^2 \quad (3.27)$$

ในการคำนวณหาโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเพอริสฟอสไฟต์ใช้ค่า W_r ของครุคแซงค์ (Cruickshank)¹⁵ ซึ่งกำหนดว่า

$$W_r = 1/(c_1 + |F_{0(hkl)}| + c_2 |F_{0(hkl)}|^2) \quad (3.28)$$

เมื่อ $c_1 = 2|F_{0 \text{ min.}}|$ และ $c_2 = 2/|F_{0 \text{ max.}}|$

โดยที่ $|F_{0 \text{ min.}}|, |F_{0 \text{ max.}}|$ อยู่ในสเกลสัมบูรณ์

¹⁵ Cruickshank, D.W.J., Philling, D.E., Bujosa, A., Lovell, F.M. and Truter, Truter, M.R. Computing Methods and the Phase Problem, (Oxford: Pergamon, 1961), pp. 32

การคำนวณเพื่อปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดโดยใช้โปรแกรม LSQR นั้น แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 ในตอนนี้ใช้ข้อมูลความเข้มจากจุดสะท้อน 109 จุดสะท้อน เป็นข้อมูลของ แลย์เออร์ที่ 0 จำนวน 58 จุดสะท้อน และแลย์เออร์ที่ 1 อีก 51 จุดสะท้อน โดยใช้โปรแกรม LSQR คำนวณทั้งหมด 12 รอบ (cycle) ซึ่งแบ่งการคำนวณเป็น 3 รอบแรกเป็นการปรับค่าอย่างละเอียดเฉพาะ k_1 , k_2 และค่าโคออดิเนตของอะตอม Ta. อย่างเดียว จากนั้นคำนวณเพื่อปรับค่า k_1 , k_2 และค่าโคออดิเนตของอะตอมทั้งหมดอีก 3 รอบ ปรากฏว่าค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ยังไม่เป็นแบบลู่เข้า (converge) ทั้งนี้เนื่องจาก $|\Delta F|$ มีค่าแตกต่างกันมาก ทำให้ต้องปรับค่าน้ำหนักทางสถิติซึ่งใช้ของครุคแซงค์ให้เหมาะสม และเลือกจุดสะท้อนที่มีค่า $|\Delta F|$ สูงออกจากการคำนวณ จนเหลือจุดสะท้อนเพียง 64 จุดสะท้อนในตอนท้ายของการคำนวณในขั้นที่ 1 สำหรับการคำนวณโดยใช้โปรแกรม LSQR อีก 6 รอบในช่วงนี้เป็นการปรับค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ซึ่งจะดูได้ในตาราง 3.17

ตาราง 3.17 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม LSQR ขั้นที่ 1

อะตอม	x	$\sigma(x)$	y	z	$\sigma(z)$	B	$\sigma(B)$
Ta	0.0247	0.0004	0.25	0.1749	0.0004	0.01	0.05
Fe	0.1427	0.0015	0.25	0.5644	0.0015	0.08	0.17
P	0.2699	0.0028	0.25	0.876	0.0030	0.10	0.28

จุดสะท้อน 64 จุด

$$k_1 = 6.3665$$

$$k_2 = 6.0030$$

$$R = 5.7 \%$$

ผลการคำนวณในขั้นที่ 1 นี้ยังไม่เป็นแบบลู่เข้า ซึ่งนับว่าผลที่ได้ยังไม่เป็นที่พอใจ ดังนั้นในตอนนี้อาจมีการเก็บข้อมูลเพิ่มเติมโดยใช้วิธีเดียวกันกับการรวบรวมข้อมูลในหัวข้อ 3.2 คือเป็นการถ่ายภาพแบบไวเซนเบอร์เกอร์ของแลย์เออร์ที่ 0 แต่เพิ่มชั่วโมงในการอาบรังสีเอ็กซ์เป็น 210 ชั่วโมง ซึ่งครั้งแรกใช้เพียง 120 ชั่วโมง เท่านั้น นอกจากนี้ยังเพิ่มจำนวนฟิล์มในการถ่ายภาพเป็น 6 ฟิล์มเป็น 2 เท่าของครั้งแรกที่ใช้เพียง 3 ฟิล์มเท่านั้น จำนวนจุดสะท้อนทั้งหมด 105 จุดให้ข้อมูลที่รวบรวมใหม่นี้เป็นข้อมูลชุดที่ 2 จากนั้นคำนวณโดยใช้โปรแกรม FFCRL, LPARL, XSFRL ตามลำดับ ได้ข้อมูลชุดที่ 2 เพื่อใช้ในการปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดต่อไป

ขั้นที่ 2 เป็นการคำนวณเพื่อปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดโดยใช้ข้อมูลชุดที่ 2 เป็นข้อมูลของแลย์เออร์ที่ 0 จำนวน 105 จุดสะท้อน การคำนวณในขั้นนี้ใช้โปรแกรม LSQR คำนวณ 9 รอบ ผลของการคำนวณดูได้จากตาราง 3.18

ตาราง 3.18

ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม LSQR คำนวณในขั้นที่ 2

อะตอม	x	$\sigma^2(x)$	z	$\sigma^2(z)$	B	$\sigma^2(B)$	k_1	R
Ta	0.0239	0.0005	0.1754	0.0004	0.08	0.03	6.89	10.42 %
Fe	0.1421	0.0023	0.5625	0.0016	0.47	0.16		
P	0.2739	0.0046	0.8787	0.0035	0.63	0.35		

ผลของการคำนวณในตอนนี้อาจพบค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ อยู่ในขั้นใช้ได้แล้ว แต่ยังไม่เป็นแบบลู่เข้า ดังนั้นจึงพิจารณาจุดสะท้อนประเภทสังเกตไม่ได้ (unobserved reflection) โดยคิดว่าทรงกลมของการสะท้อนมีค่ารัศมีเท่ากับ 1.82 r.l.u. เป็นค่า σ^2 ของจุดสะท้อน 0,0,18 ที่วัดได้ ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่า σ^2 ของจุดสะท้อนอื่น ๆ จากการหาจุดสะท้อนประเภทสังเกตไม่ได้ ปรากฏว่าได้ทั้งหมด 114 จุดจากนั้นนำจุดสะท้อนทั้ง 114 จุดนี้มาหาแพคเตอร์โครงสร้างสังเกต โดยกำหนดให้มีค่าความเข้ม ประมาณครึ่งหนึ่งของความเข้มต่ำสุดของข้อมูลชุดที่ 2 จากค่าที่คำนวณได้พบว่าจุดสะท้อนอยู่ทั้งหมด 25 จุด ที่มี $|F_{c(hkl)}|$ สูงกว่า

$|F_{o \min.}|$ เมื่อ $|F_{o \min.}| = 34.31$ ดังนั้นจึงทำการวัดความเข้มของจุดสะท้อน 25 จุดนี้ แล้วนำมาใช้ในการคำนวณด้วยเพื่อจะปรับค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ให้เป็นแบบลู่อู่เข้า นอกจากนี้ยังพิจารณาจุดสะท้อนที่มีค่า $|\Delta F|$ สูงมากออกจากการคำนวณ 7 จุดสะท้อน คือ จุดสะท้อน 1,0,3 ; 1,0,7 ; 1,0,8 ; 1,0,10 ; 3,0,8 ; 6,0,9 และ 11,0,6 แต่ในการคิดค่า R ยังคงนำมาคิดด้วย

ขั้นที่ 3 เป็นการคำนวณเพื่อปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดโดยใช้ข้อมูลทั้งหมด 130 จุดสะท้อน ใช้โปรแกรม LSQR คำนวณทั้งหมด 9 รอบ ผลที่ได้ในตอนนี้ปรากฏว่าเป็นแบบลู่อู่เข้า ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณดูได้จากตาราง 3.19 (ก) และเปรียบเทียบค่าแพคเตอร์โครงสร้างสังเกตและคำนวณตั้งตาราง 3.19 (ข)

ตาราง 3.19 (ก)

แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้ในขั้นสุดท้ายของการคำนวณ

อะตอม	x	$\sigma(x)$	z	$\sigma(z)$	B	$\sigma(B)$	k_1	R
Ta	0.0236	0.0003	0.1751	0.0002	0.08	0.02	6.78	10.04 %
Fe	0.1443	0.0017	0.5617	0.0012	0.53	0.10		
P	0.2686	0.0037	0.8757	0.0034	0.77	0.27		

ตาราง 3.19 (ข)

แสดง $|F_o|$ และ $|F_c|$ ของจุดสะท้อนทั้งหมด, $k = 0$

h	l	$ F_o $	$ F_c $	h	l	$ F_o $	$ F_c $
2	0	145.68	178.72	1	9	119.15	105.29
4	0	128.92	145.26	1	10	71.51	46.39
6	0	128.68	117.71	1	11	104.38	109.99
8	0	83.14	78.09	1	15	65.87	66.17
16	0	48.46	51.89	1	17	48.56	64.11
0	2	82.63	89.09	2	1	48.63	41.35
0	4	90.77	99.88	2	2	132.42	148.30
0	6	132.58	138.53	2	3	67.66	67.42
0	8	145.34	140.63	2	4	33.53	31.23
0	12	85.66	76.20	2	5	92.30	92.63
0	14	67.71	76.27	2	6	153.61	167.84
0	16	54.43	41.27	2	7	34.71	27.14
0	18	37.00	46.74	2	8	130.25	124.41
1	2	33.77	33.33	2	12	88.65	89.82
1	3	172.47	245.26	2	14	77.57	83.82
1	5	143.47	153.97	3	1	144.55	163.44
1	6	69.91	61.58	3	2	114.11	127.95
1	7	60.25	46.52	3	3	145.07	170.75
1	8	28.24	14.69	3	4	56.79	56.77

h	1	$ F_o $	$ F_c $	h	1	$ F_o $	$ F_c $
3	5	91.85	93.60	5	4	149.50	149.48
3	8	44.96	35.83	5	5	95.44	88.29
3	9	124.86	126.40	5	8	67.09	50.54
*3	10	48.17	47.77	5	9	98.60	87.83
3	11	74.45	79.38	5	10	82.66	69.27
*3	15	39.01	39.43	5	11	85.82	70.07
3	17	71.24	73.13	5	12	53.92	55.74
4	1	97.52	103.86	5	15	43.58	39.48
4	2	125.47	134.43	*5	16	48.87	45.50
4	4	76.13	69.55	5	17	45.30	50.27
4	5	46.48	40.75	6	1	135.86	138.39
4	6	138.54	148.04	6	2	50.09	41.46
4	7	108.20	94.02	6	5	68.99	64.52
4	8	58.51	51.78	6	6	78.75	68.79
4	9	46.68	40.87	6	7	102.98	101.64
4	11	33.91	39.09	6	8	99.51	88.37
4	12	60.64	60.76	6	9	64.50	41.84
*4	13	47.93	45.48	*6	11	47.54	43.27
4	14	77.88	76.75	6	12	40.87	50.81
5	1	69.89	60.14	*6	13	53.25	53.27
5	2	53.00	44.24	*6	14	40.85	42.14
5	3	120.26	115.00	*6	15	43.60	47.20

h	1	$ F_o $	$ F_c $	h	1	$ F_o $	$ F_c $
7	2	124.43	117.95	10	1	109.35	103.34
7	3	104.72	94.78	10	5	92.78	83.88
7	4	117.45	112.45	10	7	86.58	86.86
7	5	59.50	50.95	10	13	61.96	71.43
*7	7	42.86	37.98	11	2	72.69	76.54
7	8	63.08	57.05	11	4	103.80	101.54
7	10	90.33	81.94	11	6	54.04	20.58
7	11	59.57	46.68	*11	8	46.84	48.93
7	12	40.56	44.07	11	10	66.89	71.83
*7	16	76.49	55.95	*11	12	41.86	47.42
8	1	102.59	94.81	12	1	73.69	82.69
8	3	60.34	49.40	12	5	42.82	42.33
8	5	97.13	93.06	12	7	72.90	87.34
8	7	103.50	100.89	12	9	38.09	40.37
*8	9	42.87	41.37	*12	11	40.47	41.66
8	13	82.07	83.31	13	2	52.64	56.34
*8	15	40.60	40.84	13	4	79.19	82.09
9	2	114.51	106.87				
9	4	91.77	85.76	*13	8	39.87	39.70
9	6	57.09	52.01	*13	10	82.58	59.47
9	8	53.71	56.54	14	1	63.07	62.55
9	10	94.18	98.58	*14	5	50.24	49.06
*14	6	40.45	40.53	*15	3	36.92	38.36
*14	7	75.59	58.18	*15	4	40.27	43.90
*14	2	50.92	51.59				

* จุดสะท้อนที่ได้จากการพิจารณาจุดสะท้อนประเภทสังเกตไม่ได้

จากการพิจารณาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ปรากฏว่าผลอยู่ในขั้นใช้ได้ การคำนวณต่อไปก็คือ การคำนวณค่าแผนที่แฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต และค่าผลต่างแฟคเตอร์โครงสร้างโดยการฉายลงตามแนวแกน [010] เพื่อตรวจสอบผลขั้นสุดท้ายว่ายังมีพารามิเตอร์ใดที่เป็นปัญหา การคำนวณนี้ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.6 บทที่ 2 สำหรับการคำนวณ แฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตโดยฉายลงตามแนวแกน [010] ใช้สูตร

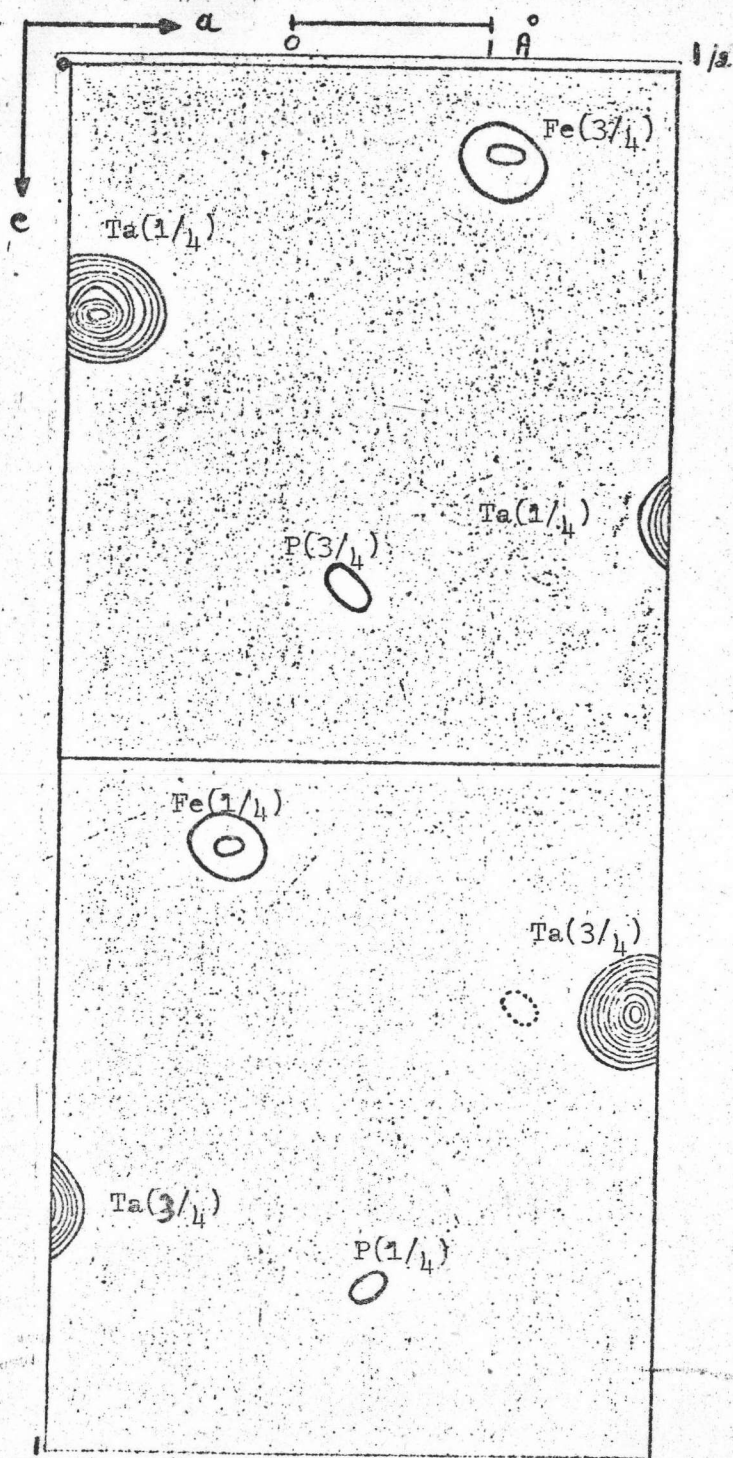
$$\rho(x,z) = \frac{1}{A} \sum_{hl} |F_o(hol)| \exp i\alpha \cdot \exp -2\pi i(hx+lz) \quad (3.29)$$

ผลที่ได้จากการคำนวณและนำมาเขียนคอนทัวร์จะได้ดังรูป 3.13 ซึ่งปรากฏว่าได้ตำแหน่งของอะตอมตรงกับที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม LSQR

ส่วนการคำนวณค่าการสังเคราะห์ ΔF โดยการฉายลงตามแนวแกน [010] ใช้สูตร

$$\Delta\rho(x,z) = \frac{1}{A} \sum_{hl} (|F_o(hol)| - |F_c(hol)|) \exp i\alpha \cdot \exp -2\pi i(hx+lz) \quad (3.30)$$

การคำนวณการสังเคราะห์ F_o และการสังเคราะห์ ΔF ใช้ 2 โปรแกรมคือโปรแกรม EXPRL และ FORRL ผลที่ได้จากการคำนวณเื่อนนำมาเขียนคอนทัวร์จะได้ดังรูป 3.14 พิจารณาแผนที่ของการสังเคราะห์ ΔF แล้วจะเห็นว่าไม่มีพีคใดที่มีนัยสำคัญอันจะทำให้สงสัยว่ามีอะตอมเกินหรือยังไม่ครบในโครงสร้างของผลึก TaFeP เลย

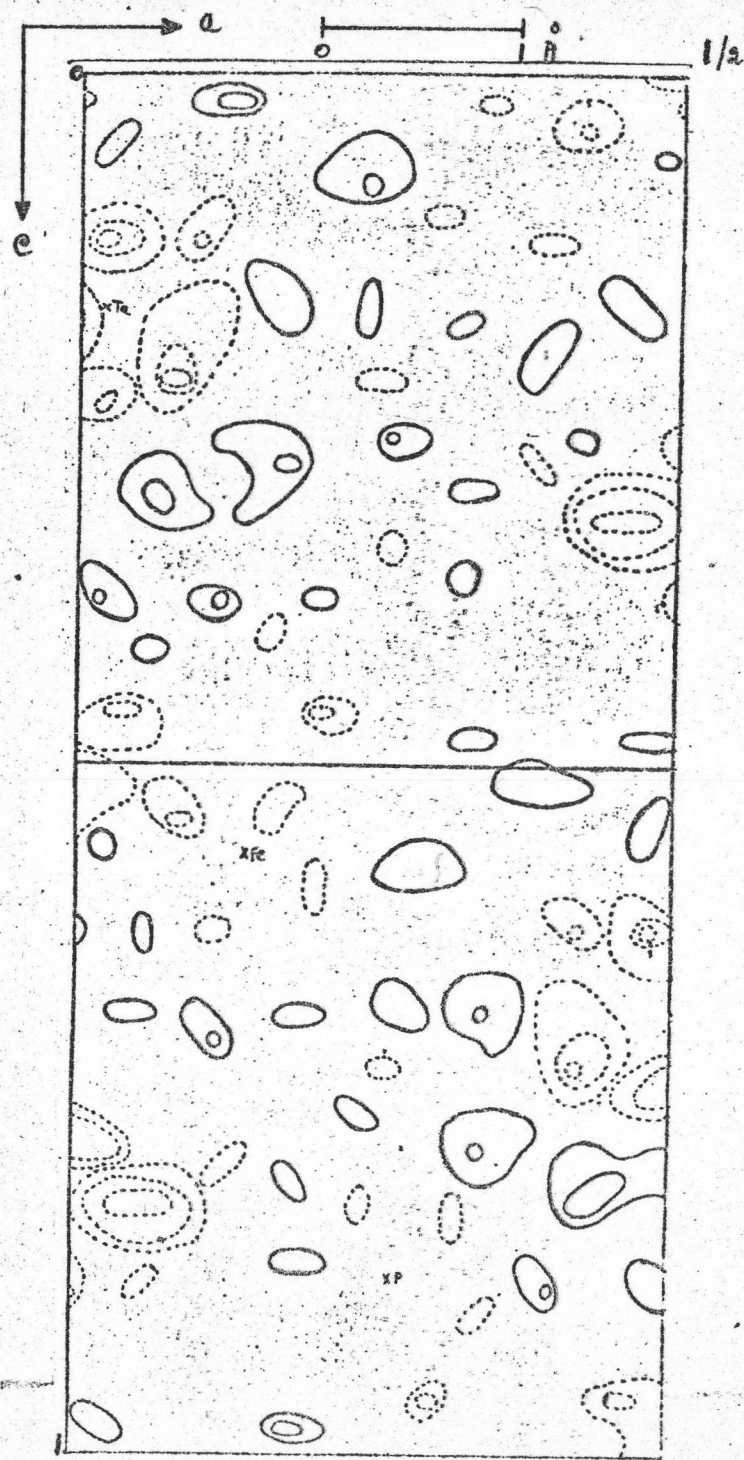


รูป 3.13

แสดงแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากการสังเคราะห์ F_0 โดยการฉาย

ลงตามแนวแกน $[010]$ ของผลึก TaFeP

ระยะระหว่างคอนทัวร์ = 100 eÅ^{-3} คอนทัวร์นอกสุด = 100 eÅ^{-3}



รูป 3.14 แสดงแผนที่การสังเคราะห์ ΔF โดยการฉายลงตามแนวแกน $[010]$
 ของผลึก TaFeP ระยะระหว่างคอนทัวร์ = 2 eÅ^{-3}
 คอนทัวร์นอกสุด = 2 eÅ^{-3}

3.6 โครงสร้างของผลึกทานทาลัมเฟอรัสฟอสไฟด์

การทำโครงสร้างของผลึกในตอนนี้ก็คือการหาค่าความยาวบอนด์และมุมระหว่างอะตอม¹⁶

คำนวณโดยใช้โปรแกรม DISTAN

3.6.1 ค่าโคออดิเนตของอะตอม

สำหรับตำแหน่งของอะตอมในอสมมาตรนั้นแสดงในตาราง 3.19 (ก) โดยที่ผลึก TaFeP หมู่สมมาตร 3 มิติเป็น Pnma และ $Z = 4$ อะตอมของ Ta, Fe และ P อยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4c ได้ตำแหน่งอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ดังตาราง 3.20

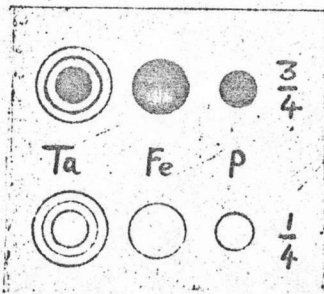
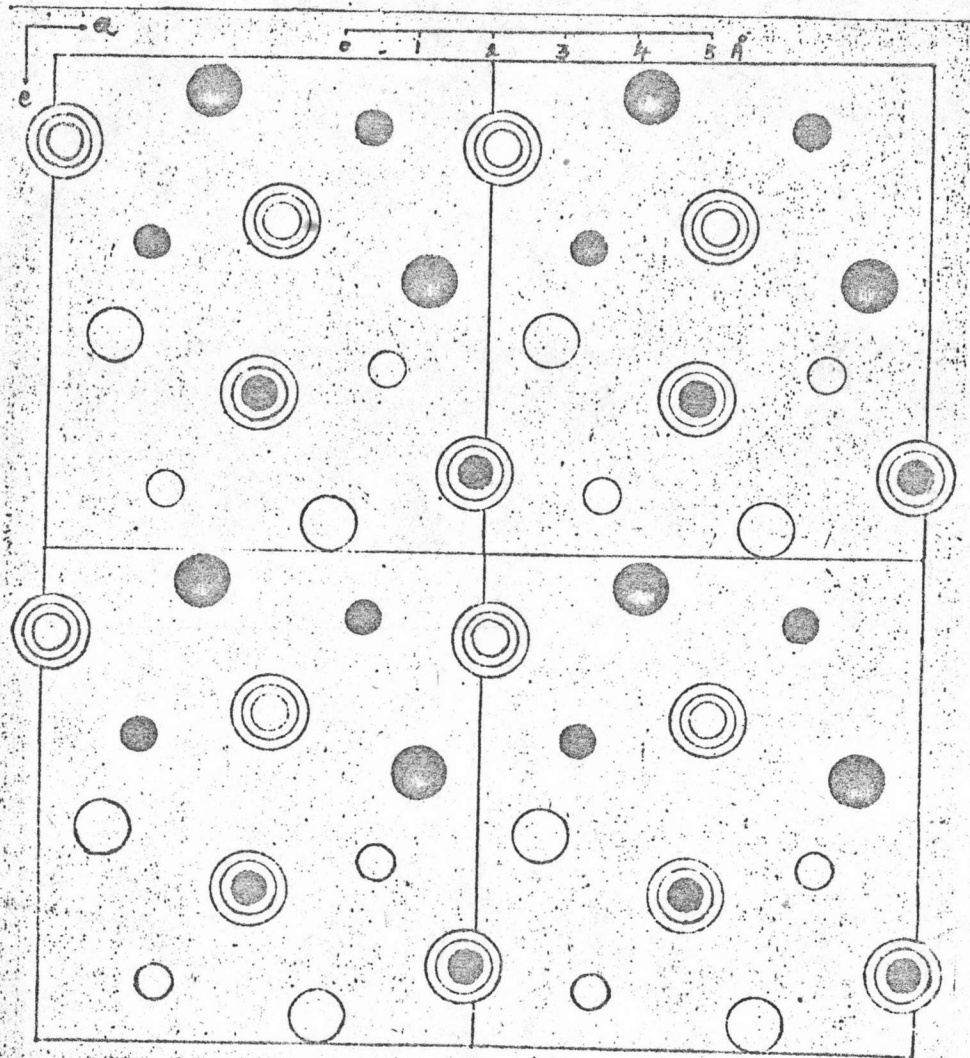
ตาราง 3.20

แสดงตำแหน่งของอะตอมทั้ง 12 ตำแหน่ง ซึ่งอยู่ในหนึ่งหน่วยเซลล์

อะตอม	x	y	z
Ta ₁	0.0236(3)	0.25	0.1751(2)
Ta ₂	0.4764(3)	0.75	0.6751(2)
Ta ₃	0.9764(3)	0.75	0.8249(2)
Ta ₄	0.5236(3)	0.25	0.3249(2)
Fe ₁	0.1443(17)	0.25	0.5617(12)
Fe ₂	0.3557(17)	0.75	0.0617(12)
Fe ₃	0.8557(17)	0.75	0.4383(12)
Fe ₄	0.6443(17)	0.25	0.9383(12)
P ₁	0.2686(37)	0.25	0.8757(34)
P ₂	0.2314(37)	0.75	0.3757(34)
P ₃	0.7314(37)	0.75	0.1243(34)
P ₄	0.7686(37)	0.25	0.6243(34)

¹⁶ George H. Stout and Lyle H. Jensen, X-ray Structure Determination (London : The Macmillan Company Collier-Macmillan Limited, 1968), pp. 416

จากตำแหน่งอะตอมทั้ง 12 ตำแหน่งในตาราง 3.20 นั้น นำมาสร้างเป็นรูป 4 หน่วยเซลล์
 ติดต่อกันโดยฉายลงในแนวแกน b ก็จะได้ดังรูป 3.15



รูป 3.15 แสดงตำแหน่งอะตอมของทังสเตมเฟอร์สฟอสไฟต์ใน 4 หน่วยเซลล์โดยฉายลง
 ตามแนวแกน $[010]$

3.6.2 ระยะบอนด์และมุม

ค่าระยะบอนด์ได้จากตาราง 3.2.1 ส่วนค่ามุมระหว่างอะตอมแสดงในบทต่อไป

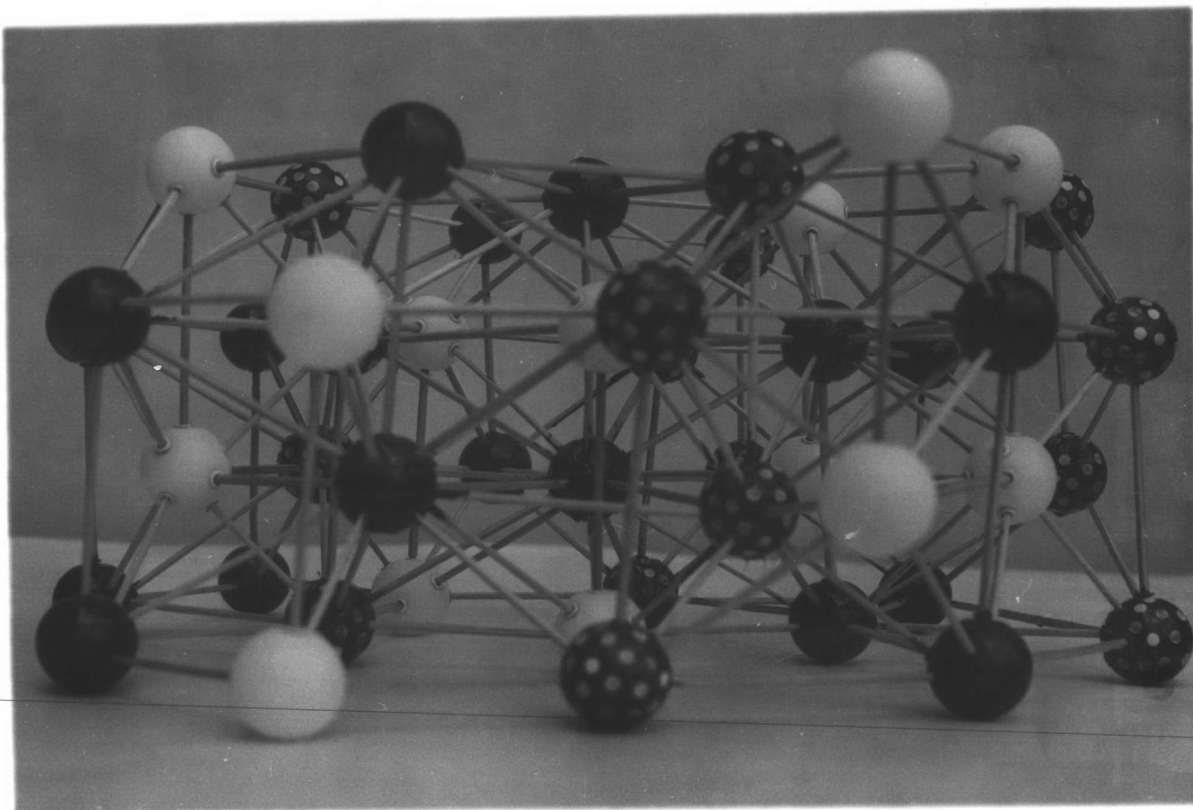
ตาราง 3.2.1

แสดงระยะบอนด์ระหว่างอะตอม เมื่อกำหนดให้ระยะบอนด์มากที่สุดเท่ากับ 4 อังสตรอม

ระยะระหว่างอะตอม	ระยะบอนด์ อังสตรอม	ค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐาน อังสตรอม
Ta - 2P	2.549	0.006
- P	2.568	0.019
- 2P	2.600	0.014
- 2Fe	2.759	0.006
- Fe	2.796	0.009
- 2Fe	2.814	0.005
- Fe	2.843	0.005
- 2Ta	3.040	0.003
- 2Ta	3.224	0.001
- P	3.498	0.021
- 2Ta	3.574	0.000

ระยะระหว่างอะตอม	ระยะบอนด์ อังสตรอม	ค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐาน อังสตรอม
Fe - 2P	2.272	0.015
- P	2.317	0.024
- P	2.333	0.005
- 2Fe	2.653	0.006
- 2Ta	2.759	0.006
- Ta	2.796	0.009
- 2Ta	2.814	0.003
- Ta	2.843	0.005
- 2Fe	3.574	0.000
- P	3.832	0.003
P - 2Fe	2.272	0.015
- Fe	2.317	0.024
- Fe	2.333	0.005
- 2Ta	2.549	0.003
- Ta	2.568	0.019
- 2Ta	2.600	0.013
- Ta	3.498	0.021
- 2P	3.518	0.024
- 2P	3.574	0.000
- 2P	3.764	0.023
- Fe	3.832	0.003
- 4P	3.926	0.001

แบบจำลอง (model) ของโครงสร้างของผลึกทานทาลัมเพอร์สฟอไรต์
ดูได้ดังรูป 3.16



รูป 3.16 แสดงแบบจำลองของผลึกทานทาลัมเพอร์สฟอไรต์ สิตำแทนอะตอม Ta
สิตำจุดขาวแทนอะตอม Fe และสีขาวทนอะตอม P