



### การทดลองและการคำนวณโครงสร้างผลึก

การวิจัยครั้งนี้ได้ตั้งเป้าหมายที่จะศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ  $Ta_5Ni_4P_4$  โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ วิธีดำเนินการเพื่อไปสู่เป้าหมายที่ตั้งไว้ประกอบด้วย การทดลองด้วยการให้รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากผลึกเดี่ยวของสารประกอบ  $Ta_5Ni_4P_4$  เพื่อรวบรวมข้อมูลต่างๆแล้วนำข้อมูลนั้นมาคำนวณโครงสร้างผลึกด้วยการใช้วิธีอะตอมหนัก ดังนั้น ในบทนี้จะได้กล่าวถึงรายละเอียดของวิธีดำเนินการต่างๆนั้นโดยแบ่งออกเป็นหัวข้อใหญ่ 3 หัวข้อ คือ ข้อมูลผลึกทั่วไป การคำนวณโครงสร้างผลึก และการปรับโครงสร้างผลึก

#### 5.1 ข้อมูลผลึกทั่วไป

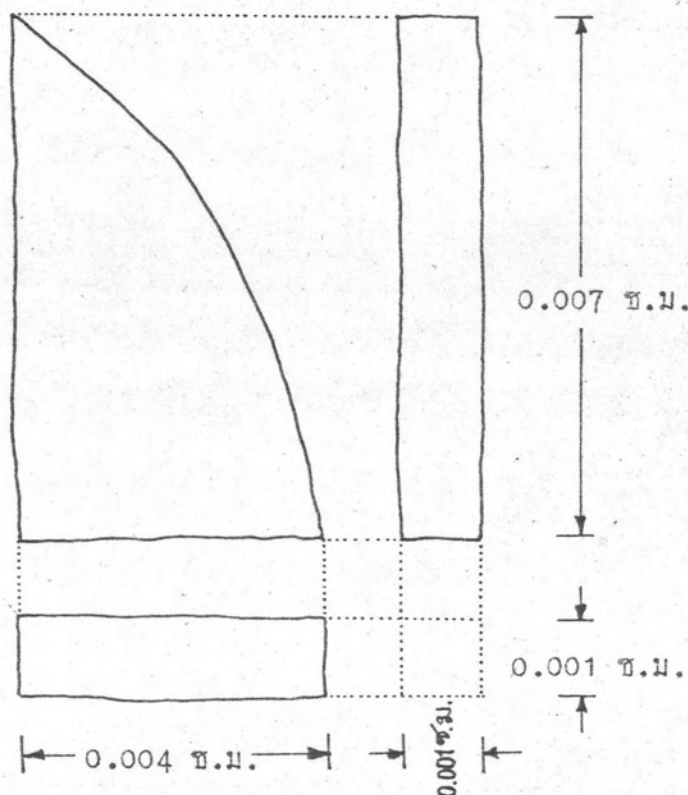
ข้อมูลผลึกทั่วไปของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  ในชั้นต้นได้แสดงในตาราง 5-1 จะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การหักเหรังสีเอกซ์ตามเส้น ( $\mu$ ) มีค่าสูงมาก ฉะนั้นในการคำนวณโครงสร้างผลึกปัญหาการหักเหรังสีเอกซ์ของผลึกจึงถือเป็นเรื่องสำคัญอย่างยิ่ง ประกอบกับผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  ส่วนมากมีรูปทรงภายนอกแบนราบคล้ายใบไม้ ทึบแสง และมีน้ำหนักเบาตลอดทั้งไป ทำให้การคิดแก้การหักเหรังสีเอกซ์ของผลึกต้องระวังมากขึ้น

ตาราง 5-1 แสดงข้อมูลผลึกทั่วไปในชั้นต้นของ  $Ta_5Ni_4P_4$

ความหนาแน่น หาโดยวิธีการแทนที่น้ำ ที่อุณหภูมิ $29^\circ C$	11.3 กรัม/ลบ.ซม.
$\mu$ สำหรับรังสีเอกซ์ของ Mo ชนิด $K_\alpha$	$885.1 (\text{ซ.ม.})^{-1}$
จำนวนหน่วยสูตร (unit formula) ในหน่วยเซลล์	2 หน่วยสูตร

การเลือกผลึกเดี่ยวเพื่อใช้ในการวิจัย พยายามเลือกผลึกที่มีผิวหน้าราบเรียบ และสะท้อนแสงได้ดีเหมือนกระจกเงาทุกผิวหน้า ทั้งนี้เพราะลักษณะดังกล่าวควรที่จะบ่งถึงลักษณะการเรียงตัวที่มีระเบียบของอะตอมภายในผลึก รูปทรงของผลึกที่เลือกได้และทดสอบ

ว่าควรจะเป็นผลึกเดี่ยวที่คี่แล้วมีลักษณะดังรูป 5-1



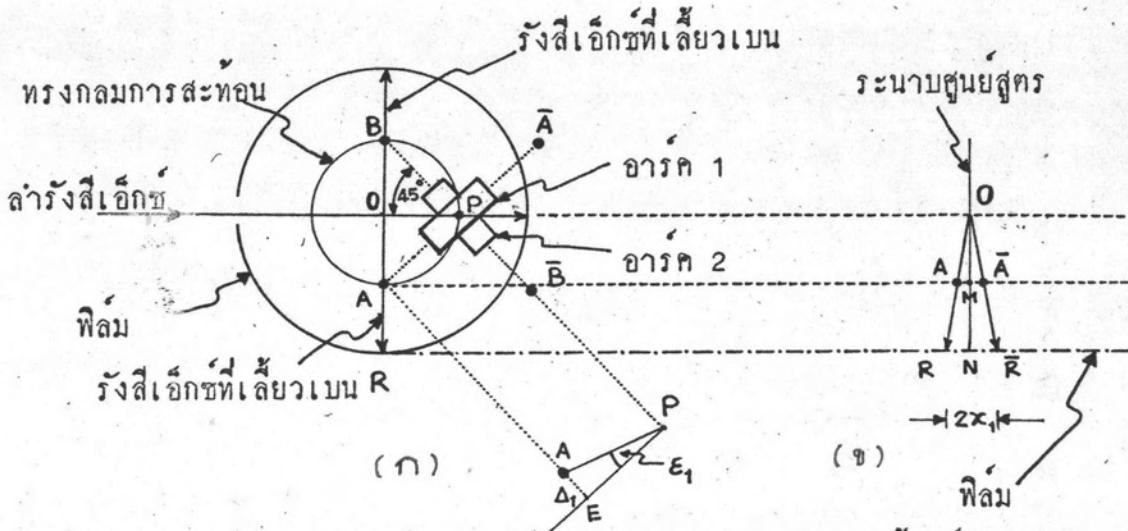
รูป 5-1 รูปทรงผลึกเดี่ยวของสารประกอบ  $TaNi_5P_4$

เมื่อเลือกผลึกเดี่ยวได้แล้วจึงเริ่มจักแกนหมุนของผลึกให้ตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ เพื่อจะได้รวบรวมข้อมูลผลึกทั่วไปอื่นๆ ได้แก่ มิตีเซลล์ ระบบผลึก และหมู่สมมาตรสามมิติต่อไป

5.1.1 การปรับแกนหมุนของผลึกแบบให้อาร์ค ( arc ) ทำมุม 45 องศา กับลำรังสีเอ็กซ์ (12) หลังจากทราบ ความหนาแน่น สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ตามเส้น และจำนวนหน่วยสูตรในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกแล้ว ต้องเลือกผลึกเดี่ยวและปรับแกนหมุนของผลึก ดังนั้น ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของการปรับแกนหมุนของผลึกแบบให้อาร์คทำมุม 45 องศา กับลำรังสีเอ็กซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิดซึ่งเป็นวิธีการปรับแกนหมุนของผลึกวิธีหนึ่ง

ที่เลือกใช้สำหรับการวิจัยครั้งนี้

พิจารณารูป 5-2(ก) จุด P เป็นจุดกำเนิดของแลตทิสส่วนกลับที่อยู่บนผิวทรงกลม การสะท้อนเมื่อให้รังสีเอ็กซ์พุ่งเข้ามาจากทางซ้ายมือ A และ B เป็นจุดแลตทิสส่วนกลับที่จะทำให้เกิดจุดสะท้อนบนฟิล์ม โดยมี  $\bar{A}$  และ  $\bar{B}$  เป็นจุดแลตทิสส่วนกลับที่มีความสัมพันธ์กับ A และ B ผ่านทางศูนย์กลางสมมาตรที่อยู่ตรงจุดกำเนิดตามลำดับ ให้จุดแลตทิสส่วนกลับ A, B,  $\bar{A}$  และ  $\bar{B}$  อยู่ในระนาบเออร์ที่ศูนย์และจะพอดีทำให้มุม  $2\theta = 90^\circ$  หรือทำให้จุดสะท้อน



รูป 5-2 แสดงวิธีการถ่ายภาพเพื่อปรับแกนหมุนของผลึกแบบให้อาร์คทำมุม 45 องศา กับลำรังสีเอ็กซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิด

(ก) แสดงการจัดอาร์ค

(ข) แสดงจุดสะท้อนบนฟิล์ม R และ  $\bar{R}$  ที่สอดคล้องกับ A และ  $\bar{A}$  ตามลำดับ

เกิดขึ้นที่แนวกลางฟิล์มหากแกนหมุนตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ ในรูป 5-2(ก) สังเกตว่า อาร์คจริงๆควร จะอยู่ตรงจุด O แต่ที่นำอาร์คไปไว้ที่จุด P หรือจุดกำเนิดของแลตทิสส่วนกลับ นั้นก็เพื่อความสะดวกในการคิดทิศทาง การเลื่อนอาร์คเพื่อปรับแกนหมุน ถ้าสมมุติว่าแกนหมุนของผลึกไม่ตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ จุด A และ B ก็จะไม่จัดตัวอยู่ในระนาบศูนย์สูตร (equatorial plane) ของทรงกลมการสะท้อน ให้  $E_1$  และ  $E_2$  เป็นมุมที่ผิดไปของจุด A และ B ในการที่จุด A และ B อยู่เหนือหรือใต้อาร์คศูนย์สูตร โดยมี  $\Delta_1$  และ  $\Delta_2$

เป็นการขจัด ( displacement ) ของ A และ B ตามลำดับ ดังนั้นจะได้

$$\Delta_1 = PE \cdot \epsilon_1 \quad (5.1)$$

$\epsilon_1$  มีหน่วยเป็นเรเดียน เนื่องจากว่ารัศมีของทรงกลมการสะท้อนมีค่าเป็น 1 r.l.u. ดังนั้น  $PE = \sqrt{2}$  ทำให้สมการ (5.1) เป็น

$$\Delta_1 = \epsilon_1 \sqrt{2} \quad (5.2)$$

พิจารณาขณะที่ A ตัดทรงกลมการสะท้อนซึ่งให้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ไปตกบนฟิล์มที่จุด R ถ้า  $x_1$  เป็นการขจัดของ R ที่คิดจากเส้นศูนย์กลาง ( center line ) ของฟิล์ม ตามรูป 5-2(ข) จะได้

$$\frac{x_1}{AM} = \frac{ON}{OM} \quad (5.3)$$

โดยที่ OM คือ รัศมีของทรงกลมการสะท้อนที่มีค่าเป็น 1 r.l.u. ON คือ รัศมีของฟิล์มที่มีค่าเป็น r และ AM คือ  $\Delta_1$  นั่นเอง เพราะฉะนั้นจากสมการ (5.3) และ (5.2) จะได้

$$x_1 = \sqrt{2} r \epsilon_1 \quad (5.4)$$

ดังนั้นมุมที่ต้องแก้เพื่อทำให้ R หรือ A มาอยู่บนระนาบศูนย์สูตรของทรงกลมการสะท้อนเป็น

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{x_1}{\sqrt{2} r} \quad \text{เรเดียน} \\ &= \frac{x_1}{\sqrt{2} r} \times \frac{180}{\pi} \quad \text{องศา} \end{aligned} \quad (5.5)$$

สำหรับกรณีที่มีรัศมีของฟิล์มหรือกล้องเป็น  $90/\pi$  ม.ม.  $\epsilon_1$  จะเป็น

$$\epsilon_1 = x_1 \sqrt{2} \quad \text{องศา} \quad (5.6)$$

ห่านองเดียวกันจะได

$$E_2 = x_2 \sqrt{2} \quad \text{องศา} \quad (5.7)$$

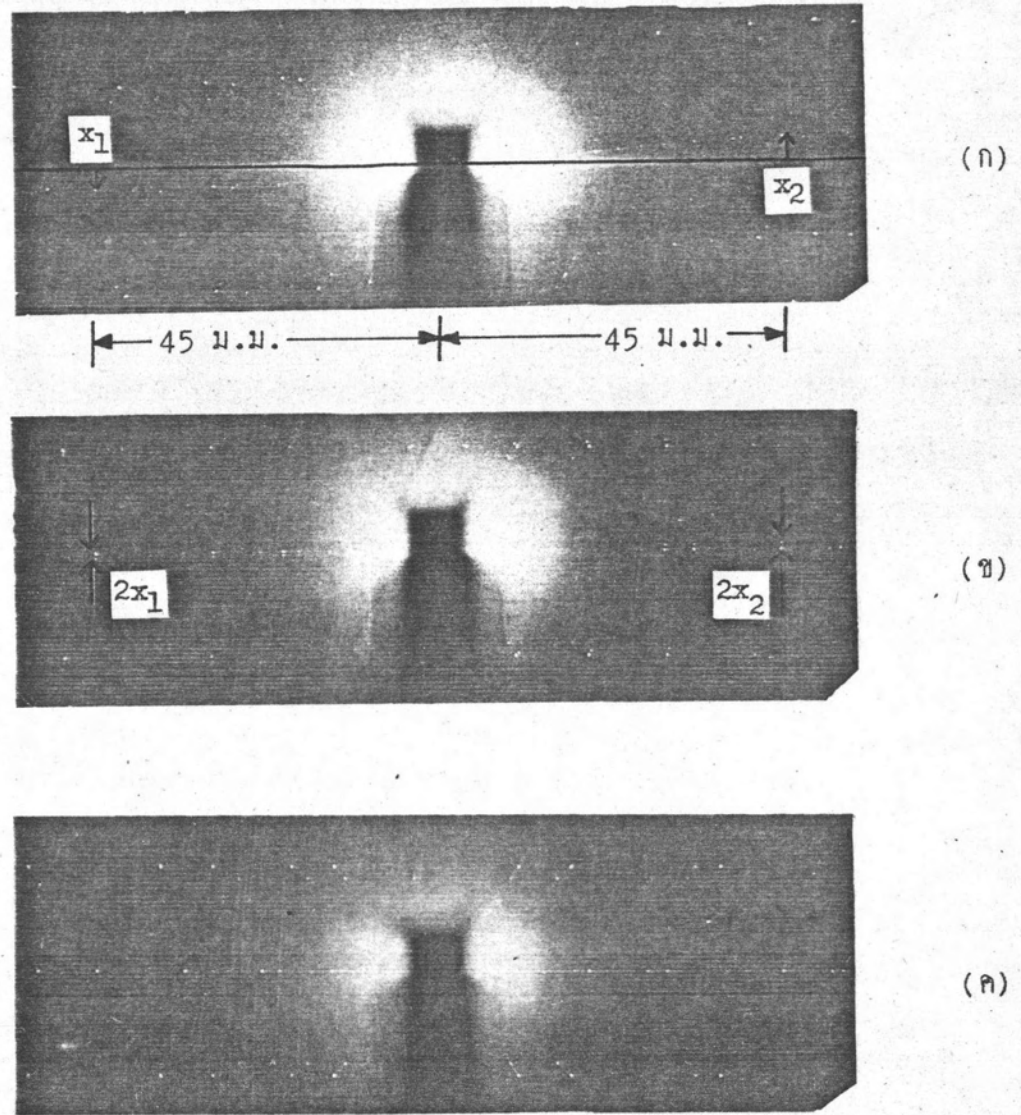
ในทางปฏิบัติ เมื่อจกให้อาร์คทำมุม 45 องศาบิลาร์รังสีเอ็กซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิด แล้ว จะถ่ายภาพเพื่อตรวจสอบการจกตัวของแกนหมุนของผลึกด้วยการถ่ายภาพแบบออสซิลเลชัน โดยให้ออสซิลเลชันอยู่ในช่วง  $\pm 15$  องศา โดยมีชั้นตอนตามลำดับดังนี้

ขั้นแรก ถ่ายภาพออสซิลเลชันเพื่อการตรวจสอบขั้นต้น ภาพถ่ายที่ได้แสดงใน รูป 5-3(ก) วัด  $x_1$  และ  $x_2$  แล้วคำนวณ  $E_1$  และ  $E_2$  โดยใช้สมการ (5.6) และ (5.7) ตามลำดับ ตำแหน่งที่วัด  $x_1$  และ  $x_2$  จะตั้งอยู่ห่างจากจุดที่รังสีเอ็กซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิด ไปตกบนฟิล์มไปทางขวาและทางซ้ายมือเป็นระยะ 45 ม.ม. เมื่อคำนวณ  $E_1$  และ  $E_2$  ได้ แล้วจึงปรับอาร์ค 1 และอาร์ค 2 ตามลำดับ

ขั้นที่สอง ถ่ายภาพคัมเบิลออสซิลเลชัน ( double oscillation ) ภาพถ่าย ที่ได้แสดงในรูป 5-3(ข) ตอนนี้จะวัด  $2x_1$  และ  $2x_2$  แล้วคำนวณ  $E_1$  และ  $E_2$  โดยใช้ สมการ (5.6) และ (5.7) ตามลำดับเช่นเดียวกับในขั้นแรก ในขั้นนี้เป็นการปรับแกน ที่ละเอียดมากขึ้นกว่าขั้นแรก

ขั้นที่สาม ถ่ายภาพคัมเบิลออสซิลเลชันเพื่อตรวจสอบการปรับแกนหมุนของผลึก ที่ได้กระทำในขั้นที่สอง ถ้าภาพถ่ายที่ได้ในขั้นนี้ไม่สามารถวัด  $2x_1$  และ  $2x_2$  ได้ดังรูป 5-3(ค) ก็พอจะอนุมานได้ว่า แกนหมุนของผลึกตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์แล้ว แต่ยังสามารถวัด  $2x_1$  และ  $2x_2$  ได้ก็จะต้องทำการคำนวณและปรับแบบเดียวกับขั้นที่สองจนกว่าจะไม่สามารถสังเกต และวัด  $2x_1$  และ  $2x_2$  ได้

สำหรับการถ่ายภาพคัมเบิลออสซิลเลชัน จะต้องใช้เวลาในการถ่ายครั้งแรกกับ ครั้งที่สองต่างกันเป็นอัตราส่วน 1 : 3 เช่น ถ่ายครั้งแรกใช้เวลา 5 นาที ครั้งที่สองควร จะใช้เวลาประมาณ 15 นาที โดยไม่ต้องเคลื่อนกล้องเพียงแต่หมุนผลึกไป 180 องศาจาก ครั้งแรกเท่านั้น ที่ต้องใช้เวลาให้ต่างกันแบบนี้เพราะ ต้องการให้เกิดความสะดวกในการ สังเกตเพื่อแยกว่า จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มนั้นจุดไหนเป็นจุดที่เกิดจากการถ่ายครั้งแรกหรือ ครั้งที่สอง การที่สามารถแยกได้อย่างนี้มีความจำเป็นมากเพราะ มันจะเป็นเครื่องชี้ว่า



รูป 5-3 แสดงภาพถ่ายเมื่อถ่ายแบบให้อาร์คความม 45 องศา กับลำรังสีเอ็กซ์เพื่อปรับแกนหมุนของผลึก

(ก) ถ่ายครั้งแรก

(ข) ถ่ายครั้งที่สองหลังจากปรับอาร์คความมที่คำนวณได้จากภาพ(ก) ครั้งนี้ถ่ายวิธีเคมแค็ซซ์กับเบิลอสซิลเลชัน

(ค) ถ่ายครั้งที่สามหลังจากปรับอาร์คความมที่คำนวณได้จากภาพ(ข) ครั้งนี้ถ่ายเหมือนภาพ(ข)

เวลาจะปรับแกนหมุนของผลึกนั้นควรจะหมุนเพื่อให้อาร์ค 1 และอาร์ค 2 เลื่อนไปทางซ้ายหรือเลื่อนไปทางขวา

การปรับแกนหมุนของผลึกโดยวิธีนี้ให้ความถูกต้องและแน่นอนพอสมควร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของจุดที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนฟิล์ม อีกประการหนึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถในการสังเกตการแยกตัวของจุดเมื่อ  $E_1$  หรือ  $E_2$  เล็กมากๆ โดยวิธีนี้  $E_1$  หรือ  $E_2$  ขนาดประมาณ 20 ลิบคา จะสามารถสังเกตเห็นและปรับแกนหมุนได้

5.1.2 ภาพถ่ายออสซิลเลชัน (3) เมื่อปรับให้ผลึกหมุนรอบแกนของมันที่ตั้งฉากกับลำรังสีเอกซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิดแล้ว จึงเริ่มถ่ายภาพออสซิลเลชันเพื่อคำนวณหาค่าเพอร์แฟมิตอร์ทางแกนหมุนของผลึกโดยใช้รังสีเอกซ์ของ Mo ชนิด  $K\alpha$  มีความยาวคลื่น  $0.7107 \text{ \AA}$  Zr เป็นตัวกรอง ( filter ) ให้ผลึกหมุนรอบแกน c โดยหมุนกลับไปมาในช่วง  $\pm 110$  องศา ใช้เวลาในการถ่าย 16 ชั่วโมง ภาพถ่ายออสซิลเลชันแสดงในรูป 5-4 เมื่อวัดระยะระหว่างเลเยอร์ที่ 0 กับเลเยอร์ที่ 1, 2, 3, ... ตามลำดับ จะสามารถคำนวณเพอร์แฟมิตอร์ตามแกน c ได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้

$$c = \frac{n \lambda}{\sin \left[ \tan^{-1} \left( \frac{Y_n}{r} \right) \right]} \quad (5.8)$$

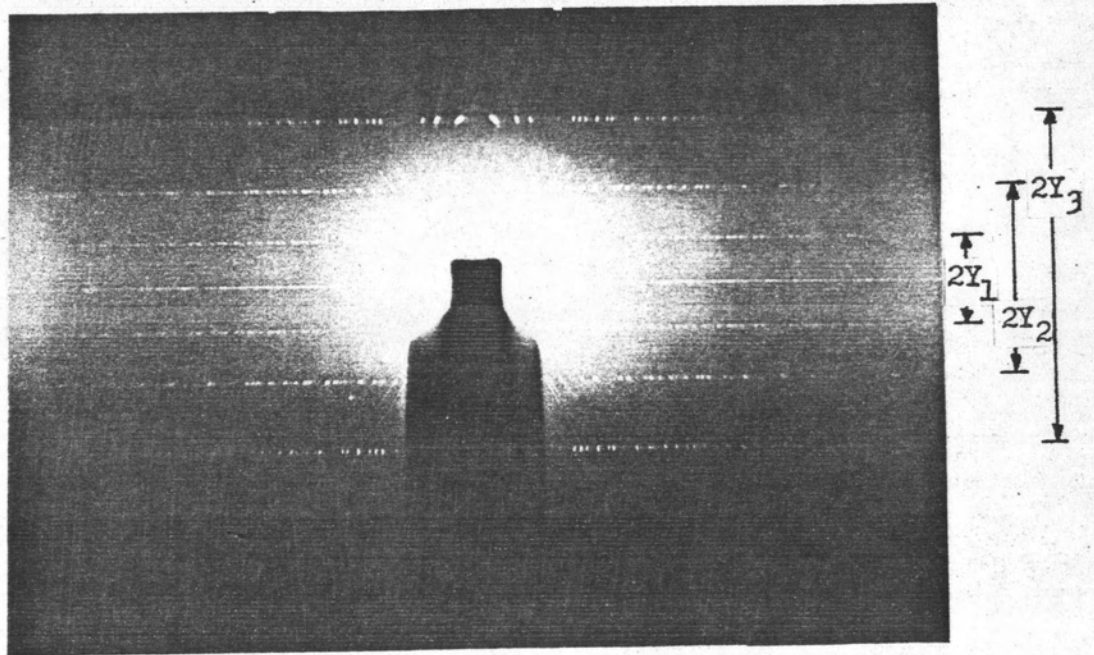
โดยที่ c คือ ค่าเพอร์แฟมิตอร์ตามแกน

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในที่นี้คือ  $0.7107 \text{ \AA}$

$Y_n$  คือ ระยะระหว่างเลเยอร์ที่ 0 กับเลเยอร์ที่ n ที่สามารถวัดได้บนฟิล์ม

r คือ รัศมีของกล้องหรือฟิล์มในที่นี้คือ  $90/\pi$  ม.ม.

ผลการคำนวณเพอร์แฟมิตอร์ตามแกน c ได้แสดงไว้ในตาราง 5-2



รูป 5-4 ภาพถ่ายออสซิลเลชันรอบแกน  $c$  ในช่วงมุม  $\pm 110$  องศา ใช้รังสีเอกซ์ของ  $M\alpha$  ชนิด  $K\alpha$  เวลาในการถ่าย 16 ชั่วโมง

ตาราง 5-2 แสดงค่าเพอร์แรมิเตอร์ทางแกน  $c$  จากภาพถ่ายออสซิลเลชันรอบแกน  $c$  ตามรูป 5-4

$n$	$2Y_n$ (ม.ม.)	$\frac{Y_n}{r}$	$\tan^{-1}\left(\frac{Y_n}{r}\right) = \theta_n$	$\sin \theta_n$	$c$ (Å)
1	11.90	0.2077	11.73	0.2033	3.4973
2	25.25	0.4407	23.78	0.4032	3.5268
3	43.60	0.7609	37.27	0.6056	3.5221

เฉลี่ย 3.5154



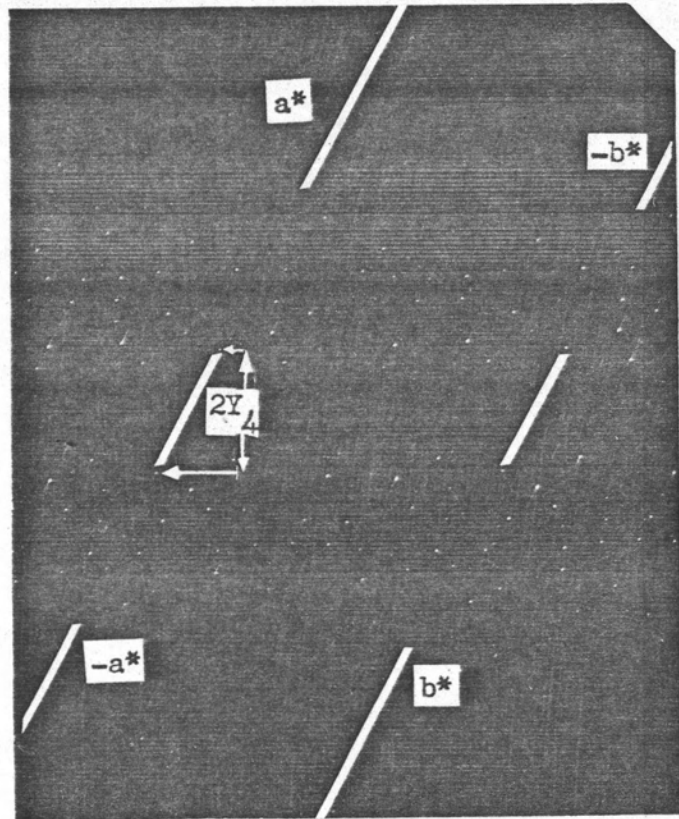
5.1.3 ภาพถ่ายแบบไวชเชินเบิร์ก<sup>(13)</sup> หลังจากถ่ายภาพออสซิลเลชันและคำนวณเพอร์แรมิเตอร์ตามแกนหมุนเรียบร้อยแล้ว จึงเริ่มถ่ายภาพแบบไวชเชินเบิร์กซึ่งมีวิธีการคล้ายกับการถ่ายภาพแบบออสซิลเลชัน ต่างกันตรงที่ว่า การถ่ายภาพแบบไวชเชินเบิร์กนั้นฟิล์มจะเคลื่อนที่ในลักษณะที่สอดคล้องกับการหมุนของผลึกและในการถ่ายภาพแต่ละครั้งจะถ่ายได้แค่หนึ่งเลเยอร์เท่านั้น ฉะนั้นการถ่ายภาพแบบไวชเชินเบิร์กสำหรับเลเยอร์ที่ต้องการจำเป็นต้องกำจัดเลเยอร์อื่นที่ไม่ต้องการทิ้งไปด้วยการใช้ ทั่วกัน เส้นเลเยอร์ ( layer line screen ) เป็นทั่วกัน เมื่อต้องการถ่ายภาพสำหรับเลเยอร์สูงๆคือเลเยอร์ที่ 1, 2, 3, ... ขึ้นไปตามลำดับ จะใช้วิธีมุมเอียงเท่ากัน ( equi-inclination method ) โดยต้องเอียงกล้องเพื่อให้จุดกึ่งระหว่างแกนหมุนของผลึกที่ส่วนกลับกับเลเยอร์ที่ต้องการถ่ายอยู่บนหรือสัมผัสทรงกลมการสะท้อน และต้องเลื่อนทั่วกัน เส้นเลเยอร์ไปเพื่อให้การเลี้ยวเบนของเลเยอร์ที่ต้องการออกมา วิธีการนี้ทำให้การเปรียบเทียบภาพถ่ายสำหรับเลเยอร์ต่างๆทำได้สะดวก มุมที่เอียงกล้องและระยะที่เลื่อนทั่วกัน เส้นเลเยอร์ไปเพื่อการถ่ายภาพสำหรับเลเยอร์สูงๆ คำนวณจากความสัมพันธ์ (5.9) และ (5.10) ตามลำดับ ผลการคำนวณแสดงในตาราง 5-3

$$\mu_n = \sin^{-1} \left[ \frac{\sin \left\{ \tan^{-1} (Y_n/r) \right\}}{2} \right] \quad (5.9)$$

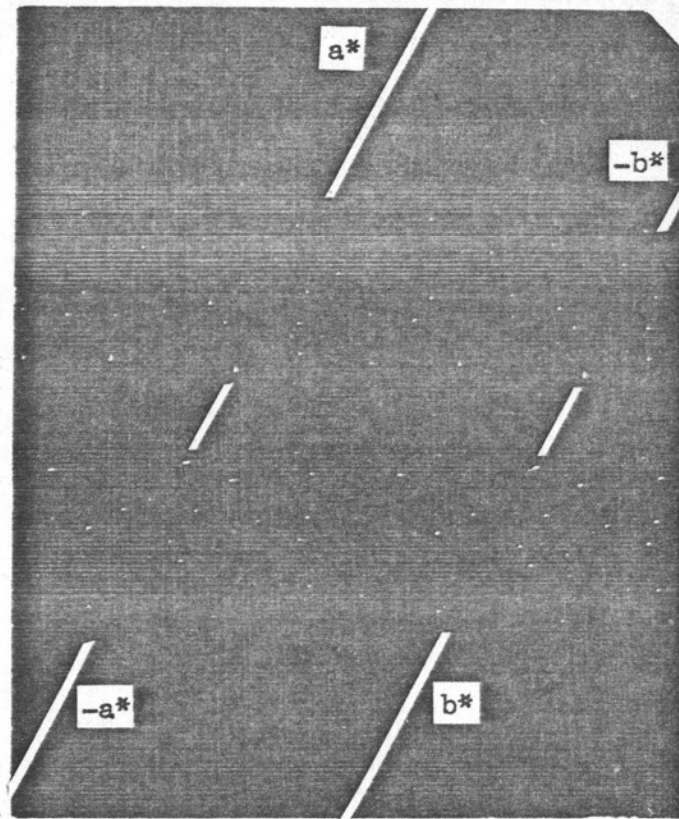
$$S_n = r_s \tan \mu_n \quad (5.10)$$

โดยที่  $\mu_n$  คือ มุมที่เอียงกล้องเพื่อการถ่ายภาพสำหรับเลเยอร์ที่ n  
 $S_n$  คือ ระยะที่เลื่อนทั่วกัน เส้นเลเยอร์ไปเพื่อการถ่ายภาพสำหรับเลเยอร์ที่ n  
 $r_s$  คือ รัศมีของทั่วกัน เส้นเลเยอร์ มีค่า 25.5 มิลลิเมตร

จากภาพถ่ายแบบไวชเชินเบิร์กเมื่อให้ผลึกหมุนรอบแกน c พบว่า เลเยอร์ที่ 0 และ 2 เหมือนกันและเลเยอร์ที่ 1 และ 3 เหมือนกัน ดังนั้น จึงได้แสดงเฉพาะภาพถ่ายเลเยอร์ที่ 0 และ 1 เท่านั้น ดังรูป 5-5 และจะสามารถคำนวณค่าเพอร์แรมิเตอร์ตามแกน a และ b ได้จากภาพถ่ายแบบไวชเชินเบิร์กเลเยอร์ที่ 0 โดยอาศัยความสัมพันธ์ (5.11)



รูป 5-5(ก) ภาพถ่ายแบบไวซเซินเบิร์กสำหรับเลขเออร์ที่ 0 ของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$   
 เมื่อให้ผลึกหมุนรอบแกน  $c$  โดยใช้รังสีเอ็กซ์ของ  $Mo K_\alpha$   
 จุดสะท้อนที่ปรากฏสอดคล้องกับเงื่อนไข  $h + k = 2n$



รูป 5-5(ข) ภาพถ่ายแบบไวซเซ็นเบิร์กสำหรับเลขเออร์ที่ 1 ของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  เมื่อให้ผลึกหมุนรอบแกน c โดยใช้รังสีเอ็กซ์ของ Mo ชนิด  $K_{\alpha}$  จุดสะท้อนที่ปรากฏสอดคล้องกับเงื่อนไข  $h + k = 2n + 1$

ตาราง 5-3 แสดงค่ามุมที่ตองเฉียงกลอง ( $\mu_n$ ) และระยะที่ตองเลื่อน  
 ทั่วกันเส้นเลย์เออร์ ( $S_n$ ) เพื่อการถ่ายภาพไวซเซ็นเบิร์ก  
 สำหรับเลย์เออร์สูงๆเมื่อผลึกหมุนรอบแกน c และใช้รังสีเอ็กซ์  
 ของ  $M\alpha$  ชนิด  $K\alpha$

n	$2Y_n$ ม.ม.	$\frac{Y_n}{r}$	$\tan^{-1}\left(\frac{Y_n}{r}\right) = A_n$	$\sin A_n$	$\mu_n$ องศา	$S_n$ ม.ม.
1	11.90	0.2077	11.73	0.2033	5.83	2.60
2	25.25	0.4407	23.78	0.4032	11.63	5.25
3	43.60	0.7609	37.27	0.6055	17.62	8.10

$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin Y_n} \quad (5.11)$$

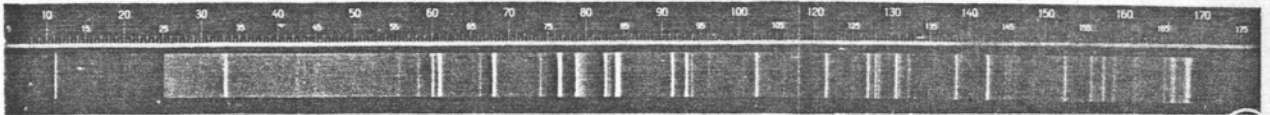
ปรากฏว่าได้ค่าเพอร์แรมิเตอร์ตามแกน a และ b เท่ากัน และค่านวมุม  $\chi$  ซึ่งเป็นมุม  
 ระหว่างแกน a และ b ได้ 90 องศา ค่าเพอร์แรมิเตอร์ตามแกน a และ b แสดงใน  
 ตาราง 5-4

ตาราง 5-4 แสดงค่าเพอร์แรมิเตอร์ตามแกน a และ b ซึ่งเท่ากันค่านวม  
 จากภาพถ่ายไวซเซ็นเบิร์กตามรูป 5-5(ก)

n	$2Y_n$ ม.ม.	$\sin Y_n$	$\xi_n = 2 \sin Y_n$	$a^* = \frac{\xi_n}{n}$ r.l.u.	$a = \frac{\lambda}{a^*}$ (Å)
4	16.55	0.1439	0.2878	0.0720	9.8750
10	42.25	0.3604	0.7208	0.0721	9.8597

ค่าเฉลี่ย 9.8674

5.1.4 ค่ามิตีเซลล์อย่างละเอียด <sup>(14)</sup> จากภาพถ่ายแบบของสซิลเลเซ็นและภาพถ่าย  
 ไวซเซ็นเบิร์กสามารถคำนวณมิตีเซลล์ได้อย่างหยาบๆ และสรุปได้ว่า ผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$   
 อยู่ในระบบเททระกอนเนล สำหรับค่ามิตีเซลล์อย่างละเอียดนั้นได้จากการคำนวณจากภาพถ่าย  
 ผลึกผงที่ได้จากการถ่ายภาพด้วย Guinier - Hägg focusing camera ใช้ Si บริสุทธิ์ 99.9%  
 ( $a = 5.43054 \text{ \AA}$ ) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน ใช้เวลาในการถ่ายภาพประมาณ  $1\frac{1}{2}$  ชั่วโมง  
 ดังรูป 5-6



รูป 5-6 ภาพถ่ายผลึกผง  $Ta_5Ni_4P_4$  ถ่ายด้วย Guinier - Hägg focusing camera  
 ใช้รังสีเอกซ์ชนิด  $Cu K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ )

ข้อมูลที่ได้จากภาพถ่ายผลึกผงเพื่อนำมาคำนวณมิตีเซลล์คือ ตำแหน่งของเส้นการ  
 เลี้ยวเบนบนฟิล์มซึ่งสามารถวัดตำแหน่งได้โดยใช้เครื่องมือวัดที่สร้างขึ้นเองโดยคัดแปลงจาก  
 เครื่องอักษยายรูปธรรมดา สำหรับบนฟิล์มนั้นมีสเกลอ่านได้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิเมตร เมื่อ  
 ฉายฟิล์มผ่านเครื่องวัดตำแหน่งเส้นแล้วสเกลจะถูกขยายให้โตขึ้นและสามารถอ่านได้ละเอียด  
 ถึง 0.01 มิลลิเมตร เมื่อวัดตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์มแล้วจึงเริ่มการคำนวณ  
 ความล่าช้าขั้นต่อไป

ขั้นที่ 1 คำนวณแก้ความผิดพลาดอันเนื่องมาจากการทดลองของข้อมูลขั้นต้นได้แก่  
 ตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนต่างๆ การคำนวณตอนนี้ใช้โปรแกรม CSPHGUNE ซึ่งผลลัพธ์  
 ของโปรแกรมจะแสดงค่า  $d_o$ ,  $\theta_o$  และ  $\sin^2\theta_o$  ของแต่ละเส้น

ขั้นที่ 2 ใช้โปรแกรม CSPHCENE คำนวณ  $\sin^2\theta_o$  สำหรับ hkl ต่างๆ โดย  
 อาศัยข้อมูลทั่วไปที่ทราบแล้ว ได้แก่ มิตีเซลล์และระบบผลึก

ขั้นที่ 3 เปรียบเทียบ  $\sin^2\theta_o$  ของแต่ละเส้นการเลี้ยวเบนที่ไม่ทราบคชนี้มีลเลอ์  
ในขั้นที่ 1 กับ  $\sin^2\theta_c$  ของแต่ละ hkl ในขั้นที่ 2 ถ้า  $\sin^2\theta_o$  มีค่าใกล้เคียงกับ  $\sin^2\theta_c$   
ของ hkl อันไหน ก็พอจะอนุมานได้ว่า เส้นการเลี้ยวเบนนั้นมีคชนี้มีลเลอ์เป็น hkl นั้น  
ขั้นตอนนี้คือ การกำหนดคชนี้มีลเลอ์ของเส้นการเลี้ยวเบนนั่นเอง

ขั้นที่ 4 ใช้โปรแกรม CSPHCENE คำนวณปริมาตรเซลล์อย่างละเอียดด้วยวิธี  
กำลังสองน้อยที่สุดโดยใช้ข้อมูลจากขั้นที่ 1 และขั้นที่ 3

เส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์มที่สามารถวัดได้มีทั้งหมด 52 เส้น เมื่อผ่านการคำนวณ  
จากขั้นที่ 1 ถึงขั้นที่ 4 แล้ว ผลลัพธ์ได้แสดงในตาราง 5-5

ตาราง 5-5 ข้อมูลการเลี้ยวเบนของ  $Ta_5Ni_4P_4$  จากภาพถ่ายผลึกผง

hkl	$S-S_o$	$d_o$	$d_c$	$\sin^2\theta_o$	$\sin^2\theta_c$
	ม.ม.	Å	Å		
110	22.14	6.9786	6.97973	0.01218	0.012178
220	44.65	3.4864	3.48987	0.04881	0.048714
101	47.13	3.3064	3.30578	0.05427	0.054290
	49.00	3.1829		0.05856	
	49.77	3.1347		0.06038	
310	50.04	3.1182	3.12143	0.06102	0.060892
	55.18	2.8347		0.07383	
211	57.03	2.7454	2.74659	0.07872	0.078647
	62.98	2.4940		0.09539	
400	63.68	2.4675	2.46771	0.09744	0.097427
301	65.57	2.3990	2.39998	0.10309	0.103004
330	67.70	2.3264	2.32658	0.10962	0.109606
420	71.54	2.2067	2.20718	0.12183	0.121784
	71.98	2.1938		0.12327	
	72.85	2.1688		0.12613	
321	73.24	2.1578	2.15832	0.12742	0.127361
411	80.29	1.9777	1.97750	0.15169	0.151717
510	82.13	1.9358	1.93583	0.15832	0.158319

hkl	S-S <sub>0</sub>	d <sub>0</sub>	d <sub>c</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>0</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	
	H.H.	Å	Å			
*	82.84	1.9202		0.16090		
	85.09	1.8725		0.16921		
	89.45	1.7871		0.18577		
002	91.25	1.7543	1.75419	0.19279	0.192804	
112	94.34	1.7010	1.70128	0.20506	0.204982	
530	94.83	1.6929	1.69283	0.20730	0.207033	
	96.88	1.6598		0.21535		
*	98.31	1.6376		0.22123		
521	99.21	1.6240	1.62460	0.22496	0.224788	
620	103.62	1.5608	1.56072	0.24354	0.243568	
312	105.97	1.5294	1.52925	0.25364	0.253696	
611	110.51	1.4727	1.47284	0.27355	0.273502	
	111.90	1.4563		0.27974		
	113.96	1.4328		0.28899		
541	115.89	1.4116	1.41133	0.29774	0.297859	
332	116.95	1.4003	1.40067	0.30258	0.302409	
**	550	117.34	1.3962	1.39595	0.30437	0.304461
	118.72	1.3818		0.31071		
422	119.59	1.3730	1.37329	0.31473	0.314588	
640	119.98	1.3691	1.36884	0.31653	0.316639	
*	121.18	1.3572		0.32211		
512	127.37	1.2996	1.29988	0.35125	0.351123	
721	131.47	1.2648	1.26470	0.37088	0.370929	
	133.79	1.2461		0.38209		
	134.25	1.2425		0.38432		
532	137.39	1.2185	1.21813	0.39962	0.399837	
651	141.48	1.1890	1.18903	0.41969	0.419643	
	143.01	1.1784		0.42724		
	143.67	1.1739		0.43050		
622	144.84	1.1661	1.16602	0.43629	0.436372	

hkl	S-S <sub>0</sub>	d	d <sub>c</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>0</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>
	ม.ม.	Å	Å		
811	146.39	1.1560	1.15596	0.44398	0.444000
750	147.70	1.1476	1.14746	0.45048	0.450602
	150.60	1.1297		0.46492	
*	154.19	1.1085		0.48284	

หมายเหตุ \* เป็นเส้นการเลี้ยวเบนที่เกิดจาก Si  
 \*\* เป็นเส้นการเลี้ยวเบนที่มีคชนี้มีลเลอรไคสองจุดอีกจุดหนึ่งคือ 710

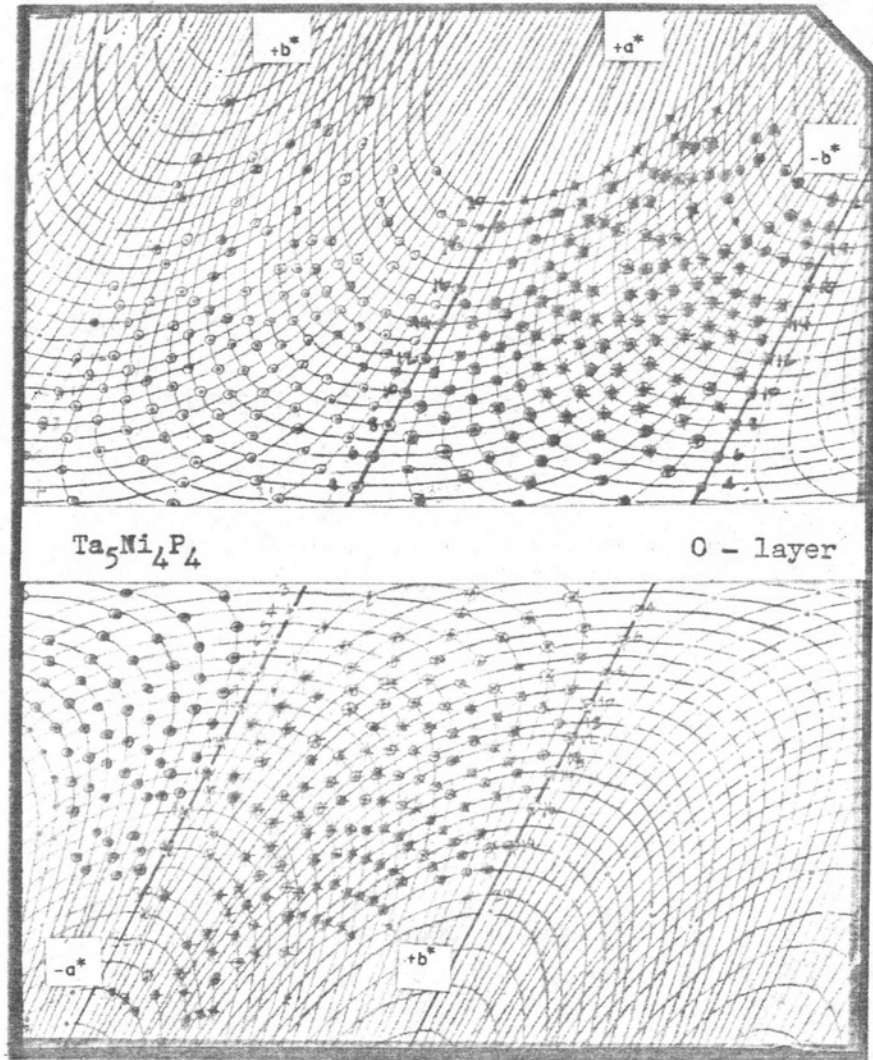
ผลการคำนวณปริมาตรเซลล์โดยใช้ข้อมูลจากเส้นการเลี้ยวเบน 27 เส้นปรากฏว่า  
 โคออร์ดิเนตเป็น

$$a = 9.870(8) \text{ \AA}$$

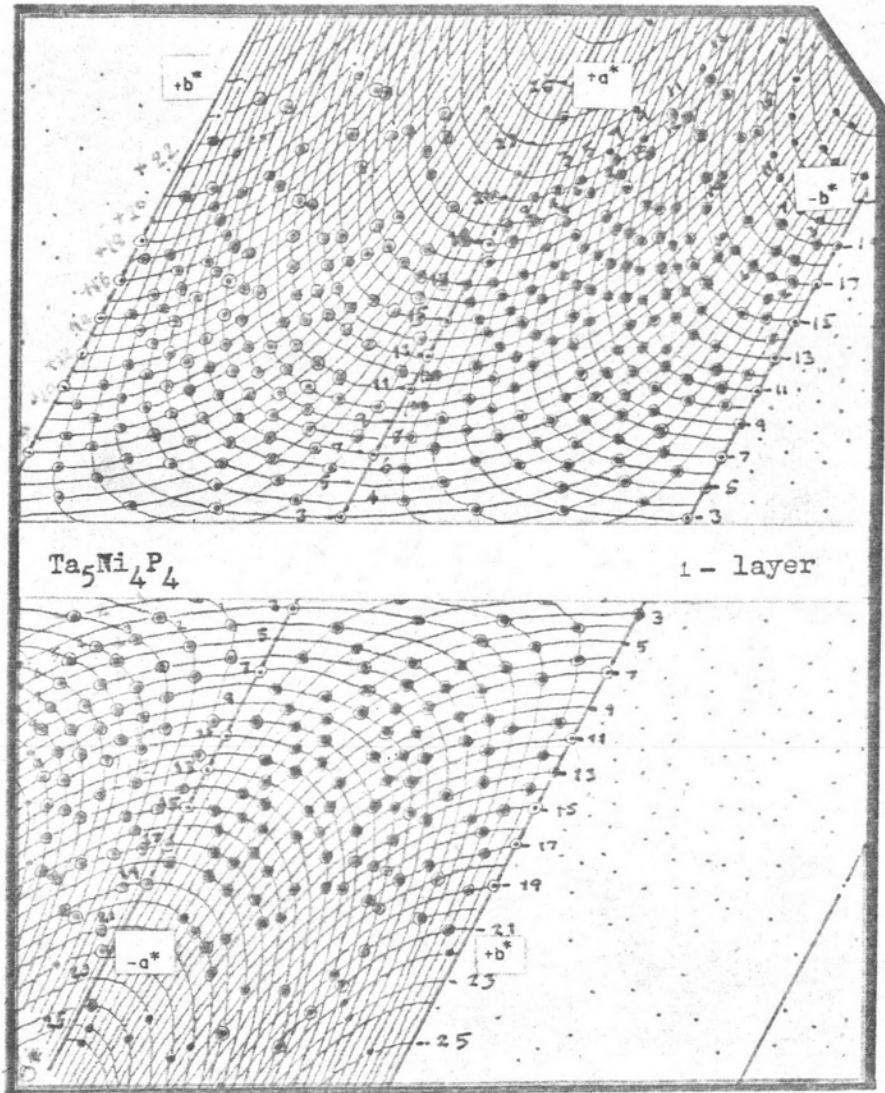
$$c = 3.508(3) \text{ \AA}$$

5.1.5 หมู่สมมาตรสามมิติ <sup>(3,15)</sup> ขณะนี้ข้อมูลหลักทั่วไปของ Ta<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>P<sub>4</sub> ที่ทราบแล้วคือ  
 ความหนาแน่น สัมประสิทธิ์การดูดกลืนคามเส้น จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ มิติเซลล์อย่าง  
 ละเอียกและระบบผลึก ที่ยังไม่ทราบอย่างสุดท้ายคือ หมู่สมมาตรสามมิติ ซึ่งสามารถพิจารณาได้จาก  
 ภาพถ่ายออกสซิดเลเชินผลึกหมุนรอบแกน c และพิจารณาจากเงื่อนไขการพบจุดสะท้อน ก่อนอื่น  
 ต้องทราบคชนี้มีลเลอรของแลททิส์ส่วนกลับหรือจุดสะท้อนบนภาพถ่ายไวซเชินเบิร์กเสียก่อน  
 วิธีการกำหนดคชนี้มีลเลอรของจุดสะท้อนนั้นได้ใช้แผนแสดงแนวไวซเชินเบิร์ก ( Weissenberg  
 chart ) สร้างโคออร์ดิเนต ( coordinate ) ของจุดสะท้อนซึ่งปรากฏว่า ส่วนที่เป็นแกน  
 ของผลึก จุดสะท้อนจะเรียงกันเป็นเส้นตรงมีความชัน ( slope ) ประมาณ 2 และส่วนที่  
 ไม่ใช่แกน จุดสะท้อนจะเรียงกันเป็นเส้นโค้งกึ่งรูป 5-7 จากนั้นจึงกำหนดคชนี้มีลเลอรของ  
 จุดสะท้อนที่เรียงกันเป็นเส้นตรงที่แสดงถึงลักษณะที่เกิดจากแกนของผลึก การกำหนดใช้ความ  
 พยายามหลายครั้งจากการคำนวณค่าเพอร์แรมิเตอร์คามแกนของผลึก เมื่อกำหนดคชนี้มีลเลอร

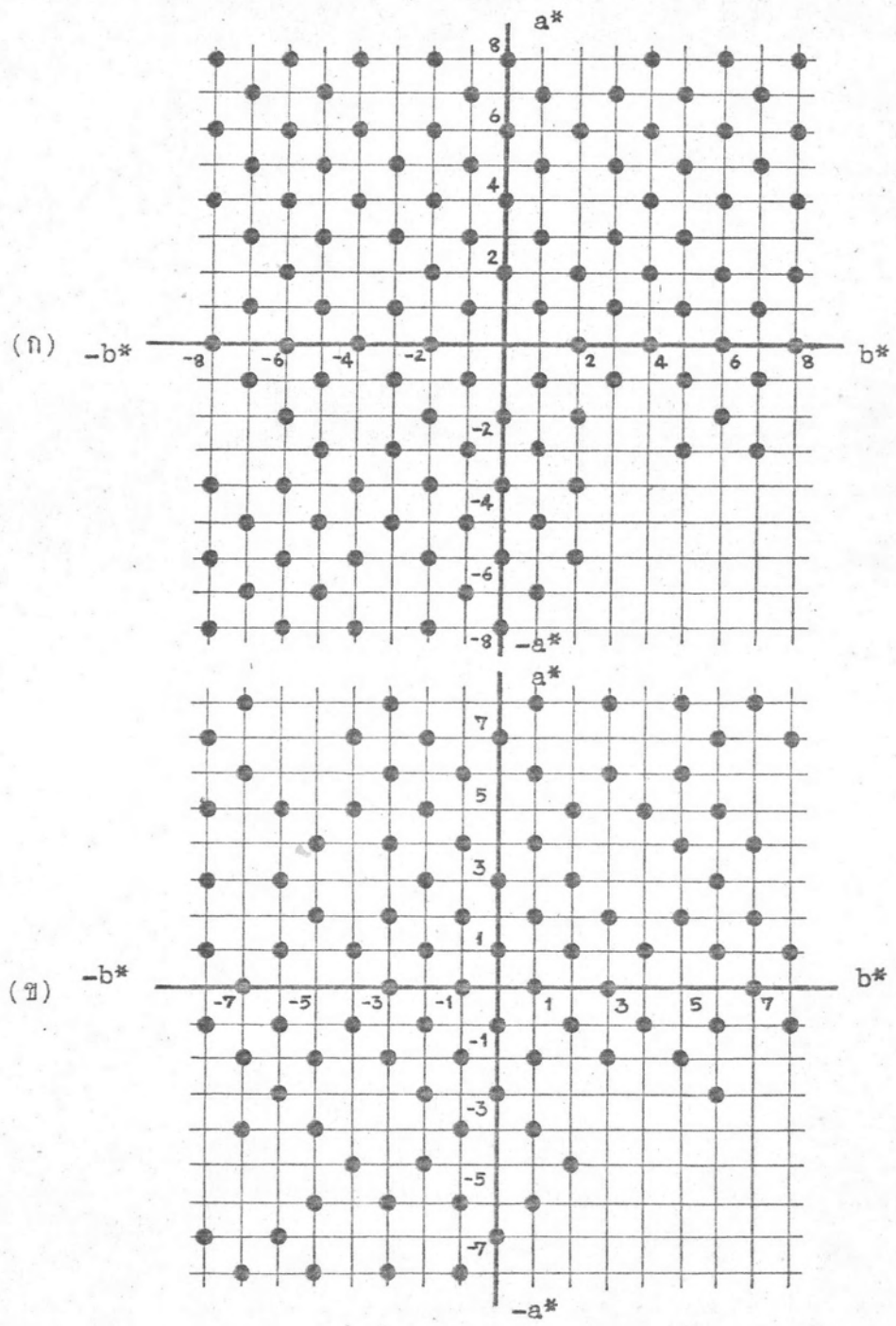




รูป 5-7(ก) แสดงโคออร์ดิเนตของจุดสะท้อนบนภาพถ่ายไวซเชิงเบอร์กที่ถูกสร้างขึ้นโดย  
ใช้แผ่นแสดงแนวไวซเชิงเบอร์ก เลขเออร์ที่ 0



รูป 5-7(ช) แสดงโคออร์ดิเนตของจุดสะท้อนบนภาพถ่ายไวซเซินเบิร์กที่ถูกสร้างขึ้นโดยใช้แผ่นแสดงแนวไวซเซินเบิร์ก เลย์เออร์ที่ 1



รูป 5-8 แลตทิซส่วนกลับของ  $Ta_4Ni_4P$   
 (ก)  $hk0$  เลเยอร์ที่ 0  
 (ข)  $hk1$  เลเยอร์ที่ 1

ของจุดสะท้อนบนแกนผลึกได้แล้ว ก็ชนิมิลเลอร์ของจุดสะท้อนอื่นจะทราบได้โดยปริยาย เมื่อทราบชนิมิลเลอร์ของทุกจุดสะท้อนแล้ว เพื่อความสะดวกจึงนำมาเขียนในระบบแกนที่คังฉาก ดังรูป 5-8

สำหรับผลึกในระบบเททรากอนเนล จะมีหมู่สมมาตรลาวเอ ( Laue symmetry group ) อยู่ 2 หมู่คือ  $4/m$  และ  $4/mmm$  ดังนั้นการพิจารณาหมู่สมมาตรสามมิติของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  ขั้นแรกต้องทราบหมู่สมมาตรลาวเอเสียก่อน จากภาพถ่ายออสซิลเลชันตามรูป 5-4 ทำให้ทราบว่ามิระนาบกระจก ( mirror plane ) ตั้งฉากกับแกน  $c$  และเมื่อพิจารณาจุดสะท้อน  $hkl$  ต่างๆในระนาบแลททิส์ส่วนกลับตามรูป 5-8 โดยดูความเข้มของจุดสะท้อนประกอบค้วจะพบว่า มีแกนหมุน 4 ขนานกับแกน  $c$  และถูกคล้ายกับว่าจะมีระนาบกระจกตั้งฉากกับแกน  $a$  และ  $b$  ค้ว แต่เมื่อตรวจสอบความเข้มของจุดสะท้อนที่มีความสัมพันธ์ผ่านทางระนาบกระจกที่ตั้งฉากกับแกน  $a$  หรือ  $b$  แล้วปรากฏว่าไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงพูดได้ว่า ไม่มีระนาบกระจกตั้งฉากกับแกน  $a$  และ  $b$  ฉะนั้น ผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  จึงมีหมู่สมมาตรลาวเอเป็น  $4/m$

จากการพิจารณาจุดสะท้อน  $hkl$  ต่างๆสามารถสรุปเงื่อนไขการพบจุดสะท้อนได้ ดังตาราง 5-6 สำหรับในหมู่สมมาตรลาวเอ  $4/m$  จะมีหมู่สมมาตรสามมิติอยู่ 3 หมู่ที่แยกกันไม่ออกคือ  $I4$  ,  $I\bar{4}$  และ  $I4/m$  ดังนั้นจึงเลือกให้ผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น  $I4/m$  ทั้งนี้เพราะเป็นหมู่สมมาตรสามมิติที่มีสมมาตรสูงที่สุดซึ่งพบในผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$

ตาราง 5-6 เงื่อนไขในการพบจุดสะท้อนที่ปรากฏในระนาบแลททิส์ส่วนกลับ

จุดสะท้อน	เงื่อนไขในการพบจุดสะท้อน	ผลลัพธ์ของเงื่อนไขในการพบจุดสะท้อน	สัญลักษณ์
$hkl$	$h+k+l=2n$	บอดีเซนเตอร์ ( body centered )	$I$
$hk0$	$h+k=2n$	ระนาบเลื่อน ( glide plane ) ตั้งฉากกับแกน $c$ มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(a+b)/2$	$n$
$00l$	$l=2n$	$4_2$ แกนสกรู ( screw axis ) ขนานกับแกน $c$	$4_2$

## 5.2 การคำนวณโครงสร้างผลึก

ในหัวข้อ 5.1 จะทราบข้อมูลผลึกทั่วไปของ  $Ta_5Ni_4P_4$  ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะได้นำไปใช้ในการคำนวณหาตำแหน่งอะตอมหรือคำนวณโครงสร้างผลึก ดังจะได้อธิบายถึงรายละเอียดของผลการคำนวณไว้ในหัวข้อนี้

5.2.1 การรวบรวมข้อมูลความเข้ม<sup>(3)</sup> ในการคำนวณโครงสร้างผลึก ข้อมูลที่มีความจำเป็นมากคือ ข้อมูลความเข้มในทิศทางการเลี้ยวเบนต่างๆของรังสีเอกซ์ สำหรับการรวบรวมข้อมูลความเข้มกระทำโดยการถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบิร์กเฉพาะเลย์เออร์ที่ 0 และ 1 เท่านั้นดังรูป 5-9 ทั้งนี้ได้ใช้วิธีฟิล์มซ้อน ( multiple - film method) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

เลย์เออร์ที่ 0 จุดที่ 1 ใช้ฟิล์มซ้อนกัน 3 แผ่น ระหว่างแผ่นที่ 1 กับ 2 และแผ่นที่ 2 กับ 3 คั่นด้วยแผ่นทองแดงบางๆความหนา

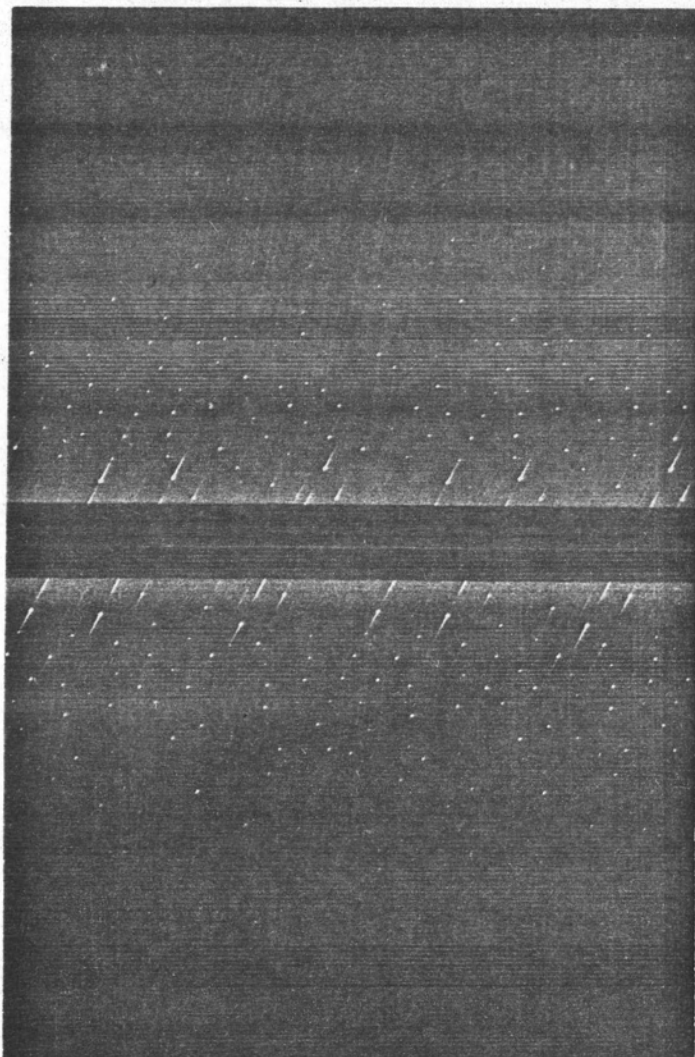
0.05 มิลลิเมตร ใช้เวลาในการถ่ายภาพ 200 ชั่วโมง

จุดที่ 2 ใช้ฟิล์มซ้อนกัน 2 แผ่น ระหว่างแผ่นที่ 1 กับ 2 คั่นด้วยแผ่นทองแดงบางๆความหนา 0.05 มิลลิเมตร ใช้เวลาในการถ่ายภาพ 70 ชั่วโมง

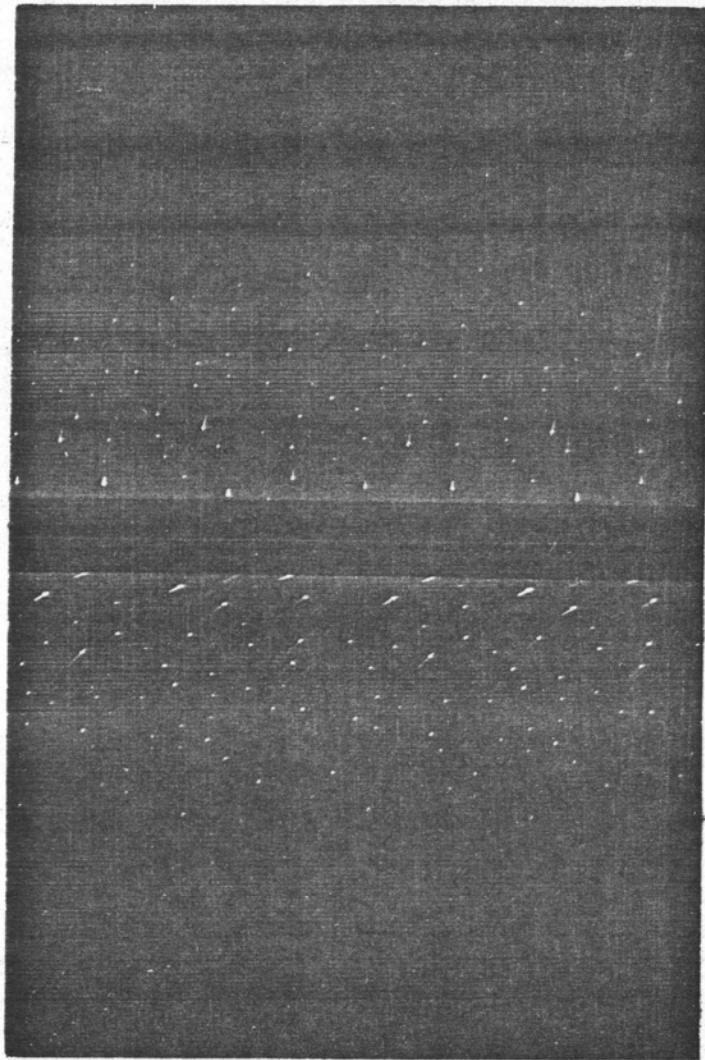
เลย์เออร์ที่ 1 จุดที่ 1 ทำเหมือนจุดที่หนึ่งของเลย์เออร์ที่ 0 ใช้เวลาในการถ่ายภาพประมาณ 200 ชั่วโมง

จุดที่ 2 ทำเหมือนจุดที่ 2 ของเลย์เออร์ที่ 0

จากนั้นวัดความเข้มของจุดสะท้อนทุกจุดที่สังเกตเห็นได้ประเภท  $hk0, \bar{h}k0, h\bar{k}0$  และ  $\bar{h}\bar{k}0$  สำหรับเลย์เออร์ที่ 0 และประเภท  $hk1, \bar{h}k1, h\bar{k}1$  และ  $\bar{h}\bar{k}1$  สำหรับเลย์เออร์ที่ 1 บนฟิล์มทุกแผ่น โดยวัดสัมพันธ์กับสเกลความเข้มมาตรฐานที่สร้างขึ้นเองซึ่งเลือกเอาจุดสะท้อน 510 มาทำสเกลความเข้มมาตรฐาน เสร็จความเข้มของแต่ละจุดสะท้อนบนฟิล์มทุกแผ่นของแต่ละเลย์เออร์แล้วเฉลี่ยความเข้มของแต่ละจุดสะท้อนของทุกประเภทของแต่ละเลย์เออร์อีกครั้ง ทอนสุดท้ายจะได้อัตราความเข้มของจุดสะท้อนประเภท  $hk0$  สำหรับเลย์เออร์ที่ 0 และประเภท  $hk1$  สำหรับเลย์เออร์ที่ 1 เท่านั้นซึ่งเพียงพอสำหรับการนำไปเป็นข้อมูลในการคำนวณโครงสร้าง ปรากฏว่าสามารถรวบรวมได้ 271 จุดสะท้อน ความเข้มของจุดสะท้อน



รูป 5-9(ก) ภาพถ่ายไวซเซินเบิร์กเพื่อรวบรวมข้อมูลความเข้มเมื่อให้ผลึกหมุนรอบแกน  $c$  สำหรับเลเยอร์ที่ 0 ของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$



รูป 5-9(ข) ภาพถ่ายไวซเชินเบิร์กเพื่อรวบรวมข้อมูลความเข้มเมื่อให้ผลึกหมุนรอบแกน c  
สำหรับเลเยอร์ที่ 1 ของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$

ทั้ง 271 จุดนั้นคือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากผลึกในทิศทางต่างๆนั่นเอง เพียงแต่ค่าที่วัดได้ไม่ได้เป็นค่าสัมบูรณ์ ( absolute value ) แต่เป็นค่าที่สัมพันธ์กับ สเกลความเข้มมาตรฐาน ซึ่งเป็นค่าที่นำไปใช้ได้ทันทีเพราะ ในการคำนวณโครงสร้างผลึก ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องทราบค่าสัมบูรณ์ของความเข้ม

5.2.2 การเตรียมคำนวณแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ หลังจากที่ได้วัดความเข้มของ รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนในทิศทางต่างๆได้แล้ว จึงนำไปคำนวณขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้าง โดยใช้ความสัมพันธ์

$$|F_o|_{hkl} = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L \cdot A}} \quad (5.12)$$

โดยที่  $|F_o|_{hkl}$  คือ ขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างในทิศทาง hkl ใดๆ

$I_{hkl}$  คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนในทิศทาง hkl ใดๆ

L คือ แฟคเตอร์ลอเรนซ์ สำหรับการถ่ายภาพแบบไวซเชินเบิร์กที่ใช้วิธี

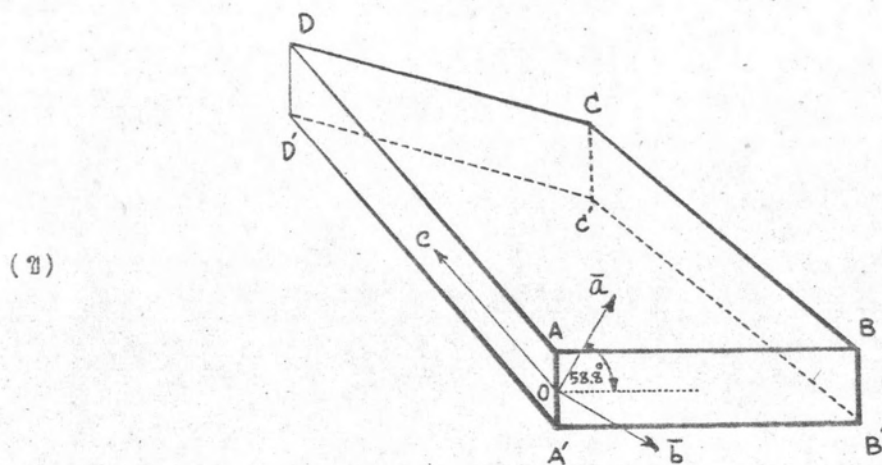
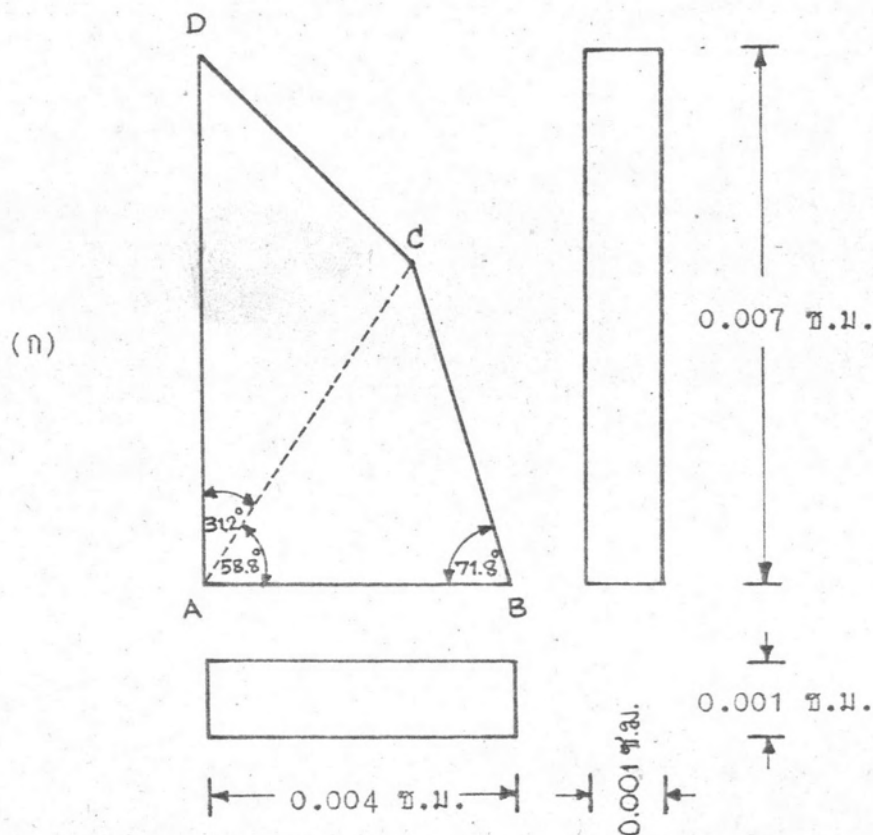
มุมเอียงเท่ากันจะมีค่าเป็น  $\sin^2 \theta / [\sin^2 \theta \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \mu_n}]$

p คือ แฟคเตอร์โพลาไรเซชัน มีค่าเป็น  $(1 + \cos^2 2\theta) / 2$

การคำนวณขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างได้ใช้โปรแกรม CSPHABSW โดยมีความเข้มของรังสีเอ็กซ์เป็นข้อมูล โปรแกรมนี้จะสามารถคำนวณค่า L และ p ได้เอง แต่สำหรับค่าแฟคเตอร์การแพร่รังสี A หรือ ค่าแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ จะมีวิธีการคำนวณให้เลือกได้ 3 แบบดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 คือ การคำนวณที่สมมุติให้ผลึกมีรูปทรงเป็น ทรงกระบอก ทรงกลม แบบสุดท้ายคิดคำนวณจากผลึกจำลองที่มีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกับผลึกจริงมากที่สุด เนื่องจากความจำเป็นที่ว่า ผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  ที่ใช้ในการวิจัยมีลักษณะแบนราบเหมือนใบไม้ การคำนวณแก้การดูดกลืนจึงได้เลือกใช้วิธีหลังสุด ข้อมูลที่จำเป็นมากสำหรับการคำนวณนี้คือ กัมมันตภาพรังสีของระนาบทุกระนาบที่ล้อมรอบผลึกจำลองและระยะระหว่างระนาบทุกระนาบกับจุดกำเนิดที่เลือกให้อยู่ภายในหรือผิวของผลึกจำลอง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องสร้างผลึกจำลองให้มีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกับผลึกจริงที่แสดงในรูป 5-1 ให้มากที่สุด โดยใช้วิธีการที่อธิบายไว้ในบทที่ 2 จะสามารถจำลองผลึกให้มีขนาดและรูปร่าง



กึ่งรูป 5-10(ก) และสามารถกำหนดแกนของผลึกลงในผลึกจำลองอยู่ในลักษณะกึ่งรูป 5-10(ข) ซึ่งทำให้กำหนดค่านีลเลอร์ของระนาบทุกระนาบได้ดังตาราง 5-7



รูป 5-10 (ก) ขนาดผลึกจำลองที่ใช้ในการคำนวณแก่การดูดกลืน  
 (ข) ทิศทางและตำแหน่งของแกนผลึกในผลึกจำลอง

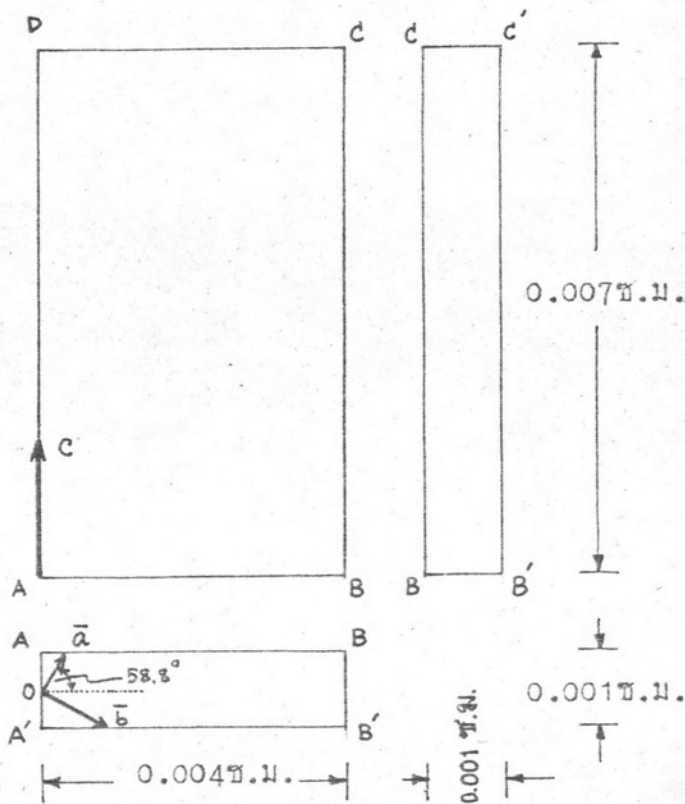
ตาราง 5-7 แสดงดัชนีมีลเลอร์ของระนาบที่ล้อมรอบผลึกจำลองและระยะระหว่างระนาบกับจุดกำเนิด 0

ระนาบ	hkl	ระยะจากจุดกำเนิด 0 $\times 10^{-3}$ ซม.
ABB'A'	0 0 1	0.0
BCC'B'	$\overline{22}$ $\overline{36}$ 5	1.9
CDD'C'	$\overline{7}$ $\overline{12}$ 5	3.5
DAAD'	3 5 0	2.0
ABCD A	$\overline{2}$ 1 0	0.5
$\overline{A}BCD A'$	2 $\overline{1}$ 0	0.5

ค่าในตาราง 5-7 จะเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHABSW สำหรับส่วนที่จะคำนวณแฟคเตอร์แกกการูดิกสันรังสีเอ็กซ์แบบที่คิดคำนวณจากผลึกจำลอง ผลลัพธ์ของโปรแกรมนี้จะแสดงขนาดแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลองที่ได้รับการแก้ไขข้อผิดพลาดต่างๆแล้วและจะถูกเก็บไว้ในเทปคอมพิวเตอร์ (computer tape) เพื่อนำไปเป็นข้อมูลสำหรับโปรแกรมอื่นต่อไป

หลังจากที่ลองใช้ค่าในตาราง 5-7 เป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHABSW เพื่อคำนวณแฟคเตอร์แกกการูดิกสันแล้วปรากฏว่า โปรแกรมไม่ทำงาน สันนิษฐานว่า อาจเป็นเพราะทิศทางการจัดตัวของแกนผลึกภายในผลึกจำลองกับรูปทรงของผลึกจำลองเองเป็นไปในลักษณะที่ขัดแย้งกับลักษณะที่ควรจะเป็นตามธรรมชาติ กล่าวคือ ถ้าพิจารณารูป 5-10(ข) แล้วแกน a หรือ b ซึ่งอยู่ในระนาบเดียวกับระนาบ ABB'A' นั้นควรจะขนานกับด้าน AA' หรือ AB แต่การแก้ปัญหาการไม่ยอมทำงานของโปรแกรม CSPHABSW นี้ได้มุ่งไปที่รูปทรงของผลึกจำลองเป็นหลักเพราะการที่คิดจะขยับแกนของผลึกให้อยู่ในลักษณะที่ควรเป็นนั้นน่าจะทำให้ผลการคำนวณแฟคเตอร์การแพร่รังสีในทิศทางการเลี้ยวเบนต่างๆผิดพลาดมากกว่า หลังจากทดลองใช้รูปทรงผลึกจำลองต่างๆเพื่อคำนวณแฟคเตอร์การแพร่รังสี ปรากฏว่ารูปทรงผลึกที่

ใช้ได้ ใกล้เคียงในรูป 5-11 และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่ล้อมรอบผลึกจำลองใหม่นี้ได้แสดงในตาราง 5-8



รูป 5-11 ขนาดและรูปร่างของผลึกจำลองใหม่ที่ใช้ในการคำนวณแฟกเตอร์การแพร่รังสี

ตาราง 5-8 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่ล้อมรอบผลึกจำลองใหม่และระยะจากทุกระนาบถึงจุดกำเนิด 0

ระนาบ	hkl	ระยะจากจุดกำเนิด 0 $\times 10^{-3}$ ซม.
ABB'A'	0 0 $\bar{1}$	0.0
BCC'B'	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	4.0
CDD'C'	0 0 1	7.0
DAAD'	1 2 0	0.0
ABCD A	$\bar{2}$ 1 0	0.5
A'B'C'D'	2 $\bar{1}$ 0	0.5

5.2.3 การหาค่าแห่งอะตอมโดยใช้ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน ( Patterson function ) เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่า ครึ่งตำแหน่งที่เป็นศูนย์กลางของอะตอมจะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง ดังนั้น การคำนวณโครงสร้างผลึกจะหมายถึง การคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่างๆภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกนั่นเอง ความหนาแน่นอิเล็กตรอนนั้นสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ (3)

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o|_{hkl} e^{i\alpha_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.13)$$

เมื่อ  $x,y,z$  คือ โคออร์ดิเนตแฟรคชันนัล ( fractional coordinate ) มีค่าเท่ากับ  $aX, bY, cZ$  ตามลำดับ เมื่อ  $a, b$  และ  $c$  เป็นเพอร์แรมิเตอร์ตามแกน  $a, b$  และ  $c$  และ  $X, Y, Z$  เป็นโคออร์ดิเนตสัมบูรณ์ ( absolute coordinate )

$\rho(x,y,z)$  คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $(x,y,z)$

$V$  คือ ปริมาตรในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก

$\alpha_{hkl}$  คือ เฟสของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง

จากหัวข้อ 5.2.2 ทราบขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลองในทิศทาง การเลี้ยวเบนต่างๆเท่านั้น ซึ่งไม่เป็นการเพียงพอที่จะนำมาคำนวณโครงสร้างผลึกหรือคำนวณ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนตามสมการ (5.13) เพราะจะเห็นว่า เฟสของแฟคเตอร์โครงสร้าง จากการทดลอง  $\alpha_{hkl}$  นั้นไม่อาจทราบได้จากการทดลอง ในปี ค.ศ. 1935 เอ.แอล. แพทเทอร์สัน ( A.L. Patterson ) ได้เสนอวิธีแก้ปัญหานี้ โดยการคิดคำนวณเฉลี่ยผลคูณ ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สองตำแหน่งซึ่งยังผลให้เกิดเป็นฟังก์ชันใหม่ที่มีความหมาย ใหม่และไม่มีเทอม  $\alpha_{hkl}$  รวมอยู่ด้วย ฟังก์ชันนี้เรียกว่า ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน ใช้สัญลักษณ์  $P(u,v,w)$  มีค่าดังนี้ (16)

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o|_{hkl}^2 e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (5.14)$$

โดยที่  $u, v, w$  คือ โคออร์ดิเนตในทวิงแพทเทอร์สัน ( Patterson space ) มีค่าเป็น  $x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2$  ตามลำดับ เมื่อ  $(x_1, y_1, z_1)$  และ  $(x_2, y_2, z_2)$  เป็นตำแหน่ง 2 ตำแหน่งที่กำลังพิจารณาผลคูณความหนาแน่นอิเล็กตรอน

เมื่อฟังก์ชันแพทเทอร์สันมีความเป็นมาคงกล่าวข้างต้นนั้น มันจึงมีความหมายทางฟิสิกส์ต่างไปจากฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอน  $\rho(x, y, z)$  กล่าวคือ  $\rho(x, y, z)$  ทำหน้าที่แจกแจง ( distribution ) ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนในทวิงผลึก ( crystal space ) ซึ่งตรงตำแหน่งศูนย์กลางของอะตอมจะมีค่า  $\rho(x, y, z)$  สูงมาก แต่  $P(u, v, w)$  จะทำหน้าที่แจกแจงความหนาแน่นเวกเตอร์ ( vector density ) ระหว่างอะตอมในทวิงแพทเทอร์สันซึ่งจะมีค่าสูงมากเมื่อ  $u, v, w$  เป็นส่วนประกอบของเวกเตอร์ระหว่างอะตอม ดังนั้น การคำนวณฟังก์ชันแพทเทอร์สัน จึงเป็นหนทางหนึ่งที่สามารถค้นหาตำแหน่งอะตอมในผลึกได้โดยเฉพาะอะตอมที่มีเลขอะตอม ( atomic number ) สูงๆ โดยที่ไม่ต้องคำนึงถึงเฟสของแพคเตอร์โครงสร้างเลย แต่การคำนวณใน 3 มิติ หรือคำนวณ  $P(u, v, w)$  ตามสมการ (5.14) นั้นเป็นการคำนวณที่ยุ่งยากเกินไปสำหรับกรณีนี้ การคำนวณใน 2 มิติ จะสะดวกกว่าอีกทั้งให้ผลเหมือนกับการคำนวณใน 3 มิติ

เพื่อให้การคำนวณฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 2 มิติมีความสะดวกมากขึ้นอีก ทั้งยังให้ผลคุ้มค่ามากที่สุดด้วย สำหรับผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  จึงได้พิจารณาคำนวณเซกชันฮาร์คเกอร์ ( Harker section ) โดยดูจากโคออร์ดิเนตในหมู่สมมาตรสามมิติ  $I4/m$  จากตอนต้นของหัวข้อ 5.1 ทราบว่า ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วย  $Ta_5Ni_4P_4$  ทั้งหมด 2 หน่วยสูตร ดังนั้น ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบด้วย Ta 10 อะตอม Ni 8 อะตอม และ P 8 อะตอม รวมทั้งหมด 26 อะตอม พบว่า Ta, Ni และ P อย่างละ 8 อะตอมสามารถบรรจุลงไปในตำแหน่งพิเศษ 8h ได้เท่านั้นและ Ta อีก 2 อะตอมสามารถบรรจุลงไปในตำแหน่งพิเศษ 2b ได้ครบพอดี 26 อะตอม สำหรับตำแหน่งพิเศษ 8h มีค่าโคออร์ดิเนตของตำแหน่งสมมูลย์ ( coordinates of equivalent position ) เป็น  $x, y, 0 ; \bar{x}, \bar{y}, 0 ; \bar{y}, x, 0 ; y, \bar{x}, 0 ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$  โดยใช้ค่าโคออร์ดิเนตเหล่านี้พิจารณาเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ ( Harker vector ) ได้ดังตาราง 5-9 ผลปรากฏว่าเซกชันฮาร์คเกอร์ที่ต้องคำนวณคือ  $P(u, v, 0)$  ดังนั้น จึงคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สันเฉพาะหนึ่งหน่วยอสมมาตร ( asymmetric unit ) ที่  $u = 0$  ถึง 0.5

	$x, y, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$\bar{y}, x, 0$	$y, \bar{x}, 0$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$
$x, y, 0$	$0, 0, 0$	$-2x, -2y, 0$	$-x-y, x-y, 0$	$-x+y, -x-y, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$-2x + \frac{1}{2},$ $-2y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$-x-y + \frac{1}{2},$ $x-y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$-x+y + \frac{1}{2},$ $-x-y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$
$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$2x, 2y, 0$	$0, 0, 0$	$x-y, x+y, 0$	$x+y, -x+y, 0$	$2x + \frac{1}{2},$ $2y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$-y+x + \frac{1}{2},$ $x+y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$x+y + \frac{1}{2},$ $-x+y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$
$\bar{y}, x, 0$	$x+y, y-x, 0$	$y-x, -y-x, 0$	$0, 0, 0$	$2y, -2x, 0$	$x+y + \frac{1}{2},$ $-x+y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$-x+y + \frac{1}{2},$ $-x-y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$2y + \frac{1}{2},$ $-2x + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$
$y, \bar{x}, 0$	$x-y, y+x, 0$	$-x-y, -y+x, 0$	$-2y, 2x, 0$	$0, 0, 0$	$-x+y + \frac{1}{2},$ $x+y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$-x-y + \frac{1}{2},$ $x-y + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$-2y + \frac{1}{2},$ $2x + \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-2x - \frac{1}{2},$ $-2y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-y-x - \frac{1}{2},$ $x-y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$y-x - \frac{1}{2},$ $-x-y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$0, 0, 0$	$-2x, -2y, 0$	$-x-y, x-y, 0$	$-x+y, -x-y, 0$
$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$	$2x - \frac{1}{2},$ $2y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$x-y - \frac{1}{2},$ $x+y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$y+x - \frac{1}{2},$ $-x+y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$2x, 2y, 0$	$0, 0, 0$	$x-y, x+y, 0$	$x+y, -x+y, 0$
$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$	$x+y - \frac{1}{2},$ $-x+y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$y-x - \frac{1}{2},$ $-y-x - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$2y - \frac{1}{2},$ $-2x - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$x+y, y-x, 0$	$-x+y, -y-x, 0$	$0, 0, 0$	$2y, -2x, 0$
$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$	$x-y - \frac{1}{2},$ $y+x - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-x-y - \frac{1}{2},$ $x-y - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-2y - \frac{1}{2},$ $2x - \frac{1}{2},$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$x-y, y+x, 0$	$-x-y, -y+x, 0$	$-2y, 2x, 0$	$0, 0, 0$

ตาราง 5-9 แสดงเวกเตอร์อาร์คเกอร์ที่ค่าแห่งพิเศษ 8h ของหมู่สมมาตรสามมิติ I<sub>4</sub>/m

และ  $v = 0$  ถึง  $0.5$  โดยที่  $w = 0$  ดังรูป 5-11 การคำนวณใช้โปรแกรม CSPHFOUR โดยมีผลลัพธ์จากโปรแกรม CSPHABSW เป็นข้อมูล

เมื่อพิจารณาแผนภาพแพทเทอร์สัน  $P(u, v, 0)$  จะเห็นว่าพิกัดกระจายอยู่มากพอสมควร และความสูงของพิกัดที่จุดกำเนิดกำหนดค่าเป็น 999 การที่จะชี้ว่าพิกัดไหนเป็นพิกัดปลายเวกเตอร์ที่เกิดจากอะตอมอะไรกับอะโรนนั้นอาจอาศัยจากการคำนวณความสูงของพิกัดนี้ (16)

$$\text{ความสูงของพิกัดในแผนภาพแพทเทอร์สัน} = \frac{Z_j Z_k}{\sum_i Z_i^2} \times \text{ความสูงของพิกัดที่จุดกำเนิด} \quad (5.15)$$

เมื่อ  $Z_j$  และ  $Z_k$  เป็นเลขอะตอมของอะตอม  $k$  และ  $j$  ตามลำดับถ้าเป็น  $Z_{Ta} = 73$ ,  $Z_{Ni} = 28$  และ  $Z_P = 18$  ปรากฏว่าคำนวณความสูงของพิกัดที่เกิดจากอะตอม  $Ta$  กับ  $Ta$  ใดเป็น 420 เมื่อนำไปตรวจดูในแผนภาพแพทเทอร์สัน พิกัดที่มีความสูง 362 จะมีค่าใกล้เคียงกับ 420 ที่คำนวณโดยใช้สมการ (5.15) มากที่สุด ซึ่งอนุมานได้ว่า พิกัดที่เกิดจากอะตอม  $Ta$  กับ  $Ta$  มีโคออร์ดิเนตในห้วงแพทเทอร์สันเป็น  $(0.06, 0.32, 0)$  ค่า  $0.06, 0.32$  และ  $0$  นั้นคือส่วนประกอบของเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์นั่นเอง เมื่อตรวจดูเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ในตาราง 5-9 เฉพาะที่  $w = 0$  ด้วยการให้ความพยายามทดลองแทนค่าส่วนประกอบของเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ที่ทราบค่าแล้วนั้นลงไป ในเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ที่ไม่ทราบที่ประกอบด้วย  $x$  และ  $y$  ซึ่งเป็นโคออร์ดิเนตแปรผันในห้วงผลึกแล้วสร้างเป็นสมการได้ทั้งหมด 24 ชุด แต่เลือกมาเพียง 8 ชุดเท่านั้น เพราะที่เหลือจะซ้ำกับที่เลือกมาพิจารณา สมการในแต่ละชุดที่เลือกมาจะสามารถแก้สมการหาค่า  $x$  และ  $y$  ได้ เช่น

$$x - y = 0.06$$

$$x + y = 0.32$$

$$\text{แก้สมการได้เป็น} \quad x = 0.19$$

$$\text{และ} \quad y = 0.13$$

เพราะฉะนั้น  $x$  และ  $y$  แต่ละตัวจะมีค่าได้ 8 ค่า พบว่าค่า  $x$  และ  $y$  ที่หาได้ทั้งหมดแบ่งออกเป็น 2 พวก ซึ่งทำให้พิกัดที่เกิดจากอะตอม  $Ta$  กับ  $Ta$  ที่มีโคออร์ดิเนต  $(0.06, 0.32, 0)$  ในห้วงแพทเทอร์สันสอดคล้องกับเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ 2 พวกเช่นกัน ดังตาราง 5-10





ตาราง 5-10 แสดงเวกเตอร์ฮาร์ตเงอร์ 2 พวกที่สอดคล้องกับ  $(0.06, 0.32, 0)$  และค่า  $x, y$  ในแต่ละพวก

พวกที่ 1			พวกที่ 2		
เวกเตอร์ฮาร์ตเงอร์	x	y	เวกเตอร์ฮาร์ตเงอร์	x	y
$x-y, x+y, 0$	0.19	0.13	$2x, 2y, 0$	0.03	0.16
$y-x, -y-x, 0$	-0.19	-0.13	$-2x, -2y, 0$	-0.03	-0.16
$x+y, y-x, 0$	-0.13	0.19	$2y, -2x, 0$	-0.16	0.03
$-x-y, -y+x, 0$	0.13	-0.19	$-2y, 2x, 0$	0.16	-0.03

เนื่องจากผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  มีโครงสร้างแบบเดียวกับ  $Nb_5Cu_4Si_4^{(1)}$  จึงได้เลือกให้  $(0.06, 0.32, 0)$  สอดคล้องกับเวกเตอร์ฮาร์ตเงอร์พวกที่ 1 ซึ่งทำให้ทราบตำแหน่งอะตอม Ta ในห้องผลึกที่อยู่ ณ ตำแหน่งพิเศษ 8h เป็น  $(0.19, 0.13, 0)$  ส่วนฟลักซ์ที่เกิดจากอะตอม Ni กับ Ni และ P กับ P ไม่สามารถคัดลึกลงได้จากแผนภาพแพทเทิร์น

จากค่าโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัล  $(0.19, 0.13, 0)$  ของอะตอม Ta จะสามารถต่อเติม (generate) ค่าโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลของอะตอม Ta ซึ่งมีตำแหน่งสมมูลย์ได้อีก 7 อะตอมโดยใช้ค่าโคออร์ดิเนตของตำแหน่งสมมูลย์สำหรับตำแหน่งพิเศษ 8h ดังแสดงในตาราง 5-11

ตาราง 5-11 แสดงโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลของอะตอม Ta(I) ( หมายถึงอะตอม Ta ชุดที่หนึ่ง ) ทั้งหมด 8 อะตอมที่ได้จากแผนภาพแพทเทิร์น

อะตอม	x	y	z
Ta <sub>1</sub>	0.19	0.13	0
Ta <sub>2</sub>	0.81	0.87	0
Ta <sub>3</sub>	0.87	0.19	0
Ta <sub>4</sub>	0.13	0.81	0
Ta <sub>5</sub>	0.69	0.63	0.50
Ta <sub>6</sub>	0.31	0.37	0.50
Ta <sub>7</sub>	0.37	0.69	0.50
Ta <sub>8</sub>	0.63	0.31	0.50

### 5.2.4 การหาค่าแห่งอะตอมโดยคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน (3)

จากการคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สันทำให้ทราบค่าแห่งอะตอม Ta(I) ทั้งหมด 8 อะตอมก็แสดงในตาราง 5-11 ส่วน Ta(II) (หมายถึง อะตอม Ta ชุดที่สอง) ทั้งหมด 2 อะตอมอยู่ ณ. ค่าแห่งพิเศษ 2b มีโคออร์ดิเนตของค่าแห่งสมมูลย์เป็น  $(0,0,0.5)$  และ  $(0.5,0.5,1)$  ดังนั้นขณะนี้จะทราบค่าแห่งอะตอมของ Ta ทุกอะตอม สำหรับค่าแห่งของ Ni และ P อย่างละ 8 อะตอมในชั้นนี้ไม่สามารถหาได้ จึงต้องดำเนินการค้นหาขั้นต่อไปด้วยการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนใช้เฟสของแพคเคอร์โครงสร้างที่ได้จากอะตอม Ta ทั้ง 10 อะตอม

การหาค่าคำนวณเฟสของแพคเคอร์โครงสร้างจากค่าแห่งอะตอม Ta 10 อะตอมที่ได้จากแผนภาพแพทเทอร์สันนั้น จะใช้โปรแกรม CSPHISQ ผลลัพธ์จะถูกเก็บไว้ในเทปคอมพิวเตอร์ซึ่งจะเป็นข้อมูลสำหรับโปรแกรม CSPHFOUR เพื่อการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่อไป

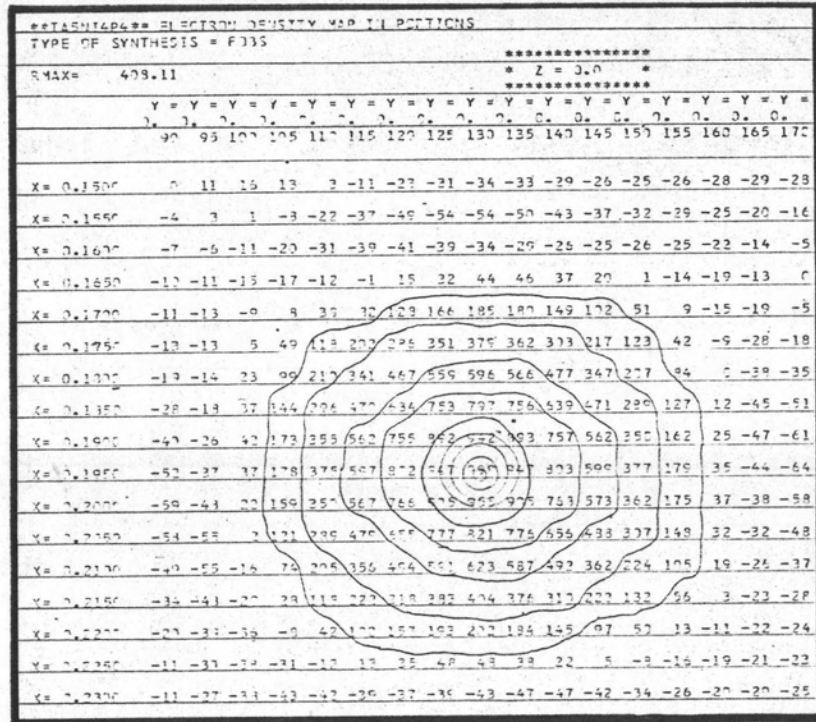
เลือกคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนเฉพาะที่  $z = 0$  โดยคำนวณภายในหนึ่งหน่วยอสมมาตรซึ่งมี  $x = 0$  ถึง  $0.5$  และ  $y = 0$  ถึง  $0.5$  เพราะการคำนวณเพียงแค่นี้ก็จะให้ข้อมูลโครงสร้างครบสมบูรณ์ ก็แสดงในรูป 5-12 ซึ่งจะพบว่าพีคของอะตอม Ni และ P ปรากฏเด่นชัดที่โคออร์ดิเนตแฟรคชันนัล  $(0.09, 0.40, 0)$  และ  $(0.45, 0.24, 0)$  ตามลำดับ โดยที่โคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลนี้สามารถต่อเติมจนกระทั่งครบทุกอะตอมในชุดค่าแห่งสมมูลย์เดียวกันได้เช่นเดียวกับอะตอม Ta(I) ตามตาราง 5-12

ตาราง 5-12 แสดงโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลของอะตอม Ni และ P ที่คำนวณได้จากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน

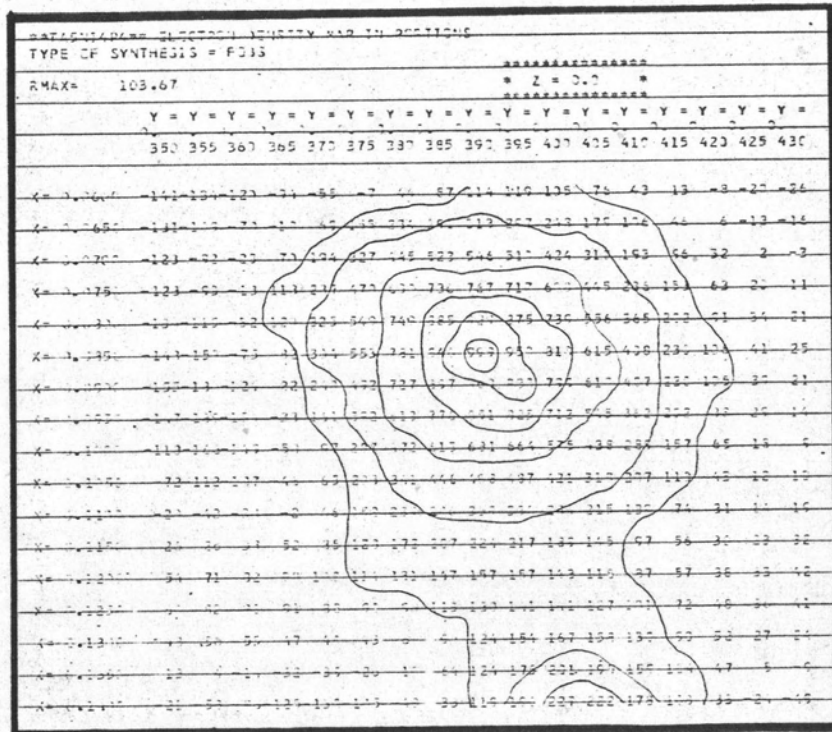
อะตอม	x	y	z
Ni <sub>1</sub>	0.09	0.40	0
Ni <sub>2</sub>	0.91	0.60	0
Ni <sub>3</sub>	0.60	0.09	0
Ni <sub>4</sub>	0.40	0.91	0
Ni <sub>5</sub>	0.59	0.90	0.50
Ni <sub>6</sub>	0.41	0.10	0.50
Ni <sub>7</sub>	0.10	0.59	0.50
Ni <sub>8</sub>	0.90	0.41	0.50

อะตอม	x	y	z
P <sub>1</sub>	0.45	0.24	0
P <sub>2</sub>	0.55	0.76	0
P <sub>3</sub>	0.76	0.45	0
P <sub>4</sub>	0.24	0.55	0
P <sub>5</sub>	0.95	0.74	0.50
P <sub>6</sub>	0.05	0.26	0.50
P <sub>7</sub>	0.26	0.95	0.50
P <sub>8</sub>	0.74	0.05	0.50





รูป 5-12(ข) แผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ Ta<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>P<sub>4</sub> บนระนาบที่ z=0 เฉพาะบริเวณตำแหน่งอะตอม Ta(I)



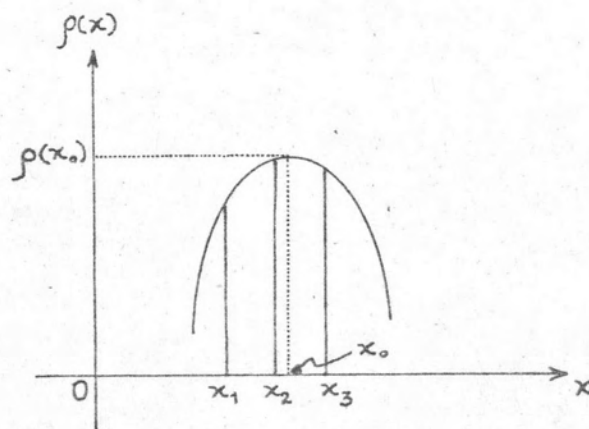
รูป 5-12(ค) แผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ Ta<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>P<sub>4</sub> บนระนาบที่ z=0 เฉพาะบริเวณที่เป็นตำแหน่งอะตอม Ni



### 5.3 การปรับโครงสร้าง

หลังจากคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วปรากฏว่าได้ตำแหน่งอะตอม  $N_1$  และ  $P$  เพิ่มขึ้นมา เป็นอันว่า เมื่อถึงขั้นนี้จะทราบตำแหน่งอะตอมครบทุกตัวภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ การคำนวณโครงสร้างผลึกจึงได้ยุติลงครั้งนี้ แต่ตำแหน่งอะตอมที่คำนวณได้ทั้งหมดยังคงคลาดเคลื่อนอยู่ทั้งนี้เนื่องมาจากข้อจำกัดในการคำนวณที่ทำให้การบอกตำแหน่งสูงสุดของพีคในแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนไม่ตรงกับความเป็นจริงในธรรมชาติของการแจกแจงของอิเล็กตรอนในอะตอมได้ในบางกรณี ดังนั้น จึงต้องมีการคำนวณปรับตำแหน่งอะตอมที่คำนวณได้จากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนให้ถูกต้องมากขึ้นด้วยวิธีการของบูธ และเมื่อคำนึงถึงอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่มีผลต่อความถูกต้องของตำแหน่งอะตอมแล้วจึงได้ปรับตำแหน่งอะตอมอีกครั้งด้วยวิธีการกำลังสองน้อยที่สุด

5.3.1 การปรับโดยวิธีการของบูธ <sup>(3)</sup> เป็นการปรับขั้นแรกอย่างคร่าวๆ ถ้าพิจารณาใน  $r$  มิติ คือ พิจารณา  $\rho(x)$  โดยดูกราฟระหว่าง  $\rho(x)$  กับ  $x$  แล้วบูธคิดว่า บริเวณที่เป็นตำแหน่งอะตอมฟังก์ชัน  $\rho(x)$  ควรจะมีลักษณะเป็นรูป พาราโบลา (parabola) ดังรูป 5-13 ตรงตำแหน่ง  $x = x_0$  ควรจะเป็นตำแหน่งศูนย์กลางของอะตอม แต่ในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนอาจจะคำนวณเฉพาะตำแหน่งที่  $x = x_1, x_2$  และ  $x_3$  ตามลำดับ ฉะนั้นบนแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเห็นพีคสูงสุดตรงตำแหน่ง  $x = x_2$



รูป 5-13 แสดงค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนตรงบริเวณตำแหน่งอะตอม

ซึ่งที่จริงแล้วไม่ใช่ตำแหน่งศูนย์กลางของอะตอม วิธีการของบูธในการปรับตำแหน่งอะตอม จึงเป็นความพยายามที่จะบอกตำแหน่งสูงสุดของพีคในแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนด้วยการ คำนวณค่าที่ต่างกันระหว่าง  $x_2$  กับ  $x_0$  แล้วนำมาแก้ไขตำแหน่ง  $x_2$  ให้เป็น  $x_0$  ซึ่งเป็น ตำแหน่งศูนย์กลางของอะตอมที่แท้จริง

โดยการนำเอาวิธีการของบูธมาใช้ปรับตำแหน่งอะตอมที่ปรากฏบนแผนภาพความ หนาแน่นอิเล็กตรอนตามรูป 5-12(ก) ปรากฏว่า ค่าโคออร์ดิเนตของอะตอมทั้งหมดที่ได้ จะเปลี่ยนไปดังตาราง 5-13

ตาราง 5-13 แสดงค่าโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลของอะตอมทุกตัวของ  $Ta_5Ni_4P_4$  ก่อนและ หลังการปรับด้วยวิธีการของบูธ

อะตอม	โคออร์ดิเนตจากแผนภาพ ความหนาแน่นอิเล็กตรอน			โคออร์ดิเนตหลังจาก ปรับโดยวิธีการของบูธ		
	x	y	z	x	y	z
Ta(I)	0.19	0.13	0	0.1945	0.1304	0
Ta(II)	0	0	0.5	0	0	0.5
Ni	0.09	0.40	0	0.0992	0.3922	0
P	0.45	0.24	0	0.4456	0.2396	0

ต่อไปนำค่าตำแหน่งอะตอมทั้งหมดที่ได้ในขั้นนี้มาเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHLSQ เพื่อคำนวณเฟสของแฟคเตอร์โครงสร้าง ผลลัพธ์จะเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHFOUR เพื่อคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนอีกครั้ง ใ้ดังรูป 5-12(ข), (ค) และ (ง) ปรับ ตำแหน่งอะตอมด้วยวิธีการของบูธ ใ้ค่าตำแหน่งอะตอมใหม่ที่ขึ้นถึงแสดงในตาราง 5-14

ตาราง 5-14 แสดงค่าโคออร์ดิเนตแฟรคชันนัลของอะตอมทุกตัวของ  $Ta_5Ni_4P_4$  หลังจาก ปรับโดยวิธีการของบูธจากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนครั้งที่ 2

อะตอม	x	y	z
Ta(I)	0.19535	0.1300	0
Ta(II)	0	0	0.5
Ni	0.08595	0.39025	0
P	0.44420	0.23895	0

5.3.2 การปรับโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด<sup>(3)</sup> เป็นการปรับขั้นต่อไปซึ่งมีความแม่นยำสูง ค่าแห่งอะตอมทั้งหมดที่ได้จากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนและผ่านการปรับโดยวิธีการของบุชแล้วนั้น ยังไม่ถือว่าถูกต้องนัก เนื่องจากยังมีได้มีการคิดถึงอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่คงเข้ามาเกี่ยวข้องกับและมีอิทธิพลต่อความถูกต้องของค่าแห่งอะตอมอย่างลึกซึ้ง เช่น อิทธิพลอันเนื่องมาจากความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ความถูกต้องนั้นยังอยู่ภายใต้ อิทธิพลของการถูกคลื่นรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบบพิเศษที่เรียกว่า เอ็กซ์ทิงค์ชัน ค่าย ดังนั้น การปรับค่าแห่งอะตอมในตอนนี้จะใช้วิธีการกำลังสองน้อยที่สุดเพื่อให้ได้ค่าเพอร์แรมิเตอร์ต่างๆที่ที่ดีที่สุดอันได้แก่ ค่าแห่งอะตอมทั้งหมด แฟคเตอร์สเกล (scale factor) แฟคเตอร์อุณหภูมิ (temperature factor) และสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงค์ชัน โดยมีหลักว่าค่าที่ดีที่สุดของเพอร์แรมิเตอร์ต่างๆ ต้องเป็นค่าที่ทำให้ผลบวกของกำลังสองของผลต่างระหว่างค่าจากการทดลองกับค่าที่คำนวณของฟังก์ชัน (ในที่นี้คือ แฟคเตอร์โครงสร้าง) ที่คือน้ำหนักทางสถิติ (weight function) แล้วมีค่าน้อยที่สุด ปริมาณที่ต้องทำให้น้อยที่สุดคือ

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} \left( |F_o|_{hkl} - |kF_c|_{hkl} \right)^2 \quad (5.16)$$

เมื่อ  $|F_o|_{hkl}$ ,  $|F_c|_{hkl}$  คือ ขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลองและจากการคำนวณ ในทิศทางการเลี้ยวเบน  $hkl$  ตามลำดับ

$W_{hkl}$  คือ ค่าน้ำหนักทางสถิติของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง

$k$  คือ แฟคเตอร์สเกล

$\sum_{hkl}$  คือ การรวมตลอดทุกค่าของการสะท้อนที่สามารถสังเกตได้

ปริมาณ  $D$  ตามสมการ (5.16) จะน้อยที่สุดเมื่ออนุพันธ์ (derivative) ของ  $D$  เทียบกับเพอร์แรมิเตอร์แต่ละตัวต้องเท่ากันศูนย์ นั่นคือ  $D$  จะน้อยที่สุดเมื่อ

$$\sum_{hkl} W_{hkl} \left( |F_o|_{hkl} - |kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)|_{hkl} \right) \frac{\partial |kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)|_{hkl}}{\partial p_j} = 0$$

;  $j = 1, 2, 3, \dots, n$  (5.17)



เมื่อ  $p_1, p_2, \dots, p_n$  เป็นเพอร์แรมิเตอร์ต่างๆ จะสังเกตเห็นว่า เพอร์แรมิเตอร์ทั้งหลายรวมอยู่ในแฟกเตอร์โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ ดังนั้น เมื่อมองอีกแง่หนึ่งอาจกล่าวได้ว่าการปรับเพอร์แรมิเตอร์หรือการคำนวณเพื่อให้ได้เพอร์แรมิเตอร์ที่ดีที่สุดโดยการทำให้  $D$  น้อยที่สุดนั้น เป็นการปรับทฤษฎีที่คิดคำนวณค่าแฟกเตอร์โครงสร้างให้สอดคล้องกับค่าที่สังเกตได้จากการทดลองโดยถือว่าค่าที่สังเกตได้เป็นค่าที่ถูกต้อง

สำหรับค่าน้ำหนักทางสถิติ  $w_{hkl}$  ใช้ของ ครุคแซงค์ ( Cruickshank ) ซึ่งกำหนดให้

$$w_{hkl} = \frac{1}{\left( c_1 + |F_o|_{hkl} + c_2 |F_o|_{hkl} \right)^2} \quad (5.18)$$

$$เมื่อ \quad c_1 = \frac{2}{|F_o|_{\min}} \quad (5.19)$$

$$c_2 = \frac{2}{|F_o|_{\max}}$$

โดยที่  $|F_o|_{\min}$  และ  $|F_o|_{\max}$  เป็นค่าขนาดของแฟกเตอร์โครงสร้างที่น้อยที่สุดและมากที่สุดที่ได้จากการทดลองหรือที่คำนวณจากความเข้มที่เลี้ยวเบนในทิศทางต่างๆและคิดคำนวณในสเกลที่มีบรรทัดกำกับ

การคำนวณเพื่อให้ได้เพอร์แรมิเตอร์ที่ดีที่สุด จะกระทำด้วยการแก้สมการ (5.17) โดยใช้วิธีการของเมทริกซ์ ( matrix method ) ซึ่งทำให้การแก้สมการสะดวกขึ้น โปรแกรมที่ใช้คำนวณปรับเพอร์แรมิเตอร์อย่างละเอียดคือ CSPHLSQ หลังจากการคำนวณปรับเพอร์แรมิเตอร์ในแต่ละครั้งแล้วจะทำให้แฟกเตอร์โครงสร้างที่คำนวณได้มีค่าเปลี่ยนไปจากเดิม โดยส่วนใหญ่จะมีค่าเข้าสู่ค่าที่คำนวณได้จากความเข้มที่เลี้ยวเบน ในกรณี จะมีดัชนีความเชื่อมั่น ( reliability index ) <sup>(3)</sup> คอยชี้ให้เห็นว่า โครงสร้างผลึกที่ได้มีความน่าเชื่อถือถูกต้องเพียงไรโดยกำหนดให้

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl}}{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl}} \quad (5.20)$$

เมื่อ  $R$  คือ คำนวณความเชื่อมั่น ปกติถ้า  $R$  มีค่าในช่วง 0.10-0.15 จะถือว่าการคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่ได้นั้นพอจะเชื่อถือได้หรือพอใช้ได้ ถ้า  $R$  มีค่าในช่วง 0.05-0.10 จะถือว่าการคำนวณหาโครงสร้างผลึกอยู่ในเกณฑ์ดี และถ้า  $R$  มีค่าในช่วง 0.03-0.05 จะถือว่าการคำนวณหาโครงสร้างผลึกอยู่ในเกณฑ์ดีเยี่ยม.

การคำนวณปรับเพอร์แรมิเตอร์เพื่อให้ได้ค่าที่ดีที่สุดนั้น ได้กระทำเป็นขั้นตอนตามลำดับดังต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 ปรับแฟคเตอร์สเกล ซึ่งในคอนเริ่มกันให้เป็น 7.2 และ 6.8 สำหรับข้อมูลความเข้มการเลี้ยวเบนในเลย์เออร์ที่ 0 และ 1 ตามลำดับโดยคิกคำนวณจากความสัมพันธ์

$$k = \frac{\sum_{hkl} |F_c|_{hkl}}{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl}} \quad (5.21)$$

พร้อมกันนั้นก็ปรับค่าแห่งอะตอม  $Ta$  ที่อยู่ ณ.ตำแหน่งพิเศษ  $8h$  ส่วนแฟคเตอร์อุณหภูมิที่ใช้ในคอนเริ่มกันนี้ของอะตอม  $Ta(I), Ta(II), Ni$  และ  $P$  ให้เป็น 0.473, 0.434, 0.750 และ 0.540 ตามลำดับ แต่ค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิเหล่านี้รวมทั้งค่าแห่งอะตอม  $Ta(II), Ni$  และ  $P$  ยังไม่มีการปรับ

ขั้นที่ 2 ปรับแฟคเตอร์สเกลและค่าแห่งอะตอมทั้งหมด ยกเว้นค่าแห่ง  $Ta(II)$  เนื่องจากถูกจำกัดด้วยสมมาตร

ขั้นที่ 3 ปรับแฟคเตอร์สเกล ค่าแห่งอะตอม  $Ta(I), Ni$  และ  $P$  และแฟคเตอร์อุณหภูมิ จนกระทั่งเพอร์แรมิเตอร์เหล่านี้ทั้งหมดเป็นแบบคอนเวิร์จ (converge) ปรากฏว่าได้ค่าเพอร์แรมิเตอร์ต่างๆตามตาราง 5-15 และตาราง 5-16 โดยที่  $B$  คือ แฟคเตอร์อุณหภูมิ  $d(x), d(y)$  และ  $d(B)$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviations) ของ  $x, y$  และ  $B$  ตามลำดับ  $R'$  คือ คำนวณความเชื่อมั่นของแต่ละเลย์เออร์  $R$  คือ คำนวณความเชื่อมั่นของข้อมูลทั้งหมด

ขั้นที่ 4 หลังจากการปรับขั้นที่ 3 จบลง ได้ตรวจสอบโดยการเปรียบเทียบค่าของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลองกับจากการคำนวณ พบว่า มีข้อมูลความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาในบางทิศทางได้รับอิทธิพลของการถูกกลืนแบบพิเศษหรือเอ็กซ์ทิงชันอย่าง

ตาราง 5-15 แสดงค่าเฟอร์รามีเตอร์ต่างๆ ได้แก่ โคออร์ดิเนตแฟรคชันนัล x , y , z แฟคเตอร์อุณหภูมิ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอะตอมทุกตัวหลังจากการปรับในชั้นที่ 3 จบลง

อะตอม	x	d(x)	y	d(y)	z	B	d(B)
Ta(I)	0.1954	0.0002	0.1298	0.0002	0	0.144	0.023
Ta(II)	0	0	0	0	0.5	0.158	0.041
Ni	0.0868	0.0007	0.3912	0.0007	0	0.434	0.076
P	0.4438	0.0013	0.2414	0.0013	0	0.315	0.164

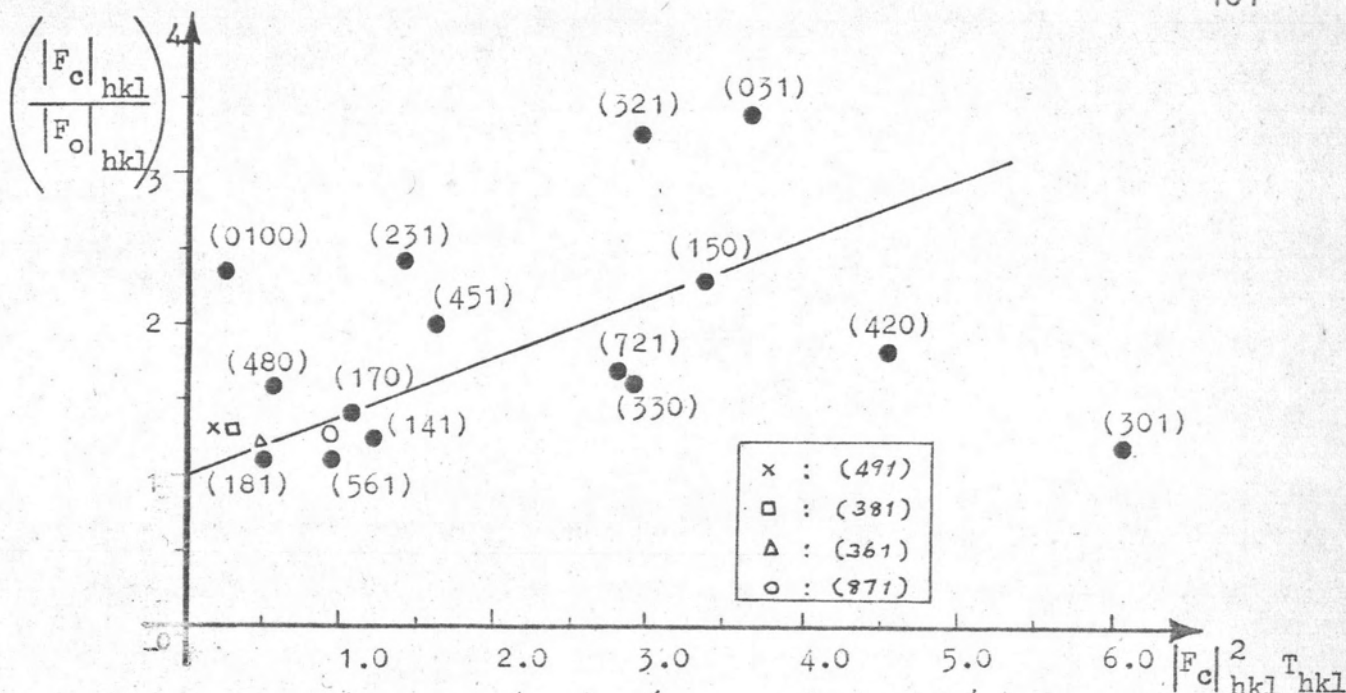
ตาราง 5-16 แสดงค่าแฟคเตอร์สเกล และดัชนีความเชื่อมั่นหลังจากจบการปรับในชั้นที่ 3

	k	R'	R
เลขเฮอร์ที่ 0	7.814	0.114	0.1092
เลขเฮอร์ที่ 1	7.564	0.104	

รูปร่าง ทั้งนี้เพราะพบว่า ค่า  $|F_o|_{hkl}$  น้อยกว่า  $|F_c|_{hkl}$  มากเกินควร เช่น การเลี้ยวเบนในทิศทาง 301 , 420 , 031 , 150 , 321 , 330 และ 721 เป็นต้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่คองนำเอาข้อผิดพลาดของการเลี้ยวเบนในทิศทางที่ได้รับอิทธิพลของการถูกลิ้นแบบพิเศษมาแก้ไข โดยการสมมุติให้ผลึก  $Ta_5Ni_4P$  เป็นผลึกแบบโมเชอิต ซึ่งเวกเตอร์สมบัติของผลึกที่พบกันมากในธรรมชาติคงได้กล่าวแล้วในบทที่ 4 เพราะฉะนั้นจึงคิดแก้ไขเฉพาะอิทธิพลของ เอ็กซ์ทิงค์ชันทุติยภูมิ ด้วยการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงค์ชัน (18) ความสมการ (5.22)

$$\frac{|F_c|_{hkl}^4}{|F_o|_{hkl}^4} = 1 + g |F_c|_{hkl}^2 T_{hkl} \quad (5.22)$$

เมื่อ  $T_{hkl}$  คือ ระยะทางเฉลี่ยที่รังสีเอ็กซ์เดินทางเข้าไปในผลึกแล้วเลี้ยวเบนในทิศทาง hkl ใดๆ วิธีการคำนวณค่า g จะนำค่าแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลองและจาก



รูป 5-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\left(\frac{|F_c|_{hkl}}{|F_o|_{hkl}}\right)^4$  กับ  $|F_c|^2_{hkl} T_{hkl}$  เพื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงคชัน

การคำนวณในทิศทาง การเลี้ยวเบนที่ได้รับอิทธิพลของเอ็กซ์ทิงคชันทุติยภูมิอย่างรุนแรงมาพิจารณา เขียนอัตราระหว่าง  $\left(\frac{|F_c|_{hkl}}{|F_o|_{hkl}}\right)^4$  กับ  $|F_c|^2_{hkl} T_{hkl}$  ดังรูป 5-14 แล้วจะได้ ความชันของกราฟเป็นค่า  $g$  ซึ่งมีค่าประมาณ 0.38

ที่จริงแล้วการแก้ไขข้อผิดพลาดอันเนื่องมาจากอิทธิพลของเอ็กซ์ทิงคชันทุติยภูมินั้น เป็นการแก้ไขในแฟกเตอร์โครงสร้างจากการคำนวณ ซึ่งต่างกับการถูกกลืนรังสีเอ็กซ์แบบธรรมดาที่แก้ไขในแฟกเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง ค่าแฟกเตอร์โครงสร้างจากการคำนวณที่ได้รับการแก้ไขจากอิทธิพลของเอ็กซ์ทิงคชันทุติยภูมิ  $|F_c|_{hkl}(\text{corrected})$  จะเป็น

$$|F_c|_{hkl}(\text{corrected}) = |F_o|_{hkl} \left(1 + g|F_c|^2_{hkl} T_{hkl}\right)^{1/4} \quad (5.23)$$

เพราะฉะนั้น ในกรณีที่ต้องคิดถึงอิทธิพลของเอ็กซ์ทิงคชันทุติยภูมิจะต้องรวมเอาค่า  $g = 0.38$  ใส่เข้าไปเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHISQ ด้วยเพื่อจะได้คำนวณปรับให้ค่าที่ดีที่สุด นั่นคือ ในขั้นที่ 4 นี้จึงเป็นการปรับแฟกเตอร์สเกล ตำแหน่งอะตอม Ta(I), Ni และ P แฟกเตอร์อุณหภูมิ และสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงคชัน เมื่อปรับจนกระทั่งเพอร์แมมิเตอร์ทุกตัวเป็นแบบคอนเวิรจ

แล้วจะไค้ค่าทั้งตาราง 5-17 และตาราง 5-18 เป็นอันสิ้นสุดการปรับโครงสร้างผลึก  
สำหรับค่า  $|F_o|_{hkl}$  และ  $|F_c|_{hkl}$  ไค้แสดงการเปรียบเทียบไว้ในตาราง 5-19

ตาราง 5-17 แสดงค่าเพอร์แรมิเตอร์หลังจากสิ้นสุดการปรับขั้นสุดท้าย

อะตอม	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	B	$\sigma(B)$
Ta(I)	0.1953	0.0002	0.1298	0.0002	0	0.226	0.026
Ta(II)	0	0	0	0	0.5	0.241	0.041
Ni	0.0867	0.0006	0.3914	0.0006	0	0.496	0.071
F	0.4440	0.0011	0.2415	0.0012	0	0.370	0.149

ตาราง 5-18 แสดงค่าแฟคเตอร์สเกล กัมมันต์ความเชื่อมั่น สัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงคชัน และ  
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ของ g คือ  $\sigma(g)$  หลังจากการปรับขั้นสุดท้าย

	k	R'	R	g	$\sigma(g)$
เลขเซอร์ที่ 0	7.203	0.104	0.0984	0.457	0.123
เลขเซอร์ที่ 1	6.899	0.092			

ตาราง 5-19 แสดงค่า  $|F_o|_{hkl}$  และ  $|F_c|_{hkl}$  หลังจากการปรับโครงสร้างผลึกจบลง

h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$	h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$
0	4	0	142.26	155.00	1	11	0	41.92	48.53
0	6	0	69.77	81.35	1	15	0	165.70	207.71
0	8	0	79.24	118.38	1	21	0	115.91	149.24
0	10	0	163.66	210.26	2	2	0	100.27	100.30
0	12	0	98.13	106.46	2	6	0	327.92	299.97
0	14	0	53.91	65.69	2	8	0	58.90	66.14
0	16	0	172.87	212.73	2	10	0	50.33	59.26
0	18	0	75.10	86.08	2	12	0	335.75	351.81
1	3	0	214.58	217.17	2	14	0	55.47	75.46
1	5	0	503.62	532.74	2	20	0	79.36	93.97
1	7	0	330.08	351.33	2	22	0	87.45	112.60
1	9	0	245.10	241.82	3	1	0	133.54	136.49

h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$	h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$
3	3	0	436.34	430.90	9	1	0	465.29	356.23
3	5	0	104.18	111.99	9	3	0	90.80	90.01
3	7	0	93.04	104.47	9	5	0	61.49	67.02
3	9	0	76.59	81.96	9	7	0	58.10	51.82
3	11	0	187.03	226.52	9	9	0	59.77	75.79
3	13	0	99.89	127.46	9	11	0	205.12	204.94
3	15	0	84.52	93.92	9	13	0	120.46	123.91
3	17	0	145.00	164.21	9	17	0	164.95	168.41
4	0	0	195.06	155.00	10	0	0	250.49	210.26
4	2	0	556.42	526.50	10	2	0	244.65	212.15
4	4	0	85.91	112.99	10	4	0	402.21	333.03
4	6	0	167.41	159.33	10	6	0	161.03	147.81
4	8	0	244.24	277.69	10	8	0	211.03	221.48
4	18	0	191.87	213.88	10	10	0	56.15	51.44
5	1	0	136.30	130.77	10	16	0	153.71	150.16
5	3	0	138.50	134.89	10	20	0	91.98	86.83
5	5	0	257.82	241.71	10	22	0	115.59	105.81
5	7	0	226.08	223.05	11	1	0	70.43	67.22
5	9	0	376.71	341.65	11	7	0	280.34	245.00
5	11	0	125.75	141.85	11	9	0	102.13	98.60
5	13	0	52.56	49.99	11	11	0	91.49	89.09
5	15	0	85.64	96.25	11	13	0	199.80	222.57
5	23	0	155.37	130.39	11	19	0	88.51	56.35
6	0	0	94.89	81.35	12	0	0	120.70	106.46
6	2	0	290.66	243.85	12	4	0	150.10	134.18
6	4	0	303.55	303.90	12	6	0	64.46	50.95
6	6	0	219.28	208.09	12	8	0	133.48	118.87
6	8	0	89.80	97.03	12	10	0	81.22	74.21
6	12	0	89.60	75.24	12	12	0	121.93	124.59
6	14	0	321.57	327.29	12	14	0	83.95	80.06
7	1	0	151.59	131.87	12	16	0	93.52	107.53
7	3	0	34.57	32.88	12	18	0	107.63	97.89
7	5	0	375.27	314.52	12	20	0	86.67	82.42
7	7	0	100.92	110.41	13	1	0	117.70	113.07
7	9	0	72.23	69.26	13	3	0	271.30	267.97
7	11	0	178.04	151.38	13	5	0	126.98	115.23
7	15	0	61.64	73.25	13	7	0	107.83	108.09
7	17	0	95.56	103.04	13	9	0	124.77	117.13
7	19	0	139.24	129.11	13	13	0	141.54	131.86
7	21	0	128.33	128.73	13	19	0	111.26	125.58
8	0	0	119.26	118.38	14	0	0	63.00	65.69
8	2	0	129.07	114.42	14	2	0	93.54	68.58
8	4	0	243.78	221.88	14	4	0	224.20	182.93
8	6	0	119.86	128.55	14	6	0	157.72	129.78
8	8	0	230.30	242.09	14	8	0	73.75	68.52
8	10	0	245.18	229.89	14	10	0	227.15	202.51
8	12	0	66.77	75.56	15	1	0	188.98	173.83
8	16	0	106.53	79.06	15	3	0	173.46	123.76
8	20	0	86.36	92.82	15	9	0	182.05	180.79

h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$	h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$
15	15	0	170.53	155.81	4	9	1	147.21	167.90
16	0	0	199.92	212.73	4	11	1	160.61	178.20
16	6	0	229.70	194.46	4	13	1	84.15	94.01
16	14	0	92.96	76.38	4	15	1	145.57	167.07
16	16	0	125.24	119.93	4	17	1	87.66	113.00
16	18	0	81.93	99.26	4	21	1	164.52	178.39
17	5	0	162.49	138.91	5	2	1	105.68	92.00
17	7	0	152.92	134.13	5	4	1	164.24	163.14
17	9	0	91.95	81.85	5	6	1	328.79	339.95
17	11	0	139.21	110.05	5	8	1	172.98	169.91
18	0	0	74.69	86.08	5	10	1	147.28	142.14
18	2	0	114.22	124.39	5	12	1	137.51	150.76
18	12	0	184.90	191.22	5	14	1	112.13	94.87
19	1	0	85.11	83.74	5	20	1	99.12	99.82
19	3	0	153.98	186.53	5	24	1	74.74	87.92
19	5	0	103.75	98.85	6	1	1	275.76	228.89
20	8	0	192.34	189.65	6	3	1	190.43	175.49
0	3	1	430.68	498.98	6	5	1	66.40	61.96
0	7	1	94.33	102.18	6	7	1	104.73	111.97
0	11	1	90.21	87.14	6	11	1	281.68	293.21
0	13	1	173.39	167.03	6	15	1	101.51	85.56
0	15	1	133.00	139.54	6	17	1	155.79	158.71
0	17	1	104.25	99.21	7	0	1	109.84	102.18
0	19	1	151.04	184.27	7	2	1	521.25	520.61
1	4	1	317.29	328.30	7	4	1	211.25	198.66
1	6	1	288.20	272.87	7	6	1	57.52	60.57
1	8	1	251.51	267.50	7	8	1	214.71	207.32
1	10	1	139.43	138.27	7	12	1	83.60	74.75
1	12	1	47.80	41.61	7	16	1	105.55	109.07
1	18	1	157.38	169.42	7	18	1	116.34	137.97
2	3	1	261.74	315.81	7	20	1	112.78	114.97
2	5	1	82.54	87.20	8	3	1	51.44	39.75
2	7	1	42.33	26.63	8	5	1	62.24	58.99
2	9	1	391.95	364.10	8	7	1	340.86	356.50
2	11	1	50.17	41.25	8	9	1	102.89	105.55
2	15	1	146.73	170.33	8	11	1	206.44	216.51
3	0	1	608.92	498.98	8	13	1	133.37	126.74
3	2	1	374.82	445.54	8	15	1	73.28	73.29
3	6	1	217.86	235.30	8	23	1	105.32	130.25
3	8	1	185.28	208.28	9	4	1	228.46	224.01
3	10	1	94.73	100.19	9	6	1	44.46	42.36
3	12	1	172.19	184.47	9	8	1	87.41	81.93
3	14	1	219.72	208.56	9	12	1	85.99	82.42
3	16	1	115.92	131.62	9	14	1	213.29	228.59
4	1	1	107.94	107.33	9	16	1	108.82	132.04
4	3	1	47.03	37.45	9	20	1	88.73	85.21
4	5	1	365.62	413.93	10	1	1	244.38	209.91
4	7	1	42.97	40.24	10	3	1	146.99	144.37

h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$	h	k	l	$ F_o _{hkl}$	$ F_c _{hkl}$
10	5	1	276.18	271.98	14	13	1	156.15	156.20
10	7	1	106.95	107.06	14	21	1	94.31	103.32
10	9	1	119.31	121.37	15	0	1	124.90	139.54
10	13	1	100.10	95.96	15	2	1	88.78	93.33
10	19	1	142.26	146.55	15	4	1	123.83	108.70
11	0	1	88.36	87.14	15	10	1	113.80	93.60
11	4	1	197.22	191.76	15	12	1	169.37	168.25
11	6	1	54.73	52.70	15	18	1	108.86	101.81
11	8	1	93.78	88.43	16	3	1	275.50	251.39
11	10	1	261.41	274.70	16	9	1	112.80	100.26
11	20	1	107.13	104.52	16	15	1	105.71	81.52
12	1	1	465.87	381.96	16	19	1	124.90	119.18
12	9	1	150.11	132.80	17	0	1	84.26	99.21
12	11	1	118.22	107.80	17	2	1	102.29	98.92
12	13	1	126.22	125.09	17	4	1	88.14	80.40
12	15	1	108.25	106.82	17	6	1	163.08	136.01
12	17	1	121.21	111.75	17	8	1	182.92	160.09
13	0	1	177.86	167.03	17	10	1	112.17	102.25
13	4	1	142.64	127.70	18	5	1	119.85	76.93
13	6	1	314.29	284.57	18	9	1	138.59	121.23
13	8	1	117.02	109.02	18	15	1	176.23	157.78
13	16	1	170.17	172.63	19	0	1	159.11	184.27
14	1	1	132.97	110.38	19	2	1	87.14	98.93
14	7	1	187.86	163.52	19	14	1	100.01	85.55
14	9	1	114.54	94.58	20	5	1	173.95	175.62
14	11	1	104.47	85.63	20	9	1	111.81	84.71
					20	11	1	130.24	100.91

5.3.3 การคำนวณเพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึก ในหัวข้อ 5.2.1 ได้กล่าวถึงรายละเอียดในการรวบรวมข้อมูลความเข้มโดยวิธีฟิล์มซ้อนแล้ววัดความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์มสัมพัทธ์กับสเกลความเข้มมาตรฐานที่ทำขึ้นเอง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่บางจุดสะท้อนที่มีความเข้มน้อยมากจะไม่สามารถวัดความเข้มได้ เช่น จุดสะท้อนบนฟิล์มที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ออกมาจากผลึกในทิศทาง  $0\ 20\ 0$ ,  $1\ 23\ 0$ ,  $0\ 21\ 1$  ฯลฯ ฉะนั้นเพื่อความมั่นใจในโครงสร้างของผลึกที่ถูกปรับจนกระทั่งเป็นโครงสร้างที่ดีที่สุดแล้วคามสภาพของข้อมูลความเข้มที่สามารถวัดได้ จึงได้นำเอาโครงสร้างผลึกนี้มาเป็นข้อมูลในการคำนวณ  $|F_c|_{hkl}$  ในทิศทางการเลี้ยวเบนดังกล่าวเพื่อนำไปเปรียบเทียบกับ  $|F_o|_{hkl}$  ที่คิดจากจุดสะท้อนบนฟิล์มในทิศทางการเลี้ยวเบนเหล่านั้น โดยดูว่าปริมาณทั้งสองนั้นสอดคล้องกันหรือไม่ การตรวจสอบได้กระทำเป็นขั้นตอนตามลำดับดังต่อไปนี้



ขั้นที่ 1 กำหนดค่าความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์มในทิศทางการเลี้ยวเบนที่ไม่อาจวัดความเข้มได้ โดยกำหนดให้ค่าความเข้มของทุกๆจุดสะท้อนเหล่านั้นเป็นครึ่งหนึ่งของค่าความเข้มที่น้อยที่สุดของจุดสะท้อนที่สามารถวัดได้ ซึ่งจะมีค่าเป็น 12 ค่าความเข้ม 12 นี้จะเป็นค่าที่สมมุติให้เป็นความเข้มของทุกจุดสะท้อนที่ไม่อาจวัดได้ซึ่งมีทั้งหมด 203 จุดสะท้อน

ขั้นที่ 2 นำค่าความเข้มทั้ง 203 จุดสะท้อนในขั้นที่ 1 เป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHABSW เพื่อคำนวณ  $|F_o|_{hkl}$  ผลลัพธ์จะถูกเก็บไว้ในเทปคอมพิวเตอร์

ขั้นที่ 3 นำ  $|F_o|_{hkl}$  ที่ถูกเก็บไว้ในเทปคอมพิวเตอร์ในขั้นที่ 2 รวมทั้งเพอร์แรมิเตอร์ทั้งหมดที่ได้จากการปรับโครงสร้างผลึกครั้งสุดท้ายเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHLSQ เพื่อคำนวณ  $|F_c|_{hkl}$  แล้วเปรียบเทียบกับ  $|F_o|_{hkl}$

จากการตรวจสอบด้วยการเปรียบเทียบ  $|F_c|_{hkl}$  กับ  $|F_o|_{hkl}$  ที่เป็นผลลัพธ์ของโปรแกรม CSPHLSQ ในขั้นที่ 3 ปรากฏว่า กรณีนี้ไม่มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในทิศทางใดเลยที่แสดงให้เห็นอย่างแจ่มชัดว่า  $|F_c|_{hkl} > |F_o|_{hkl}$  แสดงว่าที่คำนวณโดยใช้เพอร์แรมิเตอร์ทั้งหมดจากการปรับโครงสร้างครั้งสุดท้ายในทิศทางการเลี้ยวเบนที่ไม่สามารถวัดความเข้มได้นั้นสอดคล้องกับสภาพความเป็นจริงทุกประการ ดังนั้น จึงมั่นใจได้ว่า โครงสร้างของผลึก  $Ta_5Ni_4P_4$  หลังจากการปรับครั้งสุดท้ายแล้วเป็นโครงสร้างที่ที่สุกคามสภาพของข้อมูลความเข้มที่สามารถวัดได้ด้วยวิธีการวัดรังสีเอ็กซ์แล้ว