บทที่ 5

การคำนวณโครงสร้าง

5.1 การเตรียมการคำนวณ

การคำนวณโครงสร้างผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟต์ เริ่มหลังจากได้รวบรวมข้อมูล ซึ่งประกอบด้วย ขนาดหนึ่งหน่วยเซล หมู่สมมาตรสามมิติ ข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อน และจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซล วิธีการคำนวณอาศัยเครื่องคำนวณคอมพิวเตอร์ เพราะว่าข้อมูลและขั้นตอนการคำนวณมีมาก ถ้าหากทำการคำนวณโดยปกติที่ไม่ใช้เครื่องคำนวณจะต้องใช้เวลามาก ขนาดของหนึ่งหน่วยเซล หมู่สมมาตรสามมิติของผลึกและข้มูลความเข้มหาได้จากการทดลองถ่ายภาพเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่วนจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลหาจากการหาความหนาแน่นของผลึกโดยการแทนที่น้ำ พบว่าผลึกมีความหนาแน่น 7.41 กรัมต่อ ลบ.ซม. คำนวณจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลจากสูตร

$$D = \frac{M \times Z}{V} \times 1.66 \times 10^{-24} \quad \text{.....(5.1)}$$

โดยที่ Z = จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซล

M = น.น.โมเลกุลของผลึก = 182.58

V = ปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซล = 155 10^{-24} ลบ.ซม.

D = ความหนาแน่นของผลึก = 7.41 กรัมต่อ ลบ.ซม.

ผลการคำนวณโดยการแทนค่า D M และ V ลงในสมการ (5.1) ได้ว่าจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลเป็น 4 โมเลกุล

โดยที่ทราบว่าผลึกอยู่ในระบบออโธรอมบิคและหมู่สมมาตรสามมิติเป็น Pnma ซึ่งให้ตำแหน่งทั่วไป (general position) ดังตารางที่ 5.1

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

ตาราง 5.1 ตำแหน่งทั่วไป

เนื่องจากผลึกมีสูตรโมเลกุลเป็น NbNiP แสดงว่าในหนึ่งหน่วยเซลประกอบด้วยอะตอม Nb Ni และ P ธาตุละ 4 อะตอม ซึ่งไม่สามารถอยู่ที่ตำแหน่งทั่วไปได้ จึงพิจารณาตำแหน่งพิเศษ c (special position) พบว่าอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ c ดังในตาราง 5.2

$x, \frac{1}{4}, z$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z$	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - z$

ตาราง 5.2 ตำแหน่งพิเศษ c

5.2 ขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์

สทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่คำนวณได้จากข้อมูลความเข้มเป็นเพียงขนาดและเรียกว่าขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้จากการทดลอง (observed structure factor) ก่อนคำนวณขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ต้องแก้ข้อมูลความเข้มเสียก่อน เพราะกรรมวิธีการรวบรวมข้อมูลความเข้ม คุณสมบัติของรังสีและขนาดของผลึก มีผลต่อความเข้มที่วัดได้จากการทดลองคลาดเคลื่อนจากค่าความเข้มของรังสีที่ถูกผลึกเลี้ยวเบนออกมา โดยยังไม่คิดถึงเหตุแทรกซ้อนอื่น ๆ จึงแก้ข้อมูลความเข้มด้วยตัวประกอบ 3 ตัว คือ

1. ลอเรนซ์แฟคเตอร์ (Lorentz factor) L

เนื่องจากขณะที่รวบรวมข้อมูลความเข้มด้วยการถ่ายภาพไวซเซนเบอร์ก ผลึกมีการหมุน ทำให้จุดริซิพเรอเดิลแลททิสแต่ละจุดถูกหมุนผ่านไปในทรงกลมการสะท้อน ด้วยเวลาที่ต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับตำแหน่งของจุดริซิพเรอเดิลแลททิสแต่ละจุด ในริซิพเรอเดิลสเปส รังสีสะท้อนมีความเข้มคลาดเคลื่อนไปด้วย ค่าลอเรนซ์แฟคเตอร์ L ซึ่งในกรณีที่ใช้วิธีไวซเซนเบอร์กมีค่าเป็น

$$L = \frac{\sin\theta}{\sin 2\theta \sqrt{\sin^2\theta - \sin^2\mu}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(5.2)$$

เมื่อ θ = เป็นมุมสะท้อนของแบรกก์

μ = เป็นมุมเอียงของกล้องในกรณีที่ติดกับเลย์เออร์ที่สูงกว่าเลย์เออร์ที่ศูนย์

2. โพเลอไรซเซเซินแฟคเตอร์ (Polarization factor) p

รังสีเอกซ์โดยปกติมีคุณสมบัติเป็นอันโพเลอไรซ (unpolarized) อีเลกตริคเวคเตอร์ (electric vector) มีได้ทุกทิศทุกทาง และตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคโฟตอน (photon) แต่เมื่อรังสีสะท้อนจากระนาบในผลึก อีเลกตริคเวคเตอร์ของรังสีสะท้อนถูกจำกัดให้อยู่ในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ขึ้นกับว่ารังสีสะท้อนจากระนาบใดในผลึก ซึ่งเรียกรังสีสะท้อนเป็น โพเลอไรซ (polarized) เป็นผลให้รังสีสะท้อนมีความเข้มลดลงด้วยแฟคเตอร์ p โดยที่

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5.3)$$

เมื่อ θ เป็นมุมสะท้อนของแบรกก์

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

3. <u>การแก้การดูดกลืนรังสี</u> (absorption correction)A*

ผลึกสามารถดูดกลืนรังสีได้ ซึ่งจะดูดกลืนรังสีมากหรือน้อยขึ้นกับขนาดของผลึก เมื่อรังสีผ่านไปยังผลึก และปรากฏรังสีสะท้อนออกมาทำให้ความเข้มของรังสีสะท้อนลดลง ฉะนั้นก่อนการคำนวณโครงสร้างต้องแก้ข้อมูล ความเข้มที่วัดได้จากภาพถ่ายโดยถือว่าผลึกรูปทรงเป็นทรงกระบอกเล็ก ๆ ซึ่งวัดรัศมีภาคตัดขวางได้ 14.82×10^{-4} ซม. และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟต์คำนวณได้จากสูตร

$$\mu = \frac{n}{v} \sum_i (\mu_a)_i \qquad \text{.....(5.4)}$$

เมื่อ

n = จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซล

v = ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซล

$(\mu_a)_i$ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของอะตอม i

μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของผลึก

การคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของผลึกแสดงในตาราง 5.3 โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีของอะตอมแต่ละอะตอมจาก International Table for Crystallography vol.III

อะตอม	μ_a $(cm)^{-2}$	n	v (cm^3)	$\mu = \frac{n}{v} \sum_i (\mu_a)_i$	μr
Nb	264×10^{-23}			$= \frac{4}{155} (264+454+40.6)$	
Ni	454×10^{-23}	4	155×10^{-24}	$\frac{10^{-23}}{10^{-24}}$	0.3
P	40.6×10^{-23}			$= 195.4$	

r = รัศมีภาคตัดขวางของผลึก = 14.82×10^{-4} ซม.

ตาราง 5.3 แสดงการคำนวณ μ และ μr

เมื่อทราบ μr พิจารณาการดูดกลืนที่มุมสะท้อนของแบรกก์ θ เท่ากับ 0° 22.5° 45° 67.5° และ 90° ส่วนที่มุม θ อื่น ๆ หาได้โดยการเฉลี่ยจากค่าที่ทราบแล้ว (extrapolate) ค่าที่นำไปใช้คูณกับความเข้มเพื่อแก้การดูดกลืนรังสีของผลึกแสดงใน ตาราง 5.4

θ	0°	22.5°	45°	67.5°	90°
A^*	1.65	1.645	1.62	1.595	1.59

ตาราง 5.4 ค่าแก้การดูดกลืนรังสีของผลึกNbNiP ($\mu r = 0.3$)

แก้ความเข้มที่วัดได้ตามความสัมพันธ์

$$I'_{hk\ell} = (Lp)^{-1} A^* I_{hk\ell}$$

โดยที่ $I'_{hk\ell}$ = ความเข้มที่แก้ไขแล้ว

$I_{hk\ell}$ = ความเข้มที่วัดได้

L, p และ A^* เป็นตัวประกอบที่แก้ความเข้ม

เมื่อแก้ไขข้อมูลความเข้มเรียบร้อยแล้วจึงคำนวณขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ซึ่งมีค่าเป็น

$$|F_{hk\ell}| = \sqrt{I'_{hk\ell}}$$

$$|F_{hk\ell}| = \sqrt{(Lp)^{-1} A^* I_{hk\ell}} \qquad \text{.....(5.5)}$$

$|F_{hk\ell}|$ = ขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์

5.3 การหาตำแหน่งอะตอม

การหาตำแหน่งอะตอมใช้วิธีคำนวณค่าแพทเทอร์สันฟังชัน P(uvw) แล้วทำแผนภาพแพทเทอร์สัน ซึ่งแสดงความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในเซล คำนวณค่าแพทเทอร์สันฟังชันตามสมการ

$$P(uvw) = \frac{1}{v}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{\ell} |F_{hk\ell}|^2 \cos 2\pi(hu+kv+\ell w) \quad .....(5.6)$$

โดยที่ทราบว่าอะตอมในเซลของผลึกอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ c ทำให้ทราบเวคเตอร์ระหว่างอะตอมดังแสดงในตาราง 5.5

ตำแหน่งอะตอม	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
x $\frac{1}{4}$ z	0 0 0	$2\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ $2\bar{z}$	$\frac{1}{2}$ -2x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$-2z
$\bar{x}$ $\frac{3}{4}$ $\bar{z}$	2x $-\frac{1}{2}$ 2z	0 0 0	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$+2z	$\frac{1}{2}$+2x $-\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$ -x $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$+z	2x- $\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $2\bar{z}$- $\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$ 0 $2\bar{z}$- $\frac{1}{2}$	0 0 0	2x $-\frac{1}{2}$ $2\bar{z}$
$\frac{1}{2}$+x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ -z	$-\frac{1}{2}$ 0 2z- $\frac{1}{2}$	$2\bar{x}$- $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	$2\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ 2z	0 0 0

ตาราง 5.5 เวคเตอร์ระหว่างอะตอม

โคออร์ดิเนทของเวคเตอร์ระหว่างอะตอมทางแกน b มีค่าเป็น 0 และ $\pm\frac{1}{2}$ เท่าของความยาวแกน ฉะนั้นคำนวณแพทเทอร์สันฟังชัน และทำแผนภาพแพทเทอร์สันที่ชั้น (section) v = 0 และ $\frac{1}{2}$ โดย u และ w เริ่มตั้งแต่ 0 ถึง $\frac{1}{2}$ เท่าของแกน a และ c ตามลำดับ แบ่ง u และ w ออกเป็นส่วนย่อม ๆ แต่ละส่วนห่างกันเป็นระยะ 0.02 เท่าของแต่ละแกน ค่าแพทเทอร์สันฟังชันที่ปรากฏบนแผนภาพที่ชั้น v = 0 และ $\frac{1}{2}$ มีค่าตามสมการ (5.7) และ (5.8) ตามลำดับ

$$P(u0w) = \frac{1}{v}\sum_h\sum_k\sum_\ell |F_{hk\ell}|^2 \cos 2\pi(hu+\ell w) \quad \text{.....(5.7)}$$

$$P(u\tfrac{1}{2}w) = \frac{1}{v}\sum_h\sum_k\sum_\ell (-1)^k |F_{hk\ell}|^2 \cos 2\pi(hu+\ell w) \quad \text{.....(5.8)}$$

แผนภาพแพทเทอร์สันแสดงดังรูป 5.1 พิจารณาตำแหน่งที่ปรากฏค่าแพทเทอร์สันฟังชั่นสูงสุดเป็นจุดกำเนิด (origin) และตำแหน่งที่แสดงค่าแพทเทอร์สันฟังชั่นรองลงมาเป็นโคออร์ดิเนทของเวคเตอร์ระหว่างอะตอมที่หนักที่สุดในผลึกในรูป 5.1 แสดงเวคเตอร์ระหว่างอะตอมไนโอเบียม

จากแผนภาพ เวคเตอร์ (u,v,w) ระหว่างอะตอมเป็น

$$(u,0,w) = (\tfrac{1}{2},\ 0,\ 0.16)$$

$$(u,\tfrac{1}{2},w) = (0.46,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2})$$

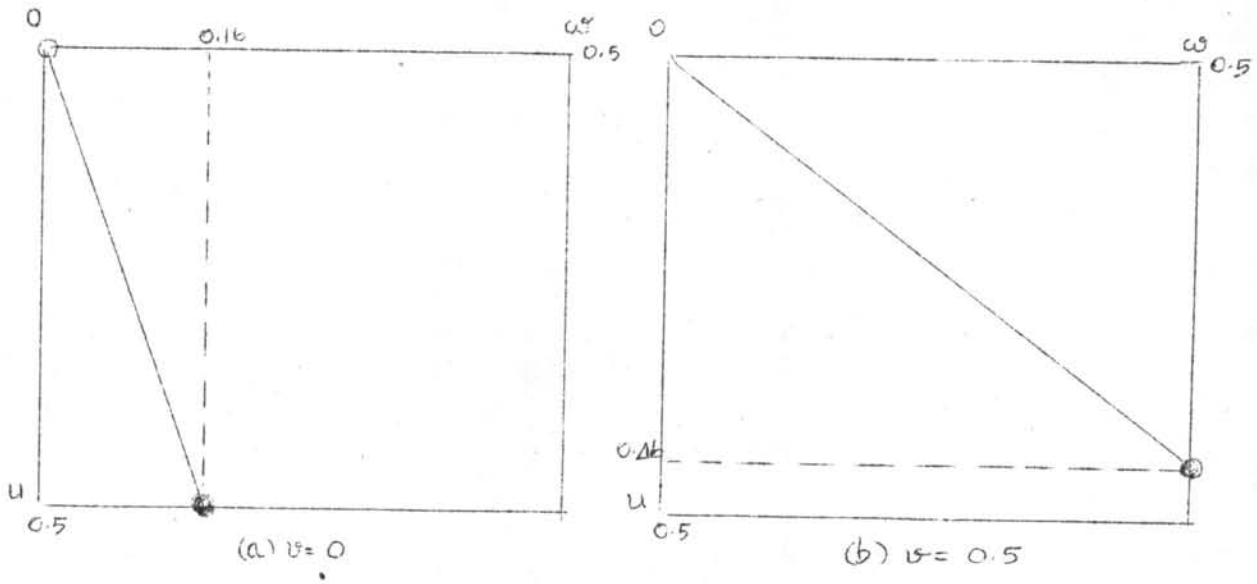
จากตาราง 5.5 เวคเตอร์ที่ตรงกับตำแหน่งที่ปรากฏค่าแพทเทอร์สันฟังชั่นสูงรองจากตำแหน่งที่เป็นจุดกำเนิดคือ $(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2} - 2z)$ และ $(\frac{1}{2} - 2x,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2})$

แก้สมการหาตำแหน่งไนโอเบียมได้ จากสมการ (5.9) และ (5.10)

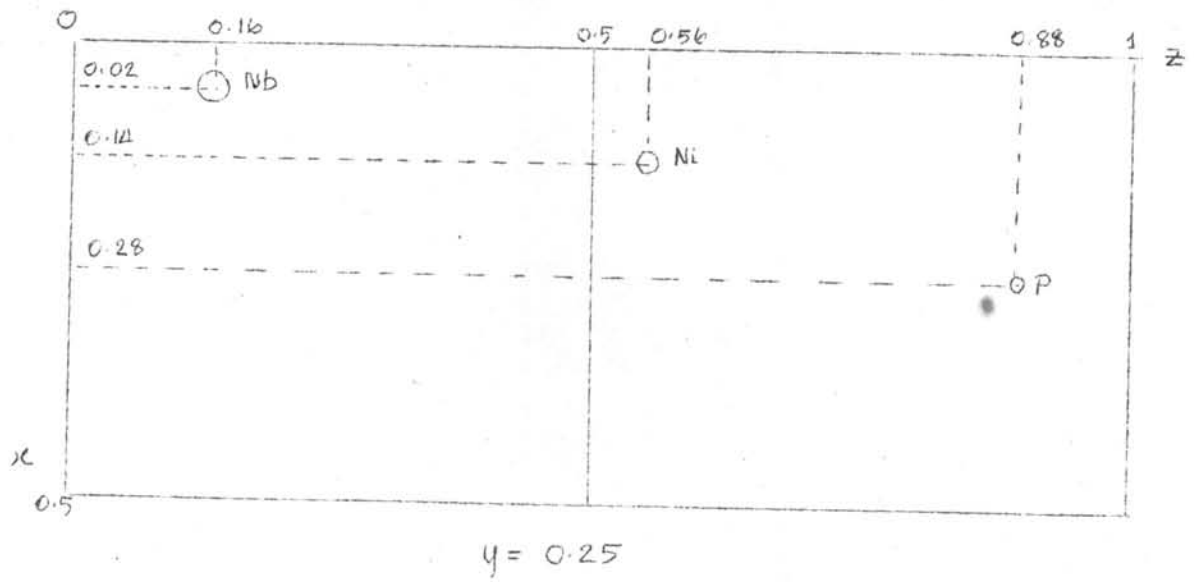
$$\tfrac{1}{2} - 2x = 0.46 \quad \text{.....(5.9)}$$

$$\tfrac{1}{2} - 2z = 0.16 \quad \text{.....(5.10)}$$

ได้ว่าอะตอมไนโอเบียมอยู่ที่ $(0.02,\ \frac{1}{4},\ 0.17)$ ต่อไปทำ Fo-synthesis โดยกำหนดตำแหน่งอะตอมไนโอเบียมเพื่อคำนวณสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ ทำแผนภาพของ Fo-synthesis ที่ชั้น $y = \frac{1}{4}$ กับ $\frac{3}{4}$ โดย x และ z เริ่มจาก 0 ถึง $\frac{1}{2}$ และ 0 ถึง 1 เท่าของแกน a และ c ตามลำดับ ตำแหน่งอะตอมนิเกิลและฟอสฟอรัสปรากฏขึ้นมาบนแผนภาพดังแสดงในรูป 5.2 ทำให้ได้ตำแหน่งอะตอมของธาตุในผลึกครบทุกธาตุ แม้จะเป็นเพียงตำแหน่งเดียวสำหรับแต่ละธาตุ แต่สามารถหาตำแหน่งอื่น ๆ ได้โดยการโคออร์ดิเนทที่หาได้ตามตำแหน่งพิเศษ c ตำแหน่งอะตอมของแต่ละธาตุที่คำนวณได้แสดงในตาราง 5.6



รูป 5.1 แผนภาพแพทเทอร์สันแสดงเวคเตอร์ระหว่างอะตอม Nb



รูป 5.2 แผนภาพแสดงตำแหน่งอะตอม Nb Ni และ P ในหนึ่งหน่วยเซล

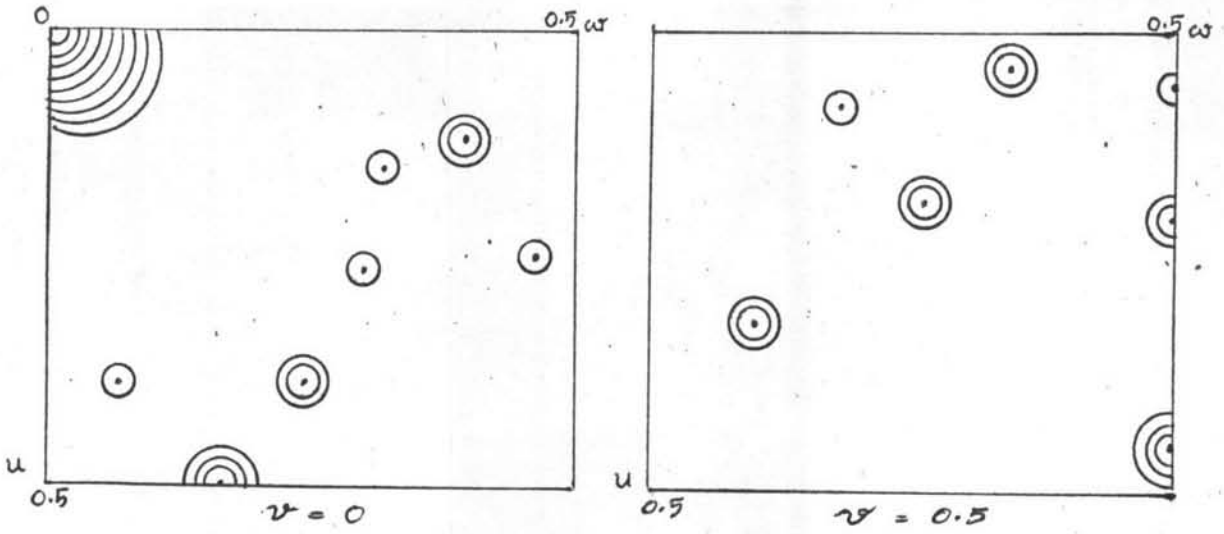
ในการคำนวณโครงสร้างผลึก NbNiP ใช้ค่าคงที่หนึ่งหน่วยเซลจากรายงานการวิจัยหาโครงสร้างผลึก ZrFeP[11] โดย Stig Rundqvist และ P.C.Nawapong ซึ่งได้รายงานค่าคงที่หนึ่งหน่วยเซลอย่างละเอียดของสารประกอบเทอร์นารีตระกูลฟอสไฟด์เช่นเดียวกับ ZrFeP ไว้ สำหรับค่าคงที่หนึ่งหน่วยเซลของ NbNiP มีค่าเป็น

$a = 6.108 \pm 0.0004$ แองสเทริม

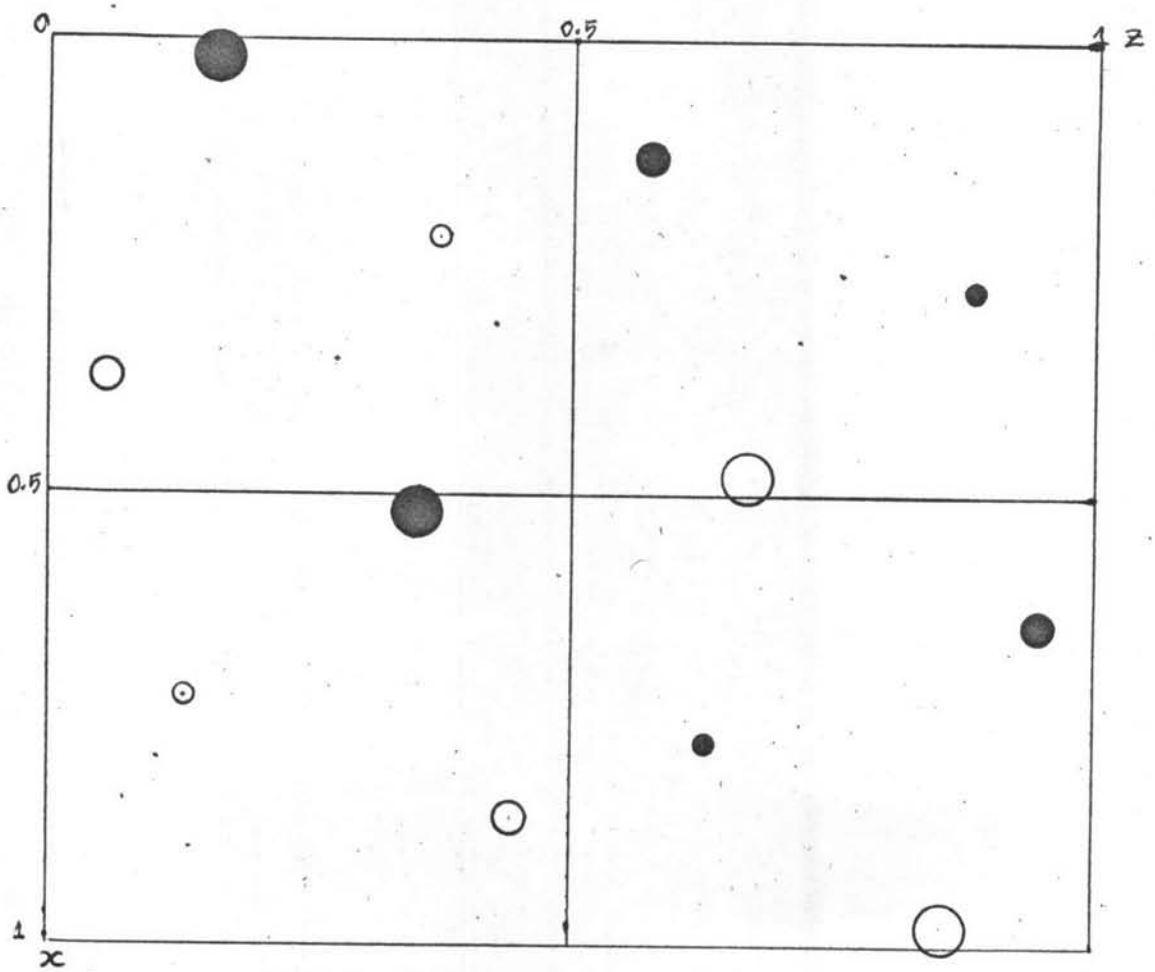
$b = 3.578 \pm 0.0002$ แองสเทริม

$c = 7.091 \pm 0.0004$ แองสเทริม

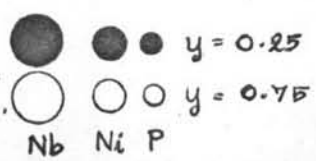
การตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติจากการพิจารณาการหายไปของจุดสะท้อนอย่างมีระเบียบหลักเกณฑ์ พบว่าผลึกอาจมีหมู่สมมาตรสามมิติได้ 2 แบบ คือ Pnma หรือ $Pn2_1a$ ในการคำนวณโครงสร้างถือว่าหมู่สมมาตรเป็น Pnma ซึ่งมีสมมาตรสูงกว่า $Pn2_1a$ ก่อน หลังจากได้ตำแหน่งอะตอมครบได้ทำการตรวจสอบแพทเทอร์สันพีคที่ปรากฏบนแผนภาพแพทเทอร์สันที่ชั้น $v = 0$ และ 0.5 เทียบกับการวิเคราะห์เวคเตอร์ระหว่างอะตอมซึ่งระบุตำแหน่งแพทเทอร์สันพีคได้ จำนวนแพทเทอร์สันพีคในหนึ่งหน่วยเซลของผลึก NbNiP เป็น 12(12-1) = 132 พีค แต่ทำแผนภาพเพียง 1 ใน 8 ของเซลที่ชั้น $v = 0$ และ 0.5 และเนื่องจากแพทเทอร์สันฟังชันเป็นเซนโทรซิมเมตริก ฉะนั้นจำนวนแพทเทอร์สันพีคที่ควรปรากฏบนแผนภาพแต่ละชั้นมี 8 พีค ผลการตรวจสอบแพทเทอร์สันพีคบนแผนภาพดังกล่าวเทียบกับเวคเตอร์ระหว่างอะตอมที่ระบุแพทเทอร์สันพีค ปรากฏว่าสอดคล้องกันทั้งจำนวนและตำแหน่ง ส่วนในกรณีที่คิดว่าผลึกมีหมู่สมมาตรเป็น $Pn2_1a$ แพทเทอร์สันพีคกับเวคเตอร์ระหว่างอะตอมจะไม่สอดคล้องกัน เพราะแพทเทอร์สันพีคไม่จำเป็นที่จะต้องอยู่ที่แผนภาพชั้น $v = 0$ และ 0.5 ทั้งหมด ฉะนั้นหมู่สมมาตรของผลึก NbNiP จึงเป็น Pnma



แพทเทอร์สันพีคบนแผนภาพแพทเทอร์สัน ที่ v = 0, 0.5



ตำแหน่งอะตอม Nb Ni และ P ในสเปสของผลึกหนึ่งหน่วยเซล



อะตอม	x	y	z
Nb	0.02	0.25	0.17
Ni	0.14	0.25	0.56
P	0.28	0.25	0.88

ตาราง 5.6 ตำแหน่งอะตอมแต่ละธาตุในเซล

เมื่อได้ตำแหน่งอะตอมครบแล้วต่อไปก็เป็นการคำนวณปรับตำแหน่งอะตอม (refinement) ที่หาได้ว่ามีความถูกต้องเพียงใด

5.4 การคำนวณปรับตำแหน่งอะตอม (Refinement)

คำนวณปรับตำแหน่งเฉพาะโคออร์ดิเนททาง x กับ z เท่านั้น การคำนวณแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ครั้งแรกคำนวณด้วยเครื่องคำนวณตามวิธีของบูธ (Booth's method) ถัดมาคำนวณด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์โดยใช้วิธีค่ากำลังสองน้อยที่สุด (least equares method) การปรับตำแหน่งอะตอมทำให้ได้ตำแหน่งที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น ฉะนั้นโครงสร้างผลึกที่ได้ จึงถูกต้องตามลักษณะของโครงสร้างจริงของผลึก โดยสามารถตรวจสอบได้ด้วยการคำนวณค่าความถูกต้อง (Residue) ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ R ซึ่งเป็นค่าเปรียบเทียบขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้จากการทดลองกับที่คำนวณได้จากการใช้โคออร์ดิเนทของอะตอมที่คำนวณมาค่า R มีค่าเป็น

$$R = \frac{\sum_r \left| |F_{o}|_r - |F_{c}|_r \right|}{\sum_r |F_{o}|_r} \qquad \text{.....(5.11)}$$

โดยที่ $|F_{o_r}|$ เป็นขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้จากการทดลอง

$|F_{c_r}|$ เป็นขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้จากการคำนวณ

เห็นได้ว่าถ้าโครงสร้างผลึกที่หาได้ถูกต้องหรือใกล้เคียงกับโครงสร้างจริง ค่า R จะมีค่าเป็นศูนย์หรือใกล้ศูนย์

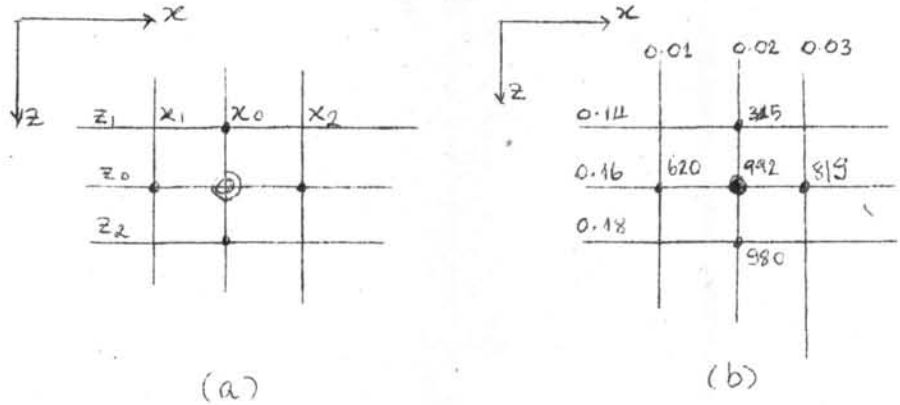
5.4.1 <u>การคำนวณปรับตำแหน่งอะตอมตามวิธีของบูธ</u>

ตามวิธีของบูธ (10) ถือว่าความหนาแน่นอีเลกตรอนมีความสัมพันธ์กับโคออร์ดิเนท ในแต่ละทิศทางของตำแหน่งอะตอม เช่น คิดในทิศทาง x ความหนาแน่นอีเลกตรอนเป็น

$$\rho(x) = ax^2 + bx \qquad \text{.....(5.12)}$$

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ตำแหน่งถัดกันกับตำแหน่งที่ถูกระบุว่าเป็นตำแหน่งอะตอม แล้วมีอิทธิพลทำให้ตำแหน่งอะตอมเลื่อนไป พิจารณาจากรูป 5.3 (a) ระบุตำแหน่งอะตอมที่ $(x_0 z_0)$ ระยะที่เลื่อนไปได้มีค่า x_m โดยที่

$$x_m = \frac{(\rho_2/\rho_1) - 4}{(2\rho_2/\rho_1) - 4} \qquad \text{.....(5.13)}$$



รูป 5.3 แสดงการพิจารณาความหนาแน่นอีเลกตรอน

จากสมการ (5.13) ค่า ρ_1 เป็นผลต่างความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ $(x_0 z_0)$ กับที่ $(x_1 z_0)$ ρ_2 เป็นผลต่างความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ $(x_2 z_0)$ กับ $(x_1 z_0)$ เมื่อพิจารณาตามหลักของบูธ x_m จะมีค่าเป็นบวกเมื่อความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ (x_2, z_0) มากกว่าที่ (x_1, z_0) ในทางกลับกัน x_m มีค่าเป็นลบเมื่อความหนาแน่นอีเลกตรอนที่ (x_1, z_0) มากกว่าที่ (x_2, z_0) เช่นการปรับตำแหน่งของอะตอมไนโอเบียม จากแผนภาพระบุอะตอมที่ (0.02, 0.16) อสดงดังรูป 5.3 (b) คำนวณระยะที่เลื่อนทางทิศ x ได้

$$x_m = \frac{\frac{199}{372} - 4}{\frac{398}{372} - 4} = 1.1334$$

ฉะนั้นโคออร์ดิเนททาง x ของอะตอมไนโอเบียมเป็น

$$x = 0.01 + \frac{1.1334}{100}$$

$$= 0.0213$$

ในทำนองเดียวกันพิจารณาปรับค่าโคออร์ดิเนททาง z ได้ โดยใช้วิธีของบูธทำให้ได้โคออร์-ดิเนทของตำแหน่งอะตอมไนโอเบียม นิเกิล และฟอสฟอรัส ดังแสดงในตาราง 5.7

อะตอม	x	y	z
Nb	0.0213	0.2500	0.1749
Ni	0.1344	0.2500	0.5722
P	0.2710	0.2500	0.8903

ตาราง 5.7 ตำแหน่งอะตอมหลังจากคำนวณตามวิธีของบูธ

5.4.2 <u>การคำนวณปรับตำแหน่งด้วยวิธีค่ากำลังสองน้อยที่สุด</u>

คำนวณปรับตำแหน่งอะตอมที่ได้จากวิธีของบูธ ต่อด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์โดยวิธีค่ากำลังสองน้อยที่สุด ซึ่งมีหลักการว่าในการคำนวณการปรับเพอแรมิเทอร์ (parameter) ให้ได้ค่าดีที่สุด ค่านั้นจะให้ผลต่างค่าที่วัดได้จากการทดลองกับที่คำนวณได้จากค่าเพอแรมิเทอร์นั้น เมื่อยกกำลังสองแล้วได้ค่าน้อยที่สุด ในด้านการหาโครงสร้างผลึกปริมาณที่พิจารณาคือขนาดสทรัคเจอร์แฟคเตอร์ที่ได้จากการทดลองกับที่คำนวณได้ ส่วนเพอแรมิเทอร์ที่ต้องปรับคือโคออร์ดิเนทของตำแหน่งอะตอมแต่ละธาตุ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้เป็น

$$D = \sum_r w_r \left(|F_{o_r}| - |F_{c_r}| \right)^2 \quad \text{.....(5.14)}$$

เมื่อ w_r เป็นฟังชันระบุความสำคัญในการนำค่าของผลต่างไปคิดคำนวณ (weight-function) ซึ่งในการคำนวณใช้ค่าตามแบบของ ครุคแชงค์ (Cruckshank) มีค่าเป็น

$$w_r = \frac{1}{(c_1 + |F_{o_r}| + c_2 |F_{o_r}|^2)} \quad \text{.....(5.15)}$$

โดยที่ $c_1 = 2F_{0(minimum)}$ และ $c_2 = \frac{2}{F_{0(maximum)}}$

การคำนวณนอกจากการปรับตำแหน่งอะตอมยังปรับค่าสเกลแฟคเตอร์ (scale factor) และพิจารณาปรับค่าเทอร์เมิลเพอแรมิเทอร์ (thermal parameter) ของแต่ละอะตอม โดยพิจารณาการสั่นของอะตอมเนื่องจากความร้อน (thermal vibration) ซึ่งพิจารณาได้ 2 แบบ คือ แบบไอโซทรอพิค (isotropic) อะตอมสั่นด้วยขนาดแอมพลิจูดเท่ากันในทุกทิศ ทำให้ค่าเทอร์เมิลแพเรอมิเทอร์ B ในแต่ละทิศเท่ากัน และแบบแอนไอโซทรอพิค (anisotropic) อะตอมสั่นด้วยขนาดแอมพลิจูดในแต่ละทิศไม่เท่ากัน ทำให้ค่าเทอร์เมิลเพอแรมิเทอร์ ในแต่ละทิศไม่เท่ากันโดยที่

$$\left.\begin{aligned} \beta_{11} &= \tfrac{1}{4} B h^2 a^{*2} \\ \beta_{22} &= \tfrac{1}{4} B k^2 b^{*2} \\ \beta_{33} &= \tfrac{1}{4} B \ell^2 c^{*2} \end{aligned}\right\} \quad \text{.....(5.16)}$$

ส่วน $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 0$ เพราะมุม α^* β^* และ γ^* มีค่าเป็น 90°

คำนวณปรับตำแหน่งอะตอมในตอนแรก 3 ครั้งต่อกัน เริ่มปรับตำแหน่งที่ได้จากการคำนวณตามวิธีของบูธ และพิจารณาการสั่นของอะตอมเป็นแบบไอโซทรอพิค โดยเริ่มการคำนวณกำหนดให้ B ของอะตอมไนโอเบียม นิเกิล และฟอสฟอรัสมีค่าเป็น 0.2, 0.2 และ 0.3 ตามลำดับ การคำนวณให้ผลไม่มีการเลื่อนของตำแหน่งอะตอม (converged) ได้ตำแหน่ง อะตอม

อะตอม	x	y	z	B
Nb	0.0221	0.2500	0.1682	0.1567
Ni	0.1470	0.2500	0.5664	0.1561
P	0.2809	0.2500	0.8765	0.2972

ตาราง 5.8 โคออร์ดิเนท และ B ของแต่ละอะตอมหลังจากคำนวณ 3 ครั้งแรก ผลการคำนวณให้ค่าความถูกต้อง R = 0.1001

ต่อมาคำนวณโดยพิจารณาอะตอมสั่นแบบแอนไอโซทรอพิค และไม่ปรับตำแหน่งอะตอม เพียงแต่คำนวณปรับค่า β_{11} β_{22} และ β_{33} อย่างเดียว ซึ่งคำนวณ 2 ครั้ง ให้ผลไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่า β_{ij} ซึ่งแสดงค่า β_{ij} ของแต่ละอะตอมในตาราง 5.9

อะตอม	β_{11}	β_{22}	β_{33}
Nb	0.0026	-0.0168	0.0017
Ni	0.0034	0.0604	0.0015
P	0.0022	-0.0235	0.0017

ตาราง 5.9 ค่า β_{ij} ที่คำนวณได้

ผลการคำนวณได้ค่าความถูกต้อง R = 0.089

การคำนวณขั้นสุดท้ายคำนวณปรับตำแหน่งอะตอม และค่า B โดยพิจารณาการสั่นของอะตอมเป็นไอโซทรอพิค โดยคำนวณหลังจากได้ตรวจสอบข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อนบางจุดเสียก่อน และผลการคำนวณจนโคออร์ดิเนทและ B ไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยแสดงค่าในตาราง 5.10

อะตอม	x	y	z	B
Nb	0.0221	0.2500	0.1683	0.1506
Ni	0.1471	0.2500	0.5662	0.4710
P	0.2804	0.2500	0.8765	0.3066

ตาราง 5.10 แสดงโคออร์ดิเนทและ B ขั้นสุดท้าย

ผลการคำนวณให้ค่าความถูกต้อง R = 0.091 ซึ่งถือเป็นการสิ้นสุดการคำนวณหาโครงสร้างผลึกไนโอเบียมนิเกิลฟอสไฟด์