

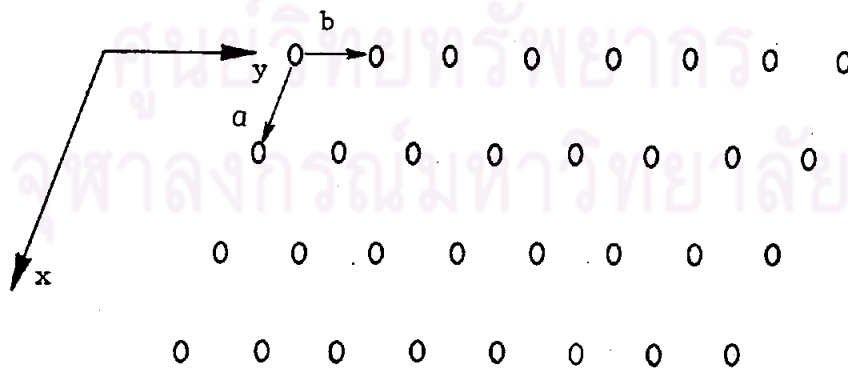


ทฤษฎีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และทฤษฎีการหาโครงสร้าง

2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (Lipson and Cochran, 1966)

รังสีเอ็กซ์เป็น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 - 100 Å เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมานี้จะเกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกัน เมื่อเฟสตรงกันก็จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน ทำให้ค่าความเข้มรังสีเอ็กซ์สูง เกิดมีค่าสูง

อะตอมที่อยู่ในผลึกมีการเรียงตัวซ้ำกันเป็นช่วง ๆ ใน 3 มิติ ในทางผลึกวิทยา ใช้จุดแทนอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม โดยจุดเหล่านี้เรียกว่าจุดแลตทิส (lattice point) จุดแลตทิสจะเรียงตัวซ้ำ ๆ กันใน 3 มิติ เป็นสเปซแลตทิส (lattice space) ตามแกน x, y และ z ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ตามแกน x,y และ z เขียนแทนด้วย a,b และ c กำหนดให้มุมระหว่าง b กับ c, c กับ a และ a กับ b เป็น  $\alpha, \beta$  และ  $\gamma$  ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 แสดงการเรียงตัวของจุดแลตทิสใน 2 มิติ

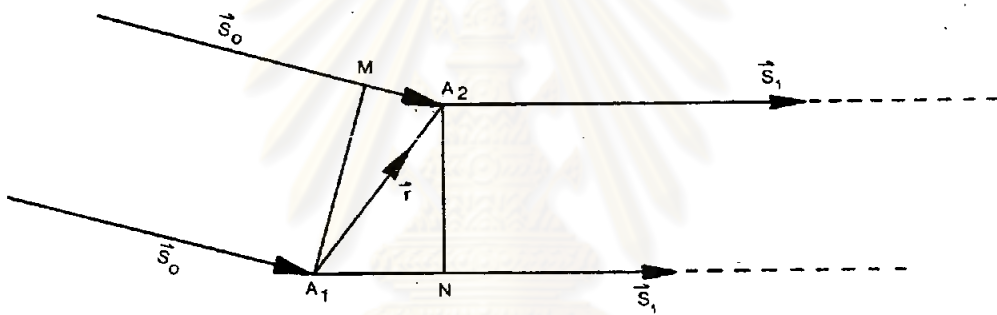
### 2.1.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาวเอ

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนผลึก โดยพิจารณาจุดแลตทิส  $A_1$  และ  $A_2$  ซึ่งมีระยะห่างกันเป็น  $r$  ตามรูปที่ 2.2 โดยที่

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + o\vec{c}$$

เมื่อ  $a, b, c$  เป็นค่าคงที่ของแลตทิส (lattice constant)

$m, n, o$  เป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านจุดแลตทิส  $A_1$  และ  $A_2$

ให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น  $\lambda$  ตกกระทบบนแลตทิส  $A_1$  และ  $A_2$  ในทิศทาง  $\vec{s}_0$  รังสีเอ็กซ์เกิดกระเจิงในทิศ  $\vec{s}_1$  กำหนดให้ขนาดของ  $\vec{s}_0$  และ  $\vec{s}_1$  เป็น  $\frac{1}{\lambda}$  ความแตกต่างของทางเดิน (path difference) ของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบจุดแลตทิส  $A_1$  และ  $A_2$  คือ  $A_1N - A_2M$  โดยที่

$$\begin{aligned} A_1N - A_2M &= \lambda(\vec{r} \cdot \vec{s}_1 - \vec{r} \cdot \vec{s}_0) \\ &= \lambda \vec{r} \cdot \vec{s} \end{aligned}$$

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

$\vec{s}$  คือ เวกเตอร์การกระเจิง (scattering vector)

รังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากแลตทิซ  $A_1$  และ  $A_2$  ถ้ามีเฟสตรงกันจะมีผลทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน โดยความแตกต่างของทางเดินมีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ ดังนั้น

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

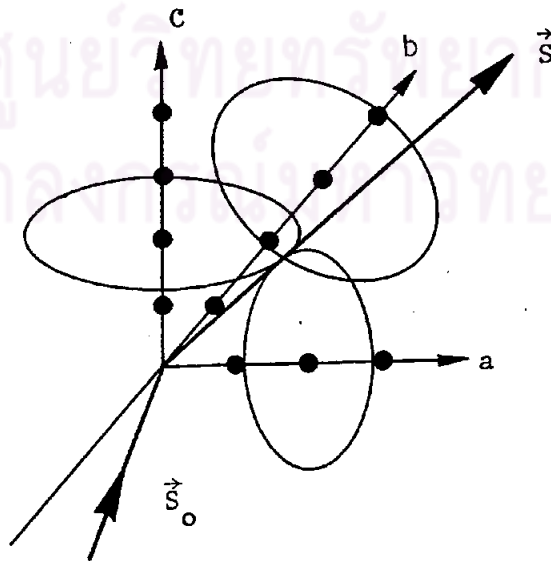
$$(\vec{ma} + \vec{nb} + \vec{oc}) \cdot \vec{s} = \text{integer} \quad (1)$$

เพราะว่า  $m, n, o$  เป็นเลขจำนวนเต็ม ดังนั้นสมการ (1) เป็นจริงเมื่อผลคูณเวกเตอร์ของแต่ละจำนวนต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม นั่นคือ

$$\left. \begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{s} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{s} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{s} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

เมื่อ  $h, k, 1$  เป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ

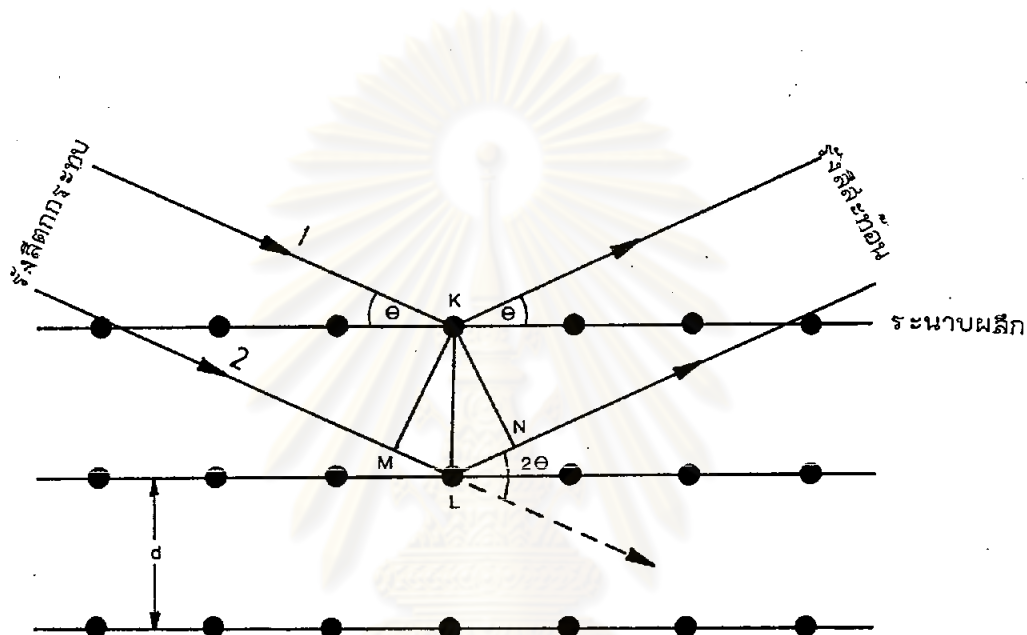
สมการ (2) เรียกว่าเงื่อนไขของลาวเอ (Laue's conditions) ซึ่งแสดงว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกโดยเส้นวเบนในทิศทางที่ทำให้สมการ (2) เป็นจริงแล้วจะแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขลาวเอใน 3 มิติ

### 2.1.2 กฎของแบรกก์

สมการลาวเอพบว่าใช้ได้ไม่สะดวกนักในการอธิบายผลการทดลอง ดังนั้นในปี ค.ศ. 1913 ดับบิว. แอล. แบรกก์ (W.L. Bragg) ได้ดัดแปลงสมการลาวเอ โดยอธิบายว่า ระนาบอะตอมในผลึกเรียงกันเป็นชั้นซ้อนกันอยู่ เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบอะตอมจะเกิดการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ ตามรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบของผลึก

ลำรังสีเอ็กซ์ 1 และ 2 มีความแตกต่างของทางเดินเป็นระยะ  $ML + LN$  รังสีเอ็กซ์ 1 และ 2 ที่สะท้อนจากระนาบอะตอมมีความเข้มสูงสุดเมื่อลำรังสีเอ็กซ์ทั้ง 2 ต้องมีเฟสตรงกัน นั่นคือ

$$ML + LN = n\lambda$$

เมื่อ  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

ดังนั้น  $2d \sin \theta = n\lambda$  (3)

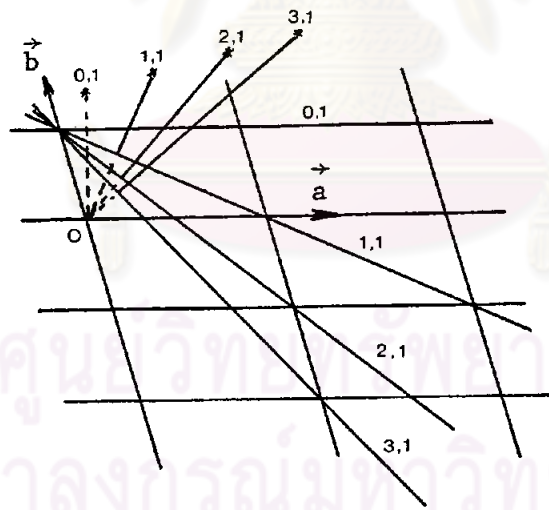
สมการ (3) ก็คือกฎของแบรกก์

### 2.1.3 แลททิซส่วนกลับ (Stout and Jensen, 1968)

$$\text{จากกฎของแบรกก์} \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\text{หรือ} \quad \sin \theta = \frac{n\lambda}{2} \cdot \frac{1}{d} \quad (4)$$

ตามสมการ (4) พบว่าค่า  $\sin \theta$  แปรผกผันกับค่า  $d$  หมายความว่า ค่า  $\sin \theta$  เป็นตัวบอกขนาดมุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ถ้า  $d$  มีค่ามากมุมการเลี้ยวเบนจะน้อยในกรณีตรงข้ามเมื่อ  $d$  มีค่าน้อยมุมการเลี้ยวเบนจะมากจากเหตุผลอันนี้จึงจำเป็นต้องสร้างจุดแลททิซใหม่ เพื่อให้สอดคล้องกับผลการทดลองโดยอาศัยค่า  $\frac{1}{d}$  จุดหรือชุดของระนาบเหล่านี้เรียกว่าแลททิซส่วนกลับ (reciprocal lattices)



รูปที่ 2.5 แสดงจุดแลททิซส่วนกลับของระนาบอะตอมปกติ

จุดแลททิซส่วนกลับของระนาบ  $hkl$  จะอยู่ที่ปลายของเวกเตอร์ที่ลากตั้งฉากกับระนาบ  $hkl$  โดยอยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นเป็นระยะ  $1/d_{hkl}$   $\left\{ \begin{array}{l} hkl \text{ เป็นค่าดัชนีมิลเลอร์} \end{array} \right.$

(Miller's indices) ใช้แทนชุดระนาบต่าง ๆ ของอะตอม  $hkl$  มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ โดยความหมายแล้ว  $hkl$  คือจำนวนส่วนที่ระนาบ  $(hkl)$  แบ่งด้าน  $a$ ,  $b$  และ  $c$  }

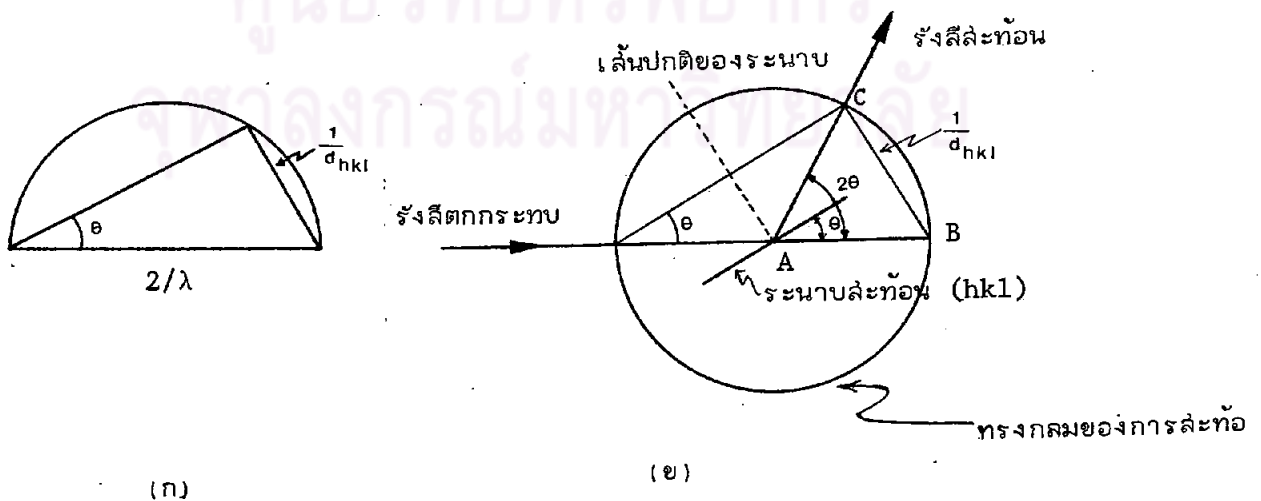
แลตทิสส์ส่วนกลับมีแกน  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  และ  $\vec{c}^*$  เป็นเวกเตอร์พื้นฐานเช่นเดียวกับแลตทิสปกติ โดยกำหนดให้มุมระหว่าง  $\vec{b}^*$  กับ  $\vec{c}^*$ ,  $\vec{c}^*$  กับ  $\vec{a}^*$  และ  $\vec{a}^*$  กับ  $\vec{b}^*$  เป็น  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  และ  $\gamma^*$  ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิสส์ส่วนกลับกับแลตทิสปกติพบว่า ทิศทางของ  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  และ  $\vec{c}^*$  ตั้งฉากกับระนาบของ  $bc$ ,  $ac$  และ  $ab$  ตามลำดับ

$$\text{และ } \vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \quad (5)$$

ตำแหน่งของจุดแลตทิสส์ส่วนกลับ  $hkl$  ซึ่งอยู่ห่างจากจุดเริ่มต้นทางแกน  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  และ  $\vec{c}^*$  เป็นระยะ  $h$ ,  $k$  และ  $l$  เขียนแทนด้วยเวกเตอร์  $\vec{d}_{hkl}^*$  หรือ  $\vec{\sigma}_{hkl}^*$

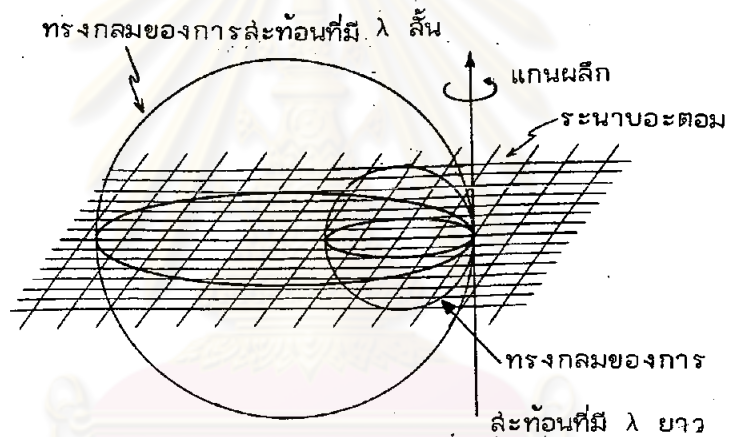
$$\vec{\sigma}_{hkl}^* = \vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (6)$$

เมื่อ  $d$  เป็นระยะระหว่างระนาบ จากสมการ (1) เมื่อนำมาเขียนรูปสามเหลี่ยมมุมฉากดังรูปที่ 2.6 (ก) พบว่าสามเหลี่ยมนี้อยู่ในครึ่งวงกลมมีเส้นผ่าศูนย์กลางเป็นระยะ  $\frac{2}{\lambda}$  ในกรณี 3 มิติวงกลมจะเป็นทรงกลมเรียกว่าทรงกลมของการสะท้อน (Sphere of reflection)



รูปที่ 2.6 แสดงทิศทางรังสีตกกระทบและสะท้อนตามกฎของแบรกก์

ตามรูปที่ 2.6 (ข) เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนระนาบของผลึกที่ตำแหน่ง A จะเกิดการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์เป็นมุม  $\theta$  โดยรังสีที่สะท้อนไปตัดทรงกลมที่จุด C ห่างจากจุด B เป็นระยะ  $\frac{1}{d}hk1$  ฉะนั้นในการอธิบายการสะท้อนโดยแลททิซส่วนกลับกำหนดให้จุด B เป็นจุดเริ่มต้นของแลททิซส่วนกลับ จุด C เป็นจุดแลททิซส่วนกลับของระนาบ  $hk1$  ถ้าผลึกหมุนเป็นมุมต่าง ๆ รังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนจะไปตัดเส้นรอบวงของวงกลมที่จุดต่าง ๆ ถ้าเป็น 3 มิติ วงกลมก็คือทรงกลมนั่นเองดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงทรงกลมของการสะท้อนที่ความยาวคลื่นต่างกัน

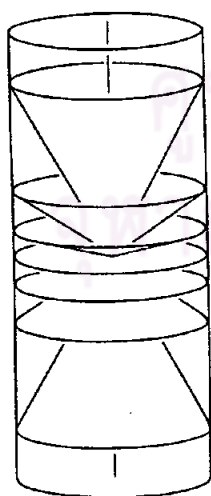
จากรูปที่ 2.7 จะพบว่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้มีผลต่อจำนวนจุดสะท้อนในกรณีความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) ของรังสีเอ็กซ์สั้นทรงกลมของการสะท้อนจะใหญ่ มีผลทำให้จำนวนจุดสะท้อนมาก แต่ถ้า  $\lambda$  ยาวทรงกลมของการสะท้อนจะเล็กและจำนวนจุดสะท้อนจะน้อย แต่ทั้งนี้การเลือกใช้ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ขึ้นอยู่กับขนาดของมิติเซลล์และชนิดของผลึก

## 2.2 การถ่ายภาพผลึกเดี่ยว (Single Crystal Photography)

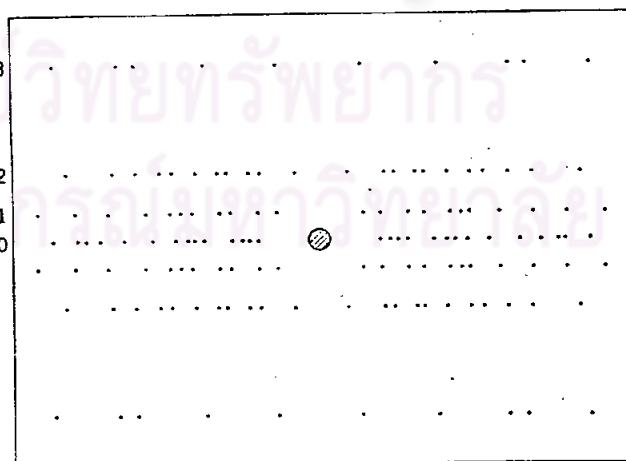
การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยวิธีเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำได้ด้วยการถ่ายภาพผลึกเดี่ยว แล้ววัดความเข้มของจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม วิธีการถ่ายภาพผลึกเดี่ยวในการวิจัยครั้งนี้ แบ่งออกเป็น 3 วิธีคือ การถ่ายภาพแบบผลึกหมุน การถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์ก และ การถ่ายภาพแบบฟรีเชลส์ฮัน ซึ่งแต่ละวิธีมีหลักการและประโยชน์ต่าง ๆ กันโดยจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

### 2.2.1 การถ่ายภาพแบบผลึกหมุน (rotation photography) (Buerger, 1970)

วิธีถ่ายภาพแบบผลึกหมุนใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic wavelength) โดยให้ลำรังสีเอ็กซ์ตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึกเดี่ยว การเลือกแกนหมุนต้องใช่แกนของแลตทิซปกติ คือ แกน  $a$ ,  $b$  หรือ  $c$  กรณีนี้เลือกแกน  $c$  เป็นแกนหมุน ขณะฉายรังสีเอ็กซ์ไปยังผลึกที่กำลังหมุน แลตทิซส่วนกลับจะตัดทรงกลมของการสะท้อนเป็นรูปร่างกลมดังรูปที่ 2.8 (ก) รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากทิศทางต่าง ๆ จะไปปรากฏเป็นจุดบนแผ่นฟิล์ม เมื่อคลี่แผ่นฟิล์ม จะพบแนวเส้นตรงของจุดสะท้อนดังรูปที่ 2.8 (ข)



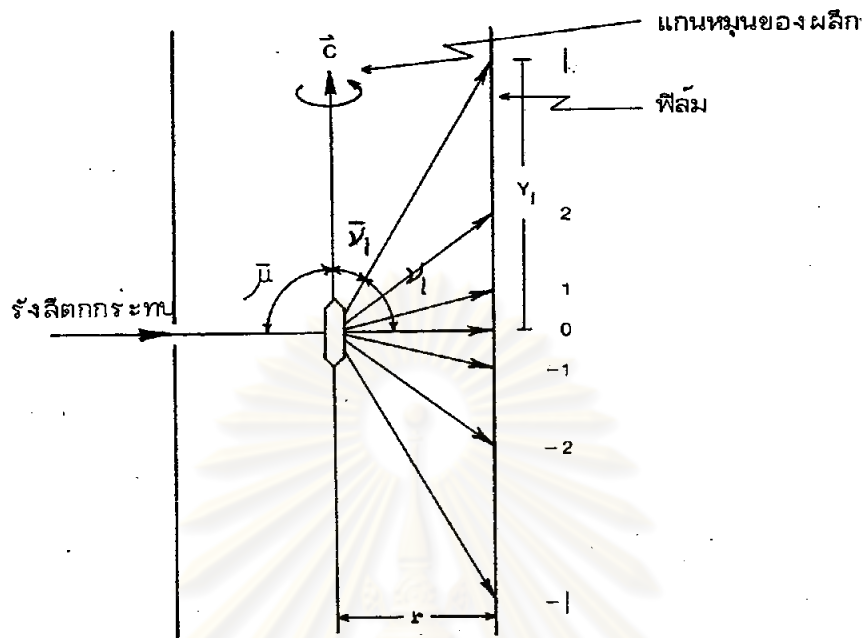
(ก)



(ข)

รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะเลเออร์ไลนที่ปรากฏบนฟิล์มของการถ่ายภาพผลึกหมุน





รูปที่ 2.9 แสดงการถ่ายภาพแบบผลึกหมุนมี  $\vec{c}$  เป็นแกนหมุน

จากรูปที่ 2.9 เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ไปยังผลึก รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากทิศทางต่าง ๆ จะปรากฏบนฟิล์ม โดยทิศทางของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขของลาวเอ เมื่อคิดเฉพาะแกน  $c$  ได้ว่า

$$c \cos \bar{v}_1 - c \cos \bar{\mu} = m\lambda$$

เนื่องจากรังสีตกกระทบตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึกคือแกน  $c$  ทำให้  $\cos \bar{\mu}$  มีค่าเป็นศูนย์นั่นคือ

$$\cos \bar{v}_1 = \frac{m\lambda}{c}$$

$$\text{เพราะว่า } v_1 = 90^\circ - \bar{v}_1$$

$$\text{ดังนั้น } \sin v_1 = \frac{m\lambda}{c} \quad (7)$$

$$\text{แต่ } \tan v_1 = y_1 / r \quad (8)$$

เมื่อ  $r$  คือรัศมีของฟิล์ม โดยขึ้นกับชนิดของกล้องสำหรับกล้องที่ใช้ในการวิจัยคือ กล้องไวซ์เชินเบอร์กแบบเอ็นราฟโนเนียส (Enraf-Nonius Weissenberg camera) มีค่า  $r$  เท่ากับ 57.3 มิลลิเมตร  $Y_1$  เป็นระยะระหว่างเลย์เออร์ที่คู่กับเลย์เออร์ไลน์ที่ 1 จากสมการ (7) และ (8) จะได้ว่า

$$c = \frac{1\lambda}{\sin \left\{ \tan^{-1}(Y_1/r) \right\}} \quad (9)$$

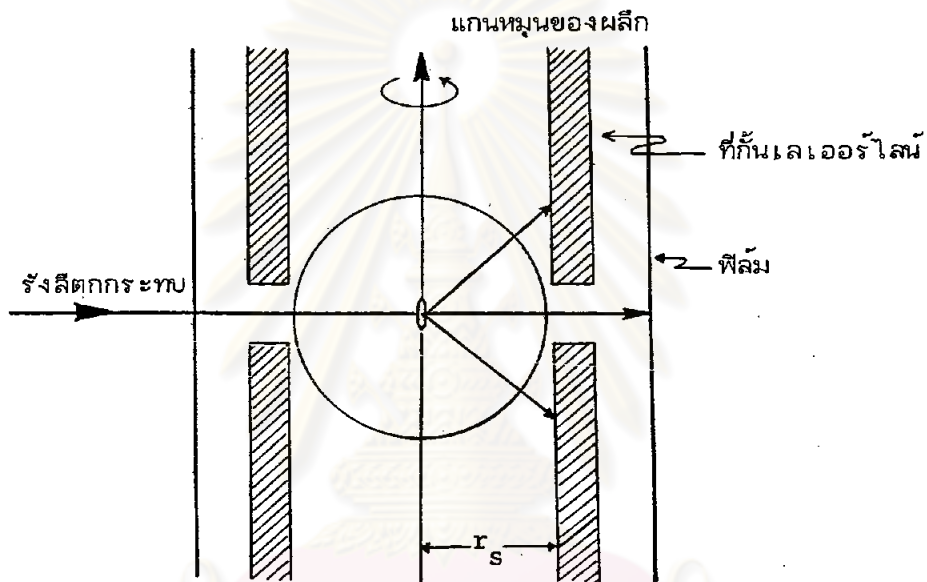
ตามสมการ (9) พบว่าการถ่ายภาพแบบผลึกหมุนทำให้ทราบค่ามิติของ เซลล์ในแนวแกนหมุนของผลึก ในทางปฏิบัติเพื่อเป็นการประหยัดเวลาในการถ่ายภาพผลึกสามารถตั้งให้ผลึกหมุนกลับไปมารอบแกนหมุน เรียกวิธีการถ่ายแบบนี้ว่าภาพถ่ายแบบออสซิลเลชัน (oscillation photograph) โดยภาพถ่ายที่ได้นี้เหมือนกับการถ่ายภาพแบบผลึกหมุน

### 2.2.2 การถ่ายภาพแบบไวซ์เชินเบอร์ก (Weissenberg photography) (Nuffield, 1966)

การถ่ายภาพแบบไวซ์เชินเบอร์ก มีวิธีการที่คล้ายกับการถ่ายภาพแบบผลึกหมุนในกรณีของการใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวและผลึกหมุนไปมา ส่วนข้อแตกต่างนั้นในกรณีการถ่ายแบบไวซ์เชินเบอร์ก ขณะที่ผลึกหมุนฟิล์มจะเคลื่อนที่อย่างสอดคล้องไปพร้อม ๆ กัน เช่น เมื่อผลึกหมุนไป 1 องศา ฟิล์มจะเคลื่อนที่ไป 2 มิลลิเมตร การถ่ายภาพแบบไวซ์เชินเบอร์กเป็นการถ่ายที่ละเลย์เออร์ไลน์เท่านั้น โดยใช้ที่กันเลย์เออร์ไลน์ (layer line screen) เพื่อเป็นตัวกันรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากเลย์เออร์อื่นซึ่งไม่ต้องการ

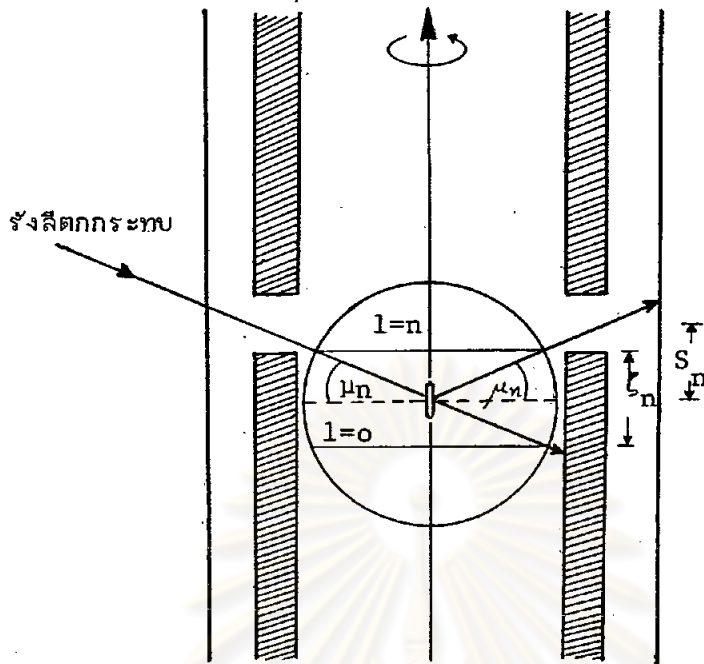
การถ่ายภาพด้วยวิธีไวซ์เชินเบอร์กแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ การถ่ายภาพเลย์เออร์ไลน์ที่คู่กัน โดยให้ลำรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึกตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก (normal beam method) และการถ่ายภาพของเลย์เออร์ไลน์ที่  $\pm 1, \pm 2, \dots$  โดยให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำมุมต่าง ๆ กับแกนหมุนของผลึก (equi-inclination method) การศึกษา

ครั้งนี้ใช้วิธีการแบบแรกและแบบหลัง เพื่อต้องการเคลื่อนจุดตัดระหว่างแกนหมุนของแสงทึบ ส่วนกลับของเลนส์เออร์ที่ต้องการให้มาสัมผัสกับทรงกลมของการสะท้อนโดย ทั้งนี้ต้องเลื่อน ตัวกันเลนส์เออร์ไลโนไปพร้อมกันด้วย เพื่อให้รังสี เอ็กซ์ที่ เลี้ยวเบนจากเลนส์เออร์ไลโนที่ต้องการ ไปปรากฏบนฟิล์ม

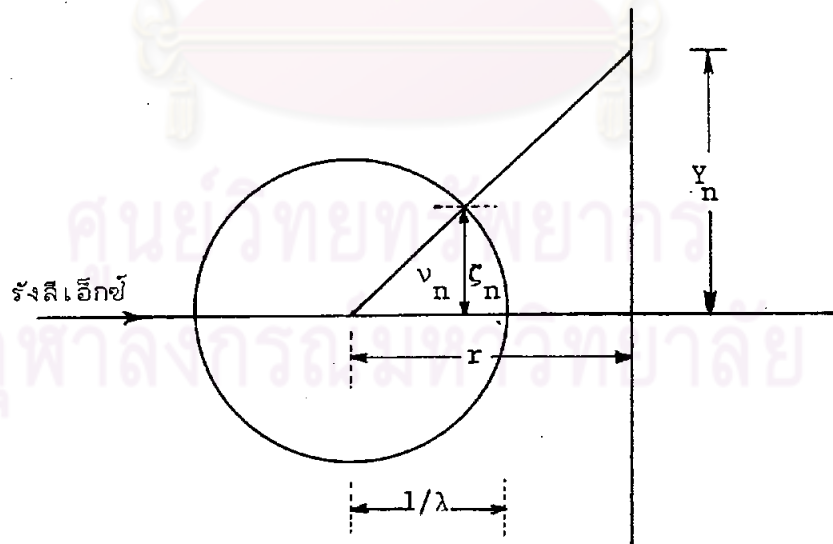


รูปที่ 2.10 แสดงการถ่ายภาพแบบไวซีเซ็นเบอร์กเลนส์เออร์ไลโนที่ศูนย์

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกตามรูปที่ 2.10 จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในเลนส์เออร์ไลโนต่าง ๆ โดยเลนส์เออร์ไลโนที่ศูนย์เท่านั้นที่สามารถผ่านตัวกันเลนส์เออร์ไลโนไป ปรากฏบนฟิล์ม ส่วนเลนส์เออร์ไลโนอื่น ๆ ถูกกีดต้อออกไป ช่องว่างระหว่างตัวกันเลนส์เออร์ไลโน นิยมใช้กันกว้างประมาณ 1.5-2 มิลลิเมตร ทั้งนี้เพื่อป้องกันมิให้แบคกราวด์ (background) ลุ่งเกินไป



รูปที่ 2.11 แสดงการถ่ายภาพไวซ์เชินเบอร์ก เลย์เออร์ไลน์ที่  $l$  โดยวิธี equi-inclination



รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะของ เลย์เออร์ไลน์ในแลททิส์ส่วนกลับกับระยะที่ปรากฏบนฟิล์ม

จากรูปที่ 2.11 และ 2.12 พบว่า

$$\sin \mu_n = (\zeta_n/2)/(1/\lambda) \quad (10)$$

$$\sin \nu_n = \zeta_n/(1/\lambda)$$

$$\tan \nu_n = y_n/r$$

$$\sin \left\{ \tan^{-1} \frac{y_n}{r} \right\} = \lambda \zeta_n \quad (11)$$

จาก (10) และ (11) ได้ว่า

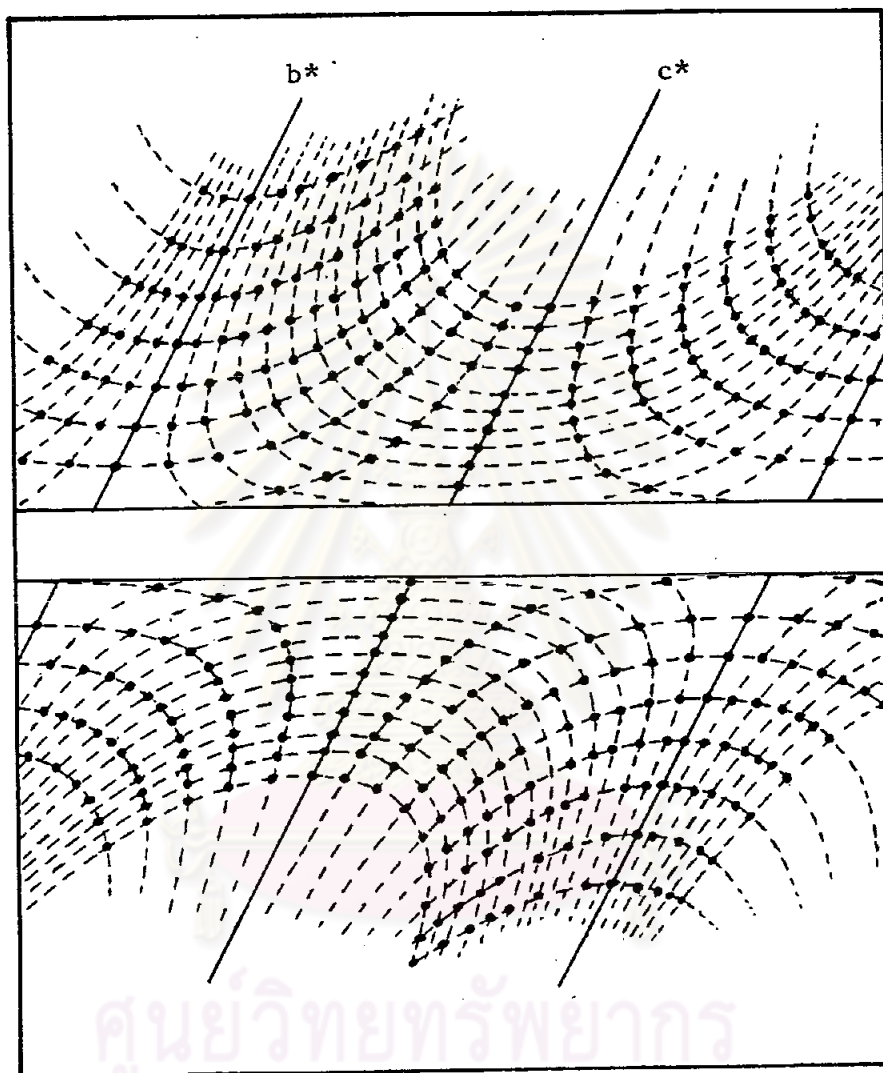
$$\begin{aligned} \sin \mu_n &= \frac{1}{2} \sin \left\{ \tan^{-1} \frac{y_n}{r} \right\} \\ \text{หรือ } \mu_n &= \sin^{-1} \left\{ \frac{\sin \tan^{-1} (y_n/r)}{2} \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

เมื่อ  $\mu_n$  เป็นมุมที่รังสีเอ็กซ์เอียงไปจากเดิม

การถ่ายภาพแบบไวซ์เชิงเบอร์กโดยวิธีให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบทำมุมต่าง ๆ กับแกนหมุนของผลึกนั้น ในทางปฏิบัติการเคลื่อนตัวกล้องทำได้สะดวกกว่าการเคลื่อนสร้างรังสีเอ็กซ์ และการถ่ายภาพของเลย์เออร์ไลน์ที่สูง ๆ ต้องเลื่อนตัวกันเลย์เออร์ไลน์ตามไปด้วย ระยะที่เลื่อนตัวกันไป ( $S_n$ ) หาได้ดังนี้

$$S_n = r_s \tan \mu_n \quad (13)$$

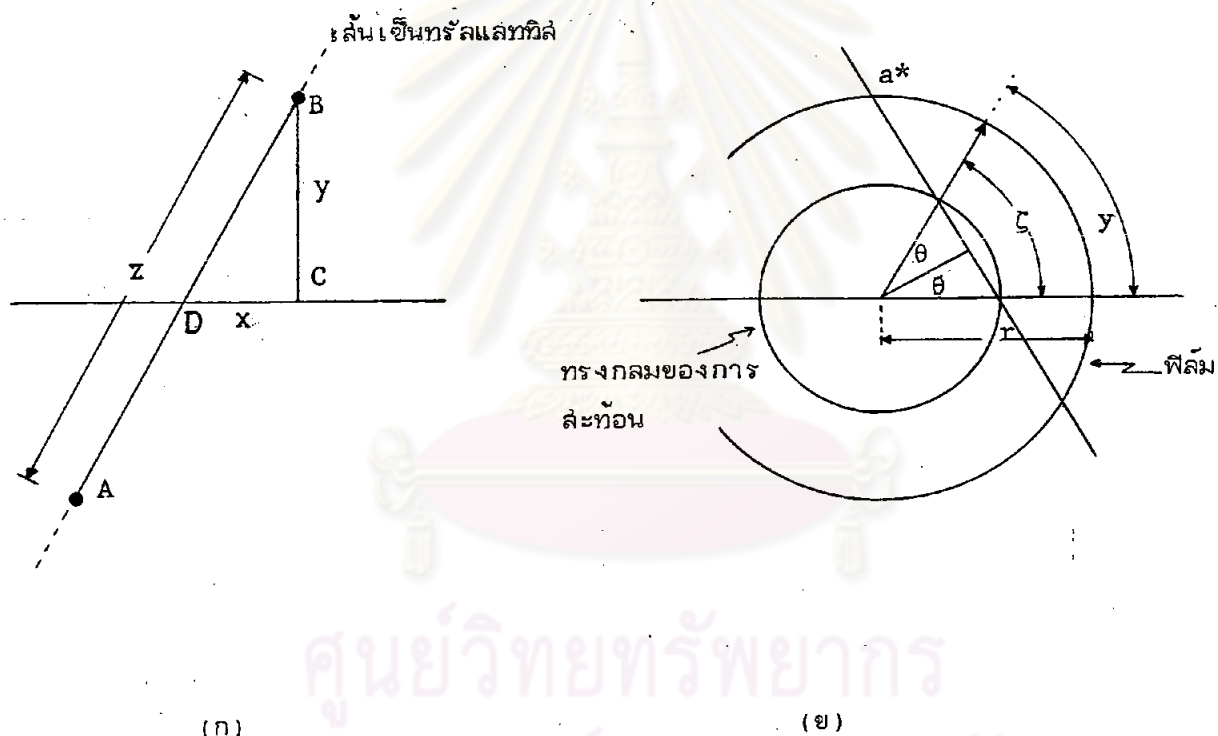
เมื่อ  $r_s$  เป็นระยะรัศมีของตัวกันเลย์เออร์ไลน์



รูปที่ 2.13

แสดงลักษณะภาพถ่ายที่ได้จากวิธีไวซ์เซ็นเบอร์ก  
เมื่อ  $a$  เป็นแกนหมุน ของผลิกระบบทริกโกนัล

ภาพถ่ายแบบไวซ์เซินเบอร์เกอร์แต่ละเลเยอร์จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.13 จุดสะท้อน  
 ในภาพถ่ายไวซ์เซินเบอร์เกอร์แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ เส้นเชินทรีลแลททิซ (central  
 lattice line) เป็นแนวเส้นตรงที่ปรากฏบนฟิล์ม อีกแบบคือ เส้นน็อนเชินทรีลแลททิซ  
 (non-central lattice line) เป็นแนวของเส้นโค้งที่ปรากฏบนฟิล์ม



รูปที่ 2.14 (ก) แสดงจุดสะท้อนซึ่งสัมพันธ์กันจากภาพถ่ายไวซ์เซินเบอร์เกอร์  
 (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะแลททิซส่วนกลับกับระยะที่ปรากฏบนฟิล์ม

จากรูปที่ 2.14 (ก) (Jeffery, 1971) หาก  $CD = x$  ม.ม.,  
 $BC = y$  ม.ม.,  $DB = \frac{z}{2}$  ม.ม.

โดยการออกแบบของกล้องกำหนดให้  $y = 2x$

$$\text{และ } \frac{z}{2} = \sqrt{5}x = \frac{\sqrt{5}}{2}y$$

$$y = \frac{z}{\sqrt{5}} \quad (14)$$

จากรูปที่ 2.14 (ข)

$$2\theta = y/r \quad \text{เรเดียน} \quad (15)$$

$r$  มีค่าเท่ากับ  $90/\pi$  มิลลิเมตร เมื่อเปลี่ยนสมการ (15) ให้มีหน่วยเป็น องศาจะได้ว่า

$$\theta = \frac{y}{r} \quad \text{องศา}$$

$$\text{และจากรูปที่ 2.14 (ข) } \sin \theta = (\zeta/2)/(1/\lambda)$$

$$\text{เพราะว่า } \zeta = ha^*$$

$$\text{ดังนั้น } a^* = \frac{2\sin\theta}{h\lambda} \quad (16)$$

ผลึกในระบบทริกอนัล แกน  $a$  และ  $a^*$  ไม่ได้อยู่ในแนวเดียวกันและมีความสัมพันธ์ของ  $a$  กับ  $a^*$  ดังนี้

$$a = \frac{1}{a^* \sin\gamma} \quad (17)$$

แทนค่า  $y$  และ  $a^*$  จากสมการ (14) และ (16) ลงในสมการ (17) ได้

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin(z/\sqrt{5}) \sin\gamma} \quad (18)$$



ในการทำงานเดียวกันค่าของแกน b หาได้ตั้งสมการ (18) เช่นกัน

ตามสมการ (18) จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์จะทำให้สามารถคำนวณค่าของมิติเซลล์ในอีก 2 แกนที่เหลือโดยที่แกนแรกหาได้จากภาพถ่ายแบบผลึกหมุน นอกจากนั้นสามารถหามุมระหว่างแกนของผลึก, หมุ่ล้อมมาตร 3 มิติ และข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อนจากชุดระนาบ (hkl) ต่าง ๆ ได้

### 2.2.3 การถ่ายภาพแบบพรีเซสชัน (Precession photography)

การถ่ายภาพแบบพรีเซสชัน เป็นวิธีการถ่ายภาพผลึกเดี่ยวอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้ทราบข้อมูลของผลึกที่ชัดเจนมาก ทั้งนี้เนื่องจากเป็นการบันทึกการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึกเดี่ยวที่หมุนควง ทำให้สามารถบันทึกภาพจากระนาบต่าง ๆ ของผลึกให้ปรากฏดังที่เป็นอยู่จริง (undistorted reciprocal lattice) และให้ความเข้มของการเลี้ยวเบนมีค่าสม่ำเสมอตลอดทั้งจุด เมื่อกรถ่ายภาพเป็นอินทิกเรท การถ่ายภาพโดยวิธีนี้จะได้กล่าวโดยละเอียดในบทที่ 3

## 2.3 การหาโครงสร้างของผลึก

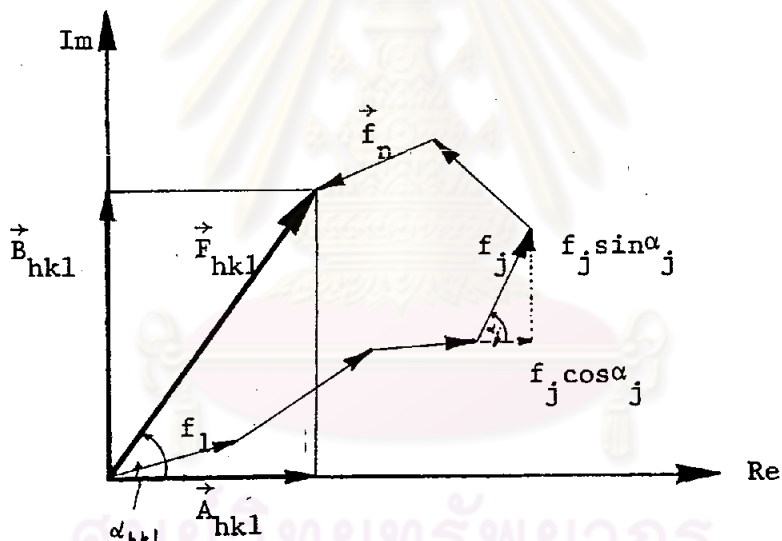
ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยวิธีผลึกวิทยารังสีเอ็กซ์แบบใช้ฟิล์มถ่ายภาพการเลี้ยวเบนข้อมูลความเข้มได้จากการวัดจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม โดยข้อมูลความเข้มมีความสัมพันธ์โดยตรงกับแฟคเตอร์โครงสร้าง (structure factor) ซึ่งค่าแฟคเตอร์โครงสร้างจะเป็นตัวนำไปสู่ตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ของผลึก

### 2.3.1 แฟคเตอร์โครงสร้างและความหนาแน่นอิเล็กตรอน

ดังได้กล่าวข้างต้นแล้วว่าในการศึกษาโครงสร้างของผลึกตัวการสำคัญคือแฟคเตอร์โครงสร้าง ซึ่งโดยทางนิยามแล้วแฟคเตอร์โครงสร้างก็คือผลรวมของคลื่นรังสีเอ็กซ์ทั้งหมดที่กระเจิง (scatter) ออกมาจากภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก ในทิศทางหนึ่ง

ทิศทางใดแบบเวกเตอร์ ถ้าภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกมีจำนวนอะตอมทั้งหมด  $n$  อะตอม จะเกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ทั้งหมด  $n$  คลื่น โดยที่อำนาจของแต่ละคลื่นที่กระเจิงออกมานั้น เป็นปฏิภาคโดยตรงกับแฟคเตอร์การกระเจิง (scattering factor) ของแต่ละอะตอม

กำหนดให้หนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกประกอบด้วยอะตอม  $n$  อะตอม คลื่นกระเจิงมีอำนาจเป็น  $f_1, f_2, \dots, f_n$  ทำมุม  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  กับแนวราบตามลำดับ ดังรูปที่ 2.15 ค่าแฟคเตอร์โครงสร้างของระนาบชุด  $(hkl)$  จะได้ว่า



รูปที่ 2.15 แสดงค่าผลรวมของแฟคเตอร์การกระเจิง

$$\begin{aligned}\vec{F}_{hkl} &= f_1 e^{i \alpha_1} + f_2 e^{i \alpha_2} + \dots + f_n e^{i \alpha_n} \\ &= \sum_{j=1}^n f_j e^{i \alpha_j}\end{aligned}\quad (19)$$

เมื่อ  $\alpha_j$  เป็นผลต่างของเฟสของคลื่นกระเจิงจากอะตอมที่  $j$  มีค่าเป็น

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

$x_j, y_j, z_j$  คือแฟรคชันเนลโคออดิเนต (fractional coordinate) ของอะตอมตัวที่  $j$

แทนค่า  $\alpha_j$  ในสมการ (19)

$$\begin{aligned}\vec{F}_{hkl} &= \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \\ \vec{F}_{hkl} &= \sum_{j=1}^n \left\{ f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \right. \\ &\quad \left. i f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right\} \\ &= \vec{A}_{hkl} + i \vec{B}_{hkl}\end{aligned}$$

หรือ  $|\vec{F}_{hkl}| = \sqrt{|\vec{A}_{hkl}|^2 + |\vec{B}_{hkl}|^2}$

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

$$\vec{B}_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

และ  $\alpha_{hkl} = \tan^{-1} (\vec{B}_{hkl} / \vec{A}_{hkl})$

$\alpha_{hkl}$  คือเฟสของแฟคเตอร์โครงสร้าง

การสะท้อนหรือการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากอะตอม  $n$  อะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกนั้น อาจกล่าวได้ในอีกแง่หนึ่งว่าเป็นผลจากการกระเจิงของกลุ่มอิเล็กตรอนนั่นเอง ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างก็คือผลรวมของคลื่นที่กระเจิงจากอิเล็กตรอนของอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างแฟคเตอร์โครงสร้างกับความหนาแน่นอิเล็กตรอนแสดงได้ดังนี้

$$\vec{F}_{hkl} = \int_V \rho(xyz) \exp \left\{ 2\pi i (hx + ky + lz) \right\} dv$$

เนื่องจากว่าการกระจายของความหนาแน่นอิเล็กตรอนซ้ำกันในทุก ๆ หน่วยเซลล์ของผลึก ดังนั้นจึงใช้การวิเคราะห์แบบฟูเรียร์มาคำนวณค่า  $\rho(xyz)$  ซึ่งเขียนในรูปอนุกรมฟูเรียร์ได้เป็น

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l \vec{F}_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i (hx + ky + lz) \right\} \quad (20)$$

$$\text{หรือ } \rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l \left\{ |\vec{F}_{hkl}| \exp \left\{ -2\pi i (hx + ky + lz - \alpha'_{hkl}) \right\} \right. \quad (21)$$

เมื่อ  $v$  คือปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก

$$\text{และ } \alpha'_{hkl} = \frac{1}{2\pi} \alpha_{hkl}$$

นั่นคือเมื่อทราบค่า  $|\vec{F}_{hkl}|$  ก็สามารถหาค่าของ  $\rho(xyz)$  ได้โดยตำแหน่งที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงสุดคือ ตำแหน่งอะตอมหนึ่งของผลึกในหนึ่งหน่วยเซลล์นั่นเอง

### 2.3.2 ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน (Buerger, 1959)

จากหัวข้อที่แล้วได้กล่าวว่าถ้าทราบค่า  $\vec{F}_{hkl}$  ก็สามารถคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ นั่นคือ จะทราบตำแหน่งของอะตอม แต่ในทางปฏิบัติจากผลการทดลองทราบแต่ขนาดของ  $\vec{F}_{hkl}$  ส่วนค่าของเฟส  $\alpha_{hkl}$  ไม่ทราบจึงไม่เพียงพอที่จะคำนวณ

ความหนาแน่นอิเล็กตรอนตามสมการ (21) ได้ ในปี ค.ศ. 1934 เอ. แอล. แพทเทอร์สัน (A.L. Patterson) ได้เสนอวิธีแก้ปัญหาเฟสนี้โดยการคำนวณค่าเฉลี่ยของผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ลองตำแหน่ง ทำให้เกิดเป็นฟังก์ชันใหม่ที่ไม่ใช่ทอม  $\alpha_{hkl}$  ฟังก์ชันนี้เรียกว่าฟังก์ชันแพทเทอร์สัน (Patterson function)

เมื่อให้  $A(u, v, w)$  เป็นค่าเฉลี่ยของผลคูณความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $(x, y, z)$  กับ  $(x + u, y + v, z + w)$  จะได้ว่า

$$A(u, v, w) = \frac{1}{a} \int_0^a \int_0^a \int_0^a \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (22)$$

เมื่อพิจารณาเฉพาะใน 1 มิติ

$$A(u) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \rho(x+u) dx$$

แทนค่า  $\rho(x)$  และ  $\rho(x+u)$  จากสมการ (20) ได้

$$A(u) = \frac{1}{a} \int_0^a \left\{ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp-2\pi i h x \right\} \left\{ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp-2\pi i h (x+u) \right\} dx$$

เปลี่ยน  $h$  เป็น  $m$  และ  $q$

$$A(u) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q \int_0^a \left\{ \frac{1}{a} \vec{F}_m \exp-2\pi i m x \right\} \left\{ \frac{1}{a} \vec{F}_q \exp-2\pi i q (x+u) \right\} dx$$

$$\text{ให้ } \vec{Q}_{mq} = \int_0^a \left\{ \frac{1}{a} \vec{F}_m \exp-2\pi i m x \right\} \left\{ \frac{1}{a} \vec{F}_q \exp-2\pi i q (x+u) \right\} dx \quad (23)$$

$$A(u) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q \vec{Q}_{mq} \quad (24)$$

จากสมการ (23) จะได้ว่า

$$\vec{Q}_{mq} = \frac{1}{a} \int_0^a \vec{F}_m \vec{F}_q \exp - 2\pi i q u \int_0^a \exp-2\pi i (m+q) x dx$$

$$= \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } m \neq q \\ \frac{1}{a} \vec{F}_m \vec{F}_{-m} \exp 2\pi i m u & \text{เมื่อ } m = -q \end{cases}$$

แทนค่า  $\vec{Q}_{mq}$  ลงในสมการ (24) ได้

$$A(u) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_{-m} \vec{F}_m \vec{F}_{-m} \exp 2\pi i m u$$

จากกฎของฟริเดลและเขียนลัษณีสองหน้าใหม่ได้ว่า

$$A(u) = \frac{1}{a} \sum_h |\vec{F}_h|^2 \exp 2\pi i h u$$

เพื่อสะดวกในการคำนวณกำหนด  $P(u) = a A(u)$  นั่นคือ

$$P(u) = \sum_h |\vec{F}_h|^2 \exp 2\pi i h u$$

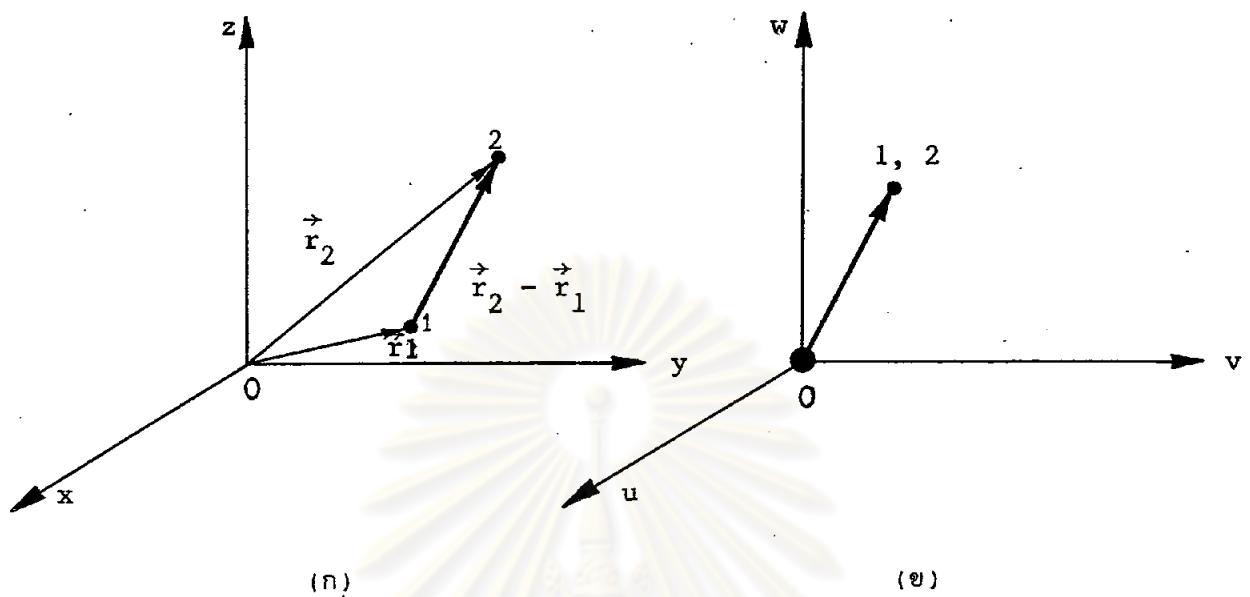
ในกรณีของ 3 มิติได้ว่า

$$P(uvw) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |\vec{F}_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu+kv+lw) \quad (25)$$

$P(uvw)$  คือฟังก์ชันแพทเทอรัน

ตามสมการ (25) พบว่ามีเฉพาะเทอมของ  $|\vec{F}_{hkl}|^2$  เท่านั้น เทอม  $\alpha_{hkl}$  ถูกกำจัดออกไป ทำให้สะดวกในการคำนวณ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.16 แสดงเวกเตอร์ของอะตอม (ก) ในสี่เหลี่ยมของผลึก (ข) ในสี่เหลี่ยมของแพทเทอ:

ความสัมพันธ์ของตำแหน่งของพีระหว่างความหนาแน่นอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันแพทเทอรัล

พิจารณาได้จากสี่เหลี่ยมของผลึก จากรูปที่ 2.16 (ก) เวกเตอร์ของอะตอมที่ 1 และ 2 เป็น

$\vec{r}_1$  และ  $\vec{r}_2$  โดย

$$\vec{r}_1 = x_1 \vec{a} + y_1 \vec{b} + z_1 \vec{c}$$

และ 
$$\vec{r}_2 = x_2 \vec{a} + y_2 \vec{b} + z_2 \vec{c}$$

$$\vec{r}_2 - \vec{r}_1 = (x_2 - x_1) \vec{a} + (y_2 - y_1) \vec{b} + (z_2 - z_1) \vec{c}$$

$$= u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

เมื่อ 
$$u = x_2 - x_1$$

$$v = y_2 - y_1$$

และ 
$$w = z_2 - z_1$$

ดังนั้นจะพบว่า ในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนตำแหน่งสูงสุดของพีคก็คือตำแหน่งของอะตอม ส่วนในแผนภาพแพทเทอรส์ตำแหน่งสูงสุดของพีคคือ ใจกลางระหว่างตำแหน่งของอะตอม เพื่อความสะดวกในการหาโครงสร้างผลึกโดยสารคำนวณแผนภาพแพทเทอรส์ ผลึกควรมีอะตอมหนักรวมอยู่ด้วย

ในทางปฏิบัติการคำนวณแผนภาพแพทเทอรส์เพื่อหาตำแหน่งอะตอมหนักนั้น การคำนวณจะทำเฉพาะระนาบหรือที่ละชั้นของแผนภาพ โดยการคำนวณทีละระนาบนี้เรียกว่า ฮาร์กเกอร์ เซ็คชัน (Harker section) การเลือกคำนวณแต่ละชั้นขึ้นกับสมมาตร (symmetry) ของอะตอมในผลึก ในกรณีสมมาตรของอะตอมเป็น 3 ทบตามแนวแกน c ระนาบของแพทเทอรส์ที่คำนวณคือ  $w = \frac{1}{3}$  จากสมการ (25) ได้ว่า

$$P(uv\frac{1}{3}) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |\vec{F}_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu + kv + \frac{1}{3}l)$$

เนื่องจาก  $P(uvw)$  เป็นเซ็นโทรซิมเมตริก (centrosymmetric) ได้

$$P(uv\frac{1}{3}) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |\vec{F}_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + \frac{1}{3}l)$$

$$\text{แต่ } \cos 2\pi (hu + kv + \frac{1}{3}l) = \cos 2\pi (hu + kv) \cos \frac{2\pi l}{3} - \sin 2\pi (hu + kv) \sin \frac{2\pi l}{3}$$

$$\text{ให้ } C_{hk} = \sum_l |\vec{F}_{hkl}|^2 \cos \frac{2\pi l}{3}$$

$$C'_{hk} = \sum_l |\vec{F}_{hkl}|^2 \sin \frac{2\pi l}{3}$$

ฉะนั้นฟังก์ชันแพทเทอรส์ที่ระนาบ  $w = \frac{1}{3}$  เขียนได้เป็น

$$P(uv\frac{1}{3}) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \left\{ C_{hk} \cos 2\pi (hu + kv) - C'_{hk} \sin 2\pi (hu + kv) \right\}$$