

บทที่ 2

ทฤษฎีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และทฤษฎีการหาโครงสร้าง

(Theory of X-ray Diffraction and Theory of Structure Determination)

2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก

(Diffraction of X-rays by Crystal)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) แสดงคุณสมบัติการเลี้ยวเบน (diffraction) เช่นเดียวกับแสง เมื่อให้รังสีเอกซ์กระทบผลึกจะมีการเลี้ยวเบนของรังสีเพราะอิเล็กตรอน (electron) ของอะตอม (atom) ในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และให้พลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีความถี่ (frequency) และความยาวคลื่น (wavelength) ค่าเดียวกับของรังสีตกกระทบ ความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนขึ้นกับมุมระหว่างรังสีเลี้ยวเบนกับรังสีเดิม ซึ่งมีค่าลดลงเมื่อมุมนี้เพิ่มขึ้น รังสีเอกซ์ที่เหมาะสมสำหรับการหาโครงสร้างผลึก ควรมีความยาวคลื่นระหว่าง 0.5 - 3 แองสเทริม 1 หน่วย แองสเทริม = 10^{-8} เซนติเมตร เขียนย่อ ๆ เป็น \AA

การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเพราะอิเล็กตรอนสั่นและมีคลื่นกระเจิงออกมา (scatter) ในทิศต่าง ๆ คลื่นกระเจิงเหล่านี้สอดแทรก (interfere) ซึ่งกันและกันเมื่อเฟส (phase) ตรงกันให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีมากที่สุด ซึ่งเกิดขึ้นได้เมื่อพาทดิฟเฟอเรนซ์ (path difference) ระหว่างรังสีกระเจิงจากอะตอมที่ติดกันมีค่าเป็นศูนย์ หรือจำนวนเต็มของความยาวคลื่นของรังสี

$$\text{พาทดิฟเฟอเรนซ์} = n\lambda \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

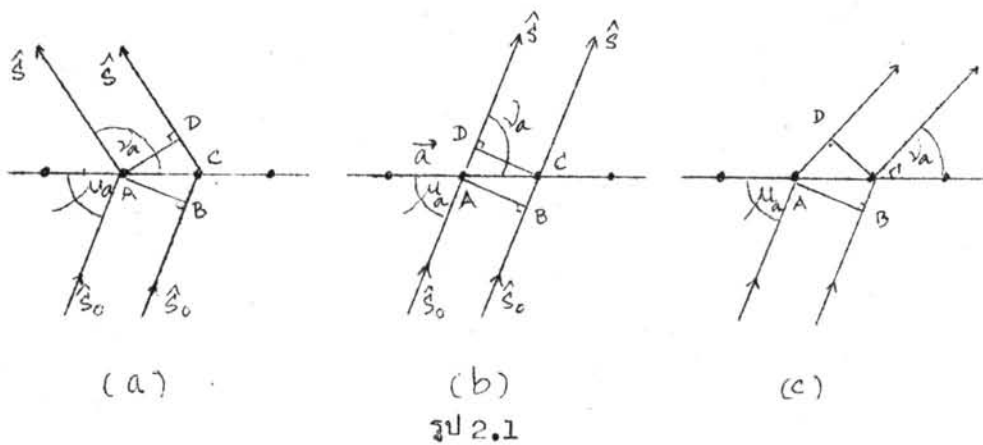
$$n = \text{เลขจำนวนเต็ม} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\dots$$

$$\lambda = \text{ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์}$$

2.1.1 เงื่อนไขการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของลาวัวอี

(Laue's Conditions for X-ray Diffraction)

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผลึกก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเนื่องจากอะตอมในผลึกและการเลี้ยวเบนเป็นไปตามเงื่อนไขในสมการ (2.1) เพื่อความเข้าใจการเลี้ยวเบนรังสีเนื่องจากผลึกซึ่งประกอบด้วยอะตอมต่าง ๆ เรียงกันเป็น 3 มิติ จะพิจารณาเฉพาะกรณีเสียก่อน โดยพิจารณาแลตทิส (lattice) ใน 1 มิติ และ 2 มิติก่อน ถ้ามีอะตอมเรียงกันในแนวแลตทิส 1 มิติ เป็นอะตอมชนิดเดียวกัน และห่างกันเป็นระยะ a ให้รังสีเอกซ์ทำมุมกับ a เป็นมุม μ_a และรังสีเลี้ยวเบนทำมุม ν_a กับ a ดังแสดงในรูป 2.1



แสดงทิศทางการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน 1 มิติ

เมื่อ \hat{S}_0 และ \hat{S} เป็นเวกเตอร์ของรังสีตกกระทบบนและรังสีเลี้ยวเบนมีขนาดเป็น 1 หน่วย พิจารณาจากรูป 2.1(b)

พาทิฟเฟอเรนซ์ = $h\lambda$ $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$AD - BC = h\lambda$

$a(\cos \nu_a - \cos \mu_a) = h\lambda$

นั่นคือ $\cos \nu_a = \cos \mu_a + h \frac{\lambda}{a}$ (2.2)

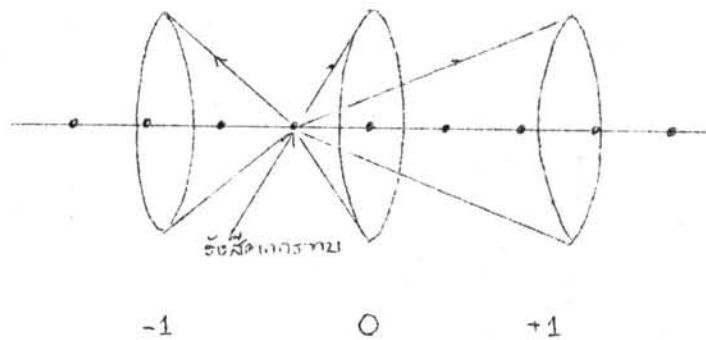
หรือแบบเวกเตอร์ $\vec{a} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) = h\lambda$ (2.3)

ค่า h เรียกว่าเป็นลำดับการเลี้ยวเบน (order of diffraction)

- รูป 2.1 (a) การเลี้ยวเบนรังสีลำดับที่เป็น ลบ (h เป็นลบ)
 (b) การเลี้ยวเบนรังสีลำดับที่ ศูนย์ ($h = 0$)
 (c) การเลี้ยวเบนรังสีลำดับที่เป็น บวก (h เป็นบวก)

สมการ (2.2) และ (2.3) แสดงเงื่อนไขการเลี้ยวเบนรังสีเนื่องจากแลตทิซของอะตอมใน 1 มิติ เรียกว่า เงื่อนไขของลาวี (Laue's Condition)

จากสมการ (2.2) มุม ψ_a แสดงแนวของรังสีเลี้ยวเบนทำกับ \perp แกนแลตทิซซึ่งมีโอกาสได้รอบแนวของแลตทิซ ฉะนั้นมุม ψ_a เป็นครึ่งมุมยอดของกรวยการสะท้อนของลาวี



รูป 2.2 แสดงกรวยการเลี้ยวเบนลำดับต่าง ๆ ($0, \pm 1$)

ในการพิจารณาเอกซ์ตกกระทบอะตอมที่เรียงกันในระนาบแลตทิซ (lattice plane) อะตอมแต่ละอะตอมในแต่ละแนวทำกันเป็นระยะ a และ b ดังแสดงในรูป 2.3 (a) การเลี้ยวเบนเกิดขึ้นเป็นไปตามเงื่อนไขของลาวี 2 เงื่อนไขคือ

$$\left. \begin{aligned} \cos \psi_a &= \cos \mu_a + h \frac{\lambda}{a} \\ \cos \psi_b &= \cos \mu_b + k \frac{\lambda}{b} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2.4)$$

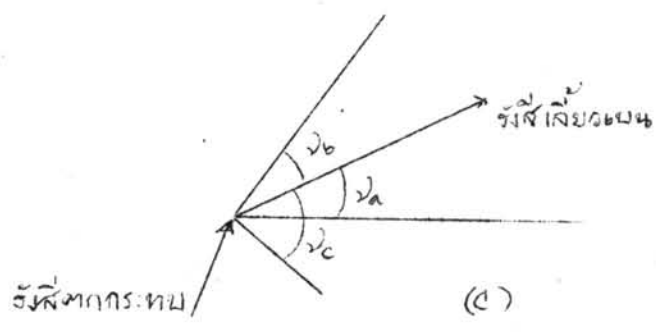
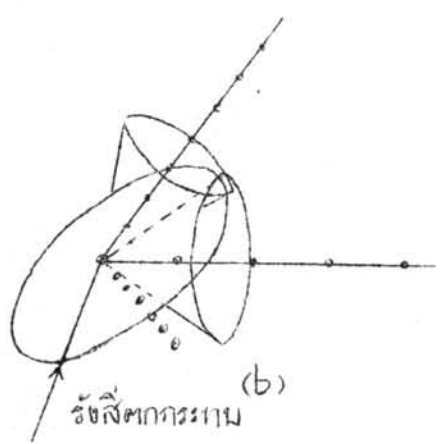
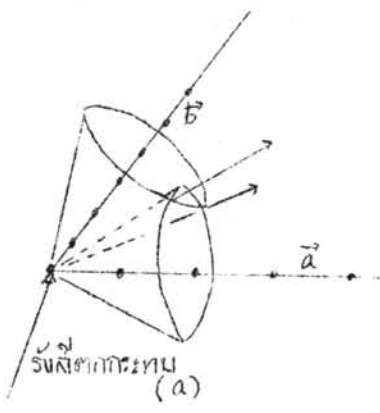
$$\left. \begin{aligned} \text{หรือ } \vec{a} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) &= h \lambda \\ \vec{b} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) &= k \lambda \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2.5)$$

รังสีเลี้ยวเบนจะอยู่บนแนวรอยตัดของกรวยการเลี้ยวเบนที่มี a และ b เป็นแกนของกรวยลำดับที่ h และ k ตามลำดับ

ในทำนองเดียวกันการเลี้ยวเบนเนื่องจากอะตอมใน 3 มิติ คือ อะตอมในผลึกเรียงกันในแต่ละแลตทิซแต่ละอะตอมต่างกันเป็นระยะ \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} การเลี้ยวเบนเกิดตามเงื่อนไขของลาวี 3 ข้อพร้อมกันคือ

$$\left. \begin{aligned} \cos \psi_a &= \cos \mu_a + h \cdot \frac{\lambda}{a} \\ \cos \psi_b &= \cos \mu_b + k \cdot \frac{\lambda}{b} \\ \cos \psi_c &= \cos \mu_c + l \cdot \frac{\lambda}{c} \end{aligned} \right\} \dots\dots (2.6)$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{a} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) &= h \lambda \\ \vec{b} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) &= k \lambda \\ \vec{c} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) &= l \lambda \end{aligned} \right\} \dots\dots (2.7)$$

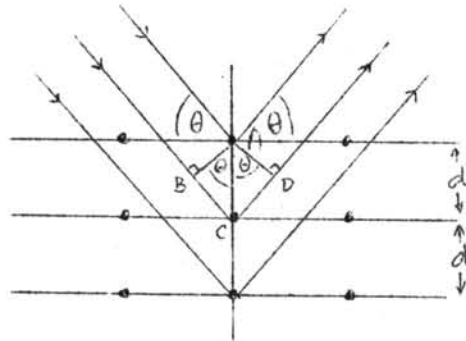


รูป 2.3 แสดงทิศรังสีเลี้ยวเบนเนื่องจากอะตอม

(a) 2 มิติ (b) 3 มิติ และ (c) ทิศทางการเลี้ยวเบน

2.1.2 กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

แบรกก์พิจารณาการที่ผลึกทำให้รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้ว่าเกิดขึ้นเหมือนกับกระจกเงาระนาบทำให้แสงสะท้อน โดยผลึกประกอบด้วยระนาบของอะตอม เมื่อรังสีผ่านเข้าไปตกกระทบบนระนาบของอะตอมทำให้มีรังสีสะท้อนออกมา พิจารณาระนาบชุดหนึ่งแต่ละระนาบห่างกันเป็นระยะ d รังสีเอกซ์ตกทำมุม θ กับระนาบเหล่านี้ และรังสีสะท้อนทำมุม θ กับระนาบ



รูป 2.4 แสดงการสะท้อนของรังสีตามกฎของแบรกก์

จากสมการ (2.1)

$$\text{พாதทิฟเฟอเรนซ์} = n \lambda$$

จากรูป พาททิฟเฟอเรนซ์ = $BC + CD = d \sin\theta + d \sin\theta$

ฉะนั้น $2d \sin\theta = n \lambda$ (2.8)

สมการ (2.8) แสดงเงื่อนไขเกิดการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามความคิดของแบรกก์

ซึ่งเรียกว่า กฎการสะท้อนของแบรกก์

2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขของลาวอี้ กฎของแบรกก์กับริซิฟเรอเคิลแลททิส

(Relations between Laue's conditions, Bragg's Law and Reciprocal Lattice)

ริซิฟเรอเคิลแลททิส (reciprocal lattice) คือแลททิสที่ได้จากแลททิสปกติซึ่งได้จากการจัดเรียงตัวของอะตอมต่าง ๆ ใน 3 มิติในผลึก โดยพิจารณาว่าระนาบทั้งหลายที่มีค่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller's indices) hkl เหมือนกันในผลึกชนิดหนึ่ง จะถูกแทนที่ด้วยจุดเพียง

หนึ่งจุด (reciprocal point) และจุดทั้งหลายนี้จัดกันอยู่อย่างมีระเบียบใน 3 มิติ
 เกิดเป็นแลตทิซใหม่ เรียกว่าริซิพเรอเคิลแลตทิซ

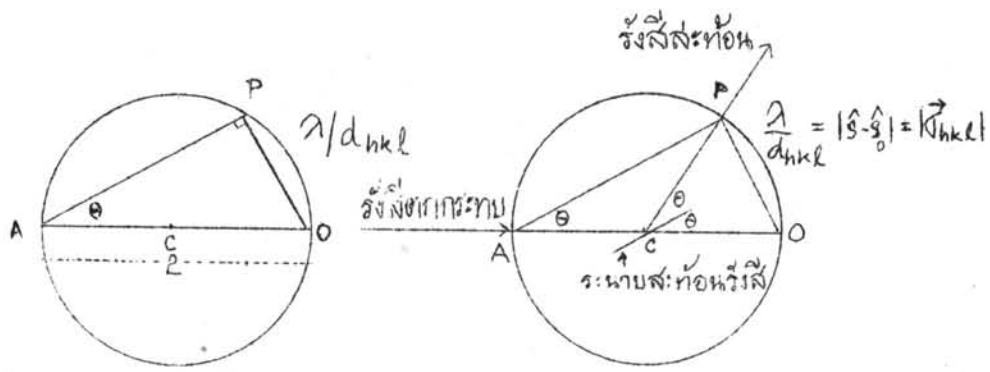
กฎของแบรกก์ เงื่อนไขของลาวัณย์มีความสัมพันธ์กับริซิพเรอเคิลแลตทิซ โดยพิจารณา
 จากสมการ (2.8) ซึ่งเขียนใหม่เป็น

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

กำจัดค่า n ออกแล้วเขียนเป็น

$$\sin \theta = \frac{\lambda/d_{hkl}}{2} \dots\dots\dots(2.9)$$

ซึ่งความหมายของสมการ (2.9) แสดงได้ด้วยสามเหลี่ยมมุมฉากบรรจุในวงกลมที่มีเส้นผ่า
 ศูนย์กลางเป็นด้านตรงข้ามมุมฉาก ดังรูป 2.5



รูป 2.5 แสดงกฎของแบรกก์ในเชิงเรขาคณิต

จากรูป ผ่านรังสีเอกซ์เข้าทางจุด A ไปตามแนว AO มีระนาบ (hkl) ที่จุดศูนย์กลาง
 ของวงกลมซึ่งทำมุม θ กับแนว AO CP แสดงทิศทางของรังสีสะท้อนซึ่งเกิดการสะท้อนที่จุด P
 เมื่อริซิพเรอเคิลแลตทิซ OP ดัดกับวงกลมที่จุด P ในกรณีที่พิจารณาเป็น 3 มิติ วงกลมนี้
 กลายเป็นทรงกลม เรียกว่า ทรงกลมการสะท้อนหรือทรงกลมของอีวาลด์ (Reflecting
 sphere or Ewald's sphere)

จาก

$$\vec{g}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \dots\dots\dots(2.10)$$

โดยที่

d_{hkl} = ระยะริซิป เรอเคลแลททิส

\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* = เวกเตอร์พื้นฐานของริซิป เรอเคลแลททิส

h , k , l = เลขจำนวนเต็มแสดงดัชนีมีลเลอร์ของระนาบ

และ \vec{a}^* , \vec{b}^* และ \vec{c}^* มีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกันดังนี้

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = \lambda \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{aligned} \right\} \dots (2.11)$$

จากสมการ (2.9), (2.10) และ (2.11) เขียนกฎของแบรกก์ในเชิงริซิป เรอเคลแลททิสได้เป็น

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} = |\vec{T}_{hkl}| \dots \dots \dots (2.12)$$

โดยอาศัยคุณสมบัติทางเวกเตอร์ในสมการ (2.11) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของลาวาอีกับริซิป เรอเคลแลททิสได้ จากสมการ (2.7)

$$\vec{a} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) = h\lambda = \vec{a} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \vec{a} \cdot \vec{T}_{hkl}$$

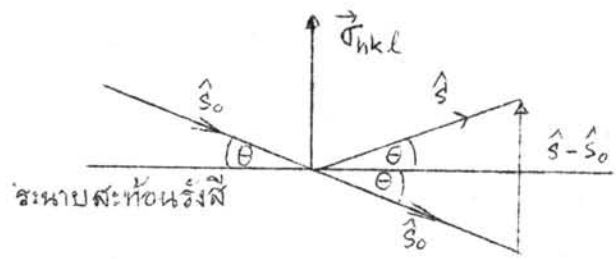
$$\vec{b} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) = k\lambda = \vec{b} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \vec{b} \cdot \vec{T}_{hkl}$$

$$\vec{c} \cdot (\hat{S} - \hat{S}_0) = l\lambda = \vec{c} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \vec{c} \cdot \vec{T}_{hkl}$$

ซึ่งพิจารณาสรุปได้ว่า

$$\hat{S} - \hat{S}_0 = \vec{T}_{hkl} \dots \dots \dots (2.13)$$

ฉะนั้นเห็นได้ว่ากฎของแบรกก์ เงื่อนไขของลาวาอี และริซิป เรอเคลแลททิสต่างมีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน แสดงดังรูป 2.6



รูป 2.6 แสดงความสัมพันธ์ กฎของแบรกก์กับริซิมเรอ เคิลแลททิส

จากสมการ (2.13) และ \vec{d}_{hkl} กับ $\hat{S}-\hat{S}_0$ ต่างตั้งฉากกับระนาบสะท้อนรังสี ทำให้

$$|\hat{S}-\hat{S}_0| = 2 \sin \theta \dots\dots\dots(2.14)$$

ผลที่สุดจะได้ว่า

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

ซึ่งตรงกับกฎของแบรกก์

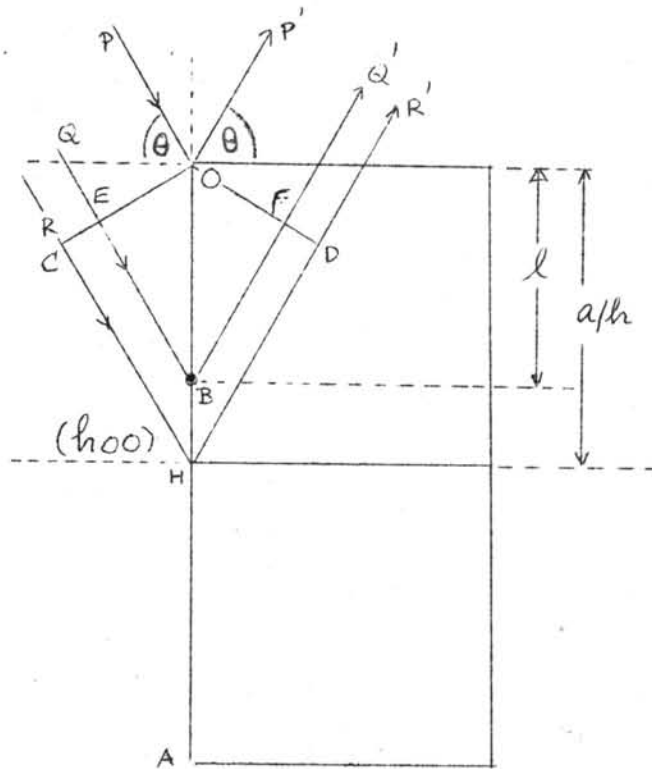
2.3 ทฤษฎีสตริกเจอร์แฟคเตอร์และความหนาแน่นอิเล็กตรอน
(Theory of Structure Factor and Electron Density)

2.3.1 สตริกเจอร์แฟคเตอร์ (Structure Factor)

สตริกเจอร์แฟคเตอร์ใช้สัญลักษณ์แทนด้วย F_{hkl} เป็นผลรวมของคลื่นกระเจิงจากอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ค่า F_{hkl} แสดงทั้งขนาดและเฟสของผลรวมของคลื่นกระเจิง ขนาดของ F_{hkl} นิยามไว้ดังนี้

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{แอมพลิจูดของคลื่นกระเจิงจากอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์}}{\text{แอมพลิจูดของคลื่นกระเจิงเนื่องจากอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อิสระ}}$$

แต่การหาค่าแอมพลิจูดของผลรวมของคลื่นกระเจิงเนื่องจากอะตอมต้องหาเฟสของคลื่นกระเจิงก่อนโดยหาจากพาราดิฟเฟอเรนซ์ เพื่อความสะดวกพิจารณาเซลล์แบบอโรธรมบิก แสดงดังรูป 2.7 ให้จุด O เป็นจุดเริ่มต้นและจุด H อยู่นับระยะนาบ ($h00$) ซึ่งวาดตั้งฉากกับระนาบกระตาศ เมื่อคิดการหักเหจากระนาบ ($h00$) เห็นได้ว่าคลื่นกระเจิงจากจุด H มีเฟสแตกต่างจากคลื่นกระเจิงจากจุด O เป็น 2π เรเดียน (radian) เมื่อเกิดการสะท้อนลำดับที่หนึ่ง (first order) ตามกฎของแบรกก์



รูป 2.7 แสดงเฟสดิฟเฟอเรนซ์ของรังสีเลี้ยวเบน

พาราดิฟเฟอเรนซ์ของรังสี R' กับ P' เป็น

$$\Delta_{R'P'} = CH + HD = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda$$

คิดเป็นเฟสดิฟเฟอเรนซ์ระหว่างรังสี R' กับ P'

$$\varphi_{R'P'} = \frac{\Delta_{R'P'}}{\lambda} \cdot 2\pi = 2\pi$$

ถ้าอะตอม B อยู่ที่ระยะห่าง $l = ax$ จากจุด O ตามแนว OA พหุคูณเฟสระหว่างรังสี Q' กับ P' เป็น

$$\Delta P_{Q'}P' = EB + BF = \frac{OB}{OH} \cdot \lambda$$

เพราะว่า $OB = l = ax$ และ $OH = a/h$

ฉะนั้นเฟสดีฟเฟอเรนซ์ระหว่างรังสี Q' กับ P' เป็น

$$\varphi_{Q'}P' = ax \cdot \frac{2\pi}{a/h} = 2\pi hx$$

เมื่อคิดการเลี้ยวเบนใน 3 มิติ สามารถเขียนเฟส $\varphi(xyz)$ ของรังสีสะท้อนเนื่องจากอะตอมที่ตำแหน่ง (xyz) ได้

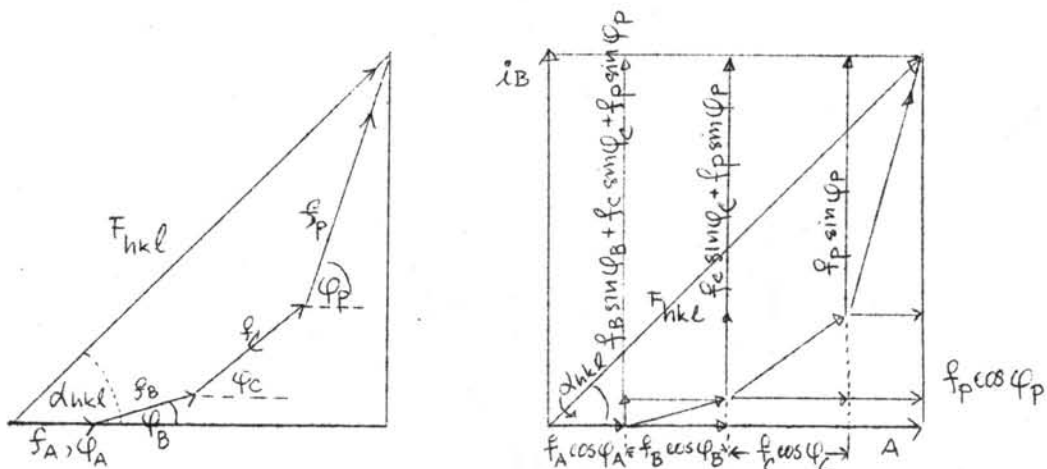
$$\varphi(xyz) = 2\pi(hx + ky + lz) \dots\dots\dots(2.15)$$

โดยที่ค่า h k และ l เป็นดัชนีมิลเลอร์

ในการคิดการสะท้อนรังสีเอกซ์จากระนาบชุด (hkl) เมื่อหาเฟสของคลื่นกระเจิงจากอะตอมแต่ละตัวได้แล้ว สามารถคำนวณหาสทริกเจอร์แฟคเตอร์ของระนาบชุด (hkl) นั้นได้

ถ้าในหนึ่งหน่วยเซลล์มีอะตอมต่าง ๆ เช่นอะตอม A, B, C,P แต่ละอะตอมมีค่าความสามารถการกระเจิง (atomic scattering factor) เป็น

$f_A, f_B, f_C, \dots, f_P$ และมีเฟสเป็น $\varphi_A, \varphi_B, \varphi_C, \dots, \varphi_P$ ผลรวมของคลื่นกระเจิงเนื่องจากอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์เป็นค่าสทริกเจอร์แฟคเตอร์



รูป 2.8 ผลรวมแบบเวกเตอร์ของรังสีเลี้ยวเบนจากอะตอมแต่ละอะตอม

$$|F_{hkl}|^2 = [A^2 + B^2]$$

$$= [(F_{hkl} \cos \alpha_{hkl})^2 + (F_{hkl} \sin \alpha_{hkl})^2]$$

โดยที่

$$(F_{hkl} \cos \alpha_{hkl})^2 = (f_A \cos \varphi_A + f_B \cos \varphi_B + f_C \cos \varphi_C + \dots)^2$$

$$(F_{hkl} \sin \alpha_{hkl})^2 = (f_A \sin \varphi_A + f_B \sin \varphi_B + f_C \sin \varphi_C + \dots)^2$$

ฉะนั้น ถ้าในหนึ่งหน่วยเซลล์มีอะตอมอยู่ r อะตอม ค่าสทริกเจอร์แฟคเตอร์มีค่าเป็น

$$|F_{hkl}|^2 = \left[\left(\sum_r f_r \cos \varphi_r \right)^2 + \left(\sum_r f_r \sin \varphi_r \right)^2 \right] \dots \dots \dots (2.16)$$

และผลรวมของเฟสเป็น α_{hkl} โดยที่

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \frac{\left(\sum_r f_r \sin \varphi_r \right)}{\left(\sum_r f_r \cos \varphi_r \right)}$$

และ $\varphi_r = 2\pi(hx_r + ky_r + lz_r)$

ค่าสทริกเจอร์แฟคเตอร์สามารถเขียนอยู่ในรูปเอกโพเนนเชียล (exponential) ได้

โดยเขียนเป็นคอมเพลกซ์เบอร์ (complex number)

$$F = A + iB$$

$$\bar{F} = A - iB$$

$$|F|^2 = A^2 + B^2 \dots \dots \dots (2.17)$$

เปรียบเทียบกับสมการ (2.17) กับ (2.16) ได้

$$A = \sum_r f_r \cos \varphi_r$$

$$B = \sum_r f_r \sin \varphi_r$$

$$\begin{aligned}
 \text{ฉะนั้น} \quad F_{hkl} &= \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} (\cos \varphi_{\mathbf{r}} + i \sin \varphi_{\mathbf{r}}) \\
 &= \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} \exp i \varphi_{\mathbf{r}} \\
 &= \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} \exp 2\pi i (hx_{\mathbf{r}} + ky_{\mathbf{r}} + lz_{\mathbf{r}}) \dots \dots \dots (2.18)
 \end{aligned}$$

2.3.2 ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Electron Density)

จากการพิจารณาสทริกเจอร์แฟคเตอร์เป็นผลรวมของคลื่นกระเจิงในทิศทางให้จุดสะท้อน hkl จากอะตอม \mathbf{r} อะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ถือว่าเป็นกำลังการกระเจิง (scattering power) ของกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่รอบ ๆ อะตอมนั้น ๆ ทำให้สามารถหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนในอะตอมได้ โดยคิดสทริกเจอร์แฟคเตอร์เป็นผลรวมของคลื่นกระเจิงจากอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยเซลล์ แต่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนในที่ต่าง ๆ ไม่เท่ากัน ให้ $\rho(xyz)$ เป็นความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง xyz ฉะนั้นจำนวนอิเล็กตรอนในปริมาตร dv เป็น

$$\rho(xyz) dv$$

และคลื่นกระเจิงจากอิเล็กตรอนในปริมาตร dv เป็น

$$\rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dv$$

ค่าสทริกเจอร์แฟคเตอร์ทั้งหมดจึงเขียนได้ดังนี้

$$F_{hkl} = \int_V \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dv \dots \dots \dots (2.19)$$

ใช้การวิเคราะห์แบบฟูเรียร์ (Fourier analysis) คำนวณกลับไปหา $\rho(xyz)$ ได้

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp -2\pi i (hx + ky + lz) \dots \dots \dots (2.20)$$

เห็นได้ว่าสมการ (2.18) และ (2.20) $\rho(xyz)$ และ F_{hkl} ต่างเป็นฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (Fourier transform) ซึ่งกันและกัน เนื่องจากค่า F_{hkl} มีเฟสเป็น α_{hkl} ฉะนั้น $\rho(xyz)$ จึงเขียนได้เป็น

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp-2\pi i(hx+ky+lz-\alpha_{hkl}) \dots \dots \dots (2.21)$$

ขนาดของสทริกเจอร์แฟคเตอร์หาได้จาก การทดลอง ในรูปของความเข้มของจุดสะท้อน ส่วนค่าเฟส α_{hkl} ไม่สามารถหาได้โดยตรงจากการทดลอง ฉะนั้นการหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ประสพปัญหาเรียกว่า ปัญหาของเฟส (phase problem)

2.4 ทฤษฎีแพทเทอร์สันฟังก์ชันและการหาตำแหน่งอะตอม

(Theory of Patterson Function and Determination of Atomic Position)

2.4.1 แพทเทอร์สันฟังก์ชัน (Patterson Function)

เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาของเฟสในการคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ เอ แอล แพทเทอร์สัน (A.L. Patterson) เสนอให้คำนวณ แพทเทอร์สันฟังก์ชันแทน โดยนิยามว่าเป็นฟังก์ชันของค่าเฉลี่ยของผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ (x,y,z) กับที่ $(x+u, y+v, z+w)$ เพราะทำให้สามารถกำจัดค่าเฟส α_{hkl} ในสมการ (2.21) ได้ ให้ $\Delta(uvw)$ เป็นค่าเฉลี่ยของผลคูณความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ (x,y,z) กับ $(x+u, y+v, z+w)$

$$A(uvw) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \dots \dots \dots (2.22)$$

เพื่อความสะดวกพิจารณาเฉพาะใน 1 มิติ

$$A(u) = \int_0^1 \rho(x) \rho(x+u) dx$$

จากสมการ (2.20)

$$\begin{aligned} A(u) &= \int_0^1 \left[\frac{1}{a} \sum_h F_h \exp-2\pi i hx \right] \left[\frac{1}{a} \sum_h F_h \exp-2\pi i h(x+u) \right] dx \\ &= \frac{1}{a^2} \sum_m \sum_q Q_{mq} \dots \dots \dots (2.23) \end{aligned}$$

โดยเปลี่ยน h เป็น m และ q เพื่อให้เป็นกรณีทั่ว ๆ ไป และ

$$\begin{aligned} Q_{mq} &= \int_0^1 F_m F_q \exp(-2\pi iqu) \cdot \exp(-2\pi i(m+q)x) dx \\ &= F_m F_q \exp(-2\pi iqu) \cdot \int_0^1 \exp(-2\pi i(m+q)x) dx \\ &= \begin{cases} 0 & m \neq -q \\ F_m F_{-m} \exp(2\pi iqu) & m = -q \end{cases} \end{aligned}$$

แทนค่าในสมการ (2.23) ได้

$$A(u) = \frac{1}{2} \sum_m F_m F_{-m} \exp(2\pi iqu)$$

หรือเขียนใหม่ $A(u) = \frac{1}{2} \sum_h |F_h|^2 \exp(2\pi iqu)$

ฉะนั้น ค่าเฉลี่ยผลคูณความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน 3 มิติ เขียนได้ดังนี้

$$A(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp(2\pi i(hu+kv+lw)) \dots \dots \dots (2.24)$$

ในการคำนวณจริง ๆ ใช้ $P(uvw)$ ซึ่งให้ความสะดวกกว่า โดยที่

$$P(uvw) = V A(uvw)$$

เรียก $P(uvw)$ ว่าแพทเทอร์สันฟังก์ชัน จากสมการ (2.24) ค่า $P(uvw)$ เป็น

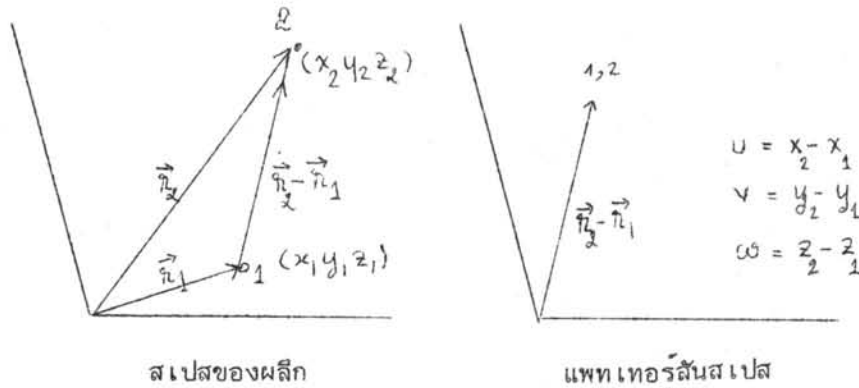
$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp(2\pi i(hu+kv+lw)) \dots \dots \dots (2.25)$$

ซึ่งค่าเฟส α_{hkl} ถูกกำจัดออกเรียบร้อยแล้ว

006053

ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนและค่าแพทเทอร์สันฟังก์ชันสูงพิจารณาได้ว่าในสเปซของผลึก (crystal space) ตำแหน่งที่มี ρ สูง ตรงกับตำแหน่งอะตอม แต่ในแพทเทอร์สันสเปซ (Patterson space) อยู่ที่ปลายเวกเตอร์ผลต่างของ

เวกเตอร์ของอะตอม ซึ่งแสดงให้เห็นได้ชัดเจนดังนี้ ในสเปสของผลึกมีอะตอมที่ $\vec{r}_1(xyz)$ และ $\vec{r}_2(x+u, y+v, z+w)$ ตำแหน่งที่ค่า ρ สูงอยู่ที่ปลายเวกเตอร์ \vec{r}_1 และ \vec{r}_2 ส่วนตำแหน่งที่มีค่าแพทเทอร์สันฟังก์ชันสูงอยู่ที่ปลายเวกเตอร์ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ ดังแสดงในรูป 2.9



รูป 2.9 แสดงความสัมพันธ์ตำแหน่งของ ρ และ P

ในกรณีที่ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1 = 0$ หมายความว่าคิดค่าแพทเทอร์สันของคู่อะตอมเดียวกัน เกิดค่าแพทเทอร์สันสูงที่ตำแหน่งเริ่มต้น (origin) เรียกว่าเป็น ออริจินพีค (origin peak) เนื่องจากเวกเตอร์ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ กับ $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ มีขนาดเท่ากันแต่ทิศตรงข้ามกัน ฉะนั้น เห็นได้ว่าแพทเทอร์สันฟังก์ชันมีลักษณะเป็นเซนโทรซิมเมตริก (centrosymmetric) สำหรับผลึกที่มีอะตอมอยู่ n อะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ เมื่อคำนวณแพทเทอร์สันฟังก์ชันจะปรากฏตำแหน่งที่มีค่าแพทเทอร์สันฟังก์ชันสูงคือ n^2 ตำแหน่ง ต่างจากความหนาแน่นอิเล็กตรอนซึ่งปรากฏเพียง n ตำแหน่งเท่านั้น

ถ้าคิด ρ ได้ผลว่า

เวกเตอร์จากจุดเริ่มต้น	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	\vec{r}_n
ความหนาแน่นอิเล็กตรอน	z_1	z_2	z_3	z_n

ถ้าคิด P ได้ผลว่า

เวกเตอร์จากจุด	$\vec{r}_1 - \vec{r}_1$	$\vec{r}_2 - \vec{r}_1$	$\vec{r}_3 - \vec{r}_1$	$\vec{r}_n - \vec{r}_1$
เริ่มต้นไปยังตำแหน่ง	$\vec{r}_1 - \vec{r}_2$	$\vec{r}_2 - \vec{r}_2$	$\vec{r}_3 - \vec{r}_2$	$\vec{r}_n - \vec{r}_2$
แสดงค่า P สูง	$\vec{r}_1 - \vec{r}_3$	$\vec{r}_2 - \vec{r}_3$	$\vec{r}_3 - \vec{r}_3$	$\vec{r}_n - \vec{r}_3$
	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots
	$\vec{r}_1 - \vec{r}_n$	$\vec{r}_2 - \vec{r}_n$	$\vec{r}_3 - \vec{r}_n$	$\vec{r}_n - \vec{r}_n$
ค่าแพทเทอร์สัน	z_1^2	$z_1 z_2$	$z_1 z_3$		$z_1 z_n$
	$z_2 z_1$	z_2^2	$z_2 z_3$		$z_2 z_n$
	$z_3 z_1$	$z_3 z_2$	$z_3 z_3$		$z_3 z_n$
	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots
	$z_n z_1$	$z_n z_2$	$z_n z_3$		z_n^2

เห็นว่ามียอร์จินติก n ค่า และที่ไม่ใช่ยอร์จินติก $n^2 - n$ ค่า โดยที่ยอร์จินติก n ค่า อยู่ที่จุดเริ่มต้นของแพทเทอร์สันสเปส ซึ่งนับเป็น 1 ค่าเท่านั้น ฉะนั้นจำนวนตำแหน่งที่แสดงค่าแพทเทอร์สันสูงมีอยู่ $1+n(n-1)$ ค่า

2.4.2 การหาตำแหน่งอะตอม

การคำนวณหาตำแหน่งอะตอมทำได้โดยคำนวณหาแพทเทอร์สันฟังก์ชันที่ตำแหน่งต่าง ๆ เพราะแพทเทอร์สันฟังก์ชันบอกเวกเตอร์ระหว่างคู่อะตอมทุกคู่ในผลึก โดยทำแผนภาพเรียกว่า แผนภาพแพทเทอร์สัน (Patterson map) เวกเตอร์ที่ปรากฏในแผนภาพเป็นแนวทางไปสู่การหาตำแหน่งอะตอม การคำนวณแพทเทอร์สันฟังก์ชันคำนวณเฉพาะระนาบหนึ่งขึ้นอยู่กับสมมาตร (symmetry) ของอะตอมในผลึกเรียกว่าทำ ฮาร์กเกอร์เซกชัน (Harker section) เช่น กรณีที่อะตอมในผลึกมีสมมาตรแบบ n -fold ตามแกน b ถ้ามีอะตอม j ที่ (x_j, y_j, z_j) ด้วยอิทธิพลของสมมาตรจะมีอะตอม j ที่ $(\bar{x}_j, y_j, \bar{z}_j)$ ฉะนั้นระนาบที่ปรากฏค่าแพทเทอร์สันฟังก์ชัน

ชัดเจนคือ $(uvw) = (2x_j \ 0 \ 2z_j)$ จึงคำนวณค่าแพทเทอร์สันที่ระนาบ $v = 0$
จากสมการ (2.25)

$$\begin{aligned} P(u0w) &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell} |F_{hk\ell}|^2 \exp 2\pi i(hu + \ell w) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_{\ell} C_{h\ell} \exp 2\pi i(hu + \ell w) \end{aligned}$$

$$\text{โดยที่ } C_{h\ell} = \sum_k |F_{hk\ell}|^2$$

เนื่องจาก $P(uvw)$ เป็นเซนโทรซิมเมตริกเขียนสมการได้เป็น

$$P(u0w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{\substack{\ell \\ 0}} C_{h\ell} \cos 2\pi(hu + \ell w) \dots\dots\dots(2.26)$$

จึงเห็นได้ว่าการทำฮาร์คเตอร์เชกซ์ที่ $v = 0$ เป็นการฉายโครงสร้างตามแกน b
ค่าแพทเทอร์สันฟังก์ชันที่ตำแหน่งของปลายเวกเตอร์ของคู่อะตอมแต่ละคู่มีค่าสูงสัมพันธ์กับ
จำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมแต่ละอะตอม