

การทำโครงสร้างของผลึกโดยอาศัยอะตอมหนัก

ในการทำโครงสร้างของผลึกนั้นหลังจากสามารถหาค่ามิติของเซลล์และหมู่สมมาตร 3 มิติ รวมทั้งข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อนรังสีเอ็กซ์ (x-ray reflection) ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับ ค่ากำลังที่สองของแฟคเตอร์โครงสร้างดังสมการ

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.1)$$

ขั้นต่อไปก็คือการวิเคราะห์เพื่อหาตำแหน่งอะตอม (atomic position) ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก วิธีที่ใช้กันมาจนถึงในปัจจุบันวิธีหนึ่ง ก็คือการนำเอาความรู้เกี่ยวกับเรื่องอนุกรมฟูเรียร์ (Fourier series) มาใช้โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ (coefficient) เป็นกำลังที่สองของอำพันของแฟคเตอร์โครงสร้าง (structure factor) ของจุดสะท้อน hkl ที่ได้จากข้อมูลความเข้มโดยการทดลอง ซึ่งวิธีการนี้ เอ.แอล.แพตเตอร์สัน (A.L.Patterson) เป็นผู้คิดค้น เมื่อปี 1934 ฉะนั้น จึงเรียกฟังก์ชัน (function) นี้ว่าฟังก์ชันแพตเตอร์สัน ซึ่งจากฟังก์ชันนี้จะนำไปสู่โครงสร้างของผลึกตามที่ต้องการ

วิธีการหาโครงสร้างของผลึกโดยอาศัยอะตอมหนักนั้น จะต้องพิจารณาก่อนว่าโครงสร้างของผลึกที่จะใช้หาโดยวิธีนี้มีอะตอมหนัก (heavy atom) เป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยหรือไม่ โดยปกติจะดูจากอัตราส่วนของผลบวกกำลังสองของตัวเลขอะตอม (atomic number) ดังสมการ

$$\frac{\sum z_h^2}{\sum z_l^2} \sim 1 \quad (2.2)$$

เมื่อ  $z_h$  = ตัวเลขอะตอมของอะตอมหนัก

$z_l$  = ตัวเลขอะตอมของอะตอมเบา

ถ้าหากเป็นไปตามสมการ (2.2) ก็มักจะใช้การหาโครงสร้างด้วยวิธีอาศัยอะตอมหนัก แต่ถ้าหากอัตราส่วนดังสมการ (2.2) มีค่าน้อยกว่า 1 มาก ก็อาจจะต้องใช้วิธีการอื่นในการ

หาโครงสร้าง วิธีการหาโครงสร้างของผลึกโดยอาศัยอะตอมหนักนั้น มีลำดับชั้นในการใช้ ดังนี้คือ

ขั้นแรกจะนำแฟกเตอร์โครงสร้างสังเกต  $|F_o(hkl)|$  มาคำนวณฟังก์ชันแพทเทอรสัน เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมหนักซึ่งพิก (peak) ของอะตอมหนักนี้จะปรากฏให้เห็นเด่นชัดในแผนที่แพทเทอรสัน (Patterson map) ดังนั้น ถ้าหากในโครงสร้างของผลึกไม่มีอะตอมหนักเลย ก็จะไม่ปรากฏพิกเด่นให้เห็น จึงทำให้ไม่สามารถหาตำแหน่งของอะตอมได้

เมื่อได้ตำแหน่งอะตอมหนักแล้วก็จะคำนวณแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron-density map) หรือเรียกว่าการสังเคราะห์  $F_o$  โดยจะใช้ค่าเฟสจากตำแหน่งของอะตอมหนักที่ได้ และ  $|F_o(hkl)|$  เป็นสัมประสิทธิ์ของอนุกรมฟูเรียร์ จากแผนที่ของการสังเคราะห์  $F_o$  จะพบตำแหน่งของอะตอมหนักและตำแหน่งอะตอมอื่นเพิ่มขึ้นอีก อาจจะเป็นตำแหน่งของอะตอมเบา ในโครงสร้างของผลึกก็ได้ และถ้าหากยังได้ตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างไม่ครบก็จะคำนวณการสังเคราะห์  $F_o$  อีก โดยใช้ค่าเฟสจากอะตอมที่หาได้แล้วและ  $|F_o(hkl)|$  เป็นสัมประสิทธิ์ของอนุกรมฟูเรียร์จนกระทั่งได้ตำแหน่งของอะตอมครบถ้วน

นอกจากนี้การหาโครงสร้างของผลึกโดยอาศัยอะตอมหนัก ยังมีอีกหลายวิธี เช่น วิธีซ้อนตำแหน่ง (superposition method)<sup>1</sup> วิธีไอโซมอร์ฟัส (isomorphous method) และวิธีการกระจายวิปริต (anomalous dispersion method) เป็นต้น

<sup>1</sup> George H. Stout and Lyle H. Jensen, X-ray Structure Determination (London : The Macmillan Company, 1968) p. 288-299, 344-349

## 2.1 แฟคเตอร์โครงสร้าง

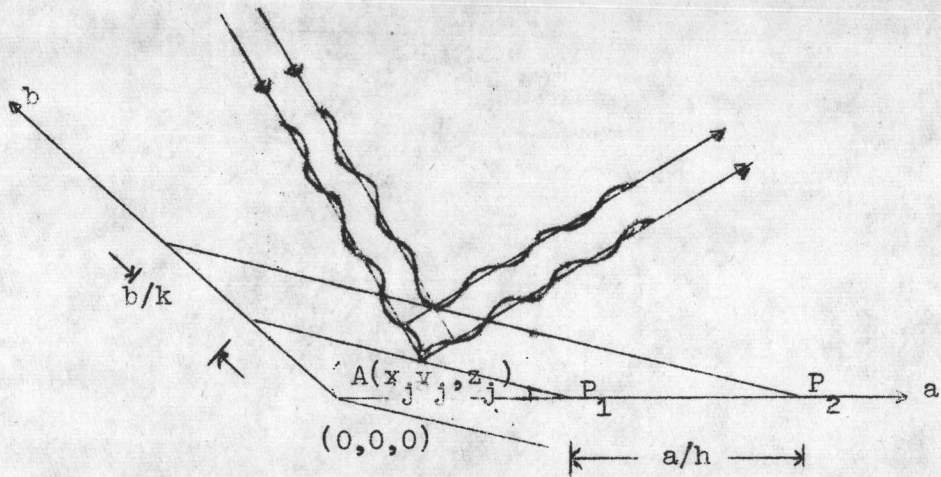
ค่าแฟคเตอร์โครงสร้าง  $\vec{F}_{hkl}$  เป็นค่าผลรวมแบบเวกเตอร์ (vector) ของคลื่นรังสีเอ็กซ์ทั้งหมดที่กระเจิง (scatter) ออกมาจากหนึ่งหน่วยเซลล์ในทิศทางของจุดสะท้อน  $hkl$  ถ้าภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกนั้นมีอะตอมอยู่ทั้งหมด  $j$  อะตอมก็จะเกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์  $j$  คลื่นด้วยแต่ละคลื่นจะมีค่าอำพันเป็นปฏิภาคโดยตรงกับแฟคเตอร์การกระจาย (scattering factor)  $f_j$  ของอะตอม เมื่อนำคลื่นเหล่านี้มารวมกันแบบเวกเตอร์แล้วก็จะได้ค่าของแฟคเตอร์โครงสร้างของระนาบ  $hkl$

ค่า  $\vec{F}_{hkl}$  นี้เป็นค่าสำคัญที่ใช้ในการหาโครงสร้างของผลึก ซึ่งในการคำนวณจะพบค่านี้เป็น 2 แบบ คือ แบบที่ได้จากการคำนวณเรียกว่า แฟคเตอร์โครงสร้างคำนวณ (calculated structure factor -  $F_c(hkl)$ ) และแบบที่ได้จากการวัดความเข้มของจุดสะท้อนจากแผ่นฟิล์มภาพถ่ายการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ  $hkl$  ต่าง ๆ เรียกว่าแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต ซึ่งหาได้เฉพาะอำพัน  $|F_o(hkl)|^2$  ค่านี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มที่วัดได้นั้นเอง ในการคำนวณหาโครงสร้างของผลึกนั้น โครงสร้างที่ถูกตั้งค่า  $\vec{F}_o(hkl)$  และ  $\vec{F}_c(hkl)$  ของระนาบ  $hkl$  เดียวกันจะต้องให้ผลตรงกันด้วย

ในการคำนวณหาค่าแฟคเตอร์โครงสร้างของคลื่นรังสีเอ็กซ์ทั้งหมดที่กระเจิงออกมาจากอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์นั้น นอกจากจะต้องพิจารณาแฟคเตอร์การกระจายของอะตอมแล้ว จะต้องคิดเฟสของแต่ละคลื่นด้วย

ค่าแฟคเตอร์ของการกระจาย  $f_j$  นั้น เป็นค่าอัตราส่วนระหว่างค่าอำพันของคลื่นรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากหนึ่งอะตอมต่อค่าอำพันของรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงโดยอิเล็กตรอนหนึ่งตัวนั้นเอง<sup>2</sup> ค่า  $f_j$  นี้จะเป็นฟังก์ชันของ  $\sin \theta / \lambda$  เมื่อมุม  $\theta$  คือมุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และ  $\lambda$  คือค่าความยาวคลื่น (wave length) ของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้

<sup>2</sup> E.W.Nuffield, X-ray Diffraction Methods (New York : John Wiley & Sons, Inc., 1966) p . 64-66



รูป 2.1 แสดงการหาค่าแตกต่างเฟส (phase difference)

ระนาบโครงสร้าง (lattice planes) มีชื่อเรียกตามดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) หัว ๆ ไปว่าระนาบ  $hkl$  รูป 2.1 นั้นแสดงจุดของระนาบ มิลเลอร์  $(hko)$  เป็น  $P_1$  และ  $P_2$  เมื่อรังสีเอ็กซ์เคลื่อนที่ผ่านระนาบชุดนี้ จะเกิดการเลี้ยวเบน ตามกฎของแบรกก<sup>3</sup> ดังสมการ

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

ดังนั้น ค่าแตกต่างเฟสระหว่าง  $(0,0,0)$  กับ  $P_1$  หรือ  $P_1$  กับ  $P_2$  จะต้อง มีค่าเท่ากับ  $2n\pi$  เสมอ เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็มบวก

พิจารณาค่าแตกต่างเฟสของอะตอม  $A(x_j, y_j, z_j)$  ในโคออดิเนตแฟรคชันนัล (fractional coordinate) คือค่าโคออดิเนตต่อความยาว 1 หน่วยบนแกนของผลึกเดี่ยว เมื่อคิดตามแนวแกน  $x$  โดยที่  $x$  ถูกแบ่งออกเป็นระยะเท่า ๆ กัน เท่ากับ  $a/h$

ระยะห่างกัน  $a/h$  จะได้ค่าแตกต่างเฟสอย่างน้อยที่สุด  $= 2\pi$

ดังนั้น เมื่อระยะห่างกัน  $ax_j$  ก็จะได้ค่าแตกต่างเฟส  $= 2\pi \cdot ax_j / a/h$   
 $= 2\pi hx_j$

และถ้าคิดตามแกน  $y$  ซึ่ง  $y$  ถูกแบ่งออกเป็นระยะเท่า ๆ กัน  $b/k$

<sup>3</sup> Ibid., p.58

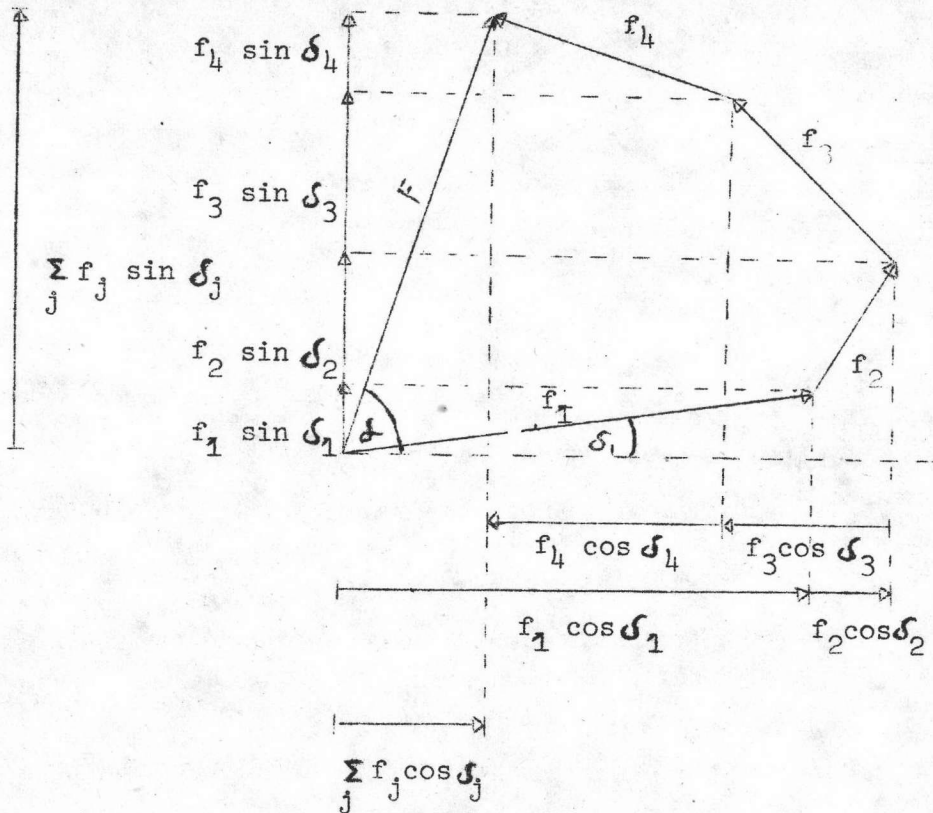
ระยะห่างกัน  $b/k$  จะได้ค่าแตกต่างเฟส  $2\pi$

$$\begin{aligned} \text{ฉะนั้น ระยะห่างกัน } by_j \text{ จะได้ค่าแตกต่างเฟสเท่ากับ } & 2\pi \cdot by_j / b/k \\ & = 2\pi ky_j \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันถ้าคิดในแนวแกน  $z$  ก็จะได้ค่าแตกต่างเฟสเท่ากับ  $2\pi lz_j$   
 ดังนั้น ค่าแตกต่างเฟสทั้งหมดของอะตอม  $A(x_j, y_j, z_j)$  จะมีค่าเท่ากับ  $\phi_j$  โดยที่

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.4)$$

หาค่าอำนาจของแฟคเตอร์โครงสร้างโดยดูจากรูป 2.2



รูป 2.2 แสดงการหาค่าอำนาจของแฟคเตอร์โครงสร้าง

จะได้ค่า  $|F|$  ดังนี้

$$|F| = \sqrt{\left(\sum_j f_j \cos \varphi_j\right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin \varphi_j\right)^2} \quad (2.5)$$

$$\alpha = \left[ \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \varphi_j}{\sum_j f_j \cos \varphi_j} \right] \quad (2.6)$$

จากสมการ (2.5) ยกกำลังสองและนำค่า  $\varphi_j$  จากสมการ (2.4) แทนลงไปจะได้

จะได้สมการ

$$|F_{hkl}|^2 = \left[ \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[ \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \quad (2.7)$$

และถ้ากำหนดให้

$$A_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.8)$$

$$B_{hkl} = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.9)$$

จากสมการ (2.5) และ (2.6) จะได้ว่า

$$|F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.10)$$

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (2.11)$$

แต่เนื่องจาก

$$\cos \varphi = 1 - \frac{\varphi^2}{2!} + \frac{\varphi^4}{4!} - \frac{\varphi^6}{6!} + \dots \quad (2.12)$$

$$\sin \varphi = \varphi - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^5}{5!} - \frac{\varphi^7}{7!} + \dots \quad (2.13)$$

$$\exp(\theta) = 1 + \theta + \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^3}{3!} + \dots \quad (2.14)$$

ดังนั้นจากสมการ (2.14) คูณด้วย  $f$  และแทน  $\theta$  ด้วย  $i\theta$  เมื่อ  $i = \sqrt{-1}$

$$\begin{aligned} f \exp(i\theta) &= f \left( 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - \frac{i\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + \frac{i\theta^5}{5!} - \dots \right) \\ &= f \left( 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \dots \right) + i \left( \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \dots \right) \\ &= f (\cos \theta + i \sin \theta) \end{aligned} \quad (2.15)$$

จากสมการ (2.15) ค่า  $f$  ก็คือค่าแอมพลิจูดการกระเจิงของอะตอมและ  $\theta$  ก็คือเฟสของการกระเจิงนั่นเอง ฉะนั้น ถ้าคิดทั้งหมด  $j$  อะตอม จะได้ค่าแอมพลิจูดโครงสร้างเป็นแบบ

$$\vec{F} = \sum_j f_j \exp(i\theta_j) \quad (2.16)$$

ถ้านำค่า  $\theta_j$  จากสมการ (2.4) แทนลงในสมการ (2.16) ก็จะได้สมการ

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.17)$$

$$= A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (2.18)$$

ถ้าพิจารณาในผลึกจริง ๆ แล้วจะพบว่าอะตอมภายในผลึกจะต้องมีการสั่น (vibration) อยู่ตลอดเวลา ทั้งนี้เพราะตามหลักของอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) นั้น อะตอมของสารจะไม่มีการสั่นเลย ก็เฉพาะอุณหภูมิต่ำกว่า 0 องศาสัมบูรณ์ หรือ -273 องศาเซลเซียสเท่านั้น การสั่นของอะตอมในผลึกนี้จะมีผลทำให้ค่าความเข้มของการกระเจิงมีค่าลดลง สำหรับแอมพลิจูดเดบาย (Debye) ได้หาความสัมพันธ์ไว้ดังนี้ คือ

$$f = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.19)$$

ในเมื่อ

$f_0$  คือค่าแอมพลิจูดการกระเจิงของอะตอมเมื่ออยู่นิ่ง

$f$  คือค่าแอมพลิจูดการกระเจิงของอะตอมเมื่อมีการสั่น เนื่องจากอุณหภูมิต่ำ

$B = 8\pi^2 U^2$  เมื่อ  $U^2$  คือค่ากำลังสองเฉลี่ยของอำพันการสั่นของอะตอมที่อุณหภูมิใด ๆ  
ถ้าให้  $S$  เป็นแฟคเตอร์อุณหภูมิ (temperature factor)

$$S = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.20)$$

ค่าแฟคเตอร์นี้จะต้องนำไปคิดเมื่อต้องการหาค่า  $F_{hkl}$  ที่ถูกต้องโดยการแทนค่า  $f$  ตามสมการ (2.19) ลงในสมการ (2.17)

เนื่องจากค่าความเข้มที่วัดได้จากจุดสะท้อน  $hkl$  ต่าง ๆ นั้นจะแปรผันโดยตรงกับค่ากำลังสองของค่าอำพันของแฟคเตอร์โครงสร้าง<sup>4</sup> ซึ่งจะเขียนเป็นรูปสมการ ดังนี้

$$|F_{hkl}|^2 \propto I_{hkl} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $I_{hkl}$  คือค่าความเข้มที่วัดได้

สำหรับค่า  $F_{hkl}$  นั้นถ้าพิจารณาตามสมการ (2.17) แล้ว จะพบว่า เป็นฟังก์ชันของแฟคเตอร์การกระเจิง และตำแหน่งของอะตอมทั้งหมดภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ ซึ่งสามารถจะคำนวณได้เมื่อทราบตำแหน่งอะตอม

ส่วนสมการ (2.21) นั้นเป็นการหาค่าแฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งเกิดจากความเข้มของรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบนจากระนาบต่าง ๆ ของผลึก ซึ่งจะต้องพิจารณาหลายแฟคเตอร์ที่มีผลทำให้ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้เปลี่ยนแปลงไป จะพิจารณาเป็นกรณีดังนี้

กรณีที่ 1 คือการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึก ตามปกติแล้ว เมื่อรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเคลื่อนที่ผ่านวัตถุใด ๆ ที่มีความหนาเท่ากับ  $t$  และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (linear absorption coefficient) เป็น  $\mu$  แล้วความเข้มของรังสีเอ็กซ์จะลดลงดังสมการ (2.22)

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.22)$$

ในที่นี้

$I$  คือความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านวัตถุออกมา

$I_0$  คือความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อนผ่านวัตถุ

จากสมการ (2.22) จะได้

<sup>4</sup> Martin J. Buerger, Crystal-structure analysis (New York : John Wiley and Sons, Inc, 1967) p.152



$$I/I_0 = \exp(-\mu t) \quad (2.23)$$

ถ้าคิดผลึกทั้งก้อนจะได้

$$\begin{aligned} A &= kI / kI_0 = \int_v kI dv / \int_v kI_0 dv \\ &= \left( \int_v I_0 \exp(-\mu t) dv \right) / I_0 v \\ &= \left( \int_v \exp(-\mu t) dv \right) / v \end{aligned} \quad (2.24)$$

เมื่อ A คือแฟคเตอร์การส่งผ่าน (transmission factor)

ถ้าให้ A\* เป็นแฟคเตอร์แก้ของการดูดกลืน (absorption correction factor)

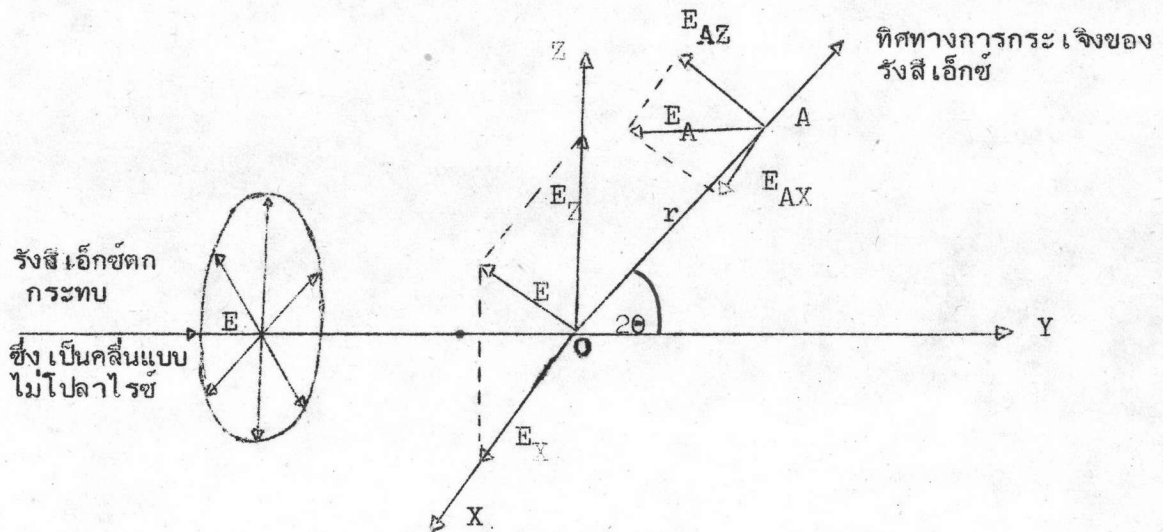
$$A^* = 1/A \quad (2.25)$$

ดังนั้นจึงพบว่าในการทดลองจริง ๆ นั้นจะต้องมีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านผลึกเสมอค่าแฟคเตอร์ตัวนี้จึงจำเป็นต้องนำไปคิดด้วย<sup>5</sup>

001649

<sup>5</sup> Ibid., p.204

กรณีที่ 2 คือกรณีที่เกี่ยวข้องกับค่าแฟคเตอร์โพลาไรเซชัน (Polarization factor) เนื่องจากรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึกเป็นรังสีไม่โพลาไรซ์ (unpolarization x-ray) แต่รังสีเลี้ยวเบนเมื่อผ่านผลึกเป็นรังสีโพลาไรซ์



รูป 2.3 แสดงการหาค่าแฟคเตอร์โพลาไรเซชัน

ตามรูป 2.3<sup>6</sup> รังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบเป็นแบบไม่โพลาไรซ์ โดยมีค่าแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้า (electric vector-E) มีขนาดเท่ากันทุกทิศทางตกกระทบอิเล็กตรอนตัวหนึ่งที่จุด O ในแนวแกน Y อิเล็กตรอนนี้มีมวลเท่ากับ  $m$  ค่าประจุเป็น  $e$  เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์แบบโคฮีเรนต์ (coherent scattering) ในทิศ OA ทำมุม  $2\theta$  กับแกน Y ซึ่งจุด A อยู่ในระนาบ YZ โดยระยะ  $OA = r$  อัตราเร่งของอิเล็กตรอนจะเป็นแบบ

$$a = F/m = eE/m \quad (2.26)$$

เมื่อพิจารณาที่จุด A ซึ่งแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้า  $E_{AX}$  และ  $E_{AZ}$  กระทำโดยที่  $E_{AX}$  ขนานกับ  $E_X$  ซึ่งตั้งฉากกับระนาบ YZ และ  $E_{AZ}$  อยู่ในระนาบ YZ ทิศทางตั้งฉากกับ OA จากการทดลองของทอมสัน (Thomson) ได้สรุปไว้ว่า

<sup>6</sup> Leonid V. Azaroff, Elements of x-ray Crystallography (New York : McGraw-Hill book company, 1968) p.87-88

$$E_{AX} = ae/rc^2 = E_X e^2 / rmc^2. \quad (2.27)$$

เมื่อ  $c$  เป็นความเร็วของแสง

ส่วน  $E_{AZ}$  อยู่ในระนาบ  $YZ$  และตั้งฉากกับ  $OA$  ซึ่ง  $OA$  ทำมุม  $\psi$  กับ  $E_Z$  จะได้

$$E_{AZ} = (ae \sin \psi) / rc^2 = (E_Z e^2 \sin \psi) / rmc^2 \quad (2.28)$$

แต่  $\psi = 90 - 2\theta$

$$E_{AZ} = (E_Z e^2 \cos 2\theta) / rmc^2 \quad (2.29)$$

ค่าพลังงานต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรจะมีค่าเป็นปฏิภาคกับ  $E_A^2$  โดยที่

$$E_A^2 = E_{AX}^2 + E_{AZ}^2 = e^4 (E_X^2 + E_Z^2 \cos^2 2\theta) / r^2 m^2 c^4 \quad (2.30)$$

เนื่องจาก  $E$  มีขนาดเท่ากันทุกทิศทุกทาง ค่าเฉลี่ย

$$\bar{E}_X^2 = \bar{E}_Z^2 = \frac{1}{2} \bar{E}^2 \quad (2.31)$$

$$\text{และ } \bar{E}_A^2 = [E^2 e^4 (1/2 + 1/2 \cos^2 2\theta)] / r^2 m^2 c^4 \quad (2.32)$$

$$= [E^2 e^4 (1 + \cos^2 2\theta) / 2] / r^2 m^2 c^4 \quad (2.33)$$

แต่ความเข้ม  $I = (c/4\pi) E^2$  เมื่อ  $I$  คือค่าความเข้ม เมื่อนำ  $c/4\pi$  คูณสมการ (2.32)

จะได้

$$I_A = \frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.34)$$

เมื่อ  $I_A$  คือค่าความเข้มที่จุด  $A$  ที่เกิดจากการกระเจิงเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่ 0

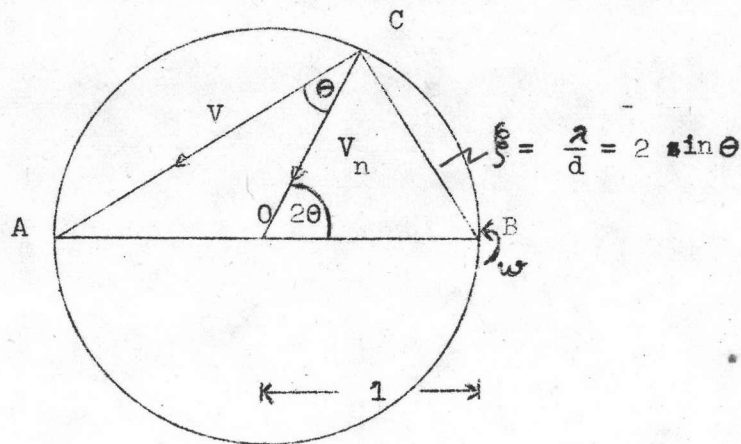
ค่า  $(1 + \cos^2 2\theta) / 2$  ก็คือค่าแฟคเตอร์โพลาไรเซชันนั่นเอง

ถ้าให้  $p$  แทนค่าแฟคเตอร์โพลาไรเซชัน

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.35)$$

ค่าแฟคเตอร์ตัวนี้ก็จะมีผลทำให้ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ลดน้อยลงเช่นกัน

สำหรับอีกแฟคเตอร์หนึ่งที่สำคัญจะต้องคำนึงถึงก็คือค่าแฟคเตอร์ลอเรนซ์ (Lorentz factor) ค่าแฟคเตอร์นี้เกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของระนาบ hkl กับทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่ผ่าน หรือค่านี้อาจจะคิดว่าเป็นช่วงเวลาที่ยึด hkl ผ่านเข้าไปในทรงกลมของการสะท้อน (sphere of reflection) ก็ได้ ลองพิจารณาจากรูป 2.4



รูป 2.4

แสดงช่วงเวลาที่ยึดสะท้อน hkl ผ่านทรงกลมของการสะท้อน

กำหนดให้ผลึกหมุนตั้งฉากกับหน้ากระดาษที่จุด B ด้วยความเร็วเชิงมุมคงที่เท่ากับ  $\omega$  ตำแหน่งจุด C เป็นตำแหน่งที่ยึดสะท้อน hkl พบกับทรงกลมของการสะท้อน V เป็นความเร็วที่จุด C คิดตั้งฉากกับ BC

$$V = BC \cdot \omega \tag{2.36}$$

ส่วน  $V_n$  เป็นความเร็วตามแนวรัศมีของทรงกลมของการสะท้อนที่รัศมีเท่ากับ 1 หน่วย

$$V_n = V \cos \theta \tag{2.37}$$

$$= BC \cdot \omega \cdot \cos \theta$$

$$= 2 \sin \theta \cdot \omega \cdot \cos \theta$$

$$V_n = \omega \cdot \sin 2\theta \tag{2.38}$$

ถ้าหากคิดให้ทรงกลมของการสะท้อนมีความหนาเท่ากับ D

ดังนั้น

เวลาที่จุด C อยู่ในผิวของทรงกลมของการสะท้อน =  $D / \text{ความเร็ว}$

$$= D / V_n$$

$$= D / w \sin 2\theta \quad (2.39)$$

$$= (D/w)(1/\sin 2\theta) \quad (2.40)$$

ค่า  $1/\sin 2\theta$  ก็คือค่าแฟคเตอร์ลอเรนซ์นั่นเอง ดังนั้น เมื่อนำแฟคเตอร์ต่าง ๆ จากสมการ (2.25), (2.35) และ (2.40) รวมเข้าไปในสมการ (2.21) ก็จะได้ค่า  $I_{hkl}$  ที่ถูกต้องยิ่งขึ้นโดยที่

$$|F_{hkl}|^2 = K I_{hkl} / LpA \quad (2.41)$$

## 2.2 ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน<sup>7</sup>

### 2.2.1 ฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 1 มิติ (One-dimensional Patterson function)

แพทเทอร์สันในกรณีนี้ขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์ของฟูเรียร์ (Fourier coefficient-  $|F_{hkl}|^2$ ) ซึ่งหาได้จากค่าสัมประสิทธิ์ของฟูเรียร์  $F_{hkl}$  และค่าคอมเพล็กซังยุค (complex conjugate-  $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ ) ผลของฟังก์ชันนี้ก็จะมีลักษณะทำนองเดียวกันกับที่ได้จากฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron-density function) นั่นเอง

ค่าฟังก์ชันฟูเรียร์ (Fourier function) ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในโคออดิเนตแฟรคชันนัล  $x$  ของ 1 มิติ เมื่อมีคาบ (period) เท่ากับ  $a$  จะได้เป็น

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \vec{F}_h \exp(-2\pi i h x) \quad (2.42)$$

ในที่นี้กำหนดให้

$x, y, z$  เป็นโคออดิเนตแฟรคชันนัล

$X, Y, Z$  เป็นโคออดิเนตสัมบูรณ์ (absolute coordinate)

โดยที่

$$X = ax$$

$$Y = by$$

$$Z = cz$$

เมื่อ  $a, b, c$  เป็นค่าคงที่หนึ่งหน่วยเซลล์ตามแนวแกน (axial line)

$\rho(x)$  = ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่จุด  $x$

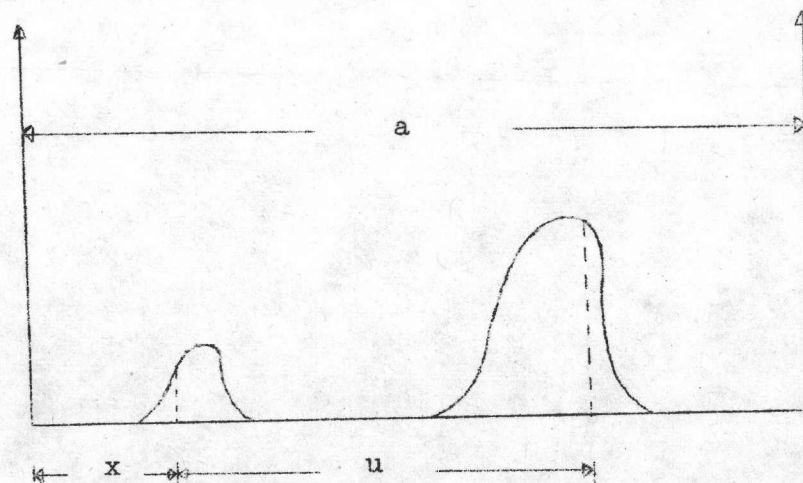
$\vec{F}_h$  = ค่าแอมพลิจูดของโครงสร้างของดัชนีมิลเลอร์ ( $h$ )

ดังนั้น ถ้าพิจารณาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่จุด  $x+u$  จะได้ว่า

$$\rho(x+u) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \vec{F}_h \exp -2\pi ih(x+u) \quad (2.43)$$

นำ (2.42) คูณ (2.43) จะได้

$$\rho(x)\rho(x+u) = \left[ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp(-2\pi ihx) \right] \left[ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp -2\pi ih(x+u) \right] \quad (2.44)$$



รูป 2.5 แสดงความหมายของสมการ (2.44)

ตามรูป 2.5 นั้นแสดงให้เห็นความหมายของสมการ (2.44) ซึ่งก็คือผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ปรากฏที่ตำแหน่ง  $x$  กับ  $x+u$  นั้นเอง โดยที่  $x$  สามารถเปลี่ยนแปลงได้ในพิสัย (range) ตั้งแต่ 0 ถึง  $a$  ค่าผลคูณที่กล่าวนี้อาจจะคิดเป็นค่าผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในช่วง (interval)  $u$  ก็ได้

พิจารณาหาค่าผลคูณเฉลี่ยของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในช่วง  $u$  ตามรูป 2.5  
 ในกรณีที่ต้องการค่าแบบสัมบูรณ์ (absolute) นั้น จะกำหนดโคออดิเนตสัมบูรณ์ให้เป็น  $X$  และ  $U$   
 โดย  $X$  อยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0 ถึง  $a$  และ  $U$  เป็นค่าคงที่ ดังนั้นค่าเฉลี่ยของฟังก์ชัน  $y(X)$   
 จะสามารถให้ได้ด้วยสมการ

$$Q = \frac{1}{a} \int_0^a y \, dX \quad (2.45)$$

เมื่อ  $Q$  เป็นค่าเฉลี่ยของสมการทางด้านขวามือ

ถ้าสมมติให้  $y(X)$  แทนด้วยผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอน  $\rho(X) \cdot \rho(X+U)$

เมื่อ  $U$  เป็นค่าคงที่ก็จะได้ว่า

$$Q(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X) \rho(X+U) \, dX \quad (2.46)$$

จากสมการ (2.46) นี้เมื่อนำค่าผลคูณจากสมการ (2.44) แทนลงไปจะได้ว่า

$$\begin{aligned} Q(U) &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp(-2\pi i h X/a) \right] \left[ \frac{1}{a} \sum_n \vec{F}_n \exp(-2\pi i h(X+U)/a) \right] \, dX \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[ \frac{1}{a} \sum_h \vec{F}_h \exp(-2\pi i h X/a) \right] \left[ \frac{1}{a} \sum_n \vec{F}_n \exp(-2\pi i h X/a) \cdot \exp(-2\pi i h U/a) \right] \, dX \end{aligned} \quad (2.47)$$

โดยทั่วไปแล้วจะเห็นว่า  $\vec{F}_h$  ในวงเล็บแรกกับ  $\vec{F}_h$  ในวงเล็บหลังจะต้องเป็นคนละค่ากัน  
 ดังนั้น จาก (2.47) จะเปลี่ยน  $\vec{F}_h$  ในวงเล็บแรกเป็น  $\vec{F}_m$  และ  $\vec{F}_h$  จากวงเล็บหลังเป็น  $\vec{F}_n$   
 ตามลำดับ จาก (2.47) จะเปลี่ยนเป็น

$$\begin{aligned} Q(U) &= \frac{1}{a} \sum_m \sum_n \int_0^a \left[ \frac{1}{a} \vec{F}_m \exp(-2\pi i m X/a) \cdot \frac{1}{a} \vec{F}_n \exp(-2\pi i n X/a) \cdot \exp(-2\pi i n U/a) \right] \, dX \quad (2.48) \\ &= \frac{1}{a} \sum_m \sum_n \hat{A}_{mn} \end{aligned} \quad (2.49)$$

เมื่อกำหนดให้

$$\vec{A}_{mn} = \int_0^a \left[ \frac{1}{a} \vec{F}_m \exp(-2\pi i m X/a) \cdot \frac{1}{a} \vec{F}_n \exp(-2\pi i n X/a) \exp(-2\pi i n U/a) \right] dX \quad (2.50)$$

$$= \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \int_0^a \exp(-2\pi i m X/a) \cdot \exp(-2\pi i n X/a) dX$$

$$= \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \int_0^a \exp(-2\pi i (m+n) X/a) dX \quad (2.51)$$

$$= \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \frac{a}{-2\pi i (m+n)} \left[ \exp(-2\pi i (m+n) X/a) \right]_0^a$$

$$\vec{A}_{mn} = \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \frac{a}{-2\pi i (m+n)} \left[ \exp(-2\pi i (m+n)) - \exp 0 \right] \quad (2.52)$$

เมื่อ  $m \neq n$  จาก (2.52) จะได้

$$\vec{A}_{mn} = \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \frac{a}{-2\pi i (m+n)} \left[ \cos 2\pi (m+n) - i \sin 2\pi (m+n) - \cos 0 - i \sin 0 \right]$$

$$= \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_n \exp(-2\pi i n U/a) \frac{a}{-2\pi i (m+n)} \left[ 1 - 0 - 1 - 0 \right] = 0$$

ถ้าพิจารณาเมื่อ  $m = -n$  จากสมการ (2.51) จะได้ว่า

$$\vec{A}_{m,-m} = \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_{-m} \exp(2\pi i m U/a) \int_0^a \exp(0) dX$$

$$= \frac{1}{a^2} \vec{F}_m \vec{F}_{-m} \exp 2\pi i m U/a \left[ X \right]_0^a$$

$$= \frac{1}{a} F_m F_{-m} \exp(2\pi i m U/a) \quad (2.53)$$

แทน  $m$  ด้วย  $h$  ใน (2.53) จะได้

$$\vec{A}_{h,-h} = \frac{1}{a} \vec{F}_h \vec{F}_{-h} \exp(2\pi i h U/a) \quad (2.54)$$



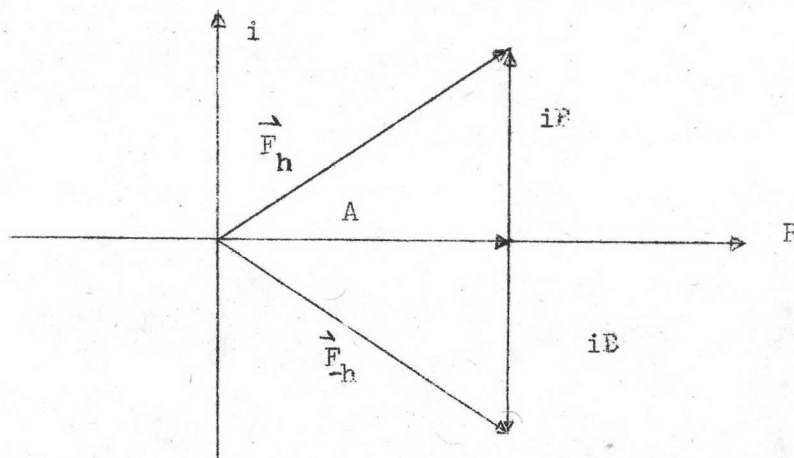
และเมื่อนำค่า  $\vec{A}_{h,-h}$  ที่ได้จาก (2.54) ไปแทนใน (2.49) ก็จะได้สมการเป็น

$$Q(U) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \frac{1}{a} \vec{F}_h \vec{F}_{-h} \exp(2\pi i h U/a)$$

$$Q(U) = \frac{1}{a^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \vec{F}_h \vec{F}_{-h} \exp(2\pi i h U/a) \quad (2.55)$$

ค่า  $Q(U)$  ใน (2.55) ก็คือค่าของฟังก์ชันแพทเตอร์สันในมิติเดียวนั้นเอง ถ้าพิจารณาว่า  $\vec{F}_h$  และ  $\vec{F}_{-h}$  จากกฎของฟรีเดล (Friedel's law)<sup>8</sup>

ซึ่งกล่าวว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนระนาบ  $hkl$  ของผลึกจะทำให้ได้ค่าความเข้มของรังสีเลี้ยวเบน  $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  เสมอ ดังนั้น เมื่อนำกฎของฟรีเดลมาใช้ในกรณีค่า  $\vec{F}_h$  ในระนาบจินตภาพ (imaginary plane) ตามรูป 2.6



รูป 2.6 แสดงกฎของฟรีเดล

จะได้ว่า

$$\vec{F}_h = A + iB$$

$$\vec{F}_{-h} = A - iB$$

<sup>8</sup> George H. Stout Lyle H. Jensen X-ray Structure Determination (London : The Macmillan Company, 1968) p.61

ดังนั้น

$$\begin{aligned}\vec{F}_h \vec{F}_{-h} &= (A + iB)(A - iB) \\ &= A^2 + B^2 \\ \vec{F}_h \vec{F}_{-h} &= |F_h|^2\end{aligned}\quad (2.56)$$

เมื่อนำค่า  $\vec{F}_h \vec{F}_{-h}$  ที่ได้จากสมการ (2.56) แทนลงในสมการ (2.55) ก็จะได้ฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 1 มิติ ที่สมบูรณ์ดังนี้ คือ

$$Q(U) = \frac{1}{a^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 \exp 2\pi i h U/a$$

กำหนดให้  $P(U) = a Q(U)$

$$\text{ดังนั้น } P(U) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 \exp 2\pi i h U/a \quad (2.57)$$

### 2.2.2 ฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 2 มิติ (Two-dimensional Patterson function)

ในการหาสมการของฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 2 มิตินั้น จะกำหนดให้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนอยู่ในรูป 2 มิติด้วย คือ พิจารณาในพื้นที่นั้นเอง โดยที่ปลายของเวกเตอร์มีส่วนประกอบ (component) เป็น U, V เมื่อทั้ง U และ V เป็นค่าคงที่ นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนก็จะคิดที่จุด X, Y และ X+U, Y+V เมื่อ X อยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0 ถึง a และ Y อยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0 ถึง b ตามลำดับ ดังนั้นในทำนองเดียวกันกับสมการ (2.45) และ (2.46) จะได้ค่าฟังก์ชันแพทเทอร์สัน 2 มิติเป็นแบบ

$$Q(UV) = \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b \left[ \frac{1}{ab} \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hk} \exp -2\pi i (hX/a + kY/b) \right] \left[ \frac{1}{ab} \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hk} \exp -2\pi i \{h(X+U/a + k(Y+V)/b)\} \right] dx dy$$

(2.58)

จากสมการ (2.58) เมื่อพิจารณาค่า  $\vec{F}_{hk}$  ในวงเล็บแรกและวงเล็บหลังแล้วจะเห็นว่า ควรจะเป็นคนละค่ากัน จะกำหนดให้  $mn$  แทน  $hk$  สำหรับวงเล็บแรกและ  $pq$  สำหรับวงเล็บหลัง ซึ่งจะทำให้สมการ (2.58) เปลี่ยนแปลงไปเป็น

$$Q(UV) = \frac{1}{ab} \sum_{m,n,p,q=-\infty}^{\infty} \int_0^a \int_0^b \left[ \frac{1}{ab} \vec{F}_{mn} \exp-2\pi i(mX/a+nY/b) \cdot \frac{1}{ab} \vec{F}_{pq} \exp-2\pi i \left\{ p(X+U)/a + q(Y+V)/b \right\} \right] dx dy \quad (2.59)$$

เมื่อพิจารณาเทอมในเครื่องหมายอินทิเกรต (integrate sign) โดยกำหนดให้มีค่า เท่ากับ  $\vec{A}_{mn,pq}$  จะได้ว่า

$$\vec{A}_{mn,pq} = \int_0^a \int_0^b \left[ \frac{1}{ab} \vec{F}_{mn} \exp-2\pi i(mX/a+nY/b) \cdot \frac{1}{ab} \vec{F}_{pq} \exp-2\pi i \left\{ p(X+U)/a + q(Y+V)/b \right\} \right] dx dy$$

$$\vec{A}_{mn,pq} = \frac{1}{a^2 b^2} \vec{F}_{mn} \vec{F}_{pq} \exp-2\pi i(pU/a+qV/b) \int_0^a \int_0^b \exp-2\pi i \left\{ (m+p)X/a + (n+q)Y/b \right\} dx dy \quad (2.60)$$

ดังนั้นจะได้ค่าเฉลี่ยความหนาแน่นอิเล็กตรอนเป็น

$$Q(UV) = \frac{1}{ab} \sum_{m,n,p,q=-\infty}^{\infty} \vec{A}_{mn,pq} \quad (2.61)$$

ถ้าพิจารณาเทียบสมการ (2.60) กับสมการ (2.50) แล้วจะเห็นว่าคล้ายคลึงกันเพียงแต่ เป็นค่าใน 2 มิติกับ 1 มิติเท่านั้น ดังนั้นในทำนองเดียวกันก็จะได้ว่า

$$\vec{A}_{mn,pq} = 0 \quad \text{เมื่อ } m \neq p \quad \text{และ } n \neq q$$

แต่ถ้า  $m = -p$  และ  $n = -q$  จะได้

$$\begin{aligned}\vec{A}_{mn, -m-n} &= \frac{1}{a^2 b^2} \vec{F}_{mn} \vec{F}_{-m-n} \exp -2\pi i(-mU/a - nV/b) \int_0^a \int_0^b \exp(0) dX dY \\ &= \frac{1}{a^2 b^2} \vec{F}_{mn} \vec{F}_{mn} \exp 2\pi i(mU/a + nV/b) \int_0^a b dX \\ &= \frac{1}{a^2 b^2} \vec{F}_{mn} \vec{F}_{mn} \exp 2\pi i(mU/a + nV/b) \cdot ab\end{aligned}$$

$$\vec{A}_{mn, \bar{m}\bar{n}} = \frac{1}{ab} \vec{F}_{mn} \vec{F}_{\bar{m}\bar{n}} \exp 2\pi i(mU/a + nV/b) \quad (2.62)$$

จากสมการ (2.62) ถ้าแทนค่า  $m = h, n = k$  และนำค่าที่ได้ไปแทนในสมการ (2.61)

ก็จะได้สมการ

$$Q(UV) = \frac{1}{a^2 b^2} \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hk} \vec{F}_{hk} \exp 2\pi i(hU/a + kV/b)$$

แต่  $\vec{F}_{hk} \cdot \vec{F}_{hk} = |\vec{F}_{hk}|^2$  ดังนั้นจึงได้ฟังก์ชันแพตเตอร์สันใน 2 มิติ มีรูปแบบ

$$P(UV) = \frac{1}{(ab)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |\vec{F}_{hk}|^2 \exp 2\pi i(hU/a + kV/b) \quad (2.63)$$

### 2.2.3 ฟังก์ชันแพตเตอร์สันใน 3 มิติ (Three-dimensional Patterson function)

การทำฟังก์ชันแพตเตอร์สันใน 3 มิตินั้น จะพบว่าค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $x, y, z$  และ  $x+u, y+v, z+w$  เมื่อเขียนอยู่ในรูปแบบอนุกรมฟูเรียร์จะได้ดังนี้ คือ

$$\rho(xyz) = \frac{1}{abc} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hkl} \exp -2\pi i(hx + ky + lz) \quad (2.64)$$

และ

$$\rho(x+u)(y+v)(z+w) = \frac{1}{abc} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hkl} \exp -2\pi i[h(x+u) + k(y+v) + l(z+w)] \quad (2.65)$$

ซึ่งสมการ (2.64), (2.65) นี้จะมีรูปคล้ายคลึงกันกับสมการ (2.42) และ (2.43) ในกรณี 1 มิติ นั่นเอง ดังนั้น เมื่ออาศัยสมการ (2.45), (2.46), (2.47), (2.48), (2.50) และเงื่อนไขแบบ (2.54) แล้วก็จะได้ฟังก์ชันแพทเทอร์สันใน 3 มิติ

$$P(UVW) = \frac{1}{(abc)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i [hU/a + kV/b + W/c] \quad (2.66)$$

จากหัวข้อ 2.2.1 ถึง 2.2.3 จะได้ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน 3 ฟังก์ชันด้วยกันคือ เป็นฟังก์ชันใน 1 มิติ 2 มิติ และ 3 มิติตามลำดับโดยใช้ค่าโคออดิเนตสัมบูรณ์

$$P(U) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 \exp 2\pi i h U/a \quad (2.67)$$

$$P(UV) = \frac{1}{(ab)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}|^2 \exp 2\pi i [h U/a + k V/b] \quad (2.68)$$

$$P(UVW) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i [h U/a + k V/b + l W/c] \quad (2.69)$$

ในสมการทั้งสามคือสมการ (2.67), (2.68) และ (2.69) นั้น ถ้าหากเขียนให้อยู่ในรูปของโคออดิเนตแฟรคชันนัล (uvw) จะมีลักษณะดังนี้คือ

$$P(u) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 \exp 2\pi i hu \quad (2.70)$$

$$P(uv) = \frac{1}{(ab)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}|^2 \exp 2\pi i (hu + kv) \quad (2.71)$$

และในกรณี 3 มิติ

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu + kv + lw) \quad (2.72)$$

### 2.3 แผนที่แพทเตอร์สัน

โดยทั่ว ๆ ไปแล้วขอบ (edge) ของหนึ่งหน่วยเซลล์จะแทนด้วยสัญลักษณ์  $a, b, c$  ตามลำดับ หรือถ้าบอกเป็นแบบตัวแปร (variable) ขอบของหนึ่งหน่วยเซลล์ก็จะ แทนด้วย  $x, y, z$  โดยค่า  $x, y, z$  นี้จะอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 1 ในกรณีที่ปรากฏว่ามีอะตอม 2 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง  $x_1, y_1, z_1$  และ  $x_2, y_2, z_2$  แล้วจะทำให้เกิดฟังก์ชันแพทเตอร์สันตามสมการ (2.72) ที่ตำแหน่ง  $u_1, v_1, w_1$  โดยที่

$$u_1 = x_2 - x_1$$

$$v_1 = y_2 - y_1$$

$$w_1 = z_2 - z_1$$

ค่า  $u_1, v_1, w_1$  นี้เป็นเวกเตอร์สัมพันธ์ระหว่างอะตอมตัวที่ 1 และ 2 นั่นก็คือ  $u_1, v_1, w_1$  ก็เป็นตัวแปรแบบเดียวกันกับ  $x, y, z$  นั่นเอง โดยในหนึ่งหน่วยเซลล์นั้นจะมีค่า  $u, v, w$  กวาดจาก 0 ถึง 1 โดยเพิ่มความยาวทีละช่วงเล็ก ๆ ทั้ง 3 แกน เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า เซลล์แพทเตอร์สัน (Patterson cell) หรือจะพูดให้เข้าใจง่าย ๆ ก็คือเซลล์แพทเตอร์สัน ก็เหมือนกันกับเซลล์ผลึก (crystal cell) นั่นเอง ต่างกันเฉพาะส่วนประกอบข้างใน (content) และความหมาย (meaning) เท่านั้น สำหรับเซลล์ผลึกภายในประกอบด้วย อิเล็กตรอน และมีฟังก์ชัน  $\rho(xyz)$  ทำหน้าที่แจกแจง (distribution) ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนภายในเซลล์ แต่สำหรับเซลล์แพทเตอร์สันภายในประกอบไปด้วยส่วนปลายของเวกเตอร์ โดยมีฟังก์ชันแพทเตอร์สันเป็นตัวกำหนดการแจกแจงของความหนาแน่นเวกเตอร์ (vector density) ในเซลล์ขนาดเดียวกันกับเซลล์ผลึกนั่นเองดังนั้นจะเห็นได้ว่า  $\rho(xyz)$  หรือ  $\rho(XYZ)$  เป็นตัวที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนในเซลล์ ส่วน  $P(uvw)$  หรือ  $P(UVW)$  แสดงการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นเวกเตอร์ภายในเซลล์

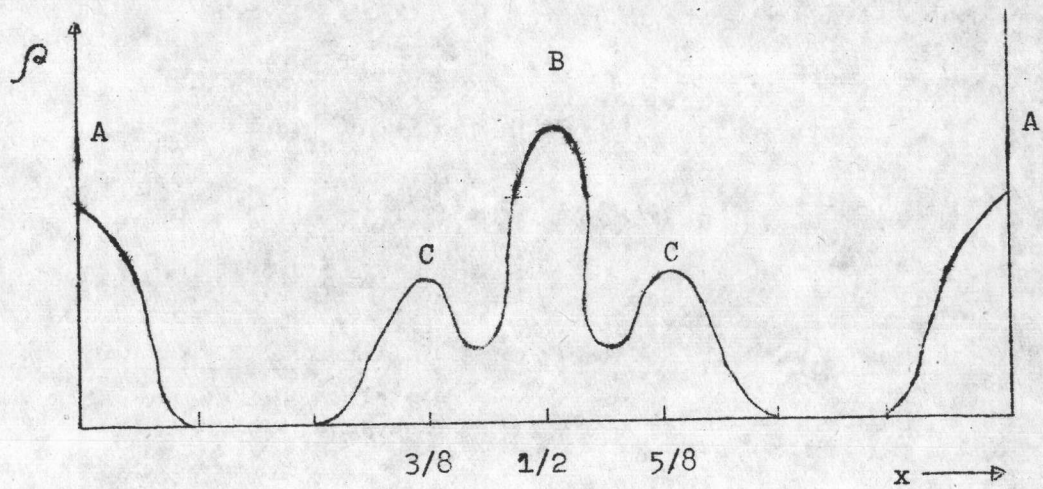
ในการคำนวณแผนที่แพทเตอร์สันใน 3 มิติ นั้น เป็นการคำนวณที่ยุ่งยากและเสียเวลา ในทางปฏิบัติจริง ๆ แล้วจะพยายามเลือกคำนวณค่าแผนที่แพทเตอร์สันโดยการฉาย (projection) ลงบนระนาบ (plane) ใดระนาบหนึ่ง โดยปกติแล้วจะทำแผนที่แพทเตอร์สันโดยฉายลงบนระนาบที่ตั้งฉากกับ  $a, b$  หรือ  $c$  ตัวอย่างเช่น  $P(uv)$  เป็นการทำให้แผนที่แพทเตอร์สันโดยฉายลงไปตาม

แนวแกน  $c$  หรือ  $P(vw)$ ,  $P(uw)$  ก็เป็นการทำแผนที่แพทเตอร์สันโดยฉายลงตามแกน  $a$  และ  $b$  ตามลำดับ สำหรับข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณค่าฟังก์ชันแพทเตอร์สันโดยการฉายก็ไม่จำเป็นต้องใช้เป็นจำนวนมาก เหมือนกับการคำนวณแผนที่แพทเตอร์สันใน 3 มิติ ถ้าพิจารณาฟังก์ชันแพทเตอร์สันสำหรับการคำนวณแบบฉายแล้วจะได้ว่า

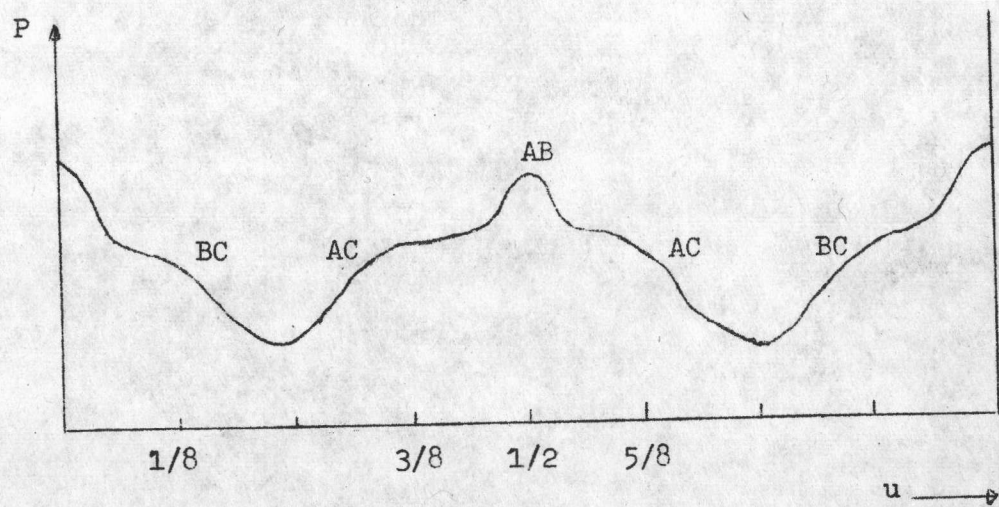
$$P(uv) = \frac{1}{(ab)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hko}|^2 \exp 2\pi i(hu+kv) \quad (2.73)$$

จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้นั้นก็ใช้เฉพาะค่า  $|F_{hko}|$  ไม่จำเป็นต้องใช้  $|F_{hkl}|$  ทั้งหมด ซึ่งมีผลทำให้การคำนวณสะดวกรวดเร็ว ในทำนองเดียวกันถ้าคำนวณค่า  $P(vw)$  และ  $P(uw)$  ก็จะใช้สัมประสิทธิ์เฉพาะ  $|F_{okl}|$  และ  $|F_{hol}|$  เท่านั้น เช่นกัน

แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของการทำแผนที่แพทเตอร์สันโดยการฉายก็คือการแยก (resolution) ของฟิสิก จะไม่ดีเหมือนกับการคำนวณแผนที่แพทเตอร์สัน 3 มิติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในผลึกที่มีโครงสร้างซับซ้อนด้วยแล้ว การคำนวณแผนที่แพทเตอร์สันโดยการฉายจะไม่มีประโยชน์เลย ลองมาพิจารณารูปที่ได้จากการคำนวณค่าแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนกับแผนที่แพทเตอร์สันในมิติเดียวของผลึกตัวเดียวกัน



รูป 2.7 (ก) แสดงแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน 1 เมตร



รูป 2.7 (ข) แสดงแผนที่แพพเตอร์สันใน 1 เมตร

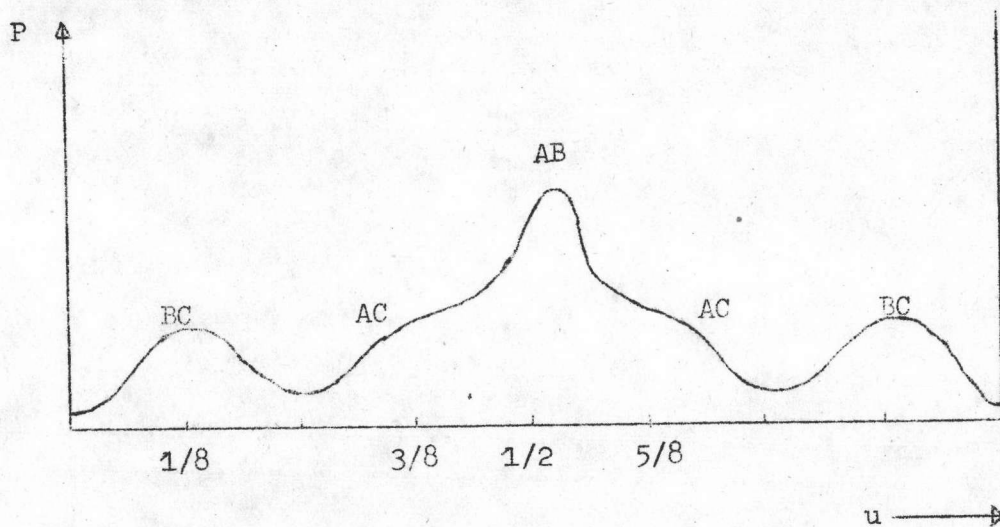


ในรูป 2.7 (ก) นั้นคอนทัวร์ (contour) เกิดขึ้นเนื่องจากมีอะตอม A หนึ่งตัวอยู่ที่จุดกำเนิด (origin) โดยมีตัวเลขอะตอมเป็น 3 และมีอะตอม C ซึ่งมีตัวเลขอะตอมเป็น 2 อยู่ที่ตำแหน่ง  $3a/8$  และ  $5a/8$  ตามลำดับ นอกจากนี้ก็มีอะตอม B ซึ่งมีเลขอะตอมเป็น 4 อยู่ที่ตำแหน่ง  $a/2$  ส่วนในรูป 2.7 (ข) นั้นคอนทัวร์ได้จากการที่มีอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ แบบเดียวกันกับรูป 2.7 (ก) นั้นเอง ลักษณะเด่นของรูปที่ได้จากการคำนวณแผนที่แพทเทอรัสนี้ก็คือจะมีพิกสูงมากที่จุดกำเนิด ทั้งนี้เพราะเกิดจากผลบวกของพิกทั้งหมดที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยเซลล์นั่นเอง ส่วนนั้นนอกจากจะไม่ให้ประโยชน์ในการหาโครงสร้างของผลึกแล้ว ยังอาจจะบังพิกที่อยู่ใกล้เคียงจุดกำเนิดอีกด้วย ดังนั้น บางครั้งจึงมักจะขจัดจุดนี้ออกเพื่อที่จะสามารถสังเกตเห็นได้ แม้ว่า จะอยู่ใกล้จุดกำเนิดก็ตาม พิจารณาฟังก์ชันแพทเทอรัสนี้ใน 1 มิติ สมประสิทธิ์ของฟังก์ชันก็คือ  $|F_h|^2$  ถ้าต้องการจะขจัดพิกที่จุดกำเนิดออกไปก็ต้องเปลี่ยนค่าสมประสิทธิ์ตัวนี้โดยเปลี่ยนเป็น

$$\left[ |F_h|^2 - \sum_r f_{r,h}^2 \right] \text{ สำหรับกรณี 1 มิติ}$$

ในเมื่อ

$\sum_r f_{r,h}^2$  ก็คือค่ากำลังสองของแพทเทอรัของการกระเจิงของอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์ ซึ่งหลังจากที่เปลี่ยนค่าสมประสิทธิ์แล้ว ถ้าทำแผนที่แพทเทอรัสนี้ในมิติเดียวของรูป 2.7 (ก) แล้วจะได้รูปเป็นแบบรูป 2.7 (ค)



รูป 2.7 (ค) แสดงแผนที่แพทเตอร์สันใน 1 มิติเมื่อขจัดพีคที่จุดกำเนิดแล้ว

ในทำนองเดียวกันสำหรับฟังก์ชันแพทเตอร์สันในสองและสามมิติ ก็สามารถที่จะขจัดพีคที่จุดกำเนิดได้โดยการเปลี่ยนค่าสัมประสิทธิ์ของอนุกรมฟูเรียร์เป็นแบบ

$$\left[ |F_{hko}|^2 - \sum_r f_{r,hko}^2 \right] \quad \text{สำหรับ 2 มิติ}$$

$$\left[ |F_{hkl}|^2 - \sum_r f_{r,hkl}^2 \right] \quad \text{สำหรับ 3 มิติ}$$

สำหรับหมู่สมมาตร 3 มิติของเซลล์แพทเตอร์สันนั้นจะมีเพียง 24 หมู่ น้อยกว่าเซลล์ผลึก ซึ่งมีอยู่ถึง 230 หมู่ ทั้งนี้ก็เพราะว่าหมู่สมมาตรของเซลล์แพทเตอร์สันมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ ประการแรกหมู่สมมาตร 3 มิติของเซลล์แพทเตอร์สัน จึงมีจุดศูนย์กลางของสมมาตร เสมอ ประการที่ 2 ก็คือแบบของโครงผลึก (lattice type) ของเซลล์แพทเตอร์สันจะมีเฉพาะชนิดที่เป็นแบบโครงผลึกเบื้องต้นของระบบผลึกเท่านั้น เช่น กรณีโครงผลึกของระบบออร์โธโรมบิกจะมีแบบของโครงผลึกเป็น P, C, I และ F เป็นต้น อีกประการหนึ่งก็คือในหมู่สมมาตร 3 มิติของเซลล์แพทเตอร์สันนั้นแกนสกรู (screw axis) ก็จะถูกคิดเป็นแบบแกนหมุน (rotation axis) ส่วนระนาบเลื่อน (glide plane) ก็เช่นเดียวกัน จะเป็นเสมือน ระนาบกระจกเงา (mirror plane) หมู่สมมาตร 3 มิติทั้ง 24 หมู่ และฟังก์ชันแพทเตอร์สันของระบบออร์โธโรมบิกในเซลล์แพทเตอร์สันดูได้จากตาราง 2.1

ตาราง 2.1 (ก) แสดงหมู่สมมาตร 3 มิติในเซลล์แพทเตอร์สัน

| ระบบผลึก                 | แบบโครงสร้าง | หมู่สมมาตรสามมิติ<br>ของ เซลล์แพทเตอร์สัน   |
|--------------------------|--------------|---|
| ไตรคลินิค (Triclinic)    | P            | $P \bar{1}$   |
| โมโนคลินิค (Monoclinic)  | P, C         | $P2/m, C2/m$  |
| ออโรรมบิค (Orthorhombic) | P,C,I,F      | $Pmmm, Cmmm$<br>$Immm, Fmmm$  |
| เตตราโกนัล (Tetragonal)  | P,I          | $P4/m, I4/m$<br>$P4/mmm, I4/mmm$  |
| เฮกซาโกนัล (Hexagonal)   | P,R          | $P \bar{3}, R \bar{3}$<br>$P \bar{3}m1, P \bar{3}1m$<br>$R \bar{3}m, P6/m$<br>$P 6/mmm$ |
| คิวบิค (Cubic)           | P,I,F        | $Pm \bar{3}, Im \bar{3}$<br>$Fm \bar{3}, Pm \bar{3}m$<br>$Im \bar{3}m, Fm \bar{3}m$     |

ตาราง 2.1 (ข) แสดงฟังก์ชันแพทเทิร์นของเซลล์แพทเทิร์นในระบบอโครมบิต

| ฟังก์ชันแพทเทิร์น | สูตรที่ใช้ในการคำนวณสำหรับในระบบอโครมบิต  |
|-------------------|---|
| 3 มิติ            | $P(UVW) = \frac{8}{V} \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty}  F_{hkl} ^2 \cos 2\pi hU \cos 2\pi kV \cos 2\pi lW$ |
| 2 มิติ            | $P(U0W) = \frac{4}{V} \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty}  F_{h0l} ^2 \cos 2\pi hU \cos 2\pi lW$                              |
| 1 มิติ            | $P(U00) = \frac{2}{V} \sum_0^{\infty}  F_{h00} ^2 \cos 2\pi hU$   |

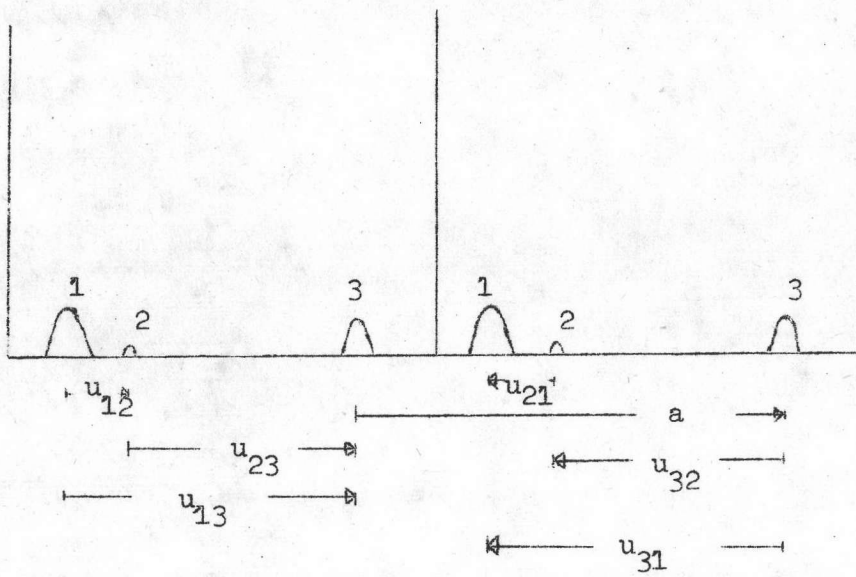
## 2.4 พิคแพทเตอร์สัน (Patterson peak)

พิจารณาฟังก์ชันแพทเตอร์สันใน 1 มิติ ใช้โคออดิเนตสัมบูรณ์ซึ่งมีสมการเป็นแบบ

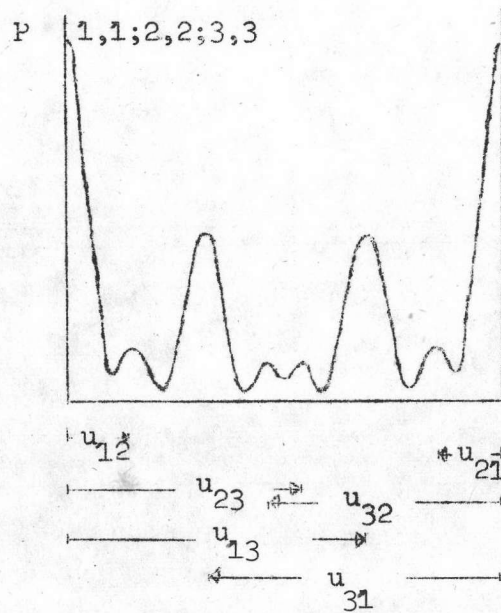
$$P(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \rho(x+U) dx \quad (2.74)$$

สมการ (2.74) นี้เป็นสมการที่แสดงค่าเฉลี่ยผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของปลายเวกเตอร์ที่อยู่ระหว่างอะตอม 2 อะตอม ซึ่งมีความยาวแพรคชันนัลเป็น  $u$  โดยจุดปลายด้านหนึ่งมีค่าโคออดิเนตทั่วไป (general coordinate) เป็น  $x$  อันมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 และเนื่องจากค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนซ้ำเป็นคาบโดยมีคาบเท่ากับ  $a$  สมการ (2.74) จะเป็นสมการที่ให้ค่าเฉลี่ยตลอดคาบหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ดังนั้นในช่วงที่สมการ (2.74) มีค่าสูงแสดงว่าช่วงระยะ  $u$  ที่เลือกภายในคาบ  $a$  ที่หาค่าเฉลี่ยนั้นไปพอดีตรงกับค่าสูงสุดของความหนาแน่นอิเล็กตรอนคู่หนึ่ง ดังแสดงในรูป 2.8

ตามรูป 2.8 (ก) นั้น แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนในคาบ  $a$  ซึ่งตามรูปปรากฏว่ามีค่าสูงสุดอยู่ 3 ตำแหน่ง คือที่ตำแหน่งที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ตำแหน่งเหล่านี้ก็คือตำแหน่งจุดศูนย์กลาง (center) ของอะตอมนั่นเอง ค่าสูงสุดทั้งสามนี้แยกออกจากกันโดยระยะ  $u_{12}$ ,  $u_{13}$ ,  $u_{23}$  โดยแทนระยะระหว่างอะตอมตัวที่ 1 กับ 2 อะตอมตัวที่ 1 กับ 3 และอะตอมตัวที่ 2 กับ 3 ตามลำดับ และแทนด้วยเวกเตอร์ผันกลับ (reverse vector) เป็น  $u_{21}$ ,  $u_{31}$  และ  $u_{32}$  ด้วย ที่ปลายของเวกเตอร์แต่ละตัวนี้จะมีค่าผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงกว่าบริเวณอื่น ๆ ทั้งนี้ก็เพราะเป็นค่าเฉลี่ยผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของอะตอม 2 อะตอมนั่นเอง ดังนั้น จากสมการ (2.74) ทำให้ได้ตำแหน่งสูงสุดถึง 6 ตำแหน่ง ตามรูป 2.3 (ข) ที่ตำแหน่ง  $u_{12}$ ,  $u_{13}$ ,  $u_{23}$ ,  $u_{21}$ ,  $u_{31}$ , และ  $u_{32}$  แต่ในบริเวณอื่น ๆ ซึ่งมีได้เป็นระยะระหว่างอะตอม 2 อะตอมจะไม่ปรากฏตำแหน่งสูงสุดให้เห็น ทั้งนี้ก็เพราะเป็นบริเวณที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่ำมาก ตำแหน่งสูงสุดตามที่กล่าวถึงเหล่านี้ก็คือพิคแพทเตอร์สันนั่นเอง



รูป 2.8 (ก) แสดงค่าสูงสุดของความหนาแน่นอิเล็กตรอนหรือตำแหน่งของอะตอม



รูป 2.8 (ข) แสดงตำแหน่งสูงสุดของฟังก์ชันเตอริสัน

ตำแหน่งศักย์เหล่านี้ในฟังก์ชันแพทเทอร์สัน 2 มิติ และ 3 มิติ ก็คล้ายกัน

ถ้าพิจารณาใน 3 มิติ ฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนเป็นแบบ

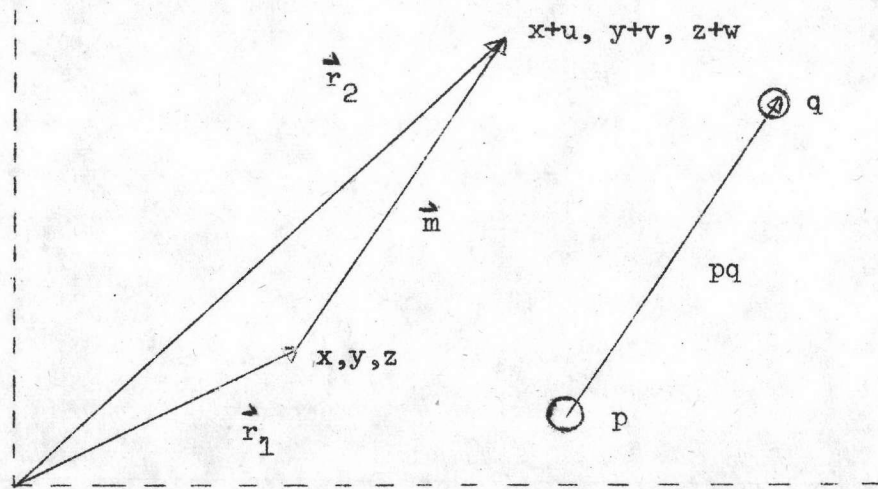
$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{abc} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hkl} \exp-2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.75)$$

และ

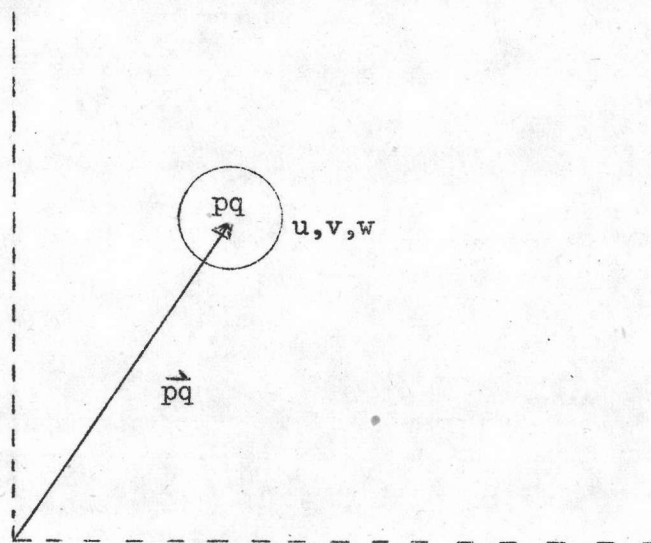
$$\rho[x+u,y+v,z+w] = \frac{1}{abc} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \vec{F}_{hkl} \exp-2\pi i[h(x+u)+k(y+v)+l(z+w)] \quad (2.76)$$

อันเป็นค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $x,y,z$  และ  $x+u, y+v, z+w$

ซึ่งแสดงให้เห็นด้วยเวกเตอร์ในรูป 2.9



รูป 2.9 (ก) แสดงเวกเตอร์ในเซลล์ผลึกระหว่างอะตอม p และอะตอม q



รูป 2.9 (ข) แสดงเวกเตอร์ในเซลล์แพทเตอร์สัน

ค่าโคออดิเนต  $x, y, z$  เป็นส่วนประกอบของเวกเตอร์  $\vec{r}_1$  และค่าโคออดิเนต  $x+u, y+v, z+w$  ก็เป็นค่าส่วนประกอบของเวกเตอร์  $\vec{r}_2$  โดยที่

$$\vec{r}_1 = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.77)$$

$$\vec{r}_2 = (x+u)\vec{a} + (y+v)\vec{b} + (z+w)\vec{c} \quad (2.78)$$

ให้  $\vec{m}$  เป็นเวกเตอร์ผลต่างของเวกเตอร์  $\vec{r}_2$  กับ  $\vec{r}_1$  เพราะฉะนั้นจะได้ว่า

$$\vec{m} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.79)$$

สำหรับรูป 2.9 (ข) นั้นแสดงเวกเตอร์  $\vec{pq}$  หรือ  $\vec{m}$  ในสเปซแพทเตอร์สัน (Patterson space) ซึ่งมีส่วนประกอบเป็น  $u, v, w$  ค่าของฟังก์ชันแพทเตอร์สันที่  $u, v, w$  นี้เป็นค่าเฉลี่ยผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $x, y, z$  และ  $x+u, y+v, z+w$  ซึ่งอยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0 ถึง 1 โดยที่ค่า  $u, v, w$  เป็นค่าคงที่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าค่าฟังก์ชันแพทเตอร์สันที่ด้านปลายของเวกเตอร์  $\vec{pq}$  ในสเปซแพทเตอร์สัน ก็คือค่าเฉลี่ยผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งปลายทั้งสองของเวกเตอร์  $\vec{m}$  ในเซลล์ผลึกนั่นเอง โดยที่  $\vec{m}$  นี้จะเป็นค่าคงที่ที่ชี้แทนทั้งทิศทาง (direction) และขนาด (magnitude) แต่ตำแหน่ง



จะอยู่ภายในปริมาตรของเซลล์ผลึก ค่าเฉลี่ยดังกล่าวจะมีค่าสูง ถ้าหากปลายทั้งสองข้างของ  
 เวกเตอร์ อยู่จุดศูนย์กลางของอะตอม 2 ตัวในเซลล์ผลึก ดังในรูป 2.9 (ก)  
 ปลายของเวกเตอร์  $\vec{p}_i$  อยู่ที่ตำแหน่งจุดศูนย์กลางของอะตอม มีผลทำให้ได้พีคในฟังก์ชันแพทเทอรสัน  
 ที่ปลายของเวกเตอร์  $\vec{p}_i$  ในรูป 2.9 (ข) ในเซลล์ผลึกนั้นด้านหางของเวกเตอร์  $\vec{p}_i$  จะอยู่ที่  
 ตำแหน่งไหนก็ได้ แต่สำหรับในสเปซแพทเทอรสันแล้วตำแหน่งหางของเวกเตอร์จะต้องอยู่ที่จุดกำเนิด  
 เสมอ

อีกปัญหาหนึ่งที่น่าสนใจก็คือเมื่อ  $\vec{m} = 0$  ซึ่งก็หมายความว่าค่าเฉลี่ยผลคูณของความหนาแน่น  
 อิเล็กตรอนแบบนี้ เป็นของตัวเอง คือยังคงเป็นค่าเฉลี่ยผลคูณของ 2 อะตอมนั่นเอง เพียงแต่เป็น  
 อะตอมเดียวกันเท่านั้น เนื่องจาก  $\vec{m} = 0$  ดังนั้น  $u = 0$ ,  $v = 0$  และ  $w = 0$  ด้วย ค่าพีค  
 ในกรณีนี้จะอยู่ที่จุดกำเนิดในเซลล์แพทเทอรสันและมีทั้งหมด เท่ากับจำนวนอะตอมที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยเซลล์  
 ผลึก ฉะนั้นที่ตำแหน่งจุดกำเนิดจึงมีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงมาก เรียกว่า พีคที่จุดกำเนิด  
 ของเซลล์แพทเทอรสัน (origin peak) อันเป็นลักษณะ (characteristics) เฉพาะอย่าง  
 หนึ่งของฟังก์ชันแพทเทอรสันทั่ว ๆ ไป ดังได้กล่าวมาแล้วในหน้า 31

เพื่อความชัดเจนในเรื่องของพีคแพทเทอรสัน กำหนดให้แผนที่แพทเทอรสันได้จากอะตอม  
 เทียม (artificial atom) ซึ่งมีการแจกแจงอิเล็กตรอนเป็นค่าจำเพาะแบบหนึ่ง คือกำหนดให้  
 อะตอมตัวที่ 1 และ 2 ประกอบด้วยอิเล็กตรอนเป็นจำนวน  $Z_1$  และ  $Z_2$  อิเล็กตรอนตามลำดับ  
 และให้มีค่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor) เป็น  $f_1$   
 และ  $f_2$  ด้วย ดังนั้น ในแผนที่แพทเทอรสันจะมีค่าแฟคเตอร์ของการกระเจิงเป็นสัดส่วนโดย  
 ตรงกับ  $f_1 f_2$  ซึ่งถ้าหากเป็นกรณีที่มีมุมของการกระเจิงมีค่าเป็น 0 แล้ว ค่านี้จะมีค่าเท่ากับ  $Z_1 Z_2$   
 ดังนั้น พื้นที่ใต้พีคของแพทเทอรสันจะตรงกับการคำนวณแพทเทอรสันโดยการฉายหรือฟังก์ชันแพทเทอรสัน  
 ใน 2 มิติ ซึ่งจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $Z_1 Z_2$

ฟังก์ชันแพทเทอรสันเป็นเซนโทรซิมเมตริก (centrosymmetric)

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (2.80)$$

เขียนในรูปเวกเตอร์จะได้

$$P(\vec{p}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} |F(\vec{S})|^2 \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{p} \quad (2.80 \text{ a})$$

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

$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$       เวกเตอร์ในเซลล์โครงผลึกส่วนกลับ

เมื่อพิจารณาในแง่ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน      ค่าฟังก์ชันแพทเตอร์สันจะเป็นผลบวกของฟังก์ชัน

$$P(\vec{p}) = \sum_{n,m} P_{nm}(\vec{p}) \quad (2.80 \text{ b})$$

เมื่อ  $n = 1, 2, 3, \dots, N$

$m = 1, 2, 3, \dots, N$

$N =$  จำนวนอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก

$$P_{nm}(\vec{p}) = \int_V \rho_n(\vec{r}) \rho_m(\vec{r} + \vec{p}) dV \quad (2.80 \text{ c})$$

$$\rho_n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) \exp \left\{ -2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_n) \right\}$$

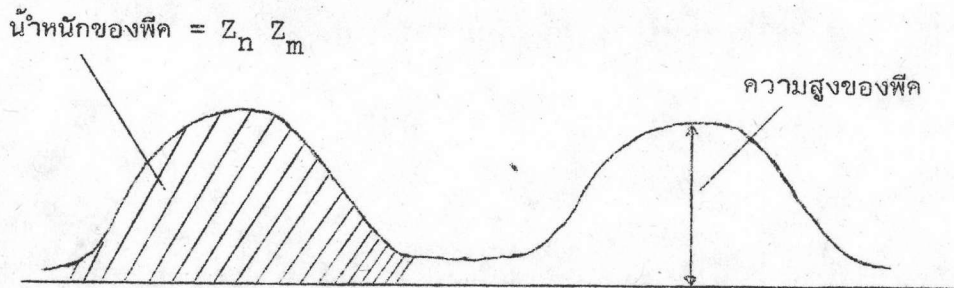
แทนค่า  $\rho_n(\vec{r})$  และ  $\rho_m(\vec{r} + \vec{p})$  เมื่อ  $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$  เวกเตอร์ในเซลล์ผลึก

$$P_{nm}(\vec{p}) = \frac{1}{V^2} \int_V \left[ \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) \exp -2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_n) \right] \left[ \sum_{\vec{S}'} f_m(\vec{S}') \exp -2\pi i \vec{S}' \cdot (\vec{r} + \vec{p} - \vec{r}_m) \right] dV$$

$$\begin{aligned} \text{พิจารณา} \int_V \exp -2\pi i (\vec{S} + \vec{S}') \cdot \vec{r} dV &= V & \text{เมื่อ} & \vec{S}' = -\vec{S} \\ &= 0 & \text{เมื่อ} & \vec{S}' \neq -\vec{S} \end{aligned}$$

$$P_{nm}(\vec{p}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) f_m(\vec{S}) \exp \left\{ -2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{p} - \vec{r}_m + \vec{r}_n) \right\} \quad (2.80 \text{ d})$$

ถ้าพิจารณารูป 2.10 นำหนักของฟังก์ชันคือปริมาตรใต้พีค



รูป 2.10 แสดงน้ำหนักของพีดและความสูงของพีด

ค่าน้ำหนักของพีด  $W_A$  จะเป็น

$$W_A = \int_V P_{nm}(\vec{p}) dV \quad (2.80 e)$$

$$= \frac{1}{V} \int_V \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) f_m(\vec{S}) \exp \left[ -2\pi i \vec{S}(\vec{p} - \vec{r}_m + \vec{r}_n) \right] dV$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) f_m(\vec{S}) \exp 2\pi i \vec{S}(\vec{r}_m - \vec{r}_n) \int_V \exp(-2\pi i \vec{S} \vec{p}) dV$$

$$\text{พิจารณาเทอม } \int_V \exp(-2\pi i \vec{S} \vec{p}) dV = V \quad \text{เมื่อ } \vec{S} = 0$$

$$= 0 \quad \text{เมื่อ } \vec{S} \neq 0$$

พิจารณาเมื่อค่า  $\vec{S} = 0$

$$W_A = f_n(0) f_m(0) = Z_n Z_m \quad (2.81)$$

$Z_n, Z_m$  คือค่าตัวเลขอะตอมของอะตอม  $n, m$  นั้นเอง

ถ้าพิจารณาความสูงของพีดบ้างจากรูป 2.10 จะได้ว่า

ความสูงของพีด =  $P_{nm}(\vec{p})_{\max}$ . ดังนั้นพิจารณาจากสมการ (2.80 d) เขียนใหม่เป็น

$$P_{nm}(p) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) f_m(\vec{S}) \cos 2\pi \vec{S}(\vec{p} - \vec{r}_m + \vec{r}_n) \quad (2.82)$$

$$P_{nm}(\vec{p})_{\max.} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} f_n(\vec{S}) f_m(\vec{S})$$

แต่  $f_n \approx \hat{f} \cdot Z_n$

เมื่อ  $\hat{f}$  คือแฟกเตอร์การกระเจิงยูนิทารี (unitary scattering factor)

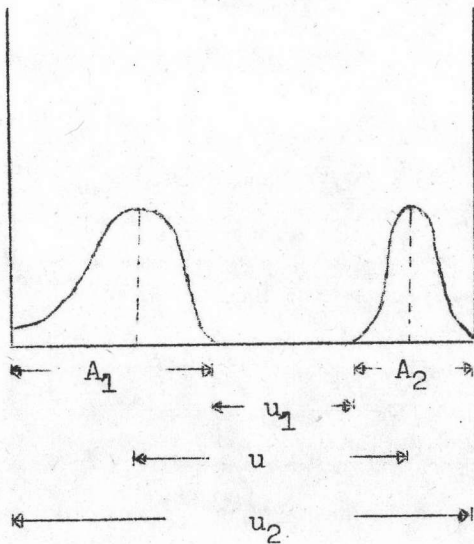
$$\text{ดังนั้น } P_{nm}(\vec{p})_{\max.} \approx Z_n \cdot Z_m \cdot \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} \hat{f}^2(\vec{S}) \quad (2.83)$$

$$\text{ความสูงของพีคที่จุดกำเนิด} = \sum_N P_{nn}(\vec{p})_{\max.} \approx \sum_{N=1}^N Z_{nn}^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} \hat{f}^2(\vec{S})$$

$$\frac{\text{ค่าความสูงของพีคใด ๆ}}{\text{ความสูงของพีคที่จุดกำเนิด}} \approx \frac{Z_n \cdot Z_m}{\sum_{n=1}^N Z_{nn}^2} \quad (2.84)$$

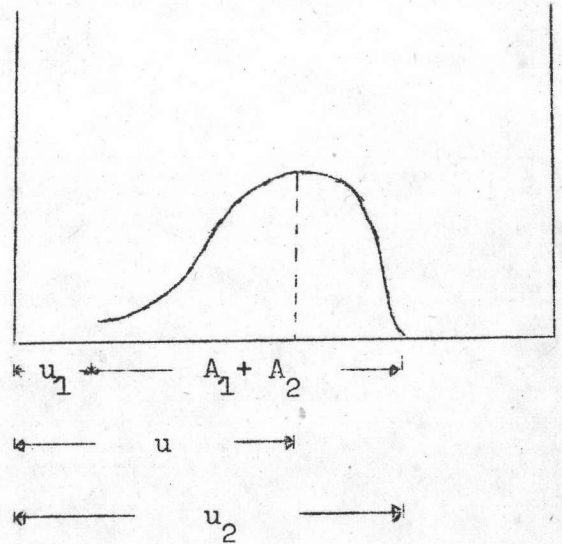
ค่าความสูงในสมการ (2.84) นี้เป็นค่าความสูงที่เปรียบเทียบกับความสูงของพีคที่จุดกำเนิด

พีคแฟกเตอร์สั้นนั้นจะไม่ชัดเจนเหมือนกับพีคความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron-density peak) ลองพิจารณา รูป 2.11



รูป 2.11 (ก)

แสดงพีคความหนาแน่นอิเล็กตรอน



รูป 2.11 (ข)

แสดงพีคแฟกเตอร์สั้น



ตามรูป 2.11 (ก) แสดงฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน 1 มิติ จะเห็นได้ว่าค่าฟังก์ชันของผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ปลายทั้งสองของเวกเตอร์  $u$  ก็คือ ค่าฟังก์ชันแพทเทอร์สันนั่นเอง โดยส่วนหางของเวกเตอร์จะอยู่ที่ฟังก์ชันด้านซ้ายมือ และส่วนหัวของเวกเตอร์ก็อยู่ที่ฟังก์ชันด้านขวามือ เนื่องจากค่าฟังก์ชันแพทเทอร์สันจะอยู่ภายในขอบเขตของฟังก์ชันเสมอ ดังนั้นจากรูป 2.11 (ก) จึงเห็นได้ว่าเวกเตอร์ที่สั้นที่สุดสำหรับฟังก์ชันทั้งสองนี้จะยาวเท่ากับ  $u_1$  และความยาวของเวกเตอร์อย่างมากที่สุดก็เท่ากับ  $u_2$

เพราะฉะนั้นฟังก์ชันของแพทเทอร์สันในรูป 2.11 (ข) จึงอยู่ในพิสัย  $u$  และความกว้างของขอบของฟังก์ชันเท่ากับ  $u_2 - u_1$  ซึ่งเท่ากับ  $A_1 + A_2$  ตามรูป 2.11 (ข) โดยค่า  $A_1$  และ  $A_2$  คือเส้นผ่านศูนย์กลางของฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ดังนั้นจะเห็นว่าฟังก์ชันแพทเทอร์สันจะมีความกว้างเท่ากับผลบวกของความกว้างของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอน 2 ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง

สำหรับในกรณี 2 มิติ ฟังก์ชันแพทเทอร์สันก็จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลบวกความกว้างของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนสองฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องยกกำลังสองนั่นก็คือเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $(A_1 + A_2)^2$  ดังนั้นในกรณี 3 มิติก็ต้องเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $(A_1 + A_2)^3$  ด้วย

ถ้าจะต่อทั้งสองอะตอมตามรูป 2.11 (ก) เป็นอะตอมชนิดเดียวกันแล้ว จะเห็นได้ว่าในกรณี 2 มิติพื้นที่ของฟังก์ชันแพทเทอร์สันจะมีค่าเท่ากับ 4 เท่าของพื้นที่ของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนหนึ่งฟังก์ชัน ในทำนองเดียวกันถ้าพิจารณาใน 3 มิติ ปริมาตรก็จะเป็น 8 เท่าของปริมาตรของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนฟังก์ชันเดียว

ดังนั้น จึงทำให้เห็นได้ว่า ผลคูณของจำนวนอิเล็กตรอนจากสองอะตอมคือ  $Z_1 Z_2$  ไม่ได้เป็นค่าความสูงของฟังก์ชันแพทเทอร์สัน หากแต่เป็นค่าที่แทนปริมาตรของฟังก์ชันแพทเทอร์สันที่มีความสูง  $H$  อยู่บนฐาน  $A_1 + A_2$  เพราะฉะนั้นจึงเห็นได้ว่าค่าความสูงของฟังก์ชันแพทเทอร์สันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $Z_1 Z_2$  แต่จะเป็นสัดส่วนผกผันกับผลบวกภาคตัดขวาง (cross section) ของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนหรือเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $1/(A_1 + A_2)$  นั่นเอง ฉะนั้นในกรณีสองและสามมิติความสูงของฟังก์ชันแพทเทอร์สันก็จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $1/(A_1 + A_2)^2$  และ  $1/(A_1 + A_2)^3$  ตามลำดับ

ด้วยเหตุนี้ในการที่จะคิดว่าฟิสิกส์ที่สูงที่สุดเป็นผลเนื่องมาจากอะตอมชนิดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากที่สุดสองอะตอม อาจจะไม่ถูกต้องก็ได้ ทั้งนี้เพราะว่าความสูงของฟิสิกส์ขึ้นอยู่กับความแน่น (denseness) ของอะตอมทั้งสองที่ทำให้เกิดผลคูณ คือจะมีค่ามากเมื่ออะตอมทั้งสองมีความแน่นมาก และจะมีค่าน้อยในกรณีที่อะตอมทั้งสองมีความแน่นน้อย เพื่อให้เข้าใจความหมายอันนี้ ลองพิจารณาความสูงของฟิสิกส์แพทเทอร์สันที่เกิดจากซิลิคอน ไอออน ( $\text{Si}^{++++}$  ion) เทียบกับที่เกิดจาก ไนโตรเจนไอออน ( $\text{N}^{---}$  ion) ถ้าพิจารณาโครงสร้างของไอออนทั้งสองตัวจะพบว่า ทั้งซิลิคอนและไนโตรเจน ต่างก็มีอิเล็กตรอน 10 ตัว เป็นส่วนประกอบ แต่ปรากฏว่าอิเล็กตรอนลิบตัวในซิลิคอน ไอออน จะอยู่กันเป็นกลุ่มก้อน ผิดกับอิเล็กตรอนลิบตัวในไนโตรเจนไอออนจะอยู่กันค่อนข้างฟุ้ง (diffuse)

เมื่อคำนวณค่าความสูงของฟิสิกส์แพทเทอร์สันของไอออนทั้งสองชนิดนี้ออกมาจะปรากฏว่า ฟิสิกส์ที่เกิดจากซิลิคอนไอออน : ซิลิคอนไอออนจะปรากฏให้เห็นเด่นชัดกว่าฟิสิกส์ที่เกิดจากไนโตรเจนไอออน : ไนโตรเจนไอออนทั้ง ๆ ที่ไอออนทั้งสองมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน

ส่วนที่น่าสนใจอีกส่วนหนึ่งก็คือส่วนที่เกี่ยวกับลักษณะ เฉพาะของฟังก์ชันแพทเทอร์สันซึ่งพอจะสรุปได้ดังนี้คือ

1. ในฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอนนั้น ตำแหน่งของฟิสิกส์จะตรงกับจุดศูนย์กลางของอะตอมในโครงสร้างของผลึกเสมอ ลองพิจารณาฟิสิกส์ใน 3 มิติ โดยกำหนดให้จุดใดจุดหนึ่งเป็นจุดกำเนิดของเซลล์ผลึกให้ฟิสิกส์เหล่านี้อยู่ห่างจากจุดกำเนิดด้วยเวกเตอร์  $\vec{m}$ ,  $\vec{n}$ ,  $\vec{p}$  อะตอมที่ปลายของเวกเตอร์เหล่านี้จะเรียกว่าอะตอม  $m$ ,  $n$ ,  $p$  ตามลำดับ ทุก ๆ คู่ของฟิสิกส์ของฟังก์ชันความหนาแน่นอิเล็กตรอน เช่น  $m : n$ ,  $n : p$  หรือ  $m : p$  ก็จะมีฟิสิกส์หนึ่งฟิสิกส์เสมอในฟังก์ชันแพทเทอร์สัน และตำแหน่งของฟิสิกส์ในฟังก์ชันแพทเทอร์สันจะอยู่ที่ปลายของเวกเตอร์ ซึ่งตั้งต้นอยู่ที่จุดกำเนิดร่วม และเป็นเวกเตอร์ลัพธ์ของเวกเตอร์  $\vec{m}$ ,  $\vec{n}$ ,  $\vec{p}$  ในฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเสมอ พิจารณาความสัมพันธ์ของฟิสิกส์แพทเทอร์สันกับตำแหน่งของอะตอมในผลึกตามตาราง 2.2

ตาราง 2.2 เปรียบเทียบตำแหน่งอะตอมในผลึกกับพีคแพทเทอร์สัน

| พีคในเซลล์ผลึก |                       |                       | พีคในสเปซแพทเทอร์สัน |                       |                                      |
|----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| อะตอม          | เวกเตอร์<br>ที่ใช้แทน | โคออดิเนต<br>ของอะตอม | พีค                  | เวกเตอร์<br>ที่ใช้แทน | โคออดิเนต<br>ของพีค                  |
| m              | $\vec{m}$             | $x_1 \ y_1 \ z_1$     | mn                   | $\vec{mn}$            | $x_2^{-x_1}, y_2^{-y_1}, z_2^{-z_1}$ |
| n              | $\vec{n}$             | $x_2 \ y_2 \ z_2$     | mp                   | $\vec{mp}$            | $x_3^{-x_1}, y_3^{-y_1}, z_3^{-z_1}$ |
| p              | $\vec{p}$             | $x_3 \ y_3 \ z_3$     | np                   | $\vec{np}$            | $x_3^{-x_2}, y_3^{-y_2}, z_3^{-z_2}$ |

2. ส่วนในกรณีที่เวกเตอร์มีค่าเป็น 0 นั้น คือค่าของอะตอมเป็นตัวเดียวกันนั่นเอง เช่น  $m:m, n:n, p:p$  เป็นต้น พีคของคู่อะตอมแบบนี้จะปรากฏอยู่ที่จุดกำเนิดในสเปซแพทเทอร์สัน

3. พังค์ชันแพทเทอร์สันจะมี จุดศูนย์กลางของสมมาตร (centre of symmetry) แต่ละพีคในสเปซแพทเทอร์สัน จึงมีคู่พีค เสมอ ซึ่งจะสัมพันธ์กันโดยจุดศูนย์กลางของสมมาตรทำหน้าที่เป็นจุดกำเนิด ดังนั้นถ้า มีพีคหนึ่งพีคเกิดจากอะตอม  $m:n$  อยู่ที่ตำแหน่ง  $u, v, w$  จะต้องปรากฏพีคอีกหนึ่งพีคเกิดจากอะตอม  $n:m$  อยู่ที่ตำแหน่ง  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$

ถ้าพิจารณาถึงจำนวนพีคในสเปซแพทเทอร์สันแล้วจะพบว่า หากมีอะตอมทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเซลล์เป็นจำนวน  $n$  อะตอมแล้ว จะปรากฏมีพีคในแผนที่แพทเทอร์สันเป็นจำนวน  $n^2$  พีค แต่ที่จุดกำเนิดเป็นที่ยรวมของพีคถึง  $n$  พีค เพราะฉะนั้นพวกที่มีได้อยู่ที่ตำแหน่งจุดกำเนิดจะมีทั้งหมดเป็นจำนวน  $n^2 - n = n(n-1)$  พีค ด้วยกัน

## 2.5 เวกเตอร์ฮาร์กเกอร์และเซกชันฮาร์กเกอร์

(Harker vector and Harker section)

เซกชันฮาร์กเกอร์ก็คือฟังก์ชันแพทเตอร์สันแบบหนึ่งนั่นเอง ทั้งนี้เนื่องมาจากเหตุที่ว่าในการคำนวณค่าแพทเตอร์สันใน 3 มิติ นั้น ถึงแม้ว่าเมื่อได้ค่าออกมาแล้วจะได้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างสมมูลก็ตาม แต่การคำนวณนี้เป็นงานที่ยุ่งยากและเสียเวลามาก แม้ว่าจะได้พยายามลดข้อยุ่งยากเหล่านี้โดยการคำนวณเพียงค่าฟังก์ชันแพทเตอร์สันใน 2 มิติก็ตาม จะปรากฏว่าผลที่ได้จากการคำนวณแบบนี้ไม่ดีเท่าที่ควร มักปรากฏเสมอ ๆ ว่า ค่าพิคในตำแหน่งต่าง ๆ นั้นสามารถมองเห็นได้เด่นชัดเมื่อคำนวณแผนที่แพทเตอร์สันใน 3 มิติ แต่ตำแหน่งเหล่านี้ถ้าไปพิจารณาจากการคำนวณฟังก์ชันแพทเตอร์สันใน 2 มิติแล้วจะไม่สามารถแยกตำแหน่งได้ชัดเจน และในบางครั้งตำแหน่งของอะตอมจะซ้อนกันจนไม่สามารถจะสังเกตได้ว่าเป็นตำแหน่งของอะตอมชนิดใด ยิ่งเป็นกรณีที่มีอะตอมหนัก ๆ ด้วยแล้วพิคจะมีขอบเขตกว้างมาก ทำให้บางครั้งไปบังตำแหน่งอะตอมตัวอื่น ๆ เนื่องจากเหตุผลตามที่กล่าวนี้ นักผลึกวิทยา จึงพยายามที่จะหาทางแก้ไขข้อบกพร่องของฟังก์ชันแพทเตอร์สันเพื่อที่จะสามารถนำไปใช้งานได้สะดวกรวดเร็วและได้ผลดี ซึ่งต่อมาปรากฏว่า เดวิด ฮาร์กเกอร์ (David Harker) สามารถหาวิธีแก้ไขข้อบกพร่องนี้ได้ โดยใช้การคำนวณฟังก์ชันแพทเตอร์สันใน 2 มิติ และ 1 มิติ แทนการคำนวณค่าแผนที่แพทเตอร์สันใน 3 มิติ ผลที่ได้จากการคำนวณจะไม่เกิดการซ้อนกันของพิคเลยและเป็นวิธีที่ง่ายสะดวกเร็วกว่าวิธีการของนักผลึกศาสตร์คนอื่น ๆ ด้วย

ในการคำนวณโดยวิธีของฮาร์กเกอร์นั้นใช้ประโยชน์สมมาตรในแนวแกน (axial symmetry) และสมมาตรการสะท้อน (reflection symmetry) จะพิจารณาสมมาตรในแนวแกนก่อน กำหนดตำแหน่งอะตอม 2 ชุด แต่ละชุดตำแหน่งสัมพันธ์กันโดยสมมาตรแกน 2-โฟลด์ (2-fold axis) ขนานกับแกน b โคออดิเนตของตำแหน่งอะตอมจึงเป็น

$$x_1, y_1, z_1 ; \bar{x}_1, y_1, \bar{z}_1 \quad \text{สำหรับชุดแรก}$$

$$x_2, y_2, z_2 ; \bar{x}_2, y_2, \bar{z}_2 \quad \text{สำหรับชุดที่ 2}$$

เมื่อนำตำแหน่งของอะตอมในชุดแรกและชุดที่ 2 มาหาค่าเวกเตอร์ระหว่างอะตอม (interatomic vector) จะได้เวกเตอร์ทั้งหมด 12 เวกเตอร์โดยเป็นเวกเตอร์สมมาตร (symmetry vector) 4 เวกเตอร์ และเวกเตอร์อสมมาตร (unsymmetry vector) 8 เวกเตอร์ ดังตาราง 2.3



## ตาราง 2.3

แสดงเวกเตอร์สมมาตรและเวกเตอร์อสมมาตร

| เวกเตอร์สมมาตร              | เวกเตอร์อสมมาตร                     |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| $2x_1, 0, 2z_1$             | $x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1$   |
| $2\bar{x}_1, 0, 2\bar{z}_1$ | $x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2$   |
| $2x_2, 0, 2z_2$             | $x_2 + x_1, y_2 - y_1, z_2 + z_1$   |
| $2\bar{x}_2, 0, 2\bar{z}_2$ | $-x_1 - x_2, y_1 - y_2, -z_1 - z_2$ |
|                             | $-x_2 + x_1, y_2 - y_1, -z_2 + z_1$ |
|                             | $-x_1 + x_2, y_1 - y_2, -z_1 + z_2$ |
|                             | $-x_2 - x_1, y_2 - y_1, -z_2 - z_1$ |
|                             | $x_1 + x_2, y_1 - y_2, z_1 + z_2$   |

จากตาราง 2.3 ซึ่งแสดงค่าโคออดิเนตของเวกเตอร์สมมาตร ลักษณะค่าโคออดิเนตจะแตกต่างกันไป แต่สำหรับเวกเตอร์สมมาตรนั้นจะมีค่าโคออดิเนตทางแกน  $y = 0$  ทุกตัว ซึ่งเวกเตอร์เหล่านี้ก็คือเวกเตอร์ฮาร์กเกอร์นั่นเอง ดังนั้นถ้าคำนวณค่าแพทเตอร์สันใน 3 มิติ แล้วจะพบว่าที่ตำแหน่ง  $y = 0$  จะมีตำแหน่งปลายของเวกเตอร์สมมาตรด้วยเสมอ แต่ตำแหน่งปลายของเวกเตอร์สมมาตรอาจจะไม่อยู่ในเซกชันนี้ก็ได้

ถ้าพิจารณาตำแหน่งของอะตอมที่มีสมมาตรแต่อยู่ที่อิทธิพลของแกน 2-โพลด์อย่างเดียว แล้วจะพบว่าที่ตำแหน่งทางแกน  $y$  จะไม่มีค่าโคออดิเนตแตกต่างกันเลย อะตอมเหล่านี้จะพบในเซกชันแพทเตอร์สันที่มีค่า  $v = 0$  ซึ่งจะเขียน สัญลักษณ์ได้เป็น  $P(u0w)$  แต่ถ้าหากในแนวแกน  $b$  มีแกนสกรู จะพบว่าตำแหน่งของอะตอมจะต่างระดับกันไปเท่ากับ  $p$  อันจะมีผลทำให้เวกเตอร์สมมาตรมีส่วนประกอบทางแกน  $y$  เป็น  $p$  ด้วย ซึ่งถ้าพิจารณาในฟังก์ชันแพทเตอร์สัน 3 มิติ จะพบว่าปลายของสมมาตรเวกเตอร์จะอยู่ในเซกชันที่มีค่า  $v = p$  และสามารถเขียนฟังก์ชันแพทเตอร์สันในกรณีนี้ได้เป็น  $P(upw)$

ค่าฟังก์ชัน  $P(u0w)$  หรือ  $P(upw)$  ก็คือเซกชันฮาร์กเกอร์นั่นเอง เมื่อคำนวณค่าฟังก์ชันเหล่านี้ออกมาแล้วจะได้คอนทัวร์ชนิดที่เกิดจากเวกเตอร์สมมาตร เซกชันฮาร์กเกอร์สามารถใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกที่มีสมมาตร จำพวกแกนหมุน (rotation axis) แกนสกรูหรือระนาบเลื่อนก็ได้ เซกชันฮาร์กเกอร์ที่ยังผลจากสมมาตรต่าง ๆ แสดงไว้ในตาราง 2.4

## ตาราง 2.4

แสดง เซตขึ้นฮาร์ก เกอร์สำหรับสมมาตรแต่ละแบบของผลึก

| จุดสมมาตร  | เซตขึ้นฮาร์ก เกอร์   |
|--|--|
| โยแนวขนานกับแกน b<br>$2, 4, 4_2, 4, 6, 6_2, 3, 3, 6_3$<br>$2_1, 4_1, 4_3, 6_1, 6_5$<br>$3_1, 6_2, 6_4$   | $P(u \ 0 \ w)$<br>$P(u \ 1/2 \ w)$<br>$P(u \ 1/3 \ w)$                           |
| ระนาบตั้งฉากกับแกน a<br>ระนาบเลื่อน b มีส่วนประกอบเลื่อนไป $b/2$<br>ระนาบเลื่อน c มีส่วนประกอบเลื่อนไป $c/2$<br>ระนาบเลื่อน n มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(b+c)/2$<br>ระนาบเลื่อน d มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(b+c)/4$ | $P(u \ 1/2 \ 0)$<br>$P(u \ 0 \ 1/2)$<br>$P(u \ 1/2 \ 1/2)$<br>$P(u \ 1/4 \ 1/4)$ |
| ระนาบตั้งฉากกับแกน b<br>ระนาบเลื่อน a มีส่วนประกอบเลื่อนไป $a/2$<br>ระนาบเลื่อน c มีส่วนประกอบเลื่อนไป $c/2$<br>ระนาบเลื่อน n มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(a+c)/2$<br>ระนาบเลื่อน d มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(a+c)/4$ | $P(1/2 \ v \ 0)$<br>$P(0 \ v \ 1/2)$<br>$P(1/2 \ v \ 1/2)$<br>$P(1/4 \ v \ 1/4)$ |
| ระนาบตั้งฉากกับแกน c<br>ระนาบเลื่อน a มีส่วนประกอบเลื่อนไป $a/2$<br>ระนาบเลื่อน b มีส่วนประกอบเลื่อนไป $b/2$<br>ระนาบเลื่อน n มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(a+b)/2$<br>ระนาบเลื่อน d มีส่วนประกอบเลื่อนไป $(a+b)/4$ | $P(1/2 \ 0 \ w)$<br>$P(0 \ 1/2 \ w)$<br>$P(1/2 \ 1/2 \ w)$<br>$P(1/4 \ 1/4 \ w)$ |

ถ้าหากพิจารณาจากสมมาตรการสะท้อนบ้าง วิธีนี้ก็หมายความว่าอะตอมจะสัมพันธ์กันด้วยระนาบกระจกเงาที่ตั้งได้จากกับแกนใดแกนหนึ่งของผลึก ตัวอย่างเช่น ถ้าสมมุติให้อะตอม 2 อะตอมสัมพันธ์กันโดยระนาบกระจกเงาในแนวตั้งฉากกับแกน  $a$  และให้อะตอมตัวแรกมีค่าโคออดิเนตเป็น  $xyz$  ดังนั้นอะตอมตัวที่ 2 จึงต้องมีค่าโคออดิเนตเป็น  $\bar{x}yz$  เวกเตอร์ระหว่างอะตอมทั้งสองจะมีค่าโคออดิเนตเป็น  $2x, 0, 0$  และ  $2\bar{x}, 0, 0$  ซึ่งถ้าพิจารณาพิคทั้งสองพิคนี้ในฟังก์ชันแพทเตอร์สัน 3 มิติ แล้วจะพบว่าพิคทั้งสองจะถูกตัดในแนวเส้นตรง  $uvw$  เมื่อค่า  $v = 0, w = 0$  ดังนั้นวิธีการคิดแบบนี้จะต้องคำนวณค่าแพทเตอร์สันประเภท  $P(u00)$  ฟังก์ชันลักษณะนี้ก็คือ เส้นฮาร์กเกอร์ (Harker line) นั่นเอง ส่วนการคิดค่าเส้นฮาร์กเกอร์ในกรณีที่มีระนาบกระจกเงาตั้งฉากกับแกนอื่น ๆ ก็จะได้ค่าตามตาราง 2.5

ตาราง 2.5

แสดงเส้นฮาร์กเกอร์

| แกนที่มีระนาบกระจกเงา<br>ตั้งฉาก | เส้นฮาร์กเกอร์ |
|----------------------------------|----------------|
| a                                | $P(u00)$       |
| b                                | $P(0v0)$       |
| c                                | $P(00w)$       |

พิจารณาเซคชันฮาร์กเกอร์และเส้นฮาร์กเกอร์ในรูปสมการทางคณิตศาสตร์โดยพิจารณาจากฟังก์ชันแพทเตอร์สันใน 3 มิติ

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \exp[-2\pi i(hu+kv+lw)] \quad (2.85)$$

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้ } T_{hkl} &= \sum_{hkl} \exp[-2\pi i(hu+lv+lw)] \\ &= \cos 2\pi i(hu+kv+lw) - i \sin 2\pi i(hu+kv+lw) \end{aligned} \quad (2.86)$$

และเนื่องมาจากว่าฟังก์ชันแพทเตอร์สันจะมีจุดศูนย์กลางของสมมาตรเสมอ คือเมื่อมีตำแหน่ง  $uvw$  ก็จะมีตำแหน่ง  $\bar{u}\bar{v}\bar{w}$  ด้วย ดังนั้นถ้าตำแหน่งทั้งสองนี้แทนลงในสมการ (2.86) ก็จะได้ค่า

$$\begin{aligned} T_{hkl} &= \cos 2\pi i(hu+kv+lw) - i \sin 2\pi i(hu+kv+lw) \\ &\quad + \cos 2\pi i(h\bar{u}+k\bar{v}+l\bar{w}) - i \sin 2\pi i(h\bar{u}+k\bar{v}+l\bar{w}) \end{aligned} \quad (2.87)$$

$$\text{แต่ } \cos(-u) = \cos u$$

$$\text{และ } \sin(-u) = -\sin u$$

จากสมการ (2.87) จึงได้เป็นแบบ

$$\begin{aligned} T_{hkl} &= \cos 2\pi i(hu+kv+lw) - i \sin 2\pi i(hu+kv+lw) \\ &\quad + \cos 2\pi i(hu+kv+lw) + i \sin 2\pi i(hu+kv+lw) \end{aligned}$$

$$T_{hkl} = 2 \cos 2\pi i(hu+kv+lw) \quad (2.88)$$

จากสมการ (2.88) จะพบว่าการคำนวณค่าเซคชันฮาร์กเกอร์หรือฟังก์ชันแพทเตอร์สัน จะไม่มีเทอม  $i \sin 2\pi i(hu+kv+lw)$  เข้ามาเกี่ยวข้องเลย เมื่อเป็นเช่นนี้ สมการ (2.85) จึงเปลี่ยนรูปเป็น

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi i(hu+kv+lw) \quad (2.89)$$

ถ้าหากเป็นการคำนวณเซคชันฮาร์กเกอร์ในแนวที่ตั้งฉากกับแกน  $b$  จะกำหนดให้ค่าทางแกน  $b$  คือค่า  $y$  มีค่าคงที่เท่ากับ  $p$  และเนื่องจากค่าฟังก์ชันตรีโกณมิติจะได้ว่า

$$\cos(A+B) = \cos A \cos B - \sin A \sin B \quad (2.90)$$

ในสมการ (2.89) นั้น ถ้าให้  $A = hu+lw$ ,  $B = kv$  โดย  $v = p$  แล้วสมการ (2.89) จะเปลี่ยนรูปเป็นแบบ

$$P(upw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \left[ \cos 2\pi(hu+lw) \cos 2\pi kp - \sin 2\pi(hu+lw) \sin 2\pi kp \right] \quad (2.91)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hl} \left\{ \left[ \sum_k |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi kp \right] \cos 2\pi(hu+lw) - \left[ \sum_k |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi kp \right] \sin 2\pi(hu+lw) \right\} \quad (2.92)$$

ถ้ากำหนดให้

$$B_{hl} = \sum_k |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi kp \quad (2.93)$$

และ

$$B'_{hl} = \sum_k |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi kp \quad (2.94)$$

นำค่า  $B_{hl}$  และ  $B'_{hl}$  แทนลงในสมการ (2.92) จะได้

$$P(upw) = \frac{1}{V} \sum_{hl} \left[ B_{hl} \cos 2\pi(hu+lw) - B'_{hl} \sin 2\pi(hu+lw) \right] \quad (2.95)$$

ค่า  $B_{hl}$  และ  $B'_{hl}$  ดูได้จากตาราง 2.6

ตาราง 2.6  
แสดงค่า  $B_{hl}$  และ  $B'_{hl}$

| p   | $B_{hl}$ และ $B'_{hl}$  |
|-----|---|
| 0   | $B_{hl} = \sum_k  F_{hkl} ^2, \quad B'_{hl} = 0$  |
| 1/2 | $B_{hl} = \sum_{k=2N}  F_{hkl} ^2 - \sum_{k=2N+1}  F_{hkl} ^2, \quad B'_{hl} = 0$   |
| 1/3 | $B_{hl} = \sum_{k=3N}  F_{hkl} ^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=3N+1}  F_{hkl} ^2$ $B'_{hl} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sum_{k=3N+1}  F_{hkl} ^2 - \sum_{k=3N-1}  F_{hkl} ^2$ |

ค่า k อยู่ในช่วง  $-\infty$  ถึง  $\infty$  และ N คือเลขจำนวนเต็ม

ในทำนองเดียวกันจากสมการ (2.89) ถ้ากำหนดให้ u กับ w เป็นค่าคงที่โดยมีค่า  $u = m$  และ  $w = n$  แล้วจะได้สมการเป็นแบบ

$$P(mvn) = \frac{1}{V} \sum_k \left\{ \left[ \sum_{hl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hm+ln) \right] \cos 2\pi kv \right. \\ \left. - \left[ \sum_{hl} |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi(hm+ln) \right] \sin 2\pi kv \right\} \quad (2.96)$$

จากสมการ (2.96) เมื่อพิจารณาดูเงื่อนไขแล้วจะพบว่าเป็นการคิดค่าเส้นฮาร์กเกอร์  
ในแนวขนานกับ  $[010]$  คือมีระนาบกระจกเงาผ่านจุดกำเนิดและตั้งฉากกับ  $(010)$  นั่นเอง  
ดังนั้นค่า  $|F_{hkl}|^2 = |F_{h\bar{k}l}|^2$  เสมอ เมื่อเป็นเช่นนี้จะมีผลทำให้เทอม  $\sin 2\pi kv$   
มีค่าเท่ากับ 0 สมการ (2.96) จึงลดรูปเป็น

$$P(mvn) = \frac{1}{V} \sum_k \left[ \sum_{hl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hm+ln) \right] \cos 2\pi kv \quad (2.97)$$

$$\text{ถ้าให้ } B_1 = \sum_{hl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hm+ln) \quad (2.98)$$

นำค่าจากสมการ (2.98) แทนในสมการ (2.97) ได้

$$P(mvn) = \frac{1}{V} \sum_k B_1 \cos 2\pi kv \quad (2.99)$$

ตามสมการ (2.99) นั่นก็คือฟังก์ชันฟูเรียร์ใน 1 มิติ หรือเส้นฮาร์กเกอร์นั่นเอง  
สำหรับค่า  $B_1$  จะดูได้จากตาราง 2.7

ตาราง 2.7

แสดงการหาค่า  $B_1$  ในการคำนวณเส้นฮาร์กเกอร์ขนานกับแกน b

| ระนาบสมมาตรตั้งฉากกับแกน                   | เส้นฮาร์กเกอร์    | $B_1$   |
|--|-------------------|---|
| ระนาบกระจกเงา                              | $P(0 \vee 0)$     | $\sum_{hl}  F_{hkl} ^2$   |
| ระนาบเลื่อน a มีส่วนประกอบเลื่อนไป a/2     | $P(1/2 \vee 0)$   | $\sum_{h,l=\text{เลขคู่}}  F_{hkl} ^2 - \sum_{h,l=\text{เลขคี่}}  F_{hkl} ^2$                                     |
| ระนาบเลื่อน c มีส่วนประกอบเลื่อนไป c/2     | $P(0 \vee 1/2)$   | $\sum_{h,l=\text{เลขคู่}}  F_{hkl} ^2 - \sum_{h,l=\text{เลขคี่}}  F_{hkl} ^2$                                     |
| ระนาบเลื่อน n มีส่วนประกอบเลื่อนไป (a+c)/2 | $P(1/2 \vee 1/2)$ | $\sum_{\substack{h,l \\ h+l=\text{เลขคู่}}}  F_{hkl} ^2 - \sum_{\substack{h,l \\ h+l=\text{เลขคี่}}}  F_{hkl} ^2$ |
| ระนาบเลื่อน d มีส่วนประกอบเลื่อนไป (a+c)/4 | $P(1/4 \vee 1/4)$ | $\sum_{h+l=4N}  F_{hkl} ^2 - \sum_{h+l=4N+2}  F_{hkl} ^2$   |

N คือเลขจำนวนเต็ม

h, l อยู่ในช่วง  $-\infty$  ถึง  $\infty$



## 2.6 การสังเคราะห์ฟูเรียร์ (Fourier Synthesis)

อนุกรมฟูเรียร์นั้นสามารถใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับผลึกได้หลายแบบขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ พิจารณาสมการของฟูเรียร์ในการคำนวณค่าแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอน

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \vec{F}_{hkl} \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.100)$$

ค่าที่เป็นปัญหาในสมการ (2.100) ก็คือค่า  $\vec{F}_{hkl}$  ทั้งนี้เพราะไม่ทราบค่าเฟสนั่นเอง ในทางปฏิบัติจะให้ค่า  $\vec{F}_{hkl}$  เป็น

$$\vec{F}_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\alpha \quad (2.101)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือค่าเฟสที่ต้องการ

ดังนั้น ก่อนที่จะคำนวณค่าแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ ก็จะต้องหาค่าเฟสให้ได้เสียก่อน วิธีที่ง่ายที่สุดในการกำหนดค่าเฟสก็คือ การใช้ค่าเฟสจากแบบจำลองประมาณ (approximate model) และเมื่อนำเฟสที่ได้ไปใช้ในการคำนวณร่วมกับค่า  $|F_o(hkl)|$  ค่าที่ได้ออกมาจะใกล้เคียงกับค่า  $\vec{F}_{hkl}$  ที่ถูกต้องจริง ๆ ถ้าหากแบบจำลองประมาณถูกต้อง จากการคำนวณนี้จะทำให้ได้แบบจำลองประมาณขึ้นมาใหม่ซึ่งถูกต้องกว่าแบบแรก คืออาจจะได้ตำแหน่งอะตอมเพิ่มขึ้นมาอีก หรือตำแหน่งของอะตอมเก่าต้องเปลี่ยนตำแหน่งไปซึ่งจะมีผลทำให้ได้ค่าเฟสใหม่ จากนั้นก็นำเฟสที่ได้ใหม่นี้ไปคำนวณโดยใช้ร่วมกับ  $|F_o(hkl)|$  อีก การคำนวณลักษณะนี้มักทำซ้ำ ๆ กันจนได้ผลเป็นที่พอใจ อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ก็ยุ่งยากพอสมควรโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการผลที่ดี

จากสมการ (2.100) เป็นการคำนวณค่าแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนใน 3 มิติ ถ้าหากต้องการจะคำนวณใน 2 มิติ ก็สามารถทำได้โดยสมการ (2.100) เปลี่ยนรูปเป็นแบบ

$$\rho(xz) = \frac{1}{A} \sum_{hk} \vec{F}_{h0l} \exp -2\pi i(hx+lz) \quad (2.102)$$

ถ้าพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในสมการ (2.102) แล้วจะพบว่าค่า  $\vec{F}_{h0l}$  ได้จากค่าความเข้มของแลย์เออร์ที่ 0 (0<sup>th</sup>-layer) เท่านั้น ทำให้การเก็บข้อมูลและการคำนวณรวดเร็วกว่าการคำนวณใน 3 มิติ และแผนที่ที่ได้ออกมานี้จะแทนค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนโดยการฉายลงไปตามแนวแกน b หรืออยู่บนระนาบ ac นั่นเอง การคำนวณแบบ 2 มิตินี้ถ้าหากว่าแนวแกนที่ฉายลงมา

มีค่าน้อย ๆ โดยปกติต้องไม่เกิน 4 อังสตรอมจึงจะสามารถใช้หาตำแหน่งอะตอมภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ได้ แต่ถ้าเป็นกรณีที่ค่าความยาวแกนมีความยาวมาก และโครงสร้างของผลึกที่กำลังพิจารณา นั้นยุ่งยาก ก็อาจจะต้องใช้การคำนวณใน 3 มิติ เพื่อจะสามารถหาตำแหน่งของอะตอมได้ครบ และถูกต้อง

ในการคำนวณอนุกรมฟูเรียร์ใน 3 มิตินั้นในทางปฏิบัติก็กระทำโดยการตัดเซลล์ออกเป็นหลาย ๆ ส่วนในแนวแกนใดแกนหนึ่ง ปกติจะตัดตั้งฉากกับแนวแกนที่สั้นที่สุดเสมอ และมักคำนวณเพียง หนึ่งหน่วยอสมมาตร (asymmetric unit) เท่านั้น ข้อมูลที่สำคัญในการคำนวณก็คือ  $|F_o(hkl)|$  และเฟสที่ได้จากแบบจำลองประมาณนั้นเอง เมื่อได้ข้อมูลใหม่ออกมาก็จะนำไปเป็นข้อมูลสำหรับคำนวณต่อไปอีก ฉะนั้นข้อมูลที่ได้ออกมาพร้อมกับข้อมูลที่ใส่เข้าไปในการคำนวณจึงสัมพันธ์กันไปเรื่อย ๆ

ถ้าพิจารณาถึงข้อมูล  $|F_o(hkl)|$  ที่จำเป็นจะต้องใช้ในการคำนวณ พบว่าต้องใช้ข้อมูลใน 1 หน่วยอสมมาตร ซึ่งหาได้โดยพิจารณาจากสมมาตรลาอู (Laue symmetry) ดังตัวอย่างเช่น ถ้าผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิก มีสมมาตรลาอูเป็น  $2/m$  ดังนั้น จึงต้องใช้ข้อมูลในหนึ่งหน่วยสมมาตรคือ  $1/4$  ของทรงกลมของการสะท้อน หรือในระบบออร์โธโรมบิก ซึ่งมีสมมาตรลาอูเป็น  $2/m\ 2/m\ 2/m$  จึงต้องใช้ข้อมูล  $1/8$  ของทรงกลมของการสะท้อน

การคำนวณอนุกรมฟูเรียร์โดยใช้ค่าเฟสของแบบจำลองกับค่า  $|F_o(hkl)|$  เป็นสัมประสิทธิ์นี้ก็คือการคำนวณแผนที่ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนนั่นเอง ส่วนการคำนวณอนุกรมฟูเรียร์โดยใช้ค่าเฟสของแบบจำลองและค่า  $|F_o(hkl) - F_c(hkl)|$  เป็นสัมประสิทธิ์นี้ก็คือการสังเคราะห์  $\Delta F$  ( $\Delta F$ -synthesis)

ถ้าลดข้อมูลในช่วง  $\sin \theta/\lambda$  ช่วงใดช่วงหนึ่งออกไปแล้ว อาจจะมีผลทำให้ตำแหน่งของอะตอมเหลื่อม (overlap) กันได้ หรืออาจมีผลทำให้ค่าแอมพลิจูดของจุดหมึกมีค่าสูงผิดปกติ โดยปกติแล้วในการคำนวณมักจะใช้ข้อมูลที่มีค่า  $\sin \theta/\lambda$  ต่ำ ๆ ทั้งนี้เพราะเหตุว่าแม้แบบจำลองประมาณจะยังไม่ถูกต้อง แต่ข้อมูลที่ได้ในช่วง  $\sin \theta/\lambda$  ต่ำ ๆ จะมีโอกาสถูกต้องมากกว่าข้อมูลที่ได้จากช่วงที่  $\sin \theta/\lambda$  มีค่าสูง ๆ แต่อย่างไรก็ตามการลดข้อมูลของช่วงที่มีค่า  $\sin \theta/\lambda$  สูง ๆ ก็จะมีผลทำให้เกิดริฟเฟิล (ripple) ขึ้นมาบังตำแหน่งอะตอมบางตำแหน่ง ทำให้ไม่สามารถหาตำแหน่งอะตอมนั้น ๆ ได้

### 2.6.1 การสังเคราะห์ $F_0$

การคำนวณแผนที่แฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตนั้นจะใช้ในการหาตำแหน่งของอะตอม ในกรณีแบบจำลองประมาณยังไม่สามารถให้ตำแหน่งของอะตอมได้ครบทุกอะตอม นอกจากนี้ก็ยังใช้สำหรับตรวจผลขั้นสุดท้ายด้วย การคำนวณในตอนนี้จะใช้ค่า  $|F_0(hkl)|$  และเฟสที่คำนวณได้จากแบบจำลองประมาณเป็นสัมประสิทธิ์ของอนุกรมฟูเรียร์ซึ่งมีรูปแบบการใช้เป็นแบบ

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_0(hkl)| \exp i\alpha \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.103)$$

ซึ่งเป็นแบบการคำนวณใน 3 มิติ สำหรับใน 2 มิตินั้นจะมีลักษณะเป็นแบบ

$$\rho(xy) = \frac{1}{A} \sum_{hk} \vec{F}_{hk0} \exp -2\pi i(hx+ky) \quad (2.104)$$

ตามสมการ (2.104) เป็นการคำนวณโดยการฉายลงตามแนวแกน c หากต้องการจะคำนวณโดยการฉายลงตามแนวแกน a หรือ b ก็จะต้องเปลี่ยนค่าสัมประสิทธิ์จาก  $|F_{hk0}|$  เป็น  $|F_{0kl}|$  หรือ  $|F_{h0l}|$  ตามลำดับ

การเลือกข้อมูลเพื่อใช้ในการสังเคราะห์  $F_0$  นั้น โดยปกติก็จะใช้ข้อมูลที่สามารถเก็บมาได้ทั้งหมด เพื่อที่จะได้รายละเอียดของโครงสร้างครบและถูกต้องมากที่สุด แต่อย่างไรก็ตามหากจำเป็นจะต้องตัดข้อมูลบางส่วนออก โดยอาจจะมีเหตุผลมาจากว่าต้องการความรวดเร็วในการคำนวณหรือ เครื่องคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณทำงานได้ช้ามาก หรืออาจจะเนื่องมาจากค่าใช้จ่ายในการคำนวณด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์สูงมาก ก็ย่อมสามารถจะตัดข้อมูลบางส่วนออกได้ ฉะนั้นถ้าหากต้องตัดข้อมูลออกบ้างก็จำเป็นที่จะต้องเลือกข้อมูลที่จะให้ผลใกล้เคียงกับการคำนวณ โดยใช้ข้อมูลทั้งหมดมากที่สุด สำหรับการคำนวณค่าการสังเคราะห์  $F_0$  นี้ปรากฏว่าถ้าเลือกใช้ข้อมูลที่มีความเข้มสูงประมาณ 10% ของข้อมูลทั้งหมดมาคำนวณ ก็จะสามารถหาตำแหน่งอะตอมซึ่งเป็นโครงสร้างของผลึกได้แล้ว แต่ถ้าหากการคำนวณนี้จะต้องติดต่อไปถึงการคำนวณค่าการสังเคราะห์  $\Delta F$  วิธีการเลือกข้อมูลก็มักจะเลือกโดยพิจารณาจากค่า  $\sin \theta/\lambda$  หรือจากอัตราส่วนความเข้มของ  $|F_0(hkl)| / |F_c(hkl)|$  ก็ได้ดังนี้

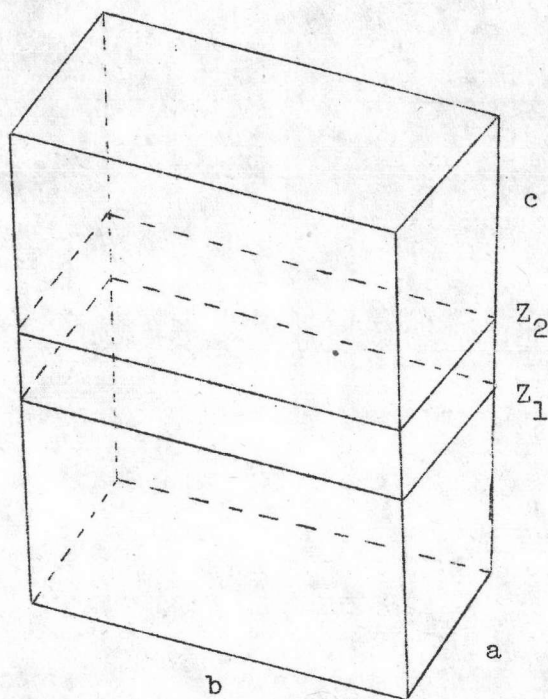
(1) ในการเลือกข้อมูลโดยพิจารณาจากค่าของ  $\sin \theta/\lambda$  เช่นการกำหนดค่าช่วงที่ตัดข้อมูลออกเป็น  $\sin \theta/\lambda = 0.4$  ก็หมายความว่าความเข้มของจุดสะท้อน  $hkl$  ที่มีค่า  $\sin \theta/\lambda$  มากกว่า 0.4 จะถูกตัดทิ้งไม่นำมาเป็นข้อมูลสำหรับคำนวณซึ่งจะลดจำนวนจุดสะท้อนลง การเลือกข้อมูลโดยวิธีการนี้จะมีข้อเสียที่ผลซึ่งได้ออกมายังปรากฏว่า ค่าแฟคเตอร์ของอุณหภูมิจะมีค่าสูงผิดปกติ และพีคจะมีค่าต่ำกว่าปกติแต่ความกว้างกลับเพิ่มขึ้น ปัญหาอันหลังนี้สามารถจะแก้ไขได้โดยการเพิ่มขนาดของกริด (grid) ที่ใช้ในการคำนวณให้กว้างขึ้น เช่น ในกรณีที่กำลังกล่าวถึงนี้ถ้าหากการคำนวณโดยไม่ตัดข้อมูลเลย ใช้กริดขนาด 0.3 อังสตรอมก็ควรที่จะเพิ่มเป็น 0.5 อังสตรอม เมื่อตัดข้อมูลออกโดยวิธีการนี้ ทั้งนี้ก็เพื่อจะให้สอดคล้องกับการที่ตำแหน่งของอะตอมมีขนาดกว้างขึ้นนั่นเอง

(2) สำหรับการเลือกข้อมูลโดยวิธีการกำหนดจากค่าอัตราส่วนของ  $|F_o(hkl)| / |F_c(hkl)|$  นั้น เป็นเรื่องที่ยากซึ่งจะยุ่งยากจะต้องพิจารณากันหลายกรณี เช่น ในกรณีที่  $|F_c(hkl)|$  มีค่าเท่ากับ 0 ก็จะทำให้ไม่สามารถหาเฟสได้ หรือในกรณีที่เลือกข้อมูลเฉพาะที่มีค่า  $|F_o(hkl)| \approx |F_c(hkl)|$  ผลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลลักษณะนี้ ก็คือจะไม่ได้อะไรใหม่เลย แบบจำลองใหม่ที่ได้อาจจะเหมือนกับแบบจำลองประมาณที่ใช้อันแรกนั่นเอง อีกแบบหนึ่งก็คือการเลือกข้อมูลที่มี  $|F_c(hkl)| > x |F_o(hkl)|$  โดยกำหนดให้  $x$  มีค่าอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 0.3 การเลือกโดยวิธีหลังนี้ปรากฏผลที่ได้ออกมาจากการคำนวณใช้ได้

ถ้ากลับมาพิจารณาการคำนวณใน 3 มิติและ 2 มิติ อีกครั้งหนึ่ง ทั้งนี้เพราะว่ามีผลึกอยู่น้อยชนิดมากที่สามารถหาโครงสร้างได้ครบถ้วน โดยใช้การคำนวณใน 2 มิติ ซึ่งเป็นวิธีการที่สะดวกสบายและรวดเร็ว และมักจะเป็นผลึกที่ทราบโครงสร้างมาบ้างแล้ว แต่ในกรณีของผลึกที่ยังไม่ทราบเกี่ยวกับโครงสร้างเลย โดยเฉพาะเป็นผลึกประเภทเชิงซ้อน (complex) ด้วยแล้ว การคำนวณโดยการฉายลงมาตามแกนที่มีความยาวประมาณ 10 อังสตรอม นั้นไม่มีทางที่จะทราบรายละเอียดของโครงสร้างได้เลย หรือบางทีแม้แต่โครงสร้างคร่าว ๆ ก็อาจจะไม่ได้จากการคำนวณในลักษณะ 2 มิตินี้ ปัญหานี้ก็สามารแก้ไขได้โดยการคำนวณใน 3 มิติ ซึ่งอาจจะต้องเสียเวลาในการรวบรวมข้อมูลและคำนวณ แต่ผลที่ได้นั้นมักจะได้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกครบถ้วน แต่อย่างไรก็ตามบางครั้งจะพบว่า การคำนวณโดยการฉายลงมาตามแนวแกนใดแกนหนึ่ง ที่ยาวไม่เกิน 6 อังสตรอม

สามารถหาโครงสร้างของผลึกได้ ฉะนั้นถ้าหากผลึกที่กำลังหาโครงสร้างอยู่มีค่าแกนใดแกนหนึ่งยาวไม่เกิน 6 อังสตรอม ก็น่าจะทดลองคำนวณการสังเคราะห์  $F_0$  โดยฉายลงตามแกนนั้น อาจจะโชคดีก็ได้

วิธีคำนวณอีกแบบหนึ่งก็คือการคำนวณโดยการฉายเฉพาะบริเวณโคบริเวณหนึ่ง ดังรูป 2.12



รูป 2.12 แสดงแผนที่โดยการฉายเฉพาะบริเวณ

เป็นการคำนวณอนุกรมฟูเรียร์ที่กำหนดเฉพาะส่วนที่ต้องการทราบ ซึ่งจะเขียนสมการได้เป็นแบบ

$$\rho(xyz) \left[ \begin{matrix} z_2 \\ z_1 \end{matrix} \right] = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{V} \sum_{hkl} \vec{F}_{hkl} \exp-2\pi i(hx+ky+lz)c \, dz \quad (2.105)$$

ผู้ใช้วิธีนี้คนแรกคือ เอ.ดี.บูธ (A.D.Booth) เป็นการคำนวณที่ใช้ในกรณีที่ต้องการทราบรายละเอียดเพิ่มขึ้น ภายหลังจากที่ได้คำนวณใน 3 มิติแล้ว ทั้งนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการคำนวณในแบบ 3 มิติ ที่จะต้องกำหนดขนาดของกริดให้มีช่วงแคบที่สุดนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามวิธีการคำนวณโดยการฉายเฉพาะบริเวณนี้ให้ประโยชน์น้อย และยังไม่เป็นที่นิยมกันนัก

ในการแปลความหมายของผลที่ได้จากการคำนวณอนุกรมฟูเรียร์เมื่อใช้  $|F_o(hkl)|$  และ เฟส จากแบบจำลองประมาณเป็นค่าสัมประสิทธิ์ ประการหนึ่งก็คือจะได้ตำแหน่งของอะตอมเพิ่มขึ้นมาอีก ถ้าหากในแบบจำลองอัน เดิมยังมีตำแหน่งของอะตอมไม่ครบ บางครั้งตำแหน่งที่ได้มาใหม่นี้อาจจะไม่ ชัดเจนนัก โดยปกติถ้าโครงสร้างของผลึกเป็นแบบมีจุดศูนย์กลางของสมมาตรแล้ว พิศความหนาแน่น อิเล็กตรอนของการสังเคราะห์  $F_o$  ที่มีค่าประมาณ 0.5 ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของอะตอม ตัวเดียวกับที่มีในแบบจำลองแล้ว ก็สามารถจะถือเป็นตำแหน่งอะตอมได้ แต่สำหรับผลึกที่ไม่มีจุด ศูนย์กลางของสมมาตร (noncentrosymmetric) ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ได้ใหม่จะมีค่า ประมาณ 0.3 ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของอะตอมเดียวกันในแบบจำลองก็ถือว่าเป็นใช้ได้ แต่ใน บางครั้งจะพบว่าตำแหน่งของอะตอมที่ได้มาใหม่นั้นอาจจะมีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนน้อยกว่าค่า ประมาณเหล่านี้ก็ได้ ถ้าหากมีลักษณะเด่นอื่น ๆ ที่ทำให้แน่ใจว่าเป็นตำแหน่งของอะตอม เช่น เป็นตำแหน่ง เดียวเท่านั้นที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเด่นกว่าตำแหน่งอื่น ๆ และตำแหน่งนี้ก็ยัง สัมพันธ์กับอะตอมตัวอื่น ๆ ในแบบจำลองประมาณด้วย หรือเมื่อพิจารณาความหนาแน่นอิเล็กตรอน รอบ ๆ ตำแหน่งนี้แล้วปรากฏว่ามีลักษณะ เป็นแบบทรงกลม เป็นต้น แต่กฎเกณฑ์เหล่านี้ไม่แน่นอน ยังมีส่วนประกอบอื่น ๆ ที่จะต้องใช้ประกอบการพิจารณาด้วย

ในการคำนวณการสังเคราะห์  $F_o$  นั้น เมื่อได้ตำแหน่งของอะตอมจนครบทั้งหนึ่งหน่วยเซลล์แล้ว ก็จะมีการปรับตำแหน่งอะตอมโดยใช้วิธีของบูธ ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ (analytical method) ที่ง่าย ๆ แต่ได้ผลดี วิธีการของบูธก็คือ จะพิจารณาค่า 3 ค่าในแนวแกนต่าง ๆ โดยที่ค่าซึ่งอยู่ตรง กลางของค่าทั้ง 3 นี้ เป็นตำแหน่งของพีค และค่าทั้ง 3 นี้จะต้องมีระยะห่างเท่า ๆ กันด้วย ดังตาราง 2.8

ตาราง 2.8

แสดงตำแหน่งของอะตอม เมื่อจะใช้วิธีของบูธ

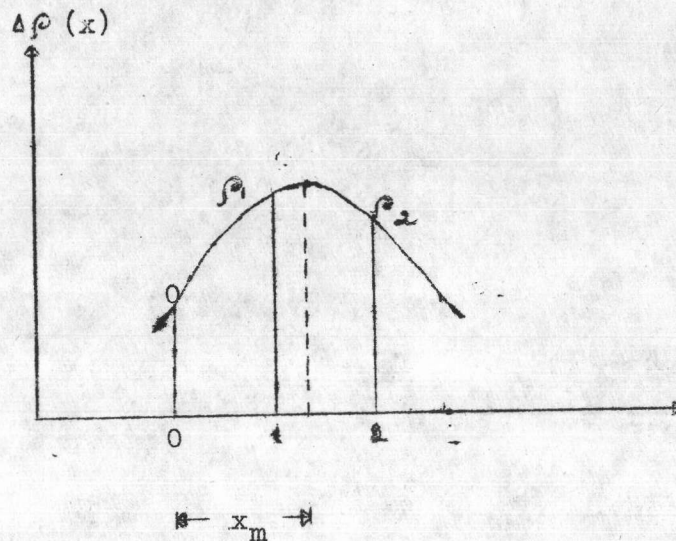
|               |   |          |          |
|---------------|---|----------|----------|
| x             | 0 | 1        | 2        |
| $\delta \rho$ | 0 | $\rho_1$ | $\rho_2$ |

ที่ตำแหน่ง  $x = 1$  อาจจะยังไม่ใช่ค่าสูงสุดของพีคก็ได้ ดังนั้น จึงยังไม่ใช่ตำแหน่งอะตอมที่แท้จริง

จากตาราง 2.8  $\Delta \rho$  คือค่าความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างตำแหน่ง 2 ตำแหน่ง และ  $\rho_1 \geq \rho_2 \geq 0$  ตามวิธีการนี้จะคิดว่าค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นรูปพาราโบลา (parabola) ที่มีสมการเป็นแบบ

$$\rho = ax^2 + bx \quad (2.106)$$

ผังรูป 2.13



รูป 2.13 แสดงค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งอะตอม

พิจารณาสมการ (2.106) เมื่อ  $x = 1$  และ  $x = 2$  จะได้

$$\rho_1 = a + b \quad (2.107)$$

$$\rho_2 = 4a + 2b \quad (2.108)$$

จากสมการ (2.107) และ (2.108) จะได้

$$a = (\rho_2 - 2\rho_1)/2 \quad (2.109)$$

$$b = -(\rho_2 - 4\rho_1)/2 \quad (2.110)$$

โดยการดิฟเฟอเรนเชียล (differentiate) สมการ (2.106) จะได้ค่าสูงสุดของ  $x$  โดย

$$\begin{aligned} x_m &= -b/2a \\ &= (\rho_2 - 4\rho_1)/(2\rho_2 - 4\rho_1) \\ &= (\rho_2/\rho_1 - 4)/(2\rho_2/\rho_1 - 4) \end{aligned} \quad (2.111)$$

ถ้ากำหนดให้  $r = \rho_2 / \rho_1$  แล้วสมการ (2.111) จะเป็น

$$x_m = (r-4)/(2r-4) \quad (2.112)$$

$x_m$  คือระยะที่จะต้องเลื่อนอะตอมไป เมื่อเทียบกับตำแหน่ง ที่  $\Delta\rho = 0$ .

โดยที่  $x_m$  เป็นจำนวนเท่าของ 1 ช่วงบนแกน x

มักนิยมคำนวณค่าระหว่าง r และ  $x_m$  ไว้ดังตาราง 2.9

ตาราง 2.9

แสดงค่า r และ  $x_m$  ที่ใช้ในการเลื่อนตำแหน่งอะตอม

| r   | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.0 | 1.00 | 1.00 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| 0.1 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.04 | 1.04 | 1.04 | 1.05 | 1.05 | 1.05 |
| 0.2 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| 0.3 | 1.09 | 1.09 | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.11 | 1.11 | 1.11 | 1.12 | 1.12 |
| 0.4 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.14 | 1.14 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.16 | 1.16 |
| 0.5 | 1.17 | 1.17 | 1.18 | 1.18 | 1.18 | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.21 |
| 0.6 | 1.21 | 1.22 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.24 | 1.25 | 1.25 | 1.26 | 1.26 |
| 0.7 | 1.27 | 1.28 | 1.28 | 1.29 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | 1.31 | 1.32 | 1.33 |
| 0.8 | 1.33 | 1.34 | 1.35 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | 1.38 | 1.39 | 1.39 | 1.40 |
| 0.9 | 1.41 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | 1.44 | 1.45 | 1.46 | 1.47 | 1.48 | 1.49 |
| 1.0 | 1.50 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

ตามตาราง 2.9 ค่า r ทางแนวตั้งแถวแรกคือค่าของทศนิยมตำแหน่งที่ 1 ส่วนค่า r ทางแนวนอนแถวบนสุดนั้น เป็นค่าทศนิยมตำแหน่งที่ 2 ของ r ส่วนตัวเลขในแนวตั้งและแนวนอนอื่น ๆ เป็นค่า  $x_m$



ตัวอย่างการคำนวณเพื่อปรับตำแหน่งอะตอมโดยวิธีของบูธตามตาราง 2.10 (ก) เป็นตำแหน่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ได้จากการคำนวณแผนที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอน ในแนวแกน  $x$  ส่วนตาราง 2.10 (ข) นั้นเป็นการหาค่า  $\rho_1$  และ  $\rho_2$  เพื่อจะใช้วิธีของบูธคำนวณค่าที่จะต้องเลื่อนตำแหน่งอะตอม

ตาราง 2.10 (ก)

ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ได้จากการคำนวณ

|                  |      |      |      |
|------------------|------|------|------|
| $z \backslash x$ | 0.02 | 0.04 | 0.06 |
| 0.18             | 637  | 968  | 927  |

ตาราง 2.10 (ข)

แสดงค่าของ  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  เพื่อใช้ในการคำนวณ

|              |   |     |     |
|--------------|---|-----|-----|
| $x$          | 0 | 1   | 2   |
| $\Delta\rho$ | 0 | 331 | 290 |

จากตาราง 2.10 (ข) จะได้ว่า

$$r = \rho_2 / \rho_1 = 290/331 \\ = 0.88$$

นำค่า  $r = 0.88$  ไปหาค่า  $x_m$  ในตาราง 2.9 จะได้

$$x_m = 1.39$$

พิจารณาค่ากริดพบว่า  $x = 0.02$  ดังนั้น

$$x_m = 1.39 \times 0.02 \\ = 0.0278$$

ตำแหน่งทางแกน  $x$  จะได้ค่าที่เลื่อนตำแหน่งแล้วเป็น

$$\begin{aligned} x &= 0.02 + 0.0278 \\ &= 0.0478 \end{aligned}$$

สำหรับในแนวแกนอื่น ๆ ก็คำนวณโดยวิธีเดียวกัน หลังจากที่ได้ปรับตำแหน่งของอะตอม โดยวิธีของนูธแล้วก็จะทำให้ค่าเฟสเปลี่ยนแปลงด้วย นำค่าเฟสที่ได้นี้กับ  $|F_o(hkl)|$  ไปคำนวณ ค่าการสังเคราะห์  $F_o$  ใหม่ ผลที่ได้ออกมาจะดีขึ้นเรื่อย ๆ ในทางปฏิบัติมักจะใช้วิธีการของนูธ ซ้ำหลาย ๆ ครั้ง เพื่อให้ได้ผลถูกต้อง

### 2.6.2 การสังเคราะห์ $\Delta F$

การสังเคราะห์  $\Delta F$  เป็นฟังก์ชันของฟูเรียร์อีกแบบหนึ่ง ซึ่งใช้ค่า  $|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|$  เป็นสัมประสิทธิ์ในการคำนวณ ความสำคัญของฟังก์ชันนี้มีอยู่ 2 ประการคือ ถ้าหากเป็นในกรณีที่ ค่าเฟส  $\alpha_c$  ถูกต้องแล้ว การคำนวณค่าการสังเคราะห์  $\Delta F$  จะเป็นการตรวจสอบค่าความผิดพลาดระหว่างแบบจำลองที่สร้างขึ้นกับโครงสร้างของผลึก ซึ่งได้จากการสังเคราะห์  $F_o$

การคำนวณในกรณีนี้จะมีประโยชน์สำหรับการตรวจสอบ การปรับค่าอย่างละเอียดของ พารามิเตอร์ต่าง ๆ นั้นเอง อีกกรณีหนึ่งก็คือในขณะที่เพิ่งทราบค่าเฟส  $\alpha_c$  เพียงบางส่วนเท่านั้น การสังเคราะห์  $\Delta F$  จะสามารถให้ข้อมูลที่เพิ่มประโยชน์เพิ่มขึ้นได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งข้อมูล ประเภทที่ไม่สามารถทราบได้จากการสังเคราะห์  $F_o$

พิจารณาสมการในการสังเคราะห์  $\Delta F$

$$\rho_o(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_o(hkl)| \exp i\alpha_c \cdot \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.113)$$

$$\rho_c(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_c(hkl)| \exp i\alpha_c \cdot \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.114)$$

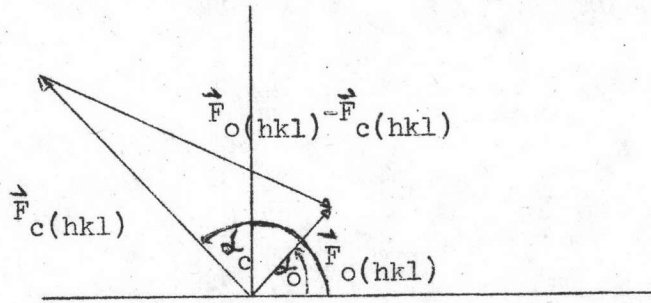
นำสมการ (2.113) - (2.114) จะได้

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \rho_o - \rho_c \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|) \exp i\alpha_c \cdot \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \quad (2.115) \end{aligned}$$

การพิจารณาข้อมูลที่จะใช้ในการคำนวณนั้น โดยปกติจะพิจารณานำข้อมูลเฉพาะส่วนที่ถูกต้องมาใช้ก่อน ผลการคำนวณที่ได้ออกมาจะได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์สำหรับการคำนวณต่อไป โดยปกติข้อมูลที่ใช้จะพิจารณาเป็น 3 แบบ คือ

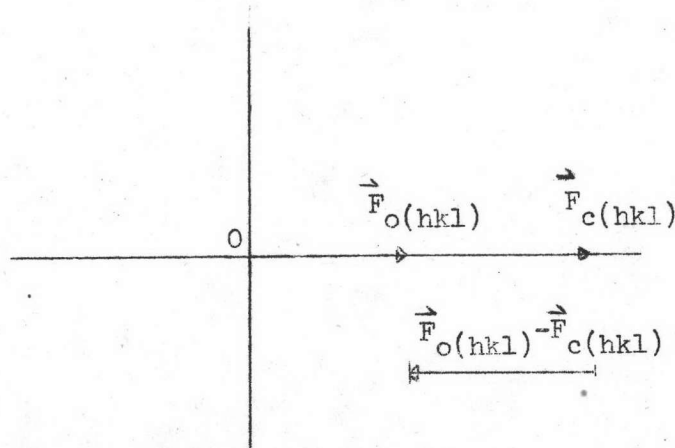
1. ข้อมูลชนิดที่  $|F_o(hkl)| \approx |F_c(hkl)|$  การพิจารณาใช้ข้อมูลแบบนี้จะใช้เมื่อแบบจำลองถูกต้องแล้วเท่านั้น ถ้าหากแบบจำลองยังไม่ถูกต้อง เมื่อนำข้อมูลประเภทนี้ไปใช้แล้วไม่ว่าจะคำนวณกี่ครั้งก็ตามจะได้ข้อมูลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย หรืออาจจะไม่ได้ข้อมูลเพิ่มขึ้นเลยก็ได้ ดังนั้น จึงไม่นิยมใช้ข้อมูลประเภท  $|F_o(hkl)| \approx |F_c(hkl)|$  ในตอนที่ยังไม่ทราบแบบจำลองที่ถูกต้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่า  $|F_o(hkl)|$  ประเภทที่มีความเข้มสูง ๆ จะเป็นส่วนที่ทำให้การคำนวณผิดพลาดได้มาก
2. กรณีที่  $|F_o(hkl)| \gg |F_c(hkl)|$  ข้อมูลประเภทนี้มีประโยชน์ในการสังเคราะห์  $F_o$  เพราะจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เพิ่มขึ้น แต่ถ้านำข้อมูลประเภทนี้ไปใช้ในการสังเคราะห์  $\Delta F$  จะปรากฏว่าค่าเฟสที่ได้จากแบบจำลองมักจะไม่สอดคล้องกับค่าเฟสที่ได้จากการทดลอง โดยเฉพาะเมื่อค่า  $|F_c(hkl)|$  มีค่าน้อยมาก ดังนั้น ข้อมูลประเภทนี้จึงมักจะไม่นิยมใช้ในการสังเคราะห์  $\Delta F$
3. ข้อมูลแบบ  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  ข้อมูลแบบนี้เมื่อนำมาใช้ในการคำนวณจะแสดงให้เห็นส่วนผิดพลาดของแบบจำลองกับโครงสร้างที่ถูกต้อง ซึ่งจะช่วยให้สามารถหาค่าเฟสที่ยังไม่ถูกต้องได้

พิจารณารูป 2.14 (ก) เป็นการสังเคราะห์  $\Delta F$  ซึ่งใช้ข้อมูลประเภทที่ 3,  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  แต่ค่าเฟส  $\alpha_c$  ยังแตกต่างกับค่าเฟส  $\alpha_o$  มากดังรูป ซึ่งแสดงโดยเวกเตอร์ของ  $\vec{F}_c(hkl)$  และ  $\vec{F}_o(hkl)$  เวกเตอร์ลัพธ์  $\vec{F}_o(hkl) - \vec{F}_c(hkl)$  ที่ได้ออกมานั้น ก็คือค่าสัมประสิทธิ์ที่จำเป็นจะต้องลดหรือเพิ่มเข้าไปในแบบจำลองนั่นเอง ดังตัวอย่างเช่น ที่ตำแหน่งหนึ่งในแบบจำลองมีลักษณะเป็นหลุม (hole) แต่เมื่อทำการสังเคราะห์  $\Delta F$  แล้วปรากฏว่าที่ตำแหน่งนี้กลับมีลักษณะเป็นพีค ลักษณะนี้ก็แสดงให้เห็นว่าที่ตำแหน่งหลุมของแบบจำลองนั้นจะต้องเป็นตำแหน่งของอะตอมอีกตำแหน่งหนึ่งแน่นอน และในทำนองตรงกันข้ามถ้าตำแหน่งที่กำลังพิจารณาในแบบจำลองเป็นตำแหน่งอะตอมอยู่แล้ว แต่เมื่อทำการสังเคราะห์  $\Delta F$  ตรงตำแหน่งเดียวกันกลับปรากฏว่ามี ลักษณะเป็นหลุมก็แสดงว่าตำแหน่งในแบบจำลองที่คิดว่าเป็นตำแหน่งของอะตอมนั้นอาจจะไม่ใช่ตำแหน่งของอะตอมก็ได้



รูป 2.14 (ก)

แสดงค่า  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  และ  $\alpha_c \neq \alpha_o$



รูป 2.14 (ข)

แสดงค่า  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  และค่า  $\alpha_o = \alpha_c$

ตามรูป 2.14 (ข) นั้น เป็นการสังเคราะห์  $\Delta F$  เมื่อให้สัมประสิทธิ์เป็น

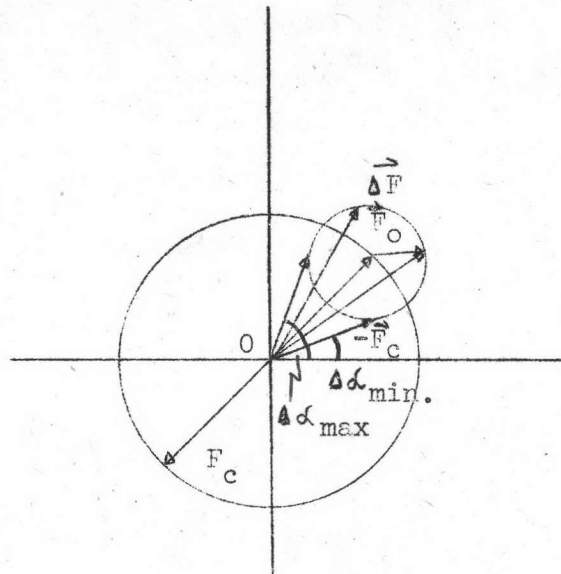
$|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|$  โดยที่  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  แต่มีค่าเฟส  $\alpha_o = \alpha_c$  แผนี่  
ของการสังเคราะห์  $\Delta F$  ที่ได้ออกมาในกรณีนี้คล้ายคลึงกันกับแผนที่ของแบบจำลองนั่นเอง

พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\Delta F$

$$\Delta \vec{F} = \vec{F}_o(hkl) - \vec{F}_c(hkl) \quad (2.116)$$

ดังนั้น  $|\Delta F| \exp i\Delta\alpha = |F_o(hkl)| \exp i\alpha_o - |F_c(hkl)| \exp i\alpha_c \quad (2.117)$

ถ้านำสมการ (2.116) มาเขียนรูปแบบเวกเตอร์ก็จะได้ดังรูป 2.14 (ค)



รูป 2.14 (ค)

แสดงเวกเตอร์ลัพธ์ของ  $\Delta \vec{F} = -\vec{F}_c + \vec{F}_o$

ตามรูป 2.14 (ค) นั้น วงกลมวงใหญ่มีรัศมีเท่ากับ  $|F_c(hkl)|$  ส่วนวงกลมวงเล็กมีรัศมีเท่ากับ  $|F_o(hkl)|$  ค่า  $\Delta F$  จะมีส่วนทางของเวกเตอร์อยู่ที่จุดกำเนิด และส่วนหัวจะต้องอยู่ที่เส้นรอบวงของวงกลมวงเล็กเสมอ ซึ่งจะเป็นไปตามสมการ (2.116) และจะพบความจริงอันหนึ่งว่ายิ่งวงกลมวงเล็กยิ่งเล็กลงเท่าใด ค่า  $\Delta\alpha$  ยิ่งเปลี่ยนแปลงได้น้อยลงเท่านั้น ซึ่งจะมีผลทำให้  $\Delta\alpha = \alpha_c$  ด้วย

ดังนั้น จากรูป 2.14 (ก), (ข) และรูป 2.14 (ค) จึงแสดงให้เห็นเหตุผลว่าทำไมในการสังเคราะห์  $\Delta F$  จึงนิยมใช้ข้อมูลที่มี  $|F_c(hkl)| \gg |F_o(hkl)|$  เช่น พวกสังเกตไม่ได้ (unobserved) และข้อมูลชนิดที่  $|F_c(hkl)| < 0.5 |F_o(hkl)|$  จะถูกตัดออก

วิธีการอีกแบบหนึ่งที่จะนำข้อมูลทั้งหมดมาทำการสังเคราะห์  $\Delta F$  ก็คือ กำหนดค่าน้ำหนักทางสถิติ (weight)  $w$  ขึ้นมาโดย

$$w = |F_c(hkl)| / |F_o(hkl)| \quad (2.118)$$

เมื่อ  $|F_o(hkl)| > |F_c(hkl)|$  ส่วนข้อมูลที่มี  $|F_o(hkl)| < |F_c(hkl)|$  ก็จะกำหนดให้  $w = 1$

สำหรับค่า  $w$  นี้ ซี.อี.นอร์ดแมน (C.E. Nordman) ได้กำหนดขึ้นมาเพื่อให้ใช้ได้ทั้งในกรณีที่มี  $|F_o(hkl)| > |F_c(hkl)|$  หรือ  $|F_o(hkl)| < |F_c(hkl)|$  โดยกำหนดให้มีค่าดังนี้

$$w = |F_c(hkl)|^4 / (|F_c(hkl)|^4 + |F_o(hkl)|^4) \quad (2.119)$$

ในทางปฏิบัติแล้วค่า  $w$  นี้จะใช้ในช่วงสุดท้ายของการกำหนดตำแหน่งอะตอม

สำหรับวิธีการกำหนดค่า  $\sin \theta / \lambda$  เพื่อลดจำนวนข้อมูลให้น้อยลงนั้น ก็สามารถจะกระทำได้เช่นเดียวกันทั้งนี้ก็เพื่อความรวดเร็วในการคำนวณ

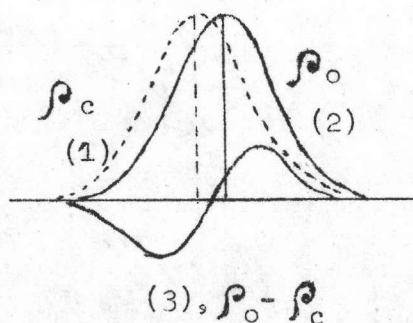
เนื่องจากการสังเคราะห์  $\Delta F$  นี้เป็นการหักล้างกันระหว่างค่า  $\vec{F}_o(hkl)$  กับ  $\vec{F}_c(hkl)$  ของทุก ๆ ตำแหน่งในหนึ่งหน่วยเซลล์ ดังนั้นแผนที่ที่ได้ออกมานั้นโดยปกติจะต้องไม่มีพิคหรือหลุมปรากฏให้เห็นเลย พิคจะปรากฏให้เห็นก็ต่อเมื่อในการคำนวณนั้นมีค่า  $|F_o(hkl)|$  แต่ในแบบจำลองไม่มีค่า  $|F_c(hkl)|$  ส่วนหลุมนั้นจะปรากฏให้เห็นเมื่อ  $|F_c(hkl)|$  มีค่ามาก ๆ ทั้งหลุมและพิคอาจจะเป็นตำแหน่งของอะตอมใหม่ก็ได้ ควรจะได้พิจารณาทุก ๆ ตำแหน่ง ถ้าหากในการสังเคราะห์  $\Delta F$  นี้ใช้ข้อมูลทั้งหมดในการคำนวณ เมื่อมีตำแหน่งความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ตำแหน่งเหล่านี้จะแทนตำแหน่งของอะตอมใหม่ที่ยังไม่ปรากฏในแบบจำลองนั่นเอง แต่ถ้าในการคำนวณได้ตัดข้อมูลบางส่วนออกหรือใช้เวทเข้าไปเกี่ยวข้องด้วยแล้ว การพิจารณาตำแหน่งอะตอมจะยากขึ้น

นอกจากนี้การสังเคราะห์  $\Delta F$  ยังมีประโยชน์สำหรับการย้ายตำแหน่งอะตอมในแบบจำลองด้วย และยังพบว่าเมื่อแทนตำแหน่งอะตอมลงในหลุมแล้วแผนที่ที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเรียบดี ทั้ง ๆ ที่ตำแหน่งหลุมนั้นมีค่าความแตกต่างอิเล็กตรอนน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากสาเหตุการกำหนดค่าแฟคเตอร์ของอุณหภูมिन้อยไป มีผลทำให้  $\rho_c > \rho_0$  หรืออาจเนื่องมาจากการคิดอะตอมผิดชนิดไป เช่น ตำแหน่งอะตอมที่คิดว่าเป็นอะตอมของออกซิเจน แต่ที่จริงแล้วเป็นตำแหน่งของไนโตรเจน ซึ่งการเกิดลักษณะเช่นนี้จะมีผลทำให้  $\rho_c > \rho_0$  เช่นกัน

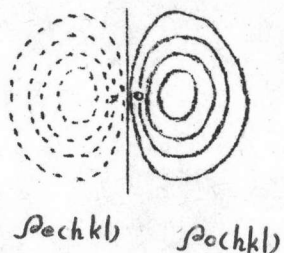
เนื่องจากสาเหตุหลาย ๆ ประการตามที่กล่าวข้างต้นทำให้การพิจารณาจุดศูนย์ (zero point) คือตำแหน่งที่ค่าความแตกต่างความหนาแน่นอิเล็กตรอนเป็น 0 จะต้องพิจารณาจากค่าเฉลี่ยต่ำสุดของความแตกต่างความหนาแน่นอิเล็กตรอน พิกหรือหลุมซึ่งสูงหรือต่ำกว่าตำแหน่งนี้มักจะต้องพิจารณาว่าจะ เป็นตำแหน่งของอะตอมใหม่ได้หรือไม่

สำหรับการคำนวณแผนที่การสังเคราะห์  $\Delta F$  เพื่อตรวจสอบผลการปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดนั้น จะพิจารณาเกี่ยวกับความผิดพลาดเนื่องมาจากตำแหน่งของอะตอมและการสั่นของอะตอมเนื่องจากอุณหภูมิ (thermal vibration-B)

กรณีแรกเกี่ยวกับความผิดพลาดเนื่องมาจากตำแหน่งของอะตอมดังรูป 2.15



รูป 2.15 (ก) แสดงความผิดพลาดเนื่องมาจากตำแหน่งอะตอมด้วย เซกชันแบบเส้น



รูป 2.15 (ข) แสดงความผิดพลาดเนื่องจากตำแหน่งอะตอมด้วยคอนทัวร์

ตามรูป 2.15 (ก) แสดงแบบเส้นโค้ง แต่รูป 2.15 (ข) นั้นแสดงลักษณะให้เห็นเมื่อลากเส้นคอนทัวร์ เส้นที่ (1) คือเส้นประแทนตำแหน่งของอะตอมในแบบจำลอง ( $\rho_c$ ) ส่วนเส้นที่ (2) เป็นเส้นเต็มแสดงตำแหน่งของอะตอมจริง ๆ ( $\rho_0$ ) และสำหรับเส้นที่ (3) กับรูป 2.15 (ข) นั้น เป็นเส้นที่ได้จากการคำนวณแผนที่ความแตกต่าง ( $\rho_0 - \rho_c$ ) ซึ่งผลที่เกิด (effect) นี้จะต้องคำนวณหาตำแหน่งที่ถูกต้องเมื่อพิจารณาในแนวแกนต่าง ๆ จะได้ดังนี้<sup>8</sup>

$$\Delta x_q = -(\partial \Delta \rho / \partial x_q) / (\partial^2 \rho / \partial x_q^2) \quad (2.120)$$

$$\Delta y_q = -(\partial \Delta \rho / \partial y_q) / (\partial^2 \rho / \partial y_q^2) \quad (2.121)$$

$$\Delta z_q = -(\partial \Delta \rho / \partial z_q) / (\partial^2 \rho / \partial z_q^2) \quad (2.122)$$

เมื่อ  $\Delta x_q$ ,  $\Delta y_q$ ,  $\Delta z_q$  คือระยะที่จะต้องเลื่อนตำแหน่งของอะตอมเพื่อให้ได้ตำแหน่งที่ถูกต้อง ค่า  $\partial \Delta \rho / \partial x_q$ ,  $\partial \Delta \rho / \partial y_q$  และ  $\partial \Delta \rho / \partial z_q$  ก็คือค่าความลาดเอียง (slope) ของเส้นโค้งในแนวแกน x, y, z ตามลำดับ ส่วน  $\partial^2 \rho / \partial x_q^2$ ,  $\partial^2 \rho / \partial y_q^2$  และ  $\partial^2 \rho / \partial z_q^2$  ก็คือค่าความโค้ง (curvature) ของเส้นโค้งนั่นเอง ผลที่ได้จากการคำนวณจะเป็นค่าความยาวในหน่วยอังสตรอมที่จะต้องเลื่อนตำแหน่งของอะตอม ถ้าต้องการค่าแบบโคออดิเนตแฟรคชันัลอาจจะหาจากสูตร

8 Ibid., pp.373



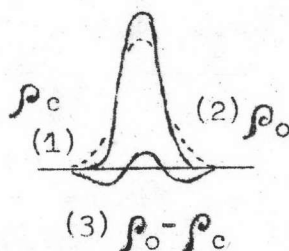
$$\Delta x = -(\Delta \rho_2 - \Delta \rho_1) / (x_2 - x_1) \text{ (curvature) } a^2 \quad (2.123)$$

$$\Delta y = -(\Delta \rho_2 - \Delta \rho_1) / (y_2 - y_1) \text{ (curvature) } b^2 \quad (2.124)$$

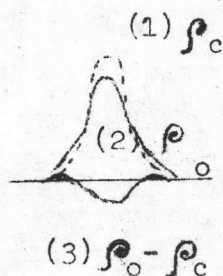
$$\Delta z = -(\Delta \rho_2 - \Delta \rho_1) / (z_2 - z_1) \text{ (curvature) } c^2 \quad (2.125)$$

$\Delta \rho_2$  และ  $\Delta \rho_1$  คือค่าความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งกริดที่พิจารณานั้นเอง ในการเลื่อนตำแหน่งอะตอมนั้นจะเลื่อนจากตำแหน่งที่ค่าเกรเดียนต์ (gradient) ลงไปในทางที่เป็นบวกมากขึ้น

กรณีที่ 2 ความผิดพลาดเนื่องจากค่า B พิจารณารูป 2.16



รูป 2.16 (ก) แสดงผลที่เกิดจากค่า B เมื่อ B มีค่ามากไป



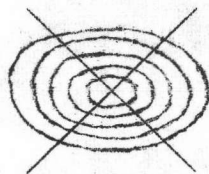
รูป 2.16 (ข) แสดงผลที่เกิดจากค่า B เมื่อ B มีค่าน้อยไป

ตามรูป 2.16 (ก) และ (ข) เส้นประหรือเส้นที่ (1) คือตำแหน่งอะตอมในแบบจำลอง ส่วนเส้นที่ (2) คือตำแหน่งอะตอมจริง ๆ และเส้นที่ (3) นั้น ก็คือค่าความแตกต่างของเส้นที่ (1) และ (2) ( $\rho_0 - \rho_c$ )

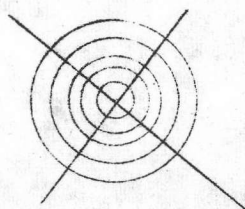
ตามรูป 2.16 (ก) นั้น เป็นกรณีที่ทำให้ค่าของ B มากไป ซึ่งแผนที่ของความแตกต่างที่ได้ ออกมาจะทำให้เกิดลักษณะที่จุดศูนย์กลางของอะตอมมีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเป็นบวก แต่ตำแหน่งรอบ ๆ เป็นลบ กรณีนี้จะต้องลดค่า B ให้น้อยลง

สำหรับรูป 2.16 (ข) เป็นกรณีที่ให้ค่า B น้อยไป คอนทัวร์ที่ได้ออกมาจากแผนที่ความแตกต่างจะมีลักษณะที่จุดศูนย์กลางของตำแหน่งอะตอม มีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นลบ ส่วนรอบ ๆ กลับมีค่าเป็นบวก ในกรณีนี้ก็จำเป็นต้องเพิ่มค่า B ให้มากขึ้น

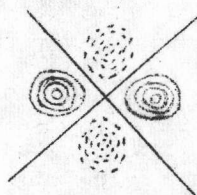
การสั่นของอะตอมอาจจะมีลักษณะ เป็นแบบอสมลักษณะ (anisotropic case) คือการสั่น จะไม่เท่ากันทุกทิศทางเป็นแบบรูปอิลิปซอยด์ (ellipsoidal) ดูตามรูป 2.17



รูป 2.17(ก) แสดงค่า B ของ  $\rho_0$  แบบอสมลักษณะ (anisotropic)

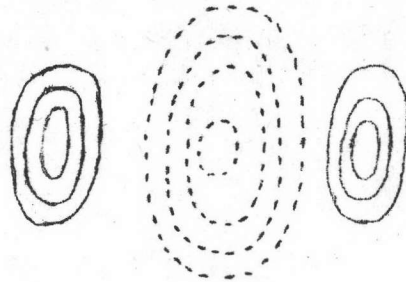


รูป 2.17(ข) แสดงค่า B ของ  $\rho_c$  แบบสมลักษณะ (isotropic)

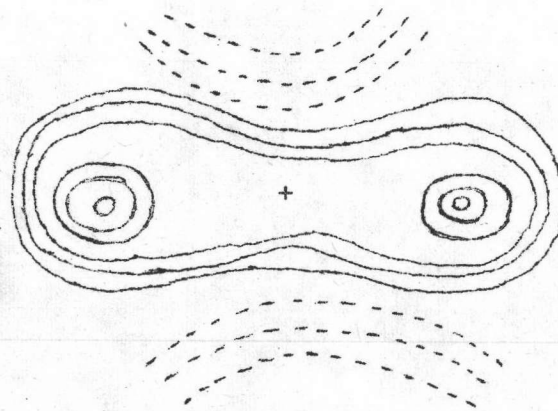


รูป 2.17(ค) แสดงค่า  $\rho_0 - \rho_c$  จากรูป 2.17(ก) และ (ข)

ตามรูป 2.17 (ก) เป็นกรณีที่คิดว่าการสั่นของอะตอมเป็นแบบอสมลักษณะ ซึ่งปกติแล้ว อะตอมจริง ๆ จะมีการสั่นลักษณะนี้ไม่มากนักน้อย ส่วนรูป 2.17 (ข) เป็นกรณีที่คิดว่าอะตอมมีการ สั่นเท่ากันทุกทิศทาง จึงได้ลักษณะเป็นแบบทรงกลม สำหรับรูป 2.17 (ค) เป็นผลที่ได้จากแผนที่ การสังเคราะห์  $\Delta F$  เมื่อคิดว่า  $\rho_c$  มีการสั่นแบบอสมลักษณะ แต่  $\rho_o$  มีการสั่นแบบอสมลักษณะ คือจะได้คอนทัวร์เป็นแบบอานม้า (saddle point) ดังนั้น ในกรณีที่ให้คิดค่าการสั่นของ  $\rho_c$  เป็นแบบอสมลักษณะเมื่อให้ค่า B น้อยไป คอนทัวร์จะเป็นดังรูป 2.18 (ก) และถ้าให้ค่า B มากไป คอนทัวร์จะได้ดังรูป 2.18 (ข) ดังนั้น จากแผนที่การสังเคราะห์  $\Delta F$  จะพอเป็นส่วนช่วยในการ พิจารณาว่าควรจัดค่า B เป็นแบบอสมลักษณะหรือเปลี่ยนให้มากนักน้อยได้ด้วย



รูป 2.18 (ก) กรณีค่า B น้อยไป



รูป 2.18 (ข) กรณีที่ค่า B มากไป