



ทฤษฎีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และทฤษฎีการทำโครงสร้าง

ในบทนี้ จะได้กล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และการทำโครงสร้างของผลึก ซึ่งเป็นทฤษฎีที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้

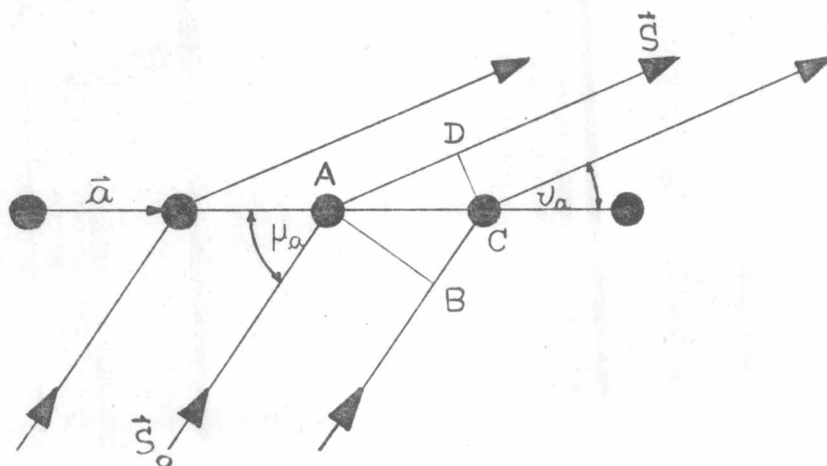
2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์⁽²⁾

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $0.1 - 100 \text{ \AA}$ (\AA อ่านว่า อังสตรอม, $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ เมตร) เมื่อรังสีเอ็กซ์กระทบผลึก จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมสั่นและให้โฟตอน (photon) ออกมา สำหรับโฟตอนหรือรังสีเอ็กซ์ ที่กระเจิงออกมาจากอะตอมต่าง ๆ จะมีความยาวคลื่นหรือความถี่อันเดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึก และรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงเหล่านี้จะแทรกสอดซึ่งกันและกัน เมื่อเฟสตรงกันหรือพาทดิฟเฟอเรนซ์ (path difference) มีค่าเท่ากับศูนย์หรือจำนวนเต็มของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ก็จะมีการแทรกสอดแบบเสริมกันและค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่สังเกตได้จะมีค่าสูง

ในทางผลึกวิทยา จะใช้จุดแลตทิส (lattice point) แทนอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่เรียงตัวกันซ้ำ ๆ อย่างมีระเบียบ ใน 3 มิติของผลึก และในสเปซแลตทิส (lattice space) นี้จะมี \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} เป็นเวกเตอร์พื้นฐาน เรียกว่ามิติของหน่วยเซลล์ และกำหนดให้มุมระหว่าง \vec{b} กับ \vec{c} , \vec{c} กับ \vec{a} และ \vec{a} กับ \vec{b} เป็น α , β และ γ ตามลำดับ

2.1.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาวัวอี่⁽³⁾ เมื่อให้รังสีเอ็กซ์กระทบผลึก แล้วพิจารณาจุดแลตทิสในแกน a ในกรณีของแลตทิสแบบปริมิทีฟ (primitive lattice) ซึ่งมีจุดแลตทิส 1 จุดในหน่วยเซลล์ จะได้ว่าระยะระหว่างจุดแลตทิส 2 จุด จะเท่ากับค่า a

กำหนดให้ ทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึก (\vec{S}_0) ทำมุม μ_a กับ \vec{a} และทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบน (\vec{S}) ทำมุม ν_a กับ \vec{a} ดังรูป 2-1 และให้ \vec{S}_0 และ \vec{S} มีขนาดเท่ากับ 1



รูป 2-1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยพิจารณาจุดแลตทิสในแกน a

จากรูป 2-1 จะได้ว่ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองที่กระเจิงจากอะตอม 2 อะตอมที่ติดกัน A และ C จะมีค่าพாதิฟเฟอเรนซ์เท่ากับ $AD - BC$ ในกรณีที่พาทิฟเฟอเรนซ์มีค่าเท่ากับศูนย์หรือจำนวนเต็มของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ทั้งสองจะแทรกสอดแบบเสริมกัน และเมื่อเอาฟิล์มไปรับก็จะเกิดจุดบนฟิล์ม เงื่อนไขการเกิดจุดนี้ เรียกว่าเงื่อนไขการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของลาวอี้

$$\text{จาก} \quad AD - BC = h\lambda \quad (2-1)$$

โดยที่ h คือเลขจำนวนเต็ม และมีค่าเท่ากับ $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

จะนำไปสู่เงื่อนไขของลาวี สมการ (2-1) อาจเขียนได้เป็น

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

$$\text{หรือ} \quad \cos v_a = \cos \mu_a + \frac{h\lambda}{a} \quad (2-2)$$

หรือเขียนในรูปเวกเตอร์ จะได้ว่า

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \quad (2-3)$$

สมการ(2-2), (2-3) เป็นเงื่อนไขของลาวี โดยพิจารณาจุดแลททิสในแกน a และในทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณาทั้ง 3 แกนพร้อมกัน จะได้เงื่อนไขของลาวี ดังนี้

$$\left. \begin{aligned} \cos v_a &= \cos \mu_a + \frac{h\lambda}{a} \\ \cos v_b &= \cos \mu_b + \frac{k\lambda}{b} \\ \cos v_c &= \cos \mu_c + \frac{l\lambda}{c} \end{aligned} \right\} (2-4)$$

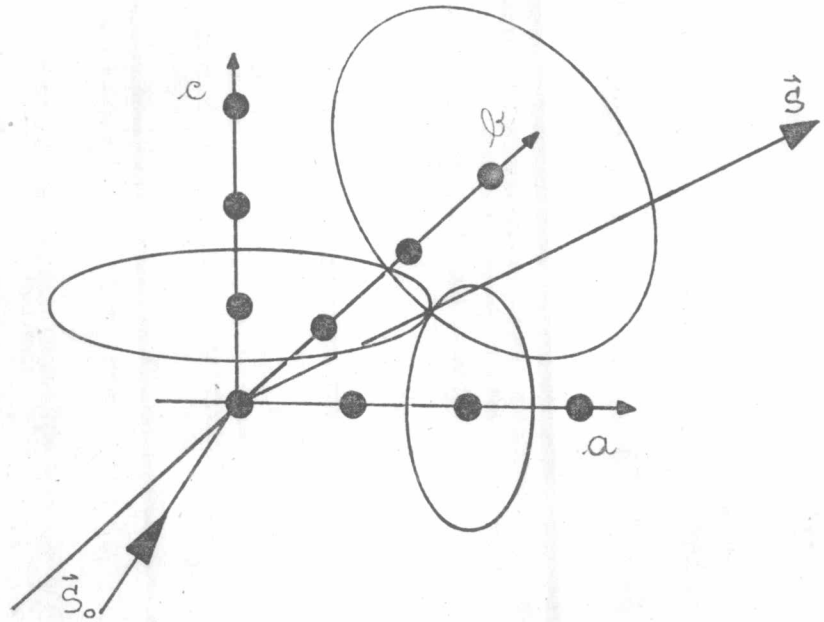
$$\text{หรือ} \quad \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda \quad (2-5)$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda$$

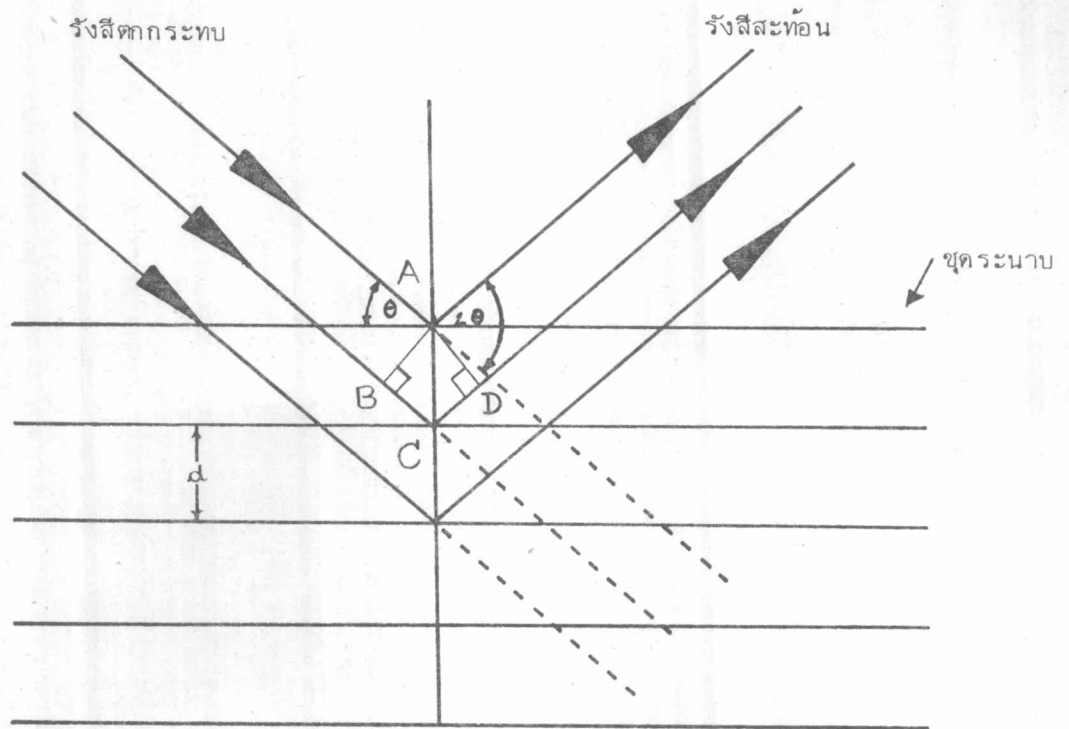
โดยที่ รั้งส์เอ็กซ์ที่ตกกระทบทำมุม μ_a, μ_b, μ_c และรั้งส์เลี้ยวเบนทำมุม v_a, v_b, v_c กับ \vec{a}, \vec{b} และ \vec{c} ตามลำดับ และ h, k, l ต่างเป็นเลขจำนวนเต็ม และมีค่าเท่ากับ $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

รูป 2-2 ได้แสดงทิศทางของรั้งส์เอ็กซ์ที่ตกกระทบ และทิศของรั้งส์เอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนตามเงื่อนไขของลาวี



รูป 2-2 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามเงื่อนไขของลาวี ใน 3 มิติ

2.1.2 กฎของแบรกก์⁽⁴⁾ แบรกก์อธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในทิศทางต่าง ๆ โดยผลึกว่า ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบของอะตอม และเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับผลึกชุดระนาบเหล่านี้จะสะท้อนรังสีเอ็กซ์ออกมา ดังรูป 2-3 โดย θ คือมุมที่รังสีเอ็กซ์ทำกับผิวระนาบที่สะท้อน และ d คือค่าระยะระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน สำหรับรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อน จะทำมุม 2θ กับแนวเดิม



รูป 2-3 แสดงการสะท้อนรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบของผลึก

จากรูป 2-3 เมื่อพิจารณารังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนกับระนาบ 2 ระนาบที่ติดกัน จะได้ว่า รังสีเอ็กซ์ทั้งสองมีค่าพாதิฟเฟอเรนซ์ เท่ากับ $EC + CD$ และในกรณีที่เกิดจุดบนฟิล์มที่นำไปรับ รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน โดยที่ จุดนี้สมนัยกับชุดระนาบที่สะท้อน จะได้ว่า

$$EC + CD = n\lambda \quad (2-6)$$

โดยที่ n คือเลขจำนวนเต็ม และมีค่าเท่ากับ $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\text{หรือ} \quad 2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-7)$$

สมการ (2-7) นี้ คือกฎของแบรกก์

2.1.3 แลตทิสส่วนกลับ⁽⁵⁾ (reciprocal lattice) ชุดระนาบต่าง ๆ ของ อะตอม ที่อยู่ในผลึก จะถูกกำหนดชื่อด้วยค่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller's indices) ซึ่งแทนด้วย

ตัวอักษร h, k, l ค่าของ h, k, l ต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม และมีค่าเท่ากับ $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ความหมายของค่า h, k, l นี้ คือจำนวนส่วนที่ระนาบ (hkl) แบ่งด้าน a, b และ c ตามลำดับ เช่น ระนาบ (234) มีค่า h, k และ l เท่ากับ $2, 3$ และ 4 ตามลำดับ ระนาบนี้จะตัดแกน a ที่ $\frac{a}{2}$ แกน b ที่ $\frac{b}{3}$ และแกน c ที่ $\frac{c}{4}$

จากกฎของแบรกก์ ทราบว่าระนาบ l ชุดที่ขนานกัน จะทำให้เกิดจุดสะท้อนได้ l จุด บนฟิล์มที่นำไปรับรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน โดยเป็นไปตามสมการ (2-7) คือ

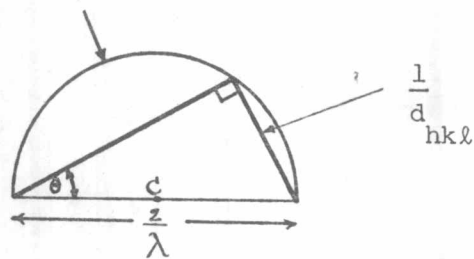
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

เมื่อ n เท่ากับ 1 ได้ว่า $\sin \theta = \left(\frac{\lambda}{d_{hkl}}\right)/2$

หรือ $\sin \theta = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)/\left(\frac{2}{\lambda}\right)$ (2-8)

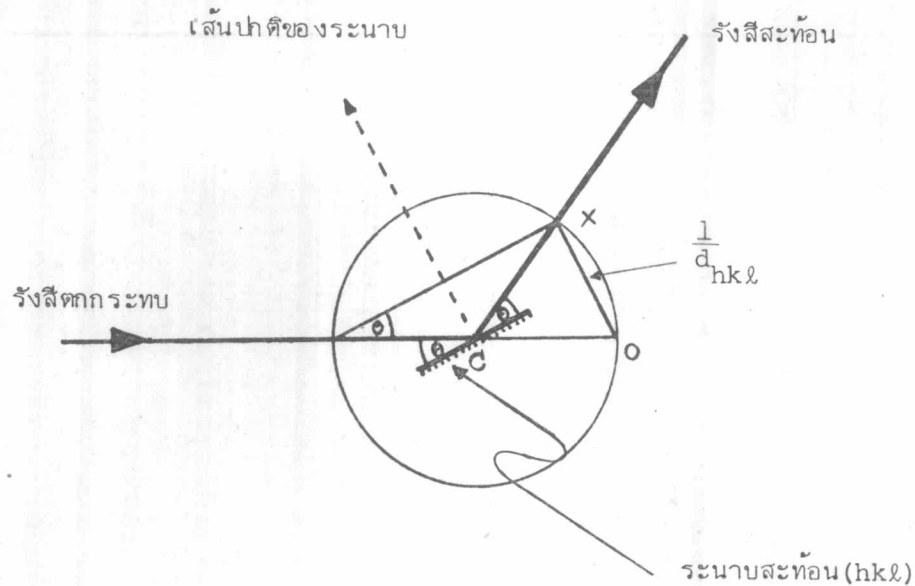
โดยที่ d_{hkl} เป็นระยะระหว่างระนาบ ในชุดระนาบ (hkl) เมื่อนำสมการ (2-8) นี้ มาเขียนรูปสามเหลี่ยมมุมฉาก ดังรูป 2-4 จะได้ว่าสามเหลี่ยมนี้อยู่ในครึ่งวงกลม รัศมี $\frac{1}{\lambda}$ ในกรณี 3 มิติ วงกลมนี้จะกลายเป็นทรงกลม เรียกว่าทรงกลมของการสะท้อน หรือทรงกลม

ทรงกลมของการสะท้อน



รูป 2-4 แสดงรูปสามเหลี่ยมมุมฉากที่เขียนจากสมการ (2-8)

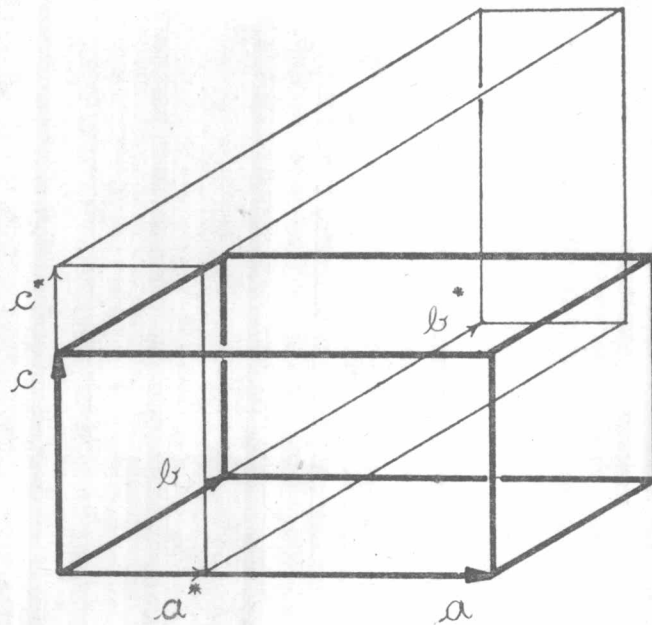
ของอีวาลด์ (sphere of reflection or Ewald's sphere) ในรูป 2-4 ระนาบสะท้อน (hkl) ของผลึก จะอยู่ที่จุด C และเมื่อพิจารณาทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบและรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนกับระนาบ (hkl) จะมีทิศทางตามรูป 2-5



รูป 2-5 แสดงทิศทางรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ และสะท้อนกับผลึก ตามกฎของแบรกก์

รูป 2-5 กำหนดให้ จุด O เป็นจุดกำเนิด และจุด X เป็นจุดใด ๆ ที่อยู่ห่างจากจุด O เป็นระยะ $\frac{1}{d_{hkl}}$ จะได้ว่าทางเดิน (locus) ของจุด X เป็นวงกลมรอบจุด O เมื่อจุด X อยู่บนผิวของทรงกลมของการสะท้อน ดังรูป 2-5 จะเกิดการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ ตามกฎของแบรกก์ ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการอธิบายการเกิดการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ โดยชุดระนาบของผลึก จึงสร้างแลตทิสขึ้นมาใหม่ โดยที่ จุดแลตทิสแต่ละจุดในแลตทิสที่สร้างขึ้นใหม่นี้ จะแทนชุดระนาบ (hkl) ต่าง ๆ ดังเช่น จุด X แทนชุดระนาบ (hkl) ในรูป (2-5) สำหรับจุดแลตทิสในแลตทิสใหม่นี้ จะมีเวกเตอร์บอกตำแหน่งที่มีทิศทางขนานกับเส้นปกติของชุดระนาบ ที่จุดนั้นเป็นตัวแทนอยู่ และมีขนาด เท่ากับ $\frac{1}{d_{hkl}}$ แลตทิสที่สร้างขึ้นใหม่นี้ เรียกว่า แลตทิสส่วนกลับ

ในแลตทิสส่วนกลับ จะมี \vec{a}^* , \vec{b}^* และ \vec{c}^* เป็นเวกเตอร์พื้นฐาน ซึ่งมีขนาดเท่ากับ $\frac{1}{d_{100}}$, $\frac{1}{d_{010}}$ และ $\frac{1}{d_{001}}$ ตามลำดับ ทิศทางของ \vec{a}^* , \vec{b}^* และ \vec{c}^* จะตั้งฉากกับระนาบ bc , ระนาบ ac , และระนาบ ab ตามลำดับ และกำหนดให้ มุมระหว่าง \vec{b}^* กับ \vec{c}^* , \vec{c}^* กับ \vec{a}^* และ \vec{a}^* กับ \vec{b}^* เป็น α^* , β^* และ γ^* ตามลำดับ รูป 2-6 แสดงหน่วยเซลล์ของแลตทิสส่วนกลับบนหน่วยเซลล์แบบอโรทอมบิค⁽⁶⁾ (orthorhombic)

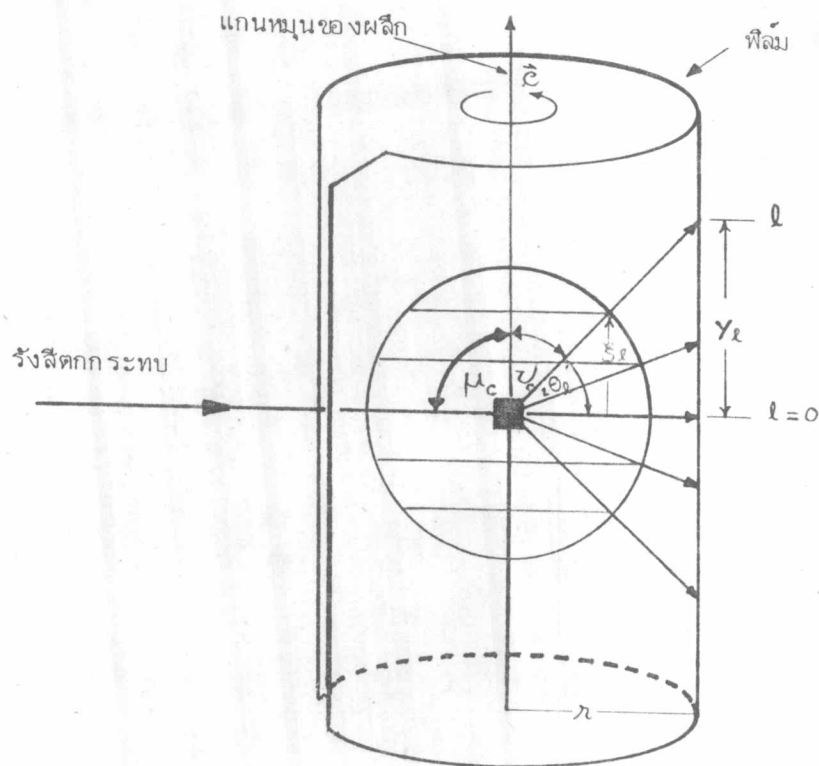


รูป 2-6 แสดงหน่วยเซลล์ของแลตทิสส่วนกลับบนหน่วยเซลล์แบบอโรทอมบิค

2.2 ภาพถ่ายแบบผลึกเดี่ยว

ในการหาโครงสร้างของผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะบันทึกรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนในทิศทางต่าง ๆ ด้วยฟิล์ม ซึ่งฟิล์มนี้ เรียกว่าทาฟ ภาพถ่ายผลึกเดี่ยวจะเป็นฟิล์มที่บันทึกรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนโดยผลึกเดี่ยวนั้นเอง ในหัวข้อนี้ จะแสดงวิธีการหาค่ามิติของเซลล์จากภาพถ่ายผลึกเดี่ยวแบบต่าง ๆ

2.2.1 ภาพถ่ายแบบผลึกหมุน (7) (rotation photograph) วิธีการถ่ายภาพแบบผลึกหมุน ลำของรังสีเอ็กซ์จะตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึกเดี่ยว ซึ่งจะเป็นแกนใดแกนหนึ่งของผลึก ในที่นี้ กำหนดให้เป็นแกน c ขณะที่ฉายรังสีเอ็กซ์ผลึกจะหมุนรอบแกน c ไปเรื่อย ๆ ดังรูป 2-7 ในทางปฏิบัติ อาจจะจัดให้ผลึกเดี่ยวหมุนกลับไปกลับมา รอบแกน c ซึ่งภาพที่ได้ เรียกว่าภาพถ่ายแบบออสซิลเลชัน (oscillation photograph)



รูป 2-7 แสดงการถ่ายภาพแบบผลึกหมุนโดยมี \vec{c} เป็นแกนหมุน และในที่นี้ แกน c ขนานกับแกน c^*

ทิศทางของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและทำให้เกิดจุดบนฟิล์ม จะต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขของลาวี คือ

$$\cos v_c = c \cos \mu_c + \frac{\ell \lambda}{c}$$

โดยคิดเฉพาะแกน c และเนื่องจากรังสีตกกระทบบดิ่งฉากกับแกนหมุนหรือแกน c ดังนั้น $\cos \mu_c$ จะมีค่าเท่ากับศูนย์ หรือ

$$\cos v_c = \frac{\ell \lambda}{c}$$

จากรูป 2-7 ได้ว่า v_c มีค่าเท่ากับ $90^\circ - 2\theta_\ell$ ดังนั้น

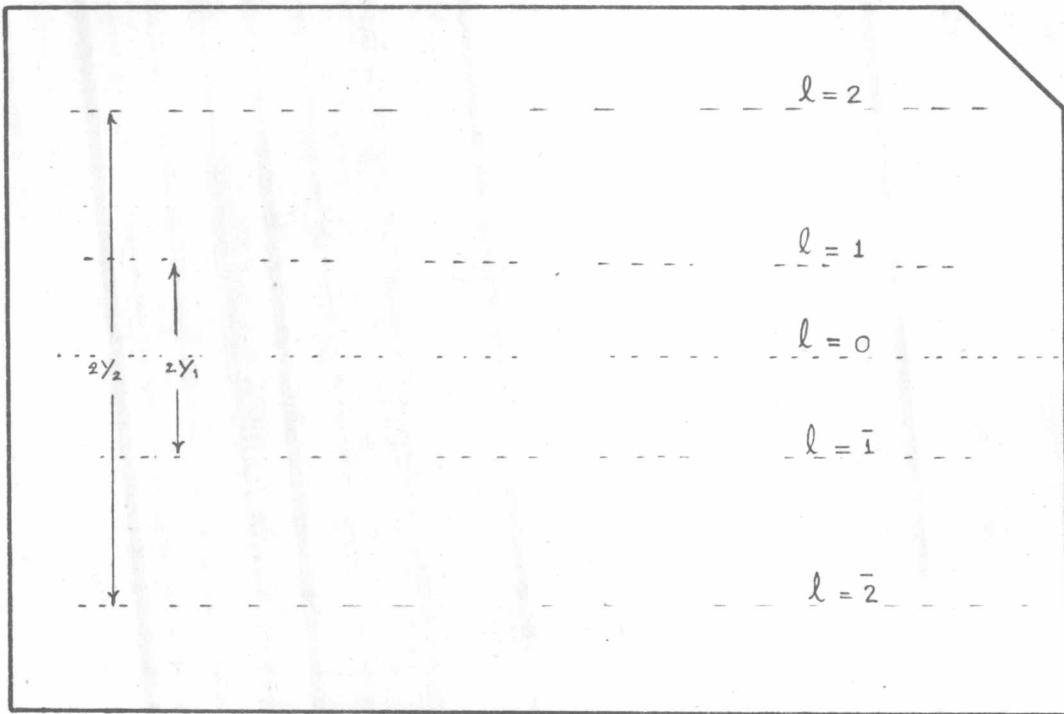
$$c \sin(2\theta_\ell) = \ell \lambda \quad (2-9)$$

แต่ $\tan 2\theta_\ell = \frac{y_\ell}{r} \quad (2-10)$

โดยที่ r คือรัศมีของฟิล์ม ซึ่งขึ้นกับการออกแบบกล้อง สำหรับกล้องไวซ์เซนเบอร์กแบบเอ็นราฟ - โนเนียส (Enraf - Nonius Weissenberg camera) ที่ใช้ในการวิจัยนี้ ค่า r มีค่าเท่ากับ $\frac{90}{\pi}$ มิลลิเมตร ค่า y_ℓ เป็นระยะระหว่างเลเยอร์ที่ศูนย์ (0^{th} layer) ถึงเลเยอร์ที่ ℓ โดยที่ เลเยอร์ที่ศูนย์หมายถึงแนวของจุดสะท้อนที่เกิดจากระนาบสะท้อนชนิด (hko) บนภาพถ่ายแบบผลึกหมุน ดังรูป 2-8 จากสมการ (2-9) และ (2-10) ได้ว่า

$$c = \frac{\ell \lambda}{\sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{y_\ell}{r} \right) \right]} \quad (2-11)$$

นั่นคือการถ่ายภาพแบบผลึกหมุน จะสามารถหาค่ามิติของเซลล์ในแนวของแกนหมุนของผลึกได้

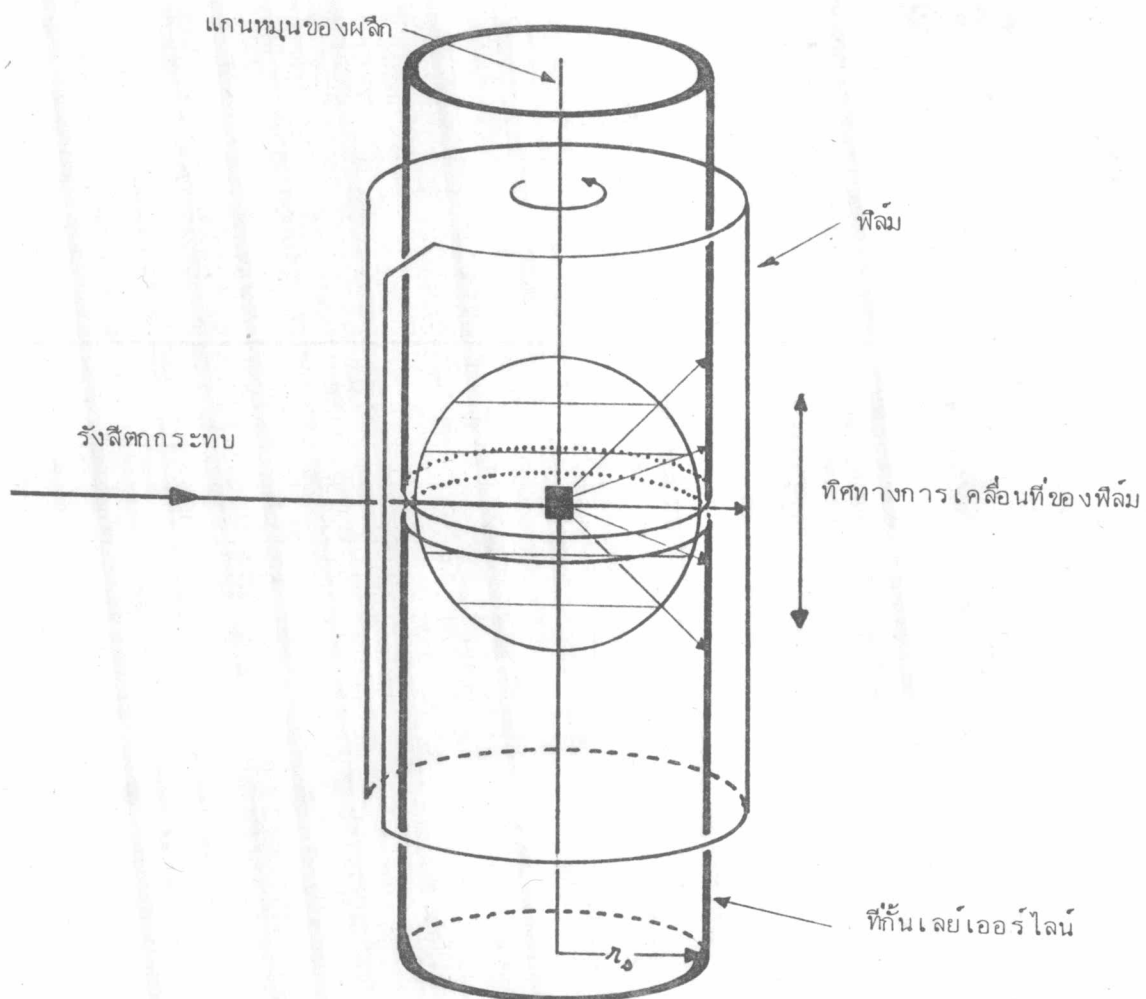


รูป 2-8 แสดงแนวของจุดสะท้อนบนภาพถ่ายแบบผลึกหมุน

2.2.2 ภาพถ่ายแบบไวซ์เซนเบอร์ก (8) (Weissenberg photograph) วิธีการ

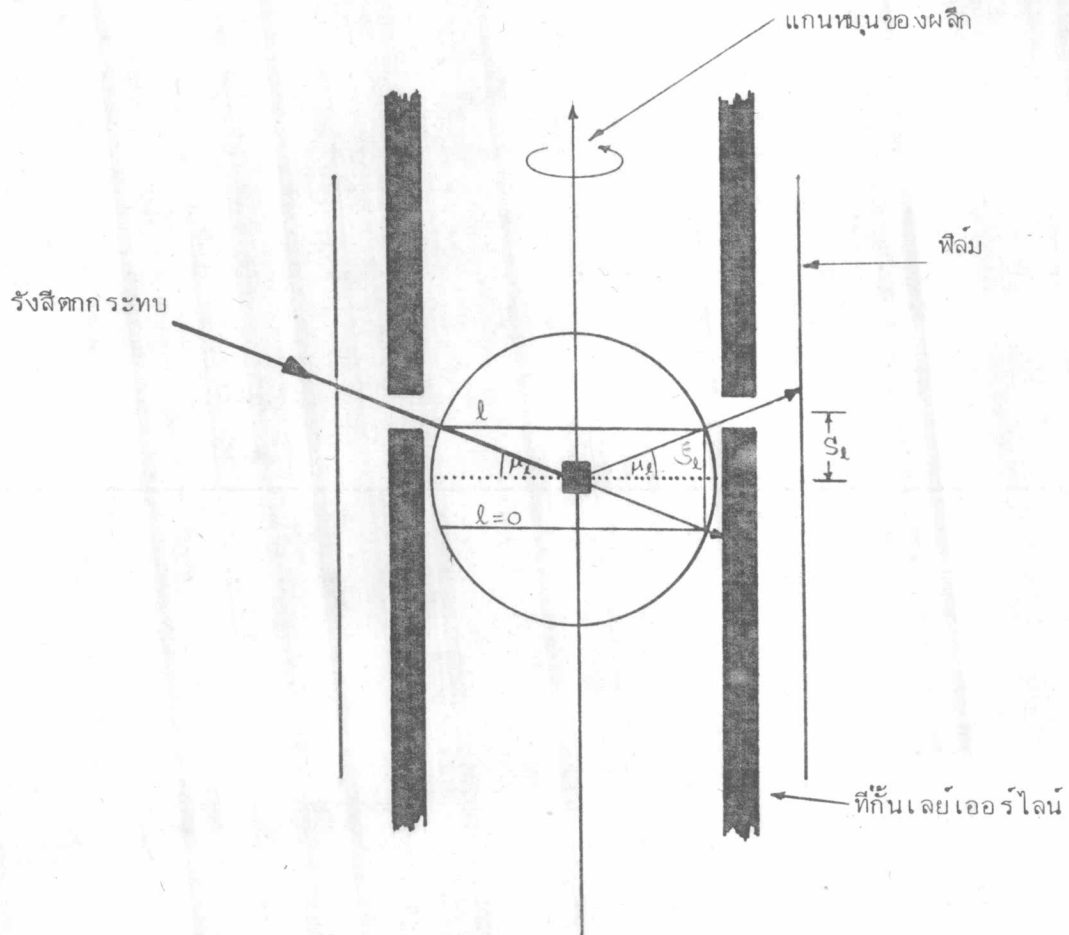
ถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์กนี้คล้ายกับวิธีการถ่ายภาพแบบออสซีเลชัน ต่างกันตรงที่การถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์กเลือกถ่ายเพียงเลย์เออร์เดียว และจัดฟิล์มให้เคลื่อนที่สัมพันธ์กับการหมุนของผลึกด้วย สำหรับกล้องไวซ์เซนเบอร์กแบบเอ็นราฟ - โนเนียส เมื่อผลึกหมุนไป 2 องศา ฟิล์มจะเคลื่อนที่ไป 1 มิลลิเมตร วิธีการเลือกถ่ายเฉพาะเลย์เออร์นั้น ทำโดยใช้ที่กั้นเลย์เออร์ไลน์ (layer line screen) ซึ่งมีช่องให้เฉพาะเลย์เออร์ที่ต้องการเท่านั้นผ่านไปยังฟิล์มได้

การถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์ก เลย์เออร์ที่ศูนย์ จะติดตั้งที่กั้นเลย์เออร์ไลน์ โดยให้ช่องผ่านของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนตรงกับลำของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ เมื่อมองในแนวของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ดังรูป 2-9 ช่องผ่านนี้ จะถูกจัดให้มีขนาดกว้างประมาณ 1.5 มิลลิเมตร เพื่อไม่ให้แบ็คกราวด์ (back ground) สูงเกินไป



รูป 2-9 แสดงการติดตั้งที่กันเลเยอร์ สำหรับการถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์ก เลเยอร์ที่ศูนย์

การถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์ก เลเยอร์ที่ l ซึ่ง l มีค่าเท่ากับ $\pm 1, \pm 2, \dots$ จะต้องใช้วิธีอิควิอินคลิเนชัน (equi - inclination method) ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้แกนหมุนของแลตทิสส่วนกลับ (แกน c^* ในกรณีนี้) เคลื่อนเข้ามาติดเส้นรอบวงของเลเยอร์ที่ต้องการจะถ่าย ดังนั้นในการถ่ายภาพแบบไวซ์เซนเบอร์ก เลเยอร์ที่ l เริ่มต้นจะต้องคำนวณค่ามุมอิควิอินคลิเนชัน (μ_l) ปรับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบเอียงไปจากเดิมเป็นมุม μ_l และเลื่อนช่องผ่านของที่กันเลเยอร์ไลน์ไปจากตำแหน่งเดิม เป็นระยะ s_l ซึ่งมีลักษณะดังรูป 2-10



004843

รูป 2-10 แสดงการถ่ายภาพแบบไวซีเซนเบอร์ก เลย์เออร์ที่ l การคำนวณค่ามุม μ_l ทำได้ดังนี้ จากรูป 2-10 ได้ว่า

$$\sin \mu_l = \left(\frac{\xi_l}{2}\right) / \left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (2-12)$$

$$\text{แต่จากรูป 2-7 ได้ว่า } \sin(2\theta_l) = \xi_l / \left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (2-13)$$

$$\text{และ } 2\theta_l = \tan^{-1} \left(\frac{y_l}{r}\right) \quad (2-14)$$

จากสมการ (2-12), (2-13), (2-14) จะได้ว่า

$$\mu_{\ell} = \sin^{-1} \left[\frac{\sin \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{y_{\ell}}{r} \right) \right\}}{2} \right] \quad (2-15)$$

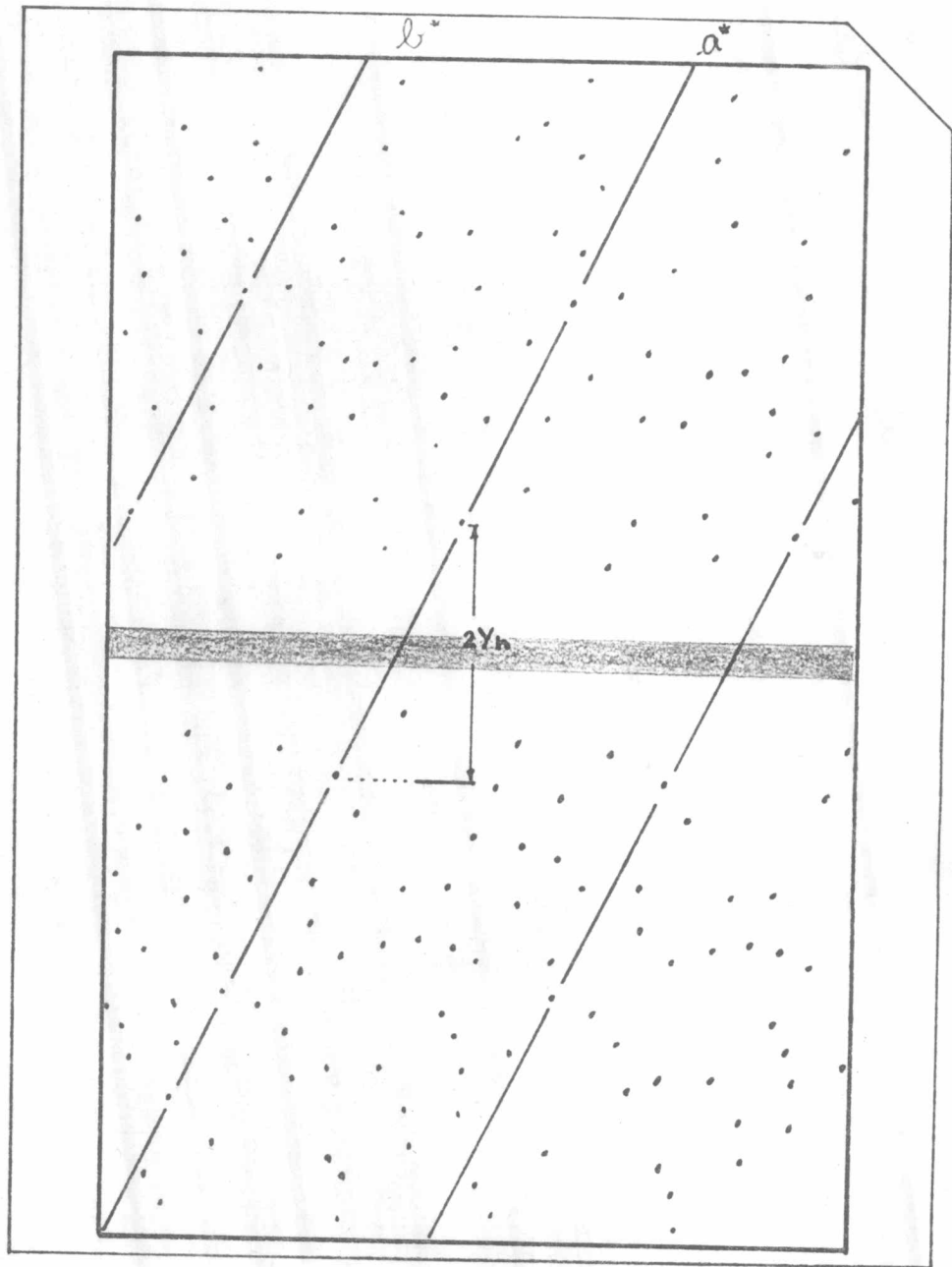
จะเห็นว่าในการคำนวณค่า μ_{ℓ} จะต้องอาศัยค่า y_{ℓ} จากภาพถ่ายแบบผลึกหมุน

ส่วนค่า s_{ℓ} จะมีค่าดังนี้ คือ

$$s_{\ell} = r_s \tan \mu_{\ell} \quad (2-16)$$

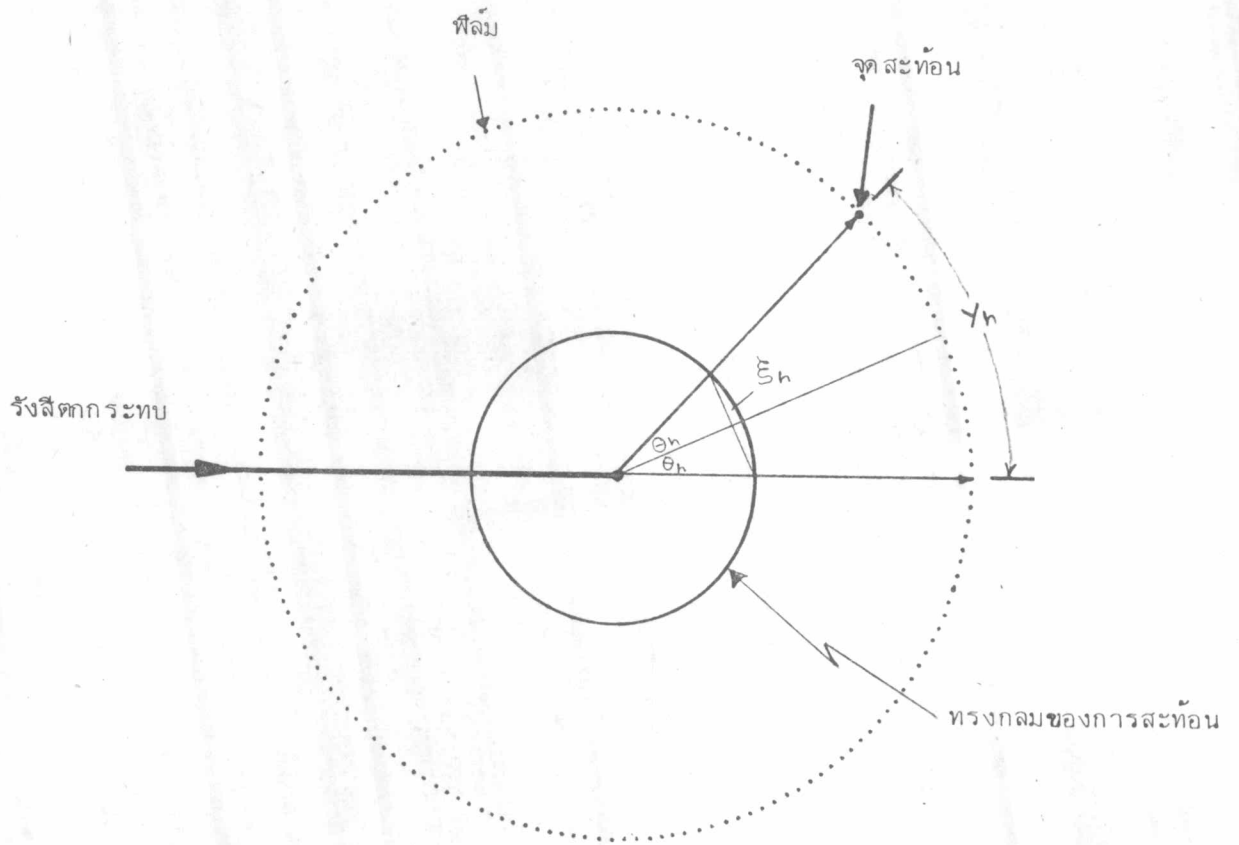
ตามรูป 2-10 โดยที่ r_s คือรัศมีของทีกันเลย์เออร์ไลน์

ภาพถ่ายแบบไวซ์เซนเบอร์กของแต่ละเลเยอร์ที่ถ่ายได้ จะมีลักษณะดังรูป 2-11 ซึ่งจะสามารถหาข้อมูลเพื่อนำไปคำนวณค่ามิติของหน่วยเซลล์ที่ยังไม่ทราบค่า คือ a , b และ γ^* นอกจากนี้ยังสามารถวัดความเข้มของจุดสะท้อนจากชุดระนาบ (hkl) ต่าง ๆ ได้ และสิ่งสุดท้ายที่จะทราบ คือหมู่สมมาตร (space group) ของผลึก ซึ่งได้จากการนำเงื่อนไขของการเกิดจุดสะท้อนไปเทียบกับค่า ใน International Table Vol. I สำหรับที่มาของเงื่อนไขของการเกิดจุดสะท้อนนี้ ได้กล่าวไว้ในบทต่อไป



รูป 2-11 แสดงตัวอย่างภาพถ่ายแบบไวซ์เซนเบอร์ก เลย์เออร์ที่ศูนย์

การหาค่า a และ b เริ่มต้นจะต้องกำหนดแกน a^* และ b^* ลงบนภาพถ่ายแบบไวซ์เซนเบอร์ก และจากแกน a^* จะได้ค่า y_h ซึ่งเป็นระยะระหว่างเลย์เออร์ที่ $h = 0$ ถึงเลย์เออร์ที่ h ดังรูป 2-11 รูป 2-12 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของเลย์เออร์ในแลตทิซส่วนกลับ, ξ_h กับค่า y_h



รูป 2-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ξ_h กับ y_h

จากรูป 2-12 ได้ว่า

$$\theta_h = \left(\frac{y_h}{2}\right)/r \quad \text{เรเดียน}$$

หรือ

$$\theta_h = \left(\frac{y_h}{2}\right)/r \times \frac{180}{\pi} \quad \text{องศา}$$

แต่ r มีค่าเท่ากับ $\frac{90}{\pi}$ มิลลิเมตร ดังนั้น

$$\theta_h = y_h \quad \text{องศา} \quad (2-17)$$

และจากรูป 2-12 ได้ว่า

$$\sin \theta_h = \left(\frac{\xi_h}{2}\right) / \left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

หรือ
$$\xi_h = \frac{2 \sin y_h}{\lambda} \quad (2-18)$$

แต่
$$a^* = \frac{\xi_h}{h} \quad (2-19)$$

ดังนั้น
$$a^* = \frac{2 \sin y_h}{h\lambda}$$

ในกรณีที่แกน a และแกน a* อยู่ในทิศเดียวกัน จะได้ว่า

$$a = \frac{1}{a^*} \quad (2-20)$$

นั่นคือ
$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin y_h} \quad (2-21)$$

สำหรับค่า b จะหาได้ทำนองเดียวกัน ได้ว่า

$$b = \frac{k\lambda}{2 \sin y_k} \quad (2-22)$$

ในกรณีที่แกน b และแกน b* อยู่ในทิศเดียวกัน

จากรูป 2-11 จะสามารถวัดระยะระหว่างแกน a* กับแกน b* เป็นมิลลิเมตร

ซึ่งสองเท่าของระยะที่วัดได้นี้ คือค่า γ^*

2.3 การหาโครงสร้างผลึก⁽⁶⁾

จากค่าความเข้ม, I_{hkl} ของจุดสะท้อนที่เกิดจากการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบ (hkl) บนภาพถ่ายไวซ์เซนเบอร์ก จะเป็นจุดเริ่มต้นที่นำมาใช้หาโครงสร้างของผลึก เนื่องจากความสัมพันธ์ที่มีอยู่ว่า

$$I \propto |F|^2 \quad (2-23)$$

ซึ่งค่า F คือแฟกเตอร์โครงสร้าง

และ I คือค่าความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์ม

2.3.1 แฟกเตอร์โครงสร้างและความหนาแน่นอิเล็กตรอน^(6,9) โดยนิยาม

แฟกเตอร์โครงสร้างหมายถึง ค่าผลรวมแบบเวกเตอร์ของคลื่นรังสีเอ็กซ์ทั้งหมดที่กระเจิงออกมาจากหนึ่งหน่วยเซลล์ในทิศทางของการสะท้อนทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ดังรูป 2-13 ถ้าภายในหน่วยเซลล์ของผลึก มีอะตอมอยู่ทั้งหมด j อะตอม ก็จะทำให้เกิดการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ทั้งหมด j คลื่น แต่ละคลื่นจะมีอำนาจเป็นปฏิภาคโดยตรงกับแฟกเตอร์การกระเจิง (scattering factor, f) ของอะตอม เมื่อนำคลื่นที่กระเจิงเหล่านี้มารวมกันแบบเวกเตอร์ จะได้ค่าแฟกเตอร์โครงสร้าง, F_{hkl} ซึ่ง $|F_{hkl}|$ เป็นอำนาจของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนโดยชุดระนาบ (hkl)

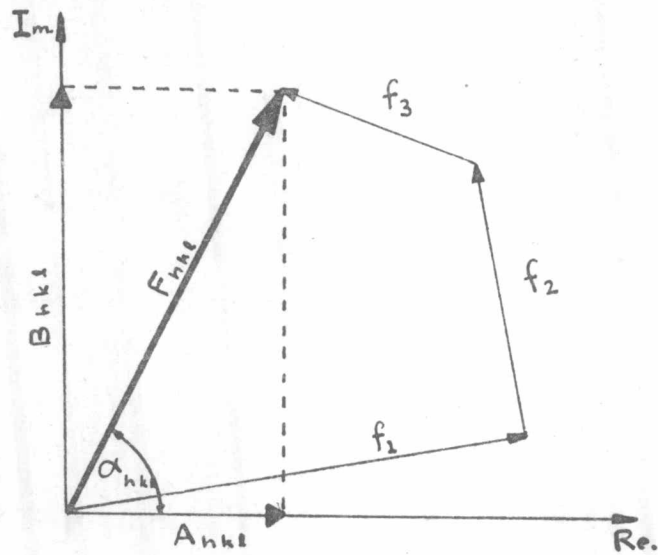
จากนิยาม จะเขียนค่าของ F_{hkl} ได้ดังนี้

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (2-24)$$

โดยที่ f_j คือแฟกเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ j ในหน่วยเซลล์

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

h, k, l คือดัชนีมิลเลอร์



รูป 2-13 แสดงค่าผลรวมของเฟคเตอร์การกระเจิง

จากรูป 2-13 อาจแสดงค่า F_{hkl} ในรูปอื่น คือ

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \quad (2-25)$$

โดยที่

$$F_{hkl} = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2}$$

เมื่อ

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{E_{hkl}}{A_{hkl}} \right)$$

สมการ (2-25) นี้ เป็นการแสดงค่า F_{hkl} ในรูปของคลื่น โดยมีอาพันธ์เท่ากับ $|F_{hkl}|$ และมีเฟสเท่ากับ α_{hkl}

แพคเตอร์โครงสร้างนอกจากจะเขียนในเทอมของแพคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตามสมการ (2-24) ยังสามารถเขียนได้ในเทอมของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในหนึ่งหน่วยเซลล์ได้อีกว่า

$$F_{hkl} = \int_V \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV \quad (2-26)$$

โดยที่ V คือปริมาตรของหน่วยเซลล์

$\rho(xyz)$ คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ (xyz)

แต่เนื่องจากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จะซ้ำ ๆ กันในผลึก ดังนั้นจึงสามารถใช้การวิเคราะห์แบบฟูเรียร์ (Fourier analysis) คำนวณหา $\rho(xyz)$ ซึ่งจะได้ว่า

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2-27)$$

$$\text{หรือ} \quad \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})] \quad (2-18)$$

เมื่อ α'_{hkl} มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2\pi} \alpha_{hkl}$

จากสมการ (2-27) จะเห็นว่าถ้าทราบค่า F_{hkl} ก็จะสามารถหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ และตำแหน่ง, (xyz) ที่ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าสูงสุด จะถือว่าเป็นตำแหน่งนั้นเป็นตำแหน่งอะตอม ดังนั้นเมื่อทราบ F_{hkl} ก็จะไปสู่ตำแหน่งอะตอม แต่ข้อมูล

ที่หาได้จากการทดลองนั้น ทราบเพียงค่าของ $|F_{hkl}|$ เท่านั้น สำหรับค่าเฟส, α_{hkl} นั้นไม่ทราบ ซึ่งเป็นปัญหาที่จะต้องแก้ไขต่อไป

2.3.2 การแก้ปัญหาค่าเฟสโดยฟังก์ชันแพทเทอร์สัน (6,10) (Patterson function)

เพื่อเป็นการแก้ปัญหาค่าเฟสในการคำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอน, $\rho(xyz)$ เอ แอล แพทเทอร์สัน (A.L. Patterson) ได้เสนอให้คำนวณฟังก์ชันแพทเทอร์สัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากค่า $|F_{hkl}|^2$ และเขาได้แสดงให้เห็นว่า ค่าพิก (peak) ของฟังก์ชันแพทเทอร์สันที่คำนวณได้ จะสมนัยกับเวกเตอร์ระหว่างอะตอมในหน่วยเซลล์ ซึ่งนำไปสู่การหาค่าตำแหน่งอะตอม ได้ในที่สุด

ฟังก์ชันแพทเทอร์สันที่สร้างขึ้น จะมีค่าเท่ากับ VQ ซึ่ง V คือปริมาตรของหน่วยเซลล์ และ Q เป็นค่าเฉลี่ยของผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ที่ (x, y, z) กับที่ $(x + u, y + v, z + w)$ โดยจะแสดงเป็นสมการได้ดังนี้ คือ

$$P = VQ \quad (2-29)$$

เมื่อ P คือฟังก์ชันแพทเทอร์สัน และ Q จะมีค่าดังนี้

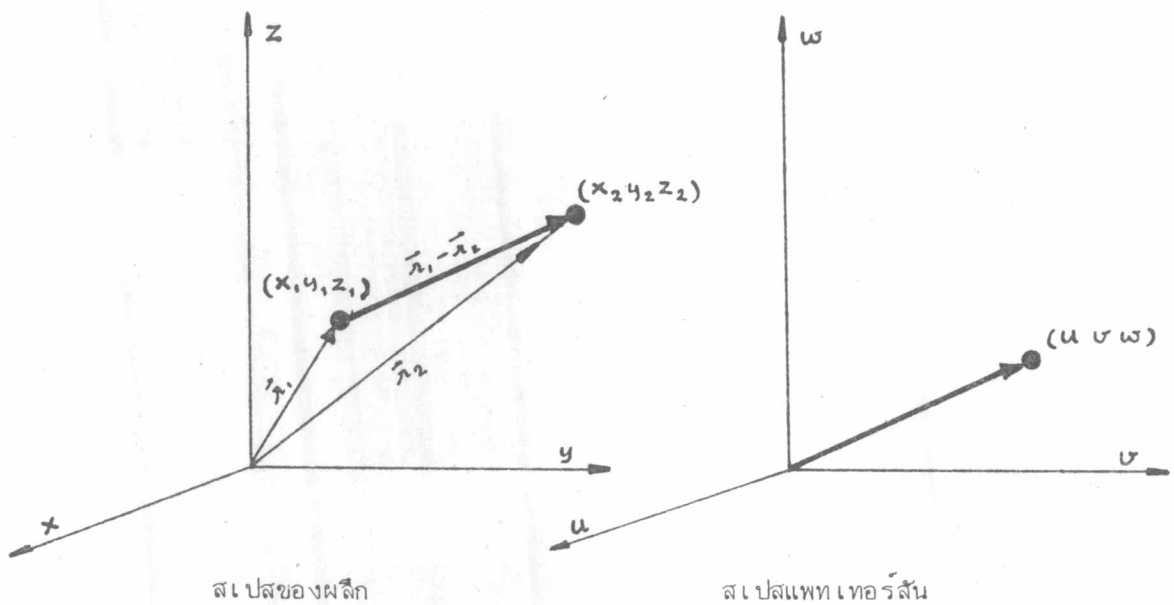
$$Q(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp [2\pi i(hu + kv + lw)] \quad (2-30)$$

ซึ่ง (u, v, w) เป็นผลต่างของตำแหน่งของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ที่ (x, y, z) กับที่ $(x + u, y + v, z + w)$

$$\text{หรือ } P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp [2\pi i(hu + kv + lw)] \quad (2-31)$$

จากสมการ (2-31) จะสามารถคำนวณฟังก์ชันแพทเทอร์สัน, $P(uvw)$ ได้ เมื่อทราบค่า $|F_{hkl}|^2$ และจากฟังก์ชันแพทเทอร์สันที่ได้นี้ จะนำไปสู่ตำแหน่งของอะตอม ต่อไป

สมมติว่า ในสเปซของผลึก (crystal space) มีอะตอมอยู่ที่ปลายเวกเตอร์ \vec{r}_1 , (x_1, y_1, z_1) และที่ปลายเวกเตอร์ \vec{r}_2 , (x_2, y_2, z_2) ดังนั้นที่ปลายของเวกเตอร์ทั้งสอง จะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง แต่ในสเปซแพทเทอร์สัน (Patterson space) จะมีค่าฟังก์ชันแพทเทอร์สันสูงที่ปลายของเวกเตอร์ $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$, (uvw) โดยที่ $u = x_2 - x_1$, $v = y_2 - y_1$, และ $w = z_2 - z_1$ ดังรูป 2-14



รูป 2-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งอะตอมในสเปซของผลึก กับค่าฟังก์ชันแพทเทอร์สันในสเปซแพทเทอร์สัน

ในการหาตำแหน่งอะตอม จะทำแผนภาพแพทเทอร์สัน (Patterson map) เพื่อหาค่า u , v , w ของฟังก์ชันแพทเทอร์สัน และใช้ความสัมพันธ์ที่ว่า

$$u = x_2 - x_1$$

$$v = y_2 - y_1$$

$$w = z_2 - z_1$$

คำนวณหาตำแหน่งอะตอม โดยที่ $(x_1 y_1 z_1)$ กับ $(x_2 y_2 z_2)$ อันเป็นตำแหน่งอะตอมนั้น จะมีความสัมพันธ์กันตามหมู่สมมาตรของผลึก