

การคำนวณโครงสร้าง

5.1 การหาค่าหน่วยเซลล์

นำฟิล์มที่ได้จากภาพถ่ายผลึกผง โดยกล้องกีแมียร์-เอกท์ของโลหะผลึกทั้ง 5 สาร วัดตำแหน่งของแต่ละเส้นสะท้อนใช้ เครื่องมือวัดที่ดัดแปลงมาจากเครื่อง วัดขยายรูปธรรมดา ทำให้ได้เกลบนฟิล์มขยาย 10 เท่า และสามารถอ่านได้ละเอียดถึง 0.01 มิลลิเมตร ข้อมูลที่ทำการวัดคือ ตำแหน่งเส้นรังสีปฐมภูมิ (primary beam) S_0 และตำแหน่งของเส้นสะท้อนทุกเส้นบนฟิล์ม เมื่อได้ข้อมูลที่ต้องการจึงเริ่มคำนวณตามลำดับขั้นดังนี้

ขั้นที่ 1 คำนวณข้อมูลการเลี้ยวเบนของผลึกผงเช่น มุมของแบรกก์ θ_0 , d_0 , $\sin^2 \theta_0$ โดยใช้ข้อมูลตำแหน่งเส้นสะท้อนทุกเส้นบนฟิล์มและเส้นสะท้อนของซิลิกอนเป็นเส้นมาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบหาค่าที่ต้องการ การคำนวณนี้ใช้โปรแกรม CSPHGUHA ซึ่งผลลัพธ์ของโปรแกรมจะแสดงค่า θ_0 , d_0 , $\sin^2 \theta_0$ ของแต่ละเส้นสะท้อนตามตารางที่ 5.1ก, ข, ค, ง และ จ.

ขั้นที่ 2 หาค่าดัชนี h, k, l ของเส้นสะท้อนทุกเส้นโดยวิธีการตามหัวข้อ 2.4 ในบทที่ 2 หาค่า A เฉลี่ยโดยคิดรวมทุกเส้นสะท้อนแล้วคำนวณค่า a จาก

$$A_{\text{เฉลี่ย}} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

ขั้นที่ 3 ใช้โปรแกรม CSPHCENE โดยป้อนข้อมูลค่า a, h, k, l (จากขั้นที่ 2) และค่า $\sin^2 \theta_0$ ของทุกจุดสะท้อนของโลหะผลึก คำนวณปรับหน่วยเซลล์อย่างละเอียดด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด ผลลัพธ์ของโปรแกรมจะแสดงค่า $\sin^2 \theta_c$, $\sin^2 \theta_0$ และ $\Delta \sin^2 \theta$ และหน่วยเซลล์ที่ปรับแล้วดังตารางที่ 5.2 ก, ข, ค, ง และ จ

ตารางที่ 5.1 แสดงผลที่ได้จากโปรแกรม CSPHGUHA

(ก)

$S_o = 6.83 \text{ mm.}$		$\text{Pb}_{0.8} \text{Ge}_{0.2} \text{Te}$		
$S(\text{m m.})$	$S-S_o(\text{mm.})$	θ_o	$\sin^2 \theta_o$	d_o
49.29	42.46	12.0878	0.04385	3.6784
55.94	49.11	13.9863	0.05841	3.1871
56.78	49.95			
76.91	70.08	19.9799	0.11675	2.2544
89.73	82.90			
93.55	86.72	24.7418	0.17517	1.8405
105.14	98.31			
108.07	101.24	28.8999	0.23356	1.5939
121.36	114.53	32.7071	0.29197	1.4256
127.86	121.03			
133.91	127.08	36.3027	0.35053	1.3011
140.52	133.69			
160.84	154.01			

(ข)

$S_o = 7.59 \text{ mm.}$		$\text{Pb}_{0.2} \text{Sn}_{0.6} \text{Ge}_{0.2} \text{Te}$		
$S(\text{mm.})$	$S-S_o (\text{mm.})$	θ_o	$\sin^2 \theta_o$	d_o
57.07	49.48	14.1800	0.06001	3.1445
57.23	49.64			
78.36	70.77	20.2681	0.12000	2.2236
90.19	82.59			
95.27	87.68	25.1056	0.18002	1.8155
105.58	97.99			
110.03	102.44	29.3301	0.23994	1.5726
123.60	116.01	33.2199	0.30014	1.4060
128.32	120.72			
136.32	128.73	36.8723	0.36004	1.2838
140.92	133.33			
161.12	153.53			

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ค)

$S_o = 3.66 \text{ mm.}$ $\text{Pb}_{0.4} \text{Sn}_{0.4} \text{Ge}_{0.2} \text{Te}$				
S (mm.)	S-S _o (mm.)	θ_o	$\sin^2 \theta_o$	d _o
52.93	49.27	14.1118	0.05945	3.1594
53.33	49.67			
74.10	70.44	20.1689	0.11888	2.2341
86.27	82.61			
90.94	87.28	24.9871	0.17843	1.8236
101.67	98.01			
105.62	101.96	29.1886	0.23784	1.5795
119.08	115.42	33.0429	0.29732	1.4127
124.41	120.75			
131.77	128.11	36.6792	0.35681	1.2896
137.07	133.41			
155.89	152.23	43.5993	0.47556	1.1170
157.34	153.68			

(1)

$S_o = 2.26 \text{ mm.}$		$\text{Pb}_{0.6} \text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.2} \text{Te}$		
$S(\text{mm.})$	$S-S_o$ (mm.)	θ_o	$\sin^2 \theta_o$	d_o
44.59	42.32	12.1329	0.04418	3.6650
51.26	49.00	14.0454	0.05890	3.1740
51.88	49.62			
72.33	70.07	20.0796	0.11787	2.2436
84.80	82.54			
89.04	86.78	24.8654	0.17681	1.8319
100.20	97.94			
103.65	101.39	29.0504	0.23579	1.5864
117.00	114.74	32.8754	0.29465	1.4191
122.92	120.66			
129.58	127.32	36.4812	0.35350	1.2956
135.53	133.27			
155.86	153.60			

(๑)

$S_0 = 8.88$		$\text{Sn}_{0.8} \text{Ge}_{0.2} \text{Te}$		
S (mm.)	S-S ₀ (mm.)	θ_0	$\sin^2 \theta_0$	d ₀
58.52	49.64			
58.61	49.73	14.2575	0.06065	3.1277
80.01	71.13	20.3823	0.12130	2.2117
91.41	82.53			
97.01	88.13	25.2474	0.18193	1.8060
106.81	97.93			
111.86	102.98	29.4999	0.24248	1.5643
125.48	116.60	33.4040	0.30309	1.3992
129.56	120.68			
138.33	129.45	37.0923	0.36373	1.2772
142.20	133.32			
162.38	153.50			
162.82	153.94	44.1390	0.48497	1.1061

ตารางที่ 5.2 แสดงค่า $\sin^2\theta_o$, $\sin^2\theta_c$ จากโปรแกรมCSPHCENE

ก. $\text{Pb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$,

ข. $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$

ค. $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$

ง. $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$

และ จ. $\text{Sn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$

(ก)

h	k	l	$\sin^2\theta_o$	$\sin^2\theta_c$	$\Delta \sin^2\theta \times 10^{-5}$
1	1	1	0.043850	0.043799	5.1
2	0	0	0.058410	0.058399	1.1
2	2	0	0.116750	0.116798	-4.8
2	2	2	0.175170	0.175197	-2.7
4	0	0	0.233560	0.233596	-3.6
4	2	0	0.291970	0.291995	-2.5
4	2	2	0.350530	0.350394	13.6

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ข)

h	k	l	$\sin^2 \theta_o$	$\sin^2 \theta_c$	$\Delta \sin^2 \theta \times 10^{-5}$
1	1	1	0.044180	0.044196	-1.6
2	0	0	0.058900	0.058928	-2.8
2	2	0	0.117870	0.117857	1.3
2	2	2	0.176810	0.176785	2.5
4	0	0	0.235790	0.235714	7.6
4	2	0	0.294650	0.294642	0.8
4	2	2	0.353500	0.353570	-7.1

(ค)

h	k	l	$\sin^2 \theta_o$	$\sin^2 \theta_c$	$\Delta \sin^2 \theta \times 10^{-5}$
2	0	0	0.059450	0.059459	-0.9
2	2	0	0.118880	0.118917	-3.7
2	2	2	0.178430	0.178376	5.4
4	0	0	0.237840	0.237834	0.5
4	2	0	0.297320	0.297293	2.7
4	2	2	0.356810	0.356752	5.8
4	4	0	0.475560	0.475669	-10.9

(๓)

h	k	l	$\sin^2 \theta_o$	$\sin^2 \theta_c$	$\Delta \sin^2 \theta \times 10^{-5}$
2	0	0	0.060010	0.060008	0.2
2	2	0	0.120000	0.120015	-1.5
2	2	2	0.180020	0.180023	-0.3
4	0	0	0.239940	0.240030	-9.1
4	2	0	0.300140	0.300038	10.2
4	2	2	0.360040	0.360046	-0.6

(๔)

h	k	l	$\sin^2 \theta_o$	$\sin^2 \theta_c$	$\Delta \sin^2 \theta \times 10^{-5}$
2	0	0	0.060650	0.060626	2.4
2	2	0	0.121300	0.121252	4.8
2	2	2	0.181930	0.181878	5.2
4	0	0	0.242480	0.242504	-2.4
4	2	0	0.303090	0.303129	-4.0
4	2	2	0.363730	0.363755	-2.5
4	4	0	0.484970	0.485007	-3.7

ผลการคำนวณจากโปรแกรม CSPHCENE ตามตารางที่ 5.2 ก, ข, ค, ง และ จ ปรากฏว่าได้หน่วยเซลล์อย่างละเอียดของโลหะผสมที่เตรียมได้ ดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 แสดงหน่วยเซลล์ของโลหะผสม

โลหะผสม	หน่วยเซลล์ (Å)	ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน
$Pb_{0.8}Ge_{0.2}Te$	6.3751	0.0004
$Pb_{0.6}Sn_{0.2}Ge_{0.2}Te$	6.3464	0.0003
$Pb_{0.4}Sn_{0.4}Ge_{0.2}Te$	6.3180	0.0002
$Pb_{0.2}Sn_{0.6}Ge_{0.2}Te$	6.2891	0.0003
$Sn_{0.8}Ge_{0.2}Te$	6.2569	0.0002

5.2 การคำนวณข้อมูลเบื้องต้นของโครงสร้างผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยว

5.2.1 การคำนวณแฟคเตอร์โครงสร้าง

จากข้อมูลความเข้มรังสีเอ็กซ์ของจุดสะท้อนที่วัดได้บนภาพถ่ายไวซีเซนเบอร์ริก

นำมาคำนวณแก่แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญ ซึ่งทำให้ค่าความเข้มที่วัดได้ต่างไปจากที่เป็นจริง ค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนกับแฟคเตอร์โครงสร้างมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$|F_o|_{hkl}^2 \propto I_{hkl} \quad (5.1)$$

$$\text{หรือ } |F_o|_{hkl} = \left(\frac{I_{hkl}}{LPA} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

โดยที่ I_{hkl}	คือความเข้มเปรียบเทียบ (relative intensity) ของจุดสะท้อนที่ h, k, l จากการทดลอง
$ F_o _{hkl}$	คือจำนวน แฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง
L	คือแฟคเตอร์ลอเรนทซ์ มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{\sin 2\theta}$
P	คือแฟคเตอร์โพลาไรเซชันมีค่าเท่ากับ $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$
A	คือแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

การคำนวณแก้อัตลักษณ์ความเข้มให้ถูกต้อง ใช้โปรแกรม CSPHABSW (แสดงไว้ใน

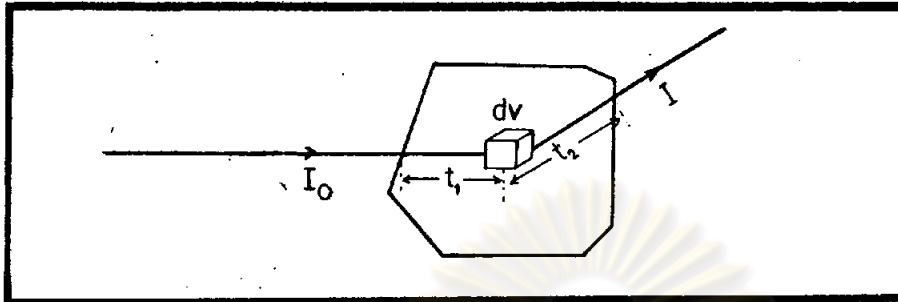
ภาคผนวก ก)

5.2.2 การคำนวณแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

การคำนวณค่า A (มานัส มงคลสุข, 2523) มีวิธีการคำนวณได้ 3 แบบคือ การคำนวณที่ลุ่มมุดิให้ผลึกมีรูปทรงเป็นทรงกระบอก, ทรงกลมและแบบสุดท้ายคือคำนวณจากผลึกจำลองที่มีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงผลึกจริงมากที่สุด ในการทดลองนี้ เราใช้แบบสุดท้ายโดยหา A จากรูปที่ 5.2 ได้

$$A = \frac{1}{V} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\mu(t_1 + t_2)} dv \quad (5.3)$$

ในที่นี้ t_1, t_2	เป็นระยะที่รังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก
V	เป็นปริมาตรของก้อนผลึก
μ	เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เชิงเส้นของสาร



รูปที่ 5.2 แสดงระยะทางของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบและเลี้ยวเบนจากผลึก

จากสมการ (5.3) จะเห็นได้ว่าค่า A ขึ้นอยู่กับค่า μ และระยะ t_1, t_2 รวมทั้งปริมาตร V ด้วย ดังนั้นจึงต้องคำนวณหาค่า μ (Wolfson, 1970) ซึ่งปกติสารที่ใช้ศึกษามักอยู่ในรูปสารประกอบ ดังนั้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้นจึงมักเขียนในรูปผลรวมของธาตุดังสมการ

$$\mu_{\text{compound}} = \sum \mu_{\text{element}} = \sum \mu_m \rho_p \quad (5.4)$$

เมื่อ μ_m คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (mass absorption coefficient)

และ ρ_p คือสัดส่วนความหนาแน่นของธาตุที่รวมตัวเป็นสารประกอบ

สำหรับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลเปิดหาได้จาก International Table Vol. IV ค่า μ_m ของ Pb, Sn, Ge และ Te มีค่าเท่ากับ 122.8, 31.18, 60.47 และ 33.92 (ซม)²/กรัม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่า ρ_p ต้องคำนวณหา ก่อนโดย ρ_p มีค่าสัมพันธ์กับความหนาแน่นผลึกดังนี้

$$\rho_p = D \cdot P \quad (5.5)$$

เมื่อ D เป็นความหนาแน่นของผลึก

P เป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักอะตอมแต่ละชนิดต่อน้ำหนักอะตอมรวมในสารประกอบ

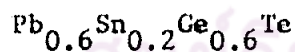
จากหัวข้อ 4.5 ได้ค่า D_m ซึ่งเป็นค่าจากการทดลองเท่ากับ 8.04 กรัมต่อ
 ซม.³ และใช้ค่า D_m นี้คำนวณจำนวนหน่วยสูตร (formula unit) ในหนึ่งหน่วย
 เซลล์ โดยคำนวณจาก

$$Z = \frac{D V_u}{m \times 1.66 \times 10^{-24}}$$

โดยที่ m คือน้ำหนักโมเลกุลของผลึกมีค่าเท่ากับ 290.196
 V_u คือปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์มีค่าเท่ากับ
 255.612×10^{-24} ลบ.ซม.
 Z คือจำนวนหน่วยสูตร

จากการคำนวณได้ค่า $Z = 4.27$ แต่เนื่องจากค่า Z ต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม
 ดังนั้น Z จึงมีค่าเท่ากับ 4 เมื่อนำค่านี้กลับไปแทนในสมการ (5.6) เพื่อคำนวณค่า D_x
 ปรากฏว่าได้ค่า $D_x = 7.54$ กรัมต่อ ซม.³ ซึ่งเป็นค่าที่เราต้องการใช้เพื่อหาค่า ρ_p
 ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 แสดงสัดส่วนน้ำหนักอะตอมต่อน้ำหนักรวมและ ρ_p ของโลหะผสม

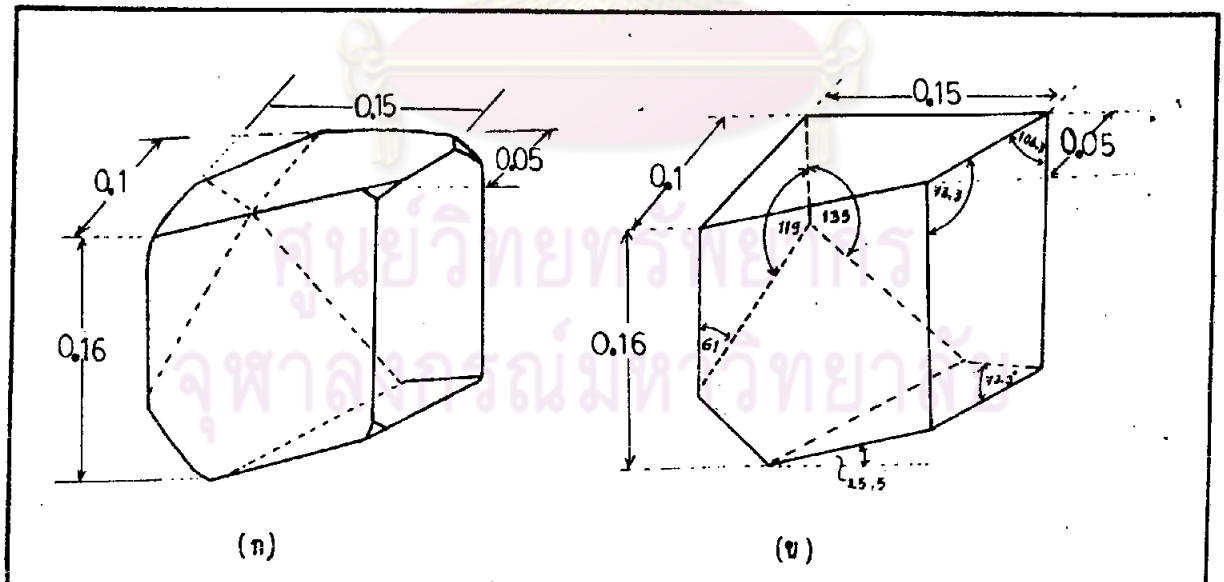


อะตอม	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักอะตอมใน 1 โมเลกุล	P	ρ_p
Pb	207.21	$207.21 \times 0.6 = 124.326$	0.43	3.2422
Sn	118.7	$118.7 \times 0.2 = 23.74$	0.05	0.377
Ge	72.6	$72.6 \times 0.2 = 14.52$	0.44	3.3176
Te	127.61	$127.61 \times 1 = 127.61$	0.08	0.6032

น้ำหนักโมเลกุล = 290.196

เมื่อแทนค่า ρ_p และ μ_m ลงในสมการ (5.4) จะได้ค่า $\mu = 815$ (ซม.)⁻¹ ในการหาค่า t_1 และ t_2 รวมทั้งค่า V นั้นไม่สามารถวัดได้โดยตรง ทั้งนี้เนื่องจากผลึกที่เตรียมไว้ไม่ได้อยู่ในรูปทรงเรขาคณิตที่สามารถคำนวณหาปริมาตรได้โดยง่ายรวมทั้งขณะที่ผลึกกำลังอบรังสีเอ็กซ์นั้นค่า t_1 และ t_2 จะเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา ดังนั้นจึงต้องหาวิธีจำลองรูปร่างของผลึกเดี่ยวและหาค่าดัชนีของระนาบที่ปิดล้อมผลึกรวมทั้งหาระยะจากจุดกำเนิดถึงระนาบที่ปิดล้อมผลึกนี้ เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการคำนวณแก้แฟคเตอร์การูดกลืนรังสีเอ็กซ์

ในการแก้แฟคเตอร์การูดกลืนของผลึกเดี่ยว เราได้เลือกวิธีจำลองรูปร่างผลึกเดี่ยว ทั้งนี้เนื่องจากผลึกเดี่ยวที่เลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นก้อนหลายเหลี่ยมด้านไม่เท่ากัน ดังรูป 5.3 (ก) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์วัดระยะของด้านที่ล้อมรอบผลึกแล้วคำนวณมุมของแต่ละระนาบที่ปิดล้อมผลึกและจำลองแบบผลึกที่ใกล้เคียงผลึกเดิมดังรูปที่ 5.3 (ข) ซึ่งได้แสดงระยะรวมทั้งมุมภายในรูปแบบจำลองนี้ ในการหาดัชนีระนาบที่ปิดล้อมผลึกที่คำนวณได้

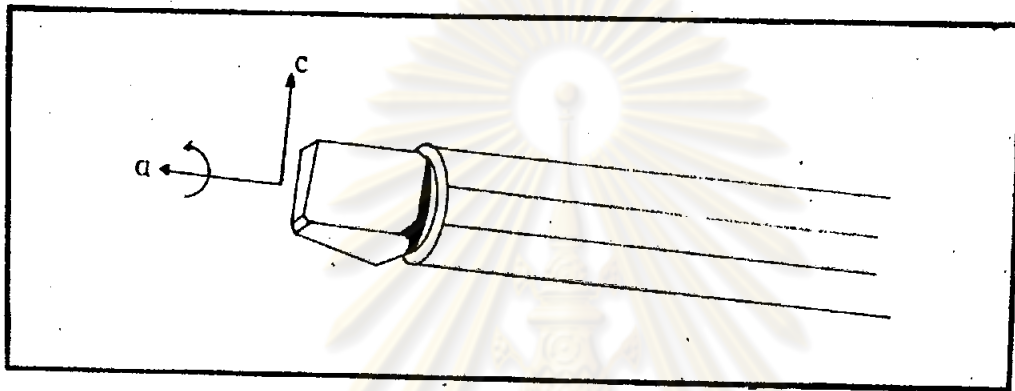


รูปที่ 5.3 (ก) แสดงรูปร่างและขนาด (มิลลิเมตร) ของผลึกเดี่ยวที่เลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้

รูปที่ 5.3 (ข) แสดงแบบจำลองของผลึกที่มีรูปร่างและขนาด (มิลลิเมตร) ที่ใกล้เคียงผลึกเดิม



จากรูปแบบจำลองนี้ ถือว่าเป็นค่าดัชนีของระบบที่ปิดล้อมผลึกจริง ในการหาดัชนีของระบบก่อนอื่นต้องกำหนดแกนของหน่วยเซลล์ของผลึกจำลอง โดยการส่องดูผ่านกล้องจุลทรรศน์จะได้ว่า แกนหมุน a อยู่ในลักษณะดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 แสดงผลึกหมุนรอบแกน a ตั้งอยู่ที่มุม 124° โดยมีแกน c ตั้งฉากกับทิศทางของลำรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึกพุ่งออกจากกระดาษ

การกำหนดแกน b และ c หาได้จากภาพถ่ายไวซ์เซนเบอร์กเลย์เออร์ที่คู่ขนาน โดยพิจารณาจากมุมที่แต่ละแกนผลึกส่วนกลับ (reciprocal axis) หมุนเข้าไปตัดลำรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากระบบที่กำลังพิจารณาเป็นระบบคิวบิก ดังนั้นแกน b^* และ c^* ในระบบแกนผลึกส่วนกลับจึงเหมือนกับในแกนผลึกจริงที่กำลังพิจารณานั้นเอง หลังจากกำหนดแกนผลึก a, b และ c ได้แล้วต่อไปพิจารณาระนาบต่าง ๆ ที่ปิดล้อมผลึกซึ่งมีทั้งหมด 7 ระนาบจากรูปที่ 5.5 ระนาบ ABCDE ตัดแกน a ที่ X แกน b ที่ ∞ และแกน c ซึ่งต่อมาตัดที่ Z จากรูปสามเหลี่ยมมุมฉาก ZXK จะได้

$$\frac{z}{x + 0.15} = \tan 25.5 \tag{5.7}$$

เมื่อ $z = ZK$ และ $x = GX$

แต่ระนาบนี้ต้องมีค่าตั้งเป็น $h \perp l$ ดังนั้น

$$\frac{z}{x} = \frac{c/l}{a/h}$$

แต่ $a = c$ จึงได้ $\frac{h}{l} = \frac{z}{x}$ หรือ $z = \frac{hx}{l}$ แทนในสมการ (5.7) ได้

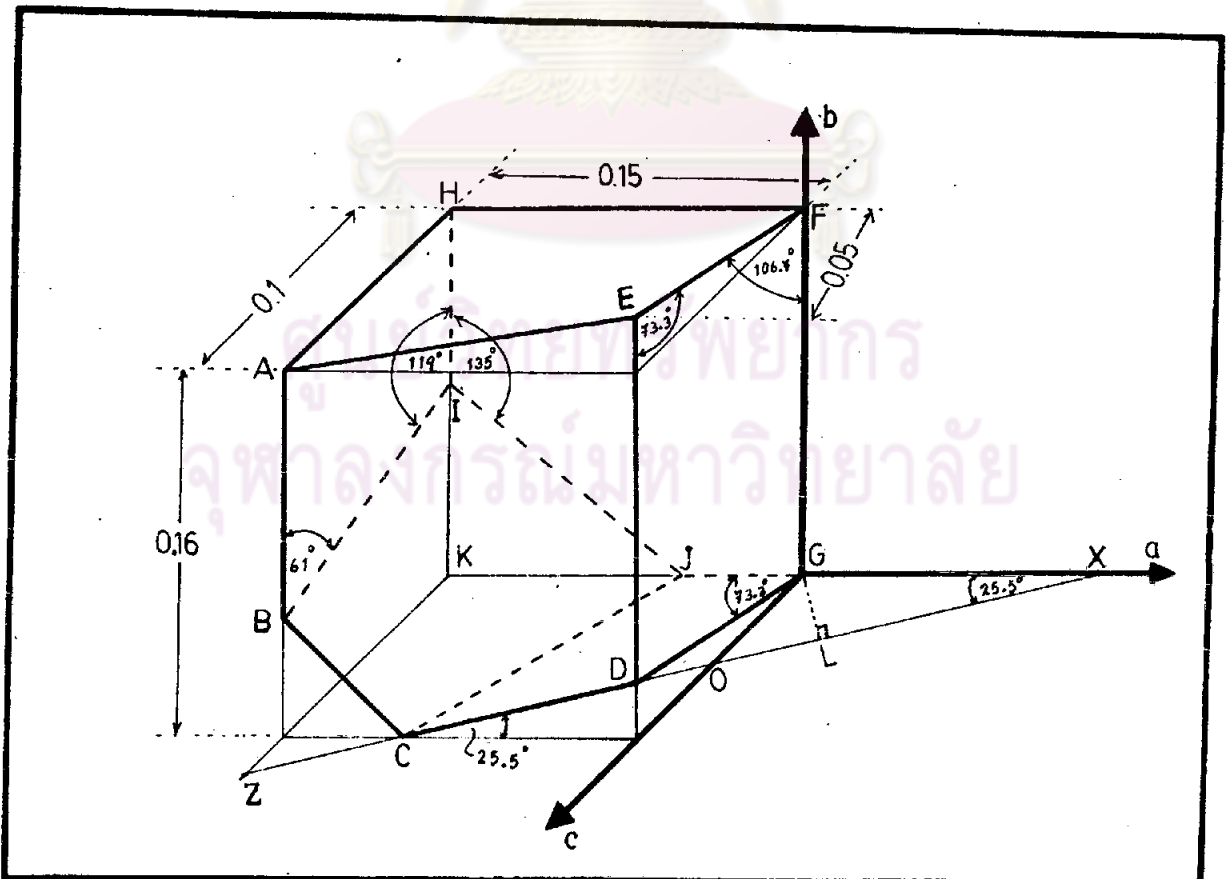
$$\frac{h}{l} \left(\frac{x}{x + 0.5} \right) = \tan 25.5 \quad (5.8)$$

พิจารณาสัมเหลี่ยมมุมฉาก OGX จะได้

$$\frac{0.05}{x} = \tan 25.5$$

$$x = \frac{0.05}{\tan 25.5}$$

$$= 0.105 \text{ แทนในสมการ (5.8) ได้}$$



รูปที่ 5.5 แสดงการกำหนดแกนต่าง ๆ ลงในผลึกจำลองและระนาบที่ปิดล้อมผลึก

$$\frac{h}{1} \left(\frac{0.105}{0.105 + 0.15} \right) = \tan 25.5$$

$$\frac{h}{1} = \frac{0.255}{0.105} \tan 25.5$$

$$= 1.15$$

$$= \frac{8}{7}$$

นั่นคือเมื่อ h มีค่าเป็น 8, 1 จะมีค่าเป็น 7 และ k จะมีค่าเป็น 0 ดังนั้น
 ดัชนีของระนาบ ABCDE จึงเป็น (8 0 7) ส่วนระนาบอื่น ๆ หาได้ในทำนองเดียวกัน
 ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 5.5 และระนาบ ABCDE อยู่ห่างจากจุดกำเนิด (จุด G)
 คือระยะ GL ซึ่งหา ได้จาก

$$GL = x \sin 25.5$$

$$= 0.105 \sin 25.5$$

$$= 0.045 \text{ มิลลิเมตร}$$

สำหรับระยะจากจุด G ถึงระนาบอื่น ๆ ก็หาได้ในทำนองเดียวกันโดยได้แสดง
 ไว้ในตารางที่ 5.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.5 แสดงค่าดัชนีผลเลเซอร์ของระนาบที่ปิดล้อมผลึกและระยะจากจุดกำเนิดถึงระนาบ

ชื่อระนาบ	h	k	l	ระยะจากจุดกำเนิดถึงระนาบ (มิลลิเมตร)	หมายเหตุ
ABCDE	8	0	7	0.045	ผ่านจุดกำเนิด
DEFG	10	0	1	0.0	
GFHIJ	0	0	$\bar{1}$	0.0	
CDGJ	0	$\bar{1}$	0	0.0	
AEFH	0	1	0	0.16	
HABI	$\bar{1}$	0	0	0.15	
BCJI	$\bar{18}$	9	5	0.0438	

เมื่อได้ข้อมูลต่าง ๆ สำหรับใช้คำนวณแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แล้วนำไปคำนวณแก้ข้อมูลความเข้ม ผลการคำนวณได้ค่าขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต $|F_o|_{hkl}$ ซึ่งจะใช้เป็นข้อมูลหลักสำหรับหาโครงสร้างผลึกต่อไป สำหรับการคำนวณแก้ข้อมูลความเข้มใช้โปรแกรม CSPHABSW ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้แก้ค่าความเข้มรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบนเนื่องจากแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึกรวมทั้งแฟคเตอร์ลอเรนซ์และโพลาไรเซชันด้วย ในการคำนวณได้ทดสอบหาขนาดของกริด (grid size) ที่เหมาะสมเพื่อให้การคำนวณขนาดของผลึกในโปรแกรมได้ใกล้เคียงกับขนาดของผลึกจำลองที่สุด

ในการทดสอบขนาดของกริดได้ทำการวัดความเข้มทุกจุดบนภาพถ่ายไวซ์เช่นเบอร์รักจำนวน 72 จุด นำไปคำนวณโดยโปรแกรม CSPHABSW ใช้ขนาดของกริดต่าง ๆ กันและได้เลือกจุดที่ลมนัยกันด้วยสมมาตรมาพิจารณาค่า R โดย $R = \frac{\sum_i |F_i^2 - F_{av}^2|}{\sum_i F_i^2}$ จากการทดสอบพบว่าขนาดของกริดที่เหมาะสมคือ ขนาด $4 \times 6 \times 2$ โดยให้ค่า R ต่ำที่สุด

5.3 การคำนวณข้อมูลเบื้องต้นของโครงสร้างผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผง

ในกรณีของผลึกผง (Cullity, 1978) อ่าพจนานุกรมของโครงสร้างสังเกตหาได้จาก

$$|F_o|_{hkl} = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L.P.m}} \quad (5.9)$$

โดย I_{hkl} คือความเข้มอินทิเกรตสัมพัทธ์ (relative integrate intensity) ของเส้นสะท้อนที่ $h k l$

L.P. คือแฟคเตอร์ลอเรนซ์และโพลาไรเซชัน มีค่าเท่ากับ $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$

m คือแฟคเตอร์พหุคูณ

สำหรับ $|F_o|_{hkl}$ ของผลึกผงสามารถคำนวณได้โดยตรงจากสมการ (5.9)

โดยค่าแก้เนื่องจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงไม่ได้นำมาคิดเพราะในเครื่องดิฟแฟรกโต

มิเตอร์ ค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ถือว่ามีค่าน้อย เนื่องจากผลึกผงตัวอย่างมีความหนาน้อยมากจึง

ไม่มีผลต่อค่าความเข้มอินทิเกรตเปรียบเทียบมากนัก นอกจากนี้ แฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่มี

ผลต่อความเข้มของรังสีเอ็กซ์ เลี้ยวเบนทุกเส้นสะท้อนยังมีค่าเท่ากัน

ดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.5

5.4 การคำนวณหาตำแหน่งอะตอม

ตำแหน่งอะตอมอาจพิจารณาได้จากค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Stout & Jensen, 1968) ซึ่งเขียนเป็น

$$\rho(x,y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_o \right|_{hkl} e^{i\alpha_{hkl} - 2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.10)$$

ในที่นี้ $\rho(x, y, z)$ คือความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง (x, y, z)

V คือปริมาตรในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก

α_{hkl} คือเฟสของแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต

x, y, z เป็นโคออร์ดิเนตเศษส่วน (fractional coordinate)

มีค่าเท่ากับ $\frac{X}{a}, \frac{Y}{b}, \frac{Z}{c}$ ตามลำดับ เมื่อ a, b

และ c เป็นพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ตรงตาม a, b, c

และ x, y, z เป็นโคออร์ดิเนตสัมบูรณ์ (absolute coordinate)

สมการ (5.10) จะเห็นได้ว่าต้องทราบขนาดของเฟสของแฟคเตอร์โครงสร้าง แต่จากสมการ (5.9) จะพบว่า เราทราบแต่ขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างเท่านั้น สิ่งไม่เพียงพอที่จะนำมาคำนวณโครงสร้างผลึกหรือคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้

เอ. แอล. แพทเทอร์สัน (A. L. Patterson) ได้เสนอวิธีแก้ปัญหาเฟส

โดยคิดคำนวณผลคูณของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สองตำแหน่งทำให้เกิดเป็นฟังก์ชันใหม่ ที่ไม่มีเทอม α_{hkl} รวมอยู่ด้วยเรียกฟังก์ชันนี้ว่า ฟังก์ชันแพทเทอร์สัน (Patterson function) เขียนได้ว่า

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_o \right|_{hkl}^2 e^{2\pi i (hu+kv+lw)} \quad (5.11)$$

โดยที่ $P(u, v, w)$ คือฟังก์ชันแพทเทอรสัน

u, v, w คือโคออร์ดิเนตในสี่เหลี่ยมของแพทเทอรสันมีค่าเท่ากับ $x_1 - x_2$, $y_1 - y_2$ และ $z_1 - z_2$ ตามลำดับ เมื่อ (x_1, y_1, z_1) และ (x_2, y_2, z_2) เป็นตำแหน่ง 2 ตำแหน่งที่กำลัพิจารณาผลคูณความหนาแน่นอิเล็กตรอน

จะเห็นฟังก์ชันแพทเทอรสันเกี่ยวข้องกับโครงสร้างผลึกอย่างชัดเจนโดยสมมุติให้หน่วยเซลล์มีอะตอมที่ถือเป็นจุด (point atom) อะตอม 1 อยู่ที่ x_1, y_1, z_1 และอะตอม 2 อยู่ที่ x_2, y_2, z_2 ค่าฟังก์ชันที่ปลายเวกเตอร์ระหว่างอะตอม 1 และ 2 จะมีค่าแน่นอน (finite) และได้พิคมีน้ำหนัก $= \frac{Z_1 Z_2}{1 \cdot 2}$ เมื่อ Z_1, Z_2 คือ ตัวเลขอะตอม 1 และ 2 ตามลำดับ ดังนั้นพิคของแพทเทอรสันจึงแทนเวกเตอร์ระหว่างอะตอม และจะมีหนึ่งพิคของแพทเทอรสันสำหรับทุก ๆ หนึ่งคู่ ของอะตอมในหน่วยเซลล์ ส่วนความสูงของพิคนี้จะเป็นปฏิภาคกับ $Z_1 Z_2$ ดังนั้นการคำนวณฟังก์ชันแพทเทอรสันจึงสามารถหาตำแหน่งอะตอมในผลึกได้ โดยเฉพาะตำแหน่งอะตอมโลหะหนักโดยไม่ต้องคำนึงถึงเฟสของแพคเตอร์โครงสร้างเลย แต่ในการคำนวณฟังก์ชันแพทเทอรสันใน 3 มิติ ตามสมการ (5.11) นั้นยุ่งยากเกินไป การคำนวณใน 2 มิติจะสะดวกกว่าและยังให้ผลเหมือนการคำนวณใน 3 มิติ ในการคำนวณฟังก์ชันแพทเทอรสันใน 2 มิตินั้นเราใช้ภาคตัดฮาร์เกอร์ (Harker section) มาพิจารณาผลึก $Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2} Te$ โดยดูจากโคออร์ดิเนตในหมู่สมมาตรสามมิติ $Fm3m$ (Brebrick, 1971) เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเดียวกับ $NaCl$ การทดลองพบว่ามีจำนวนหน่วยสูตรในหนึ่งหน่วยเซลล์เป็น 4 หน่วยสูตรนั่นคือ จะมีอะตอม ($Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2}$) 4 อะตอม และ Te อีก 4 อะตอมรวมเป็น 8 อะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์พบว่าค่าโคออร์ดิเนตของตำแหน่งอะตอมควรอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4a สำหรับโลหะ ($Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2}$) ซึ่งมี 4 ตำแหน่งคือ $0 \ 0 \ 0$, $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$, $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$ และ $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$ สำหรับโลหะ Te อยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4b ซึ่งมี 4 ตำแหน่งคือ $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$, $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$, $0 \ \frac{1}{2} \ 0$ และ $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$

เพื่อทดสอบหาตำแหน่งอะตอมของโลหะผสม $Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2} Te$ โดยใช้ตำแหน่งพิเศษ 24 e ซึ่งมี 24 ตำแหน่ง คือ $x00, 0x0, 00x, \bar{x}00, 0\bar{x}0, 00\bar{x}$ เป็น 6 ตำแหน่ง รวมกับตำแหน่งเทียบเท่า เนื่องจากเฟสเช่นเตอร์อีก 4 ตำแหน่งคือ $+ (000, 0\frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ รวมเป็น 24 ตำแหน่ง

โดยใช้ค่าโคออร์ดิเนต 24 ค่านี้ พิจารณาเวกเตอร์ฮาร์เกอร์ (Harker vector) ซึ่งแสดงไว้บางส่วนตามตารางที่ 5.6 ผลปรากฏว่าภาคตัดฮาร์เกอร์ที่ใช้คำนวณได้คือ $P(u, v, 0), P(u, 0, w)$ และ $P(0, v, w)$ นอกจากนี้ยังอาจใช้เส้นฮาร์เกอร์ (Harker line) คำนวณ $P(u, 0, 0); P(0, v, 0)$ และ $P(0, 0, w)$ ได้เช่นกัน จากการคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สัน $P(u, v, 0)$ และ $P(u, 0, w)$ พบว่าได้แผนภาพที่เป็นรูปแบบเดียวกันจึงเลือกมาแสดงเฉพาะ $P(u, v, 0)$ ดังรูปที่ 5.6 ใช้ค่า $u = 0$ ถึง 0.5 และ $v = 0$ ถึง 0.5 โดยที่ $w = 0$

การคำนวณใช้โปรแกรม CSPHFOUR ใช้ข้อมูล F_o^2 ที่ได้จากโปรแกรม CSPHABSW hkl

จากรูปที่ 5.6 พบว่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $(0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0)$ และ $(0, 0.5, 0)$ เป็น 9 9 9 ทั้งหมด ดังนั้นการที่จะพิจารณาว่าพีคไหนเป็นพีคที่เกิดจากอะตอมอะไรนั้น จึงยากต่อการพิจารณา วิธีที่พอจะอนุมานได้ว่าพีคไหนเกิดจากอะตอมอะไรนั้นก็โดยการเทียบเคียงกับโครงสร้างของ NaCl ซึ่งถ้าให้อะตอมของ $(Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2})$ แทนตำแหน่งอะตอมของ Na คือ อยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ 4 a $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ และอะตอมของ Te อยู่แทนตำแหน่งของ Cl คือ ที่ตำแหน่งพิเศษ 4b $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0$ และ $0, 0, \frac{1}{2}$ จากการพิจารณาแผนภาพแพทเทอร์สัน $P(u, v, 0)$ ที่คำนวณได้ดังรูปที่ 5.6 พบว่าเวกเตอร์ฮาร์เกอร์ $(x, x, 0)$ จะสอดคล้องกับตำแหน่งของพีค $(0.5, 0.5, 0)$ และ $(0, 0, 0)$ จะได้ว่า $x = 0$ หรือ $x = \frac{1}{2}$ เมื่อแทนค่า $x = 0$ ลงในตำแหน่งพิเศษ 24 e

จะลดจำนวนอะตอมลงมาจาก 24 ตำแหน่งเหลือ 4 ตำแหน่ง คือได้ตำแหน่งพิเศษ 4a ซึ่งตรงกับตำแหน่งของ Na ซึ่งเป็นตำแหน่งของอะตอม ($\text{Pb}_{0.6} \text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.2}$) ทำนองเดียวกันแทนค่า $x = \frac{1}{2}$ ในตำแหน่งพิเศษ 24 e จะได้ตำแหน่ง Te ตรงกับตำแหน่ง Cl เมื่อนำตำแหน่งอะตอม ($\text{Pb}_{0.6} \text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.2}$) และ Te ที่ได้ไปทดลอบโดยคำนวณการสังเคราะห์ F_o (F_o -synthesis) และการสังเคราะห์ F_c (F_c -synthesis) ได้แผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนสังเกตุกับแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนคำนวณดังรูปที่ 5.7 และ 5.8 ตามลำดับ

จากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนสังเกตุและแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนคำนวณปรากฏว่าได้ตำแหน่งอะตอม $\text{Pb}_{0.6} \text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.2}$ และ Te อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน ทั้งสองแผนภาพได้ผลตามที่คาดไว้ข้างต้นทุกประการ

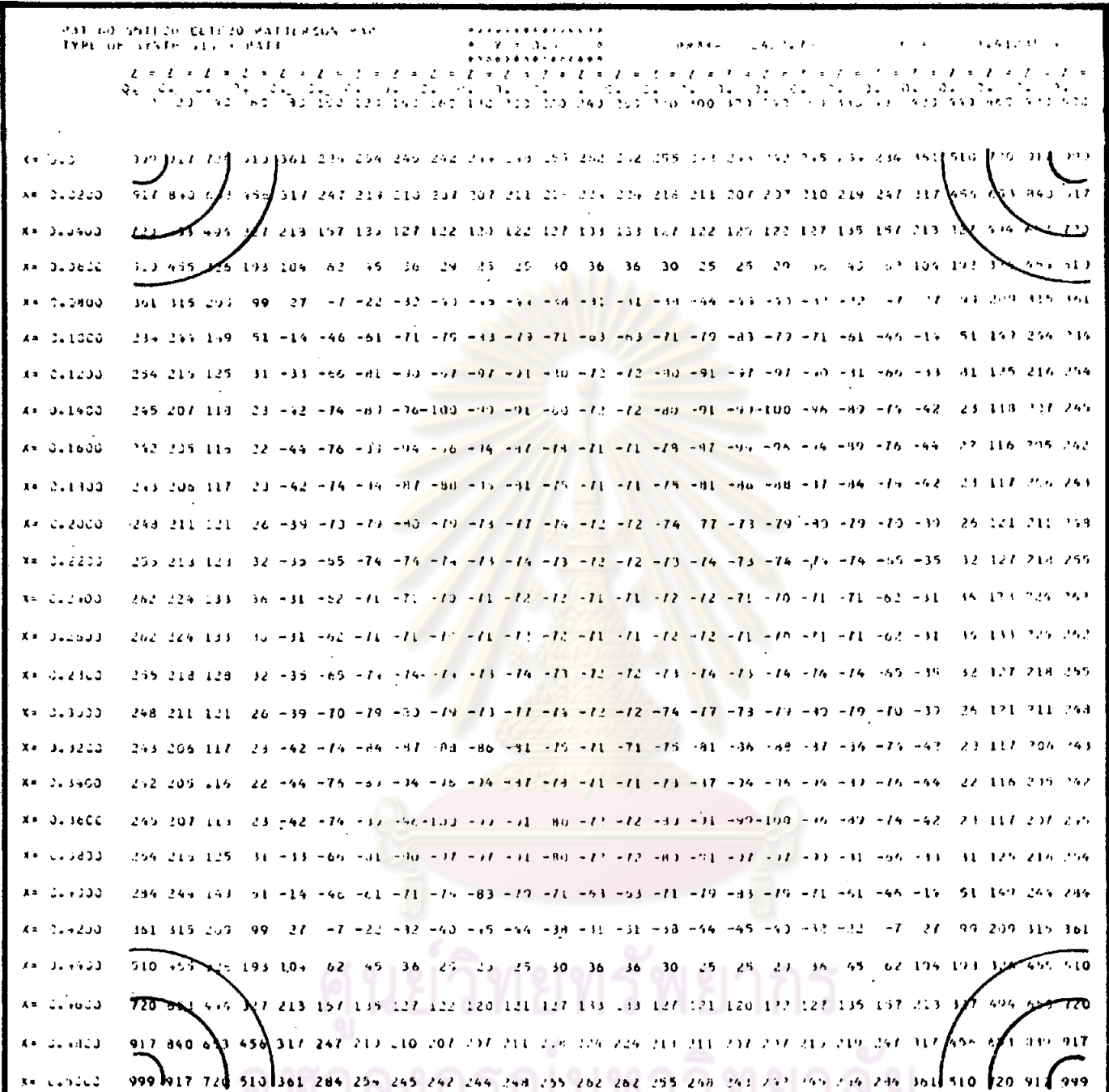
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.6 แสดงเวกเตอร์อาร์เกอริที่ตำแหน่งพิเศษ 24 e ของหมู่สมมาตรสามมิติ $Fm3m$

	$x, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, 0, x$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, \bar{x}$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$x, 0, 0$	$0, 0, 0$	$-x, x, 0$	$-x, 0, x$	$-2x, 0, 0$	$-x, -x, 0$	$-x, 0, -x$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$0, x, 0$	$x, -x, 0$	$0, 0, 0$	$0, -x, x$	$-x, -x, 0$	$0, -2x, 0$	$0, -x, -x$	$x, -x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$0, 0, x$	$x, 0, -x$	$0, x, -x$	$0, 0, 0$	$-x, 0, -x$	$0, -x, -x$	$0, 0, -2x$	$x, \frac{1}{2}, -x+\frac{1}{2}$
$\bar{x}, 0, 0$	$2x, 0, 0$	$x, x, 0$	$x, 0, x$	$0, 0, 0$	$x, -x, 0$	$x, 0, -x$	$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$0, \bar{x}, 0$	$x, x, 0$	$0, 2x, 0$	$0, x, x$	$-x, x, 0$	$0, 0, 0$	$0, x, -x$	$x, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$0, 0, \bar{x}$	$x, 0, x$	$0, x, x$	$0, 0, 2x$	$-x, 0, x$	$0, -x, x$	$0, 0, 0$	$x, \frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}$
$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-x, x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-x, -\frac{1}{2}, x-\frac{1}{2}$	$-2x, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-x, -x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-x, -\frac{1}{2}, -x-\frac{1}{2}$	$0, 0, 0$
$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$x-\frac{1}{2}, -x, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -x, x-\frac{1}{2}$	$-x-\frac{1}{2}, -x, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -2x, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -x, -x-\frac{1}{2}$	$x-\frac{1}{2}, -x+\frac{1}{2}, 0$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$	$x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -x$	$-\frac{1}{2}, x-\frac{1}{2}, -x$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0$	$-x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -x$	$-\frac{1}{2}, -x-\frac{1}{2}, -x$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -2x$	$x-\frac{1}{2}, 0, -x+\frac{1}{2}$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 5.6 แสดงแผนภาพแพทเทอร์สัน , P (u, v, o)
 ของ (Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2}) Te

5.5 การปรับโครงสร้าง

เนื่องจากตำแหน่งอะตอมของ $Pb_{0.6} Sn_{0.2} Ge_{0.2}$ และ Te นั้นอยู่ที่ตำแหน่งพิเศษ ดังนั้นตำแหน่งของอะตอมทั้งหมดไม่ต้องทำการปรับอีกต่อไป จึงใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุดปรับเฉพาะแฟคเตอร์ที่เกี่ยวข้องเท่านั้น หลักการสำหรับวิธีกำลังสองน้อยที่สุดคือ ผลรวมของผลต่างกำลังสองของค่าที่สังเกตกับค่าที่คำนวณได้จากความสัมพันธ์ที่สร้างขึ้น จะต้องมีค่าน้อยที่สุด ในที่นี้ค่าที่สังเกตคือ $|F_o|_{hkl}$ และค่าที่คำนวณได้จากความสัมพันธ์ที่สร้างขึ้นคือ $|F_c|_{hkl}$ ดังนั้นถ้าปริมาณที่จะทำให้มีค่าน้อยที่สุดคือ D เราได้

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} (F_{o_{hkl}} - |k F_c|_{hkl})^2 \tag{5.12}$$

- โดยที่ D คือปริมาณที่กำหนดให้มีค่าน้อยที่สุด
- W_{hkl} คือน้ำหนักทางสถิติ (statistic weight) ของการวัด
- k คือแฟคเตอร์สเกล (scale factor)
- $|F_o|_{hkl}$ คือแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตที่วัดได้บนฟิล์ม
- $|F_c|_{hkl}$ คือแฟคเตอร์โครงสร้างคำนวณ

ในการปรับโครงสร้างนี้เป็นการปรับค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ เพื่อให้ $|F_c|_{hkl}$ มีค่าเข้าใกล้ $|F_o|_{hkl}$ มากที่สุด พารามิเตอร์ที่ปรับคือ แฟคเตอร์สเกล (k) และพารามิเตอร์อุณหภูมิ (thermal parameter) สำหรับค่า $|F_o|_{hkl}$ ในกรณีของผลึกเดี่ยวได้หน้าข้อมูล 2 ชุด ชุดละ 21 ค่า มาคำนวณโครงสร้าง ส่วนกรณีผลึกผงได้ทำการทดลอง 2 วิธีโดยมีข้อมูลวิธีละ 13 ค่า

ค่าน้ำหนักทางสถิติ, W_{hkl} ที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ชนิด ชนิดแรกใช้ตามค่าของครุคแชงค์ (Cruickshank) ซึ่งได้

$$W_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{(a + |F_o|_{hkl} + c |F_o|_{hkl}^2)}$$

โดยที่

$$a \approx 2 k |F_o|_{\min}$$

$$c \approx \frac{2}{k |F_o|_{\max}}$$

ส่วนชนิดที่สองไปตามค่าที่ได้สำหรับแต่ละการสะท้อนที่ได้จากกรณีศึกษาคือ

$$W_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2 |F_o|_{hkl}}$$

คือความเบี่ยงเบนมาตรฐานของแฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งคำนวณได้ตาม
บทที่ 3

สำหรับการปรับโครงสร้างจะมีเกณฑ์ในการพิจารณา โครงสร้าง โดยดูจากดัชนีแห่ง
ความน่าเชื่อถือ (reliability index), R คือ

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl}}{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl}} \quad (5.13)$$

การพิจารณาค่า R (Stout & Jensen, 1968) พบว่า ถ้าค่า R มีค่าอยู่ระหว่าง 0.1-0.15 แสดงว่าโครงสร้างที่หาได้ถือว่าพอใช้ได้ สำหรับค่า R อยู่ระหว่าง 0.05-0.08 และ 0.03-0.05 โครงสร้างที่หาได้อยู่ในเกณฑ์ดีและเกณฑ์ดีเยี่ยมตามลำดับ

ในการปรับโครงสร้างโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด เราใช้โปรแกรม CSPHLSQ ซึ่งมีขั้นตอนการปรับโครงสร้างดังนี้คือ

ครั้งแรกปรับแฟคเตอร์สเกลเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เพื่อใช้โปรแกรมคำนวณ F_c และ k ด้วย

ครั้งที่สองปรับ 2 พารามิเตอร์คือ ค่าแฟคเตอร์สเกล และพารามิเตอร์อุณหภูมิแบบไอโซทรอปิกรวม (Overall isotropic temperature parameter, B_{iso}^{OV}) ของอะตอมโดยกำหนดให้ค่า B_{iso}^{OV} ของทุกอะตอมเท่ากันครั้งแรกเป็น 0.6 (\AA)^2

ครั้งที่สาม ปรับค่าแฟคเตอร์สเกลและพารามิเตอร์อุณหภูมิแบบไอโซทรอปิกของแต่ละอะตอม ซึ่งปรากฏพารามิเตอร์อุณหภูมิของแต่ละอะตอมมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นมากมายจนไม่อาจเชื่อถือได้ ดังนั้นจึงปรับได้เพียงพารามิเตอร์อุณหภูมิแบบไอโซทรอปิกรวมของอะตอมเท่านั้น

ในการปรับโครงสร้างแต่ละครั้งได้ทำการปรับจนกระทั่งค่าพารามิเตอร์ที่ปรับลู่อเข้า (converge) และในการปรับพารามิเตอร์เดิมอีกในครั้งต่อไปก็เช่นค่าพารามิเตอร์ที่ปรับแล้วมาเป็นตัวตั้งต้นในการปรับครั้งต่อไปเสมอ หลังจากปรับโครงสร้างสิ้นสุดแล้วปรากฏว่าได้ค่า B_{iso} และค่า R ตามตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 แสดงพารามิเตอร์อุณหภูมิแบบไอโซทรอปิกของอะตอมรวม B_{iso}^{OV} ที่ได้

จากการคำนวณปรับโครงสร้างโดยใช้ข้อมูลแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกต 4 ชุด

ข้อมูล	B_{iso}^{OV}	R
ผลึกเดี่ยวข้อมูลเฉลี่ยของจุดสะท้อน okl และ $o\bar{k}l$	1.61 ± 0.08	0.0743
ผลึกเดี่ยวข้อมูล okl	1.72 ± 0.13	0.1084
ผลึกผงข้อมูลอ่านจากอินทิเกรเตอร์แพกเกจ	2.38 ± 0.45	0.1070
ผลึกผงข้อมูลจากการวัดที่มันส์ไลน์โคจิง	1.06 ± 0.32	0.0891

แสดงค่า $|F_o|_{hkl}$ กับ $|F_c|_{hkl}$ หลังจากปรับโครงสร้างแล้วของแต่ละวิธีตามตาราง 5.8 ก, ข, ค และ ง

ตารางที่ 5.8 แสดงค่า $|F_o|_{hkl}$ และ $|F_c|_{hkl}$ เมื่อสิ้นสุดการปรับโครงสร้าง

ก. ข้อมูลเฉลี่ยของจุดสะท้อน okl และ $ok\bar{l}$

ข. ข้อมูลของจุดสะท้อน okl

ค. ข้อมูลจากเครื่องอินทิเกรเตอร์แพกเกจ และ

ง. ข้อมูลจากการวัดพื้นที่ใต้เส้นโค้งของดิฟแฟร็กโตแกรม

(ก)

(ข)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 2 0	329.96	380.87	0 2 0	319.70	379.85
0 4 0	300.16	272.37	0 4 0	292.97	269.46
0 6 0	181.99	180.64	0 6 0	186.97	176.33
0 8 0	125.10	112.73	0 8 0	144.18	108.00
0 10 0	77.59	66.88	0 10 0	85.04	62.55
0 12 0	34.76	37.40	0 12 0	38.06	33.96
0 4 2	257.57	248.86	0 4 2	252.85	245.55
0 6 2	174.89	167.93	0 6 2	169.30	163.49
0 8 2	116.96	106.01	0 8 2	123.35	101.29
0 10 2	60.37	63.32	0 10 2	62.56	59.06
0 12 2	26.86	35.54	0 12 2	25.46	32.19
0 6 4	134.54	136.60	0 6 4	119.95	131.92
0 8 4	92.42	88.68	0 8 4	78.63	84.06
0 10 4	50.80	53.88	0 10 4	43.22	49.85
0 12 4	23.84	30.52	0 12 4	21.12	27.42

(ก) ต่อ

h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 8 6	70.85	66.88
0 10 6	39.24	41.46
0 2 2	317.11	334.45
0 4 4	206.34	194.79
0 6 6	110.54	99.79
0 8 8	47.18	46.00

(ข) ต่อ

h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 8 6	53.30	62.55
0 10 6	27.86	37.85
0 2 2	321.64	332.66
0 4 4	207.15	190.66
0 6 6	100.62	95.10
0 8 8	33.74	42.22

(ก)

h k l	$ F_o $	$ F_c $
1 1 1	43.43	48.63
2 0 0	419.45	373.61
2 2 0	272.38	321.83
2 2 2	240.99	283.33
4 0 0	296.23	252.20
4 2 0	213.22	226.04
4 2 2	223.27	203.60
4 4 0	146.49	167.01
4 4 2	145.80	151.93
6 2 0	143.02	138.55
6 2 2	138.27	126.63
6 4 0	103.99	106.38
6 4 2	99.36	97.75

(ข)

h k l	$ F_o $	$ F_c $
1 1 1	47.01	49.84
2 0 0	418.82	386.07
2 2 0	351.39	343.65
2 2 2	278.16	312.62
4 0 0	347.07	287.55
4 2 0	288.08	266.32
4 2 2	218.88	247.88
4 4 0	190.12	217.11
4 4 2	186.78	204.09
6 2 0	190.12	192.33
6 2 2	188.06	181.64
6 4 0	170.69	162.94
6 4 2	177.95	154.71