

บทที่ 4

การทดลองและการคำนวณโครงสร้างผลึก

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีดำเนินการเพื่อหาโครงสร้างของผลึก โดยแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ขั้นตอนการทดลองซึ่งจะกล่าวถึงลักษณะและข้อมูลทั่วไปของผลึก การปรับแกนและการถ่ายภาพแบบต่าง ๆ ของผลึก เพื่อนำมาคำนวณค่ามิติเซลล์ การหาหุ้่มลัมมาตรสามมิติ และการรวบรวมข้อมูลความเข้ม ขั้นที่สองจะกล่าวถึงวิธีการคำนวณโครงสร้างผลึก เริ่มจากการคำนวณขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้าง การหาตำแหน่งอะตอมและการปรับโครงสร้างซึ่งเป็นขั้นสุดท้าย

4.1 การทดลอง

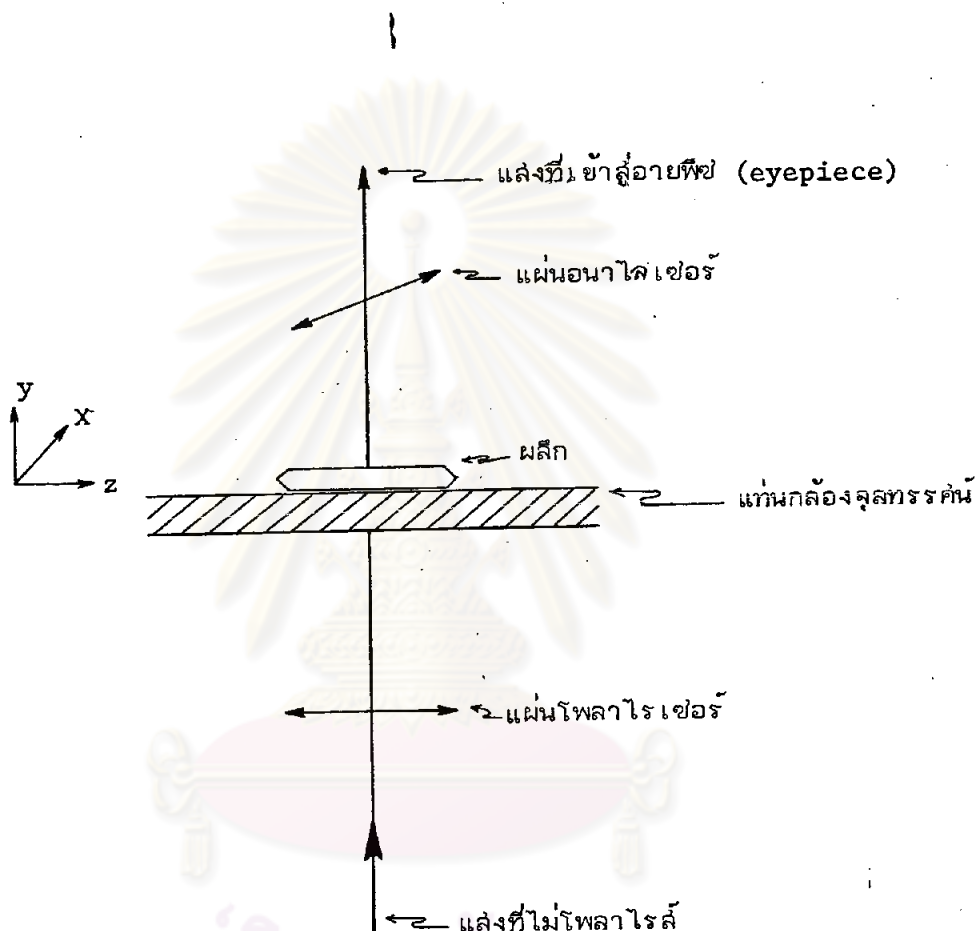
4.1.1 ลักษณะทั่วไปและการเลือกผลึก

ในการเก็บข้อมูลความเข้มสิ่งสำคัญที่สุดก็คือความสมบูรณ์และขนาดของผลึก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการเลือกผลึกให้ถูกต้อง การเลือกผลึกที่ได้ขนาดพอเหมาะจะช่วยให้การแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึก ในทางทฤษฎีการแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะสะดวกที่สุดเมื่อผลึกมีรูปร่างแบบทรงกลม รองลงไปเมื่อผลึกมีรูปร่างแบบทรงกระบอก และจะซับซ้อนยิ่งขึ้นเมื่อผลึกมีรูปร่างแบบทั่วไป ขนาดของผลึกที่เหมาะสมสำหรับการถ่ายภาพเพื่อเก็บข้อมูลความเข้ม พบว่าเป็นฟังก์ชันกับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (μ) ของแต่ละชนิดของผลึก (Milburn, 1973) แสดงได้ดังนี้คือ

$$\text{ขนาดที่พอเหมาะของผลึก} = 2/\mu$$

ผลึก $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TLBrC}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้มีลักษณะทั่วไปเป็นรูปเข็มและโปร่งใส ดังนั้นในการเลือกผลึกจึงใช้กล้องจุลทรรศน์กับแสงโพลาไรส์ (polarise light) ในการตรวจความสมบูรณ์ของผลึกคือทดสอบว่าผลึกมีรอยร้าวหรือไม่ นอกจากนี้ยังช่วยในการพิจารณาความเป็นผลึกของผลึก ทั้งนี้ทำได้โดยนำผลึกมาวางไว้ระหว่างแผ่น

โพลาไรเซอร์ (polarizer) กับแผ่นอนาไลเซอร์ (analyzer) ที่วางตั้งฉากกัน ดังรูปที่ 4.1 ถ้าผลึกมีรอยร้าวจะเห็นเป็นเส้นสว่างได้ชัดเจน ขนาดผลึกที่ใช้ในการ วิจัยครั้งนี้มีความยาว 0.35 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางยาว 0.1 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.1 แสดงการเลือกผลึกโดยวางผลึกไว้ระหว่างแผ่นโพลาไรซ์ (polaroid)

4.1.2 การหาความหนาแน่นของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$

เนื่องจากผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมาก ไม่สามารถหาความหนาแน่นได้ด้วยวิธีการแทนที่น้ำ จึงต้อง

ใช้วิธีการลอยตัวในของเหลวที่มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับผลึก จากผลการทดลองพบว่า ผลึกจมในของเหลวคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon tetrachloride) ซึ่งมีความหนาแน่น 1.60 กรัม/ซม³ และผลึกลอยในของเหลวเมทิลไอโอไดด์ (methyl iodide) ที่มีความหนาแน่น 2.28 กรัม/ซม³ ดังนั้นเมื่อเอาของเหลวทั้งสองชนิดข้างต้นผสมกัน (Int. table, Vol III) ที่มีความหนาแน่น 1.89 กรัม/ซม³ พบว่าผลึกแขวนลอยอยู่ได้ นั่นคือ ความหนาแน่นของผลึกที่ได้จากการทดลอง (D_m) เป็น 1.89 กรัม/ซม³

$$\text{จาก } D = \frac{MZ}{V} \times 1.66 \times 10^{-24} \quad \text{กรัม/ซม}^3 \quad (4.1)$$

เมื่อ Z คือจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์

M คือน้ำหนักโมเลกุลของผลึก = 618.7

V คือปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์ = 1596.6×10^{-24}

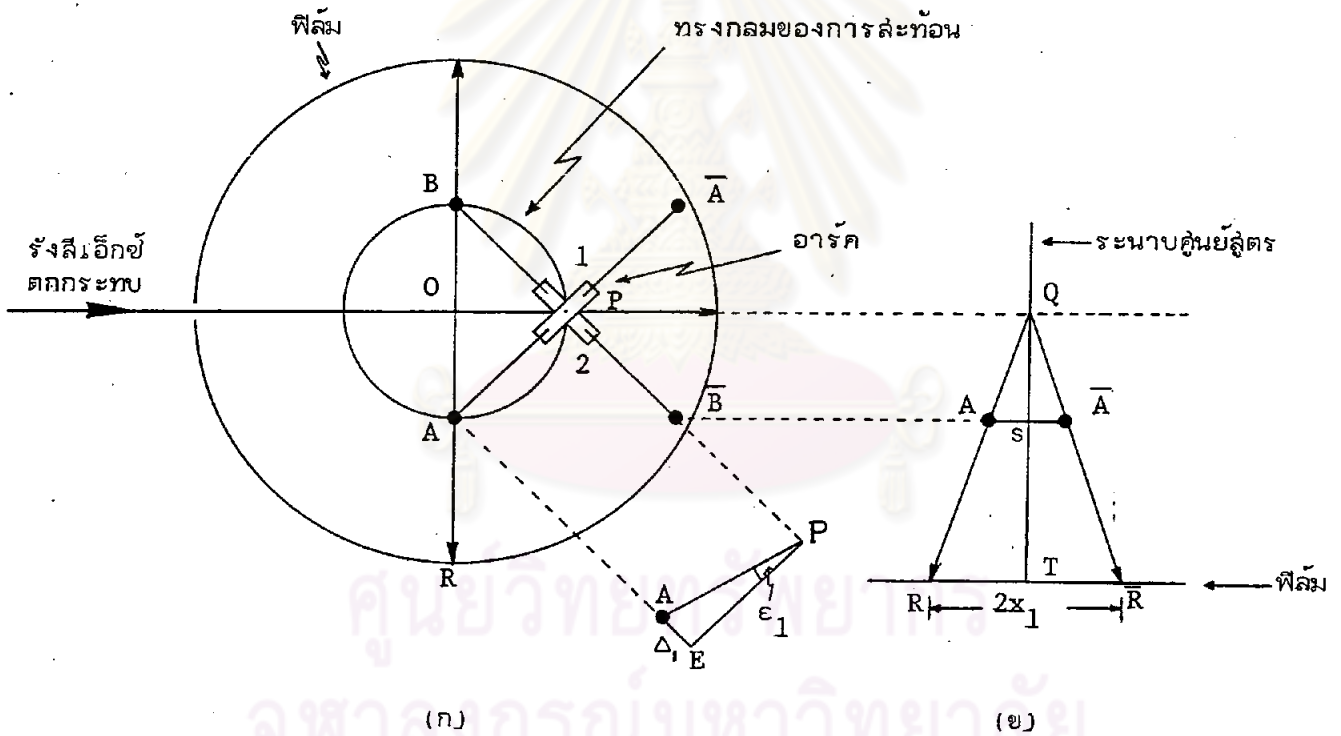
เมื่อแทนค่า $D = 1.89$ กรัม/ซม³ ใน (4.1) ได้ Z เป็น 2.94 แต่ Z ต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม นั่นคือ Z มีค่าเท่ากับ 3 ส่วนค่าความหนาแน่นของผลึกจากการคำนวณ (D_x) มีค่าเป็น 1.93 กรัม/ซม³

4.1.3 การปรับแกนของผลึก

หลังจากเลือกผลึกที่ต้องการได้แล้วก็นำมาติดที่ปลายของใยแก้วด้วยภาวนาดาบัลซัม (canada balsam) ความยาวของใยแก้วที่ใช้ประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยติดตั้งให้ด้านยาวของผลึกขนานกับแนวแกนของใยแก้ว เพื่อสะดวกในการปรับแกนผลึก จากนั้นนำปลายของใยแก้วอีกด้านหนึ่งต่อเข้ากับหมุด แล้วนำหมุดซึ่งมีใยแก้วติดอยู่นี้ตั้งบนยอดของหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer head)

ก่อนที่จะนำผลึกซึ่งติดตั้งบนหัวโกนิโอมิเตอร์ ไปถ่ายภาพแบบต่าง ๆ ด้วยรังสีเอ็กซ์ เช่น การถ่ายภาพแบบผลึกหมุน แบบไวซ์เซ็นเบอร์ก หรือแบบพีเรลซ์สัน สิ่งสำคัญก่อนอื่นที่ต้องกระทำก็คือ การปรับแกนของผลึกโดยปรับให้แกนหมุนของผลึกตั้งได้ฉาก

กับแนวของรังสีเอ็กซ์ วิธีการปรับแกนโดยทั่ว ๆ ไปมีหลายวิธี แต่ที่จะได้กล่าวเป็นวิธีการปรับแบงให้อาร์ค (arcs) ของหัวโกนิโอมิเตอร์ทำมุม 45° กับรังสีเอ็กซ์ หลักการของวิธีนี้คือให้ผลึกหมุนเป็นมุมในช่วง $\pm 15^\circ$ โดยเริ่มแรกถ่ายภาพผลึกซึ่งอาร์คทำมุม 45° กับแนวรังสีเอ็กซ์ประมาณ 30 นาที ต่อจากนั้นหมุนหัวโกนิโอมิเตอร์ไปเป็นมุม 180° ถ่ายภาพผลึกบนแผ่นฟิล์มเดียวกันโดยใช้เวลาให้มากกว่าเดิมประมาณ 3 เท่าคือ 90 นาที เพื่อให้ความเข้มของจุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์มต่างกัน วิธีการถ่ายภาพแบบนี้เรียกว่าดับเบิลออสซิลเลชัน (double oscillation)



รูปที่ 4.2 แสดงวิธีการถ่ายภาพเพื่อปรับแกนหมุนของผลึกโดยให้อาร์คทำมุม 45° กับรังสีเอ็กซ์

- ก. แสดงตำแหน่งของอาร์คทั้งสอง
- ข. แสดงจุดสะท้อน R และ \bar{R} บนฟิล์มที่สอดคล้องกับจุดเลกทิสส์ส่วนกลับ A และ \bar{A} ตามลำดับ



ตามรูปที่ 4.2 P_1 เป็นจุดกำเนิดของแลททิซส่วนกลับในกรณีที่ลำรังสีเอ็กซ์ตั้งฉากกับแกนหมุนของผลึก A และ B จะปรากฏบนฟิล์มในระนาบคั่นยลู่ตรง (equatorial plane) โดยจุด \bar{A} และ \bar{B} มีความสัมพันธ์กับจุด A และ B ถ้าในกรณีที่แกนหมุนไม่ตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์ จุด A และ B จะไม่อยู่บนระนาบคั่นยลู่ตรง ให้ ϵ_1 และ ϵ_2 เป็นมุมที่จุด A และ B เอียงไปจากแนวคั่นยลู่ตรง โดยมี Δ_1 และ Δ_2 เป็นการขจัด (displacement) ของจุด A และ B ตามลำดับ จากรูปที่ 4.2 (ก) พบว่า

$$\Delta_1 = PE \cdot \epsilon_1 \quad (4.2)$$

ϵ_1 มีหน่วยเป็นเรเดียนและเนื่องจากรัศมีของทรงกลมของการสะท้อนมีค่าเป็น 1 r.l.u. ดังนั้น $PA = PE = \sqrt{2}$ นั่นคือ

$$\Delta_1 = \sqrt{2} \epsilon_1 \quad (4.3)$$

จากรูปที่ 4.2 (ข) พิจารณาสามเหลี่ยมคล้าย QRT กับ QAS โดยจุด R เป็นจุดสะท้อนบนฟิล์มซึ่งสัมพันธ์กับจุด A พบว่า

$$RT/AS = QT/QS \quad (4.4)$$

เมื่อ $RT = X_1$, $AS = \Delta_1$, QT คือรัศมีของฟิล์มโดยให้เป็น r และมีค่าเท่ากับ $90^\circ/\lambda$ ส่วน QS คือรัศมีทรงกลมของการสะท้อน จากสมการ (4.4) ได้ว่า

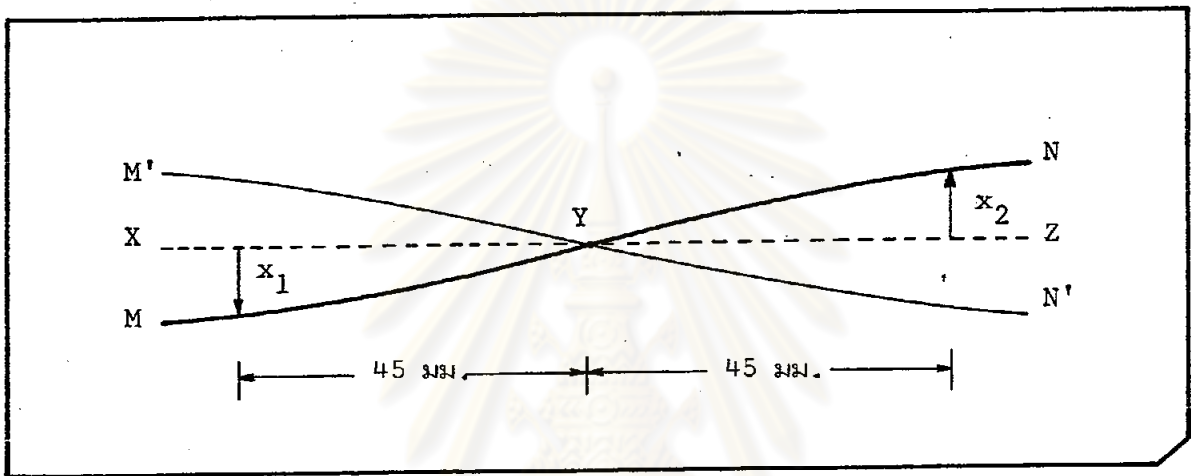
$$x_1 = \sqrt{2} r \epsilon_1$$

$$\text{หรือ} \quad \epsilon_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} x_1 \quad \text{องศา} \quad (4.5)$$

ในทำนองเดียวกันได้ว่า

$$\epsilon_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} x_2 \quad \text{องศา} \quad (4.6)$$

x_1 และ x_2 เป็นระยะที่วัดได้จากแผ่นฟิล์ม ตำแหน่งที่วัดค่าของ x_1 และ x_2 ห่างจากจุดกึ่งกลางของตัวกั้นรังสีเอ็กซ์ตรง (beam stop) เป็นระยะ 45 มิลลิเมตร ทางซ้ายและทางขวาของแผ่นฟิล์ม โดยวัดจากแนวเส้นตรงกลางฟิล์มไปยังแนวที่เอียงออกไปจากแนวเดิม ดังรูปที่ 4.3

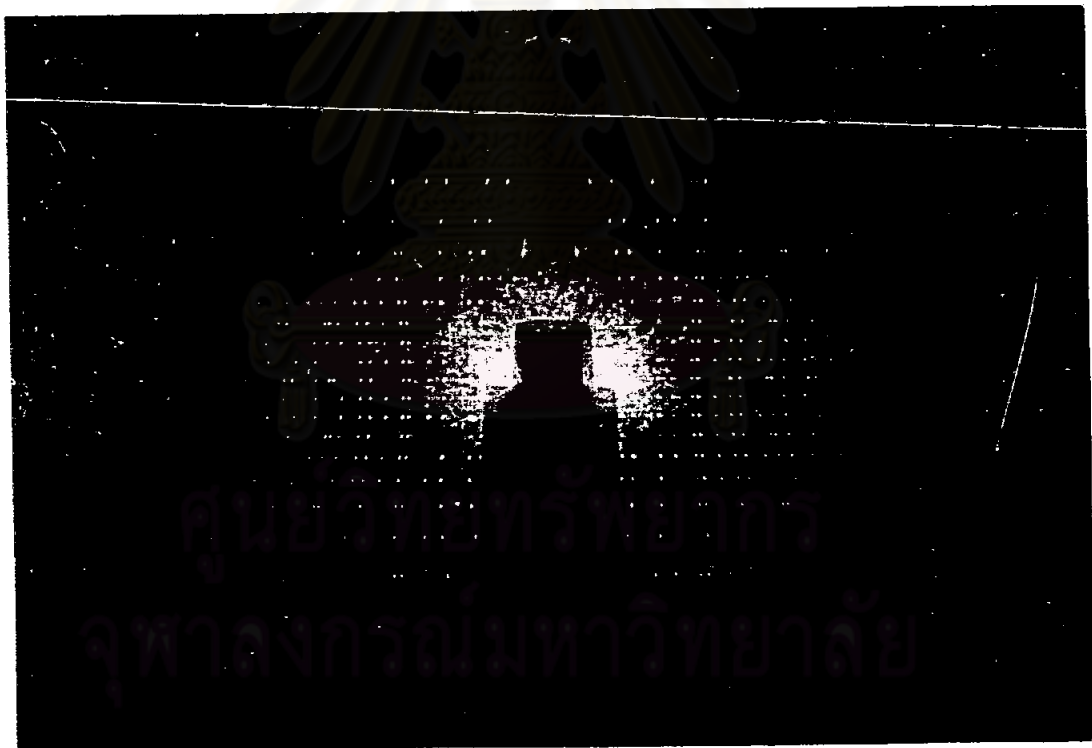


รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะของเส้นเลย์เออร์ที่ปรากฏบนฟิล์มขณะปรับแกนหมุนของผลึก โดยการถ่ายภาพแบบดับเบิ้ลเอ็กซิลเลชัน

จากรูปที่ 4.3 สันนิษฐานว่าวัดระยะ $2x_1$ และ $2x_2$ ได้เป็น 1.45 และ 2.65 มม. ค่ามุม ϵ_1 และ ϵ_2 จากสมการ (4.5) และ (4.6) ได้เป็น 1 องศา และ 1 องศา 52 ลิบตาตามลำดับ ในการปรับอาร์คของหัวโกนิโอมิเตอร์ ดังรูปที่ 4.2 (ก) พบว่าต้องปรับอาร์ค 1 ไปในแนว PA เป็นมุม 1 องศา และปรับอาร์ค 2 ในแนว \overline{PB} เป็นมุม 1 องศา 52 ลิบตา ตามลำดับ ในการปรับแกนของผลึกแบบดับเบิ้ลเอ็กซิลเลชัน นี้จะยุติเมื่อแนวเส้น MN และ $M'N'$ ทับกันเป็นแนวของเส้นตรง XZ

4.1.4 การถ่ายภาพแบบผลึกหมุน

หลังจากปรับแกนหมุนของผลึกให้ตั้งฉากกับลำรังสีเอ็กซ์เรียบร้อยแล้วก็นำผลึกมาถ่ายภาพด้วยวิธีผลึกหมุน เพื่อคำนวณค่ามิติเซลล์ของผลึกตามแนวแกนหมุน ในที่นี้เลือกแกน c เป็นแกนหมุน การถ่ายภาพแบบผลึกหมุนใช้กล้องไวซ์เชินเบอร์เกอร์แบบเอ็นราฟ-โนเนี่ยล รังสีเอ็กซ์จากเป้าทองแดงชนิด K_{α} มีความยาวคลื่น 1.5418 \AA ใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวกรอง (filter) รังสีเอ็กซ์



รูปที่ 4.4 (ก) แสดงภาพถ่ายแบบผลึกหมุนของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ c เป็นแกนหมุน ผลึกหมุนในช่วง $\pm 30^\circ$ (CuK_{α} 35kV 20 mA ตัวกรอง Ni 6 ชั่วโมง)

ตารางที่ 4.1 แสดงการหาค่าระยะ c ของมิติเซลล์

1	$2Y_1$	Y_1	$\tan v = Y_1/r$	$\sin v$	$l/\sin v = c/\lambda$	$c \text{ (Å)}$
1	4.80	2.40	0.084	0.084	11.91	18.36
2	9.75	4.88	0.170	0.168	11.91	18.36
3	14.85	7.43	0.259	0.251	11.95	18.43
4	20.50	10.25	0.358	0.337	11.87	18.30
5	26.30	13.15	0.459	0.417	11.99	18.49
6	33.30	16.65	0.581	0.502	11.94	18.42
7	41.50	20.75	0.724	0.586	11.95	18.42
8	51.90	25.95	0.906	0.671	11.92	18.38
						<18.39>



รูปที่ 4.4 (ข) แสดงภาพถ่ายแบบผลึกหมุนของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$
 a เป็นแกนหมุน ผลึกหมุนในช่วง $\pm 50^\circ$ (CuK_α 35 kV 20 mA
 ตัวกรองNi 3 ชั่วโมง)

ตารางที่ 4.2 แสดงการหาค่าระยะ a ของมิติเซลล์

h	$2Y_h$	Y_h	$\tan v = Y_h/r$	$\sin v$	$h/\sin v = a/\lambda$	$a(\text{\AA})$
1	8.90	4.45	0.155	0.153	6.54	10.08
2	18.50	9.25	0.322	0.307	6.52	10.05
3	29.70	14.85	0.518	0.460	6.52	10.05
4	44.40	22.20	0.775	0.613	6.53	10.06
5	68.20	34.10	1.190	0.766	6.53	10.06
						$\langle 10.06 \rangle$

ตารางที่ 4.1 และ 4.2 แสดงการคำนวณค่ามิติเซลล์ของผลึก $(C_6H_5)_2TiBrC_{12}H_8N_2$ ตามแนวแกน c และ a โดยอาศัยความสัมพันธ์ของสมการ (2.9) ผลที่ได้ค่าของ c และ a มีค่าเท่ากับ 18.39 และ 10.06 อังสตรอม (\AA) ตามลำดับ ค่าของ c และ a ที่คำนวณได้นี้เป็นค่าที่ใช้ในการคำนวณทั่วไปเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดจะหาได้จากวิธีการถ่ายภาพแบบผลึกผง (powder method) โดยจะได้อีกไว้ในภายหลัง

4.1.5 การถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์ริก

หลังจากนำผลึกไปถ่ายภาพแบบผลึกหมุนเรียบร้อยแล้ว ขึ้นต่อไปก็นำผลึกที่ปรับแกนแล้วนั้น มาถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์ริกเพื่อหาข้อมูลที่เหลือของผลึก คือค่ามิติเซลล์ a, b และมุม γ จะทราบได้เมื่อใช้ c เป็นแกนหมุน หรือค่า b, c ของมุม α ในกรณีใช้ a เป็นแกนหมุน นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์ริก คือการตรวจสอบหาหมู่สมมาตรของผลึกและการเก็บข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อน (hk1) ต่าง ๆ

การถ่ายภาพผลึกแบบไวซ์เซ็นเบอร์ริกใช้กล้องไวซ์เซ็นเบอร์ริกแบบเอ็นราฟโนเนียส รั้งสีเอ็กซ์จากเป้าทองแดงชนิด K_α ความยาวคลื่น 1.5418 \AA Ni เป็นตัวกรอง ที่ 35 kV 20 mA ขณะถ่ายภาพให้ผลึกหมุนกลับไปมาในช่วง ± 100 องศา โดยฟิล์มจะเคลื่อนอยู่ในช่วง ± 50 มิลลิเมตร ตารางที่ 4.3 แสดงค่ามุม μ_1 และระยะ s_1 ของเลย์เออร์จุดสะท้อน hk1 ที่ $l=1$ ถึง 8 ตามแนวแกน c และตารางที่ 4.4 แสดงว่ามุม μ_h และ s_h ของเลย์เออร์จุดสะท้อน hk1 ที่ $h=1$ ถึง 4 ตามแนวแกน a โดยคำนวณได้จากสมการ (2.12) และ (2.13)

ตารางที่ 4.3 แสดงค่ามุม μ_1 และ s_1 เมื่อ c เป็นแกนหมุน

เลย์เออร์	Y_1 (มม.)	μ_1 (องศา)	s_1 (มม.)
hk 1	2.4	2.4	1.1
hk 2	4.8	4.7	2.1
hk 3	7.4	7.2	3.2
hk 4	10.2	9.6	4.3
hk 5	13.2	12.0	5.4
hk 6	16.6	14.4	6.6
hk 7	20.5	16.9	7.7
hk 8	25.7	19.5	9.0

ตารางที่ 4.4 แสดงค่ามุม μ_h และ s_h เมื่อ a เป็นแกนหมุน

เลย์เออร์	Y_h (มม.)	μ_h (องศา)	s_h (มม.)
1 k1	4.4	4.3	1.9
2 k1	9.1	8.6	3.9
3 k1	14.7	13.1	5.9
4 k1	22.2	17.8	8.2

ภาพถ่ายแบบไวซ์เอ็นเบอร์กตามแนวแกน c และ a แสดงดังรูปที่ 4.5 (ก), (ข), (ค), (ง) และ (จ) ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณมิติเซลล์ b จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กลีเยอร์ที่ 0

$h k l$	Z	$\sin(Z/\sqrt{5})$	$b/k = \lambda / 2 \sin(Z/\sqrt{5})$ $\sin 120^\circ$	$b (\text{\AA})$
0 2 0	22.8	0.177	6.52	10.06
0 3 0	34.5	0.266	6.51	10.04
0 4 0	46.4	0.354	6.52	10.06
0 5 0	58.8	0.443	6.52	10.06
				<10.06>

ในกรณีที่ c เป็นแกนหมุน จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กลีเยอร์ที่ 0 สามารถวัดระยะของ Z ได้ ซึ่งค่า Z เป็นตัวที่นำไปคำนวณหาค่าของ a และ b โดยอาศัยความสัมพันธ์ของสมการ (2.18) ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่า b พบว่ามีค่าเท่ากับ 10.06 \AA ส่วนค่าของ a ก็สามารถคำนวณได้ด้วยวิธีเดียวกันโดยพบว่ามีค่าเท่ากับ b ระยะระหว่างแกน a^* กับ b^* บนภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กลีเยอร์มีค่าเท่ากับ 30 มิลลิเมตร นั่นคือมุม γ^* มีค่าเท่ากับ 60 องศาหรือมุม γ มีค่าเป็น 120 องศา

จากการทราบค่าของ a , b , c และมุม γ พบว่า $a = b \neq c$

มุม $\gamma = 120$ องศา และมุม $\alpha = \beta = 90^\circ$ เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าผลึก $(C_6H_5)_2$

$TlBrC_{12}H_8N_2$ อาจจัดอยู่ในระบบทริโกนัล (trigonal) หรือเฮกซิกโกนัล (hexagonal)

ซึ่งมีคุณสมบัติที่ว่า $a = b \neq c$ และ $\alpha = \beta = 90^\circ$ องศา $\gamma = 120^\circ$ ในการแยกว่า

ผลึกเป็นระบบใดสามารถพิจารณาได้จากสมมาตรของผลึกซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

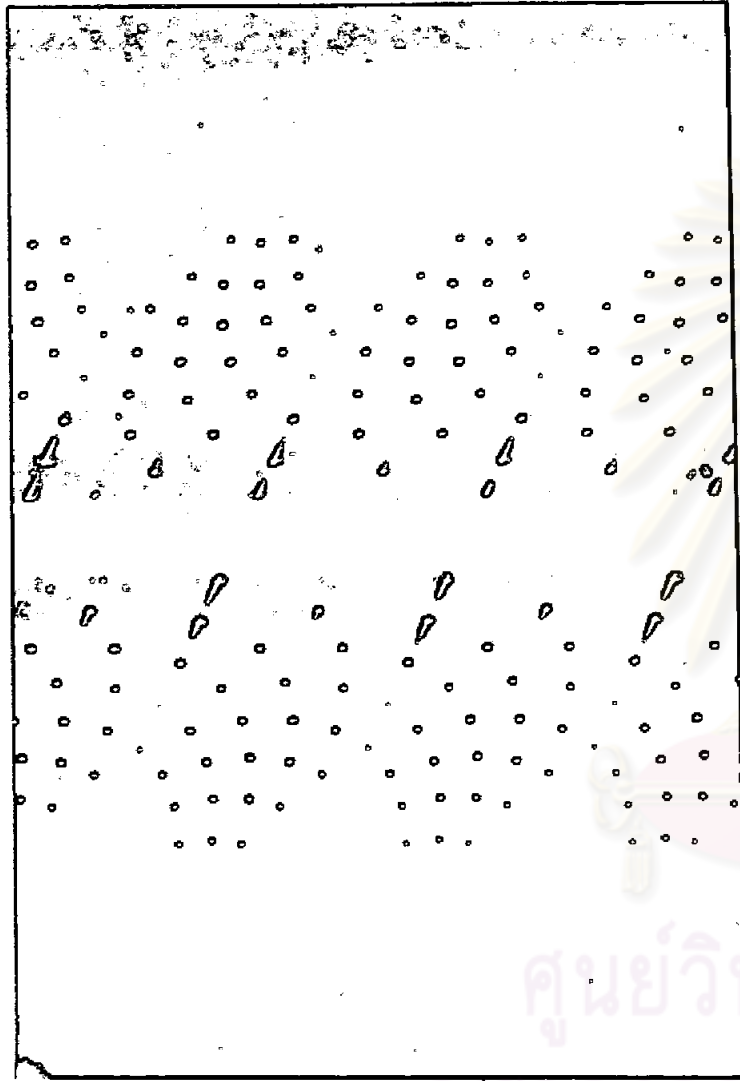
4.1.6 การถ่ายภาพแบบพร็เซลล์ชัน

การถ่ายภาพด้วยวิธีนี้เป็นที่นิยมใช้ในการตรวจหาหุ้ลัสมมาตรของผลึก ทั้งนี้เพราะภาพถ่ายที่ได้เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึกที่หมุนควง ทำให้ภาพถ่ายของแต่ละเลเออร์ปรากฏบนฟิล์มตั้งที่เป็นอยู่จริง ในการถ่ายภาพแบบพร็เซลล์ชันนี้ ใช้กล้องอินทิกเรติง พร็เซลล์ชันแบบเอ็นกราฟ-โนเนียล รังสีเอ็กซ์จากเป้าโมลิบดีนัม (Mo) ชนิด K_{α} ความยาวคลื่น 0.7107 \AA ที่ 50 kV 14 mA มีตัวกรองเป็นโลหะเซอร์โคเนียม (Zr) ภาพถ่ายพร็เซลล์ชันที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.6 (ก), (ข), (ค), (ง) และ (จ) จากภาพถ่ายพร็เซลล์ชันพบว่าลัสมมาตรตามแกน c เป็น 3 ทบนั้นคือระบบผลึกเป็นทริโกนัล ตารางที่ 4.6 แสดงค่า s , r_s และ $\bar{\mu}$ โดยเลือก $\Delta = 3 \text{ มม.}$ เมื่อใช้ c เป็นแกนพร็เซลล์

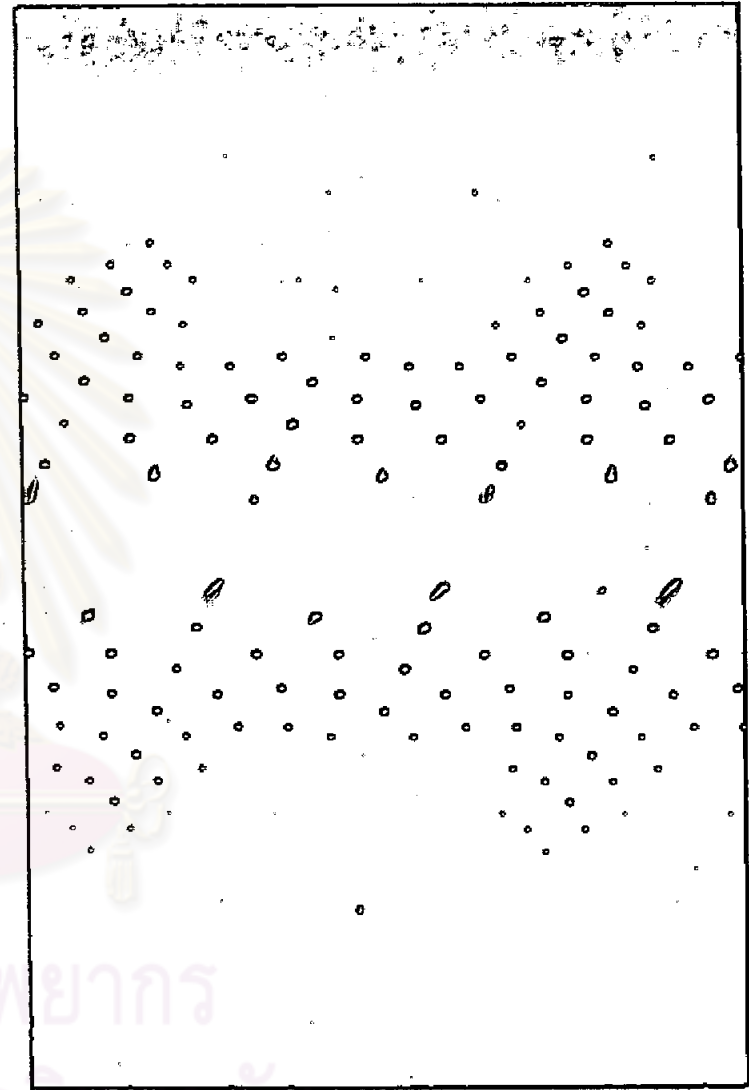
เลขเออร์	$\bar{\mu}$ (องศา)	r_s (มม.)	s (มม.)
0	30	15	26.00
1	25	15	26.18
2	27	20	27.99

ตารางที่ 4.7 แสดงค่า s , r_s และ $\bar{\mu}$ โดยเลือก $\Delta = 2 \text{ มม.}$ เมื่อใช้ a เป็นแกนพร็เซลล์

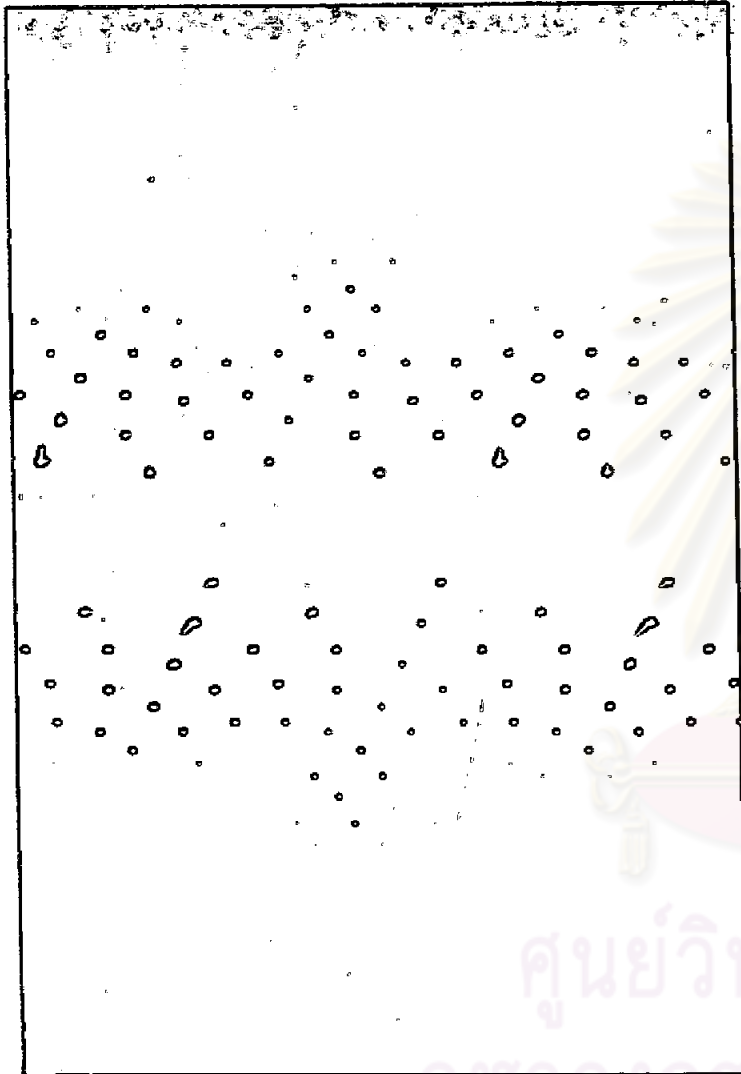
เลขเออร์	$\bar{\mu}$ (องศา)	r_s (มม.)	s (มม.)
0	30	15	26.00
1	25	15	22.79



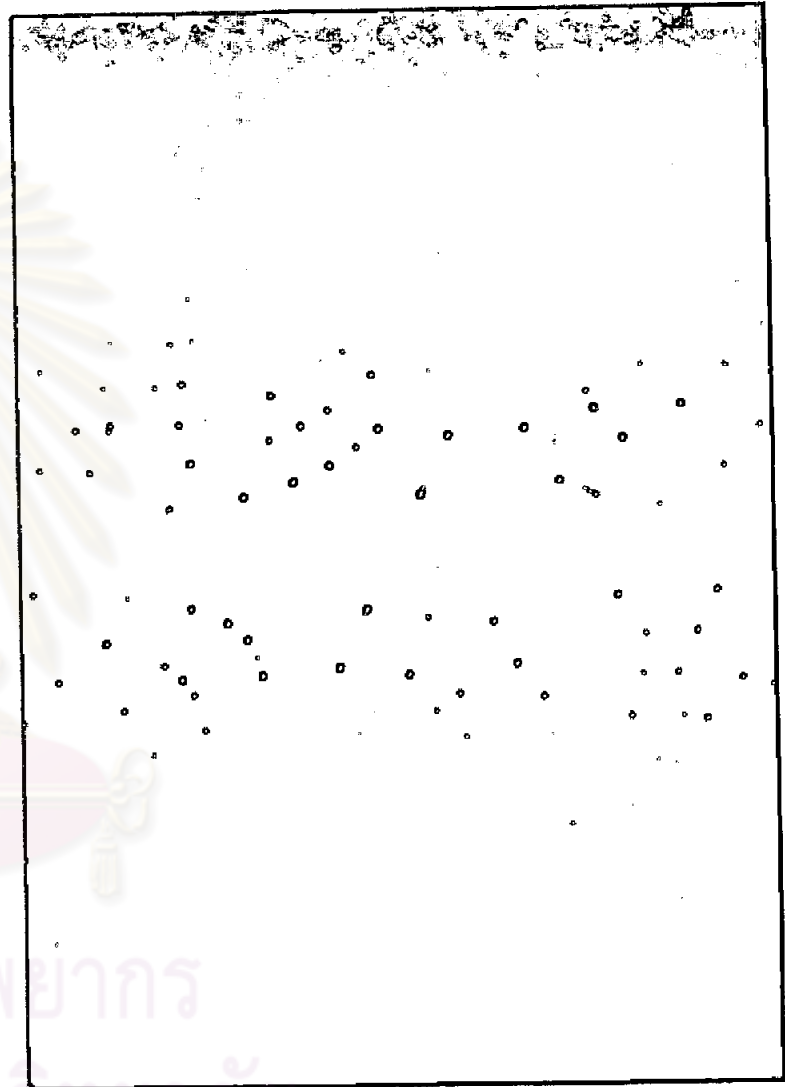
รูปที่ 4.5(ก) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กลเลย์เออร์ที่ 0 หรือhk0 ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ c เป็นแกนหมุน $(CuK_\alpha$ ที่ 35 kV 20 mA ตัวกรอง Ni 81 ชั่วโมง)



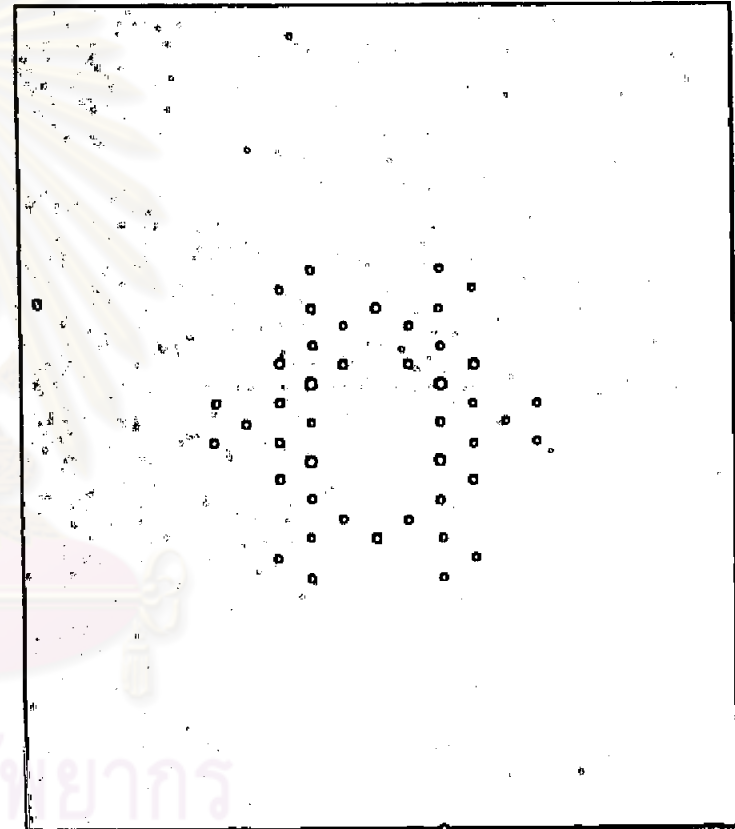
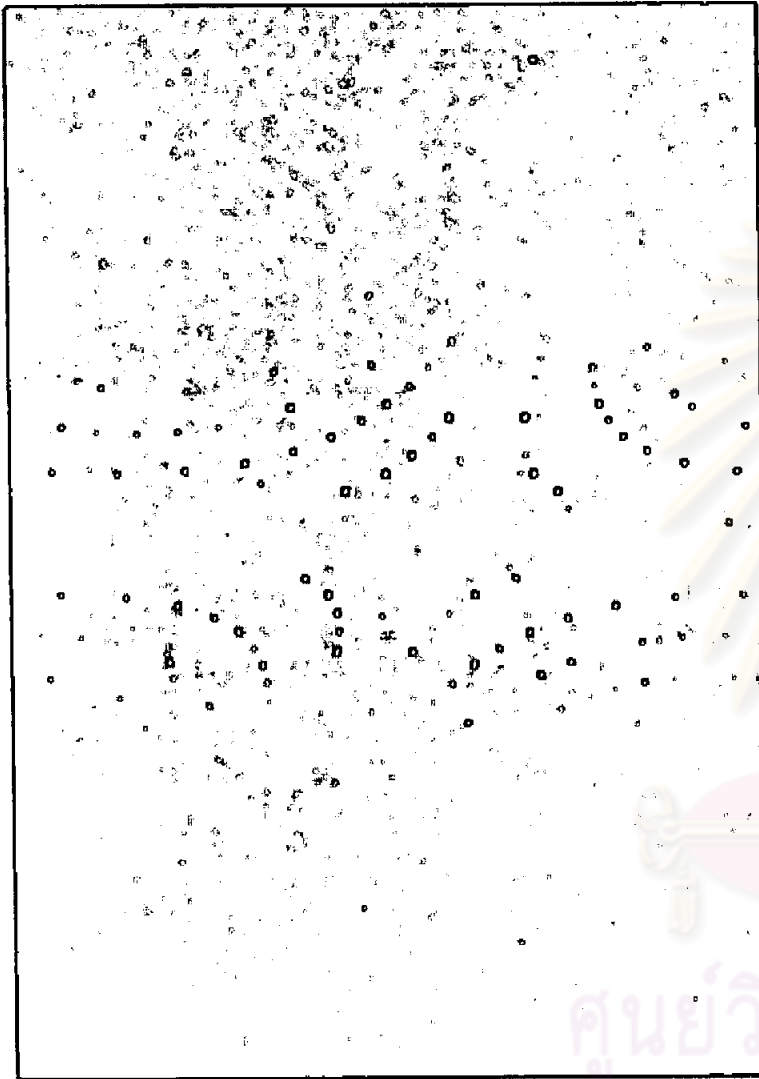
รูปที่ 4.5(ข) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กลเลย์เออร์ที่ 1 หรือhk1 ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ c เป็นแกนหมุน $(CuK_\alpha$ ที่ 35 kV 20 mA ตัวกรอง Ni 81 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.5(ค) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กเลย์เออร์ที่ 2 หรือ hk2
 ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ c เป็นแกนหมุน
 (CuK_{α} ที่ 35 kV, 20 mA ตัวกรอง Ni 81 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.5(ง) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กเลย์เออร์ที่ 0 หรือ okl
 ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ a เป็นแกนหมุน
 (CuK_{α} ที่ 35 kV 20 mA ตัวกรอง Ni 24 ชั่วโมง)



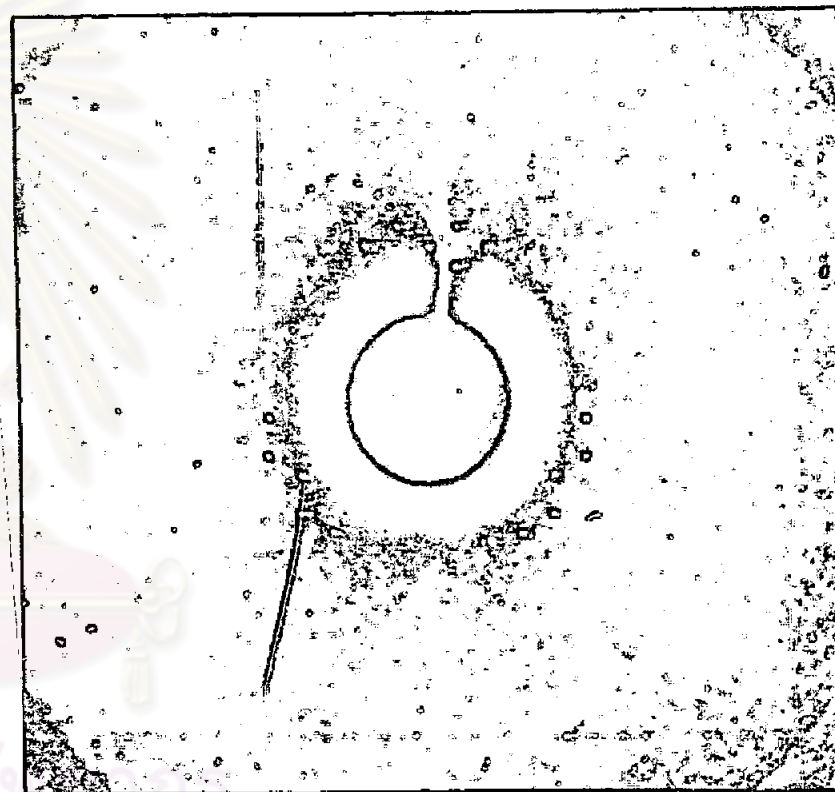
รูปที่ 4.5 (จ) แสดงภาพถ่ายไวซ์ซีนเบอร์กลีย์เออร์ที่ 1 หรือ 1k1
 ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ a เป็นแกนหมุน
 (Cu K_{α} ที่ 35 kV 20 mA ตัวกรอง Ni 24 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.6 (ก) แสดงภาพถ่ายพีเรลซ์สันตามแกน c เลย์เออร์ที่ 0 หรือ hko
 $\bar{u} = 30$ องศา (Mo K_{α} 50kV 14mA ตัวกรอง
 Zr 94 ชั่วโมง)

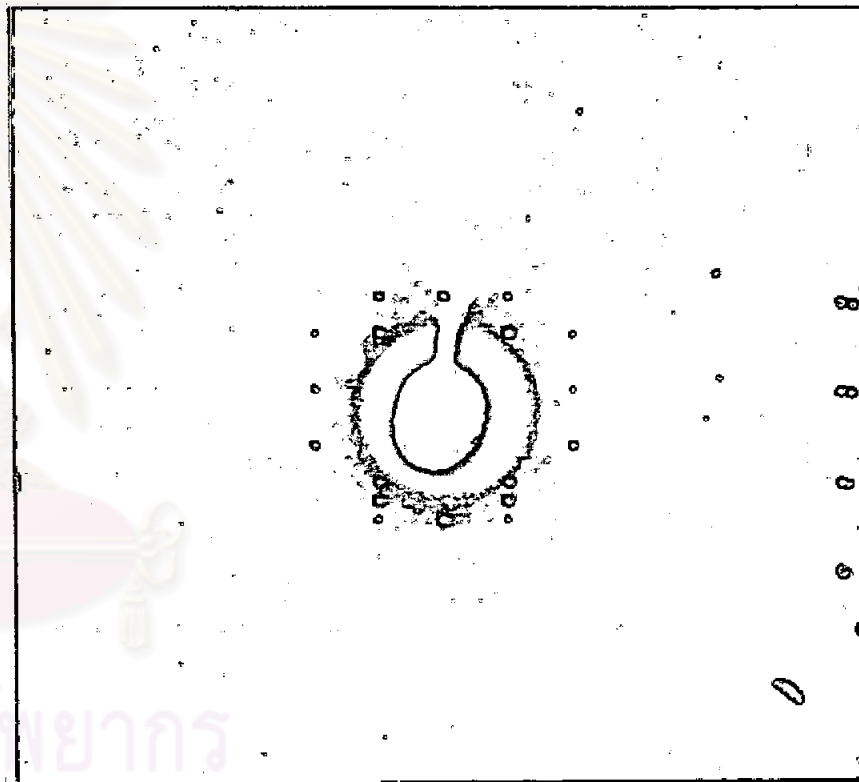
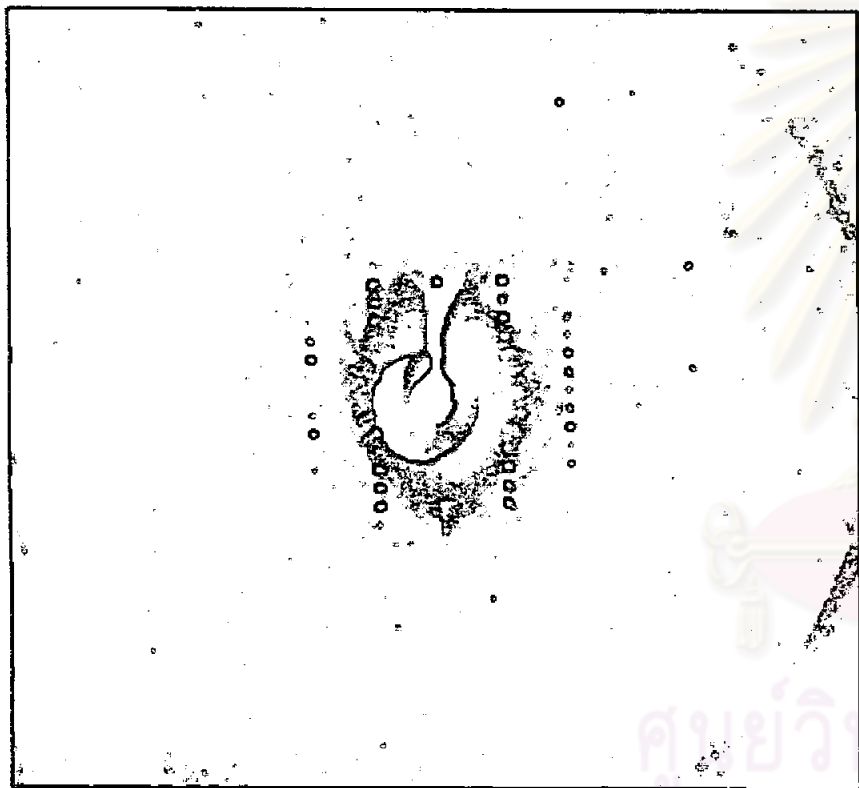
ศูนย์วิทยทรัพยากร



รูปที่ 4.6(ข) แสดงภาพถ่ายพริลเซลล์ขึ้นตามแกน c เบลย์เออร์รี่ 1 หรือ
 $hk1 \bar{\mu} = 25$ องศา (Mo K_{α} 50kV 14 mA ตัวกรอง
 Zr 105 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.6(ค) แสดงภาพถ่ายพริลเซลล์ขึ้นตามแกน c เบลย์เออร์รี่ 2 หรือ
 $hk2 \bar{\mu} = 27$ องศา (Mo K_{α} 50kV 14 mA ตัวกรอง
 Zr 116 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.6(ง) แสดงภาพถ่ายพริเซชันตามแกน a 1 เลย์เออร์ที่ 0 หรือ 0k1
 $\bar{\mu}$ = 30 องศา (Mo K $_{\alpha}$ 50kV 14mA ตัวกรอง Zr
 100 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.6(จ) แสดงภาพถ่ายพริเซชันตามแกน a 1 เลย์เออร์ที่ 1 หรือ 1k1
 $\bar{\mu}$ = 25 องศา (Mo K $_{\alpha}$ 50kV 14mA ตัวกรอง Zr ๓
 123 ชั่วโมง)

4.1.7 ค่ามิติเซลล์อย่างละเอียด

ค่ามิติเซลล์ของผลึกที่ได้จากการคำนวณ จากภาพถ่ายแบบผลึกหมุน และไวซ์เซ็นเบอร์กันนั้นเป็นค่าเบื้องต้น สำหรับค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดคำนวณได้จาก ภาพถ่ายแบบผลึกผิง โดยถ่ายภาพด้วยกล้อง Guinier-Hägg focusing วิธีถ่ายภาพผลึกผิงทำได้โดยนำผลึกมาบิดให้ละเอียดจนเป็นผิงขนาดที่พอเหมาะคือ $10^{-4} - 10^{-2}$ เซนติเมตร ผสมกับผงซิลิกอนชนิดบริสุทธิ์ 99.9% ($a = 5.43054 \text{ \AA}$) ประมาณหนึ่งในสามของสารที่ต้องการถ่ายเพื่อเป็นตัวเทียบมาตรฐาน จากนั้นนำไปอบรังสีเอ็กซ์โดยให้ผลึกผิงหมุนกลับไปกลับมา รังสีเอ็กซ์ใช้เป้าทองแดงชนิด K_{α_1} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ที่ 35 kV 20 mA ภาพถ่ายผลึกผิงแสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่ายผลึกผิงของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ ด้วยกล้อง Guinier-Hägg แบบ XDC 700 (Cu K_{α_1} นาน 2 ชั่วโมง)

ข้อมูลที่ได้จากภาพถ่ายผลึกผิงเพื่อนำมาคำนวณค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดคือ ตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์ม โดยวัดเทียบกับเส้นแรกหรือเส้นปฐมภูมิ (primary beam) ซึ่งเกิดจากรังสีเอ็กซ์ที่ไม่มีการเลี้ยวเบนโดยให้ตำแหน่งเป็น S_0 ส่วนตำแหน่งของเส้นอื่นที่วัดได้ให้เป็น S_n ดังนั้นระยะของตำแหน่งเส้นที่วัดได้เป็น $S_n - S_0$ มิลลิเมตร ขั้นตอนในการคำนวณหลังจากได้ตำแหน่ง S_0 และ S_n มีดังนี้

1. ใช้โปรแกรม CSPHGUHA คำนวณแก้ความผิดพลาดอันเนื่องมาจากการทดลอง โดยใช้ค่า S_0 และ S_n ลงในโปรแกรม ผลลัพธ์จะแสดงค่า d_0 , θ_0 และ $\sin^2 \theta_0$ ของแต่ละเส้น

2. ใช้โปรแกรม CSPHCENE คำนวณค่า $\sin^2 \theta_c$ สำหรับ $hk1$ ต่าง ๆ โดยอาศัยข้อมูลที่ทราบแล้วคือ มิติเซลล์อย่างคร่าว ๆ และระบบผลึก

3. เปรียบเทียบค่า $\sin^2 \theta_o$ กับ $\sin^2 \theta_c$ ของแต่ละเส้นการเลี้ยวเบน ถ้าค่า $\sin^2 \theta_o$ มีค่าใกล้เคียงกับ $\sin^2 \theta_c$ ของ $hk1$ ใดก็อนุมานได้ว่าเส้นการเลี้ยวเบนที่ได้นั้น มีดัชนีมิลเลอร์เป็น $hk1$

4. ใช้โปรแกรม CSPHCENE คำนวณเพื่อปรับค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดโดยใช้ข้อมูลค่า $\sin^2 \theta_o$ ที่กำหนดค่า $hk1$ ให้แล้ว

เส้นการเลี้ยวเบนฟิล์มที่วัดได้ 19 เส้น เมื่อผ่านการคำนวณจากขั้นตอนที่ 1 ถึงขั้นตอนที่ 4 แล้ว ผลแสดงได้ดังตารางที่ 4.8

4.1.8 หมู่สมมาตรสามมิติ

การตรวจสอบหมู่สมมาตรสามมิติ พิจารณาได้จากเงื่อนไขของการเกิดจุดสะท้อนจากภาพถ่ายผลึกหมุน ภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์ก และภาพถ่ายฟริเชลซ์ฮิน โดยนำไปเปรียบเทียบกับเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนอันเนื่องมาจากหมู่สมมาตรสามมิติ ใน International Table Vol. I (pp. 52-54) แต่ก่อนอื่นจะต้องกำหนดค่าดัชนีมิลเลอร์ของแลททิสส่วนกลับหรือจุดสะท้อนบนภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กเสียก่อน วิธีการกำหนดดัชนีมิลเลอร์ของจุดสะท้อนทำได้โดยลากเส้น h และเส้น k ลงบนภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กในกรณี c เป็นแกนหมุน ลากเส้น k และเส้น l ในกรณี a เป็นแกนหมุนโดยอาศัยแผนภาพไวซ์เซ็นเบอร์ก (Weissenberg chart) เพื่อความสะดวกในการพิจารณาเงื่อนไขของจุดสะท้อนต่าง ๆ ซึ่งสร้างจุดแลททิสส่วนกลับโดยมุมระหว่างแกนของแลททิสส่วนกลับเท่ากับมุมที่วัดได้จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์ก ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10

จากข้อมูลเบื้องต้นพบว่าผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ อาจเป็นระบบทริโกนัลหรือระบบเอ็กแซกโกนัล แต่หลังจากการพิจารณาสมมาตรตามแกน c จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์ก รูปที่ 4.5 (ก), (ข), (ค) และภาพถ่ายฟริเชลซ์ฮิน เมื่อ c เป็นแกนฟริเชลซ์

ตารางที่ 4.8 แสดงข้อมูลของ $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ จากภาพถ่ายผลึกผง

ใช้กล้อง Guinier-Hägg แบบ XDC 700

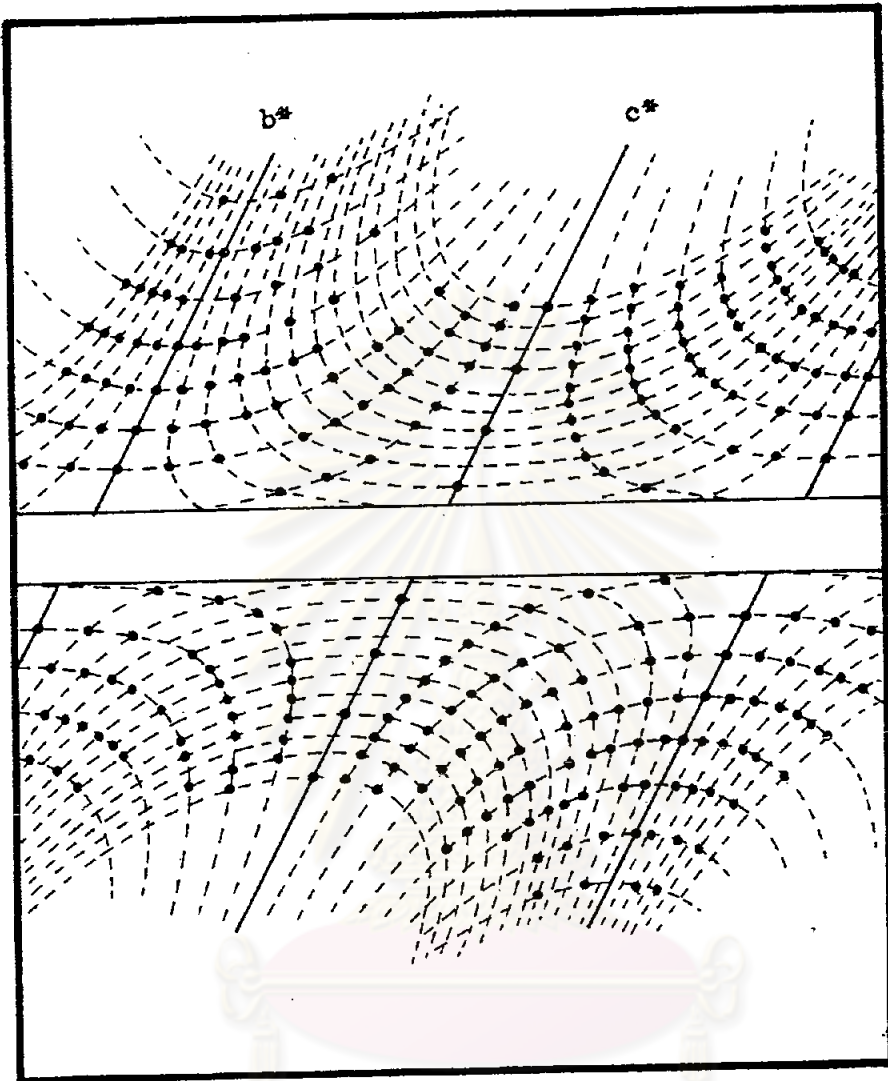
h k l	$S_n - S_o$	d_o	d_c	$\sin^2\theta_o$	$\sin^2\theta_c$
1 0 0	17.81	8.65930	8.67187	0.007910	0.007890
1 0 1	19.68	7.83940	7.84333	0.009660	0.009645
1 0 2	24.51	6.30250	6.30831	0.014940	0.014911
0 0 3	25.20	6.12970	6.12904	0.015790	0.015796
1 0 3	30.92	5.00330	5.00513	0.023700	0.023686
1 1 1	32.07	4.82620	4.83082	0.025470	0.025426
1 1 2	35.25	4.39510	4.39696	0.030720	0.030691
2 0 0	35.73	4.33610	4.33593	0.031560	0.031561
2 0 1	36.73	4.21940	4.22018	0.033330	0.033316
2 0 2	39.55	3.92290	3.92166	0.038560	0.038582
2 1 1	48.22	3.22800	3.22679	0.056940	0.056987
2 1 2	50.48	3.08680	3.08732	0.062270	0.062252
0 0 6	50.85	3.06480	3.06452	0.063170	0.063182
1 0 6	54.01	2.88970	2.88941	0.071060	0.071072
3 0 3	59.86	2.61480	2.61444	0.086790	0.086808
2 2 0	62.61	2.50340	2.50335	0.094680	0.094684
3 0 4	64.11	2.44680	2.44683	0.099110	0.099109
3 1 2	67.53	2.32740	2.32684	0.109540	0.109594
3 1 3	70.30	2.23950	2.23893	0.118310	0.118370

ผลการคำนวณปรับค่ามิติเซลล์อย่างละเอียดจากข้อมูลของเส้นการเลี้ยวเบน 19

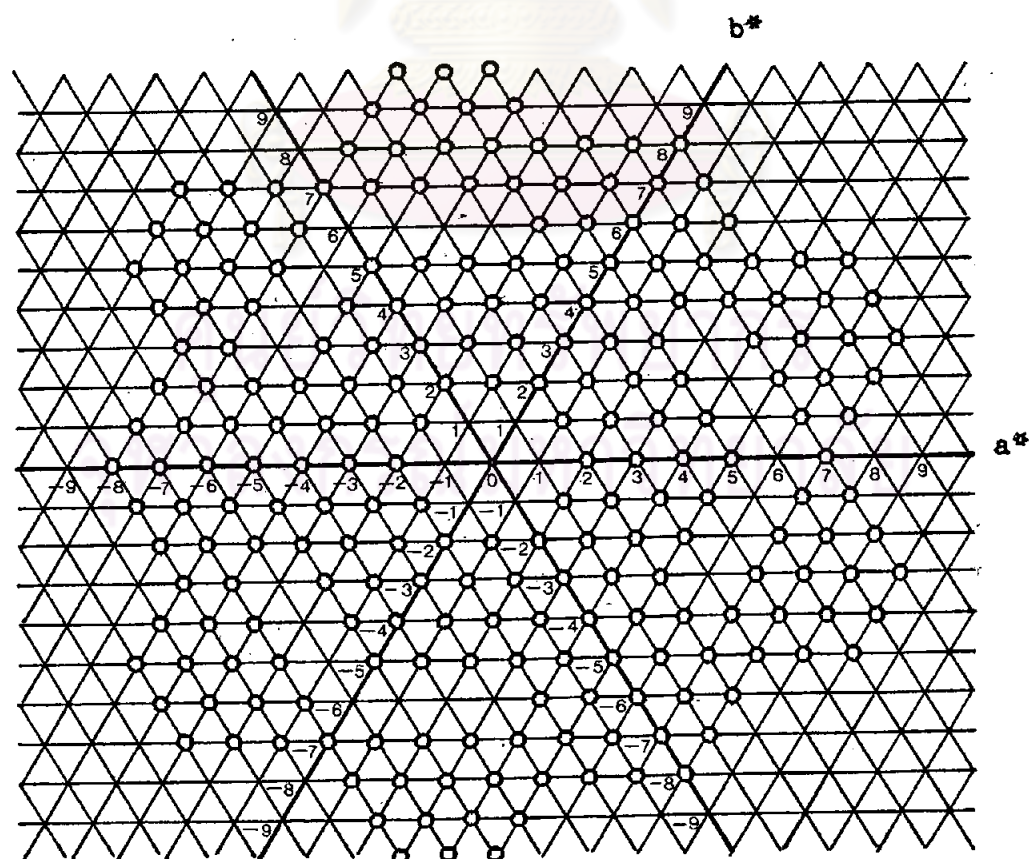
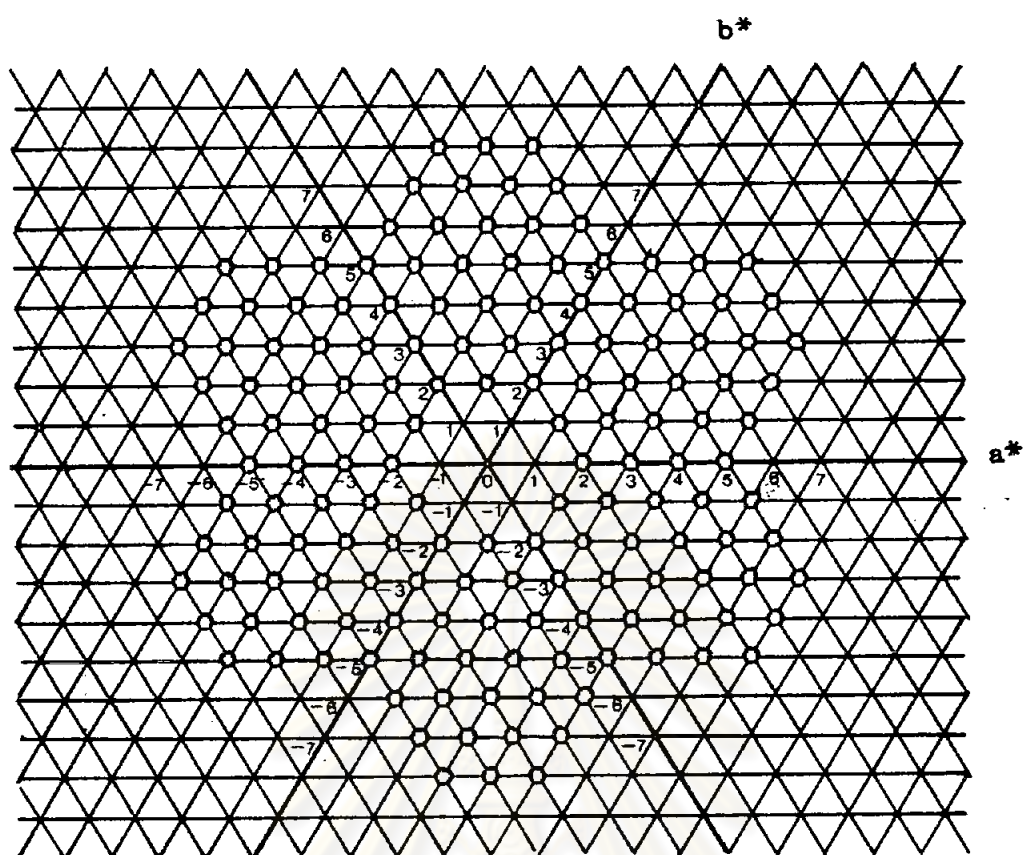
เส้นปรากฏผลสัฟร์เป็น

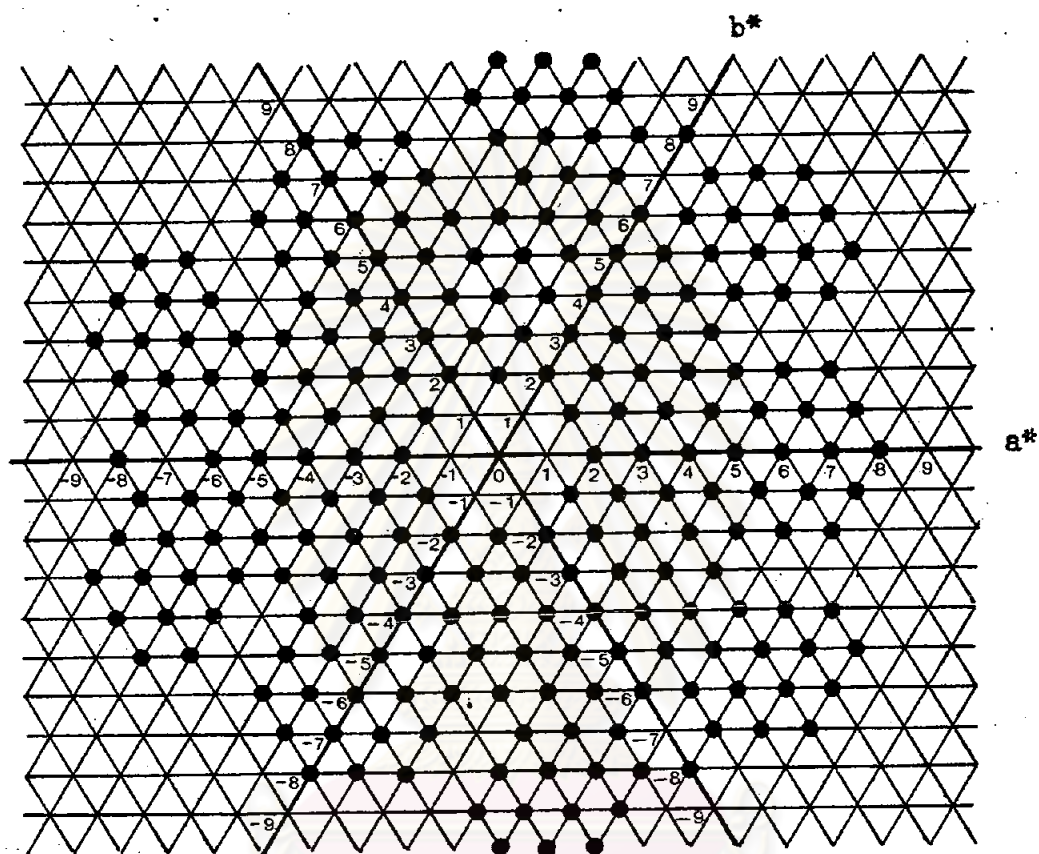
$$a = 10.013 \pm .001 \text{ \AA}$$

$$c = 18.387 \pm .004 \text{ \AA}$$



รูปที่ 4.8 แสดงโคออร์ดิเนตของจุดสะท้อนของภาพถ่ายไวซ์เชินเบอร์กเลย์เออร์ที่ 0 หรือ hko ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$





(ค) (hk2)

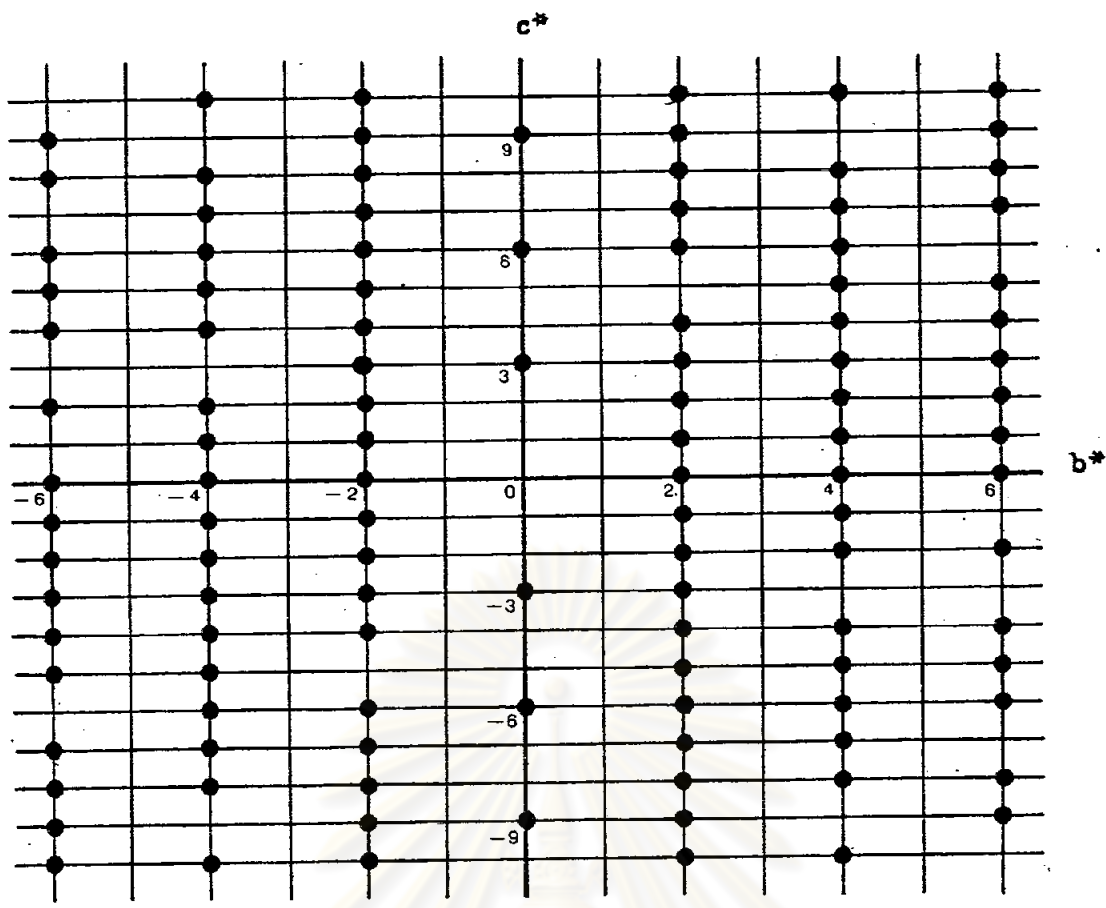
รูปที่ 4.9 แสดงแลตทิสส่วนกลับของ ผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$

เมื่อ c เป็นแกนหมุน

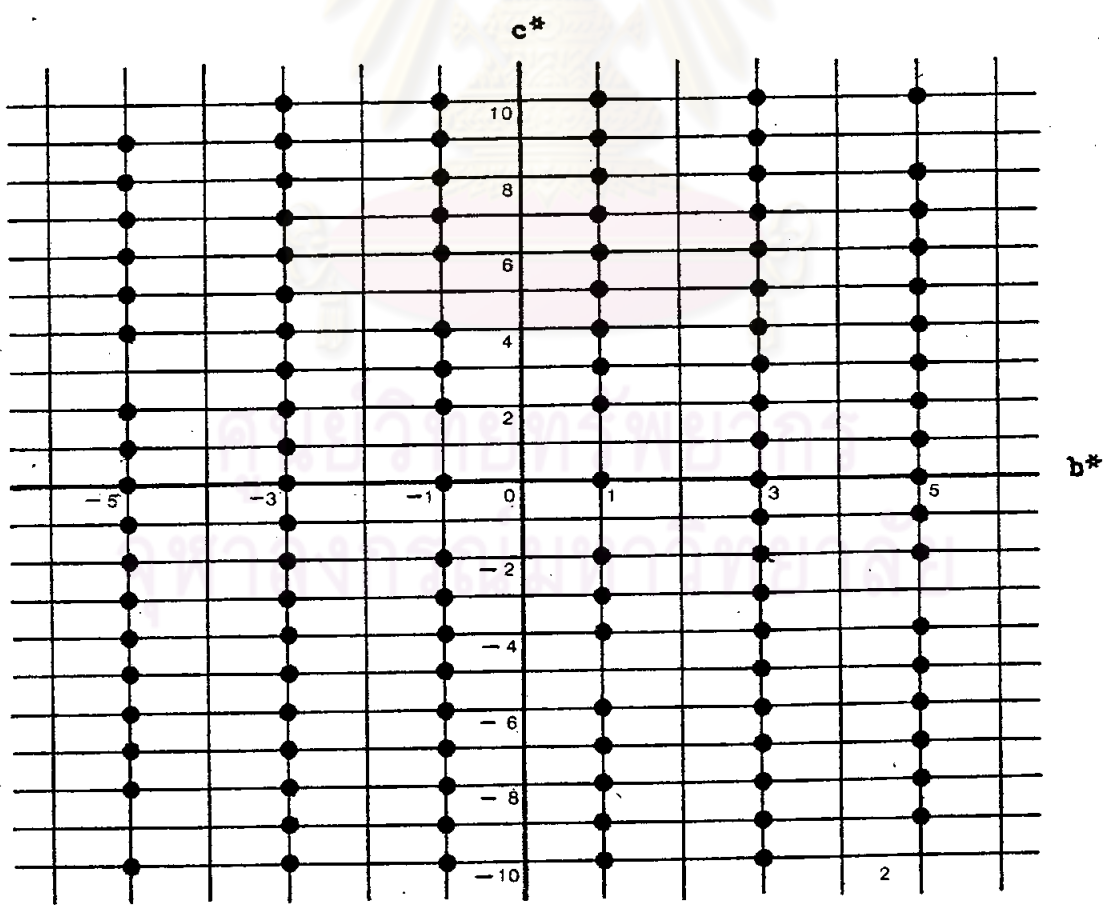
(ก) (hko)

(ข) (hk1)

(ค) (hk2)



(ก) (0k1)



(ข) (1k1)

รูปที่ 4.10 แสดงแลททิซส่วนกลับของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ เมื่อ a เป็นแกนหมุน (ก) (0k1) (ข) (1k1)

ดังรูปที่ 4.6 (ก), (ข) และ (ค) พบว่ามีลุ่มมาตรแบบ 3 ทบ ขนานกับแกน c ดังนั้นผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ ที่ใช้ในการวิจัยนี้จึงเป็นระบบทริกอนัล ซึ่งแตกต่างจากระบบ เอ็กแซกโกนัลคือ ระบบเอ็กแซกโกนัลมีลุ่มมาตร 6 ทบ ขนานกับแกน c ส่วนระบบ ทริกอนัลมีลุ่มมาตร 3 ทบขนานกับแกน c และหลังจากการพิจารณาเงื่อนไขของจุดสะท้อน hkl ต่าง ๆ ทั้งจากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กและพีเอชอีในแนวแกน a และ c ดังตาราง ที่ 4.9 สรุปได้ว่าผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$ มีหุ่มลุ่มมาตรสามมิติที่เป็นไปได้คือ $P3_121$ และ $P3_221$ ซึ่งต่างกันที่ลักร 3_1 และ 3_2 การพิจารณาว่าเป็นหุ่มลุ่มมาตรสามมิติ ใดดูได้จากค่าดัชนีความน่าเชื่อถือ (R) ในที่นี้เลือก $P3_121$ มาใช้ในการคำนวณหาโครงสร้าง ผลึก (ทั้งนี้ในการคำนวณขั้นสุดท้ายพบว่าค่า R ของ $P3_121$ มีค่าเป็น 0.111 ซึ่งมีค่า ต่ำกว่าของ $P3_221$ นั่นคือ หุ่มลุ่มมาตรสามมิติที่แท้จริงคือ $P3_121$)

ตารางที่ 4.9 แสดงเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$

จุดสะท้อน	เงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อน	ชนิดขององศ์ลุ่มมาตร
hkl	ไม่มีเงื่อนไข	P
o0l	$l = 3n$	$3_1, 3_2 // C$

4.1.9 การรวบรวมข้อมูลความเข้ม

ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก สิ่งที่มีความสำคัญอันหนึ่งคือ การ รวบรวมข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อน สำหรับการวิจัยครั้งนี้การรวบรวมข้อมูลความเข้ม ใช้วิธีฟิล์มซ้อน (multiple-film method) โดยการถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์กตั้งแต่ เลย์เออร์ hko ถึงเลย์เออร์hk8 รวม 9 เลย์เออร์ การถ่ายภาพแยกทำออกเป็น 2 ชุด คือชุดที่ 1 และชุดที่ 2 ใช้เวลาถ่ายภาพนาน 81 ชั่วโมง และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ ส่วนจำนวนแผ่นในแต่ละชุดของเลย์เออร์แสดงดังตารางที่ 4.10



ตารางที่ 4.10 แสดงจำนวนแผ่นฟิล์มที่ใช้ในการถ่ายภาพของแต่ละเลย์เออร์

เลย์เออร์	ชุดที่ 1 จำนวนแผ่น (81 ซม.)	ชุดที่ 2 จำนวนแผ่น (7 ซม.)
hko	5	5
hk1	5	5
hk2	5	5
hk3	5	5
hk4	5	5
hk5	5	3
hk6	5	3
hk7	5	-
hk8	5	-

การวัดความเข้มของจุดสะท้อน ซึ่งมีทั้งหมด 247 จุด ที่ปรากฏบนฟิล์มใช้วิธีวัดด้วยตา โดยเทียบกับสเกลความเข้มมาตรฐาน (standard intensity scale) ที่เตรียมขึ้นมา โดยการเลือกจุดสะท้อนจากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กเลย์เออร์คู่ขนาน โดยเลือกจุดที่มีลักษณะคล้ายกับจุดอื่น ๆ มากที่สุด มีความเข้มพอสมควรและไม่ควรอยู่บนเส้นเซ็นทรัลแลททิส จุดที่เลือกมาทำสเกลมาตรฐานคือ (210) วิธีทำสเกลกระทำด้วยวิธีถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบอร์กเฉพาะจุดสะท้อน (210) ให้ผลึกหมุนในช่วง ± 2 องศา การถ่ายภาพของจุดสะท้อนนี้กระทำด้วย จำนวนรอบต่าง ๆ กันโดยลดทีละ 20 เปอร์เซ็นต์ จากค่ามากที่สุด จนถึงน้อยที่สุด โดยจำนวนรอบสัมพันธ์มีค่าดังนี้

929, 774, 645, 538, 448, 374, 312, 260, 216, 180, 150, 124,
103, 86, 72, 60, 50, 42, 35, 29, 24, 20, 17, 14, 12, 10, 8, 7, 6

4.2 การคำนวณโครงสร้างผลึก

4.2.1 การคำนวณขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้าง

เมื่อรวบรวมข้อมูลความเข้มได้เรียบร้อยแล้ว ก็นำค่าความเข้มที่ได้มา คำนวณขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้าง ซึ่งมีความสัมพันธ์กันคือ

$$|F_o|_{hkl} = \sqrt{I_{hkl}/LPA}$$

เมื่อ $|F_o|_{hkl}$ คือขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างโดยสังเกตของระนาบ hkl ใด ๆ
 I_{hkl} คือความเข้มของจุดสะท้อน hkl ใด ๆ
 L คือแฟคเตอร์ลอเรนซ์ (Lorentz factor) มีค่าเท่ากับ

$$L = \frac{\sin^2 \theta}{\left\{ \sin^2 \theta \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \mu_1} \right\}}$$

P คือแฟคเตอร์โพลาไรเซชัน (polarization factor) มีค่าเท่ากับ $(1 + \cos^2 2\theta)/2$

A คือแฟคเตอร์ของการดูดกลืน

การคำนวณค่า $|F_o|_{hkl}$ อาศัยโปรแกรม CSPHABSW โดยมีความเข้มของจุดสะท้อน ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (μ) และแฟคเตอร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เป็นข้อมูล ส่วนค่า L กับ P โปรแกรมสามารถคำนวณได้เอง

การคำนวณค่าแก้การดูดกลืนของรังสีเอ็กซ์ของผลึก ตามโปรแกรม CSPHABSW แบ่งออกได้เป็น 3 แบบคือ การคำนวณที่สมมุติให้ผลึกมีรูปทรงแบบทรงกลม ทรงกระบอก

และรูปทรงแบบทั่วไป เนื่องจากผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ ที่ใช้ในการวิจัยมีรูปทรงแบบรูปเข็ม มีความยาวของรัศมีภาคตัดขวางเท่ากับ 0.05 มิลลิเมตร ดังนั้นจึงเลือกการคำนวณแก่การดูดกลืนแบบทรงกระบอก การคำนวณค่าแก่การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของเลขีเออร์ต่าง ๆ ของผลึกแบบทรงกระบอกอาศัยผลคูณของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนตามเส้นกับรัศมีของภาคตัดตามขวางของผลึก (μr) และแฟคเตอร์ค่าแก่การดูดกลืน (A^*) ของมุมสะท้อน ของแบริกที่ 0, 22.5, 45, 67.5 และ 90 องศา โดยเปิดจาก International Table for X-ray Crystallography Vol II. ดังแสดงตามตารางที่ 4.11 จากการคำนวณ μ ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ มีค่าเท่ากับ 168.6 (เซ็นติเมตร)⁻¹

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าแก่การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ เมื่อ c เป็นแกนหมุน

A^* ของเลขีเออร์	องศา	0	22.5	45	67.5	90	μr
hk0		3.971	3.809	3.416	3.083	2.950	0.843
hk1		3.977	3.814	3.420	3.086	2.953	0.844
hk2		3.990	3.825	3.429	3.093	2.959	0.846
hk3		4.015	3.848	3.445	3.105	2.970	0.850
hk4		4.047	3.875	3.466	3.121	2.984	0.855
hk5		4.091	3.914	3.494	3.142	3.004	0.862
hk6		4.141	3.959	3.527	3.167	3.026	0.870
hk7		4.210	4.020	3.572	3.201	3.057	0.881
hk8		4.292	4.092	3.625	3.241	3.093	0.894

4.2.2 การหาตำแหน่งอะตอม

เนื่องจากผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ มีโลหะทลเลียม (Tl) ซึ่งเป็นอะตอมหนักประกอบอยู่ด้วย ดังนั้นในการคำนวณหาตำแหน่งอะตอมจึงสามารถใช้วิธีอะตอมหนักได้ การคำนวณฟังก์ชันแพทเทอรัน ตำแหน่งพีคในแผนภาพแพทเทอรันที่มีค่าสูงสุด ถือว่าสัมพันธ์กับตำแหน่งระหว่างอะตอมของทลเลียม

เพราะว่าผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ มีหมู่สมมาตรสามมิติแบบ $P3_121$ จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์มีค่าเป็น 3 ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบด้วย Tl 3 อะตอม Br 3 อะตอม N 6 อะตอม C 72 อะตอม และ H 54 อะตอม ตำแหน่ง Tl ที่จะบรรจุลงไปได้ในหนึ่งหน่วยเซลล์คือที่ตำแหน่งพิเศษ 3a หรือ 3b เท่านั้น สำหรับตำแหน่งพิเศษ 3a และ 3b มีค่าโคออร์ดิเนตของตำแหน่งสมมูล (coordinate of equivalent position) เป็น $x, 0, \frac{1}{3}$; $0, x, \frac{2}{3}$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$ และ $x, 0, \frac{5}{6}$; $0, x, \frac{1}{6}$; $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ ใช้ค่าโคออร์ดิเนตเหล่านี้พิจารณาเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ (Harker vector) ซึ่งเป็นผลต่างของระยะระหว่างอะตอม ดังตารางที่ 4.12 (ก) และ (ข) จากการพิจารณาพบว่า มีระนาบฮาร์คเกอร์ (Harker plane) ที่ต้องคำนวณคือ $P(u, v, \frac{1}{3})$ และ $P(u, v, \frac{2}{3})$ ดังนั้นจึงทำการคำนวณแผนภาพแพทเทอรันที่ระนาบ $w = \frac{1}{3}$ และ $w = \frac{2}{3}$ โดยกำหนดให้ u และ v มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 0.5 การคำนวณใช้โปรแกรม CSPHFOUR ซึ่งข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณคือผลลัพธ์ของโปรแกรม CSPHABSW

ตารางที่ 4.12 แสดงเวกเตอร์ฮาร์คเกอร์ของหมู่สมมาตรสามมิติ $P3_121$

ก) ที่ตำแหน่งพิเศษ 3a

$P3_121, 3a$	$x, 0, 1/3$	$0, x, 2/3$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$
$x, 0, 1/3$	$0, 0, 0$	$\bar{x}, x, 1/3$	$2\bar{x}, \bar{x}, -1/3$
$0, x, 2/3$	$x, \bar{x}, -1/3$	$0, 0, 0$	$\bar{x}, 2\bar{x}, -2/3$
$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$2x, x, 1/3$	$x, 2x, 2/3$	$0, 0, 0$

ข) ที่ตำแหน่งพิเศษ 3b

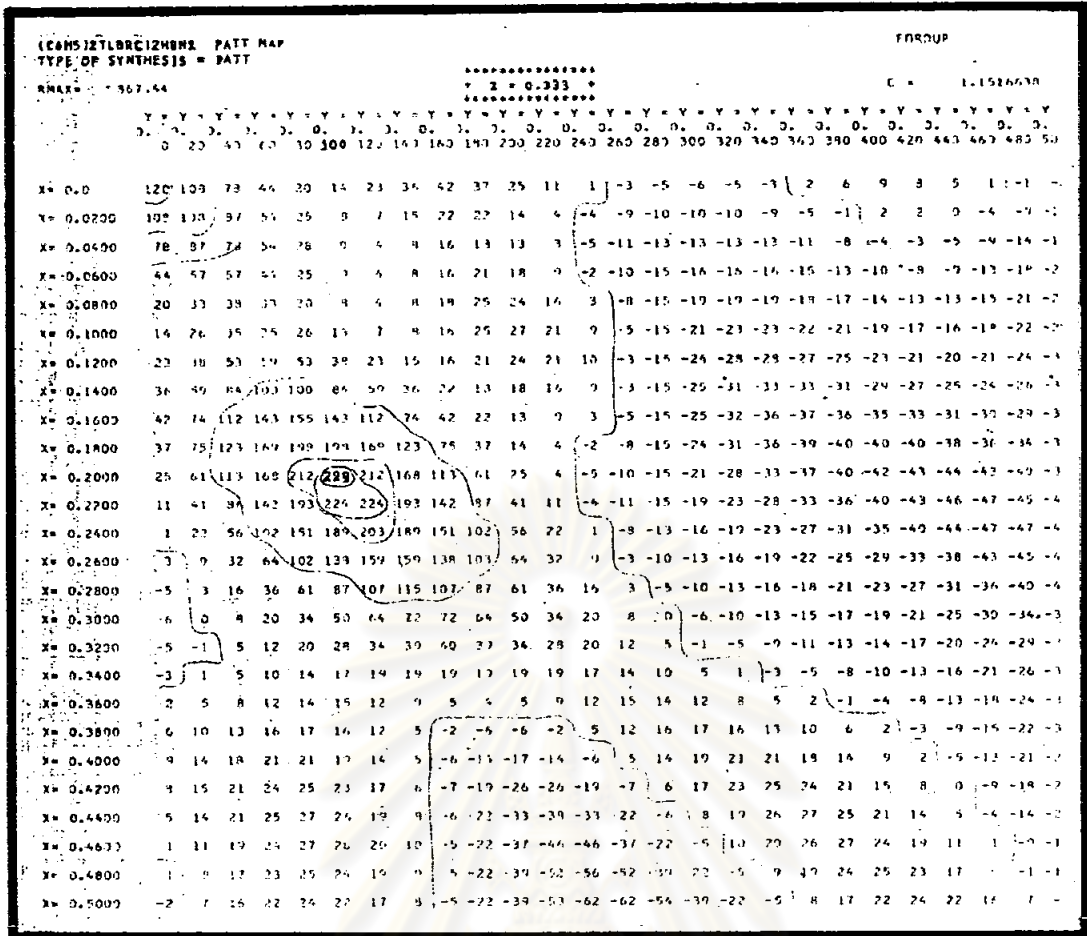
$P_{3,21}, 3b$	$x, o, 5/6$	$o, \bar{x}, 1/6$	$\bar{x}, \bar{x}, 1/2$
$x, o, 5/6$	$0,0,0$	$\bar{x}, x, -2/3$	$2\bar{x}, \bar{x}, -1/3$
$o, x, 1/6$	$x, \bar{x}, 2/3$	o, o, o	$\bar{x}, 2\bar{x}, 1/3$
$\bar{x}, \bar{x}, 1/2$	$2x, x, 1/3$	$x, 2x, 1/3$	$0, 0, 0$

จากแผนภาพแพทเทอร์สัน $P(u, v, \frac{1}{3})$ กับ $P(u, v, \frac{2}{3})$ ที่ตำแหน่ง $(0.2, 0.1, \frac{1}{3})$ และ $(0.1, 0.2, \frac{2}{3})$ มีค่าพิกัดสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับเวกเตอร์ฮาร์ตเกอร์ของตำแหน่งพิเศษ 3a คือ $(2x, x, \frac{1}{3})$ และ $(x, 2x, \frac{2}{3})$ ดังนั้น

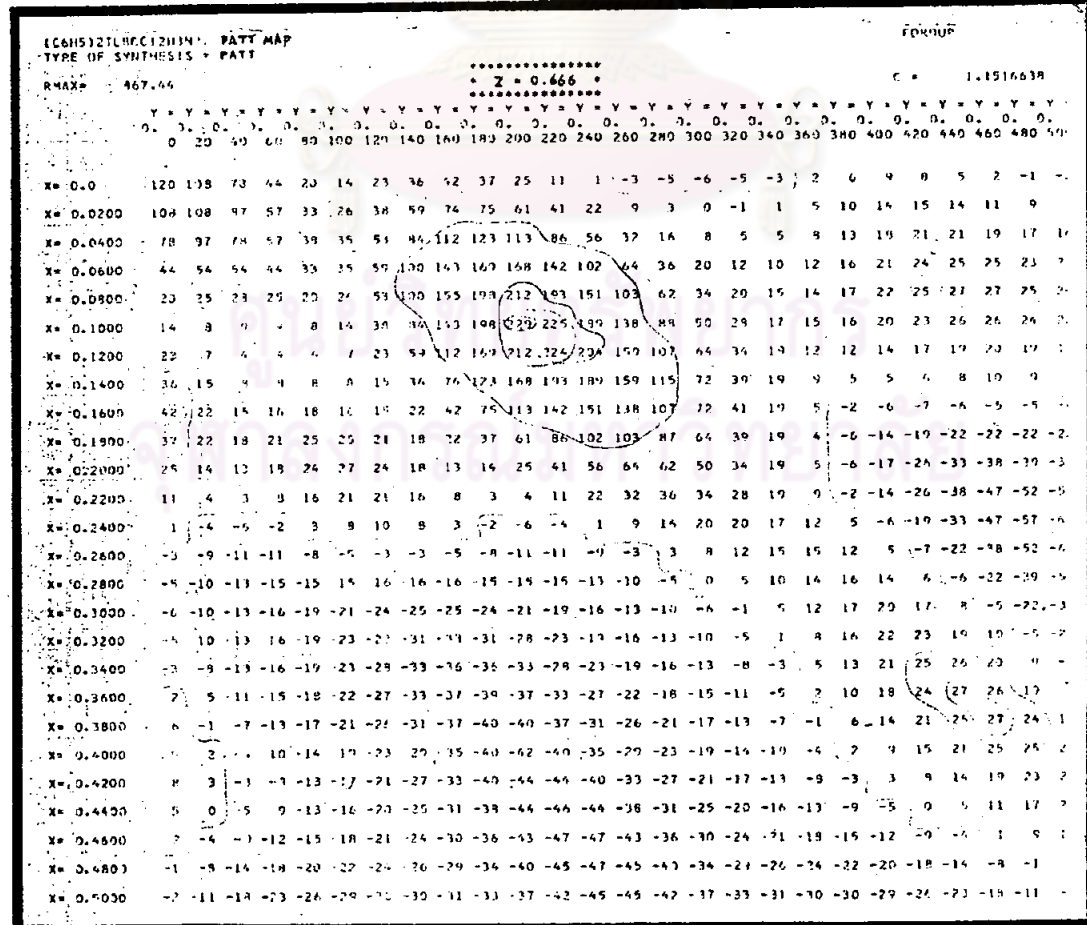
$$2x = 0.2$$

หรือ $x = 0.1$

พบว่าค่า z เท่ากับ $\frac{1}{3}$ ทำให้ตำแหน่งอะตอมที่ได้สอดคล้องกับแผนภาพแพทเทอร์สัน เพราะฉะนั้นตำแหน่งอะตอม $T1_1$ คือ $(0.1, 0, \frac{1}{3})$ ส่วนตำแหน่งอะตอม $T1$ ที่เหลือสามารถหาได้จากตำแหน่งสมมูลย์ของตำแหน่งพิเศษ 3a ดังตารางที่ 4.13



รูปที่ 4.11 แสดงแผนภาพแพทเทอร์สันที่ $P(u, v, \frac{1}{3})$ ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$



รูปที่ 4.12 แสดงแผนภาพแพทเทอร์สันที่ $P(u, v, \frac{2}{3})$ ของผลึก $(C_6H_5)_2TlBrC_{12}H_8N_2$

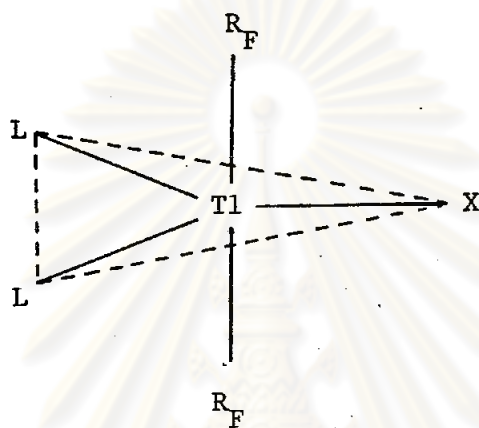
ตารางที่ 4.13 แสดงตำแหน่งอะตอม Tl ที่ตำแหน่งพิเศษ 3a

อะตอม	x	y	z
Tl ₁	0.1	0	$\frac{1}{3}$
Tl ₂	0	0.1	$\frac{2}{3}$
Tl ₃	0.9	0.9	0

หลังจากทราบตำแหน่งอะตอม Tl ดังตารางที่ 4.13 แล้ว ขั้นตอนต่อไปที่ต้องกระทำคือการหาตำแหน่งอะตอมของ Br ด้วยการคำนวณแฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งอาศัยเฟสหรือตำแหน่งอะตอมของ Tl ที่ได้จากแผนภาพแพทเทอร์สัน โดยใช้โปรแกรม CSPHLSQ จากนั้นเอาผลลัพธ์ที่ได้มาเป็นข้อมูลของโปรแกรม CSPHFOUR เพื่อคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน จากการพิจารณาแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนดังรูปที่ 4.15 พบว่าตำแหน่งอะตอม Br ปรากฏที่โตออร์ดิเนต $(0, 0.08, \frac{1}{6})$, $(0.08, 0, \frac{5}{6})$ และ $(0.92, 0.92, \frac{1}{2})$ ซึ่งเป็นตำแหน่งพิเศษ 3b

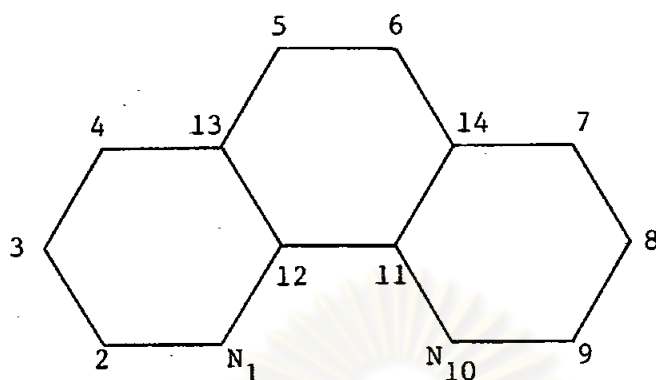
เมื่อทราบตำแหน่งของอะตอมหนัก Tl กับ Br ครบทุกตำแหน่งภายในหนึ่งหน่วยเซลล์แล้วขั้นตอนต่อไปก็หาตำแหน่งของอะตอมเบา N และ C ส่วนตำแหน่งอะตอมของ H นั้นไม่สามารถหาได้จากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพราะ H เป็นอะตอมที่เบามาก อะตอม N และ C ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ แยกออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ $(C_6H_5)_2$ กับ $C_{12}H_8N_2$ ดังนั้นการพิจารณาหาตำแหน่งอะตอมของ N และ C จึงแยกออกเป็นกลุ่ม ๆ กลุ่มแรกที่จะหาตำแหน่งอะตอมคือ $C_{12}H_8N_2$ หรือฟีแนนโทรอลีน (phenanthroline) จากการศึกษาดัวยอินฟราเรดสเปกตรัม (infrared spectra) ของสารประกอบ $(R_F)_2$

L_2TlX เมื่อ R_F คือ C_6F_5 L_2 คือ $C_{12}H_8N_2$ หรือ $C_{10}H_{10}N_2$ และ X คือ F, Cl หรือ Br โดย (Deacon, Green and Nyholm, 1965) พบว่า Tl, X และ L_2 มีการสับพันธะระอุบนระนาบเดียวกันส่วน $(R_F)_2$ จะสับพันธะกับ Tl โดยอยู่ส่วนบนและล่างของระนาบ Tl, X และ L_2 ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงการสับพันธะของ $(R_F)_2 L_2 Tl X$

จากแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนประกอบกับอาศัยค่าความยาวพันธะของ Tl-N, Tl-C, C-N และ C-C จากการศึกษาโครงสร้างของผลึก $(CH_3)_2 TlClO_4 C_{12}H_8N_2$ (Blundell and Powell, 1972) และเนื่องจากกลุ่ม $C_{12}H_8N_2$ อยู่บนแกนสมมาตร 2 ทบ ดังนั้นการพิจารณาหาตำแหน่งอะตอมของ N และ C จึงกระทำเพียงครึ่งหนึ่งของ $C_{12}H_8N_2$ ก็เป็นการเพียงพอ ตำแหน่งอะตอมเหล่านี้ที่ต้องหาคือ $N_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_{12}$ และ C_{13} ดังรูปที่ 4.14 ส่วนตำแหน่งอะตอมของ N และ C ที่หาได้แสดงตามตารางที่ 4.14 โดยตำแหน่งอะตอมเหล่านี้อยู่ที่ตำแหน่งทั่วไป 6C คือ $x, y, z; \bar{y}, x-y, \frac{1}{3} + z; y - x, \bar{x}, \frac{2}{3} + z; y, x, \bar{z}; \bar{x}, y-x, \frac{1}{3} - z; x-y, \bar{y}, \frac{2}{3} - z$



รูปที่ 4.14 แสดงการสับพันธะของ $C_{12}H_8N_2$ ของผลึก $(C_6H_5)_2TiBrC_{12}H_8N_2$

ตารางที่ 4.14 แสดงตำแหน่งอะตอม N และ C เพียงครึ่งหนึ่งของหมู่ $C_{12}H_8N_2$

อะตอม	ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์		
	x	y	z
N_1	0.319	0.035	0.262
C_2	0.319	0.069	0.189
C_3	0.437	0.090	0.146
C_4	0.555	0.076	0.175
C_5	0.691	0.017	0.297
C_{12}	0.441	0.019	0.294
C_{13}	0.559	0.036	0.259

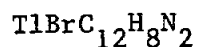
ตำแหน่งอะตอมชุดที่สองของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ ที่ต้องการก็คือวงแหวนของ $(C_6H_5)_2$ เริ่มจากการคำนวณค่าของ F_0 โดยอาศัยเฟสจากตำแหน่งอะตอมของ Tl, Br, N₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₁₂ และ C₁₃ ที่ทราบค่าแล้ว จากนั้นก็เอาค่า F_0 ที่คำนวณได้มาเป็นข้อมูลในการคำนวณแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน จากแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนดังรูปที่ 4.16 (ก) และ (ข) พบว่าระนาบของวงแหวน C_6H_5 เอียงทำมุม 33.41 องศา กับระนาบ xy โดยอาศัยข้อมูลความยาวพันธะของ C - C ของผลึก $(C_6H_5)_2$ ซึ่งศึกษาโครงสร้างโดย (Trotter, 1961) ตำแหน่งอะตอม C ของ C_6H_5 ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ หาได้ตามตารางที่ 4.15 โดยพบว่าตำแหน่งของ C อยู่ที่ตำแหน่งทั่วไป 6c

ตารางที่ 4.15 แสดงตำแหน่งอะตอม C ของวงแหวน C_6H_5

อะตอม	ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์		
	x	y	z
C ₁₅	0.180	0.200	0.363
C ₁₆	0.319	0.280	0.398
C ₁₇	0.400	0.444	0.399
C ₁₈	0.342	0.524	0.363
C ₁₉	0.203	0.444	0.328
C ₂₀	0.122	0.280	0.328

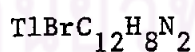
ดังได้กล่าวข้างต้นว่าตำแหน่งอะตอมของ H ไม่สามารถพิจารณาได้จากแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงอาศัยข้อมูลจากการศึกษาโครงสร้างของผลึก $C_{12}H_8N_2$ (α - Phenazine) (Herbstein, 1955) ซึ่งความยาวเฉลี่ยของพันธะระหว่างอะตอม C กับ อะตอม H เป็น 1.10 \AA และผลึก $(C_6H_5)_2$ (biphenyl) (Trotter, 1961) ความยาวเฉลี่ยของพันธะระหว่างอะตอม C และ H เป็น 1.06 \AA ผลการคำนวณตำแหน่งอะตอม H ของกลุ่ม $C_{12}H_8N_2$ และ C_6H_5 ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ แสดงตามตารางที่ 4.16 และ 4.17

ตารางที่ 4.16 แสดงตำแหน่งอะตอม H ของหมู่ $C_{12}H_8N_2$ ของผลึก $(C_6H_5)_2$

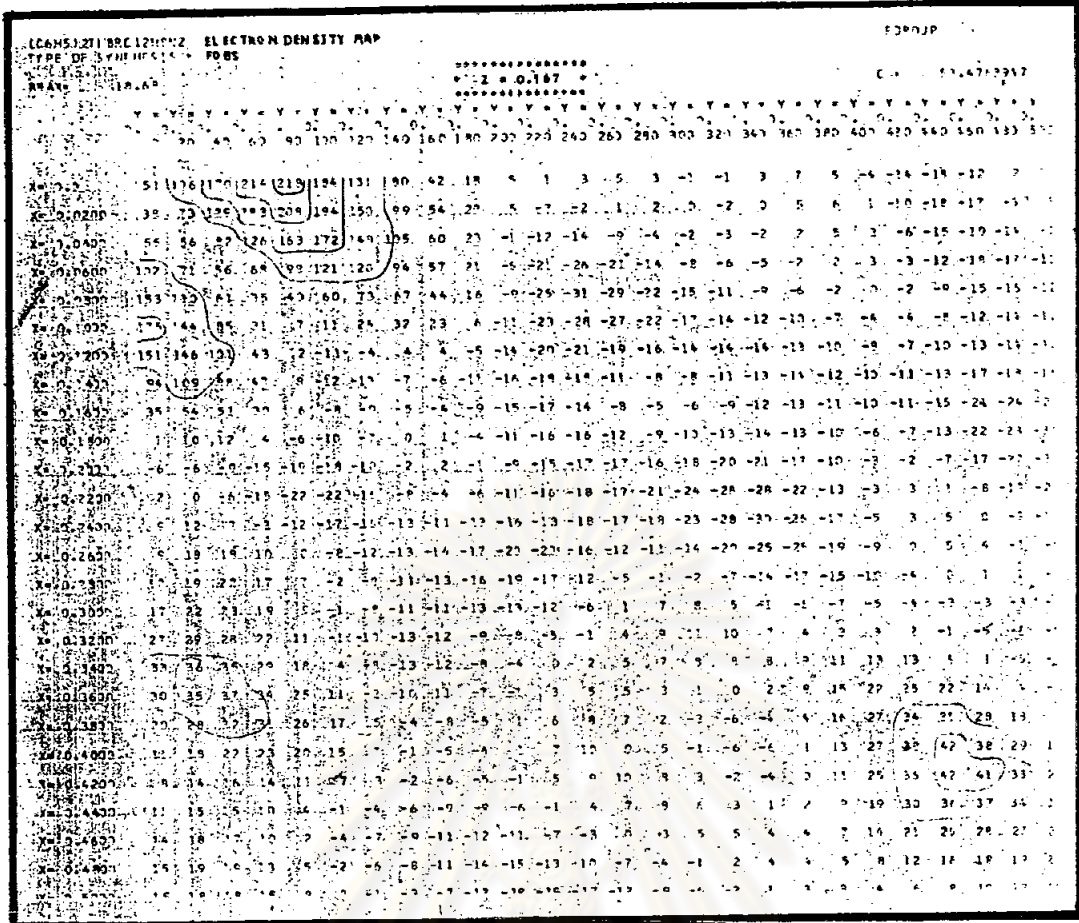


อะตอม	ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์		
	x	y	z
H ₁	0.224	0.083	0.160
H ₂	0.437	0.118	0.088
H ₃	0.549	0.090	0.146
H ₄	0.784	0.031	0.268
H ₅	0.787	-0.031	0.399
H ₆	0.646	-0.086	0.512
H ₇	0.436	-0.114	0.571
H ₈	0.224	-0.083	0.507

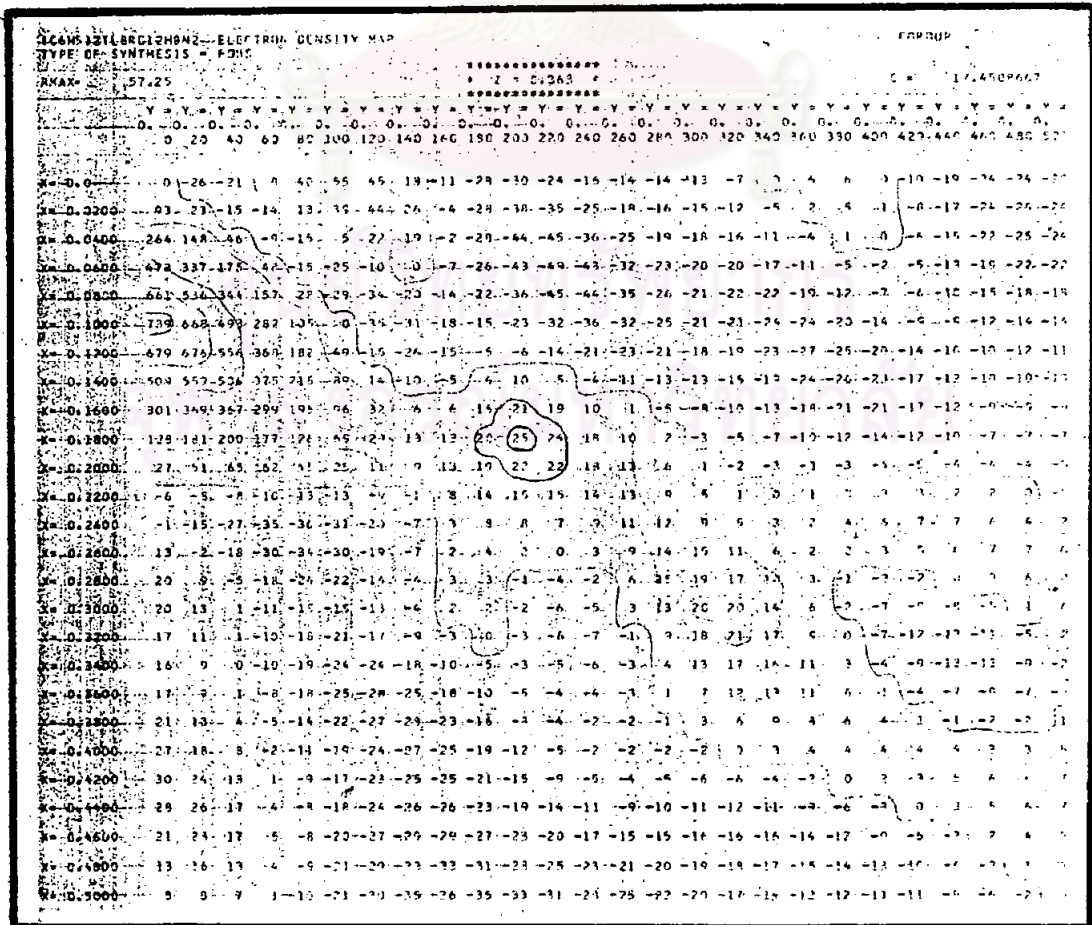
ตารางที่ 4.17 แสดงตำแหน่งอะตอม H ของหมู่ C_6H_5 ของผลึก $(C_6H_5)_2$

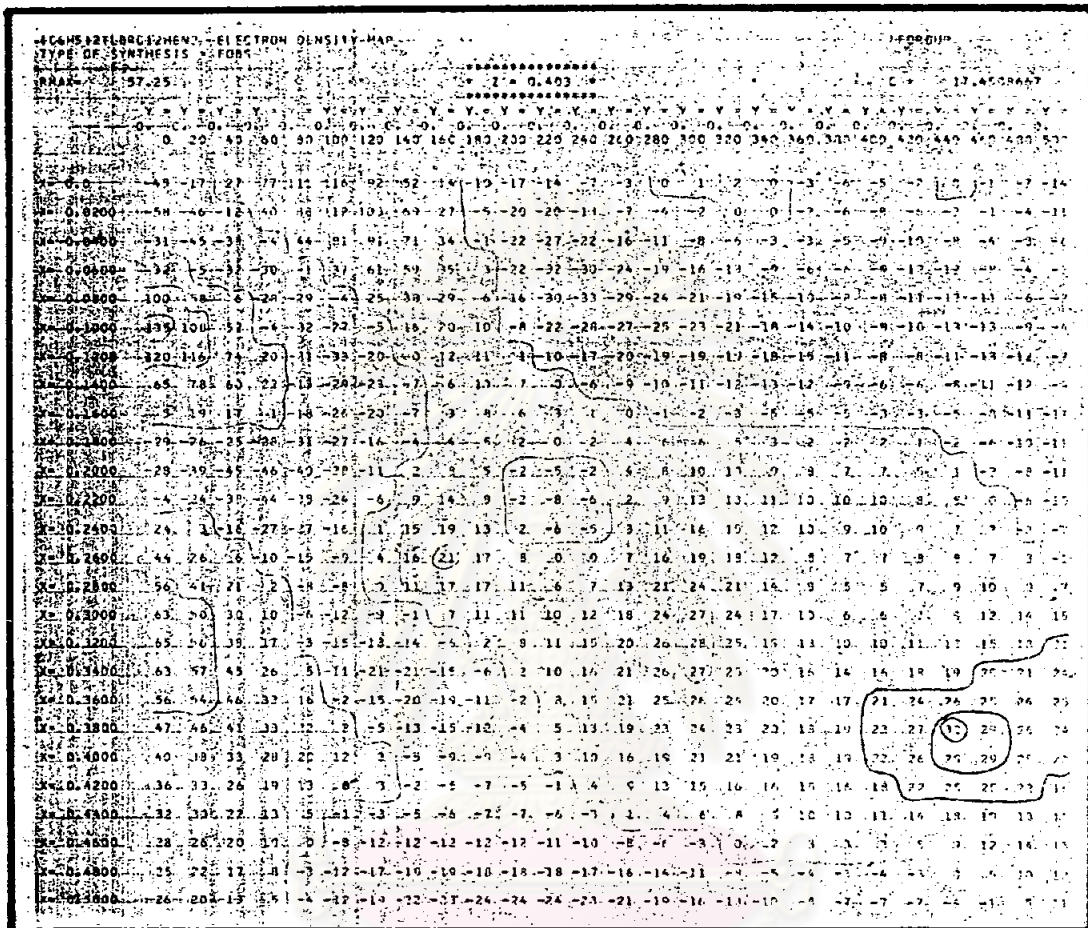


อะตอม	ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์		
	x	y	z
H ₉	0.390	0.216	0.426
H ₁₀	0.547	0.505	0.426
H ₁₁	0.403	0.647	0.363
H ₁₂	0.187	0.505	0.300
H ₁₃	-0.030	0.216	0.300



รูปที่ 4.15 แสดงแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ $Z = \frac{1}{6}$ บนระนาบ xy เมื่อ $x = 0-0.5$ และ $y = 0-0.5$





(ข)

รูปที่ 4.16 แสดงแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ C ของกลุ่ม C_6H_5

(ก) ที่ระนาบ $x = 0-0.5, y = 0-0.5$

เมื่อ $Z = 0.363$

(ข) ที่ระนาบ $x = 0-0.5, y = 0-0.5$

เมื่อ $Z = 0.403$



4.2.3 การปรับโครงสร้าง

ผลจากการคำนวณแผนภาพแพทเทอร์สัน และแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ทำให้ทราบตำแหน่งอะตอมของ Tl, Br, N และ C ในหนึ่งหน่วย อัสสมมาตร (asymmetric unit) ของผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ แต่ตำแหน่งอะตอมที่ทราบค่าเหล่านี้ยังเป็นตำแหน่งที่มีความคลาดเคลื่อนอยู่ จึงมีความจำเป็นต้องมีการปรับโครงสร้างของผลึก การปรับโครงสร้างของผลึกที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะปรับเฉพาะตำแหน่งอะตอมโดยใช้วิธีของบูธ (Booth's method) การปรับตำแหน่งอะตอมขั้นแรกนี้คำนวณเฉพาะแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนของระนาบ xy โดยตำแหน่งอะตอม Tl จะปรับเฉพาะค่า x ส่วน Br จะปรับเฉพาะค่าของ y

ให้ ρ_0 , ρ_1 และ ρ_2 เป็นค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งมี ρ_0 เป็นค่าที่ต่ำที่สุด และ ρ_2 มีค่ามากกว่า ρ_1 การคำนวณค่าที่เปลี่ยนไปของตำแหน่งอะตอมทางแกน x (x_m) และทางแกน y (y_m) คำนวณได้จาก

$$x_m = \frac{(\Delta\rho_2/\Delta\rho_1) - 4}{(2\Delta\rho_2/\Delta\rho_1) - 4} \quad (4.1)$$

$$y_m = \frac{(\Delta\rho_2/\Delta\rho_1) - 4}{(2\Delta\rho_2/\Delta\rho_1) - 4} \quad (4.2)$$

เมื่อ $\Delta\rho_1 = \rho_0 - \rho_1$
และ $\Delta\rho_2 = \rho_2 - \rho_1$

เมื่อ x_0 และ y_0 เป็นตำแหน่งเดิมก่อนที่จะมีการปรับตำแหน่งอะตอมโดยวิธีของบูธ หลังจากปรับตำแหน่งใหม่คือ $x_0 + x_m$ และ $y_0 + y_m$ การพิจารณาว่า x_m และ y_m จะมีค่าเป็นบวกหรือลบกับ x_0 และ y_0 ดูได้จากค่าความสูงของพีค ρ_1 และ ρ_2 ถ้าที่

ตำแหน่ง x_1, ρ_1 มีค่าน้อยกว่า ρ_2 ของที่ตำแหน่ง x_2, x_m จะเป็นบวกแต่ในกรณีที่ ρ_1 มีค่ามากกว่า ρ_2 x_m จะเป็นลบ ผลการปรับตำแหน่งอะตอมของ Tl และ Br ด้วยวิธีของบอร์ แสดงดังตารางที่ 4.18 สำหรับตำแหน่งใหม่ที่ได้นี้จะนำไปใช้ในการปรับอย่างละเอียดในขั้นต่อไป

ตารางที่ 4.18 แสดงตำแหน่งอะตอมของ Tl และ Br หลังจากการปรับโดยวิธีของบอร์ เทียบกับตำแหน่งเดิม

อะตอม	ตำแหน่งเดิม	ตำแหน่งใหม่
Tl ₁	$(0.1000, 0, \frac{1}{3})$	$(0.1071, 0, \frac{1}{3})$
Br ₁	$(0, 0.0800, \frac{1}{6})$	$(0, 0.0588, \frac{1}{6})$

ตำแหน่งอะตอมของ Tl และ Br ที่ได้จากการปรับจากวิธีของบอร์ยังเป็นค่าที่ไม่ถูกต้องที่เดียวนัก เพราะยังมีอิทธิพลอื่นเช่น อิทธิพลเนื่องจากอุณหภูมิ (temperature factor) และแฟกเตอร์สเกล (scale factor) เป็นต้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับโครงสร้างอย่างละเอียด โดยมีการปรับทั้งตำแหน่งอะตอม แฟกเตอร์อุณหภูมิและแฟกเตอร์สเกล ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least - squares method) มีหลักการอยู่ว่าผลรวมของผลต่างยกกำลังสองของค่าที่สังเกตกับค่าที่คำนวณได้ของฟังก์ชัน ต้องมีค่าน้อยที่สุดในที่นี้ ค่าที่สังเกตได้กับค่าที่คำนวณจากฟังก์ชันคือ แฟกเตอร์โครงสร้าง เมื่อกำหนด D เป็นค่าน้อยที่สุดสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} (|F_o|_{hkl} - |kF_c|_{hkl})^2$$

โดย $|F_o|_{hkl}$, $|F_c|_{hkl}$ คือขนาดของแฟคเตอร์โครงสร้างสังเกตและ
 จากการคำนวณของทิศทางการเลี้ยวเบน hkl
 W_{hkl} คือ ค่าน้ำหนักทางสถิติ
 k คือ แฟคเตอร์สเกล

สำหรับค่าน้ำหนักทางสถิติ W_{hkl} ใช้ค่าของครุคแชงก์ (Cruickshank)

ซึ่งพบว่า

$$W_{hkl} = \frac{1}{(C_1 + |F_o|_{hkl} + C_2 |F_o|_{hkl}^2)}$$

$$\text{เมื่อ } C_1 = 2 |F_o|_{\min} \quad \text{และ} \quad C_2 = 2 / |F_o|_{\max}$$

การปรับโครงสร้างด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดเป็นการปรับค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ

ของ $|F_c|_{hkl}$ ให้มีค่าเข้าใกล้กับ $|F_o|_{hkl}$ มากที่สุด โดยการใช้โปรแกรม CSPHLSQ
 หลังจากการคำนวณปรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแต่ละรอบแล้วจะยังผลให้ค่าแฟคเตอร์โครงสร้าง

คำนวณเปลี่ยนไปจากเดิมทุกครั้ง การจะดูว่าค่า $|F_c|_{hkl}$ มีค่าเข้าใกล้ $|F_o|_{hkl}$
 มากที่สุดหรือยัง นั่นก็คือการจะพิจารณาว่าโครงสร้างผลึกที่หาได้มีความน่าเชื่อถือ

เพียงไร ดูได้จากค่าดัชนีแห่งความถูกต้อง (reliability index), R คือ

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl} \right|}{\sum_{hkl} |F_o|_{hkl}}$$

โดยปกติถ้า R มีค่าในช่วง 0.10 ถึง 0.15 โครงสร้างผลึกที่หาได้ถือว่า
 พอใช้ ถ้า R มีค่าในช่วง 0.05 ถึง 0.10 ถือว่าโครงสร้างผลึกที่หาได้อยู่ในเกณฑ์ดี
 และถ้า R มีค่าในช่วง 0.01 ถึง 0.05 ถือว่าโครงสร้างที่หาได้ดีเยี่ยม

สำหรับขั้นตอนการปรับโครงสร้างโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดของผลึก $(C_6H_5)_2$
 $TlBrC_{12}H_8N_2$ ในการวิจัยครั้งนี้มีดังต่อไปนี้

ขั้นแรกปรับเฉพาะค่าพารามิเตอร์เซลล์ทั้ง 9 เลย์เออร์ ของข้อมูลที่ใช้ในการ
 คำนวณ โดยก่อนปรับให้มีค่าเป็น 2 ทุกเลย์เออร์

ขั้นที่ 2 ปรับค่าพารามิเตอร์เซลล์และพารามิเตอร์ตำแหน่งอะตอมของทลเลียม
 และโบรมีน โดยที่ตำแหน่งอะตอมก่อนปรับแบบละเอียดมีค่าดังตารางที่ 4.18

ขั้นที่ 3 ปรับค่าพารามิเตอร์เซลล์ พารามิเตอร์ตำแหน่งอะตอมของทลเลียม,
 โบรมีน และพารามิเตอร์อุณหภูมิของทุกอะตอมคือ ของทลเลียม, โบรมีน, ไนโตรเจน,
 คาร์บอน และไฮโดรเจน โดยกำหนดให้ก่อนปรับทุกอะตอมมีค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิเท่ากัน
 หมดเป็น $4.00 \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{)}^2$ (คิ่น ศรัทธนประสิทธิ์, 1982) และกำหนดให้พารามิเตอร์ตำแหน่ง
 อะตอมของไนโตรเจนและคาร์บอนมีค่าคงที่ ดังตารางที่ 4.14 และ 4.15

ในการปรับค่าพารามิเตอร์อย่างละเอียดในแต่ละครั้ง จะกระทำจนค่าพารา
 มิเตอร์ที่ปรับคอนเวิร์จ (converge) ในกรณีค่าพารามิเตอร์ใดที่มีการปรับหลายครั้งเช่น
 พารามิเตอร์เซลล์ มีการปรับในขั้นที่ 1 ในการปรับครั้งที่ 2 ก็ให้นำค่าที่ปรับแล้วจาก
 ครั้งที่ 1 มาใช้ โดยทำเช่นนี้ทุกครั้งจนกระทั่งค่าพารามิเตอร์คอนเวิร์จ หลังจากการ
 ปรับโครงสร้างอย่างละเอียดสิ้นสุดลงปรากฏผลว่า ค่าอุณหภูมิรวม (B_{OVRL}) มีค่าเป็น
 $9.61 \pm 0.21 \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{)}^2$ ส่วนตำแหน่งอะตอม Tl, Br และพารามิเตอร์เซลล์ แสดงไว้
 ในตารางที่ 4.19 และ 4.20 ค่า R จากการคำนวณของจุดสะท้อนจำนวน 247 จุด มี
 ค่าเป็น 0.111

ตารางที่ 4.19 แสดงตำแหน่งอะตอมของ Tl และ Br หลังจากปรับอย่างละเอียด

อะตอม	ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์		
	x	y	z
Tl	0.1013 (5)	0	$\frac{1}{3}$
Br	0	0.0784(13)	$\frac{1}{6}$

ตารางที่ 4.20 แสดงค่าแฟคเตอร์สเกลและดัชนีความถูกต้องของแฟคเตอร์สเกลที่เลขีเออร์ต่าง ๆ

	เลขีเออร์								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
k	2.191	1.500	3.154	2.163	4.512	3.239	6.170	4.887	8.027
R	0.091	0.112	0.092	0.124	0.096	0.103	0.112	0.111	0.068

ค่า $|F_o|_{hk1}$ และ $|F_c|_{hk1}$ หลังจากการปรับโครงสร้างผลึกสิ้นสุดลงแล้ว
แสดงตามตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 แสดงค่า $|F_o|$ และ $|F_c|$ ของจุดสะท้อน hkl หลังจากการปรับโครงสร้าง
ผลึก $(C_6H_5)_2 TlBrC_{12}H_8N_2$ สิ้นสุดลงแล้ว

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 1 0	232.48	253.56	2 6 0	21.21	18.65
0 2 0	176.06	190.85	3 0 0	80.72	65.09
0 3 0	80.72	65.09	3 1 0	42.34	34.20
0 4 0	7.41	7.94	3 2 0	98.46	94.77
0 5 0	28.61	34.04	3 3 0	97.69	83.56
0 6 0	14.14	12.18	3 4 0	67.40	67.67
1 0 0	232.48	253.56	3 5 0	38.86	34.71
1 1 0	85.91	96.79	4 0 0	7.41	7.94
1 2 0	76.62	68.65	4 1 0	59.99	55.49
1 3 0	42.34	34.20	4 2 0	80.24	74.58
1 4 0	59.99	55.49	4 3 0	67.40	67.67
1 5 0	45.50	44.45	4 4 0	41.04	42.24
1 6 0	18.04	15.28	5 0 0	28.61	34.04
1 7 0	9.05	7.32	5 1 0	45.50	44.45
2 0 0	176.06	190.85	5 2 0	45.82	48.11
2 1 0	76.62	68.65	5 3 0	38.86	34.71
2 2 0	62.56	60.93	6 0 0	14.14	12.18
2 3 0	98.46	94.77	6 1 0	18.04	15.28
2 4 0	80.24	74.58	6 2 0	21.21	18.65
2 5 0	45.82	48.11			

ตารางที่ 4.21 (ต่อ)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 1 1	37.12	36.88	2 6 1	13.44	11.27
0 2 1	40.12	58.05	3 0 1	82.51	82.81
0 3 1	26.75	23.51	3 1 1	57.26	64.31
0 4 1	57.89	65.25	3 2 1	36.12	28.64
0 5 1	55.06	52.18	3 4 1	16.35	16.10
0 6 1	47.99	38.51	3 5 1	10.86	9.56
0 7 1	23.04	19.47	4 0 1	69.47	63.58
0 8 1	9.58	8.73	4 1 1	36.42	42.38
1 1 1	101.73	106.09	4 2 1	10.56	10.43
1 2 1	77.62	77.86	4 3 1	18.71	21.16
1 3 1	40.61	38.02	4 4 1	13.52	12.71
1 4 1	40.53	48.34	4 5 1	12.72	9.58
1 5 1	38.74	32.34	5 1 1	10.93	13.22
1 6 1	28.74	22.58	5 2 1	20.82	22.04
1 7 1	13.00	10.18	5 3 1	18.22	19.21
2 0 1	77.53	67.34	5 4 1	17.55	13.74
2 1 1	63.53	63.61	6 1 1	15.81	17.80
2 2 1	33.97	28.85	6 2 1	15.52	16.46
2 3 1	31.30	24.85	6 3 1	17.30	15.90
2 4 1	29.07	26.89	6 4 1	10.91	8.70
2 5 1	21.75	17.84	7 0 1	10.86	13.78

ตารางที่ 4.21 (ต่อ)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
7 2 1	14.29	12.17	3 3 2	27.19	31.62
			4 0 2	39.11	31.63
0 2 2	288.35	269.21	4 1 2	51.04	59.10
0 3 2	255.40	237.43	4 2 2	32.64	33.69
0 4 2	162.79	183.64	5 0 2	62.17	64.70
0 5 2	77.29	86.87	5 1 2	56.24	51.58
0 6 2	29.84	31.70	5 2 2	31.03	36.47
1 0 2	65.83	63.06	6 0 2	55.57	54.44
1 2 2	152.94	154.15	6 1 2	37.23	42.01
1 3 2	133.04	133.81	7 0 2	35.23	43.27
1 4 2	83.74	90.17			
1 5 2	41.17	32.60	0 1 3	129.01	114.60
2 0 2	57.50	62.62	0 2 3	16.29	15.49
2 2 2	126.51	105.96	0 3 3	11.54	10.62
2 3 2	95.03	92.14	0 4 3	14.01	9.38
2 4 2	37.05	41.99	0 6 3	13.59	11.50
2 5 2	22.27	16.80	1 0 3	67.12	86.08
3 0 2	51.13	56.18	1 1 3	51.26	50.45
3 1 2	62.83	46.72	1 3 3	56.98	63.09
3 2 2	69.21	60.84	1 4 3	44.08	40.57

ตารางที่ 4.21 (ต่อ)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
1 5 3	27.75	28.67	0 4 4	60.18	45.59
2 0 3	18.43	13.69	0 5 4	53.12	51.63
2 1 3	19.12	23.91	0 6 4	50.53	54.82
2 2 3	56.50	51.37	1 0 4	39.60	36.85
2 3 3	56.38	52.62	1 1 4	116.30	112.18
2 4 3	39.29	32.61	1 3 4	55.65	46.54
2 5 3	18.96	16.54	1 4 4	49.40	43.91
3 0 3	19.57	23.90	1 5 4	51.49	45.21
3 1 3	38.45	31.29	1 6 4	35.69	37.81
3 2 3	50.65	47.11	2 0 4	158.74	162.71
3 3 3	47.49	48.57	2 1 4	169.38	163.76
3 4 3	31.30	26.66	2 2 4	105.51	100.01
4 1 3	33.90	33.58	2 3 4	57.09	46.21
4 2 3	37.53	41.99	2 4 4	39.27	31.30
4 3 3	27.90	34.27	3 0 4	178.04	188.47
5 0 3	19.68	14.29	3 1 4	127.83	125.02
5 1 3	21.94	24.79	3 2 4	84.95	85.70
5 2 3	17.04	15.43	3 3 4	30.39	22.24
			4 0 4	102.56	120.16
0 2 4	99.94	79.66	4 1 4	80.32	91.42
0 3 4	39.42	50.47	4 2 4	33.82	36.43

ตารางที่ 4.21 (ต่อ)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
5 0 4	56.90	66.37	5 0 5	24.66	30.09
5 1 4	36.41	41.54	5 1 5	25.82	27.98
6 0 4	22.85	19.38	6 0 5	26.96	27.56
0 1 5	42.50	37.00	0 2 6	109.33	88.99
0 2 5	99.50	93.80	1 0 6	177.44	177.32
0 3 5	96.99	88.28	1 1 6	163.00	147.19
0 4 5	38.61	47.37	1 2 6	57.91	51.52
1 1 5	63.09	59.79	1 3 6	36.52	40.52
1 2 5	79.65	77.09	1 4 6	33.70	31.53
1 3 5	57.80	55.45	2 0 6	106.87	97.42
1 4 5	25.14	23.07	2 1 6	57.91	69.16
2 1 5	40.39	36.24	2 2 6	64.07	50.78
2 2 5	31.21	28.16	2 3 6	53.13	55.95
2 3 5	28.62	25.13	2 4 6	53.85	52.10
3 0 5	16.16	16.75	2 5 6	44.32	36.57
3 1 5	21.69	22.64	3 1 6	44.73	40.00
3 2 5	10.12	7.67	3 2 6	57.94	67.86
4 0 5	40.01	52.10	3 3 6	59.95	65.61
4 1 5	29.53	35.67	3 4 6	39.73	51.93
4 2 5	21.68	17.23	4 1 6	31.20	31.89

ตารางที่ 4.21 (ต่อ)

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $
4	2	6	46.11	56.49	1	4	8	53.98	56.54
4	3	6	46.28	51.55	2	0	8	62.13	54.70
0	1	7	37.08	43.29	2	1	8	46.71	38.23
0	2	7	44.52	32.85	2	2	8	63.30	68.06
0	5	7	29.52	28.04	2	3	8	55.01	56.23
1	1	7	52.15	52.67	3	2	8	26.22	24.12
1	2	7	36.07	38.55	7	0	0	7.93	4.94
1	3	7	24.31	21.09	0	7	0	7.93	4.94
2	0	7	58.24	58.46	1	0	1	98.80	122.04
2	1	7	54.43	56.64	5	0	1	15.70	9.85
2	2	7	31.27	23.25	0	1	2	137.62	106.43
3	0	7	49.86	60.08	1	1	2	175.45	127.82
3	1	7	39.70	41.20	2	1	2	108.12	84.60
3	2	7	29.81	25.31	4	0	3	26.73	17.60
4	0	7	25.85	20.29	0	5	3	7.92	5.08
4	1	7	28.04	26.25	1	2	3	18.22	11.06
0	1	8	37.51	30.45	0	1	4	178.73	148.14
0	2	8	117.10	120.68	1	2	4	148.46	111.90
0	3	8	115.53	119.43	2	0	5	10.81	5.42
0	5	8	49.10	47.99	0	5	5	23.14	16.77
1	0	8	56.88	52.39	0	1	6	239.72	206.03
1	1	8	76.76	71.16	1	0	7	15.46	10.31
1	2	8	105.56	107.42	0	4	8	65.05	88.50
1	3	8	84.71	94.71					