

บทที่ 4

การทดลองและการศึกษาโครงสร้างผลึก C_6H_5HgBr

ในการบรรยายเกี่ยวกับการทดลอง และการศึกษาโครงสร้างของผลึก จากผลการทดลอง ที่ได้ โดยจะแบ่งการบรรยายเกี่ยวกับการทดลอง เป็นลำดับตั้งแต่ลักษณะทั่วไป และการเลือกผลึกเดี่ยว, การถ่ายภาพแบบหมุนมุมแคบ (oscillation photograph), การถ่ายภาพแบบไวชเชินเบิร์ก (Weissenberg photograph), การหาหมู่ลุ่มมาตราสามมิติ และการคำนวณจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์

สำหรับการบรรยายเกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้าง จะมีการพิจารณาตำแหน่งอะตอมหนัก จากแผนภาพแพทเทอร์สัน การพิจารณาตำแหน่งอะตอมจากแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน และการทดสอบการเอียงของระนาบวงแหวนเบนซีน

4.1 ลักษณะทั่วไปและการเลือกผลึกเดี่ยว

ลักษณะทั่วไปของผลึก C_6H_5HgBr เป็นเกล็ดสี่เหลี่ยมแผ่นบาง ๆ โปร่งใส เพราะฉะนั้นในการเลือกผลึกเดี่ยวเบื้องต้นจึงใช้แผ่นโพลารอยด์ (Polaroid) ช่วย ถ้าผลึกมีรอยร้าวจะเห็นได้ชัดเป็นเส้นสว่าง โดยให้ตัวโพลาริเซอร์ (Polarizer) และตัวอานาไลเซอร์ (Analyzer) วางตั้งฉาก ผลึกเดี่ยวที่นำมาศึกษาได้จากการตัดผลึกให้มีขนาดเล็กลง คล้ายรูปเข็ม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.04 มม. ซึ่งสะดวกในการแก้ค่าตูดกสินรังสีเอ็กซ์ของผลึก โดยลุ่มมิติให้เป็นรูปทรงกระบอก และสะดวกในการวัดค่าความเข้มของจุดสะท้อนเนื่องจากลักษณะของจุดใกล้เคียงกัน จากการลองใช้ผลึกขนาดประมาณ 0.2×0.3 มม. ซึ่งเป็นขนาดโดยเฉลี่ย พบว่าเมื่อถ่ายภาพด้วยเทคนิคแบบไวชเชินเบิร์ก ปรากฏว่าลักษณะของจุดสะท้อนต่างกัน ระหว่างจุดสะท้อนที่อยู่บนแกนกับจุดสะท้อนที่อยู่บนระนาบ และจุดสะท้อนที่อยู่ในเลย์เออร์สูง ลักษณะของจุดที่ปรากฏระหว่างครึ่งบนกับครึ่งล่างของฟิล์ม จะมีลักษณะต่างกันมาก เนื่องจากรังสีเอ็กซ์มีไดเวอร์เจนซ์ (divergence) (Buerger, 1966)

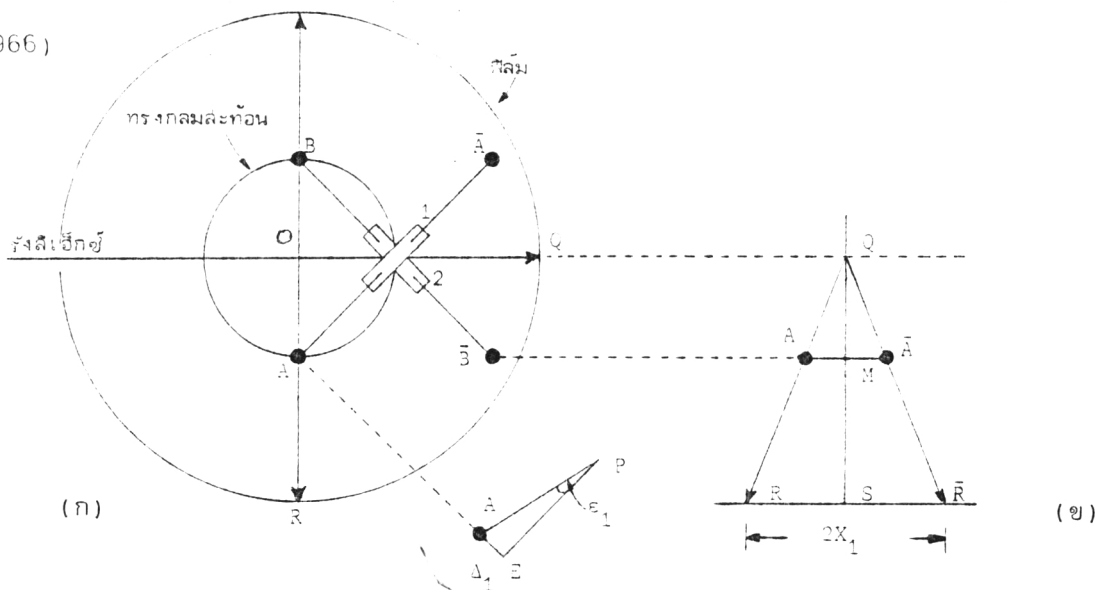
4.2 การถ่ายภาพแบบหมุนมุมแคบ

การถ่ายภาพแบบหมุนมุมแคบ เป็นการถ่ายภาพโดยให้กล้องหยุดนิ่ง ผลึกมีการหมุน จุดประสงค์ในการถ่ายภาพแบบนี้ เพื่อปรับแกนผลึก , หาความยาวของแกนผลึกที่ขนานกับแกนหมุน และตรวจสอบมุมบางชนิด (Stout and Jensen, 1968)

4.2.1 การปรับแกนผลึก

การปรับแกนผลึกเพื่อให้แกนหมุนซึ่งขนานกับแกนผลึกจริงตั้งฉากกับรังสีเอ็กซ์ และระนาบแลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice plane) ขนานกับรังสีเอ็กซ์ก่อนที่จะทำการถ่ายภาพเพื่อหามิติของหน่วยเซลล์ หรือเก็บข้อมูลความเข้ม ในการปรับแกนผลึกทำได้หลายวิธี เช่น จากภาพถ่ายแบบหมุนมุมแคบ, ภาพถ่ายแบบไวซ์เซ็นเบิร์ก, ภาพถ่ายพรีเซสชัน (precession photograph) หรือจากภาพถ่ายแบบเลาเอ (Laue photograph) (Henry, Lipson and Wooster, 1951)

ในการทดลองครั้งนี้ใช้วิธีจากภาพถ่ายแบบหมุนมุมแคบ โดยให้ผลึกหมุนอยู่ในช่วง $30^\circ (\pm 15^\circ)$ ให้อาร์ค (arc) ของหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer head) ทำมุม 45° กับรังสีเอ็กซ์ แล้วหมุนผลึกไปอีก 180° ถ่ายบนฟิล์มเดียวกัน โดยใช้เวลารับภาพต่างกัน 3 เท่า เพื่อให้ความเข้มต่างกัน ซึ่งเรียกการถ่ายภาพแบบนี้ว่า ดับเบิลออสซิลเลชัน (double oscillation) (Nuffield, 1966)



รูปที่ 4.1 แสดงการปรับแกนผลึกโดยให้อาร์คทำมุม 45° กับรังสีเอ็กซ์

จากรูป 4.1 จุด P เป็นจุดแลททิส์ส่วนกลับที่สัมพันธ์กับทรงกลมสะท้อน (sphere of reflection) จุด A และ B เป็นจุดแลททิส์ส่วนกลับที่อยู่บนระนาบศูนย์สูตร (equatorial plane) จุด \bar{A} และ \bar{B} มีความสัมพันธ์ กับจุด A และ B ผ่านศูนย์กลางสมมาตร ในกรณีที่แกนหมุนผลึกตั้งฉากกับรังสีเอ็กซ์ จุดแลททิส์ส่วนกลับ A, B, \bar{A} และ \bar{B} จะอยู่บนระนาบที่ขนานกับรังสีเอ็กซ์ แต่ถ้าจุดแลททิส์ส่วนกลับ A มีการขจัด (displacement) จากระนาบศูนย์สูตรเป็น Δ_1 จะได้ว่า

$$\Delta_1 \approx PE \cdot \epsilon_1$$

เมื่อ ϵ_1 เป็นมุมเรเดียน



เพราะว่าค่ารัศมีของทรงกลมสะท้อนเป็น 1 r.l.u (reciprocal lattice unit)

$$\text{เพราะฉะนั้น } \Delta_1 \approx \sqrt{2} \epsilon_1$$

จากรูป 4.1 (ข) R เป็นจุดสะท้อนบนฟิล์มที่เกิดจากจุดแลททิส์ส่วนกลับ A ที่มีการขจัดไปจากระนาบศูนย์สูตร ส่วน \bar{R} เป็นจุดที่เกิดจาก \bar{A} เมื่อหมุนอาร์คไป 180° จากตำแหน่งเดิม เนื่องจากการวางตัวของอาร์คที่ทำมุม 45° กับรังสีเอ็กซ์ จุดแลททิส์ส่วนกลับที่อยู่ในแนวอาร์ค จะตัดทรงกลมสะท้อน โดยมุม $AOP = 90^\circ$ เพราะฉะนั้นระยะฟิล์ม $QS = 45$ มม. เมื่อรัศมีฟิล์มเป็น 28.65 มม. จากภาพถ่ายแบบหมุน วัดระยะระหว่างจุด R กับ \bar{R} ได้เป็น $2X_1$ เมื่อ X_1 เป็นระยะขจัดไปจากเส้นกลางฟิล์ม (center line of film)

จากรูป 4.1 (ข) จาก Δ คล้าย AQM กับ ARS

$$\text{จะได้ว่า } X_1 \approx \sqrt{2} r \cdot \epsilon_1$$

$$\epsilon_1 \approx \frac{X_1}{\sqrt{2} r} \quad \text{เรเดียน}$$

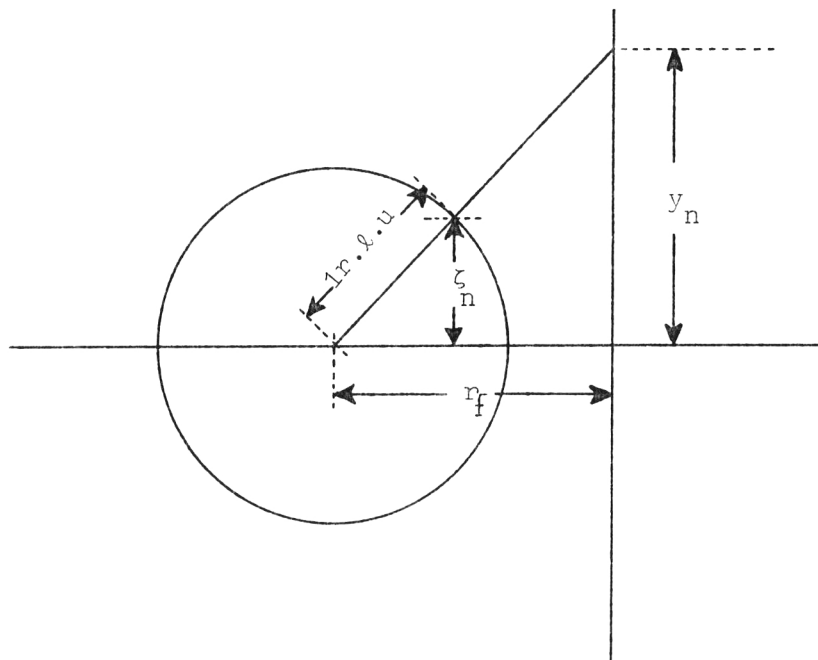
$$\approx \frac{X_1}{2 r} \times \frac{180}{\pi} \quad \text{องศา}$$

$$\epsilon_1 \approx \sqrt{2} X_1$$

ในการปรับจะต้องพิจารณาถึงการเลื่อนอาร์คว่าจะไปทางซ้ายหรือทางขวาด้วย ซึ่งในการปรับค่า ϵ_2 จากอาร์ค 2 ก็พิจารณาทำนองเดียวกัน

4.2.2 การคำนวณค่าความยาวของแกนผลึกที่ขนานกับแกนหมุน

หลังจากปรับแกนผลึกได้แล้ว ก็ทำการถ่ายภาพโดยให้ผลึกหมุน $220^\circ (\pm 110^\circ)$ เพื่อจะคำนวณค่าความยาวตามแกนผลึกที่ขนานกับแกนหมุน ตามสมการที่ 4.2.1 ซึ่งได้จากรูป 4.2



รูป 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง z ในลึเปสส่วนกลับ (reciprocal space) กับระยะห่างระหว่างเลย์เออร์ 0 กับเลย์เออร์ที่ n ในภาพถ่ายแบบหมุน (rotation photograph)

โดยที่ $y_n =$ ระยะบนฟิล์มจากเลย์เออร์ 0 ถึงเลย์เออร์ n

$r_f =$ รัศมีของกล้อง = 28.65 มม.

$z_n =$ ระยะระหว่างเลย์เออร์ที่ 0 ถึงเลย์เออร์ที่ n ในลึเปสส่วนกลับ

$= \frac{\lambda}{a}$; a เป็นแกนผลึกที่ขนานกับแกนหมุน

โดยให้แกน a เป็นแกนหมุน จากการทดลอง และคำนวณผลได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการคำนวณมิติของหน่วยเซลล์ a จากภาพถ่ายแบบหมุน

เลย์เออร์	$2y$ (มม.)	y (มม.)	$\frac{y}{r} = \tan v$	$\sin v$	$\frac{a}{n} = \frac{\lambda}{\sin v} (A^\circ)$	$a (A^\circ)$
1	12.78	6.389	0.223	0.218	7.060	7.06
2	27.85	13.925	0.486	0.437	3.525	7.05
3	49.91	24.954	0.871	0.657	2.347	7.04

$$\langle a \rangle = 7.05$$

4.3 การถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบิร์ก

เป็นการถ่ายภาพที่ต่างกับการถ่ายภาพแบบหมุนมุมแคบ ที่ถ่ายได้ครั้งละ 1 เลย์เออร์ และในขณะที่ถ่ายภาพกล้องมีการเคลื่อนที่ (translation) ได้ 1 มม. ขณะที่ผลึกมีการหมุนไปได้ 2° เมื่อมองปลายใยแก้วที่ติดผลึก ทิศทางการเคลื่อนที่ของกล้อง และการหมุนของผลึก เป็นไปตามกฎมือขวา คือ ผลึกหมุนทวนเข็มนาฬิกา กล้องจะเคลื่อนเข้าหาตัวผู้มอง ข้อดีของการถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบิร์ก คือ คำนวณค่ามิติของหน่วยเซลล์ได้อีก 2 แกน ซึ่งไม่ใช่แกนหมุน และมุมตรงข้ามกับแกนหมุนได้, ใช้ตรวจหมู่สมมาตรสามมิติ และใช้เป็นวิธีถ่ายภาพเพื่อเก็บข้อมูลความเข้มได้

เนื่องจากการถ่ายภาพแบบไวซ์เซ็นเบิร์กนี้ถ่ายได้ครั้งละ 1 เลย์เออร์เท่านั้น จึงจำเป็นต้องกำสัดเลย์เออร์อื่นออกไป โดยใช้ตัวกันเลย์เออร์ (layer line screen) เป็นตัวกัน เมื่อต้องการถ่ายภาพที่เลย์เออร์สูง ๆ ขึ้นไป คือเลย์เออร์ที่ 1, 2, 3, ... จะใช้วิธีเอียงมุมเท่ากัน (equi-inclination method) โดยต้องเอียงกล้องให้จุดเลททิสลุ่มส่วนกลับ ที่อยู่บนแกนหมุนของเลย์เออร์ที่ต้องการอยู่บนหรือสัมผัสกับทรงกลมสะท้อน (sphere of reflection) มุมที่ต้องเอียงกล้อง และระยะที่เลื่อนตัวกันเลย์เออร์ เพื่อถ่ายภาพเลย์เออร์ที่ n คำนวณจากความสัมพันธ์ ตามสมการที่ 4.3.1 และ 4.3.2 ผลการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

$$\mu_n = \frac{\sin^{-1}\{\sin(\tan^{-1}(\frac{y_n}{r_f}))\}}{2} \quad 4.3.1$$

$$\text{โดยที่ } S_n = r_s \tan \mu_n \quad 4.3.2$$

โดยที่ μ_n = มุมที่ต้องเอียงกล้องเพื่อถ่ายภาพที่เลย์เออร์ที่ n, องศา

y_n = ระยะบนฟิล์มจากเลย์เออร์ที่ 0 ไปยังเลย์เออร์ที่ n, มม.

r_f = รัศมีของฟิล์ม = 28.65 มม.

S_n = ระยะที่ต้องเลื่อนตัวกันเลย์เออร์ 0 ไปยังเลย์เออร์ที่ n, มม.

r_s = รัศมีของตัวกันเลย์เออร์ = 25.5 มม.

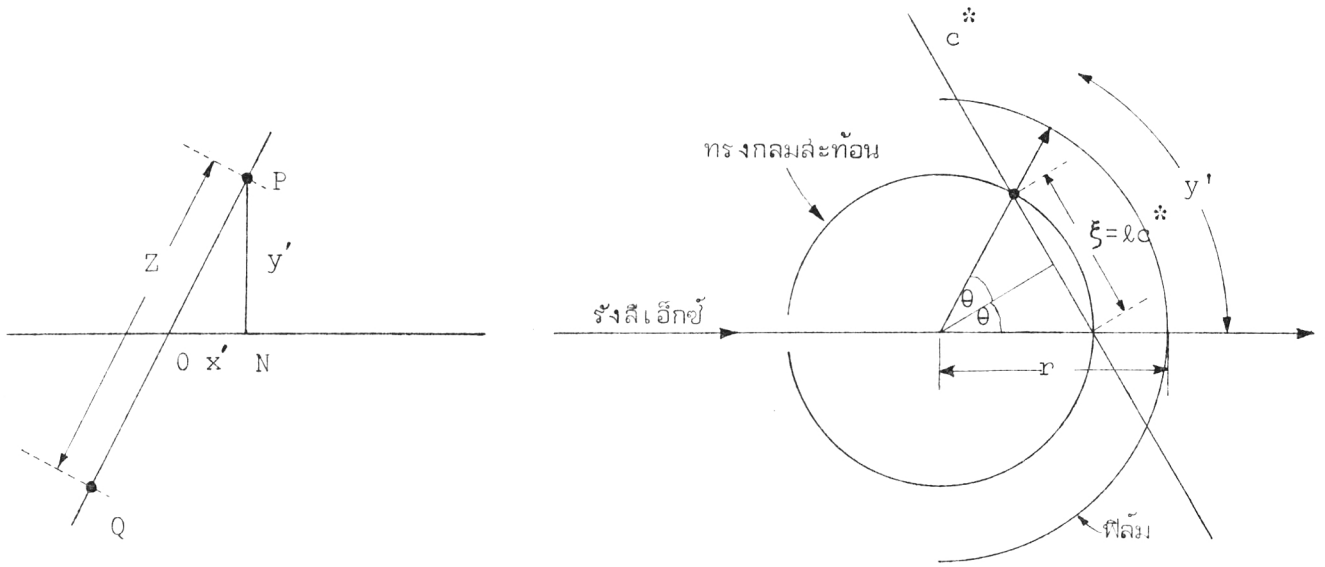
ตารางที่ 4.2 แสดงมุมที่ต้องเอียงกล้อง (μ_n) และระยะที่เลื่อนตัวกันเลย์เออร์ (S_n)

เพื่อถ่ายภาพที่เลย์เออร์ที่ n เมื่อใช้รังสีเอ็กซ์ชนิด CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

เลย์เออร์	y_n (มม.)	y_n/r_f	$\sin \mu$	μ	$\tan \mu$	$S=r_s \tan \mu$ (มม.)
1	6.39	0.22	0.11	6.31°	0.11	2.77
2	13.92	0.49	0.22	12.71°	0.22	5.61
3	24.95	0.87	0.33	19.16°	0.35	8.93

4.3.1 การคำนวณค่ามิติของหน่วยเซลล์ b, c และมุม α

จากการที่ใช้แกน a เป็นแกนหมุน เพราะฉะนั้นแกน b^* และ c^* จะปรากฏในภาพถ่ายแบบไวซ์เชินเบิร์ก ในการคำนวณจะใช้จากภาพถ่ายที่เลย์เออร์ที่ 0 โดยใช้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 4.3.4 ซึ่งได้จากรูปที่ 4.3 (ก) และ 4.3 (ข)



รูปที่ 4.3 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของจุดสะท้อน 2 จุด ที่มีตำแหน่งสมมูลกัน (equivalent positions) ของเลย์เออร์ 0 ในภาพถ่ายไวซ์เชิงเบร็ก

(ข) แสดงการเกิดจุดสะท้อนในภาพถ่ายไวซ์เชิงเปอร์-

ให้ $ON = x'$ มม. , $PN = y'$ มม. และ $OP' = \frac{Z}{2}$ มม.

จากการออกแบบกล้องจะได้ว่า $y' = 2x'$

$$Z/2 = \sqrt{5} x' = \sqrt{5} (y'/2)$$

$$\therefore y' = Z/\sqrt{5}$$

สมมติให้จุด P' และ Q' อยู่บนแกน c^* จากรูป 4.3 (ข)

$$d_{00}^* \lambda = \lambda c^* = 2 \sin \theta = 2 \sin \frac{(y')}{2r} \tag{4.3.3}$$

ถ้า $2r = 57.3$ มม.

$$d_{00l}^* = 2 \sin (Z/\sqrt{5}) \quad (4.3.4)$$

เมื่อ $Z/\sqrt{5}$ เป็นองศา

จากสมการ (4.3.3) และ (4.3.4) ได้

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin (Z/\sqrt{5})} \quad (4.3.5)$$

โดยที่ $\lambda =$ ระยะห่างระนาบ c^*

ในการคำนวณตามสมการที่ (4.3.5) จะต้องลองกำหนดค่าดัชนี Miller ของจุดสะท้อนที่อยู่บนแกนหลาย ๆ จุด แล้วคำนวณดูค่ามิติของหน่วยเซลล์ ถ้าได้ค่าใกล้เคียงกัน ก็แสดงว่าค่าดัชนี Miller ที่กำหนดถูกต้อง สำหรับมุมระหว่างมุมระหว่างแกน b^* และ c^* คือมุม α ซึ่งตรงข้ามกับแกน a หาได้จากระยะห่างของแกน b^* กับ c^* ที่ปรากฏในภาพถ่าย ซึ่งจากการทดลองวัดได้ 45 มม. แสดงว่ามุม $\alpha = 90^\circ$

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณมิติของหน่วยเซลล์ a และ b จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบิร์ก ที่เลขฮอร์ 0

h	k	l	Z (มม.)	$\sin (Z/\sqrt{5})$	$\frac{c}{\lambda} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{Z}{\sqrt{5}})}$ (Å)	c (Å)
0	0	2	13.49	0.105	7.342	14.68
0	0	4	27.30	0.211	3.653	14.61
0	0	5	34.36	0.265	2.904	14.52
0	0	6	41.60	0.319	2.413	14.48
0	0	7	48.83	0.372	2.073	14.41

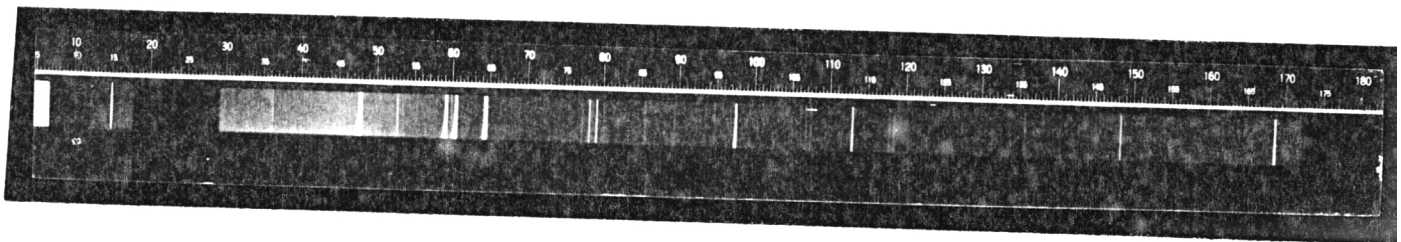
$$\langle c \rangle = 14.56 \text{ Å}$$

h	k	l	Z (mm.)	$\sin \frac{Z}{\sqrt{5}}$	$\frac{c}{d} = \frac{\lambda \text{ (Å)}}{2 \sin \frac{Z}{\sqrt{5}}}$	c (Å)
0	2	0	28.29	0.219	3.525	7.05
0	4	0	58.19	0.439	1.757	7.03

$$d_{hkl} = 7.04 \text{ Å}^{\circ}$$

4.4 การหาค่ามิติของหน่วยเซลล์อย่างละเอียด

จากภาพถ่ายแบบหมุนและภาพถ่ายแบบไวซ์เซ็นเบิร์ก จะได้ค่ามิติของหน่วยเซลล์เป็นค่าประมาณ ซึ่งพอจะสรุปได้ว่าเป็นระบบออร์โธโรมบิก ในการหาค่ามิติของหน่วยเซลล์อย่างละเอียด จะใช้วิธีคำนวณจากภาพถ่ายผลึกผง (powder photograph) ซึ่งถ่ายด้วยกล้องกีเฟียร์-เฮกส์ รุ่น XDC700 ในการเตรียมสารจะบดผลึกให้เป็นผง ผสมกับซิลิกอน (silicon) ปริมาณ $\frac{1}{3}$ ของปริมาณผลึก ซิลิกอนที่ผสมใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) บริสุทธิ์ 99.9 % ($a = 5.43054 \text{ Å}$) เหตุผลที่ใส่สารมาตรฐานภายใน เพื่อใช้เป็นตัวปรับในกรณีที่มีการหดตัวเมื่อนำไปล้าง (develop) สำหรับสารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานควรมีสัมมาตรสูง, มีความบริสุทธิ์สูง และทราบค่ามิติของหน่วยเซลล์ถูกต้องอย่างละเอียด ลักษณะของภาพถ่ายผลึกผง C_6H_5HgBr เป็นดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายผลึกผง C_6H_5HgBr ถ่ายด้วยกล้องกีเฟียร์-เฮกส์ รุ่น XDC 700 ใช้รังสีเอ็กซ์ชนิด $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54051 \text{ Å}$)

ข้อมูลที่ได้จากภาพถ่ายผลึกผง เพื่อนำมาคำนวณมิติของหน่วยเซลล์ก็คือตำแหน่ง เส้นที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏบนฟิล์มรวมเส้นปฐมภูมิ (primary beam) ซึ่งเป็นเส้นอ้างอิง โดยที่ระยะห่างระหว่างเส้นที่เกิดจากการเลี้ยวเบนกับเส้นอ้างอิง ใช้หน่วยมิลลิเมตร ขั้นตอนในการคำนวณเป็นดังนี้

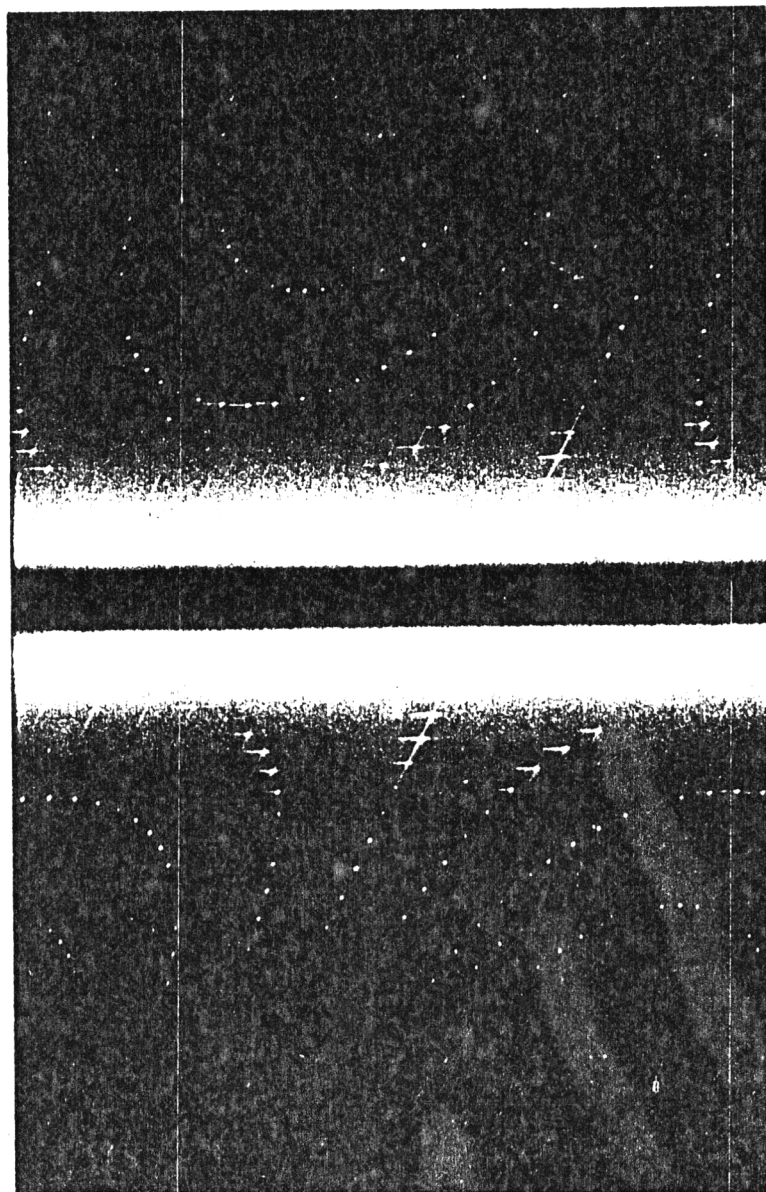
- 1) วัดตำแหน่ง เส้นปฐมภูมิ และเส้นที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยอาศัยสเกลบนฟิล์ม ซึ่งอ่านละเอียดถึง 0.01 มิลลิเมตร หรือใช้สเกลจากเครื่องวัดฟิล์มอื่น
 - 2) ค่าพหุคูณค่าแก๊ของตำแหน่งเส้นต่าง ๆ จากเส้นโค้งปรับค่า (calibration curve) โดยอาศัยตำแหน่งเส้นซิลิกอน 6 เส้นเป็นหลัก ขั้นตอนนี้ใช้โปรแกรม CSPHGUNE ข้อมูลของโปรแกรมนี้คือ ตำแหน่งเส้นอ้างอิงรวมเส้นเลี้ยวเบนต่าง ๆ และน้ำหนักหรือความเชื่อมั่นแต่ละเส้น ซึ่งเอาทั้งหมดของโปรแกรมจะแสดงค่า d_0 , θ_0 และ $\sin^2\theta_0$
 - 3) ใช้โปรแกรม CSPHCENE ซึ่งมี 2 ตอน คือใช้ปรับค่ามิติของหน่วยเซลล์ และ ค่าพหุคูณค่า $\sin^2\theta_0$ สำหรับ hkl ต่าง ๆ ในขั้นตอนนี้จะใช้ค่าพหุคูณค่า $\sin^2\theta_0$ โดยอาศัยข้อมูลที่ทราบแล้ว คือ มิติของหน่วยเซลล์ และระบบผลึก
 - 4) เทียบค่า $\sin^2\theta_0$ กับค่า $\sin^2\theta_0$ ที่ใกล้เคียงกันในช่วง ± 0.0005 (D'Eye and Wait, 1960) ก็พอจะอนุมานได้ว่าเส้นที่วัดมีค่า hkl ตรงกับที่คำนวณได้ ในกรณี ที่มีค่า hkl หลายค่าให้เลือก hkl ที่สอดคล้องกับหมู่ลุ่มมิติของผลึก
 - 5) ใช้โปรแกรม CSPHCENE ปรับค่ามิติของหน่วยเซลล์อย่างละเอียดโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด โดยใช้ข้อมูลในขั้นที่สองและขั้นที่สี่
- เส้นการเลี้ยวเบนบนภาพถ่ายที่วัดได้ 24 เส้น เมื่อผ่านการคำนวณจากขั้นที่สองถึงขั้นที่ห้าแบบเติมหลาย ๆ ครั้ง (iteration) ผลแสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า hkl , d_o , d_c , $\sin^2\theta_o$, $\sin^2\theta_c$ และ $S-S_o$ จากภาพถ่ายผลึกผง ที่ใช้กล้องกึ่งเนียร์-เฮกส์รูน XDC 700

h	k	l	d_o (\AA)	d_c (\AA)	$\sin^2\theta_o$	$\sin^2\theta_c$	$S-S_o$ (mm.)
0	0	2	7.2394	7.22474	0.011320	0.011366	21.30
1	1	1	4.6807	4.68852	0.027080	0.026990	33.05
1	1	2	4.0884	4.08725	0.035490	0.035514	37.90
0	0	4	3.6145	3.61237	0.045410	0.045466	42.95
1	1	3	3.4565	3.45428	0.049660	0.049723	44.95
0	2	1	3.4045	3.40373	0.051190	0.051210	45.65
0	2	4	2.5146	2.51451	0.093830	0.093835	62.30
2	2	0	2.4782	2.47835	0.096610	0.096592	63.25
2	2	1	2.4428	2.44268	0.099430	0.099434	64.20
0	0	6	2.4067	2.40825	0.102430	0.102298	65.20
0	2	5	2.2282	2.22903	0.119500	0.119409	70.65
3	1	1	2.1926	2.19236	0.123410	0.123436	71.85
1	3	2	2.1181	2.11803	0.132240	0.132252	74.50
2	2	4	2.0439	2.04363	0.142030	0.142058	77.35
1	3	3	2.0130	2.01268	0.146410	0.146660	78.60
0	2	6	1.9844	1.98438	0.150670	0.150667	79.80
0	4	1	1.7508	1.73842	0.196320	0.196317	91.90
2	4	0	1.5667	1.56674	0.241710	0.241699	102.90
2	4	1	1.5577	1.55761	0.244500	0.244540	103.55
2	4	2	1.5309	1.53115	0.253140	0.253065	105.55
0	4	6	1.4164	1.41630	0.295720	0.295773	115.10
2	4	6	1.3133	1.31328	0.344000	0.343996	125.45

ผลการปรับค่ามิติของหน่วยเซลล์จากภาพถ่ายผลึกผงได้ค่าเป็น

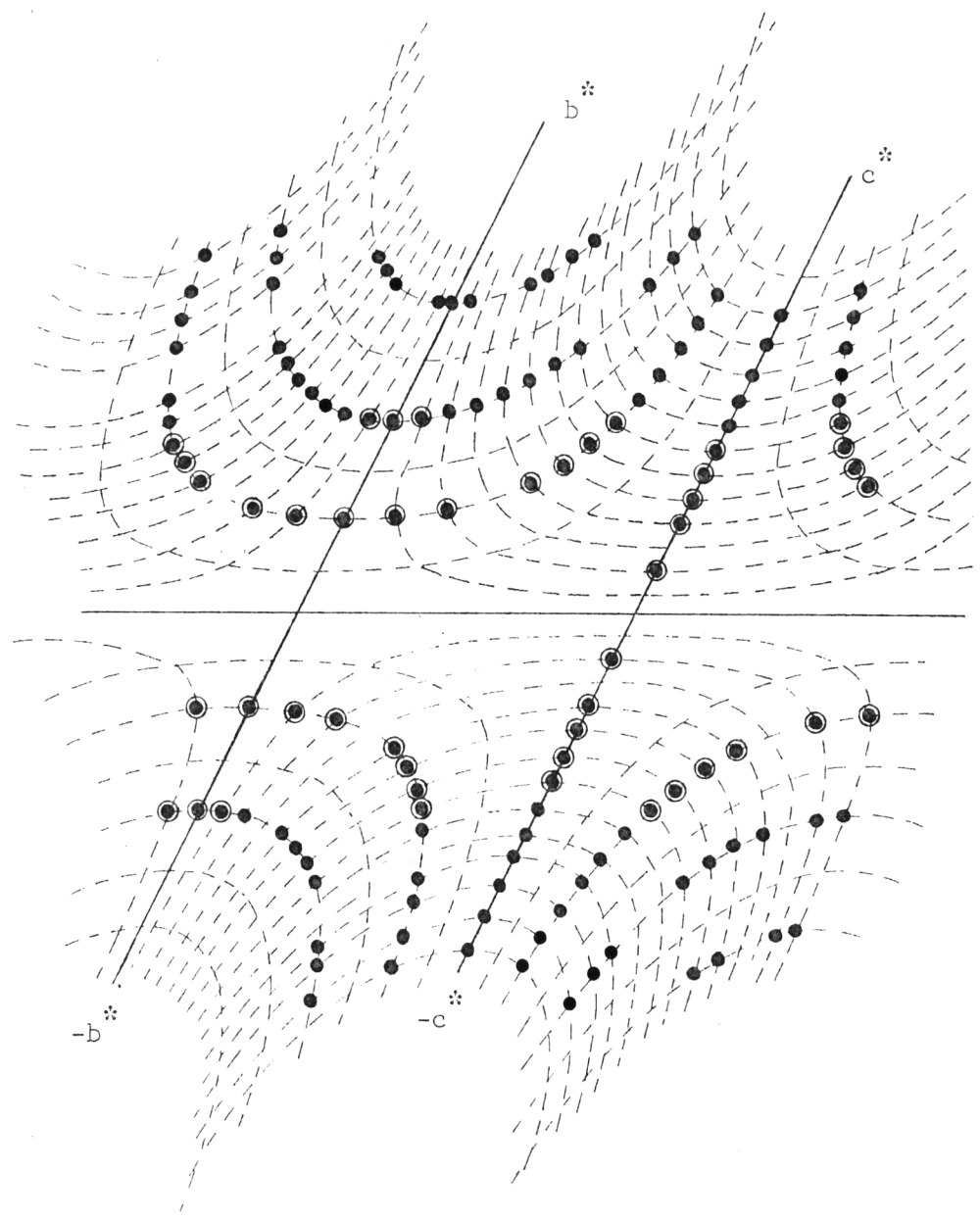
$$\begin{array}{rcl}
 a & = & 7.0151 \pm .0020 \quad \text{\AA} \\
 b & = & 7.0046 \pm .0009 \quad \text{\AA} \\
 c & = & 14.4495 \pm .0030 \quad \text{\AA}
 \end{array}$$



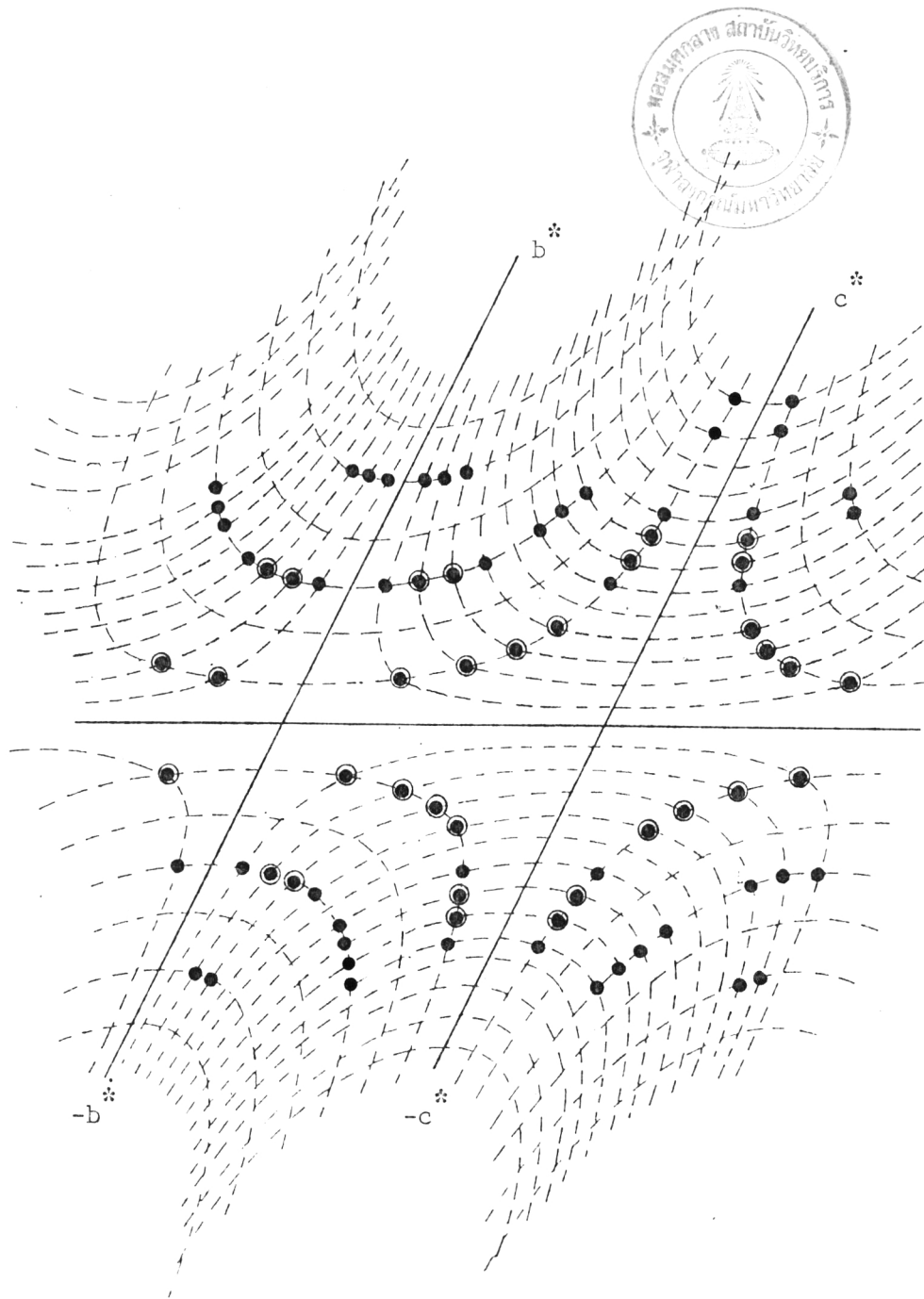
รูปที่ 4.5 (ก) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเตอริกซ์ ศูนย์เออร์ 0 ของผลึก C₆H₅HgBr ให้ a เป็นแกนหมุน ใช้เวลาถ่ายภาพ 81 ชั่วโมง จากรังสีเอ็กซ์ชนิด CuK_α (λ=1.5418 Å)



รูปที่ 4.5 (ข) แสดงภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบิร์กที่เลย์เออร์ ของผลึก C_6H_5HgBr
 ให้ a เป็น แกนหมุน ใช้เวลาถ่ายภาพ 1 ชั่วโมง จากรังสีเอ็กซ์ชนิด
 CuK_{α} ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)



รูปที่ 4.6 (ก) แสดงทิศทางของจุดจากภาพถ่ายไวชเชินเบิร์กเลย์เออร์ที่ 0 แสดงแนวโดย
ใช้ไวชเชินเบิร์กชาร์ก ● เป็นจุดสะท้อนที่มีความเข้มมากกว่าความ
เข้มเฉลี่ย ($I_{max} = 4998$ $I_{min} = 36$ $I_{av.} = 639$)



รูปที่ 4.6 (ข) แสดงพิกัดของจุดจากภาพถ่ายไวชเชินเบิร์กเลย์เออร์ที่ 1 แสดงแนวโดยใช้
 ไวชเชินเบิร์กชาร์ท, \odot เป็นจุดสะท้อนที่มีความเข้มมากกว่าความเข้ม
 เฉลี่ย ($I_{\max} = 3069$ $I_{\min} = 18$ $I_{\text{av.}} = 341$)

4.5 การตรวจหาหมู่สัมมาตราบสามมิติ

จากภาพถ่ายไวซเซินเบิร์กตามรูปที่ 4.5 และผลจากการคำนวณความยาวแกน b และ c ได้ ทำให้สามารถกำหนดดัชนีผลเลอว์บนแกน b^* , c^* และจุดสะท้อนอื่น ๆ บนเลย์เออร์นั้นได้ โดยอาศัยไวซเซินเบิร์กชาร์ท (Weissenberg chart) ช่วย ดังรูปที่ 4.6 เพื่อความสะดวกในการพิจารณาเงื่อนไขในการเกิดจุดสะท้อนต่าง ๆ จะกำหนดพิกัดของจุดสะท้อนในแกนพิกัดฉาก (cartesian co-ordinate) ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งจะได้ว่าเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนเป็นดังนี้

เลย์เออร์ที่ 0

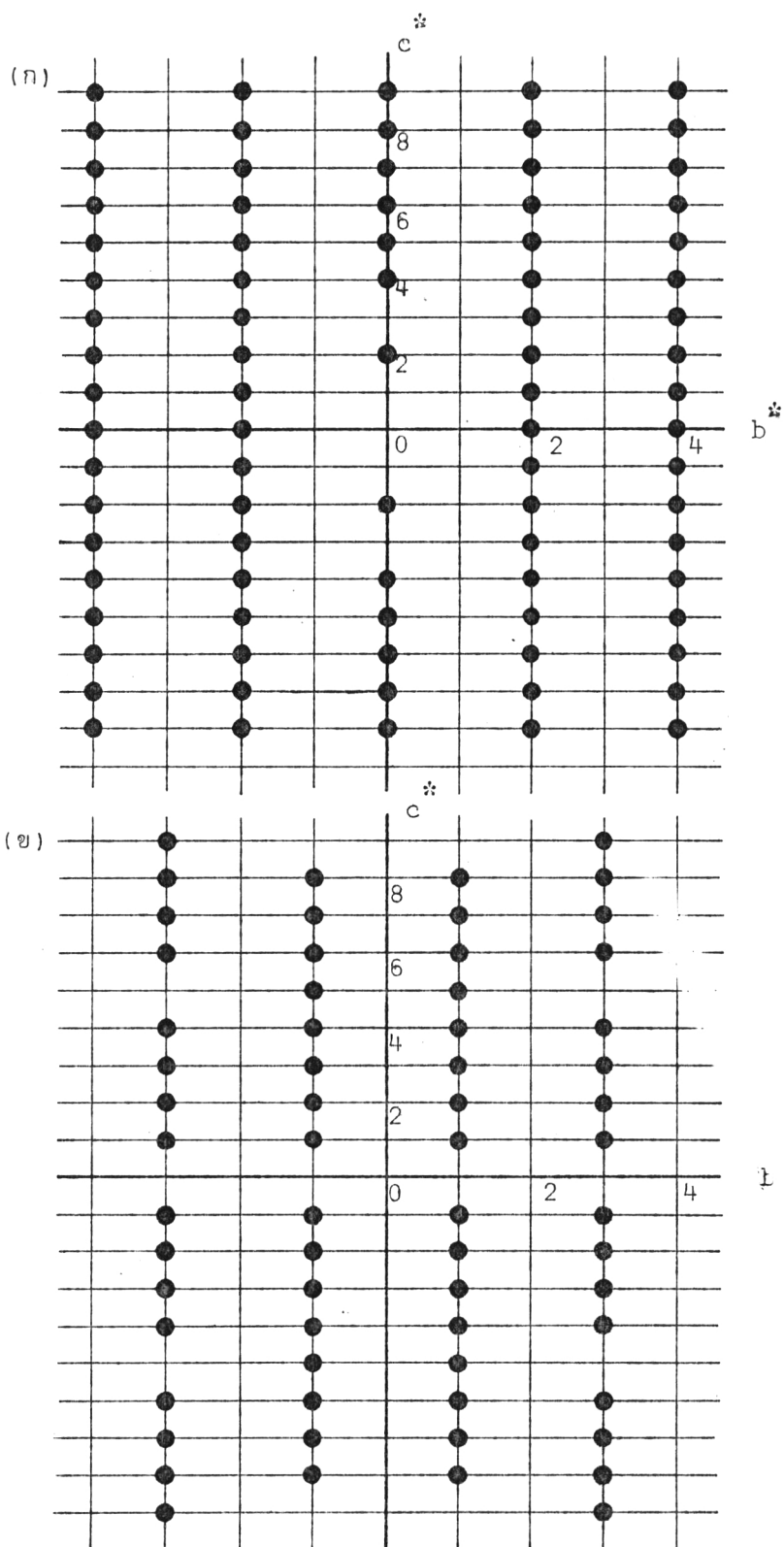
0 k ℓ	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม	$k = 2n$
0 k 0	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม	$k = 2n$
0 0 ℓ	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม	ไม่มีเงื่อนไข

เลย์เออร์ที่ 1, 2, 3

1 k ℓ	จุดสะท้อนที่ปรากฏบนฟิล์ม	$k = 2n + 1$
1 0 ℓ	ไม่มีจุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์ม	
1 k 0	ไม่มีจุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์ม	
2 k ℓ	จุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์มคือ	$k = 2n$
2 0 ℓ	จุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์มคือ	ไม่มีเงื่อนไข
2 k 0	จุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์มคือ	$k = 2n$
3 k ℓ	จุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์มคือ	$k = 2n + 1$
3 0 ℓ	ไม่มีจุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์ม	
3 k 0	ไม่มีจุดสะท้อนปรากฏบนฟิล์ม	

จากจุดสะท้อนที่ปรากฏในเลย์เออร์ 0 k ℓ , 1 k ℓ , 2 k ℓ และ 3 k ℓ

ทำให้สรุปเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนได้ดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.7 แสดงจุดแลตทิซส่วนกลับของ C_6H_5HgBr ในแกนที่กัดฉาก

(ก) เลขเออร์ที่ 0

(ข) เลขเออร์ที่ 1

ตารางที่ 4.5 แสดงเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อนที่เลย์เออร์ต่าง ๆ

ดัชนี Miller เลขชี้กำลังของจุดสะท้อน	เงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อน	การอนุมาน
$h \quad k \quad l$	$h + k = 2n$	มี C - centered
$h \quad k \quad 0$	$h + k = 2n$	ผลจาก C - centered
$h \quad 0 \quad l$	$h = 2n$	"
$0 \quad k \quad l$	$k = 2n$	"
$0 \quad k \quad 0$	$k = 2n$	"
$0 \quad 0 \quad l$	ไม่มีเงื่อนไข	

จากภาพถ่ายแบบหมูนุ่มแคบ และภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบิร์ก จะพบว่า

1. มีสมมาตรระนาบกระจกตั้งฉากกับแกนหมุน
2. มีสมมาตรระนาบกระจก mm ในภาพถ่ายแบบไวซ์เซ็นเบิร์ก
3. แกน a , b และ c ตั้งฉากซึ่งกันและกัน

จากข้อมูลเหล่านี้สรุปได้ว่าผลึกอยู่ในระบบอโรธอมบิค (orthorhombic) เมื่อเทียบกับเงื่อนไขการเกิดจุดสะท้อน กับ สมมาตรในสามมิติใน International Tables for Crystallography Volume I พบว่าตรงกับหมู่สามมิติ C_{222} , C_{mm2} และ C_{mmm}

ทั้งนี้หมู่สมมาตรสามมิติ C_{222} เป็นไปไม่ได้สำหรับผลึก C_6H_5HgBr เพราะว่าเมื่อพิจารณาตำแหน่งพิเศษต่าง ๆ ในหมู่สมมาตรสามมิติแบบนี้แล้ว จะมีองค์สมมาตรแบบ 2 ทบผ่าน ทำให้ตำแหน่งที่ปรับได้อยู่ในแกนสมมาตรเท่านั้น ซึ่งไม่สอดคล้องกับตำแหน่งของคาร์บอนในระนาบวงแหวน

สำหรับหมู่สมมาตรสามมิติ C_{mm2} กับ C_{mmm} จะพิจารณาความแตกต่างในแง่ของหมู่

สัมมาตราบาลมิต C_{mm2} ไม่มีศูนย์กลางสัมมาตราบาลมิต ส่วนหมู่สัมมาตราบาลมิต C_{mmm} มีศูนย์กลางสัมมาตราบาลมิต ในการตรวจสอบสันนิษฐานว่าผลึกมีศูนย์กลางสัมมาตราบาลมิตหรือไม่ เพื่อจะแยกหมู่สัมมาตราบาลมิต C_{mm2} กับ C_{mmm} จะใช้วิธี $N(Z)$ test ของโอเวลล์, ฟิลลิปส์ และ โรเจอร์ส (Howells, Phillips and Rogers, 1950) โดยพิจารณาจากข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อนทั้งหมด ที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก ดังรายละเอียดในตอน 4.5.1 ยกเว้นจุดสะท้อนที่หายไปอย่างมีระบบ (systematic absences) เนื่องจากสัมมาตราบาลมิต และจุดสะท้อนที่มีค่า $(\sin \theta)/\lambda < \frac{1}{b}$ เมื่อ b เป็นแกนที่สั้นที่สุด ส่วนจุดสะท้อนที่ไม่ปรากฏ แต่ไม่ใช่เนื่องจากสัมมาตราบาลมิตมาพิจารณาด้วย โดยให้ค่าความเข้มเป็น 0 ซึ่งค่าความเข้มที่ให้เท่ากับค่า $|F_o|^2$ (Lipson and Cochran, 1966) ที่ได้จากโปรแกรม CSPHBSW

ขั้นตอนในการตรวจสอบศูนย์กลางสัมมาตราบาลมิตดังกล่าว โดยแบ่งค่า $(\sin \theta)/\lambda$ ออกเป็น ช่วง ๆ ให้จำนวนจุดสะท้อนในแต่ละช่วงมีมากพอสมควร

ช่วงที่ 1	ค่า $(\sin \theta)/\lambda$	อยู่ในช่วง	0.1428 - 0.2977	มีจำนวนจุดสะท้อน	43 จุด
ช่วงที่ 2	ค่า $(\sin \theta)/\lambda$	อยู่ในช่วง	0.2977 - 0.4527	มีจำนวนจุดสะท้อน	76 จุด
ช่วงที่ 3	ค่า $(\sin \theta)/\lambda$	อยู่ในช่วง	0.4527 - 0.6076	มีจำนวนจุดสะท้อน	52 จุด

แล้วหาค่าเฉลี่ยความเข้มของจุดสะท้อนในแต่ละช่วงโดย

$$\langle I \rangle = \frac{\Sigma I}{M^*}$$

เมื่อ $\langle I \rangle$ = ความเข้มเฉลี่ยของจุดสะท้อนในช่วงนั้น

ΣI = ผลรวมความเข้มของจุดสะท้อนทั้งหมดในช่วงนั้น

M^* = จำนวนจุดสะท้อนในช่วงนั้น โดยรวมจุดที่ไม่ปรากฏ แต่ไม่ใช่เนื่องจากสัมมาตราบาลมิต สำหรับจุดที่หายไปตามสัมมาตราบาลมิตไม่นับรวมด้วย

ค่า $N(Z)$ กำหนดว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างจำนวนจุดสะท้อนที่มีค่าความเข้มน้อยกว่า ค่า $Z \langle I \rangle$ กับจำนวนจุดสะท้อนในช่วงนั้น โดยที่ Z มีค่าตั้งแต่ 0.1, 0.2 ... 1.0

ตัวอย่างการคำนวณในช่วงที่ค่า $(\sin \theta)/\lambda$ อยู่ใน ช่วง 0.1428 - 0.2977 มีจำนวนจุด

สะท้อน 43 จุด มีค่าความเข้มเฉลี่ย 1630.2 เมื่อ $Z = 0,1$ จุดสะท้อนที่มีความเข้มน้อยกว่า $Z < I>$ มีทั้งหมด 5 จุด เพราะฉะนั้น

$$N(0.1) = \frac{5}{43} = 11,6 \%$$

เมื่อ $Z = 0.2$ จุดสะท้อนที่มีความเข้มน้อยกว่า $0.2 \times 1630.2 = 326.0$ มีทั้งหมด 8 จุด

$$N(0.2) = \frac{8}{43} = 18.6 \%$$

ผลการคำนวณค่า $N(Z)$ ในแต่ละช่วงที่ค่า Z ต่าง ๆ กันได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณค่า $N(Z)$ ที่ได้จากการทดลอง

$(\sin \theta)/\lambda$	M^*	$<I>$	Z									
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.1428 - 0.2973	43	1630.2	11.6	18.8	25.6	32.6	37.2	44.2	48.8	51.1	55.8	58.1
0.2977 - 0.4527	76	488.8	6.6	7.9	14.4	26.3	36.8	22.7	51.3	52.6	59.2	61.8
0.4527 - 0.6076	52	160.0	17.3	17.3	17.3	23.1	32.7	42.3	46.1	50.0	55.8	63.3
ค่าเฉลี่ย			11.8	11.8	19.1	27.3	35.6	43.7	48.7	51.2	56.9	61.1

เมื่อนำค่าที่คำนวณได้ไปเขียนกราฟ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8

จากทฤษฎี $N(Z)$ test การกระจายความเข้มแบบอเซ็นตริก (acentric distribution) จะเป็นไปตามสมการที่ (4.5.1) ซึ่งเป็นของผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร สำหรับการกระจายความเข้มแบบเซ็นตริก (centric distribution) จะเป็นไปตามสมการที่ 4.5.2 ซึ่งเป็นของผลึกที่มีศูนย์กลางสมมาตร

ตารางที่ 4.7 แสดงข้อมูลที่ใช้ในการทดสอบ $N(Z)$

ช่วงที่ 1 มีค่า $(\sin \theta)/\lambda$ ตั้งแต่ .1428 ถึง .2977 มีจำนวนข้อมูล 43 จุดสะท้อน

h	k	l	$I = F_o ^2$	h	k	l	$ F_o ^2$
0	0	5	6272	2	0	4	1847
0	0	6	6489	2	0	5	3412
0	0	7	3035	2	0	6	3516
0	0	8	458	2	0	7	1353
0	2	0	3372	2	2	0	3312
0	4	0	2135	2	2	1	1972
0	2	1	3179	2	2	2	732
0	2	2	1271	2	2	3	119
0	2	3	110	2	2	4	946
0	2	4	1655	2	2	5	1837
0	2	5	3021	2	2	6	2184
0	2	6	3362	3	1	1	171
0	2	7	1769	3	1	2	505
0	4	1	2080	3	1	3	435
0	4	2	817	3	1	4	199
1	1	3	1366	3	1	5	60
1	1	4	586				
1	1	5	69				
1	1	6	530				
1	1	7	1480				
1	1	8	855				
1	3	1	392				
1	3	2	996				
1	3	3	815				
1	3	4	186				
2	0	2	1068				
2	0	3	131				

ช่วงที่ 2 ค่า $(\sin \theta)/\lambda$ ตั้งแต่ .2977 ถึง .4527 มีจำนวนข้อมูล 76 จุดสะท้อน

h	k	l	$ F_o ^2$	h	k	l	$ F_o ^2$
0	0	9	262	1	3	9	252
0	0	10	1449	1	5	1	140
0	0	11	1615	1	5	2	433
0	0	12	1029	1	5	3	298
0	0	13	315	1	5	4	136
0	6	0	768	1	5	5	0
0	2	8	393	1	5	6	65
0	2	9	319	1	5	7	190
0	2	10	1099	2	0	8	396
0	2	11	1354	2	0	9	238
0	2	12	975	2	0	10	720
0	4	3	203	2	0	11	861
0	4	4	869	2	0	12	681
0	4	5	1538	2	4	0	1632
0	4	6	1442	2	6	0	650
0	4	7	955	2	2	7	1013
0	4	8	195	2	2	8	219
0	4	9	159	2	2	9	197
0	4	10	400	2	2	10	503
0	6	1	758	2	2	11	644
0	6	2	230	2	4	1	1148
0	6	3	0	2	4	2	405
0	6	4	249	2	4	3	0
1	1	9	489	2	4	4	522
1	1	10	0	2	4	5	866
1	1	11	124	2	4	6	919
1	1	12	316	2	4	7	446
1	3	6	213	2	4	8	170
1	3	7	618	2	4	9	108
1	3	8	495	2	6	1	473

h	k	l	$I = F_o ^2$	h	k	l	$ F_o ^2$
3	1	8	490	3	1	6	217
3	1	9	226	3	1	7	559
3	3	1	318	3	3	6	147
3	3	2	293	3	3	7	275
3	3	3	426	3	3	8	268
3	3	4	178	3	3	9	123
3	3	5	0	3	5	1	173
				3	5	2	148
				3	5	3	177

ช่วงที่ 3 มีค่า $(\sin \theta)/\lambda$ ตั้งแต่ .4527 ถึง .6076 มีจำนวนข้อมูล 52 จุดสะท้อน

h	k	l	$I = F_o ^2$	h	k	l	$ F_o ^2$
0	0	15	161	0	6	11	92
0	0	16	172	0	6	12	70
0	0	17	66	0	8	1	85
0	8	0	139	0	8	2	0
0	2	13	270	0	8	3	0
0	2	14	0	0	8	4	64
0	2	15	0	0	8	5	70
0	2	16	85	0	8	6	59
0	2	17	56	1	1	13	255
0	4	11	389	1	1	14	168
0	4	12	361	1	3	12	144
0	4	13	127	1	3	13	123
0	6	5	451	1	3	14	86

h	k	ℓ	$I = Fo ^2$	h	k	ℓ	$ Fo ^2$
0	6	6	475	1	5	8	160
0	6	7	217	2	0	13	224
0	6	8	0	2	0	14	0
0	6	9	0	2	0	15	0
0	6	10	110	2	8	0	78
2	6	1	473	2	2	12	511
2	6	2	108	2	2	13	150
2	6	3	0	2	4	10	267
2	6	4	171	2	4	11	253
2	6	5	262	2	4	12	145
2	6	6	589	2	6	7	156
				2	8	1	63
				3	1	12	151
				3	1	13	141

$$N(Z) = 1 - \exp(-Z) \quad (4.5.1)$$

$$N(Z) = \operatorname{erf}(Z/2)^{1/2} \quad (4.5.2)$$

ตารางที่ 4.8 แสดงค่า $N(Z)$ จากทฤษฎี

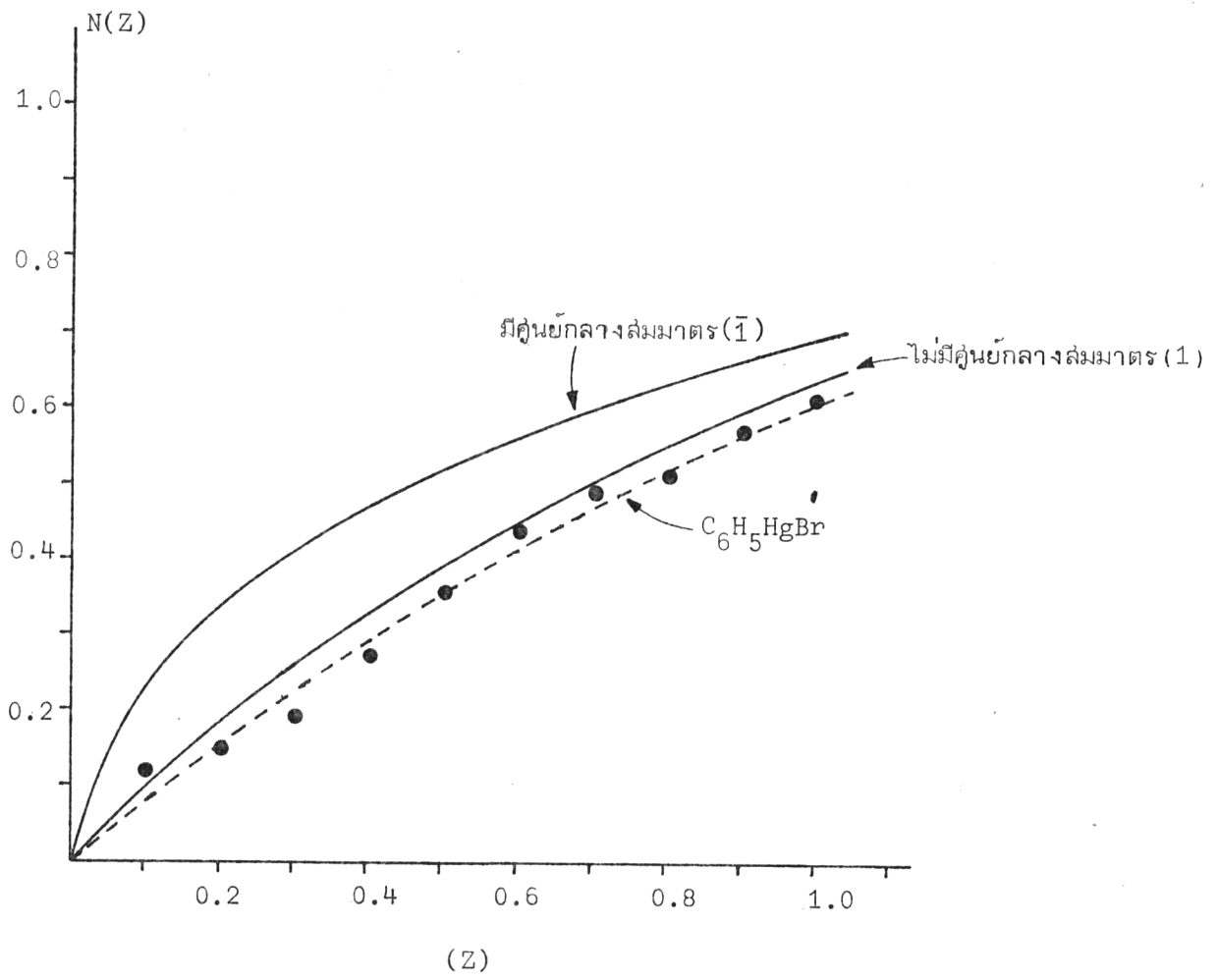
N(Z)	Z										
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$1 - \exp(-Z)$	0.00	9.52	18.13	25.92	32.97	39.35	45.12	50.34	55.07	59.34	63.21
$\operatorname{erf}(Z/2)^{1/2}$	0.00	24.81	34.53	41.87	47.38	52.05	56.14	59.72	62.89	65.72	68.33

เมื่อนำค่า $N(Z)$ ที่ได้จากทฤษฎี และการทดลองไปเขียนกราฟจะพบว่า ผลการทดลองใกล้เคียงกับการกระจายความเข้มแบบเอเชินดริก ซึ่งเป็นของผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร จึงสันนิษฐานได้ว่าผลึก C_6H_5HgBr ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรซึ่งเป็นหมู่สมมาตรสามมิติ C_{mm2}

4.5.1 การเก็บข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อน

ในการเก็บข้อมูลความเข้มใช้เทคนิคฟิล์มซ้อน (multiple films technique) ใช้รังสีเอ็กซ์ชนิด CuK_{α} ใช้นิเกิลเป็นตัวกรอง (Ni - filter) รังสีเอ็กซ์ชนิด CuK_{β} จากภาพถ่ายแบบไวชเชินเบิร์ก เพื่อหาหมู่สมมาตรสามมิติพบว่าในเลย์เออร์ที่ $0\ k\ \&$ และ $2\ k\ \&$ ไม่เหมือนกันทุกจุด และจำนวนจุดสะท้อนในแต่ละเลย์เออร์มีจำนวนน้อย จึงเก็บความเข้มในเลย์เออร์ที่ $3\ k\ \&$ ด้วยเวลาที่ใช้ถ่ายภาพของแต่ละเลย์เออร์เป็น 81 ชั่วโมงในฟิล์มชุดแรก 4 แผ่น และฟิล์มชุดที่สองใช้ 3 แผ่น ใช้เวลา 5 ชั่วโมง จำนวนจุดสะท้อนของเลย์เออร์ $0\ k\ \&$ มี 59 จุด ของเลย์เออร์ $1\ k\ \&$ มี 31 จุดของเลย์เออร์ $2\ k\ \&$ และ $3\ k\ \&$ มี 48 จุดและ 22 จุด ตามลำดับ

ในการวัดความเข้มจุดสะท้อนใช้วัดด้วยตา (visual technique) โดยเทียบกับความเข้มมาตรฐานที่เตรียมขึ้น จุดสะท้อนที่เลือกมาทำความเข้มมาตรฐานมาตรฐานคือ จุด $0\ 2\ 7$ ซึ่งเป็นจุดที่มีลักษณะใกล้เคียงกับจุดสะท้อนส่วนใหญ่ มีความเข้มมากพอสมควร และไม่อยู่บนเส้นทแยงแลตทิซไลน์ (central lattice line) ในการทดลองให้จุดที่เลือกนี้หมุนตัดทรงกลมสะท้อนเป็นจำนวนครั้งดังนี้



รูปที่ 4.8 แสดงผลการทดสอบ $N(Z)$ จากทฤษฎีและจากผลึก C_6H_5HgBr

12, 16, 18, 21, 25, 30, 36, 44, 52

63, 75, 90, 100, 130, 156, 187, 224, 270, 324

ซึ่งถือเป็นความเข้มมาตรฐานได้

4.6 การหาความหนาแน่นและการคำนวณจำนวนโมเลกุลใน 1 หน่วยเซลล์

ก่อนที่จะคำนวณหาจำนวนโมเลกุลใน 1 หน่วยเซลล์ได้จะต้องทราบ ค่าความหนาแน่นของผลึกเสียก่อน

4.6.1 การหาความหนาแน่นของผลึก C_6H_5HgBr

เนื่องจากผลึกมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็ก จึงไม่สามารถหาความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำได้ จึงใช้วิธีการลอยตัว (flotation method) ของผลึกในของเหลวที่มีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ถ้าผลึกมีความหนาแน่นเท่ากับของเหลว ผลึกจะลอยตัวได้ในของเหลวไม่ค้างอยู่บนผิวหน้าของเหลว ในการทดลองปรากฏว่าผลึกมีการจมตัวอย่างช้า ๆ ในของเหลวเอล - เตตราโบโมอีเทน (S - tetrabromoethane) ซึ่งมีความหนาแน่นเป็น 2.96 กรัม/มล. ที่ $25^{\circ}C$ แสดงว่าผลึกมีความหนาแน่นมากกว่าเล็กน้อย ประมาณว่า 3.0 - 3.1 กรัม/มล. สาเหตุที่ต้องใช้การประมาณ เนื่องจากไม่สามารถหาของเหลวที่เหมาะสมที่มีความหนาแน่นสูงกว่านี้ได้ ซึ่งของเหลวที่มีความหนาแน่นสูงกว่านี้ราคาแพงมาก เช่น เมทิลีนไอโอไดด์ (methylene iodide) 3.32 กรัม/มล. ทาลลัสฟอร์เมท-เมลเนท (Thallous formate - malonate) 4.3 กรัม/มล. หรือ ทาลลัสฟอร์เมท (Thallous formate) 3.5 กรัม/มล.

4.6.2 การคำนวณจำนวนโมเลกุลใน 1 หน่วยเซลล์

$$\text{จากสูตร } Z = \frac{D \cdot V}{M \times 1.66 \times 10^{-24}} \quad (4.6.1)$$

เมื่อ $Z =$ จำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์

$D =$ ความหนาแน่นของผลึก ≈ 3.1 กรัม/มล.

$V =$ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ $= 710.02 \times 10^{-24}$ มล.

$$M = \text{น้ำหนักโมเลกุลของ } C_6H_5HgBr \\ = 357.61$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } Z = \frac{3.1 \times 710.02 \times 10^{-24}}{357.61 \times 1.66 \times 10^{-24}} \\ = 3.7$$

จำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์จะต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม แสดงว่าใน 1 หน่วยเซลล์ของผลึกมีโมเลกุลของ C_6H_5HgBr อยู่ 4 โมเลกุล

4.7 การหาค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิโดยใช้วิลสันพลอต (Wilson plot)

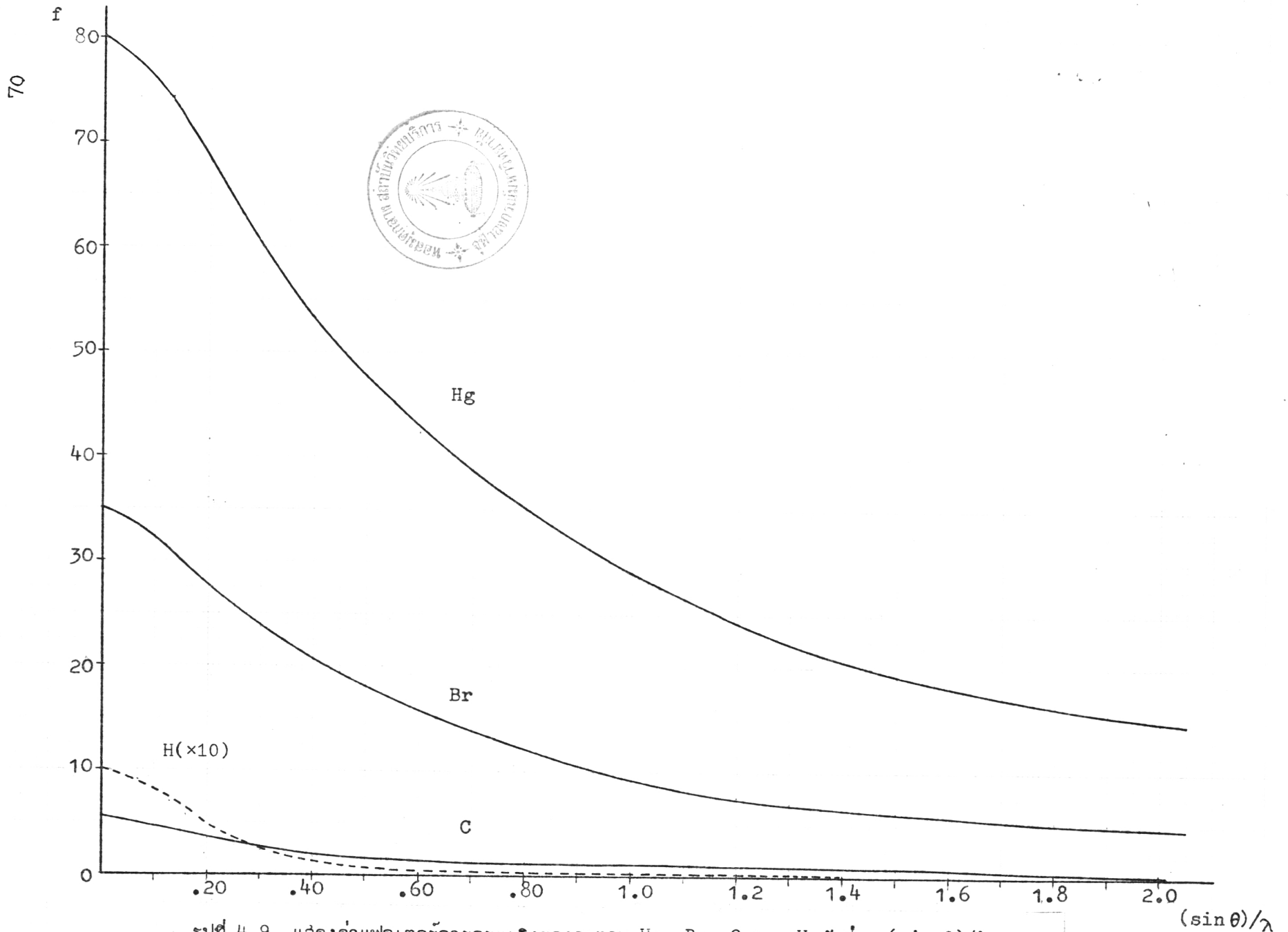
จุดประสงค์ในการทำวิลสันพลอต เพื่อหาค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิ (temperature factor) โดยเฉลี่ยทั้งโครงสร้าง เนื่องจากอุณหภูมิมีผลโดยตรงกับค่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม และแฟคเตอร์โครงสร้าง และผลโดยอ้อมกับความเข้มของจุดสะท้อน การที่มีผลต่อแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม เพราะว่าความร้อนทำให้อะตอมสั่น (thermal motion) กลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่รอบนิวเคลียสก็มีการขยายตัว รังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงก็มีการแทรกสอดแบบหักล้างกันมากขึ้น ทำให้แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมมีค่าลดลงเร็วกว่า เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนอยู่กันอย่างแน่นหนา ที่ค่า $\sin \theta / \lambda$ เดียวกัน

สมการที่ 4.7.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแฟคเตอร์อุณหภูมิ (B) กับค่ากำลังสองเฉลี่ยอำนาจของการสั่นของอะตอม (mean - square amplitude of atomic vibration, $\overline{u^2}$)

$$B = 8\pi \overline{u^2} \quad \dots \dots \dots (4.7.1)$$

สมการที่ 4.7.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแฟคเตอร์อุณหภูมิ และแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม

$$f_j = f_{oj} \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad \dots \dots \dots (4.7.2)$$



รูปที่ 4.9 แสดงค่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม Hg, Br, C และ H กับค่า $(\sin \theta)/\lambda$

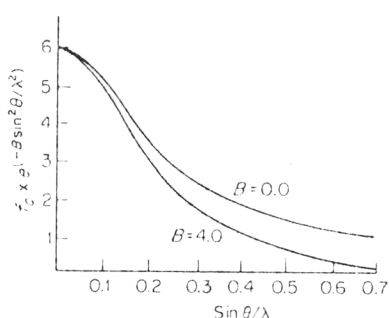
เมื่อค่า f_o เป็นค่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม ซึ่งเปิดดูค่าได้จาก International Tables for Crystallography Volume IV รูปที่ 4.9 แสดงค่าแฟคเตอร์การกระเจิงของ Hg, Br, C และ H ที่ค่า $\sin \theta / \lambda$ ต่าง ๆ จากสมการแฟคเตอร์โครงสร้างที่แสดงถึงความสัมพันธ์กับค่า B

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

แทนค่า f_j จากสมการ (4.7.2)

$$F_{hkl} = \sum_j (f_{oj} \exp (-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

รูปที่ 4.10 แสดงถึงค่า B ที่มีผลต่อแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม



รูปที่ 4.10 แสดงแฟคเตอร์อุณหภูมิจึง (B) ที่มีผลต่อแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม

ในการหาค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิจึงใช้ข้อมูล $|F_{hkl}|^2$ ซึ่งเป็นค่า FSQ ในโปรแกรม CSPHABSW โดยแบ่งจุดสะท้อนออกเป็นช่วง ๆ ตามค่า $\sin \theta$ จากนั้นจึงหาความเข้มเฉลี่ย (\bar{I}_{hkl}) ของจุดสะท้อนในแต่ละช่วง เมื่อ

$$\bar{I}_{rel} = \langle |F_{rel}|^2 \rangle$$

โดยกำหนดค่าเฉลี่ยทางทฤษฎีเป็น (Wilson, 1942)

$$\begin{aligned}\bar{I}_{\text{abs}} &= \sum_j f_j^2 \\ &= \sum_j f_{oj}^2 \exp(-2B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)\end{aligned}$$

ถ้าให้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มเฉลี่ยในแต่ละช่วงกับความเข้มเฉลี่ยในทางทฤษฎีเป็น

$$\begin{aligned}\bar{I}_{\text{rel}} &= C \bar{I}_{\text{abs}} \\ &= C \sum_j f_{oj}^2 \exp(-2B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)\end{aligned}$$

เมื่อสมมติให้แฟกเตอร์อุณหภูมิ (B_j) เป็นแบบสมสักษณ์ และทุกอะตอมมีค่าเท่ากัน

$$\frac{\bar{I}_{\text{rel}}}{\sum_j f_{oj}^2} = C \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

$$\ln \frac{\bar{I}_{\text{rel}}}{\sum_j f_{oj}^2} = \ln C - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2$$

ดังนั้นถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln \frac{\bar{I}_{\text{rel}}}{\sum_j f_{oj}^2}$ กับ $\sin^2 \theta / \lambda^2$ จะได้กราฟเส้นตรง

โดยมีความชัน (slope) เป็น $-2B$ และที่ตำแหน่ง $\sin^2 \theta / \lambda^2$ เป็น 0

จะได้ลิเกลสสัมบูรณ์ (absolute scale) คือค่า k ซึ่งใช้แปลงค่า $|F_{\text{rel}}|$ เป็น

$|F_{\text{abs}}|$ โดยที่ $k = \frac{1}{\sqrt{C}}$

$$\text{ซึ่ง } |F_{\text{abs}}| = k |F_{\text{rel}}|$$

ในกรณีของผลึก C_6H_5HgBr ได้แบ่งค่า $\sin \theta$ ออกเป็น 5 ช่วง คือ 0.0 - 0.3, 0.3 - 0.5, 0.5 - 0.7, 0.7 - 0.9 และ 0.9 - 1.0 และหาค่า \bar{I}_{rel} แต่ละช่วงได้

ตั้งตารางที่ 4.9 ค่า f_o ของ Hg, Br, C และ H ที่ค่า $\sin \theta/\lambda$ ต่าง ๆ ได้จากรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงค่า $\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum f_{oj}^2}$ ที่ค่า $\sin \theta$ ต่าง ๆ

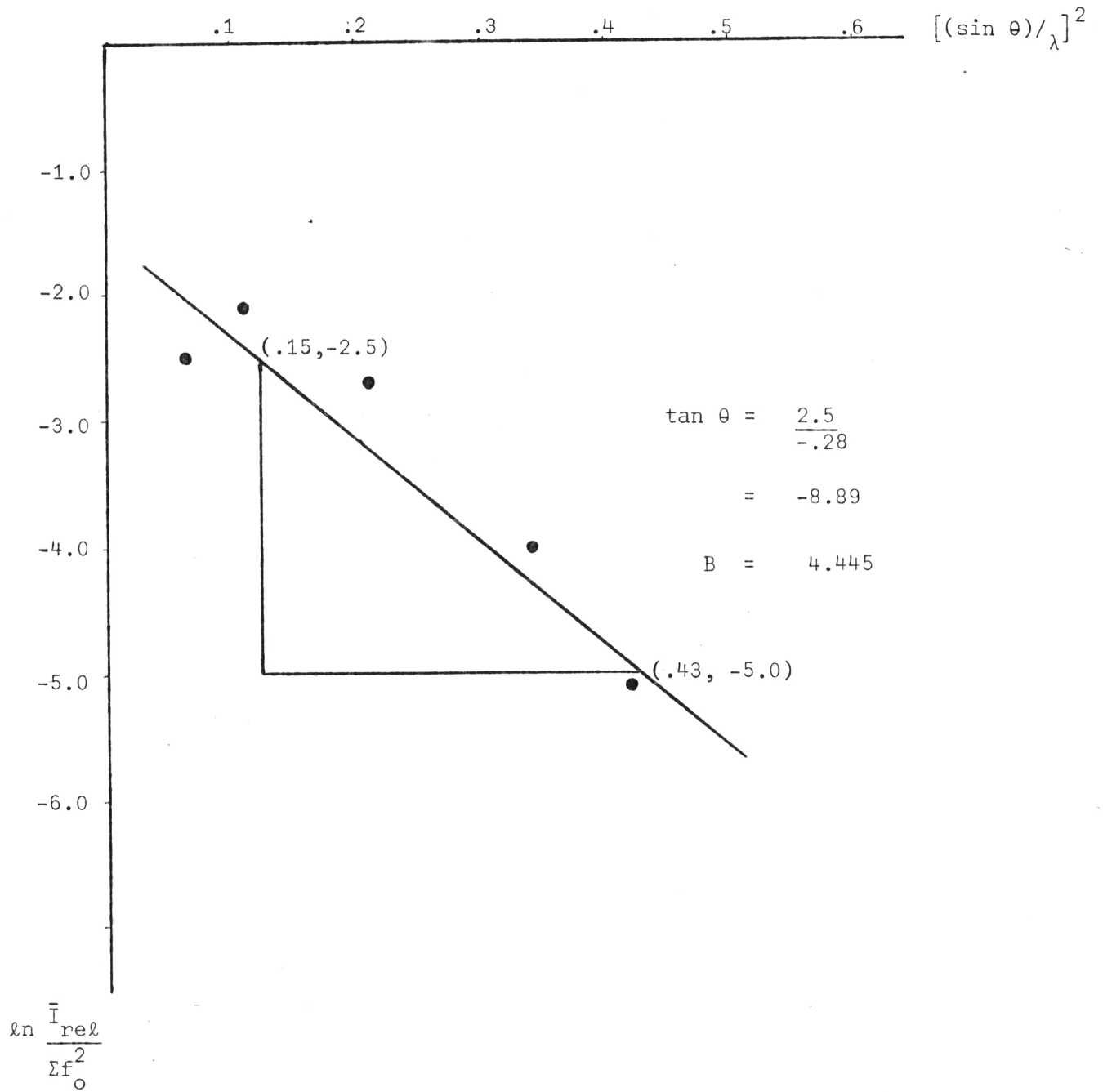
$\sin \theta$	$\sin \theta/\lambda$	$[\sin \theta/\lambda]^2$	\bar{I}_{rel}	$\sum f_{oj}^2$	$\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum f_{oj}^2}$
0.0-0.3	0.1946	0.0379	1799	22511	-2.53
0.3-0.5	0.3243	0.1052	1896	16075	-2.14
0.5-0.7	0.4540	0.2061	782	11738	-2.71
0.7-0.9	0.5837	0.3407	165	8790	-3.98
0.9-1.0	0.6486	0.4207	48	7568	-5.06

4.8 การพิจารณาตำแหน่งอะตอมจากแผนภาพแพทเทอร์สันและแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน

จุดประสงค์ในการทำแผนภาพแพทเทอร์สันก็เพื่อที่จะพิจารณาตำแหน่งอะตอมที่จะนำไปเป็น
 เฟสในการคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในลattice ของผลึก (crystal space)
 ตามสมการที่ (4.8.1)

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{v} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F_o|_{hkl} \exp(2\pi i(hx + ky + lz - \alpha_{hkl})) \quad (4.8.1)$$

โดยที่ x,y,z = พิกัดแบบเศษส่วน (fractional coordinate) มีค่าเท่ากับ $\frac{X}{a}, \frac{Y}{b}, \frac{Z}{c}$
 ตามลำดับ เมื่อ a, b และ c เป็นมิติของหน่วยเซลล์ตามแกน a,b,c
 และ X,Y,Z เป็นพิกัดสัมบูรณ์ (absolute coordinate)



รูปที่ 4.11 แสดงวิลสันพลอต (Wilson plot) เพื่อหาแฟคเตอร์จุดหักเห และค่าเกล็ดสัมบูรณ์

$$\rho(x,y,z) = \text{ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง } x,y,z$$

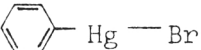
$$v = \text{ปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก}$$


$$\alpha_{hkl} = \text{เฟสของแฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง}$$

ในการทำแผนภาพแพทเทอร์สัน อาศัย แพทเทอร์สันฟังก์ชัน ดังสมการ (4.8.2)

$$P(u,v,w) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o|_{hkl}^2 \exp[2\pi i (hu + kv + lw)] \dots (4.8.2)$$

โดยที่ u,v,w = พิกัดในสเปซแพทเทอร์สัน (Patterson space) มีค่าเป็น $x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2$ ตามลำดับ เมื่อ x_1, y_1, z_1 และ x_2, y_2, z_2 เป็นตำแหน่งของอะตอม 2 อะตอมในสเปซของผลึก เพราะฉะนั้นพิกัดที่ปรากฏในแผนภาพแพทเทอร์สันจึงแสดงถึงผลต่างของเวกเตอร์ตำแหน่ง (positional vector) ของอะตอม 2 อะตอมในผลึก ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งพบว่าจะมีพิกัดเป็น $n(n-1) + 1$ พิกัด ในเมื่อมี n อะตอมในผลึก

ในการพิจารณาดำแหน่งอะตอมหนัก คือ Hg กับ Br ของผลึกนี้ใช้แพทเทอร์สันฟังก์ชันในระนาบหนึ่ง ๆ โดยอาศัยข้อมูลที่ทราบแล้ว คือในหนึ่งหน่วยเซลล์ มีอยู่ 4 โมเลกุล, หมู่สมมาตรสามมิติเป็น C_{3mm2} และจากข้อมูลทางสเปกตรานในช่วงรังสีได้แดง คาดว่าอะตอมมีการเรียงตัวเป็น 

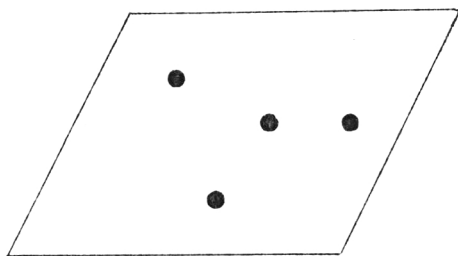
เมื่อ  แสดงถึงวงแหวนเบนซีน เมื่อพิจารณาดำแหน่งของ Hg และ Br

แล้วพบว่าตำแหน่งที่ควรจะเป็นคือตำแหน่งพิเศษ $2a(0,0,z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$

$2b(0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, z)$ จากแผนภาพแพทเทอร์สันที่ระนาบ ovw โดยที่ $v = 0.0 - 0.5$

และ $w = 0 - 0.5$ ดังรูปที่ 4.13 จากการทดลองแบบไทรฮัลล์แอนด์เอเรอร์ (trial - and - error)

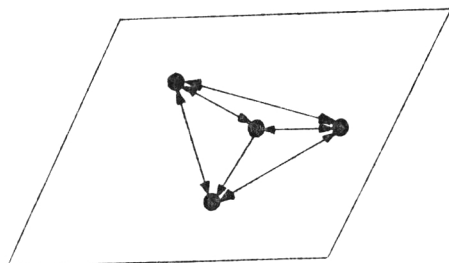
พบว่าถ้าพิกัดที่ 1, 4 เป็น Hg และพิกัดที่ 2,3 เป็น Br จะสอดคล้องกับข้อมูลมากที่สุด โดยพิจารณาจากค่าดัชนีความเชื่อถือ (reliability index) ดังตาราง 4.10



ก

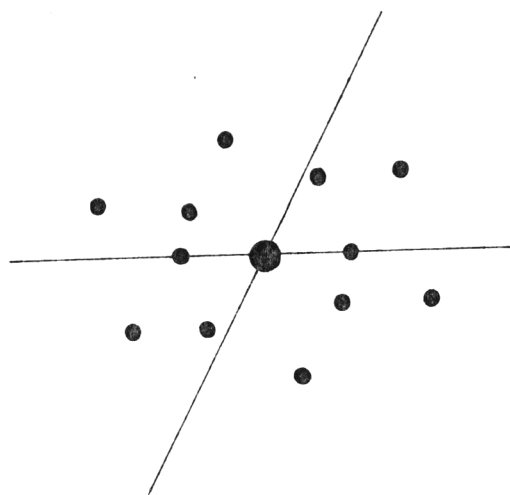
รูปที่ 4.12

(ก) แสดงอะตอมในสเปซของผลึก



ข

(ข) แสดงเวกเตอร์ระหว่างอะตอมต่าง ๆ



ค

(ค) แสดงฟิสิกที่ปรากฏในสเปซแพทเทอร์สัน

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าดัชนีความเชื่อถือ เมื่อลึบตำแหน่งอะตอมหนัก

พิกัดที่ 1	พิกัดที่ 2	พิกัดที่ 3	พิกัดที่ 4	ดัชนีความเชื่อถือ
(0,0,z)	(0,0,z)	(0,.5,z)	(0,.5,z)	
Hg ₁	Br ₁	Br ₂	Hg ₂	0.1707
Br ₁	Hg ₁	Hg ₂	Br ₂	0.3647

ซึ่งจะได้ว่า Hg₁ ที่พิกัด 1 เป็นตำแหน่งพิเศษ 2a มีตำแหน่งเป็น 0,0,0 และตำแหน่งสมมูลย์ (equivalent position) เป็น (0.5,0.5,0)

Hg₂ ที่พิกัด 4 เป็นตำแหน่งพิเศษ 2b มีตำแหน่งเป็น 0.0, 0.5, 0.1809 และตำแหน่งสมมูลย์เป็น 0.5, 0.0, 0.1809

Br₁ ที่พิกัด 2 เป็นตำแหน่งพิเศษ 2a มีตำแหน่งเป็น 0.0, 0.0, 0.1672 และตำแหน่งสมมูลย์เป็น 0.5, 0.5, 0.1672

Br₂ ที่พิกัด 3 เป็นตำแหน่งพิเศษ 2b มีตำแหน่งเป็น 0.0, 0.5, 0.0 และตำแหน่งสมมูลย์เป็น 0.5, 0.0, 0.0

เมื่อได้ตำแหน่งอะตอมหนักแล้ว จึงเริ่มปรับตำแหน่งอะตอมเหล่านี้ให้ถูกต้องมากขึ้น โดยใช้ค่าแฟคเตอร์อุณหภูมิของทุกอะตอมเท่ากับ 4.4 ซึ่งได้จากวิลสันพลอต โดยใช้ตำแหน่งเริ่มต้นจากแผนภาพแพทเทอรอสัน ปรับตำแหน่งจนลู่สุด (converge) ได้ค่าดัชนีความเชื่อถือเป็น 0.1538 ผลการคำนวณในการปรับตำแหน่งอะตอม บันทึกไว้ในเทปแม่เหล็ก ซึ่งจะใช้เป็นข้อมูลสำหรับโปรแกรม CSPHFOUR ในกรทำแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน เพื่อที่จะหาอะตอม ผลการทำแผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอน แสดงไว้ในรูปที่ 4.14 โดยอาศัยข้อมูลจากการศึกษาผลึกนี้ในสถานะไอของ Vilkov และ Anashkin โดยใช้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ความยาวพันธะ Hg - C เป็น $2.068 \pm .02 \text{ \AA}$ ความยาวพันธะ C - C เป็น $1.42 \pm .01 \text{ \AA}$ แสดงว่า พิกัดที่ 5, 6, 7 และ 8 ควรจะเป็นพิกัดของ C เหตุที่พิกัด 5 และ 7 มีค่าต่ำ คาดว่าเป็นเพราะอยู่ใกล้อะตอมหนัก จึงถูกบังด้วยอิทธิพลของอนุกรม

Y = 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 4.0 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 5.0

Z=-0.5000	12	3	7	-5	-11	-10	-5	2	8	10	10	9	8	7	0	8	8	6	2	-1	-2	3	13	26	37	51	
Z=-0.4800	1	-2	-6	-1	-10	-9	-6	-1	5	10	17	15	14	12	9	4	0	-3	-4	-2	4	14	27	39	49	57	
Z=-0.4600	1	2	0	10	10	8	5	4	4	6	9	12	13	13	11	7	3	0	0	4	12	22	32	39	44	54	
Z=-0.4400	21	13	24	24	10	14	6	1	-1	0	2	5	7	13	14	13	8	4	2	4	7	11	12	12	12	12	
Z=-0.4200	20	23	27	17	10	3	-3	-5	-5	-3	-3	-3	-2	2	8	12	17	7	0	-5	-7	-7	-6	-6	-7	-9	
Z=-0.4000	1	3	0	5	2	-3	-4	-2	2	6	8	6	3	2	4	5	5	3	2	2	6	11	15	16	16	15	
Z=-0.3800	12	12	11	7	0	1	-1	1	5	11	14	14	12	9	6	4	3	3	7	15	24	32	37	37	36	35	
Z=-0.3600	26	25	21	15	7	0	-5	-4	-3	2	8	12	13	12	9	6	3	2	3	7	12	17	19	19	17	18	
Z=-0.3400	51	33	31	20	0	1	-3	-4	-2	2	6	9	11	12	11	8	5	0	-5	-9	-11	-10	-7	-2	2	4	
Z=-0.3200	51	38	26	17	13	13	14	15	14	11	8	6	5	5	7	6	3	-3	-10	-15	-15	-9	1	10	11	11	
Z=-0.3000	33	27	21	13	0	10	15	17	21	17	17	2	-4	-6	-4	0	4	5	1	-5	-12	-15	-12	-5	2	5	
Z=-0.2800	1	1	-3	-11	-13	-9	-2	4	11	12	8	3	-2	-5	-5	-3	0	2	-1	-7	-14	-20	-22	-20	-17	-15	
Z=-0.2600	15	11	5	-5	-10	-11	-7	-3	2	7	10	12	11	8	3	-1	-3	-4	-5	-6	-9	-11	-11	-9	-7	-6	
Z=-0.2400	29	25	20	12	5	0	-4	-7	-7	-3	6	12	17	16	9	0	-7	-10	-10	-9	-8	-8	-7	-6	-4	-3	
Z=-0.2200	8	3	1	-2	0	1	0	-4	-8	-9	-1	9	18	21	16	8	0	-5	-7	-11	-17	-24	-30	-32	-32	-32	
Z=-0.2000	-27	-23	-23	-23	-12	-2	6	7	4	0	1	6	12	15	14	11	8	5	1	-8	-21	-33	-41	-41	-39	-37	
Z=-0.1800	-1	-5	-14	-17	-16	-7	3	8	6	-1	-7	-10	-11	-10	-9	-4	-2	-5	-15	-28	-39	-49	-49	-34	-24	-27	
Z=-0.1600	5	20	15	0	-13	-18	-14	-6	-1	-1	-7	-15	-21	-25	-27	-23	-17	-12	-12	-19	-30	-40	-42	-35	-26	-22	
Z=-0.1400	15	11	-1	-13	-18	-14	-10	-5	-4	-6	-4	-11	-13	-16	-19	-19	-14	-10	-6	-9	-16	-25	-29	-28	-24	-22	
Z=-0.1200	1	-2	-11	-20	-25	-24	-24	-27	-20	-16	-11	-6	-4	-7	-15	-23	-27	-26	-24	-22	-24	-26	-26	-24	-23	-19	
Z=-0.1000	5	1	-8	-18	-27	-31	-35	-38	-38	-33	-23	-11	-4	-4	-17	-31	-42	-47	-47	-45	-43	-42	-38	-33	-27	-25	
Z=-0.0800	-16	-11	-24	-27	-30	-27	-27	-25	-18	-7	-1	-3	-13	-25	-30	-28	-21	-16	-10	-24	-29	-31	-31	-31	-30	-30	
Z=-0.0600	-33	-31	-4	-37	-51	-54	-36	-24	-10	-17	-14	-14	-14	-23	-32	-35	-27	-8	9	14	3	-18	-38	-49	-53	-54	
Z=-0.0400	153	147	78	5	-50	-71	-65	-50	-37	-31	-37	-37	-47	-59	-67	-64	-47	-34	-8	-12	-31	-51	-60	-51	-35	-27	
Z=-0.0200	731	631	494	292	110	7	-64	-54	-47	-41	-47	-50	-61	-72	-78	-66	-46	-26	-19	-29	-41	-33	8	74	174	152	
Z= 0.0000	999	927	717	461	231	63	-75	-57	-53	-48	-52	-58	-69	-76	-72	-56	-32	-13	-8	-14	-12	23	105	214	348	383	
Z= 0.0200	848	533	438	253	11	-22	-44	-70	-60	-54	-57	-67	-78	-85	-81	-65	-40	-18	-10	-14	13	77	166	245	277	277	
Z= 0.0400	107	51	23	-17	-10	-91	-76	-52	-35	-31	-36	-46	-58	-67	-69	-60	-42	-24	-15	-20	-33	-38	-23	8	41	55	
Z= 0.0600	-73	-31	-25	-32	-12	-11	-37	-19	-11	-10	-12	-15	-20	-28	-37	-41	-39	-31	-26	-30	-43	-58	-67	-67	-62	-60	
Z= 0.0800	-33	-43	-45	-43	-36	-41	-37	-35	-34	-30	-22	-12	-6	-11	-23	-39	-49	-52	-50	-48	-49	-52	-54	-51	-47	-45	
Z= 0.1000	-23	-23	-19	-49	-34	-58	-53	-53	-51	-45	-33	-20	-11	-11	-20	-33	-41	-44	-43	-43	-47	-52	-54	-52	-48	-46	
Z= 0.1200	31	13	-8	-23	-40	-39	-32	-20	-33	-37	-38	-34	-27	-23	-21	-20	-18	-18	-26	-43	-68	-89	-98	-95	-84	-81	
Z= 0.1400	177	173	121	57	14	-6	-10	-17	-24	-47	-59	-67	-66	-57	-45	-33	-27	-30	-48	-74	-93	-87	-48	15	77	76	
Z= 0.1600	2	358	317	279	127	30	-1	-12	-14	-24	-46	-71	-87	-89	-81	-66	-52	-46	-50	-61	-63	-28	65	218	396	440	494
Z= 0.1800	277	133	157	72	-15	-33	-20	-14	-18	-36	-59	-76	-79	-71	-59	-47	-42	-43	-41	-16	62	217	440	685	878	952	
Z= 0.2000	15	-5	-45	-12	-12	-73	-47	-21	-23	-40	-60	-70	-67	-56	-45	-38	-36	-40	-42	-27	30	147	319	512	666	734	
Z= 0.2200	-137	-111	-113	-137	-75	-40	-13	-7	-22	-45	-61	-63	-52	-39	-31	-28	-32	-39	-50	-58	-51	-15	53	139	211	240	
Z= 0.2400	-57	-57	-49	-43	-10	10	18	0	-12	-32	-40	-34	-21	-10	-9	-13	-20	-27	-35	-46	-56	-59	-48	-27	-6	3	
Z= 0.2600	-23	-23	-24	-21	-15	-10	-11	-10	-28	-32	-27	-15	-2	2	-2	-13	-23	-29	-31	-34	-37	-39	-36	-28	-19	-15	
Z= 0.2800	-22	-25	-27	-33	-15	-33	-36	-38	-40	-38	-30	-18	-9	-6	-12	-22	-31	-37	-39	-41	-42	-42	-38	-30	-22	-17	
Z= 0.3000	-3	-5	-2	-12	-17	-9	-8	-10	-15	-20	-20	-17	-13	-12	-14	-18	-22	-25	-28	-32	-36	-37	-32	-23	-14	-10	
Z= 0.3200	-21	-27	-25	-24	-17	-6	3	6	2	-7	-14	-17	-17	-16	-16	-15	-13	-12	-14	-17	-21	-19	8	23	30	30	
Z= 0.3400	-51	-33	-33	-59	-30	-35	-20	-11	-11	-15	-21	-23	-23	-21	-18	-14	-9	-5	-4	-7	-12	-12	-2	15	31	38	
Z= 0.3600	-31	-35	-42	-45	-43	-34	-23	-15	-13	-14	-14	-12	-8	-6	-4	-1	4	10	12	7	-3	-12	-16	-12	-6	-3	
Z= 0.3800	-3	-3	-14	-23	-20	-16	-11	-7	-5	-2	4	11	16	16	12	7	0	12	16	13	4	-9	-22	-29	-33	-32	
Z= 0.4000	-11	-13	-17	-21	-21	-18	-15	-11	-7	0	8	17	21	19	10	1	-3	-2	3	7	7	3	-1	-5	-6	-4	
Z= 0.4200	-73	-25	-27	-27	-28	-25	-21	-16	-11	-5	2	9	13	12	6	-1	-5	-6	-3	1	5	10	15	22	27	27	
Z= 0.4400	-23	-33	-24	-25	-22	-17	-12	-7	-5	-3	-1	1	4	6	8	8	7	4	1	-2	-4	-2	4	12	20	23	
Z= 0.4600	-6	-5	-8	-9	-8	-3	2	6	6	2	-2	-4	-4	0	6	11	14	13	7	-1	-8	-11	-7	1	0	12	
Z= 0.4800	15	13	5	2	-2	0	5	9	10	8	3	-1	-2	0	9	10	14	14	9	2	-4	-5	1	12	21	25	
Z= 0.5000	17	3	7	-4	-11	-10	-5	2	8	10	10	9	8	7	8	8	8	6	2	-1	-2	3	13	26	37	51	

รูปที่ 4.14 แผนภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ระนาบ X = 0.0, Y = 0.0 - 0.5,

Z = 0.0 - 0.5 โดยใช้ Hg 2 อะตอม และ Br 2 อะตอม เป็นแบบ

จำลองเฟล

ฟูเรียร์ (Fourier series) ที่ใช้แสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 4.15

เมื่อทำการปรับตำแหน่งอะตอมทั้งหมด 7 อะตอม คือ $Hg_1(0.0, 0.0, -0.001)$
 $Hg_2(0.0, 0.5, 0.182)$ $Br_1(0.0, 0.0, 0.163)$ $Br_2(0.0, 0.5, -0.004)$
 พิกัดที่ 5. $C_{11}(0.0, 0.0, -0.153)$ พิกัดที่ 6 $C_{14}(0.0, 0.0, -0.343)$
 พิกัดที่ 7 $C_{21}(0.0, 0.5, 0.333)$ พิกัดที่ 8 $C_{24}(0.0, 0.5, 0.523)$ ยกเว้น Hg ที่
 ตำแหน่งพิเศษ 0,0,0 โดยใช้แฟกเตอร์อุณหภูมิของทุกอะตอมมีค่าประมาณ 4.4 ปรับตำแหน่ง
 จนสิ้นสุดได้ค่าดัชนีความเชื่อถือเป็น .1481 ตำแหน่งของ C ที่พิกัด 5,6 จะเป็นตำแหน่งพิเศษ
 2a ส่วนตำแหน่งของ C ที่พิกัด 7 และ 8 เป็นตำแหน่งพิเศษ 2b นำผลการคำนวณที่เก็บไว้ใน
 เทปแม่เหล็กมาใช้เป็นข้อมูลกำหนดภาพความหนาแน่นอิเล็กตรอนอีกเพื่อหาตำแหน่ง C ที่เหลือ
 ปรากฏว่าที่ระนาบ $x = 0$ จะไม่ปรากฏพิกัดของ C แต่ในระนาบที่ $x = 0.12$ และ $x = 0.16$
 จะมีลักษณะเป็นพีคมากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.16 (ข), (ค) ทำให้คิดว่าวงแหวนเบนซิน
 อาจมีการบิดตัว ซึ่งทำการทดลองให้วงแหวนเบนซินที่มีการบิดตัวไปครั้งละ 15° ในการนี้
 ตำแหน่ง C จะใช้วิธีคำนวณ โดยอาศัยตำแหน่งของ Hg 2 อะตอม Br 2 อะตอม และ C
 4 อะตอม ที่ปรับตำแหน่งจนสิ้นสุดแล้ว รูปภาพและตำแหน่งที่คำนวณได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.17
 และตารางที่ 4.11 ตามลำดับ

ตำแหน่งของ C ที่ได้จากการคำนวณนี้ ที่ระนาบ $X = 0$ จะอยู่ในตำแหน่งพิเศษ
 4e คือ $(0, y, z; 0, \bar{y}, z; \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z)$ ส่วนตำแหน่งของ C ที่อยู่เหนือ
 ระนาบ $X = 0$ จะอยู่ในตำแหน่งทั่วไป 8 f คือ $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, z; x, \bar{y}, z$
 $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$
 แต่จะพิจารณากำหนดให้ค่าออกคิวแพนซีแฟกเตอร์ (occupancy factor) มีค่าเป็นครึ่งหนึ่ง
 ของตำแหน่งทั่วไปคือ 0.5 ความหมายก็คือตำแหน่งทั่วไปมีอยู่ 8 ตำแหน่งแต่แต่ละอะตอมที่จะเข้าไปอยู่
 (occupies) มี 4 อะตอม เพราะฉะนั้นโอกาสที่ตำแหน่งนั้นจะมีอะตอมเข้าไปอยู่ $= \frac{4}{8} = 0.5$

ผลการคำนวณค่าดัชนีความเชื่อถือเป็น โดยใช้ค่าสเกลแฟกเตอร์และตำแหน่งอะตอมที่กำหนด
 ให้ที่องค์ต่าง ๆ ผลการคำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.11 ซึ่งจะพบว่าวงแหวนเบนซิน มีการ
 บิดตัวจริง ตำแหน่งของวงแหวนเบนซินที่สอดคล้องกับข้อมูลมากที่สุดคือ ทำมุม 45° ที่ระนาบ $x = 0$

ตารางที่ 4.11 แสดงตำแหน่งของ C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} ที่ได้จากการคำนวณที่
องศาต่าง ๆ และค่าดัชนีความเชื่อถือ

θ	อะตอม	x	y	z	R
0°	C_{12}	0.0	0.1969	-0.1789	0.15437
	C_{13}	0.0	0.1969	-0.2891	
	C_{22}	0.0	0.3145	0.3725	
	C_{23}	0.0	0.3145	0.4763	
15° *	C_{12}	0.057	0.1902	-0.1789	0.15055
	C_{13}	0.057	0.1902	-0.2891	
	C_{22}	-0.0480	0.3208	0.3725	
	C_{23}	-0.0480	0.3208	0.4763	
30°	C_{12}	0.098	0.1705	-0.1789	0.14466
	C_{13}	0.098	0.1705	-0.2891	
	C_{22}	-0.0928	0.3394	0.3725	
	C_{23}	-0.0928	0.3394	0.4763	
45°	C_{12}	0.1392	0.1392	-0.1789	0.14186
	C_{13}	0.1392	0.1392	-0.2891	
	C_{22}	-0.1312	0.3688	0.3725	
	C_{23}	-0.1312	0.3688	0.4763	

* ระนาบวงแหวน C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} กับ ระนาบวงแหวน C_{11} , C_{22} , C_{23} , C_{24}
เอียงทำมุมกับระนาบ $X = 0$

θ	อะตอม	x	y	z	R
60°	C ₁₂	.1705	0.098	-0.1789	0.1456
	C ₁₃	.1705	0.098	-0.2891	
	C ₂₂	-0.1606	0.4072	0.3725	
	C ₂₃	-0.1606	0.4072	0.4763	
75°	C ₁₂	0.1902	0.051	-0.1789	0.1580
	C ₁₃	0.1902	0.051	-0.2891	
	C ₂₂	-0.1792	0.452	0.3725	
	C ₂₃	-0.1792	0.452	0.4763	
90°	C ₁₂	0.1969	0.0	-0.1789	0.16535
	C ₁₃	0.1969	0.0	-0.2891	
	C ₂₂	-0.1855	0.0	0.3725	
	C ₂₃	-0.1855	0.0	0.4763	
30°, 45° **	C ₁₂	0.098	0.1705	-0.1789	0.1425
	C ₁₃	0.098	0.1705	-0.2891	
	C ₂₂	-0.1312	0.3688	0.3725	
	C ₂₃	-0.1312	0.3688	0.4763	

** ระนาบวงแหวน C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄ เอียงทำมุม 30 ส่วน

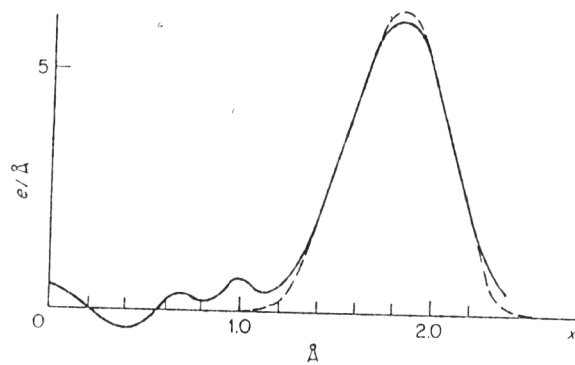
ระนาบวงแหวน C₂₁, C₂₂, C₂₃, C₂₄ เอียงทำมุม 45 กับระนาบ X = 0 ตาม

ลำดับ

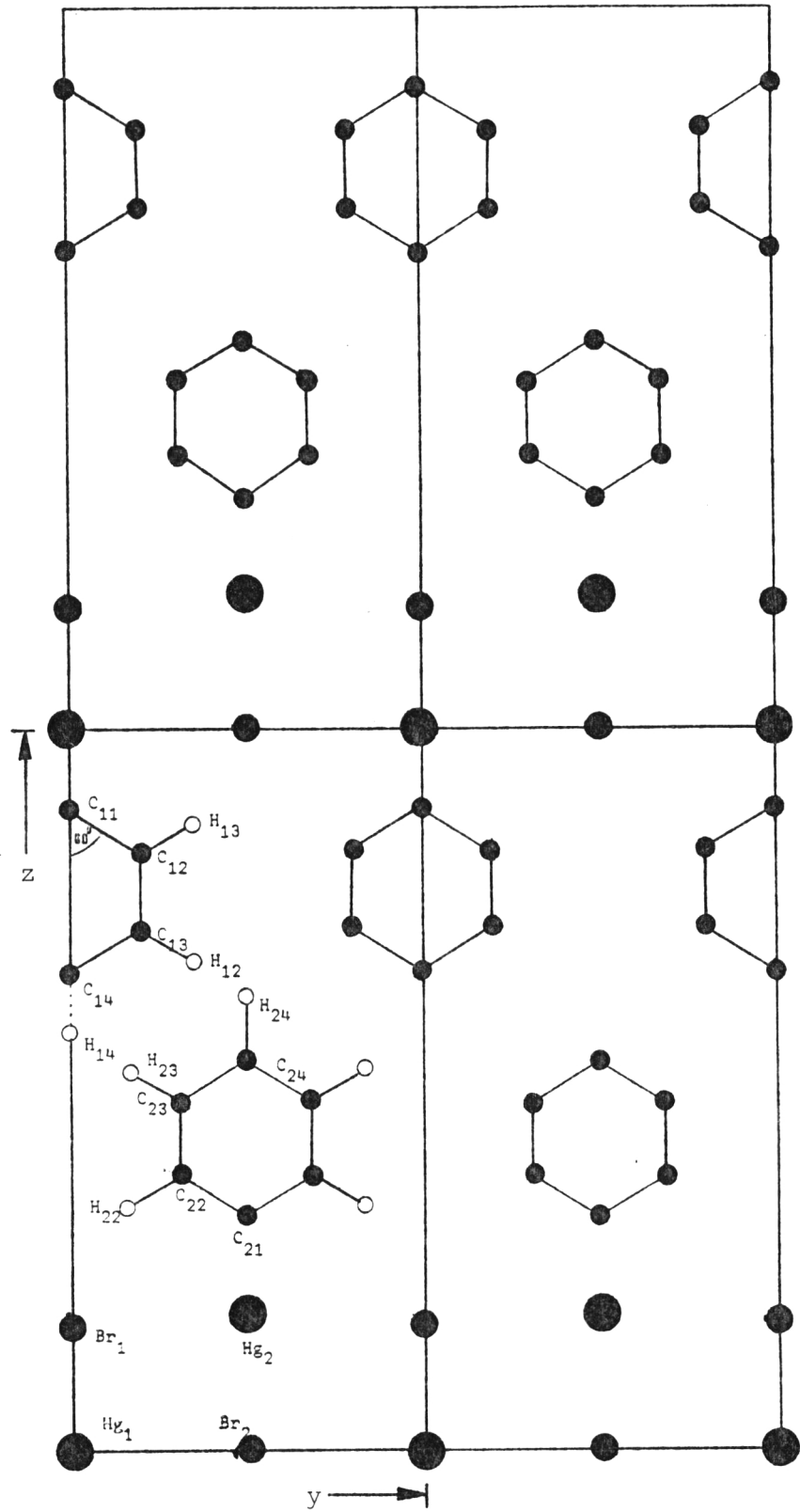
θ	อะตอม	x	y	z	R
$45^\circ, 30^\circ$	C_{12}	0.1392	0.1392	-0.1789	0.1425
	C_{13}	0.1392	0.1392	-0.2891	
	C_{22}	-0.0928	0.3394	0.3725	
	C_{23}	-0.0928	0.3394	0.4763	
$60^\circ, 45^\circ$	C_{12}	0.1705	0.098	-0.1789	0.1421
	C_{13}	0.1705	0.098	-0.2891	
	C_{22}	-0.1312	0.3688	0.3725	
	C_{23}	-0.1312	0.3688	0.4763	
$45^\circ, 60^\circ$	C_{12}	0.1392	0.1392	-0.1789	0.1427
	C_{13}	0.1392	0.1392	-0.2891	
	C_{22}	-0.1606	0.4072	0.3725	
	C_{23}	-0.1606	0.4072	0.4763	
$60^\circ, 30^\circ$	C_{12}	0.1705	0.098	-0.1789	0.1420
	C_{13}	0.1705	0.098	-0.2891	
	C_{22}	-0.0928	0.3394	0.3725	
	C_{23}	-0.0928	0.3394	0.4763	



θ°	อะตอม	x	y	z	R
$30^\circ, 60^\circ$	C_{12}	0.098	0.1705	-0.1789	0.1428
	C_{13}	0.098	0.1705	-0.2891	
	C_{22}	-0.1606	0.4072	0.3725	
	C_{23}	-0.1606	0.4072	0.4763	



รูปที่ 4.15 แสดงผลการใช้อนุกรมฟูเรียร์ (Fourier Series) แทนความหนาแน่นอิเล็กตรอน (ตามรูปอนุกรมฟูเรียร์ ๗ 13 เทอม) (เส้นทึบได้จากอนุกรมฟูเรียร์ เส้นไขว้ปลาแสดงความหนาแน่นอิเล็กตรอน)



รูปที่ 4.17 แสดงตำแหน่ง C₁₂, C₁₃, C₂₂, C₂₃ และ H ที่ได้จากการคำนวณในระนาบ X = 0