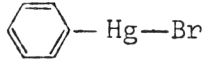


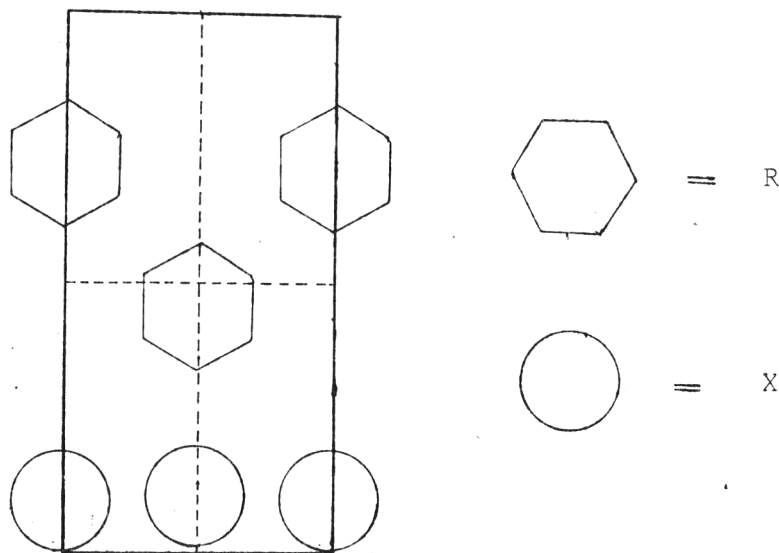


แบบโครงสร้างของธาตุและสารประกอบ

จากที่เคยมีการศึกษาถึงโครงสร้างของธาตุ (Wyckoff, 1966) หรือสารประกอบที่มีสูตรแบบง่าย ๆ จะพบว่าแบบโครงสร้างส่วนใหญ่จะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่ชิดกันที่สุด (closest packing) เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการจัดตัว (packing efficiency) สูงสุด เมื่อนำเกณฑ์ที่มีมาพิจารณาถึงโครงสร้างของผลึก  $C_6H_5HgBr$  ก็จะพบว่า มีลักษณะดังกล่าวด้วย กล่าวคือ จากการศึกษาครั้งนี้ ดังจะมีรายละเอียดในบทที่ 4 พบว่าการจัดตัวของกลุ่มวงแหวนเบนซีน มีการหล่อมกัน ซึ่งจะใช้ปริมาตรในการอยู่ (occupied space) น้อยกว่าเมื่อมีการจัดตัวตรงกัน เมื่อระนาบของวงแหวนมีการปิดตัวระนาบที่ใกล้เคียงไม่ล่อมมาตรงกัน ก็จะจัดตัวในลักษณะที่ขนานกันด้วย ส่วนอะตอมหนักก็มีลักษณะหล่อมกันเล็กน้อย หรือถ้าพิจารณาในลักษณะที่เป็นเลย์เออร์ (layer) ก็จะพบว่า มีลักษณะเป็นแบบ 121212 ...

เมื่อพิจารณาในแง่ของโครงสร้างโมเลกุลที่ได้จากการศึกษา สเปกตรัมของช่วงรังสีใต้แดง ดังรายละเอียดในบทที่ 1 อะตอมมีการจัดเรียงตัวเป็นเส้นตรง 

ถ้าให้กลุ่ม  $C_6H_5$  แทนด้วย R และ Hg-Br แทนด้วย X ก็จะได้สูตรโมเลกุลเป็น RX เมื่อวาดเป็นแผนภาพนระนาบ YZ โดย X=O จะเป็นดังรูป 2.1



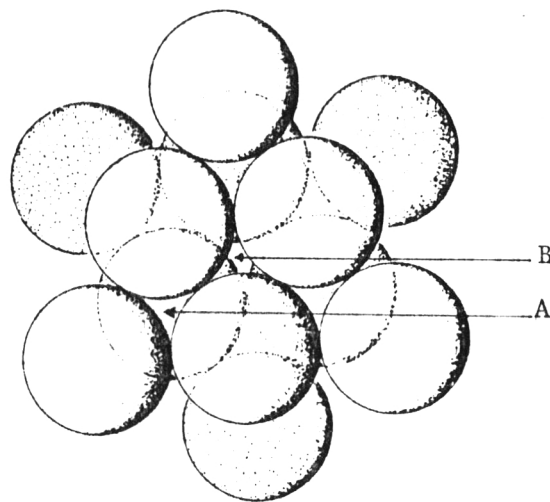
รูป 2.1 แสดงแผนภาพของโครงสร้างผลึก  $C_6H_5HgBr$  ที่พิจารณาให้กลุ่ม  $C_6H_5$  เป็น R และ Hg-Br เป็น X บนระนาบ YZ ที่ X=O

ซึ่งในบทนี้จะได้บรรยายถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่ชิดกันที่สุด และโครงสร้างของ NaCl ที่มีสูตรแบบ RX ซึ่งใช้เป็นพื้นฐานในการพิจารณาโครงสร้างของผลึก  $C_6H_5HgBr$  ในลักษณะกลุ่มอะตอม และเพื่อความสมบูรณ์ของบทนี้จะได้บรรยายถึงการจัดเรียงตัวแบบบอดีเซ็นเตอร์คิวบิก (body-centered cubic) โครงสร้างแบบเพชร (diamond structure) รวมทั้งโครงสร้างแบบแกรไฟท์ (graphite structure) ด้วย สำหรับโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรแบบ RX จะได้บรรยายถึงแบบโครงสร้าง CsCl (cesiumchloride structure), แบบโครงสร้าง ZnS (zinc sulfide structure) และแบบโครงสร้าง ZnO (zincite structure)

ในกรณีโครงสร้างของสารที่ประกอบด้วยกลุ่มวงแหวนเบนซีน เช่น  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5ICl_2$  และ  $KH(C_6H_5COO)_2$  จะได้นำผลที่ได้มีการศึกษาแล้ว มาพิจารณาถึงการวางตัวของอะตอมวงแหวนเบนซีน ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 2.12 (ก), (ข) และ (ค)

## 2.1 แบบโครงสร้างของธาตุ (structure of elements)

ถ้าพิจารณาทรงกลม ซึ่งสัมผัสกันแทนอะตอมที่วางเรียงกันให้ชิดที่สุดในเลย์เออร์ (layer) เดียวแต่แต่ละทรงกลมจะสัมผัสกับอีกหกทรงกลม เมื่อวางเลย์เออร์ที่สองลงบนช่องว่างระหว่างทรงกลมของเลย์เออร์แรก จะพบว่าช่องว่างในเลย์เออร์ที่สองอยู่สองแบบ คือ A กับ B ตามรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงช่องว่างในเลย์เออร์ที่สองที่อะตอมจะไปแทนที่ได้

ถ้าวางทรงกลมเลย์เออร์ที่สามตรงช่องว่าง A ซึ่งตรงกับเลย์เออร์แรกก็จะเป็นการเรียงแบบ 1212121 .... ซึ่งเป็นการจัดตัวแบบเฮ็กแซกโกนัลโคลล์เซลล์แพคคิง ถ้าวางทรงกลมเลย์เออร์ที่สามตรงช่องว่าง B ก็จะเป็นการเรียงตัวตามเลย์เออร์แบบ 12312312... ซึ่งเป็นการจัดตัวของคิวบิกโคลล์เซลล์แพคคิง ดังรูปที่ 2.3

### 2.1.1 คิวบิกโคลล์เซลล์แพคคิง (Sands, 1968)

ถ้าพิจารณาจากรูปที่ 2.3 (ก) ซึ่งแสดงถึงหน่วยเซลล์ที่ฉาย (projection) ลงบนระนาบและแทนอะตอมเป็นจุด (point atom) จะพบว่าอะตอมมีการจัดเรียงตัวแบบเฟสเซ็นเตอร์ (face-centered) อยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ  $Fm\bar{3}m$  โดยมีตำแหน่งที่

$$(4a) \quad 0,0,0, ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

พิจารณาอะตอม A มีอะตอมข้างเคียงในระนาบเดียวกัน 4 อะตอม และที่สูงขึ้นมาครึ่งหนึ่งกับลงไปข้างล่างอีกครึ่งหนึ่ง จะมีอะตอมข้างเคียงที่มีระยะห่างเท่ากันอีกอย่างละ 4 อะตอม เพราะฉะนั้นอะตอม A จะมีอะตอมข้างเคียงใกล้ที่สุดที่มีระยะห่างเท่ากัน 12 อะตอม หรือเรียกว่ามี โคออดิเนชันนัมเบอร์ (co-ordination number) เป็น 12

เมื่อมองตามแกน 3 ทบ ในแนวทแยงมุมของหน่วยเซลล์จะพบว่ามีการจัดตัวของอะตอมเป็นเลย์เออร์แบบ 12312312... ดังรูปที่ 2.3 (ข)

ประสิทธิภาพในการจัดตัว หรือดูว่ามีที่ว่างระหว่างอะตอมเท่าไรในหน่วยเซลล์ จากรูปที่ 2.3 (ค) ให้  $r$  เป็นรัศมีของอะตอม เพราะฉะนั้นจะได้มิติของหน่วยเซลล์เป็น  $2\sqrt{2} r$

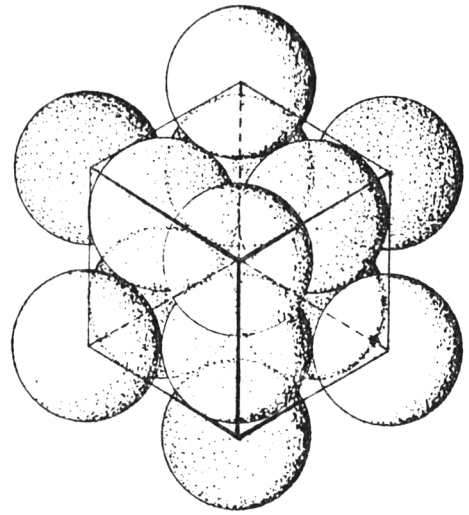
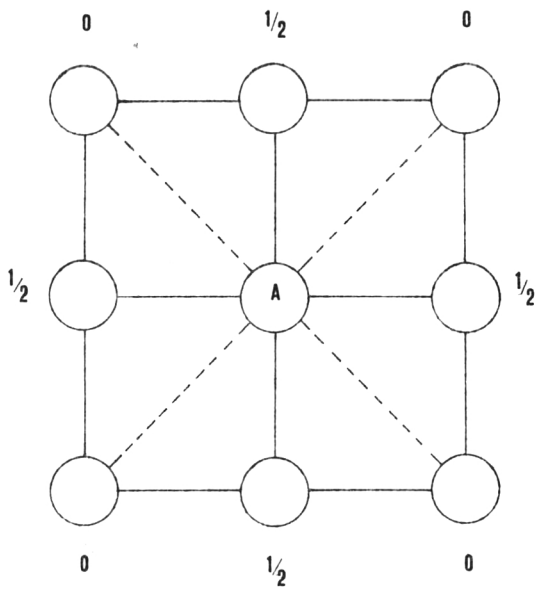
$$\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์} = (2\sqrt{2} r)^3 = 16\sqrt{2} r^3$$

$$\text{ปริมาตรของอะตอม} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{ในหนึ่งเซลล์มี 4 อะตอม เพราะฉะนั้นปริมาตรที่อะตอมอยู่จริง} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{16}{3} \pi r^3$$

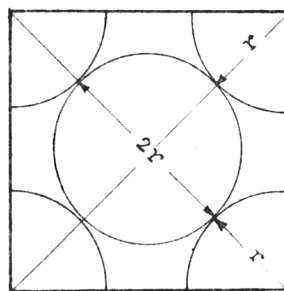
$$\text{อัตราส่วนของปริมาตรที่อะตอมอยู่กับปริมาตรของหน่วยเซลล์} = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{16\sqrt{2} r^3}$$

$$= \pi / 3\sqrt{2} = 0.7405$$



รูปที่ 2.3 (ก) แสดงภาพฉายลงบนระนาบของหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง

รูปที่ 2.3 (ข) แสดงการเรียงตัวของอะตอมเป็นเลย์เออร์แบบ 123123123... ของคิวบิกโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง พิจารณาตามแกน 3 ทบ



รูปที่ 2.3 (ค) แสดงระนาบของหน่วยเซลล์โครงสร้างแบบคิวบิกโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง

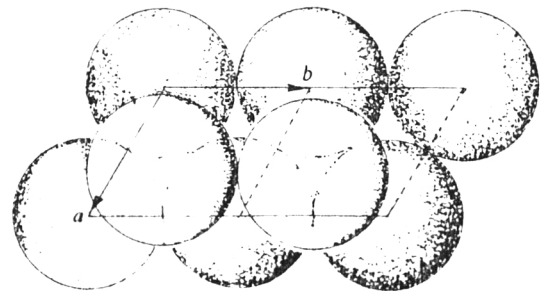
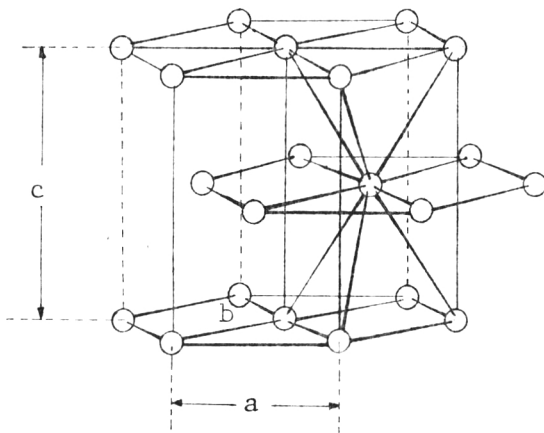
เพราะฉะนั้นประสิทธิภาพในการตัดตัวแบบคิวบิกโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง = 74.05 %

หรือมีที่ว่างในหน่วยเซลล์ = 25.95 %

ตารางที่ 2.1 แสดงธาตุและมิติของหน่วยเซลล์ที่มีการตัดตัวแบบคิวบิกโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง (Sands, 1968)

| ธาตุ | มิติเซลล์ (Å)  | ธาตุ | มิติเซลล์ (Å)  |
|------|----------------|------|----------------|
| Ac   | 5.311          | Fe   | 3.5910 (295K)  |
| Ag   | 4.0862         | Kr   | 5.721 (58 K)   |
| Al   | 4.04958 (298K) | La   | 5.296          |
| Ca   | 5.576          | Mo   | 4.16           |
| Cu   | 3.61496 (291K) | Ni   | 3.52387 (298K) |

2.1.2 เอ็กแซ็กโกนัลโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง



รูปที่ 2.4 (ก) แสดงหน่วยเซลล์ของเอ็กแซ็กโกนัล-โคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง

รูปที่ 2.4 (ข) แสดงมิติของหน่วยเซลล์ a, b ซึ่งเท่ากัน

จากรูปที่ 2.4 (ก) พบว่าอะตอมแต่ละอะตอมจะมีโคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 12 อยู่ใน  
หมู่สมมาตรสามมิติ  $P6_3 / mmc$  อะตอมมีตำแหน่งในหน่วยเซลล์เป็น

$$(2c) \quad 0,0,0 ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$$

จากรูปที่ 2.4 (ข) จะได้มิติของหน่วยเซลล์เป็น  $a = 2r$  และเมื่อวางอะตอมในเลย์เออร์  
ที่สาม ซึ่งตรงกับเลย์เออร์ที่หนึ่งสามารถคำนวณได้ว่า  $c = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} r$  อัตราส่วนของแกน  $a$  กับ  
แกน  $c$  เป็น  $\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1.633$  ซึ่งธาตุที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมีอัตราส่วนใกล้เคียงกับค่านี้ตาม  
ตารางที่ 2.2

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์} &= 2r \times 2r \times \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} r \sin 120^\circ \\ &= \frac{16\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} r^3 = 8\sqrt{2} r^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของอะตอม} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{ในหนึ่งหน่วยเซลล์มี 2 อะตอม} \\ \text{เพราะฉะนั้นปริมาตรที่อะตอมอยู่จริง} &= 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3 \end{aligned}$$

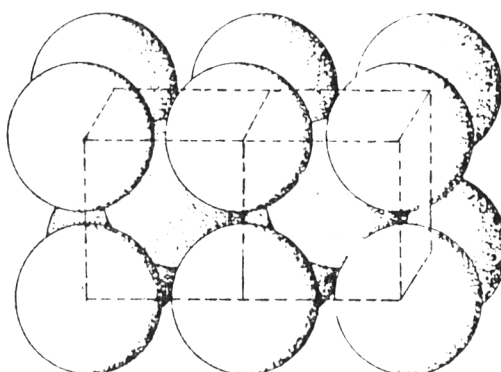
ประสิทธิภาพในการจัดตัวของ เฮ็กแซ็กโกนัลโคลล์เซลล์ที่แพคคิ่ง

$$\begin{aligned} &= \frac{8}{3} \pi r^3 / 8\sqrt{2} r^3 = .7405 \\ &= 74.05 \% \end{aligned}$$

ตารางที่ 2.2 แสดงธาตุและมิติเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบเอ็กแซกโกนัลโคลล์เสลส์ที่แพคคิ่ง

| ธาตุ          | มิติเซลล์ (Å) |                | ธาตุ | มิติเซลล์ (Å) |                |
|---------------|---------------|----------------|------|---------------|----------------|
|               | a             | c              |      | a             | c              |
| $\beta$ - Ca  | 3.98          | 6.52(723K)     | Li   | 3.111         | 5.093(78 K)    |
| Cd            | 2.97887       | 5.61765 (299K) | Mg   | 3.20927       | 5.21033 (298K) |
| Ce            | 3.65          | 5.96           | Na   | 3.767         | 6.114 (5 K)    |
| $\alpha$ - Co | 2.5071        | 4.0686 (293K)  | Ni   | 2.65          | 4.33           |
| Cr            | 2.722         | 4.427          | Ti   | 2.950         | 4.686 (298K)   |

### 2.1.3 บอดีเซ็นเตอร์คิวบิก



รูปที่ 2.5 แสดงการเรียงตัวของอะตอมใน  
โครงสร้างแบบบอดีเซ็นเตอร์

ในการจัดตัวแบบชิดกันที่แน่นที่สุด จะมีโคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 12 แต่ในบอดีเซ็นเตอร์คิวบิก มีโคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 8 โดยมีระยะห่าง  $2r = \frac{\sqrt{3}}{2} a$  และมีอีก 6 อะตอมที่ระยะห่าง  $a$  เมื่อ  $a$  เป็นมิติของหน่วยเซลล์,  $r$  = รัศมีของอะตอม

ตามรูปที่ 2.4 ตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์เป็น

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

อยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ  $Im\bar{3}m$  ปริมาตรของหน่วยเซลล์เป็น  $\left(\frac{4}{\sqrt{3}} r\right)^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$

ปริมาตรของอะตอม =  $\frac{4}{3} \pi r^3$  ในหนึ่งหน่วยเซลล์มีอยู่ 2 อะตอม

เพราะฉะนั้นปริมาตรอะตอมอยู่จริง =  $\frac{\pi 8}{3} r^3$

$$\text{ประสิทธิภาพในการจัดตัวในโครงสร้างแบบบอดีเซ็นเตอร์คิวบิก} = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\frac{64r^3}{3\sqrt{3}}} = 0.6802$$

$$= 68.02 \%$$

ซึ่งมีประสิทธิภาพในการจัดตัวน้อยกว่าแบบซิกซ์กันที่สี่สุด เพราะว่ามีที่ว่างในหน่วยเซลล์ 31.98%

ตารางที่ 2.3 แสดงธาตุและมิติของหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบบอดีเซ็นเตอร์คิวบิก

| ธาตุ          | มิติเซลล์ (Å) | ธาตุ | มิติเซลล์ (Å) |
|---------------|---------------|------|---------------|
| Cr            | 2.8839 (298K) | Li   | 3.5093 (293K) |
| Cs            | 6.045 (5 K)   |      | 3.491 (78 K)  |
|               | 6.067 (78 K)  | Mo   | 3.1473 (298K) |
| $\alpha$ - Fe | 2.8665 (298K) | Na   | 4.2906 (293K) |
| $\beta$ - Fe  | 2.91 (1073K)  |      | 4.225 (5 K)   |



#### 2.1.4 แบบโครงสร้างเพชร

หนึ่งหน่วยลูกบาศก์ (unit cube) ของโครงสร้างแบบนี้ ตามรูปที่ 2.6 (ก) อะตอมแต่ละอะตอมจะมีอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม เป็นแบบเตตระฮีดรอน (tetrahedron) อยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ  $Fd3m$  โดยมีตำแหน่งเป็น

$$(8a) \quad 0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \\ ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$$

$$\text{หรือ } (8a) \quad 0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + F.C$$

ในการหาประสิทธิภาพในการตัดตัวของอะตอมจะต้องได้ค่ามิติของหน่วยเซลล์ในรูปของ  $r$  ก่อน จากรูปที่ 2.6 (ข) จะได้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ =  $\frac{(8r)^3}{\sqrt{3}}$

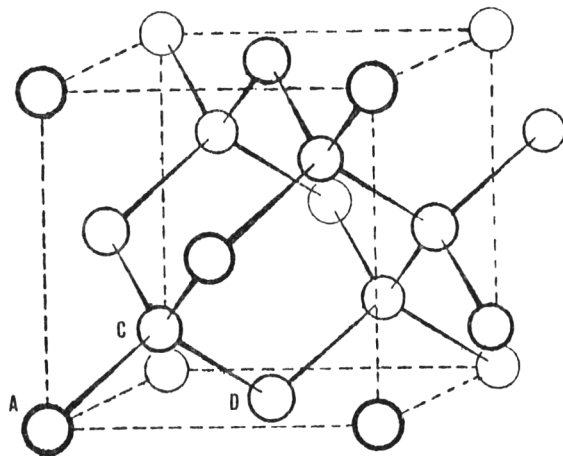
ในหนึ่งหน่วยเซลล์มีอยู่ 8 อะตอม เพราะฉะนั้นปริมาตรของอะตอมอยู่จริง =  $\frac{32 \pi r^3}{3}$

อัตราส่วนของปริมาตรที่อะตอมอยู่กับปริมาตรของหน่วยเซลล์ในแบบโครงสร้างเพชร

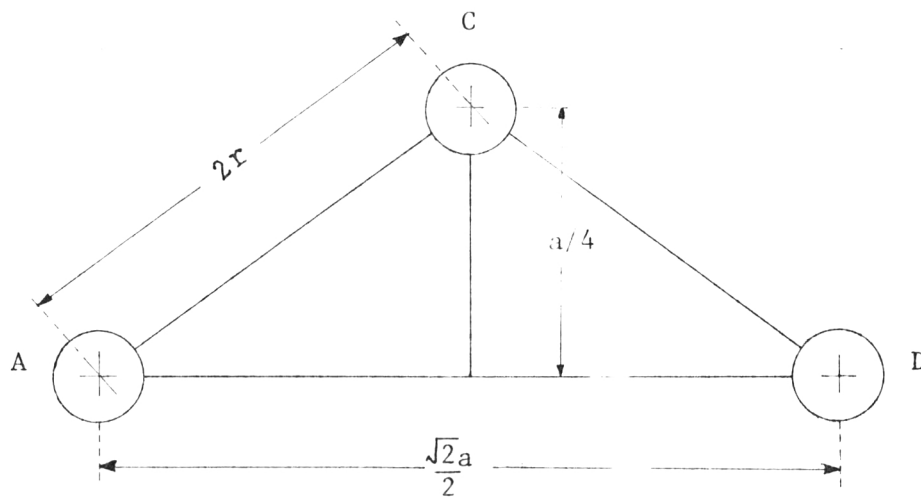
$$= \frac{32 \pi r^3 / 3}{(8r)^3 / \sqrt{3}} = .3401$$

ซึ่งจะมีที่ว่างในหน่วยเซลล์ = 65.99 %

การที่เพชรมีความแข็งมาก ถึงแม้จะมีที่ว่างในหน่วยเซลล์มาก ก็เพราะว่าพันธะแบบโควาเลนต์ (covalent bond) ที่ยึดอะตอมตัวหนึ่งกับอะตอมอีก 4 ตัว ใน 3 มิติแน่นแข็งแรงมาก



รูปที่ 2.6 (ก) แสดงหน่วยเซลล์แบบโครงสร้างเฟส

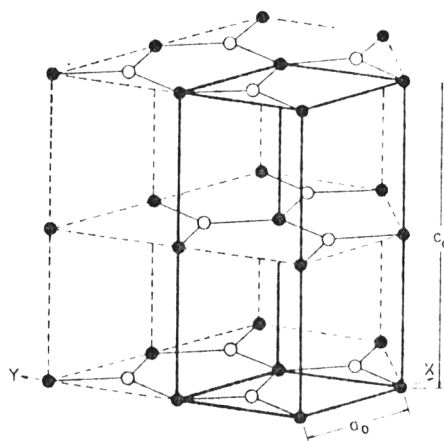


รูปที่ 2.6 (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างคาร์คัมอะ  $m(r)$  กับค่ามิติของหน่วยเซลล์

ตารางที่ 2.4 แสดงธาตุและมิติเซลล์ที่มีแบบโครงสร้างเพชร

| ธาตุ                     | มิติเซลล์ (Å)  |
|--------------------------|----------------|
| C (diamond)              | 3.56679 (293K) |
| Si                       | 5.43070 (298K) |
|                          | 5.445 (1573K)  |
| Ge                       | 5.65735 (293K) |
|                          | 5.65695 (291K) |
| $\alpha$ - Sn (Gray tin) | 6.4912         |

#### 2.1.5 แบบโครงสร้างแกรไฟท์



รูปที่ 2.7 แสดงหน่วยเซลล์ของแบบโครงสร้างแกรไฟท์

การที่ธาตุมีหลายอัญรูปเป็นเพราะภายใต้ภาวะที่ต่างกันในขณะที่มีการตกผลึก จะทำให้โครงสร้างที่ได้ต่างกัน เช่นเดียวกับเพชรกับแกรไฟท์ ซึ่งสารทั้งสองเป็นคาร์บอนเหมือนกัน แต่

มีโครงสร้างต่างกัน โครงสร้างแบบแกรฟไฟท์จะเล็ดยกกว่า หากพิจารณาตาม อุณหพลศาสตร์ ลักษณะโครงสร้างของแกรฟไฟท์เป็นดังรูป 2.7 ซึ่งหน่วยเซลล์เป็นเอ็กแซกโกนัล มีหมู่ลิมนมาตรสามมิติเป็น  $P6_3mc$  มี 2 อะตอมอยู่ที่

$$(2a) \quad 0,0,Z ; 0,0, \frac{1}{2} + Z \quad \text{และอีก 2 อะตอมอยู่ตำแหน่ง}$$

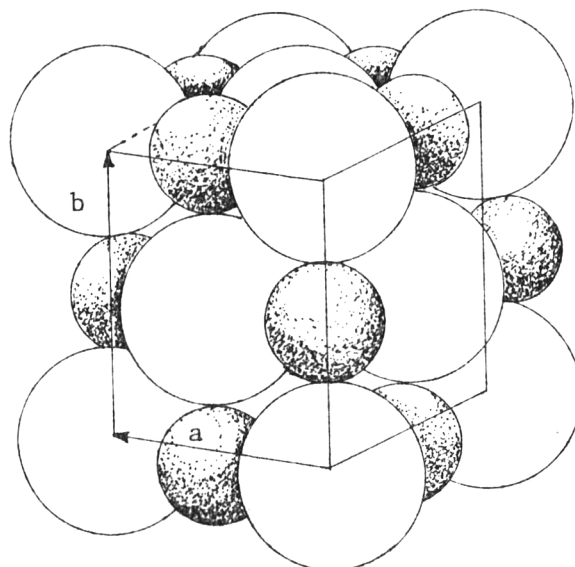
$$(2b) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, Z ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + Z \quad \text{ซึ่ง } Z \approx 0$$

จากรูปที่แสดงพบว่าโครงสร้างมีการเรียงตัวของอะตอมเป็นเลย์เออร์ โดยที่แต่ละอะตอมในแต่ละเลย์เออร์ จะมีพันธะกับอีก 3 อะตอมเป็นรูปเอ็กแซกโกนัล

## 2.2 โครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตรเป็น RX

ส่วนมากสารประกอบที่มีสูตรเป็น RX จะมีโครงสร้างเป็นแบบโครงสร้าง NaCl , CsCl หรือ ZnO โครงสร้างเหล่านี้จะอาศัยแรงคูลอมบ์ (Coulomb force) ในการสับตัวเนื่องจากไอออน (ion) มีประจุตรงข้ามหรือเรียกว่ามีพันธะแบบไอออนิก (ionic bond)

### 2.2.1 แบบโครงสร้าง NaCl



รูปที่ 2.8 แสดงการเรียงตัวของอะตอมแบบโครงสร้าง NaCl

สารประกอบที่มีสูตรเป็น RX ส่วนมากที่สุดจะมีโครงสร้างเป็นแบบโครงสร้าง NaCl ในหนึ่งหน่วย  
ลูกบาศก์ จะมี 4 โมเลกุล อยู่ในหมู่สมมาตรสามมิติ  $Fm3m$  ซึ่งมีไอออนอยู่ในตำแหน่งต่อไปนี้

$$R^+ : (4a) \quad 0,0,0 + \text{face centering}$$

$$X^- : (4b) \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \text{face centering}$$

ไอออนแต่ละไอออนจะมีโคออดิเนชันัมเบอร์ (คือจำนวนไอออนที่อยู่ข้างเคียงแต่มีประจุตรงข้าม)  
เป็น 6 ไอออน ที่ระยะห่าง  $\frac{a}{2}$  และมีไอออนประชิดติดตัวกันอีก 12 ไอออนที่ระยะห่างออกไป  
 $\frac{a}{\sqrt{2}}$  ตามแนวแฉงมุมของระนาบหน้าหน่วยเซลล์ (face diagonal of the cubic unit cell)  
ในโครงสร้างของสารประกอบที่มีสูตร RX ขนาดของไอออนเป็นเงื่อนไขอย่างประมาณ ที่จะช่วยพิจารณา  
ว่าอยู่ในแบบโครงสร้างไหน ดังตารางที่ 2.9 ในกรณีของแบบโครงสร้าง NaCl จากรูปที่ 2.8

$$a = 2 [r(R^+) + r(X^-)] ; r(R^+), r(X^-) = \text{รัศมีของไอออนบวกและไอออนลบตามลำดับ}$$

ไอออนที่มีประชิดติดตัวกันไม่สามารถเข้าใกล้กันเกินไปกว่าผลบวกของรัศมีไอออน สมมติให้

$$r(X^-) > r(R^+)$$

$$\frac{a}{\sqrt{2}} \geq 2r(X^-) \quad \text{หรือ} \quad a \geq 2\sqrt{2} r(X^-)$$

$$2[r(R^+) + r(X^-)] \geq 2\sqrt{2} r(X^-)$$

$$\frac{r(X^-)}{r(R^+)} \leq \sqrt{2} + 1$$

ในกรณีของผลึก NaCl ,  $r(Cl^-) = 1.81 \text{ \AA}$  และ  $r(Na^+) = 0.96 \text{ \AA}$

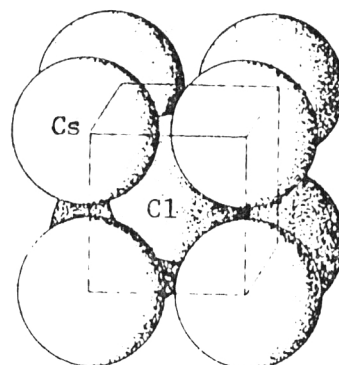
$$\frac{r(Cl^-)}{r(Na^+)} = \frac{1.81}{0.96} = 1.89 \quad \text{ซึ่งน้อยกว่า } 2.414 \quad \text{แสดงว่าเงื่อนไขที่ตั้งขึ้น}$$

สอดคล้องกับผลึก NaCl

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าประจวบและมิติเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบโครงสร้าง NaCl (Wyckoff, 1966)

| สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) | สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å)  |
|-----------|---------------|-----------|----------------|
| AgBr      | 5.7745        | KCl       | 6.29294 (298K) |
| AgCl      | 5.547         | KF        | 5.347          |
| AgF       | 4.92          | KI        | 7.06555 (298K) |
| BaS       | 6.3875 (294K) | LiBr      | 5.5013 (299K)  |
| CaO       | 4.8105        | LiCl      | 5.12954        |
| NaCl      | 5.62779(291K) |           |                |

### 2.2.2 แบบโครงสร้าง CsCl



รูปที่ 2.9 แสดงการเรียงตัวของอะตอมใน  
แบบโครงสร้าง CsCl

หมู่สมมาตรของแบบโครงสร้างนี้เป็น  $Pm\bar{3}m$  โดยมีไอออน  $R^+$  อยู่ที่  $0,0,0$  และ  
ไอออน  $X^-$  อยู่ที่  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ตามรูปที่ 2.9 ซึ่งแต่ละไอออนจะมีไอออนข้างเคียงที่มีประจุตรง  
ข้าม 8 ไอออน ที่ระยะห่าง  $\frac{\sqrt{3}}{2} a$  ซึ่งก็คือครึ่งหนึ่งของเส้นทแยงมุมของหน่วยลูกบาศก์ที่มีความกว้าง  $a$

และมีไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกันอยู่ติดออกไปอีก 6 ไอออนที่ระยะ  $a$  อัตราส่วนของรัศมีของไอออนลบกับไอออนบวกของแบบโครงสร้าง CsCl จะไม่เกิน  $(3 + 1)/2$  ถ้าอัตราส่วนมีค่ามากกว่านี้แล้วผลึกนั้นจะมีโครงสร้างแบบโครงสร้าง NaCl มากกว่าแบบโครงสร้าง CsCl.

$$\text{จากรูปที่ 2.9 จะได้ว่า } r(R^+) + r(X^-) = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} [r(R^+) + r(X^-)] = 2r(X^-)$$

$$\frac{r(X^-)}{r(R^+)} = \frac{\sqrt{3} + 1}{2} = 1.37$$

ที่พิจารณาคือถ้า (Cotton and Wilkinson, 1972)  $\frac{r(X^-)}{r(R^+)} > 1.37$

ไอออนจะต้องถูกบีบเพื่อให้โคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 8 อย่างเต็ม ถ้าไอออนลบไม่ถูกบีบขนาดของไอออนบวกต้องเล็กลงซึ่งจะไม่สัมพันธ์กับไอออนลบทำให้เสถียรของพลังงานไฟฟ้าสถิตย์ได้ เมื่อ

$$\frac{r(X^-)}{r(R^+)} = 1.37 \text{ แรงดูดและแรงผลักรวมเป็นแรงคูลอมบ์จะสมดุล}$$

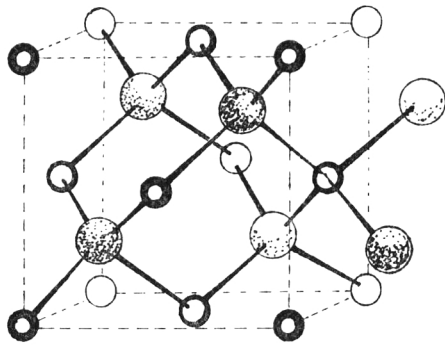
ในกรณีแบบโครงสร้าง NaCl  $\frac{r(X^-)}{r(R^+)} > 1.37$  โดยไอออนลบยังสัมพันธ์กับไอออนบวก

และมีความเสถียรทางไฟฟ้าสถิตย์จึงต้องลดโคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 6

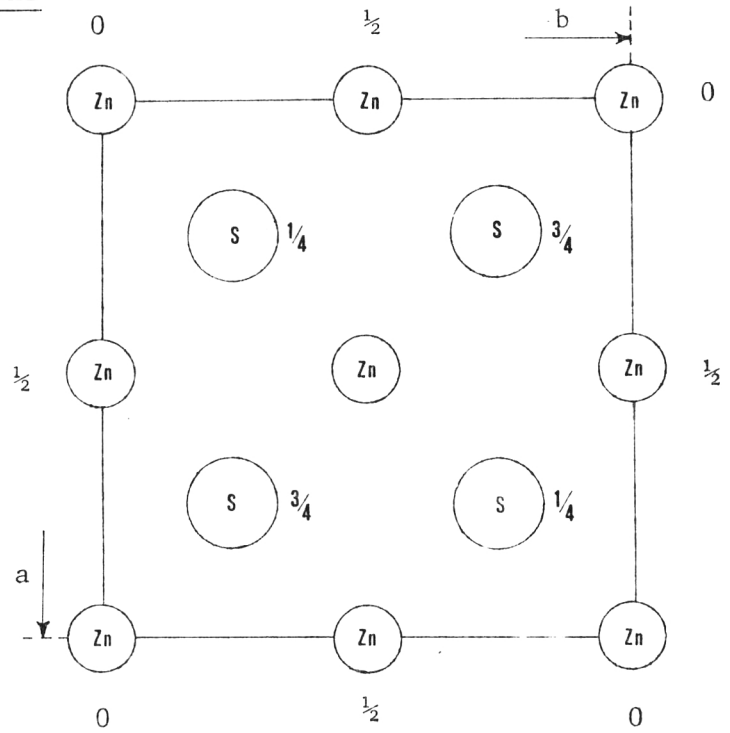
ตารางที่ 2.6 แสดงสารประกอบและมิติเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบโครงสร้าง CsCl (Wyckoff, 1966)

| สารประกอบ          | มิติเซลล์ (Å) | สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) |
|--------------------|---------------|-----------|---------------|
| CsBr               | 4.286         | LiAg      | 3.168         |
| CsI                | 4.5667 (293K) | LiTl      | 3.424         |
| NH <sub>4</sub> Br | 4.0594 (299K) | MgHg      | 3.44          |
| NH <sub>4</sub> I  | 4.37 (256K)   | MgLa      | 3.965         |
| TlCl               | 3.8340        | CdTl      | 3.847         |

2.2.3 แบบโครงสร้าง ZnS



รูปที่ 2.10



(ก) แสดงหน่วยเซลล์ของแบบโครงสร้าง ZnS (ข) แสดงภาพฉายของหน่วยเซลล์บนระนาบ  $z = 0$

มี 4 โมเลกุลในหน่วยเซลล์แบบเดียวกับโครงสร้าง NaCl มีสมมาตรกลุ่มเป็น  $F\bar{4}3m$

มีตำแหน่งไอออนของ  $R^{2+}$  เป็น  $0,0,0$  ; + face centering

$X^{2-}$  เป็น  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  ; + face centering

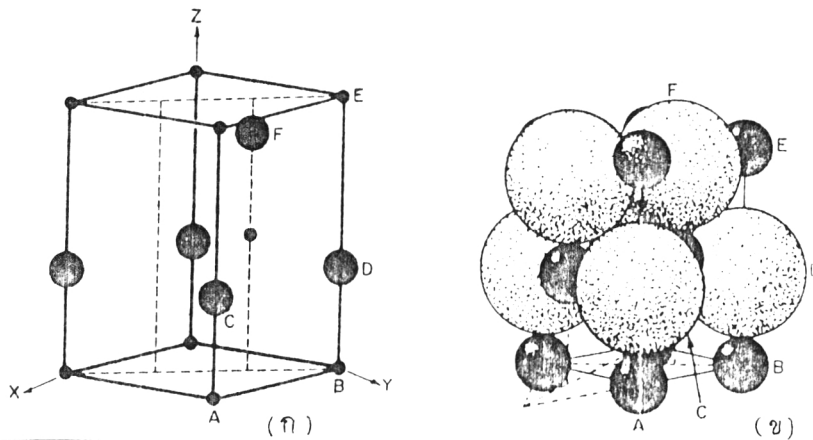
จากรูปที่ 2.10 ถ้าไอออน  $R^{2+}$  และ  $X^{2-}$  เป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ก็จะกลายเป็นโครงสร้างแบบโครงสร้างเพชร แต่ละไอออนมีโคออดิเนชันัมเบอร์เป็น 4 เป็นพันธะรูปเตตระฮีดรอน



ตารางที่ 2.7 แสดงสารประกอบและมิติเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบโครงสร้าง ZnS (Wyckoff, 1966)

| สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) | สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) |
|-----------|---------------|-----------|---------------|
| AgI       | 6.473         | GaSb      | 6.118         |
| AlAs      | 5.62          | InAs      | 6.036         |
| CdS       | 5.818         | InSb      | 6.4782 (298K) |
| CuBr      | 5.6905 (299K) | SiC       | 4.348         |
| CuCl      | 5.4057        | ZnS       | 5.4093 (299K) |

#### 2.2.4 แบบโครงสร้าง ZnO



รูปที่ 2.11 (ก) แสดงหน่วยเซลล์ของแบบโครงสร้าง ZnO

(ข) แสดงการสัดตัวของอะตอม

มี 2 โมเลกุลในหน่วยเซลล์ซึ่งเป็นแบบเฮกซิกโกนัล (hexagonal unit) ต่ ตำแหน่ง  
อออกซิเจนในหน่วยเซลล์เป็นดังนี้

$$R^{2+} \text{ เป็น } 0,0,0 ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$$

$$X^{2-} \text{ เป็น } 0,0,u ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u + \frac{1}{2}$$

ซึ่งได้มาจากตำแหน่งที่เคชันในหมู่ลุ่มมาตรสามมิติ  $C6mc$

$$(2b) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, v + \frac{1}{2}$$

โดยการย้ายจุดกำเนิดไปที่  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$  และ  $u$  มีค่าเป็น 0.375 จากเงื่อนไข จะได้รูปที่

2.11 ซึ่งแต่ละไอออนจะมีพันธะแบบเตตระฮีดรอน กับไอออนต่างชนิดกัน 4 ไอออน เช่นเดียวกับในโครงสร้างแบบ ZnS

ตารางที่ 2.8 แสดงค่าประกอบและมิติเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบโครงสร้าง ZnO (Wyckoff, 1966)

| สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) |        | สารประกอบ | มิติเซลล์ (Å) |       |
|-----------|---------------|--------|-----------|---------------|-------|
|           | a             | c      |           | a             | c     |
| AgI       | 4.580         | 7.494  | MnTe      | 4.087         | 6.701 |
| CdS       | 4.1348        | 6.7490 | SiC       | 3.076         | 5.048 |
| CuH       | 2.893         | 4.614  | TaN       | 3.05          | 4.94  |
| MgTe      | 4.52          | 7.33   | ZnS       | 3.811         | 6.234 |

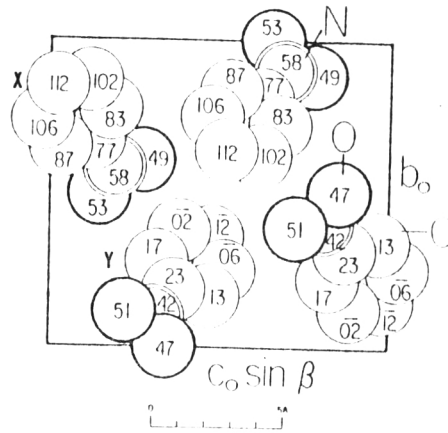
ตารางที่ 2.9 แสดงอัตราส่วนของรัศมีไอออนบวกและไอออนลบของสารประกอบ

ที่มีแบบโครงสร้าง NaCl, CsCl และ ZnS (Cotton and Wilkinson, 1972)

| แบบโครงสร้าง CsCl                  |                         | แบบโครงสร้าง NaCl                      |                         | แบบโครงสร้าง ZnS                       |                         |
|------------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
| $1 < \frac{r(X^-)}{r(R^+)} < 1.37$ |                         | $1.37 < \frac{r(X^-)}{r(R^+)} < 2.414$ |                         | $2.414 < \frac{r(X^-)}{r(R^+)} < 4.55$ |                         |
| สารประกอบ                          | $\frac{r(X^-)}{r(R^+)}$ | สารประกอบ                              | $\frac{r(X^-)}{r(R^+)}$ | สารประกอบ                              | $\frac{r(X^-)}{r(R^+)}$ |
| CsCl                               | 1.1                     | NaCl                                   | 1.9                     | CuI                                    | 2.3                     |
| CsBr                               | 1.2                     | NaI                                    | 2.3                     | ZnSe                                   | 2.3                     |
| CsI                                | 1.3                     | KCl                                    | 1.4                     | BeS                                    | 5.1                     |
| TlCl                               | 1.2                     | RbI                                    | 1.5                     | BeSe                                   | 5.6                     |

2.3 โครงสร้างของบางสารที่ประกอบด้วยระนาบวงแหวนเบนซีน

ในหัวข้อนี้จะได้พิจารณาการวางตัวของระนาบวงแหวนเบนซีน ในโครงสร้างผลึกจากผลที่ได้มีการศึกษามาแล้ว ตัวอย่างผลที่นำมาศึกษาได้จากสาร  $C_6H_5NO_2$  (nitrobenzene),  $C_6H_5ICl_2$  (benzene dichloriodide) และ  $KH(C_6H_5COO)_2$  (potassium acid dibenzoate) (Wyckoff, 1969) เป็นดังรูป 2.12 (ก), (ข) และ (ค) ซึ่งได้จากการฉายโครงสร้างลงบนระนาบตามแกนผลึก จะพบว่าระนาบวงแหวนเบนซีน มีการจัดตัวในลักษณะที่วางตัวขนานกัน ซึ่งในหัวข้อนี้จะทำการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีนเหล่านี้บางระนาบโดยประมาณ



รูป 2.12 (ก) แสดงภาพฉายตามแกน a ของโครงสร้างผลึกของสาร  $C_6H_5NO_2$

จากรูปตัวเลขในวงกลมที่แทนอะตอมหมายถึงตำแหน่งของอะตอมนั้นในทางแกน a เป็นพิกัดเศษส่วน (fractional co-ordinate) โดยแสดงเฉพาะทศนิยม 2 ตำแหน่งแรก เนื่องจากจากรูปที่แสดงมีมาตราส่วน ระยะห่างของระนาบวงแหวนเบนซีน บนระนาบได้จากการวัด ส่วนความสูงใช้ผลต่างของค่าเฉลี่ยของตำแหน่งคาร์บอน แต่ละระนาบวงแหวนเบนซีน เช่นระนาบวงแหวนเบนซีน X ระยะความสูงตามแกน a เฉลี่ย =  $\frac{(112 + 77)}{2} = 94.5$  ในระนาบวงแหวนคาร์บอน Y ความสูงเฉลี่ย =  $\frac{23 - 12}{2} = 5.5$  เพราะฉะนั้นผลต่างของความสูงตามแกน a ของระนาบวงแหวนเบนซีน X และ Y เป็น  $94.5 - 5.5 = 89$

เมื่อทำให้เป็นความยาวสมบูรณ์ต้องใช้ค่า  $a$  คูณ  $= 0.89 \times 3.86 = 3.4 \text{ \AA}$  ระยะห่างบนระนาบ  $bc$  ซึ่งเป็นภาพฉายใช้วัดโดยตรงแล้วเทียบมาตราส่วนที่กำหนดไว้ ได้ค่า  $= 6.6 \text{ \AA}$

เพราะฉะนั้นระยะห่างระหว่างศูนย์กลางระนาบวงแหวนเบนซีน  $X, Y$  ในผลึกมีค่า

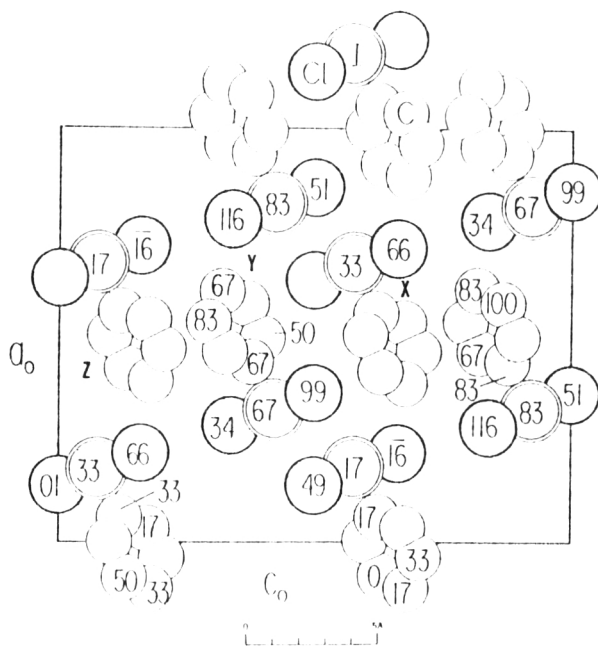
$$\text{ประมาณ} = \sqrt{(6.6)^2 + (3.4)^2} = 7.4 \text{ \AA}$$

พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์, หมู่สมมาตรสามมิติ และผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีนของสาร  $C_6H_5NO_3$  แสดงไว้ในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 แสดงพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์, หมู่สมมาตรสามมิติและระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน ของสาร  $C_6H_5NO_2$

|   |   |
|---|---|
| พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์                | $a = 3.86 \text{ \AA}$ , $b = 11.65 \text{ \AA}$ , $c = 13.24 \text{ \AA}$ , $\beta = 95^\circ 35'$ |
| หมู่สมมาตรสามมิติ                       | $P2_1/c$ ( $C^5_2h$ )   |
| ระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน $X, Y$ | $7.4 \text{ \AA}$   |

สำหรับสาร  $C_6H_5ICl_2$  และ  $KH(C_6H_5COO)_2$  ค่าพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์, หมู่สมมาตรสามมิติ และระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีนได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.11 และ 2.12 ตามลำดับ

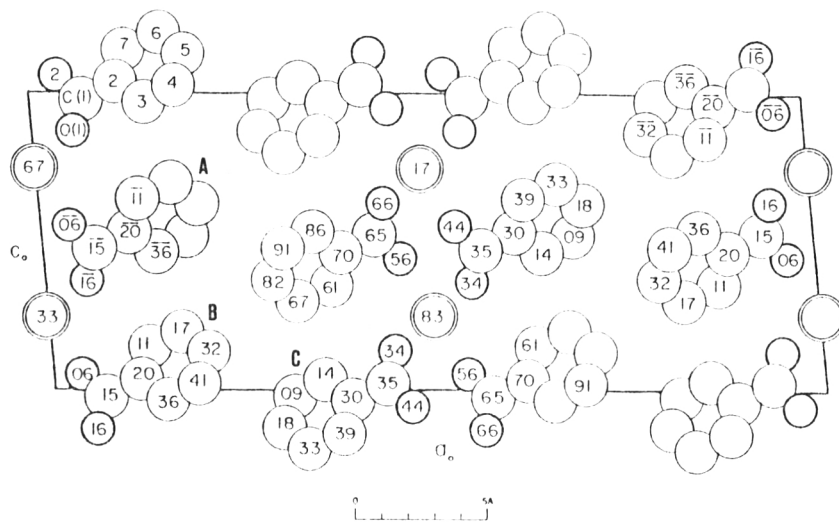


รูป 2.12 (ข) แสดงภาพหลายตามแกน b ของโครงสร้างผลึกของสาร  $C_6H_5ICl_2$

ในรูปนี้จะคำนวณระยะห่างศูนย์กลางระนาบวงแหวนเบนซีน X,Y ซึ่งขนานและอยู่ใกล้ชิดกันที่สุด  
ส่วนระนาบวงแหวนเบนซีน Y,Z ซึ่งไม่ขนานกัน ที่อยู่ใกล้ชิดกันที่สุด

ตารางที่ 2.11 แสดงพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์, หมู่สมมาตรสามมิติ และระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน ของสาร  $C_6H_5ICl_2$

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์         | $a = 15.6 \text{ \AA}$ , $b = 5.54 \text{ \AA}$ , $c = 12.3 \text{ \AA}$ $\beta = 128^\circ 30'$ |
| หมู่สมมาตรสามมิติ                | $P2_1/a$ ( $C^5 2h$ )  |
| ระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน |  |
| X, Y                             | $6.3 \text{ \AA}$  |
| Y, Z                             | $4.7 \text{ \AA}$  |



รูป 2.12 (ค) แสดงภาพฉายตามแกน  $b$  ของโครงสร้างผลึกของสาร KH ( $C_6H_5COO$ )<sub>2</sub>

ในรูปนี้จะได้ทำการคำนวณระยะห่างระหว่างศูนย์กลางระนาบวงแหวนเบนซีน B, C ซึ่งขนานกันและใกล้เคียงกันที่สุด และ A, B อยู่ใกล้เคียงกันมากที่สุดแต่ไม่ขนานกัน

ตารางที่ 2.12 แสดงพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์, หมู่สมมาตรสามมิติ และระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน ของสาร KH( $C_6H_5COO$ )<sub>2</sub>

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์         | $a = 29.53 \overset{\circ}{\text{A}}$ , $b = 3.88 \overset{\circ}{\text{A}}$ , $c = 11.20 \overset{\circ}{\text{A}}$ , $\beta = 95^{\circ}48'$ |
| หมู่สมมาตรสามมิติ                | $C 2/c (C^6_2h)$   |
| ระยะห่างระหว่างระนาบวงแหวนเบนซีน |  |
| A, B                             | 6.1 $\overset{\circ}{\text{A}}$  |
| B, C                             | 5.9 $\overset{\circ}{\text{A}}$  |