

ปัญหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบโบนารี

ปัญหาการเกิดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ เป็นปัญหาที่ได้รับความสนใจทั้งทางด้านเคมีและทางด้านฟิสิกส์ สำหรับทางด้านเคมีได้มีผู้พยายามอธิบายการเกิดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ดังที่มูเซอร์และเบียร์สันได้พยายามอธิบายโดยใช้ค่าอเล็กโตรเนกติวิตีของพอลิง และค่าเลขควอนตัมเฉลี่ยในการจำแนกสารประกอบโบนารี ปรากฏว่าจุดที่แทนโครงสร้างผลึกที่แต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอม 4 และ 6 อะตอมจะแยกออกจากกัน การแบ่งโครงสร้างผลึกดังกล่าวเป็นการแบ่งอย่างคร่าวๆ เท่านั้น ทั้งนี้เพราะค่าอเล็กโตรเนกติวิตีที่ใช้เป็นปริมาณที่ได้จากทางเทอร์โมไดนามิกส์และค่าเลขควอนตัมเฉลี่ยก็เป็นปริมาณที่ค่อนข้างหยาบ ต่อมาได้มีผู้พยายามใช้ปริมาณที่ได้มาโดยวิธีอื่นแทนปริมาณทั้ง 2 นี้ ทำให้สามารถจำแนกโครงสร้างผลึกของสารได้ละเอียดและถูกต้องมากยิ่งขึ้น ดังเช่นที่ฟิลลิปส์ (Phillips) ได้นำแนวความคิดทั้งทางฟิสิกส์และทางเคมีมาประยุกต์เข้าด้วยกัน แล้วนิยามค่าความเป็นไอออนิก และค่าความเป็นโควาเลนต์ ใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึก โดยอาศัยผลจากการทดลองวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมาช่วยในการนิยาม ต่อมาเซนต์จอห์นและบล็อก (St. John-Bloch) ได้อาศัยชุดโทโพเนเซียลของไซมอนส์ (Simons) จำนวนค่ารัศมีวงโคจร ของอิเล็กตรอนที่มีโมเมนต์เชิงมุมมีค่าต่างๆ กัน และนำไปใช้ในการนิยามค่าอเล็กโตรเนกติวิตี (R_c) และปริมาณที่ใช้ในการกำหนดค่าการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3 (R_h) สำหรับใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึก ปรากฏว่าสามารถใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ เวอร์ทไฮท์ ร็อกซอลท์ และแบบซีซีเอ็มคลอไรด์ ออกจากกันได้ และในปี 1984 ซุงเกอร์ (Zunger) ได้นิยามพลังงานศักย์ที่ขึ้นกับความหนาแน่นของประจุในอะตอม โดยคิดผลกระทบบจากอิเล็กตรอนในอะตอมทุกตัวและไม่ต้องอาศัยผลการทดลองเลย ซุงเกอร์ได้คำนวณรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนเหล่านี้ และนำไปใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึก โดยใช้ R และ R แบบเดียวกับเซนต์จอห์น-บล็อก ปรากฏว่าสามารถจำแนกโครงสร้างผลึกของสารประกอบโบนารีได้ 565 ชนิด ได้ถูกต้อง และเมื่อไม่นานมานี้ (1986) วิลลาร์ส (Villars) ได้ใช้รัศมีของซุงเกอร์ ค่าไอออนไอเซชันและจุดหลอมเหลวของธาตุในการจำแนกโครงสร้างผลึกของสารประกอบโบนารี ปรากฏว่าสามารถจำแนกโครงสร้างผลึกของสารประกอบโบนารี 3046 ชนิด ได้ถูกต้องถึง 97%

ในบทนี้จะกล่าวถึงการรวมแนวความคิดในเชิงฟิสิกส์และเชิงเคมีที่นักวิทยาศาสตร์เหล่านี้ได้นำมาใช้ในการศึกษาปัญหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบโบนารี เพื่อเป็นแนวทางในการใช้ศึกษาปัญหาเตตระโกนอล ดิสทอร์ชันในบทที่ 6 ต่อไป

4.1 แบบจำลองของเพนน์ (Penn model) (7)

แบบจำลองของเพนน์ (Penn model) ใช้ในการพิจารณาค่าความกว้างแถบของว่างพลังงาน โดยใช้คู่กับทฤษฎีสเปกโตรสโคปิก (spectroscopic theory) ใช้กับสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น $A^m B^{s-m}$ พิจารณายูนิทเซลล์ที่ประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิด คือ อะตอม A และ B พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนในยูนิทเซลล์มองเห็นที่เกิดจากอะตอมทั้ง 2 เป็น V_A และ V_B ตามลำดับ ถ้าอะตอมทั้ง 2 เป็นอะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน ผลึกที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยโมเลกุลไม่มีขั้ว (homopolar crystal) พันธะเคมีที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนซ์ ถ้า A และ B เป็นธาตุต่างชนิดกัน ผลึกที่ได้จะประกอบด้วยโมเลกุลมีขั้ว (heteropolar crystal) พันธะเคมีที่เกิดขึ้นจะมีความเป็นไอออนิกอยู่ด้วย เมื่อสับตำแหน่งของอะตอม A และ B พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนมองเห็นจะเปลี่ยนไป

$$V_{\text{covalent}} = \frac{(V_A + V_B)}{2} \dots\dots\dots(4.1.1)$$

$$V_{\text{ionic}} = \frac{(V_A - V_B)}{2} \dots\dots\dots(4.1.2)$$

เมื่อพลังงานศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบของระบบเปลี่ยนจากพลังงานที่เกิดจากพันธะโควาเลนซ์ไปเป็นพันธะโควาเลนซ์ที่มีความเป็นไอออนิกปนอยู่ความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานก็จะเปลี่ยนจาก $E_g = E_b$ เป็น $E_g = E_b + ic$ หรือ $E_g^2 = E_b^2 + C^2$ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของระบบจะมีค่าเป็น

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{hw_p}{E_g} \right)^2 \dots\dots\dots(4.1.3)$$

โดยที่ $w_p^2 = 4\pi N \frac{e^2}{m} \dots\dots\dots(4.1.4)$

w_p เรียกว่า ความถี่พลาสมา (plasma frequency)
 N เป็นความหนาแน่นอิเล็กตรอน (ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร)

$$\epsilon_1(0) = n_o^2 \dots\dots\dots(4.1.5)$$

n_o เป็นดัชนีหักเหของสาร

เพนน์ได้ใช้ดัชนีหักเหของสารหาค่าฟังก์ชันไดอิเล็กตริกและคำนวณความกว้างของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของสารแต่ละชนิดออกมาจากทั้งในสารที่เกิดจากโมเลกุลมีขั้วและไม่มีขั้วทำให้ทราบค่า E_b และ C และได้นิยามความเป็นไอออนิก (ionicity) เป็น

$$f_1(AB) = \frac{C^2(AB)}{E_b^2(AB) + C^2(AB)} \dots\dots\dots(4.1.6)$$

ฟิลลิปส์ได้อาศัยแนวความคิดของเพนน์ในการนิยามค่าความเป็นไอออนิกของสาร รวมถึงลักษณะการพิจารณาสารทั้งทางเคมีและทางฟิสิกส์เข้าด้วยกัน และใช้ในการพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด

4.2 ทฤษฎีของฟิลลิปส์ (Phillips theory) (4,7,11,12)

ฟิลลิปส์ได้ใช้วิธีการของเพนน์มาอธิบายสมบัติของสาร โดยนำเอาวิธีการที่ทั้งนักเคมีและนักฟิสิกส์ใช้ โดยอธิบายถึงการเกิดช่องว่างแถบพลังงานว่า เกิดจากการสร้างพันธะของอะตอมคู่พันธะมีได้ 2 แบบคือ แบบที่เรียกว่าบอนดิง (bonding) คือมีการสร้างพันธะในลักษณะให้อิเล็กตรอนร่วมกันแล้วทำให้พลังงานอิเล็กตรอนมีค่าต่ำลง สอดคล้องกับการอยู่ในแถบวาเลนซ์ตามความคิดของนักฟิสิกส์ ส่วนการสร้างพันธะอีกแบบหนึ่งทำให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานสูงกว่าแบบแรก เรียกว่า แอนติบอนดิง (antibonding) อิเล็กตรอนจะอยู่ในสภาพต้านการเกิดพันธะ สอดคล้องกับการอยู่ในแถบนำตามความคิดของนักฟิสิกส์ ความแตกต่างของพลังงานในทั้ง 2 สถานะ เรียกว่า ความกว้างของแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap, E_g) ซึ่งจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับว่า สารที่มาสร้างพันธะมีลักษณะเช่นไร ถ้าเป็นอะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน พันธะเคมีที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะไม่มีขั้ว (homopolar) การกระจายของประจุระหว่างอะตอมคู่พันธะจะสมมาตรกัน พันธะที่เกิดขึ้นจึงเป็นพันธะโควาเลนซ์ (covalence bond) แต่ถ้าเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน ความสามารถในการรับอิเล็กตรอน (ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี) ของทั้ง 2 อะตอมจะต่างกัน การกระจายประจุอิเล็กตรอนไปยังแต่ละอะตอมจึงไม่เท่ากัน ทำให้เกิดพันธะเคมีที่มีสภาพขั้วไฟฟ้า (heteropolar bond) ขึ้น เกิดเป็นพันธะแบบไอออนิก (ionic bond) ขึ้นมา ความแตกต่างของพันธะทั้ง 2 ชนิดที่เกิดขึ้นในสารทำให้แยกองค์ประกอบของความกว้างแถบช่องว่างพลังงานได้เป็น 2 อย่าง คือ ส่วนที่เกิดจากลักษณะที่ไม่มีขั้วให้เป็น E_b กับส่วนที่เกิดจากสภาพขั้วให้เป็น C ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดจากความเป็นไอออนิก เนื่องจากสาเหตุในการเกิดต่างกันจึงเขียนให้อยู่ในรูปจำนวนเชิงซ้อน

$$E_g = E_b + iC \dots \dots \dots (4.2.1)$$

E_b เรียกว่า ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานเฉลี่ยที่เกิดจากการสร้างพันธะโควาเลนซ์ (average covalence energy gap)

C เรียกว่า ความกว้างของช่องว่างพลังงานเฉลี่ยที่เกิดจากการสร้างพันธะไอออนิก (average ionic energy gap)

การคำนวณค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน พิจารณาได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ) ของสาร

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2 = (n_0 + iK)^2 \dots \dots \dots (4.2.2)$$

ดังนั้น $\epsilon_1 = n_0^2 - K^2 \dots\dots\dots(4.2.3)$

$\epsilon_2 = 2n_0 K \dots\dots\dots(4.2.4)$

N เป็นดัชนีหักเหซึ่งเป็นจำนวนเชิงซ้อน (complex refractive index)

K เป็นสัมประสิทธิ์เอกซติงชัน (extinction coefficient)

n_0 เป็นดัชนีหักเหของสาร (optical refractive index)

ในช่วงอินฟราเรด ช่วงแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า และในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ค่าสัมประสิทธิ์เอกซติงชันจะมีค่าน้อยมาก จึงประมาณได้ว่า $\epsilon_1 \approx n_0^2$

จาก $\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{hw_p}{E_g}\right)^2 \dots\dots\dots(4.2.5)$

ได้มีการวัดค่าดัชนีหักเห n_0 และคำนวณค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน E_g ของไดอะมอนด์ และซิลิกอน ปรากฏว่ามีค่าเป็น 13.6 eV และ 4.8 eV ตามลำดับ เนื่องจากพันธะที่เกิดขึ้นในไดอะมอนด์และซิลิกอนเป็นพันธะโควาเลนต์ ทำให้ค่าความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานเป็นผลจากการสร้างพันธะโควาเลนต์อย่างเดียว ดังนั้น $E_g = E_b$ และ $C=0$ ถ้าพิจารณาอะตอมที่อยู่ห่างกันมากจะไม่มีแถบพลังงานเกิดขึ้น แต่เมื่อนำอะตอมเหล่านั้นมาใกล้กัน จะทำให้เกิดพลังงานศักย์เนื่องจากการรบกวนของอะตอมมีความแรงมากขึ้น จะทำให้เกิดการแยกของชั้นพลังงานเกิดเป็นแถบพลังงานขึ้น ดังนั้นฟิลลิปส์จึงตั้งสมมุติฐานว่า E_b ขึ้นกับระยะระหว่างอะตอม (a) โดย

$\frac{d \log E_b}{d \log a} = s \dots\dots\dots(4.2.6)$

จากการวัดค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานของไดอะมอนด์และซิลิกอน กับสมมุติฐานตามสมการ (4.1.6) ปรากฏว่าได้ $s = -2.5$ หรือ

$E_b \propto a^{-2.5} \dots\dots\dots(4.2.7)$

ใช้ในการคำนวณค่า E_b ในสารประกอบที่มีสูตรเป็น A^mB^n ค่าคงที่ a ที่ใช้ในการคำนวณวัดได้จากการศึกษาโดยใช้รังสีเอกซ์

การคำนวณค่า C ฟิลลิปส์ใช้แบบจำลองของเพนน์ช่วยในการคำนวณโดยใช้สูตร

$C(AB) = b \left[\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right] e^{-k_s R} \dots\dots\dots(4.2.8)$

Z_A, Z_B เป็นเลขวาเลนซ์ (valence number) ของไอออนบวกและลบ

$R = \frac{r_A + r_B}{2}$ เป็นครึ่งหนึ่งของความยาวพันธะระหว่างอะตอม A และ B หรือครึ่งหนึ่งของผลบวกของรัศมีอะตอมของธาตุที่อยู่ในหมู่ที่ 4 ในคาบเดียวกันกับอะตอม A และ B

k_s เป็นเวกเตอร์คลื่นของการสกรีนของโทมัสและเฟอร์มี (Thomas-Fermi)

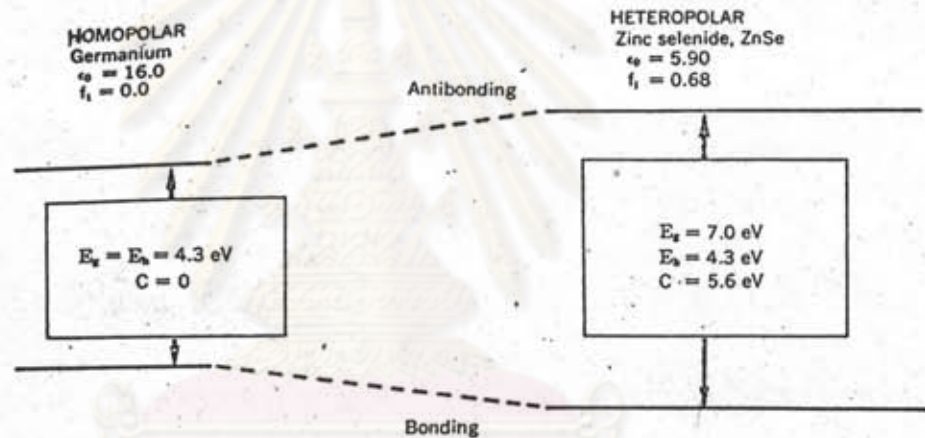
screening wave vector)

$$k_s^2 = \frac{4k_f}{a_0^3} \dots\dots\dots (4.2.9)$$

k_f เป็นโมเมนตัมของอิเล็กตรอนที่ทำตัวเหมือนก๊าซของเฟอร์มี (Fermi momentum of electron gas) ที่มีความหนาแน่นเท่ากับความหนาแน่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอน

a_0 เป็นรัศมีของบอร์ (Bohr radius)

b ตามสมการ (4.2.8) เป็นแฟกเตอร์ที่ใช้ในแก้ความผิดพลาดเนื่องจากทฤษฎีในกรณีที่มีการสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral bond) จะได้ $1.4 \leq b < 1.6$ ดังนั้นจึงเลือกใช้ $b = 1.5$

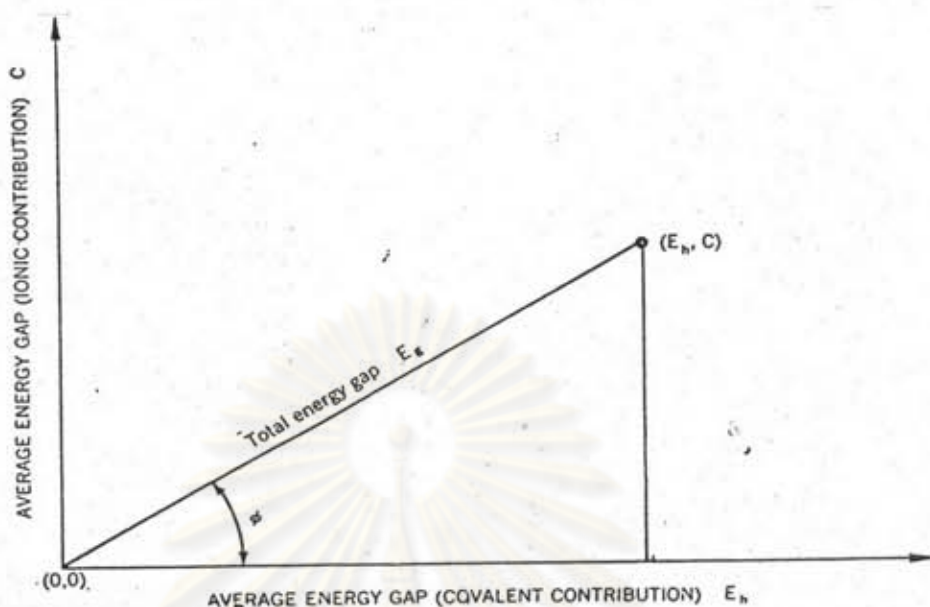


รูปที่ 4.1 แสดงการเกิดช่องว่างแถบพลังงานในสารที่เกิดจากการสร้างพันธะโควาเลนซ์ซึ่งเป็นพันธะไม่มีขั้ว (homopolar) เช่น ในฟลักเจอร์มาเนียม ซิลิกอน สำหรับสารที่มีขั้ว (heteropolar) เนื่องจากอะตอมที่มาสร้างพันธะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีไม่เท่ากันทำให้เกิดพันธะไอออนิกขึ้นด้วย ช่องว่างแถบพลังงานจึงกว้างขึ้น เช่น ใน ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ซิงค์เซลีไนด์ (ZnSe) (12)

ความสัมพันธ์ระหว่างความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานทั้งหมด (E_g) ค่าเฉลี่ยของความกว้างแถบช่องว่างพลังงานเนื่องจากการสร้างพันธะโควาเลนซ์ (E_b) และค่าเฉลี่ยของความกว้างแถบช่องว่างพลังงานเนื่องจากการสร้างพันธะไอออนิก (C) อาจเขียนแทนได้ด้วยกราฟในระบบพิกัดของ C- E_b ดังในรูปที่ 4.2

ฟิลลิปส์ได้นิยามค่าความเป็นไอออนิก (ionicity, f_i) ว่า

$$f_i = \left(\frac{C}{E_g} \right)^2 \dots\dots\dots (4.2.10)$$



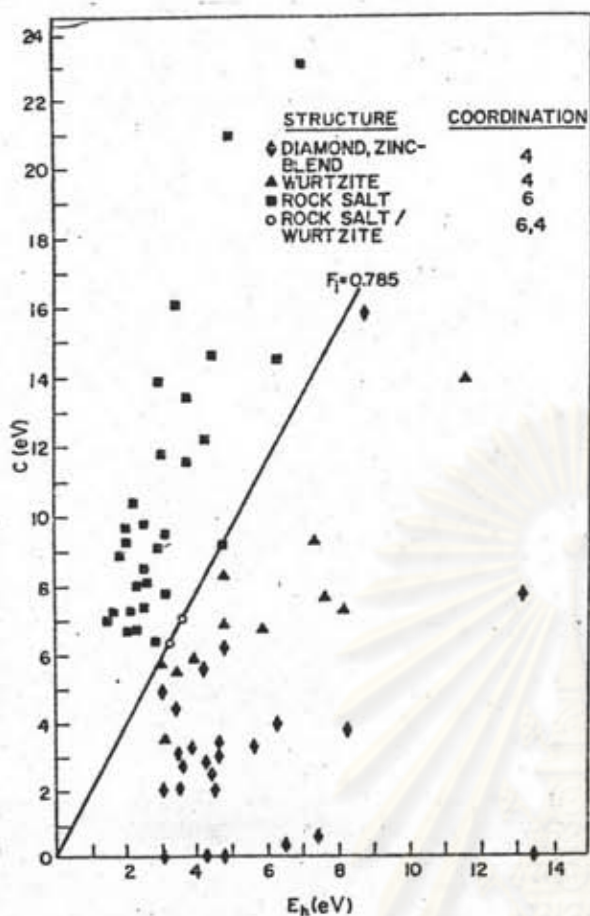
รูปที่ 4.2 แสดงการเขียนกราฟ ค่า E_h , C เพื่อหาค่ามุมเฟสของความเป็นไอออนิก (ionic phase angle)(12)

และได้คำนวณค่า E_g และ C ของสารที่มีโครงสร้างผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงเป็น 4 หรือ 6 แล้วเขียนกราฟระหว่าง E_h และ C ปรากฏว่า จุดที่ใช้แทนสารที่ประกอบด้วยอะตอมที่ล้อมรอบด้วยอะตอมอื่นเป็น 4 และ 6 นี้จะแยกจากกันได้ด้วยกราฟที่มีค่า $f_i = 0.785 + 0.010$ ดังในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าค่าความเป็นไอออนิกน้อยกว่า 0.785 สารจะมีโครงสร้างแบบที่มีอะตอมแต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น 4 อะตอม แต่ถ้าความเป็นไอออนิกมากกว่า 0.785 แต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง 6 อะตอม

	IA				IB	
	Li	Na	K	Rb	Cu	Ag
F	6	6	6	6	4	6
Cl	6	6	6	6	4	6
Br	6	6	6	6	4	6
I	6	6	6	6	4	4

	IIA			IIB				
	Ca	Sr	Ba	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
O	6	6	6	4	6	4	6	6
S	6	6	6	4	6-4	4	4	6-4
Se	6	6	6	4	6-4	4	4	4
Te	6	6	6	4	4	4	4	4

รูปที่ 4.3 แสดงจำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมกลาง (coordination number) ในผลึก (12)



รูปที่ 4A แสดงการแยกของสารที่มีโครงสร้างที่ล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้จำนวนไม่เท่ากัน (12)

ถ้าเปรียบเทียบความคล้ายคลึง ความสอดคล้องกันของการกำหนดค่าความเป็นไอออนิกของพอลิง (Pauling) และของฟิลลิปส์จะเห็นว่าค่าความเป็นไอออนิกตามทฤษฎีของพอลิงบอกได้ด้วยค่าความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (X) ซึ่งมีความไม่แน่นอนที่เกิดจากการวัดมากเมื่อเทียบค่าความเป็นไอออนิกของฟิลลิปส์ซึ่งกำหนดด้วยค่าเฉลี่ยของความกว้างแถบช่องว่างพลังงานเนื่องจากความเป็นไอออนิก (C) เมื่อค่า ΔX และ C มีค่ามากความเป็นไอออนิกจะมาก สารจะมีโครงสร้างเป็นแบบที่แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้ 6 อะตอม แต่ถ้ามีค่าน้อยจะมีโครงสร้างเป็นแบบที่แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมอื่นที่อยู่ใกล้ 4 อะตอม ตามตารางธาตุ ธาตุที่อยู่ในแถวเดียวกัน ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจะมีค่ามากขึ้นจากซ้ายไปขวา ถ้าธาตุที่อยู่ในบริเวณริมตารางธาตุทั้งซ้ายและขวามาสร้างพันธะกันจะทำให้มีความเป็นไอออนิกมากกว่าพันธะคู่ที่อยู่กลางตารางธาตุ ถ้าพิจารณาในแนวดิ่ง (ในหมู่เดียวกัน) ธาตุที่อยู่ส่วนบนของตารางธาตุจะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมากกว่าธาตุที่อยู่ส่วนล่างของตารางธาตุ ความเป็นโควาเลนซ์ของพันธะตามทฤษฎีของพอลิง เมื่อพิจารณาจากค่าเฉลี่ยของเลขควอนตัม (n) เมื่อ n มีค่ามากความเป็นโลหะจะมีค่ามากขึ้น ความเป็นโควาเลนซ์จะมีค่าน้อยลง ทำให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนจากแบบที่แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น 4 อะตอมมาเป็น 6 อะตอม เมื่อค่า n มีค่ามากขึ้นจึงสอดคล้องกับการลดลงของ E_h

ถ้าเปรียบเทียบลักษณะของเส้นกราฟที่ใช้แบ่งโครงสร้างของสาร จะเห็นว่า เส้นแบ่งตามแบบของฟิลลิปส์มีลักษณะที่แน่นอนมากขึ้นมาได้ง่ายกว่าเส้นแบ่งที่ปรากฏตามที่มูเซอร์และเบียร์สันได้ลากขึ้นโดยใช้ทฤษฎีของพอลิง การนำไปใช้ในการทำนายโครงสร้างสารตามทฤษฎีของฟิลลิปส์ซึ่งเป็นการรวมภาพในทัศนะของพันธะ (bond) และแถบพลังงาน (band) เข้าด้วยกันจึงให้ภาพที่ชัดเจนกว่าการเพียงแบบใดแบบหนึ่งเท่านั้น

นอกจากนี้ฟิลลิปส์(7)ยังได้แก้ไขค่าอิเล็คโตรเนกติวิตีของพอลิง ทำให้ได้ค่าอิเล็คโตรเนกติวิตีของอะตอม A ใดๆ เป็น

$$Y_A = 4.0 \frac{Z_A}{r_A} \exp(-k_p R_A) + 0.5 \dots \dots \dots (4.2.11)$$

ซึ่งฟิลลิปส์ได้ใช้ในการอธิบายการเกิด เตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน (tetragonal distortion) ในสารประกอบซัลโคไพไรท์(chalcopyrite compound)

4.3 ซูโดโพเทนเชียล(Pseudopotential)(8)

ในขณะที่อะตอมอยู่อย่างโดดเดี่ยว กับในขณะที่อะตอมอยู่ในผลึก วาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมที่เราพิจารณาจะอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่ต่างกัน แรงที่อะตอมที่อยู่ใกล้กันกระทำต่อกัน จะทำให้อิเล็คตรอนที่อยู่ในผลึกมองเห็นพลังงานศักย์ต่างไปจากในขณะที่อยู่ในอะตอมที่อยู่โดดเดี่ยว โดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับวาเลนซ์อิเล็กตรอนในผลึกจะมีความสลับซับซ้อนมาก การอธิบายสมบัติอิเล็คตรอนในผลึกจึงใช้ซูโดโพเทนเชียล(Pseudopotential) ซึ่งมีรูปแบบที่ง่ายกว่าแทน ดังเช่นที่ฟิลลิปส์ได้ใช้ในรูปพลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกิริยาของแรงคูลอมบ์ที่ถูกวาเลนซ์อิเล็กตรอนบัง (screened coulomb potential) ในการแบ่งสารตามโครงสร้าง

รูปแบบของซูโดโพเทนเชียลแบ่งเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 2 ประเภทคือ แบบฮาร์ด-คอร์(Hard-core) ซึ่งเป็นซูโดโพเทนเชียลที่รวมเอาผลเนื่องจากการผลักกันของอิเล็คตรอนในคอร์กับวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะเดียวกันเข้าไปด้วย ทำให้ฟังก์ชันของพลังงานศักย์ที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนมองเห็นมีค่ามากที่บริเวณใกล้คอร์ ซูโดโพเทนเชียลประเภทนี้มักใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกแบบต่างๆของสาร ตัวอย่างของซูโดโพเทนเชียล เช่น พลังงานศักย์ในรูปความหนาแน่นอิเล็คตรอน (density functional pseudopotential) ที่ซุงเกอร์(Zunger) ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของสาร และพลังงานศักย์ของไซมอนซ์และบล็อก(Simons-Bloch pseudopotential) ซูโดโพเทนเชียลอีกประเภทหนึ่งได้แก่ แบบซอฟท์-คอร์(soft-core) ซึ่งมีค่าไม่มากนักเมื่ออิเล็คตรอนอยู่ใกล้คอร์ มักใช้ในการศึกษาการกระจายประจุอิเล็คตรอนในขณะที่เกิดพันธะ มักมีรูปแบบที่ง่ายต่อการแก้สมการโรดิงเจอร์

4.4 พลังงานศักย์ของ ไฮมอนซ์-บล็อก

(Simons-Bloch potential) (4, 15, 16, 17, 18)

ไฮมอนซ์ได้เสนอว่า พลังงานศักย์ที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนมองเห็นนั้น นอกจากจะมีพลังงานศักย์เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับคอร์แล้ว ยังมีพลังงานศักย์ที่เกิดจากการผลักกันของอิเล็กตรอนที่อยู่ในคอร์ก็วาเลนซ์อิเล็กตรอนด้วย เรียกว่า พลังงานศักย์เนื่องจากแรงของเพาลี (Pauli force potential) และได้แบบจำลองของพลังงานศักย์เป็น

$$V(r) = -Z + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l'(l'+1)}{2r^2} P_l \dots\dots\dots (4.4.1)$$

- โดยที่ Z เป็นประจุสุทธิในคอร์
- P_l เป็นโพรเจคชันโอเปอเรเตอร์ (projection operator) ที่โพรเจค (project) ปริมาณต่างๆ ไปยังสถานะที่มีเลขควอนตัมเชิงมุม (angular momentum quantum number) เป็น l
- l' เป็นตัวแปรที่ขึ้นกับ l

เทอมแรกในสมการ (4.4.1) เป็นพลังงานศักย์เนื่องจากแรงคูลอมบ์ เทอมที่ 2 เป็นผลจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) จากพลังงานศักย์ดังกล่าว เมื่อใช้สร้างสมการไฮโดรเจนแล้วหาค่าระดับพลังงานอิเล็กตรอน จะได้ว่า มีค่าเป็น

$$E_{n,l} = \frac{-Z^2}{2(n+l'+1)^2} \dots\dots\dots (4.4.2)$$

โดยที่ n เป็นเลขควอนตัม (principal quantum number) มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3, ...

l เป็นเลขควอนตัมเชิงมุม (angular momentum quantum number) มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง n-1

l' เป็นฟังก์ชันของ l จะมีค่าเท่าไรต้องพิจารณาจากระดับพลังงานจากผลการทดลองพิจารณาร่วมกับสมการ (4.4.2)

$$\text{ถ้าให้ } \delta(n, l') (l) = l' - 1 \dots\dots\dots (4.4.3)$$

เมื่อเปรียบเทียบกับระดับพลังงานของอะตอมของไฮโดรเจน พบว่า มีลักษณะคล้ายกัน โดยในกรณีอะตอมของไฮโดรเจนจะได้

$$E_{n,l} = \frac{-Z^2}{2n^2} \dots\dots\dots (4.4.4)$$

จะเห็นว่า ในสมการ (4.4.2) ตัวหารแทนที่จะเป็น n^2 ซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็มเหมือนในกรณีของไฮโดรเจน กลับเป็น $(n+\delta)^2$ เราจึงเรียกเทอม δ นี้ว่า ควอนตัมดีเพกต์

(quantum defect)

ในพลังงานศักย์ของ ไฮดรอนซ์-บล็อก พลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง
อะตอมด้วยกันจะปรากฏอยู่ในเทอมที่เป็นฟังก์ชันของ l'

Species	Z	$l'(s)$	$l'(p)$	$l'(d)$	$l'(f)$
Li	1	0.5885	0.9594	1.9985	3.000
Be ⁺	2	0.7287	0.9542	1.9983	3.000
B ⁺⁺	3	0.7968	0.9582	1.9504	2.9999
C ³⁺	4	0.8372	0.9631	1.9984	2.9999
N ⁴⁺	5	0.8641	0.9672	1.9986	?
O ⁶⁺	6	0.8832	0.9706	1.9987	3.0000
F ⁷⁺	7	0.8974	0.9734	1.9987	?
Na	1	0.6271	1.1171	1.9894	2.9994
Mg ⁺	2	0.9060	1.2653	1.9696	2.9976
Al ⁺⁺	3	1.0747	1.3715	1.9499	2.9963
Si ³⁺	4	1.1960	1.4500	1.9358	2.995
P ⁵⁺	5	1.2871	1.5105	1.9268	2.9953
S ⁶⁺	6	1.3585	1.5586	1.9218	2.9949
Cl ⁷⁺	7	1.4151	1.5964	1.9176	2.9897
K	1	0.7704	1.2341	1.8537	2.9930
Ca ⁺	2	1.1411	1.4969	1.3128	2.9814
Ga ⁺⁺	3	1.0109	1.3334	2.0884	2.9827
Ge ³⁺	4	1.1822	1.4798	2.1413	2.9735
As ⁴⁺	5	1.3305	1.6018	2.1997	2.9805
Se ⁶⁺	6	1.4484	1.6987	2.2425	?
Rb	1	0.8048	1.2885	1.7667	2.9885
Sr ⁺	2	1.2213	1.6044	1.4317	2.9614
In ³⁺	3	1.0900	1.4390	2.1832	2.9245
Sn ⁴⁺	4	1.3117	1.6258	2.2802	2.8531
Sb ⁵⁺	5	1.4710	1.7539	2.2349	?
Te ⁶⁺	6	1.6020	1.8620	2.3869	?
Cs	1	0.8692	1.3508	1.5522	2.9778
Ba ⁺	2	1.3324	1.7208	1.4142	2.6864
Tl ²⁺	3	1.0261	1.4350	2.2341	2.9154
Pb ³⁺	4	1.2680	1.6440	2.3616	?
Bi ⁵⁺	5	1.4645	1.8186	2.5282	?

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า $l'(l)$ ของธาตุต่างๆ (16)

Element	r_s	r_p	r_d	X_{Pauling}	$X_{\text{St. John-Bloch}}$	X_{Phillips}
Li	0.93	1.88	5.99	1.0	0.97	1.00
Na	1.02	2.36	5.95	0.9	0.89	0.72
K	1.36	2.76	5.29	0.8	0.77	0.79
Rb	1.45	2.95	4.89	0.8	0.74	0.66
Cs	1.62	3.18	3.96	0.7	0.72	0.64
Be	0.63	0.93	3.00	1.5	1.49	1.50
Mg	0.86	1.43	2.92	1.2	1.15	0.96
Ca	1.22	1.87	1.52	1.0	1.07	0.91
Sr	1.36	2.09	1.74	1.0	0.98	0.83
Ba	1.55	2.34	1.71	0.9	0.92	0.79
Cu	0.43	1.61	5.89	1.9	1.53	0.79
Ag	0.45	1.66	5.90	1.9	1.48	0.57
Au	0.26	1.40	5.87	2.4	2.22	0.64
Zn	0.64	1.22	3.06	1.6	1.36	0.91
Cd	0.71	1.32	3.18	1.7	1.27	0.83
Hg	0.60	1.26	3.24	1.9	1.39	0.79
B	0.48	0.62	2.00	2.0	2.00	2.00
Al	0.74	1.08	1.92	1.5	1.40	1.18
Ge	0.66	1.04	2.15	1.6	1.46	1.13
In	0.76	1.17	2.31	1.7	1.32	0.99
Tl	0.69	1.10	2.41	1.8	1.37	0.94
C	0.38	0.47	1.50	2.5	2.50	2.50
Si	0.66	0.89	1.42	1.8	1.64	1.41
Ge	0.64	0.92	1.68	1.8	1.59	1.35
Sn	0.76	1.07	1.87	1.8	1.40	1.15
Pb	0.72	1.09	1.98	1.8	1.41	1.09
N	0.32	0.38	1.20	3.0	2.99	3.00
P	0.59	0.76	1.13	2.1	1.87	1.64
As	0.62	0.83	1.41	2.0	1.71	1.57
Sb	0.72	0.97	1.56	1.9	1.52	1.31
Bi	0.72	1.02	1.78	1.9	1.46	1.24
O	0.28	0.32	1.00	3.5	3.49	3.50
S	0.53	0.86	0.94	2.5	2.10	1.87
Se	0.59	0.76	1.21	2.4	1.84	1.79
Te	0.69	0.89	1.35	2.1	1.62	1.47
Po	(0.71)	(0.99)	(1.67)	2.0	(1.50)	...
F	0.24	0.27	0.86	4.0	3.99	4.00
Cl	0.49	0.59	0.80	3.0	2.33	2.10
Br	(0.55)	(0.74)	(1.15)	2.8	(1.93)	2.01
I	(0.66)	(0.85)	(1.37)	2.5	(1.67)	1.63
At	(0.69)	(0.90)	(1.65)	2.2	(1.56)	...

ตารางที่ 4.2 แสดงค่ารัศมีวงโคจร (r_i) และค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี ตามนิยามของ เซนต์จอห์น-บล็อก เทียบกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของพอลิงและฟิลลิปส์ (21)

4.5 ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของวงโคจร

(orbital electronegativity) (20)

ถ้าเราให้ r_1 เป็นรัศมีของวงโคจรของอิเล็กตรอนในอะตอม (atomic orbital radii) เป็นระยะระหว่างอิเล็กตรอนกับคอร์ ที่ทำให้แรงสุทธิที่กระทำต่ออิเล็กตรอนเป็นศูนย์ (อนุพันธ์ของพลังงานศักย์เทียบกับระยะทางเป็นศูนย์) เป็นพารามิเตอร์ในการกำหนดลักษณะของอะตอม จะได้

$$r_1 = \frac{l' (l' + 1)}{Z} \dots \dots \dots (4.5.1)$$

พิจารณาค่าพลังงานที่ใช้ในการนำอิเล็กตรอนจากที่ระยะ r_1 ไปยังจุดอนันต์จะมีค่าเป็น

$$-\int_{r_1}^{\infty} \frac{2}{r} \left(\frac{-Z}{r} + \frac{l' (l' + 1)}{2r^2} \right) dr = \frac{Z}{2r_1} \dots \dots \dots (4.5.2)$$

ดังนั้นค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ซึ่งเป็นความสามารถของอะตอมในการดึงดูดอิเล็กตรอนมาที่จุด r_1 จึงมีค่าเป็น

$$X_1 \equiv \frac{1}{r_1} \dots \dots \dots (4.5.3)$$

X_1 เรียกว่า ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของวงโคจร (orbital electronegativity) ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอม (X) จึงเป็นผลรวมของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของทุกวงโคจรเป็น

$$X = a \sum_{i=0} X_i + b \dots \dots \dots (4.5.4)$$

เพื่อให้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของลิเทียม (Li) และ เบริลเลียม (Be) ที่ได้จากทฤษฎีนี้มีค่าเท่ากับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่พอลิง (Pauling) ได้นิยามขึ้น a และ b ต้องมีค่าเป็น $a = 0.328$ และ $b = 0.302$ ผลจากการคำนวณค่า r_1 และค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของพอลิง และของฟิลลิปส์ ปรากฏว่าค่าที่ได้จะอยู่ระหว่างค่าของพอลิงกับค่าของฟิลลิปส์

4.6 ดัชนีสำหรับโครงสร้าง (structure index) (16, 19)

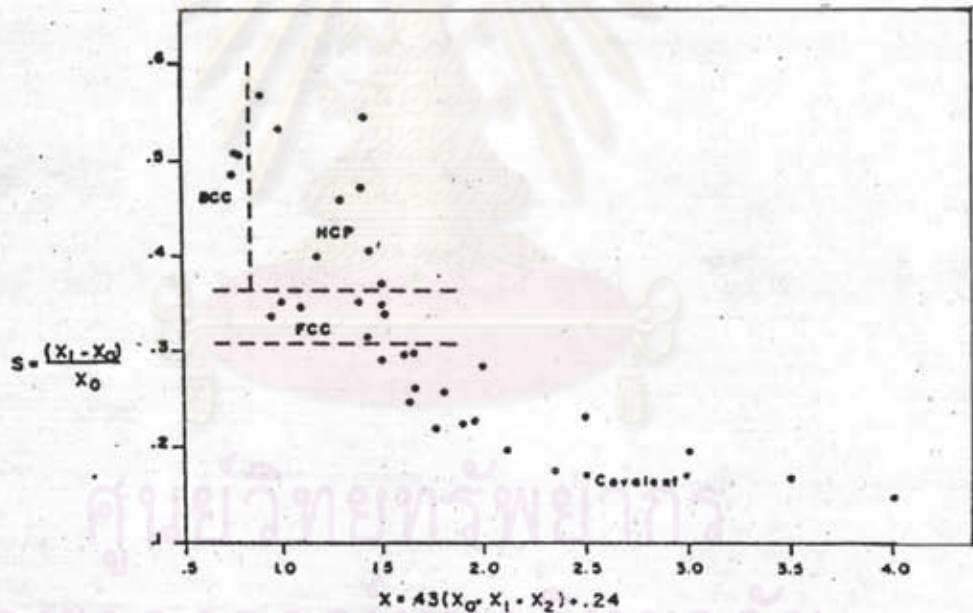
บล็อกและ ไชมอนซ์ ได้เสนอว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่เฉพาะในชั้นพลังงานย่อย s และ p เท่านั้นที่มีบทบาทในการเกิดพันธะ ถ้าค่าพลังงานในระดับพลังงานย่อย s และ p มีค่าต่างกันไม่มากนัก จะทำให้เกิดการรวมกันของออร์บิทัล (orbital) s และ p เกิดเป็นออร์บิทัลแบบใหม่เกิดขึ้นมา ซึ่งเรียกว่า เกิด s - p ไฮบริไดเซชัน (s - p hybridization) บล็อกและ ไชมอนซ์ ได้นิยามปริมาณใหม่ขึ้นมาปริมาณหนึ่งเป็นดัชนีสำหรับโครงสร้าง (structure index, s) โดย

$$s \equiv (r_1 - r_0) \dots\dots\dots(4.6.1)$$

หรือเขียนในรูปอเล็กโตรเนกติวิตี้จะได้

$$s = \frac{(X_0 - X_1)}{X_0} \dots\dots\dots(4.6.2)$$

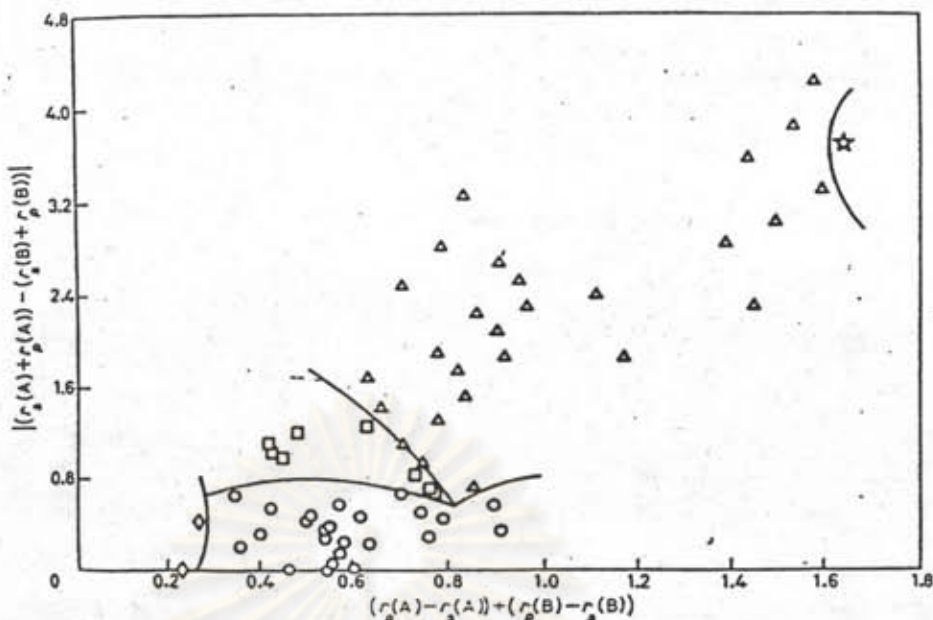
เมื่อระดับพลังงานของออร์บิทัล s และ p มีค่าใกล้เคียงกัน รัศมีวงโคจรของอเล็กตรอนในออร์บิทัลดังกล่าวจะมีค่าใกล้เคียงกันด้วย ทำให้ดัชนีสำหรับโครงสร้างมีค่าน้อย การผสมกันของวงโคจร s และ p จะมีมากจะมีออร์บิทัล s เหลือความเป็นออร์บิทัล s น้อยลง มีลักษณะของออร์บิทัล p มากขึ้นอเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล s ไม่ชอบสร้างพันธะ จึงมักพบอยู่ในสภาพด้านการเกิดพันธะ (antibonding state) ซึ่งตรงกันข้ามกับอเล็กตรอนในออร์บิทัล p ดังนั้นเมื่อดัชนีสำหรับโครงสร้างนี้มีค่าน้อยจะชอบสร้างพันธะได้ดี ทำให้เกิดเป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกับที่พบในสารประกอบโควาเลนซ์



รูปที่ 4.5 แสดงการจำแนก โครงสร้างผลึกของธาตุโดยใช้ดัชนีโครงสร้าง (s) และ ค่าอเล็กโตรเนกติวิตี้ที่ไซมอนชและบล็อก ได้นิยามไว้ (15)

4.7 การจำแนกโครงสร้างผลึกของ เซนต์จอห์นและบล็อก

เซนต์จอห์น (St. John) และบล็อก (Bloch) (19) ได้เขียนกราฟระหว่างค่าดัชนีของโครงสร้างกับค่าอเล็กโตรเนกติวิตี้ของธาตุที่ทราบโครงสร้างผลึก ปรากฏว่า ธาตุที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ bcc, hcp, fcc และธาตุที่มีโครงสร้างผลึกแบบโควาเลนซ์



รูปที่ 4.6 แสดงการจำแนกสารประกอบไบนารีตามลักษณะ โครงสร้าง โดยใช้ค่ารัศมีวงโคจรของไซมอนช-บล็อก(19)

- ★ ซีเซียมคลอไรด์ (Cesium Chloride)
- △ หินเกลือ (Rock Salt)
- เวอร์ทไซต์ (Wurtzite)
- ซิงค์เบลนด์ (Zincblende)
- ◇ กราไฟต์ (Graphite)

จะแยกออกจากกันดังในรูปที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อดัชนีสำหรับโครงสร้างมีค่ามากขึ้นโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากโครงสร้างที่เกิดจากการสร้างพันธะโดยตรง (direct bond structure) หรือโครงสร้างที่มีการสร้างพันธะโควาเลนต์ (covalent structure) ไปเป็นแบบที่ไม่ได้เกิดจากการสร้างพันธะโดยตรง (indirect bond structure, (bcc, hcp, fcc))

นอกจากนี้ เซนต์จอร์ห์นและบล็อก (13, 19) ยังนำแนวความคิดนี้ไปใช้ในการแบ่งสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดตามลักษณะโครงสร้างผลึก โดยการเขียนกราฟระหว่าง R_+ และ R_- ของสารที่ทราบโครงสร้าง

$$โดยที่ R_+(AB) = | \{ r_+(A) + r_-(A) \} - \{ r_+(B) + r_-(B) \} | \dots\dots (4.7.1)$$

$$R_-(AB) = \{ r_-(A) - r_+(A) \} + \{ r_-(B) - r_+(B) \} \dots\dots (4.7.2)$$

ปรากฏว่า กราฟที่ได้แยกเป็นกลุ่มมาตามชนิดของโครงสร้างดังรูปที่ 4.6

$$ถ้าให้ r_c^\alpha = r_+(\alpha) + r_-(\alpha) \dots\dots\dots (4.7.3)$$

$$r_{\alpha}^{\alpha} = r_p(\alpha) - r_s(\alpha) \dots\dots\dots(4.7.3)$$

จากสมการ(4.5.3), (4.5.4) และ (4.7.3) จะเห็นว่า r_{α}^{α} ความจริงก็คือค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของธาตุ α ดังนั้นค่า $R_{\alpha}(AB)$ จึงเป็นผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม A และ B ปริมาณ $R_{\alpha}(AB)$ จึงแปรโดยตรงกับความเป็นไอออนิกของพันธะ ดังนั้นจากกราฟในรูปที่ 4.6 จะเห็นว่า เมื่อความเป็นไอออนิกเพิ่มขึ้นโครงสร้างจะเปลี่ยนจาก กราไฟต์ (graphite) เป็นซิงค์เบลนด์ (zincblende) เวอร์ทไซต์ (wurtzite) หินเกลือ (rocksalt) และซีเซียมคลอไรด์ (cesium chloride) ตามลำดับ จากสมการ (4.6.1) (4.6.2) และ (4.7.4) จะเห็นว่า r_{α} ความจริงก็คือ ค่าดัชนีสำหรับโครงสร้าง ซึ่งเมื่อมีค่าเพิ่มขึ้นสารจะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแบบที่มีการสร้างพันธะ โควาเลนซ์มีการใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกันเป็นพันธะแบบ σ (bonding) ไปเป็นโครงสร้างที่มีพันธะแบบ π (antibonding) ดังนั้นค่า $R_{\alpha}(AB)$ จึงมีลักษณะเหมือนค่าเฉลี่ยของ เลขควอนตัม (n) ที่หมู่เฮอรัลและเปียร์สันใช้ในการจำแนกโครงสร้างสาร แต่ตัวแปรที่เช่นดจ่อห์นและบล็อกใช้สามารถแยกสารที่มีโครงสร้างผลึกต่างกันออกจากกันได้ดีกว่า ทั้งนี้เพราะรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนที่ใช้ได้รวมเอาผลจากค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีไว้ด้วย อีกทั้งเป็นปริมาณที่ได้จากผลการศึกษาสเปกตรัมของสารและการคำนวณโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม ทำให้ได้ค่าที่มีความละเอียดมากกว่า

4.8 การศึกษาโครงสร้างของ เชลิกอวสกี (Chelikowsky) และฟิลลิปส์ (21)

เชลิกอวสกี (Chelikowsky) และฟิลลิปส์ ได้หาความสัมพันธ์ระหว่าง r_c, r_v และผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี (ΔX) ค่าเฉลี่ยของเลขควอนตัม (\bar{n}) บปรากฏว่า ได้ความสัมพันธ์ในรูป

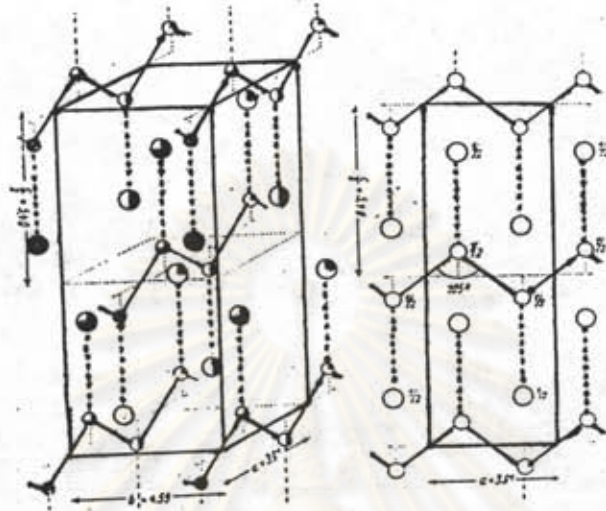
$$R_c = 1.12\Delta X - 0.15 \dots\dots\dots(4.8.1)$$

โดยที่ r_c วัดในหน่วย a.u. ส่วน r_v และ \bar{n} นั้นไม่สามารถหาความสัมพันธ์ออกมาได้ และได้หาความสัมพันธ์ของ r_c, r_v และค่า C, E_b ซึ่งเป็นค่าที่ฟิลลิปส์ และแวน วิก เช่น (Van Vechten) ใช้บอกถึงความ เป็นไอออนิก และความเป็นโควาเลนซ์ของพันธะได้ในรูป

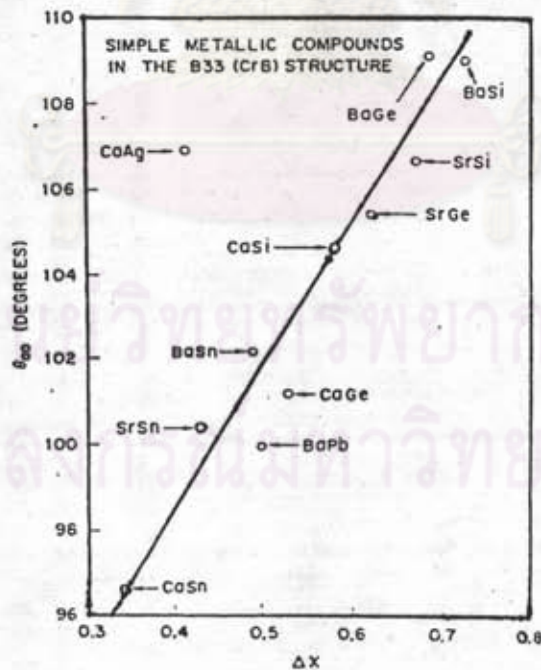
$$r_c = 0.174C + 0.023 \dots\dots\dots(4.7.6)$$

$$\text{และ } r_v = \frac{2.64}{E_b} + 0.14 \dots\dots\dots(4.7.7)$$

โดยที่ r_c, r_v วัดในหน่วย a.u. และ E_b, C วัดในหน่วย eV จากผลการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่าง r_c, r_v กับ $\Delta X, \bar{n}$ หรือ C, E_b ทำให้เราเข้าใจความหมายทางฟิสิกส์ของ r_c และ r_v ชัดเจนขึ้น



รูปที่ 4.7 แสดงโครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์(21)



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมระหว่างพันธะที่เชื่อมระหว่างไอออนลบโดยผ่านไอออนบวกในสารที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์ และความแตกต่างของค่าอิเล็คโตรเนกติวิตีตามทฤษฎีของ เซนต์จอร์ห์นและบล็อก(21)

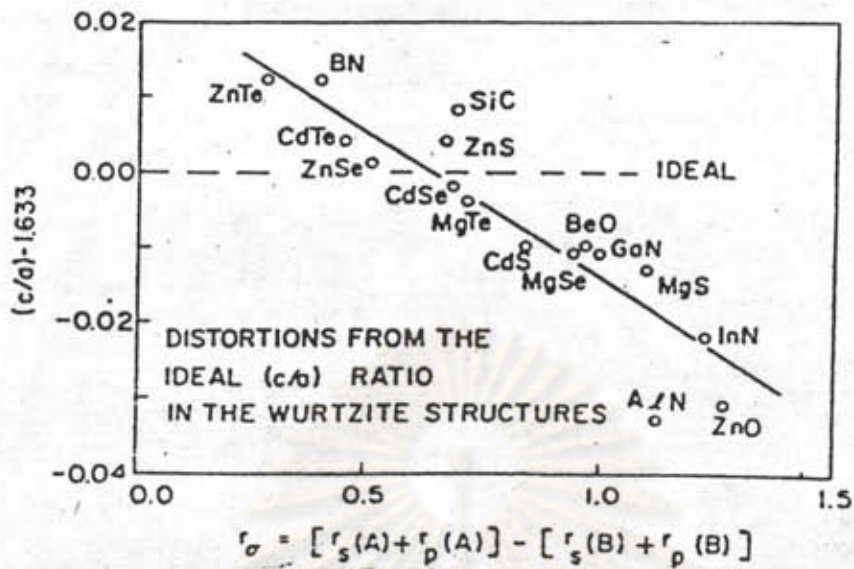
เซลิคควาสกีและฟิลลิปส์ (21) ได้หาความสัมพันธ์ของความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกตีวิตี ตามนิยามของเซนต์จอห์นและบล็อก กับมุมระหว่างพันธะที่เชื่อมระหว่างไอออนลบโดยผ่านไอออนบวกในโครงสร้างแบบเวอร์ทไฮท์ ปรากฏว่า มุมนี้จะแปรโดยตรงกับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกตีวิตีตั้งในรูปที่ 4.7 และ 4.8

นอกจากนี้เซลิคควาสกีและฟิลลิปส์ (21) ยังได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของความยาวแกนผลึกกับความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกตีวิตีตามนิยามของเซนต์จอห์นและบล็อก โดยในสารประกอบไบนารี เขาเลือกศึกษาสารที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ทไฮท์ ส่วนในสารประกอบเทอร์นารี เขาเลือกศึกษาสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ โดยปกติแล้วสารประกอบไบนารีที่มีสูตรเป็น $A^m B^{n-m}$ ควรจะมีโครงสร้างแบบไดอะมอนด์แบบที่พบในผลึกของธาตุในหมู่ที่ 4 (A^{IV}) แต่เนื่องจาก A และ B ไม่ใช่ธาตุชนิดเดียวกัน ผลจากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกตีวิตี จะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไป โดยสารที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ทไฮท์จะเสถียรก็ต่อเมื่อ $\Delta = \frac{c}{a} - 1.633 < 0$ ในทำนองเดียวกัน ใน

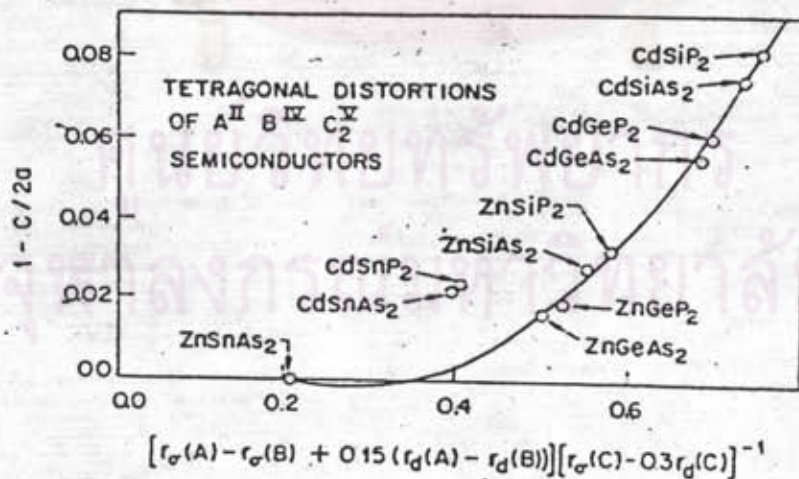
สารประกอบเทอร์นารีก็ควรมีโครงสร้างแบบไดอะมอนด์เช่นกัน แต่เนื่องจากประกอบด้วยธาตุถึง 3 ชนิด เป็นไอออนบวก 2 ชนิด (A และ B) และเป็นไอออนลบ 1 ชนิด (C) ในสารประกอบซาลโคไพไรท์อะตอม A จะมีอะตอมอื่นวางอยู่ใกล้ในลำดับที่ถัดจากอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด เป็นอะตอม A 4 อะตอม และ อะตอม B 8 อะตอม จะอยู่ในระนาบ XY ส่วนในระนาบ XZ และ YZ จะมีอะตอม A 2 อะตอม และ อะตอม B 2 อะตอม ทำให้มีการจัดตัวของพันธะ A-C-A และ B-C-B ในลักษณะขนานกับแกน X ทำให้แกน Z ซึ่งประกอบด้วยพันธะ A-C-B มีลักษณะคล้ายกับถูกดึงให้หดสั้นลง ทำให้โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ส่วนมากมีเสถียรภาพอยู่ได้ก็ต่อเมื่อ $\frac{c}{a} - 2 < 0$ เนื่องจากในสารประกอบที่มีโครงสร้าง

แบบซาลโคไพไรท์ มักมีอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานย่อย d เข้ามามีส่วนร่วมในการสร้างพันธะด้วย เซลิคควาสกีและฟิลลิปส์จึงเพิ่ม $r_d(A) - r_d(B)$ และ $r_d(C)$ เพื่อแก้ความผิดพลาดนี้ ผลจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแกนผลึกกับค่า R_c แสดงได้ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10

นอกจากนี้ยังมีการนำรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนมาใช้ในการนิยามค่าอิเล็กโตรเนกตีวิตีของพันธะ และใช้ทำนายค่าเดตระโกนอนล ดิสทอร์ชันในสารประกอบซาลโคไพไรท์ ซึ่งให้ผลค่อนข้างดี



รูปที่ 4.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน c/a เทียบกับ r_{σ} (ออร์บิทัลของพันธะ) ในสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ทไซต์ (21)



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ของเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน กับ ออร์บิทัลของพันธะ (bond orbital coordinate) ของสารประกอบซัลโคไฟไรท์กลุ่ม $A^{II} B^{IV} C_2^V$ (21)

4.9 พลังงานศักย์ของซุงเกอร์ (Density Functional Pseudopotential)

ซุงเกอร์ได้เสนอรูปแบบของพลังงานศักย์ในรูปของความหนาแน่นประจุและรวมผลเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน ทำให้ได้รูปแบบพลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนในอะตอมมองเห็นเป็น

$$V_{\text{eff}}^{\text{sc}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{scr}}^{\text{cv}}[\rho(r,r)] \quad \dots\dots\dots(4.9.1)$$

$V_{\text{ext}}(r)$ เป็นพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับประจุที่คอร์ (core) เป็นอันตรกิริยาเนื่องจากศักย์คูลอมบ์ และพลังงานศักย์ที่เกิดจากการผลักกันของอิเล็กตรอนในคอร์กับอิเล็กตรอนที่เรากำลังพิจารณา

$V_{\text{scr}}^{\text{cv}}[\rho(r,r)]$ เป็นพลังงานศักย์ที่เกิดจากการที่ระบบประกอบด้วยอิเล็กตรอนหลายตัวทำให้เกิดการบังกัน $V_{\text{scr}}^{\text{cv}}$ จึงเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นประจุที่คอร์กับความหนาแน่นประจุของวาเลนซ์อิเล็กตรอน [$\rho = \rho_c + \rho_v$]

สมการไชร์ดิงเงอร์ของอิเล็กตรอนจึงเป็น

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{(Z_c + Z_v)}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{ee}[\rho_c(r) + \rho_v(r)] + v_x[\rho_c(r) + \rho_v(r)] + v_{cr}[\rho_c(r) + \rho_v(r)] \right\} \psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad \dots\dots\dots(4.9.2)$$

และ

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + v_{\text{ps}}^{(1)}(r)P_l + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{ee}[n(r)] + v_x[n(r)] + v_{cr}[n(r)] \right\} X_{nl}(r) = \epsilon_{nl} X_{nl}(r) \quad \dots\dots\dots(4.9.3)$$

โดยที่ $X_{nl}(r) = \sum_n C_{nn}^{(l)} \psi_{nl}(r)$

v_{ee} , v_x , และ v_{cr} เป็นส่วนของพลังงานศักย์ที่เกิดจากการบังกันของอิเล็กตรอน ในการคำนวณค่าพลังงานศักย์นี้จะเริ่มจากการสร้างฟังก์ชันคลื่น แล้วนำไปใช้ในการคำนวณความหนาแน่นประจุ หาค่าพลังงานศักย์ จากนั้นจึงนำไปใช้ในการสร้างสมการไชร์ดิงเงอร์ หาค่าพลังงานและฟังก์ชันคลื่น จากฟังก์ชันคลื่นที่ได้ นำไปใช้ในการคำนวณค่าความหนาแน่นประจุ หาค่าพลังงานศักย์และนำไปใช้ในการสร้างสมการไชร์ดิงเงอร์ใหม่อีก ทำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งได้ค่าพลังงานและฟังก์ชันคลื่นที่ค่อนข้างคงที่ จึงจะถือว่าฟังก์ชันคลื่นและค่าพลังงานที่ได้เป็นค่าที่ถูกต้อง

ในการคำนวณค่ารัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนจะคิดที่รัศมีที่ทำให้พลังงานศักย์ของระบบมีค่าเป็นศูนย์ซึ่งเป็นตำแหน่งที่พลังงานศักย์เนื่องจากแรงผลักมีค่าเท่ากับพลังงานศักย์เนื่องจากแรงดึงดูด ผลจากการคำนวณค่ารัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุต่างๆของซุงเกอร์มีดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

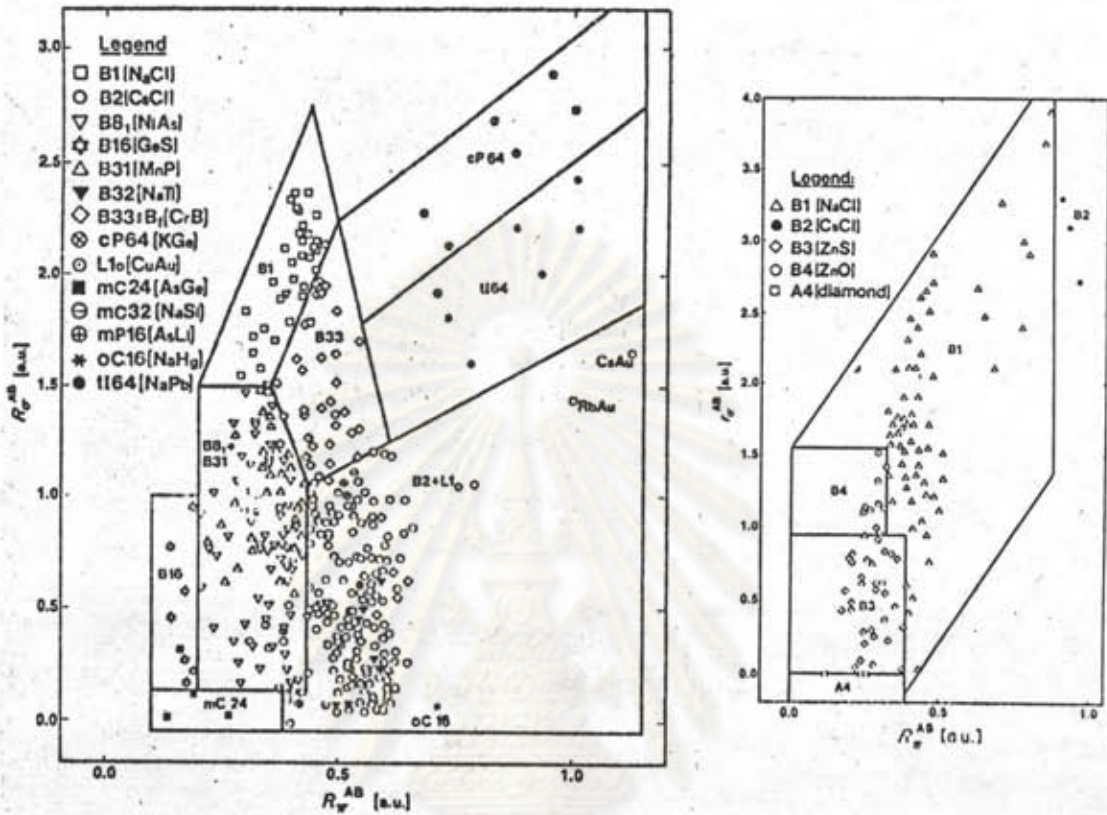
ซุงเกอร์ได้นิยาม $R_s(AB)$ และ $R_p(AB)$ เช่นเดียวกับเซนต์จอร์ห์นและบล็อก และ

Atom	r_s	r_p	r_d	Atom	r_s	r_p	r_d
Li	0.985	0.625	—	Rb	1.67	2.43	0.71
Be	0.64	0.44	—	Sr	1.42	1.79	0.633
B	0.48	0.315	—	Y	1.32	1.62	0.58
C	0.39	0.25	—	Zr	1.265	1.56	0.54
N	0.33	0.21	—	Nb	1.23	1.53	0.51
O	0.285	0.18	—	Mo	1.22	1.50	0.49
F	0.25	0.155	—	Tc	1.16	1.49	0.455
Ne	0.22	0.14	—	Ru	1.145	1.46	0.45
Na	1.10	1.55	—	Rh	1.11	1.41	0.42
Mg	0.90	1.13	—	Pd	1.08	1.37	0.40
Al	0.77	0.905	—	Ag	1.045	1.33	0.385
Si	0.68	0.74	—	Cd	0.985	1.23	0.37
P	0.60	0.64	—	In	0.94	1.11	0.36
S	0.54	0.56	—	Sn	0.88	1.00	0.345
Cl	0.50	0.51	—	Sb	0.83	0.935	0.335
Ar	0.46	0.46	—	Te	0.79	0.88	0.325
K	1.54	2.15	0.37	I	0.755	0.83	0.315
Ca	1.32	1.68	0.34	Xc	0.75	0.81	0.305
Sc	1.22	1.53	0.31	Cs	1.71	2.60	—
Ti	1.15	1.43	0.28	Ba	1.515	1.887	0.94
V	1.09	1.34	0.26	La	1.375	1.705	0.874
Cr	1.07	1.37	0.25	Hf	1.30	1.61	0.63
Mn	0.99	1.23	0.23	Ta	1.25	1.54	0.605
Fe	0.95	1.16	0.22	W	1.22	1.515	0.59
Co	0.92	1.10	0.21	Re	1.19	1.49	0.565
Ni	0.96	1.22	0.195	Os	1.17	1.48	0.543
Cu	0.88	1.16	0.185	Ir	1.16	1.468	0.526
Zn	0.82	1.06	0.175	Pt	1.24	1.46	0.51
Ga	0.76	0.935	0.17	Au	1.21	1.45	0.488
Ge	0.72	0.84	0.16	Hg	1.07	1.34	0.475
As	0.67	0.745	0.155	Tl	1.015	1.22	0.463
Se	0.615	0.67	0.15	Pb	0.96	1.13	0.45
Br	0.58	0.62	0.143	Bi	0.92	1.077	0.438
Kr	0.56	0.60	0.138	Po	0.88	1.02	0.425
				At	0.85	0.98	0.475
				Rn	0.84	0.94	0.405

ตารางที่ 4.3 แสดงค่ารัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนที่มีเลขโมเมนต์เชิงมุมต่างๆ (28) ตามการคำนวณของซุงเกอร์



ใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึกของสารประกอบไบนารี ปรากฏว่า เมื่อใช้จำแนกโครงสร้างผลึกของสาร 565 ชนิดให้ผลถูกต้องมากกว่า 90 %

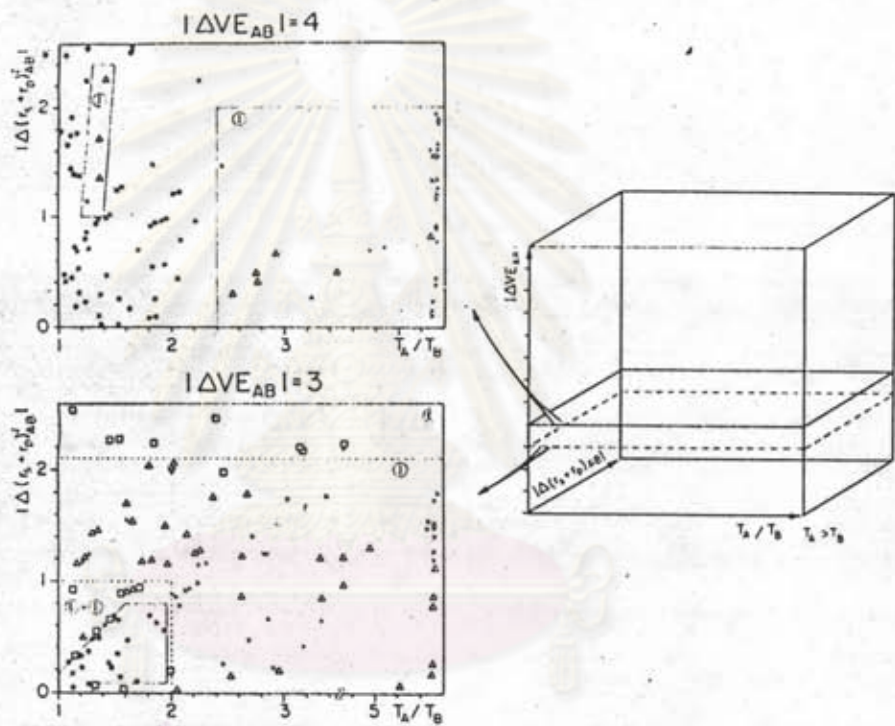


รูปที่ 4.11 แสดงผลการใช้วิธีวางโครงของอเล็กตรอนในการจำแนกโครงสร้างผลึกของซุงเกอร์ (28)

4.10 การจำแนกสารตามลักษณะโครงสร้างผลึกของวิลลาร์ส

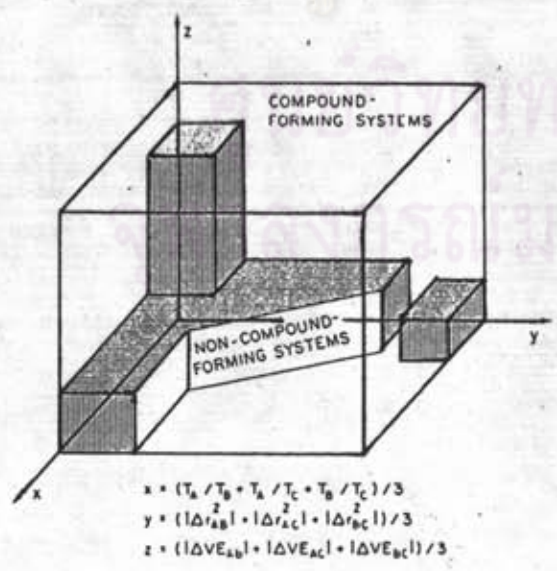
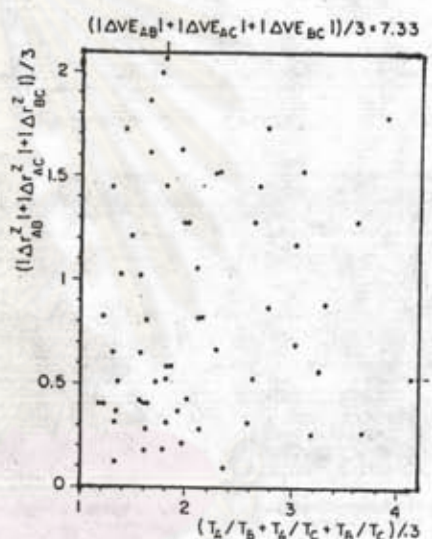
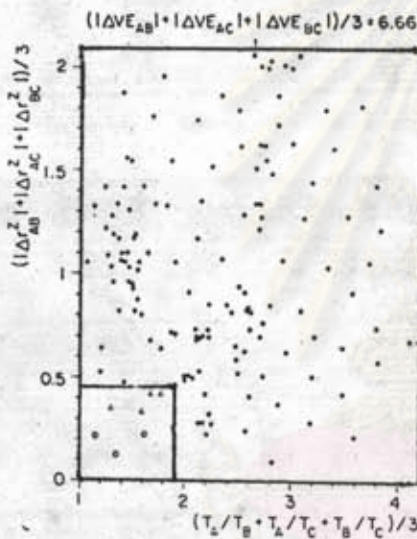
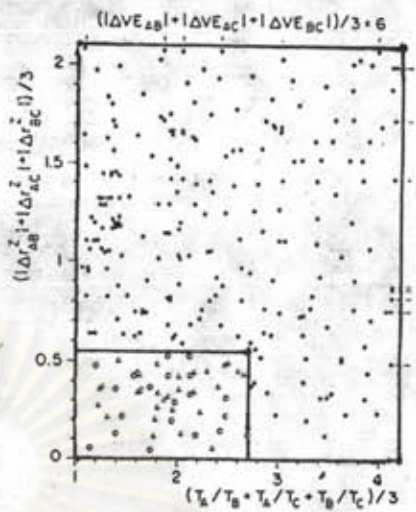
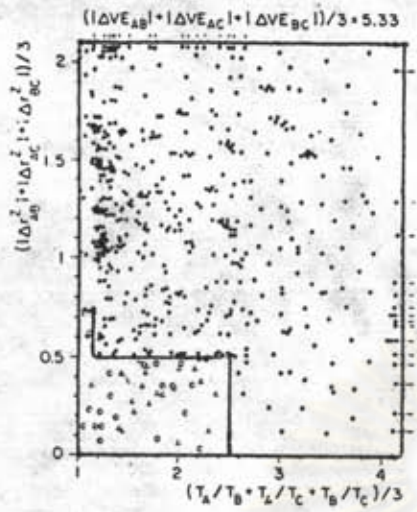
ในปี 1983 วิลลาร์ส(Villars) ได้ใช้สมบัติต่างๆของอะตอมในการจำแนกสารประกอบไบนารีตามลักษณะโครงสร้างผลึก หลังจากพยายามใช้พารามิเตอร์ที่เกิดจากการนำสมบัติต่างๆของอะตอมมา บวก ลบ คูณ หารกันถึง 182 แบบในการจำแนกปรากฏว่า ในปี 1985 เขาพบว่า เมื่อใช้ผลต่างของจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอน ($VE(AB)$) ผลต่างของผลบวกของรัศมีของซุงเกอร์ ($|\Delta r^z| = |[r_s(A) + r_p(A)]z^A - [r_s(B) + r_p(B)]z^B|$) และอัตราส่วนของจุดหลอมเหลว ($T(A)/T(B)$) ในการจำแนกสามารถจำแนกสารประกอบไบนารีที่มีสูตรเป็น AB, AB_2, AB_3 , และ $A_3 B_5$ รวมทั้งหมด 3046 ชนิด ออกตามลักษณะโครงสร้างผลึกได้ถูกต้องถึง 97 % โดยอาศัยข้อมูลจากสาร

ประกอบไบนารี 2022 ชนิดเขียนโดยแกรม 3 มิติ กำหนดลักษณะการกระจายสารตามลักษณะโครงผลึก นอกจากนี้วิลลาร์สยังสามารถทำนายการเกิดสารประกอบไบนารีได้ด้วยว่า สารประกอบไบนารีตามสูตรที่กำหนดให้สามารถเกิดเป็นสารประกอบไบนารีได้หรือไม่ โดยอาศัยแผนผังการเกิดโครงสร้างผลึกที่ได้จากการแบ่งโดยใช้ตัวแปรทั้ง 3 ดังกล่าวข้างต้น



รูปที่ 4.12 แสดงการจำแนกสารตามลักษณะ โครงสร้างผลึกของสารประกอบไบนารี ตามวิธีของวิลลาร์ส (38)

นอกจากนี้ภายหลัง (ปี 1986) วิลลาร์สได้พยายามขยายงานการทำนายการเกิดลักษณะ โครงสร้างผลึกของสารประกอบไบนารี ไปใช้กับสารประกอบเทอร์นารี แต่เนื่องจาก สารประกอบเทอร์นารีมีลักษณะ โครงสร้างผลึกหลายแบบ และสูตรทาง เคมีของสารประกอบ เหล่านี้ก็มีมากมาย ทำให้ข้อมูลที่มีอยู่ไม่เพียงพอที่จะใช้ในการจำแนกสารตามลักษณะ โครงสร้างผลึก แต่ก็ยังสามารถทำนายการเกิดสารประกอบของสารประกอบเทอร์นารีได้ว่า สารประกอบเทอร์นารีที่มีสูตร เคมีตามที่กำหนดให้สามารถเกิดเป็นสารประกอบได้หรือไม่



รูปที่ 4.13 แสดงแผนภาพที่ใช้ในการทำนาย การเกิดสารประกอบของ สารประกอบเทอร์นารี (39)

ได้ถูกต้องถึง 94 % โดยอาศัยข้อมูลจากสารประกอบเทอร์นารี 7200 ชนิด ใช้อัตรา
 ส่วนของจุดหลอมเหลวของธาตุทั้ง 3 ชนิด $[(T_A/T_B + T_B/T_C + T_A/T_C)/3]$ ผลรวม
 ของรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนในแต่ละอะตอม $(|\Delta r_{AB}^z| + |\Delta r_{BC}^z| + |\Delta r_{AC}^z|)/3$
 และผลต่างของจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนในแต่ละอะตอม $[(VE_{AB} + VE_{BC} +$
 $VE_{AC})/3]$ เป็นสเกลในการพิจารณา



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย