

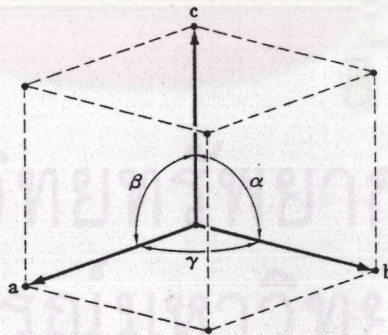


บทที่ 2

ระบบผลึกและโครงสร้างของผลึกแบบซาลโคไพไรท์

2.1 ระบบผลึกและแลตทิซของบราวเวส

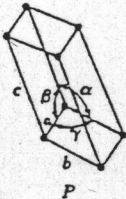
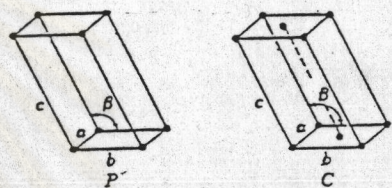
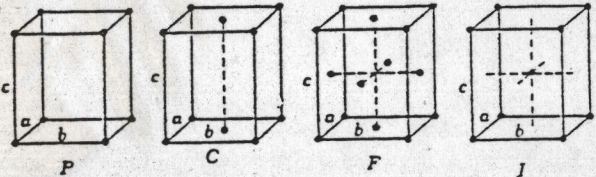
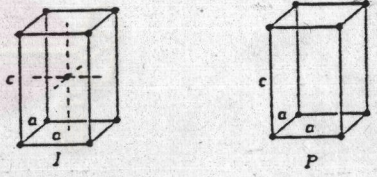
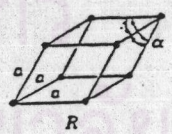
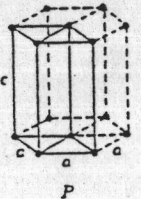
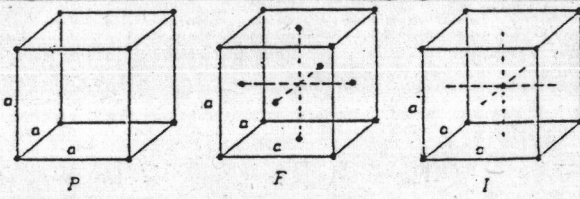
เนื่องจากผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของพวกอะตอมหรือไอออนในผลึกอย่างเป็นระเบียบ ดังนั้นถ้าพิจารณาในแต่ละมิติ (dimension) จะพบว่า ถ้าอะตอมหรือไอออนมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบแล้ว ระยะห่างระหว่างอะตอมหรือไอออนในแต่ละมิติ จะต้องมีความเท่า ๆ กันในมิตินั้น ๆ ถ้าพิจารณาใน 3 มิติอะตอมหรือไอออนจะมีการจัดเรียงตัวกลายเป็นแลตทิซปริภูมิ (space lattice) ดังนั้นเราจึงสามารถจำแนกระบบผลึกโดยพิจารณาจากหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ซึ่งจะถูกกำหนดด้วยตัวแปร 6 ตัวคือ ระยะห่างระหว่างอะตอมในแต่ละมิติให้เป็น a, b, c และมุมระหว่างแนวของมิติให้เป็น α, β, γ ดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงตัวแปร a, b, c และ α, β, γ ของหนึ่งหน่วยเซลล์

ความยาวของ a, b, c และมุม α, β, γ เรียกว่า "ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants)" โดยอาศัยความแตกต่างของความยาวแกน a, b, c และมุมระหว่างแกน α, β, γ แบ่งผลึกออกได้เป็น 7 ระบบ โดยมีอะตอมหรือไอออนอยู่ ณ ที่ทุกมุมของหนึ่งหน่วยเซลล์ (3, 4)

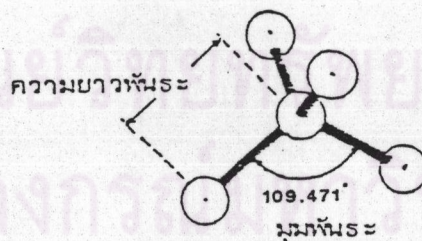
ตารางที่ 2.1 ระบบผลึก 7 ระบบและ 14 แลตทิซของบราวเวส์

ระบบผลึก	ค่าและมุม	แลตทิซของบราวเวส์
ไตรคลินิก (Triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
โมนอกลิติก (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
เตตระโกนัล (Tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
เฮกซะกอนัล (Hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
คิวบิก (Cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

ต่อมานักฟิสิกส์ชื่อ บราวเวส(Bravais) พบว่า อะตอมหรือไอออน ไม่จำเป็นต้องอยู่ที่มุม แต่อาจอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางหรืออยู่ที่กึ่งกลางด้านของหนึ่งหน่วย เซลล์ก็ได้ เขาจึงจำแนกแลตทิซปริภูมิออกได้ทั้งหมด 14 แบบและเรียกแลตทิซพวกนี้ ว่า "แลตทิซของบราวเวส"(Bravais lattice) ดังแสดงในตารางที่ 2.1

2.2 พันธะ, ความยาวพันธะและมุมพันธะ

อะตอมหรือไอออนของธาตุต่าง ๆ มักจะรวมกันเป็นกลุ่มของอะตอมหรือเป็น โมเลกุลของธาตุหรือโมเลกุลของสารประกอบเพื่อทำให้เกิดเสถียรภาพ แรงยึดเหนี่ยว ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ที่ยึดเหนี่ยวระหว่างสองอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม หรือโมเลกุลนั้นเรียกว่า "พันธะ" (bond) ส่วนระยะทางระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้กัน มากที่สุดแล้วทำให้เกิดเสถียรภาพมากที่สุดเรียกว่า " ความยาวพันธะ " (bond lengths) ค่าของความยาวพันธะที่ใช้จะเป็นค่าเฉลี่ย เพราะอะตอมมีการสั่นอยู่ ตลอดเวลา ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมมีค่าไม่คงที่ ถ้าอะตอมหนึ่งมีพันธะกับอะตอม อื่น ๆ มากกว่า 1 พันธะ แนวระหว่างพันธะจะเรียกว่า "มุมพันธะ"(bond angle) (5) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 มุมพันธะเป็นค่าเฉลี่ยอันเนื่องมาจากการสั่นสะเทือนของ อะตอมต่าง ๆ มีค่าได้ตั้งแต่ 60° จนถึง 180° แต่ส่วนใหญ่ก็มีค่าประมาณ 100°



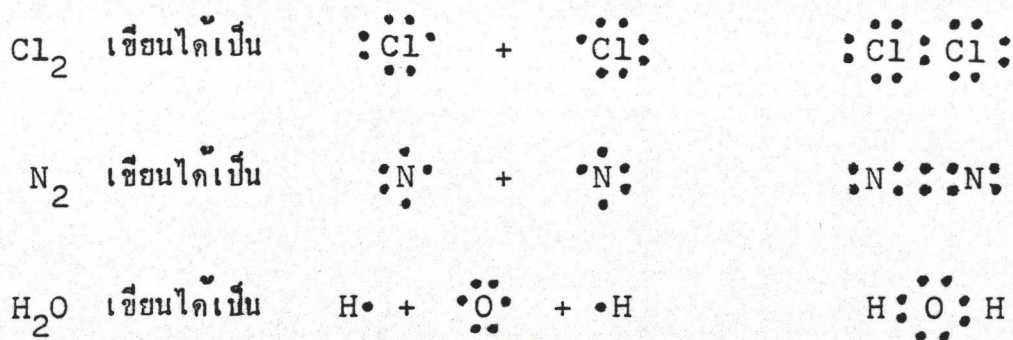
รูปที่ 2.2 ความยาวพันธะและมุมพันธะในการยึดกันแบบเชิงสี่ปกติ (regular tetrahedral)

ลักษณะของพันธะสามารถจำแนกออกได้เป็น 4 แบบ คือ (6)

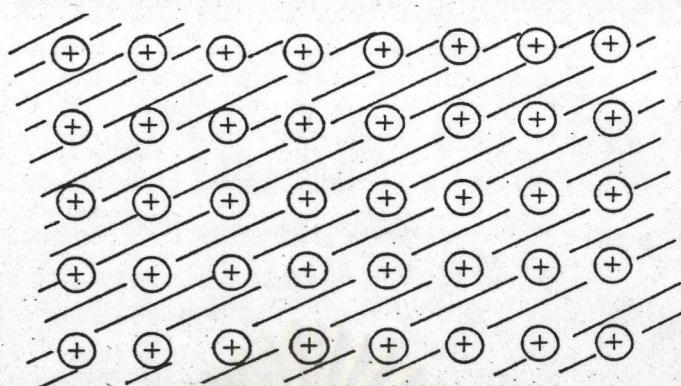
- 1 พันธะไอออนิก (ionic bond)
- 2 พันธะโคเวเลนต์ (covalent bond)
- 3 พันธะโลหะ (metallic bond)
- 4 แรงแระหว่างโมเลกุล (intermolecular forces)
 - ก. แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces)
 - ข. พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond)

พันธะไอออนิก เกิดการย้าย (transfer) อิเล็กตรอนจากอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์น้อยกว่า 4 ไปยังอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์มาก ๆ เช่น 6 และ 7 สารประกอบที่มีพันธะชนิดนี้เรียกว่า "สารประกอบไอออนิก" (ionic compounds) ตัวอย่างเช่น NaCl Na เป็นโลหะหมู่ IA มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์เป็น 1 มีโครงแบบอิเล็กตรอน (electron configuration) เป็น 2,8,1 เมื่อให้อิเล็กตรอนเวเลนซ์ไปจึงกลายเป็นโซเดียมไอออน (Na^+) ส่วน Cl เป็นอโลหะหมู่ VIIA มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์เป็น 7 การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น 2,8,7 เมื่อรับอิเล็กตรอนเวเลนซ์มา 1 จะกลายเป็นคลอไรด์ไอออน (Cl^-) การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Na^+ ในขณะนี้จะเป็น 2,8 (เหมือนกับ Ne ซึ่งเป็นอะตอมที่เสถียร) ส่วน Cl^- จะเป็น 2,8,8 (เหมือนกับ Ar ซึ่งเป็นอะตอมที่เสถียร) Na^+ และ Cl^- จะอยู่ด้วยกันโดยมีแรงยึดเหนี่ยวที่เป็นแรงดึงดูดระหว่างประจุที่ต่างกัน

พันธะโคเวเลนต์ เป็นการใช้อิเล็กตรอนเวเลนซ์ร่วมกันระหว่าง 2 อะตอมที่มีพันธะต่อกัน โดยอะตอมมีแนวโน้มที่จะสร้างพันธะเพื่อให้อิเล็กตรอนเวเลนซ์ครบ 8 ในแต่ละพันธะโคเวเลนต์จะมี 2 อิเล็กตรอนหรือ 1 คู่อยู่ร่วมกัน และจะต้องสอดคล้องตามหลักการกีดกันเพาลี (Pauli exclusion principle) คือ อิเล็กตรอนคู่ใดที่จะอยู่ร่วมกันในที่ว่างระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง อิเล็กตรอนคู่นั้นจะมีการสปิน (spin) ตรงกันข้าม โดยทั่วไปมักนิยมเขียนพันธะในโมเลกุลตามแบบของ กิลเบิร์ตนิวตันลีวอิส (Gilbert Newton Lewis) โดยใช้จุดแทนอิเล็กตรอนเวเลนซ์ เช่น

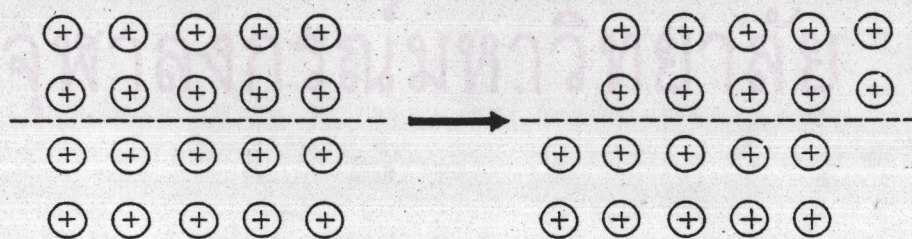


พันธะโลหะ ทฤษฎีที่เกี่ยวกับพันธะโลหะจะต้องสามารถอธิบายสมบัติที่เป็นลักษณะเฉพาะของโลหะได้จึงจะถือว่าใช้ได้ เช่น การนำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี ลักษณะเป็นเงาและมีความวาวเมื่อถูกแสง การบดงอโดยไม่แตกหักของโลหะ เป็นต้น ข้อแตกต่างระหว่างโลหะและอโลหะอย่างหนึ่งคือ อโลหะจะมีจำนวนอิเล็กตรอนเวเลนซ์ได้จำนวนมากซึ่งสามารถสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมที่อยู่ข้างเคียงอื่น ๆ ได้ในสภาวะที่เหมาะสม ส่วนโลหะมีจำนวนอิเล็กตรอนเวเลนซ์น้อยโดยมีเพียง 1, 2 หรือ 3 อิเล็กตรอน แต่โลหะในสภาวะธรรมดาก็อยู่ในลักษณะที่เป็นผลึกซึ่งมีอะตอมข้างเคียงเป็นจำนวนมากได้ เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่าพันธะโคเวเลนต์ประจำที่ (localized covalent bond) ของอะตอม 2 อะตอมที่อยู่ใกล้กันแบบถาวรจึงไม่เกิดขึ้นในโลหะ แต่น่าจะเป็นพันธะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปตามที่ต่าง ๆ ได้ จึงมีผู้กำหนดแบบจำลองขึ้นหลายแบบเพื่ออธิบายพันธะโลหะ แต่แบบจำลองที่ใช้ได้ก่อนข้างคือได้แก่แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน (the electron sea model) โดยพิจารณาว่าผลึกในโลหะในสภาพที่เป็นของแข็ง อะตอมจะมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและจะประกอบด้วย "ทะเล" ของอิเล็กตรอนเวเลนซ์ไม่ประจำที่ (delocalized valence electron) หรือบางทีเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่า "แก๊สอิเล็กตรอน" (electron gas) เพราะถือว่าเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ อิเล็กตรอนดังกล่าวถูกไอออไนซ์ (ionized) ออกจากอะตอมและทำให้อะตอมกลายเป็นไอออนบวกอยู่ที่จุดแลตทิซ (lattice point) ดังรูปที่ 2.3 แรงดึงดูดที่อิเล็กตรอนเวเลนซ์ไม่ประจำที่มีต่อไอออนบวกจะมีค่ามากกว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเองและระหว่างไอออนบวก จึงทำให้โครงสร้างของผลึกเสถียร เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปทางขั้วบวก การเคลื่อนที่นี้ก็ถือการนำไฟฟ้านั่นเอง ถ้าเราให้พลังงานในรูป



รูปที่ 2.3 แบบจำลองทะเลอิเล็กตรอน

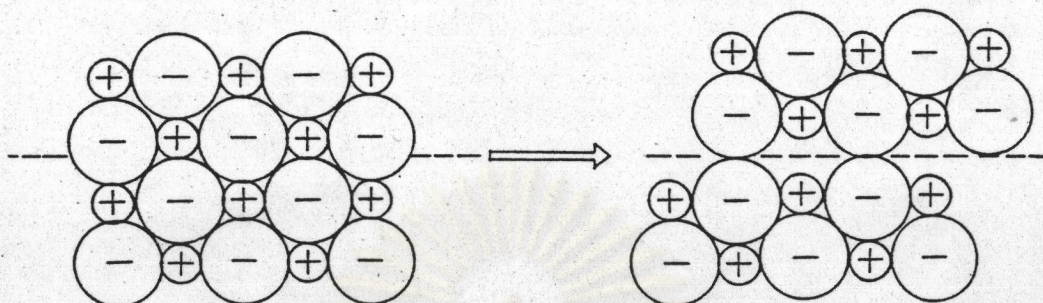
พลังงานความร้อน อิเล็กตรอนที่ค่อนข้างอิสระเหล่านี้จะมีพลังงานจลน์เฉลี่ยสูงขึ้น ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งเป็นการแสดงว่าโลหะนำความร้อน ที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งก็คือผิวหน้าของโลหะมักเป็นมันวาว แสดงว่าโลหะสามารถดูดกลืนและคายพลังงานได้ ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่อเนื่องกัน จากทฤษฎีควอนตัมอิเล็กตรอนในอะตอมจะมีระดับพลังงานใดบ้างค่าเท่านั้น ซึ่งแสดงว่าจะดูดกลืนและคายพลังงานได้ที่มีความยาวคลื่นบางค่า ในลักษณะนี้จะไม่สามารถอธิบายความเป็นมันวาวของโลหะได้ แต่ตามแบบจำลองถ้าถือว่าอิเล็กตรอนเวเลนซ์ไม่ประจำที่ดังกล่าวเป็นอิเล็กตรอนอิสระ สามารถมีค่าพลังงานเท่าใดก็ได้ก็จะอธิบายสมบัติดังกล่าวได้ ส่วนการอธิบายโลหะถูกบดงอโดยไม่แตกหักง่ายหรือถูกเจือปนออกเป็ขึ้น ๆ ได้ สามารถอธิบายโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.4 ดังนี้



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของระนาบในผลึก

เมื่อแนวของไอออนบวกถูกผลักให้เคลื่อนที่ไปทางขวามือ การเคลื่อนที่ดังกล่าวจะไม่ทำให้เกิดการผลึกอย่างรุนแรงแต่ประการใด เพราะยังมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ใน

"ทะเล" ตั้งอยู่ แต่ถ้าเป็นผลึก NaCl ซึ่งเป็นพันธะไอออนิกจะเปราะเพราะเมื่อไอออนในผลึกถูกแรงกดหรือผลึกจนเคลื่อนที่ไปทางขวา ดังรูปที่ 2.5

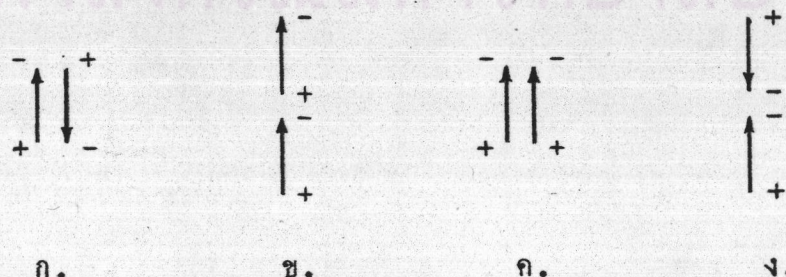


รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่ของระนาบในผลึกไอออนิก

แรงผลักระหว่างประจุที่เหมือนกันจะรุนแรงมาก จนผลึกอยู่ในภาวะเสถียรไม่ได้จึงแตกหักออกจากกัน

แรงวาน เดอร์ วาลส์ เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นกลาง แม้จะมีค่าไม่มากนักแต่ก็มีความสำคัญ ลักษณะของแรงดังกล่าวจะเห็นได้จากการที่สามารถทำให้แก๊สทุกชนิดเป็นของแข็งได้ที่อุณหภูมิต่ำและภายใต้ความกดดันสูง อาจแบ่งพิจารณาแรงนี้ออกเป็น 3 ประเภทคือ

ก. แรงที่เกิดจากการกระทำระหว่างโมเลกุลแบบมีขั้ว (polar molecule) ซึ่งมีไดโพลแบบถาวร (permanent dipole) ขึ้นกับการจัดเรียงตัวและตำแหน่งที่อยู่ ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของไดโพลคู่หนึ่งในแบบต่าง ๆ

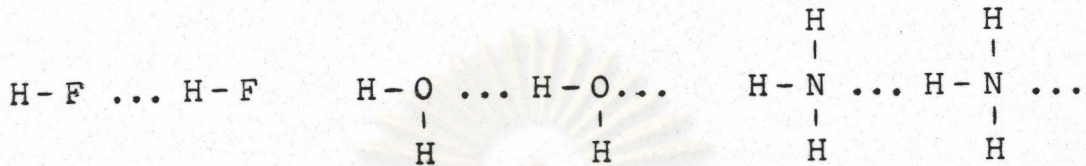
แบบ (ก) และ (ข) โค้ดผลออกมาเป็นแรงดูด แบบ (ก) และ (ง) จะเป็นแรงผลึก การจัดเรียงตัวแบบ (ก) และ (ข) จึงน่าจะเกิดได้ดีกว่า แรงประเภทนี้แปรผกผัน กับกำลังสี่ของระยะห่างระหว่างโคโพล สำหรับในสถานะแก๊สและของเหลวโมเลกุล มีการจัดตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเพราะมีการเคลื่อนไหวมาก จึงเป็นผลทำให้แรง โคโพลมีทั้งผลึกและดูด ทำให้แรงลัพธ์ออกมาเป็นแรงดูดอย่างอ่อน ๆ และแปรผกผัน กับกำลังเจ็ดของระยะห่างระหว่างโคโพล

ข. แรงที่เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วเหนี่ยวนำให้โมเลกุลหรืออะตอมอื่นมีขั้วด้วย จากนั้นจึงค่อยมีแรงกระทำเกิดขึ้น แรงนี้จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความสามารถ ในการเกิดขั้วของโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำ (คือ ความสามารถที่อิเล็กตรอนบางส่วนจะ ถูกดึงดูดหรือผลักได้โดยง่าย ทำให้การกระจายของหมอกอิเล็กตรอนไม่เป็นสมมาตร อีกต่อไป เป็นผลทำให้บางบริเวณมีความเป็นประจุลบมาก อีกบริเวณหนึ่งจึงกลายเป็นประจุบวกเมื่อเปรียบเทียบกับ) โดยทั่วไปอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ จะมีความสามารถในการเกิดขั้วสูงกว่าพวกที่มีขนาดเล็ก

ค. แรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วด้วยกัน ซึ่งเรียกว่าแรงแผ่กระจาย (dispersion force) หรือแรงลอนดอน (London force) แก๊สต่าง ๆ เช่น O_2, N_2, F_2 และแก๊สเฉื่อยนับเป็นโมเลกุลประเภทนี้ โดยพิจารณาว่าเนื่องจากอิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา การกระจายของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่าง ๆ ในอะตอมในขณะใดขณะหนึ่งอาจไม่เท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดมีขั้วในขณะนั้นและโคโพล ที่เกิดขึ้นนี้ อาจไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลถัดไปมีโคโพลขึ้นมาบ้าง ซึ่งผลที่ได้เป็นแรง ดูดระหว่างโมเลกุลเรียกว่า "แรงแผ่กระจาย"

พันธะไฮโดรเจน เป็นแรงระหว่างโมเลกุลซึ่งมีค่ามากกว่าที่เกิดจากแรง ระหว่างโคโพล โดยปกติจะพบในโมเลกุลที่มีไฮโดรเจนสร้างพันธะอยู่กับอะตอมที่มี สภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity : EN) สูง เช่น เมื่อไฮโดรเจน ($EN=2.2$) ยึดอยู่กับอะตอมของฟลูออรีน ($EN=4.0$) , ออกซิเจน ($EN=3.4$) , ไนโตรเจน ($EN=3.0$) หรือในบางกรณีคลอรีน ($EN=2.85$) จะทำให้เกิดพันธะ ที่มีความมีขั้ว อะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูงเหล่านี้จะดึงคู่อิเล็กตรอนมาใกล้เคียงกับ

ตัวมันเองมาก ทำให้อะตอมของไฮโดรเจนมีความเป็นประจุบวกมากและสามารถดึงดูดคู่อิเล็กตรอนโคตเดี่ยวจากอะตอมของโมเลกุลอื่นที่อยู่ข้างเคียงได้ พันธะที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้เรียกว่า "พันธะไฮโดรเจน" เช่น ระหว่างโมเลกุลใน H₂O, HF และ NH₃ ในโมเลกุลเหล่านี้อะตอมของไฮโดรเจนสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูง ส่วนเส้นจุดเป็นพันธะไฮโดรเจน ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล HF, H₂O และ NH₃

2.3 รัศมีของอะตอมหรือไอออนและรัศมีโคเวเลนต์

อะตอมหรือไอออนจะถูกจินตนาการให้มีรูปร่างเป็นรูปทรงกลม ดังนั้นรัศมีของทรงกลมจะเป็นตัวบอกขนาดของอะตอมหรือไอออนนั้น แต่การวัดรัศมีของอะตอมหรือไอออนที่อยู่ตามลำพังตัวเดียวไม่สามารถทำได้ จึงต้องอาศัยการหาระยะระหว่างอะตอมหรือไอออนในผลึกเสียก่อนแล้วจึงคำนวณหารัศมีอีกทีหนึ่ง แต่จะต้องคำนึงถึงแฟกเตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลต่อความถูกต้อง ด้วยเหตุที่มีหลายแฟกเตอร์จึงไม่สามารถวัดค่ารัศมีที่ถูกต้องได้ โดยหลักการแล้วค่ารัศมีอะตอมของพวกโลหะมีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของระยะระหว่างอะตอม ส่วนการหารัศมีของไอออนจะใช้ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของไอออนหนึ่งถึงนิวเคลียสของอีกไอออนหนึ่ง (d) จะมีค่าเท่ากับผลบวกของรัศมี (r) ของไอออนทั้งสองคือ (7)

$$d = r_+ + r_- \tag{2.1}$$

วิธีการหารัศมีของไอออนแต่ละชนิดนั้น ก็จะหาค่า d ของสารประกอบชนิดต่าง ๆ ที่มีไอออนลบชนิดเดียวกันเป็นองค์ประกอบอยู่มาลบกัน ผลที่ได้จะเป็นผลต่างของรัศมีของไอออนบวกและจะมีค่าคงที่ ตัวอย่างเช่น

$$\begin{aligned}
 r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} &= d_{\text{KF}} - d_{\text{NaF}} = 0.35 \text{ \AA} \\
 &= d_{\text{KCl}} - d_{\text{NaCl}} = 0.33 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$



$$= d_{\text{KBr}} - d_{\text{NaBr}} = 0.32 \text{ \AA}$$

$$= d_{\text{KI}} - d_{\text{NaI}} = 0.30 \text{ \AA}$$

ซึ่งพบว่า $r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+}$ มีค่าเกือบคงที่ แสดงว่ารัศมีของแต่ละไอออนมีค่าคงที่นั่นเอง ดังนั้น การคำนวณรัศมีของไอออนอย่างง่าย ๆ ก็คือ

$$r_{\text{ไอออน A}} = d_{\text{AB}} - r_{\text{ไอออน B}}$$

พอลิง (Pauling) ได้เสนอวิธีการหารัศมีของไอออนอีกวิธีหนึ่งโดยกล่าวว่า อัตราส่วนระหว่างรัศมีของไอออนทั้งสองในสารประกอบ เป็นปฏิภาคกลับกับอัตราส่วนระหว่างประจุไฟฟ้าในนิวเคลียส (nuclear charge) ของไอออนทั้งสองนั้น คือ

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{\text{ประจุไฟฟ้าในนิวเคลียสของไอออนบวก}}{\text{ประจุไฟฟ้าในนิวเคลียสของไอออนลบ}} \quad (2.2)$$

แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนเกิดการผลัดกันเองและยังอยู่ในชั้น (shell) ต่าง ๆ กัน จึงทำให้โปรตรอนในนิวเคลียสดึงดูดอิเล็กตรอนได้ไม่เต็มที่ คือ น้อยกว่าประจุไฟฟ้าในนิวเคลียสจริง ๆ ค่าของประจุไฟฟ้าในนิวเคลียสที่ใช้ดึงดูดอิเล็กตรอนซึ่งน้อยกว่าความเป็นจริงนี้เรียกว่า "ประจุไฟฟ้ายังผลในนิวเคลียส (effective nuclear charge หรือ Z^*)" ดังนั้น

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{Z_+^*}{Z_-^*} \quad (2.3)$$

โดยที่ประจุไฟฟ้ายังผลในนิวเคลียสหาได้จากผลต่างของประจุไฟฟ้าในนิวเคลียสจริง ๆ (actual nuclear charge) กับค่าคงที่ของฉากก่าบัง (screening constant หรือ shielding constant) ดังนั้นจากสมการ(2.1)และ(2.3) แก้สมการหาค่าของ r_+ และ r_- ได้ แต่ถ้าธาตุนั้นเป็นอโลหะและโมเลกุลอยู่ได้ด้วยพันธะโคเวเลนต์ อะตอมจะไม่เพียงอยู่ชิดกันแต่จะซ้อนเกยกันส่วนหนึ่ง ถ้าสามารถวัดระยะระหว่างนิวเคลียสของ 2 อะตอมที่รวมเป็นโมเลกุลนั้นได้แล้วหารด้วยสองค่าที่ได้นี้เรียกว่า "รัศมีโคเวเลนต์" (covalent radius) ของอะตอมของ

ชานั้น ค่ารัศมีโคเวเลนต์ตามแบบของพอลิงเปรียบเทียบกับค่ารัศมีโดยวิธีอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

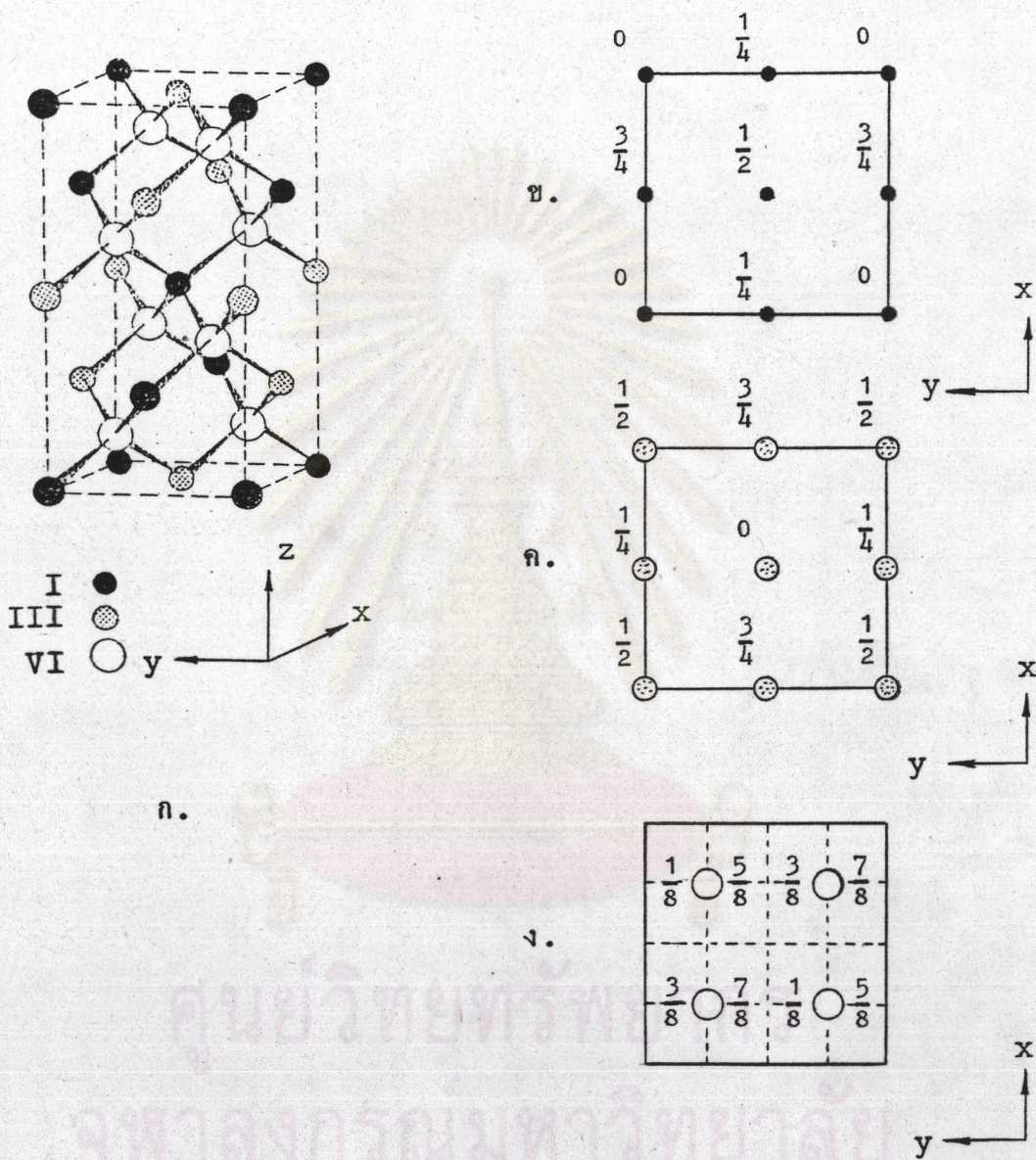
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบค่ารัศมีของแซนนอน - พรูวิทท์ (Shannon - Prewitt) สำหรับพิกัดแบบสี่ทบ (fourfold - coordinated) กับรัศมีโคเวเลนต์ของโครงสร้างแบบเชิงสี่ (tetrahedral) ที่คำนวณโดยวิธีของพอลิงและที่คำนวณโดย แวน เวคซ์เทินและฟิลลิปส์ (Van Vechten and Phillips) (2,8)

ชนิดของอะตอม	รัศมีแบบของแซนนอน - พรูวิทท์ (Å)	รัศมีแบบของพอลิง (Å)	รัศมีแบบของแวน เวคซ์เทินและฟิลลิปส์ (Å)
Cu ¹⁺	0.635	1.35	1.225
Ag ¹⁺	0.92	1.52	1.405
Ga ³⁺	0.58	1.26	1.225
In ³⁺	0.765	1.44	1.405
Se ²⁻	1.84	1.14	1.225
Te ²⁻	2.07	1.32	1.405

2.4 โครงสร้างของผลึกแบบซาลโคไพไรท์

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-VI₂ (และกลุ่ม II-IV-V₂) ซึ่งมีโครงสร้างของผลึกเป็นแบบซาลโคไพไรท์นั้น เพื่อความสะดวกเราอาจเขียนย่อเป็น A^IB^{III}C^{VI}₂ หรือ ABC₂ เมื่อ A = Cu หรือ Ag, B = Al, Ga หรือ In และ C = S, Se หรือ Te จักอยู่ในระบบผลึกแบบเตตระโกนัล มีมุมสี่มุมสามมิติ (space group) เป็น I4̄2d มี 4 หน่วยสูตรต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (2) นั่นคือ

ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของธาตุหมู่ I และ III หมู่ละ 4 อะตอม ส่วนธาตุหมู่ VI จะมีอยู่ 8 อะตอม ลักษณะโครงสร้างของผลึกแบบซาลโคไฟไรต์แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ก. แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์ กลุ่ม I-III-VI₂ ในหนึ่งหน่วยเซลล์
 ข. แสดงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมหมู่ I คือ Cu หรือ Ag
 ค. แสดงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมหมู่ III คือ In หรือ Ga
 ง. แสดงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมหมู่ VI คือ Te หรือ Se

โดยมีตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ดังนี้

- หมู่ I มี 4 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง 4a คือ $(0,0,0)$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$
- หมู่ III มี 4 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง 4b คือ $(0,0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$
- หมู่ VI มี 8 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง 8d คือ $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ $(\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})$ $(\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8})$
 $(\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8})$ $(x + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$ $(\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})$ $(\frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}, \frac{3}{8})$ $(\frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{8})$

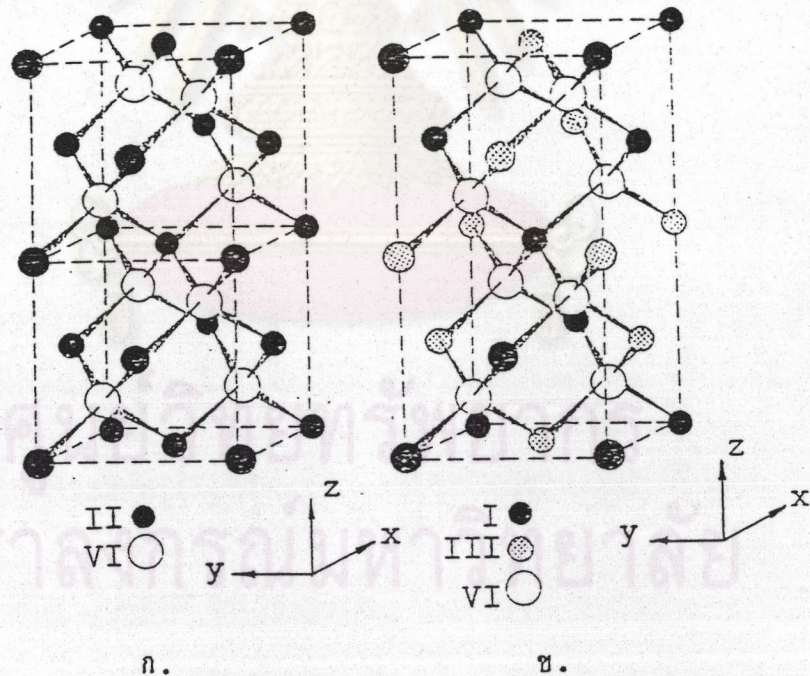
โดยที่ค่า x ซึ่งแสดงตำแหน่งของหมู่ VI ถ้าทราบค่าก็จะทำให้ทราบตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอม ในกรณีที่คิดอยู่ในรูปตัวแปรจะเรียกค่า x นี้ว่า "พารามิเตอร์ตำแหน่งของไอออนลบ" (anion position parameter) หรือค่า u ดังได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้นต่อไปนี้ถ้าเราพูดถึง u หรือ x ก็ให้หมายถึงค่าเดียวกัน {ในทางผลึกวิทยาจริงสี่เอกซ์นิยมใช้ x แต่ในทางฟิสิกส์ของแข็ง (solid state physics) นิยมใช้ u} ถ้าเป็นโครงสร้างซาลโคไฟไรท์ในอุดมคติจะมีค่า $u = \frac{1}{4}$ ถ้า u มีค่าแตกต่างไปจาก $\frac{1}{4}$ หรือ $u - \frac{1}{4} \neq 0$ เรียกว่ามี "การเลื่อนของ u" (u - distortion) ส่วนปริมาณ $u - \frac{1}{4}$ เรียกว่า "การขจัดของไอออนลบ" (anion displacement) ดังได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้น เราอาจกล่าวโดยสรุปก็คือค่า x และ u คือค่าเดียวกัน ถ้า $u \neq \frac{1}{4}$ เราเรียกว่ามีการเลื่อนของ u ส่วนปริมาณ $u - \frac{1}{4}$ เรียกว่าการขจัดของไอออนลบ รูปแบบของข้อมูลเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผงซาลโคไฟไรท์ (CuFeS₂) แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผงซาลโคไฟไรท์ (จาก JCPDS power diffraction file)

9-423 MINOR CORRECTION									
d	3.03	1.85	1.59	3.03	CuFeS ₂				
I/I ₁	100	80	60	100	COPPER IRON SULFIDE		CHALCOPYRITE		
Rad. FeK α	λ 1.9373	Filter MNO	Dia. 57.3mm	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ VISUAL			3.03	100	112			
Ref. R.B. FERGUSON AND M. A. PEACOCK, GEOL. SOC. AM. MEM. 35 50 (1962)				2.63	5	020,004			
				1.865	40	220			
				1.854	80	024			
				1.591	60	132			
Sys. TETRAGONAL		S.G. D _{2d} ¹² - I $\bar{4}2d$	(122)	1.573	20	116,033			
a ₀ 5.280	b ₀	c ₀ 10.409	A	1.518	5	224			
α	β	γ	Z 4	1.323	10	040			
			Dx 4.283	1.303	5	008			
Ref. BURDICK AND ELLIS, J. AM. CHEM. SOC. 39 2518 (1917)				1.214	10	332			
f a	n w s	f y	Sign	1.205	30	136,143			
2V	D 4.2	mp	Color BRASS-YELLOW	1.077	60	244			
Ref. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED.				1.069	30	228			
				1.018	20	152			
				1.014	10	336			
				1.005	5	1.1.10			
SAMPLE FROM CUMBERLAND, ENGLAND.									

2.5 การเลื่อนแบบเตตระโกนัลของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

เนื่องจากสารประกอบคู่กลุ่ม II-VI เมื่อนำมาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุหมู่ II ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุหมู่ I และ III อย่างละอะตอมก็จะทำให้ได้สารประกอบสาม $A^I B^III C_2^{VI}$ ซึ่งยังคงมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบพันธะเชิงสี่ เหมือนกับสารประกอบคู่ก็ตาม แต่ก็ยังคงมีความแตกต่างในแง่ที่สารประกอบคู่สามารถที่จะควบคุมลักษณะของโครงสร้างได้ ส่วนสารประกอบสามควบคุมได้ลำบากกว่า จึงยังคงทำให้ไม่สามารถนำสารประกอบสามไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมของสารกึ่งตัวนำได้มากเท่าที่ควร ดังนั้น เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่เหมาะสมจึงได้มีการศึกษาโครงสร้างที่เบี่ยงเบนไปจากสารประกอบคู่ ลักษณะที่แตกต่างกันระหว่างสารประกอบคู่ และสารประกอบสามสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ก. โครงสร้างของสารประกอบคู่แบบซิงค์เบลนด์ (Zincblende structure) ซึ่งเป็นระบบผลึกแบบคิวบิก แสดงในรูปจำนวน 2 หน่วยเซลล์
 ข. โครงสร้างของสารประกอบสามแบบซาลโคไฟไรท์ แสดงในรูปจำนวน 1 หน่วยเซลล์

ซึ่งจะเห็นว่าสารประกอบกลุ่ม $A^{II}B^{VI}$ แต่ละอะตอม A จะจับกับอะตอม B ที่อยู่ใกล้ที่สุดจำนวน 4 ตัว ในทางกลับกันแต่ละอะตอม B จะจับกับอะตอม A ที่อยู่ใกล้ที่สุดจำนวน 4 ตัว ทำให้เกิดเป็นแบบพันธะเชิงสี่ชั้นและหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิก ส่วนในสารประกอบสาม $A^I B^I C_2^{VI}$ นั้น ทุก ๆ อะตอมของ A และ B จะจับกับอะตอม C ที่อยู่ใกล้ที่สุดจำนวน 4 ตัว แต่ทุก ๆ อะตอมของ C จะจับกับ 2 อะตอมของ A และ 2 อะตอมของ B ที่อยู่ใกล้ที่สุด จึงเป็นเหตุให้ตำแหน่งของอะตอม C อยู่ชิดกับคู่ของอะตอม A หรือ B คู่ใดคู่หนึ่งมากกว่าอีกคู่หนึ่ง ทั้งนี้เพราะความยาวพันธะระหว่างอะตอม A และ C (R_{AC}) กับความยาวพันธะระหว่างอะตอม B และ C (R_{BC}) มีค่าไม่เท่ากัน นั่นคือ $R_{AC} \neq R_{BC}$ ผลที่เกิดจาก $R_{AC} \neq R_{BC}$ จะทำให้ตำแหน่งของอะตอม C เกิดการเลื่อนตัวไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็นเมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่งของอะตอมในสารประกอบคู่ (8) ลักษณะการเลื่อนตัวไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็นนี้เรียกว่าการเลื่อนของ u ผลการเลื่อนตำแหน่งของอะตอม C จะทำให้เกิดการทรุดตัวตามแนวแกน z ค่าอัตราส่วนของค่าคงที่แลตทิซ $\eta = \frac{c}{2a}$ จึงต่างจาก 1 เล็กน้อยคือ $\frac{c}{2a} < 1$ โดยจะต่างจาก 1 มากที่สุดประมาณ 12% ถ้า $\eta = \frac{c}{2a}$ คือ ค่าการเสียรูปร่างของเตตระโกนัล (tetragonal deformation) หรือค่าการบิดของเตตระโกนัล (tetragonal distortion) ในทางปฏิบัติ เราไม่สามารถวัดค่า u ได้โดยตรง แต่จะได้ค่า u ออกมาจากการปรับโครงสร้างของผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เท่านั้น สำหรับทางทฤษฎีอาจจะหาค่า u ได้หลายวิธี

อับราฮัมและเบิร์นสไตน์ (Abrahams and Bernstein) (9)

เสนอว่า มุมพันธะที่อะตอม B ใน ABC_2 จะมีค่าเป็นแบบพันธะเชิงสี่ทางอุดมคติ ต่อเมื่อค่า u และ η จะต้องมีความสัมพันธ์ตามสมการ

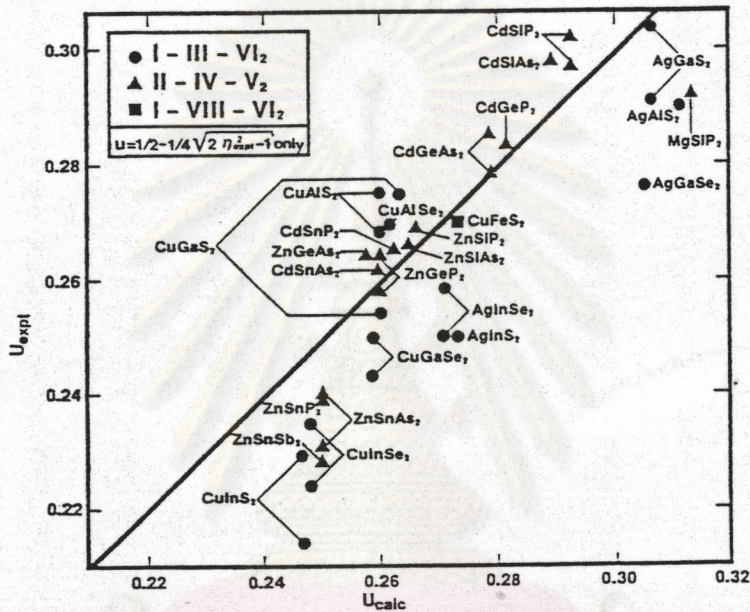
$$u_{calc} = u_{tet}(\eta) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

เมื่อ u_{calc} คือค่า u ที่ได้จากการคำนวณตามสมการ 2.4

u_{tet} คือค่า u ที่เป็นฟังก์ชันของ η โดยคิดว่าอะตอม B ใน ABC_2

มีมุมพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ตามอุดมคติ

นั่นคือ เราสามารถคำนวณหาค่า u_{calc} ได้ โดยนำค่า $\eta = \frac{c}{2a}$ ที่ได้จากการทดลอง มาแทนลงในสมการ (2.4) จากการเปรียบเทียบค่า u_{expt} ที่ได้จากการทดลอง และค่า u_{calc} พบว่า สารประกอบสามกลุ่ม II-IV-V₂ จะให้ค่าใกล้เคียงกัน (ยกเว้นเมื่ออะตอมของธาตุหมู่ II เป็น Sn) แต่สำหรับกลุ่ม I-III-VI₂ ส่วนมากพบว่า จะมีความแตกต่างกันอยู่ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงค่า u_{expt} ที่ได้จากการทดลองและค่า u_{calc} ตามสมการ (2.4) เส้นลูกศรโยงในรูปแสดงถึงค่าของสารนั้นที่ได้จากการทดลองต่างวิธีกัน(8)

สมการ (2.4) ได้มาจากการใช้ "การอนุรักษ์ของพันธะเชิงสี่" (conservation of tetrahedral bonds หรือ CTB) ที่อะตอม B ใน ABC₂.

จาฟเฟอร์และซุงเกอร์ (Jaffe and Zunger)(8) ศึกษากฎการอนุรักษ์ของพันธะเชิงสี่ (CTB) ซึ่งสอดคล้องกับแนวความคิดของแบรกก์เกี่ยวกับความยาวของพันธะ มาใช้กับการทำนายค่าพารามิเตอร์อิสระของโครงสร้างผลึก u, η และ a โดยตั้งสมมติฐานว่า พารามิเตอร์อิสระ u, η และ a จะมีค่าที่ทำให้พันธะไอออนบวกถึงไอออนลบ $R_{AC}(u, \eta, a)$ และ $R_{BC}(u, \eta, a)$ เท่ากับผลบวกของรัศมีแคตไอออนของธาตุตามแบบของทอลิ่ง

ซึ่งจะนำไปสู่ความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.4) ดังนี้

$$\begin{aligned} R_{AC}(a, \eta, u) &= r_A + r_C \\ R_{BC}(a, \eta, u) &= r_B + r_C \end{aligned} \quad (2.5)$$

หรือ

$$\begin{aligned} R_{AC}(a, \eta, u) - r_A - r_C &= 0 \\ R_{BC}(a, \eta, u) - r_B - r_C &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

จากสมการ (2.5) แสดงว่าต้องการใช้รัศมีของอะตอมในสารประกอบ ABC_2 มากำหนดหาพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกโดยไม่ต้องใช้ข้อมูลของสารประกอบสามเหลี่ยม ไอออนบวก ถึง ไอออนลบ R_{AC} และ R_{BC} ของซาลโคไพไรท์สารประกอบสามเหลี่ยม ABC_2 หาได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\begin{aligned} R_{AC}(a, \eta, u) &= \left[u^2 + (1 + \eta^2)/16 \right]^{\frac{1}{2}} a \\ R_{BC}(a, \eta, u) &= \left[(u - \frac{1}{2})^2 + (1 + \eta^2)/16 \right]^{\frac{1}{2}} a \end{aligned} \quad (2.7)$$

ดังนั้น จากสมการ (2.7) ทั้งสองสมการ สามารถคำนวณหาค่า u ได้จาก

$$u = \frac{1}{4} + (R_{AC}^2 - R_{BC}^2)/a^2 \quad (2.8)$$

เนื่องจากสมการ (2.5) สามารถทำนายค่าพารามิเตอร์อิสระของโครงสร้างผลึกได้แก่ 2 ตัวเท่านั้น จาฟเฟอร์และซุงเกอร์จึงได้เสนอเพิ่มเงื่อนไขที่จำเป็นอีกเงื่อนไขหนึ่ง เพื่อให้สามารถคำนวณหาค่าตัวแปรอิสระของโครงสร้างผลึกได้หมด เงื่อนไขนี้ถูกเสนอออกเป็น 2 แนวทางด้วยกัน ดังนี้

ก. CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$

ข. CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{tet}}$

ก. CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$ คือเรากำหนดให้พารามิเตอร์การเสี้ยวรูปร่างของเตตระโกนัล η มีค่าเท่ากับค่าที่ได้จากการทดลองด้วยและคำนวณหาค่าของ a และ u โดยมีเงื่อนไขว่าสมการ (2.6) และ (2.7) แสดงความยาวพันธะขึ้นกับ η เพียงเล็กน้อย

นิยามให้ พารามิเตอร์พันธะแตกต่าง (bond mismatch parameter : α)

$$\text{เป็น } \alpha = R_{AC}^2 - R_{BC}^2 = (r_A + r_C)^2 - (r_B + r_C)^2 \quad (2.9)$$

และพันธะกำลังสองเฉลี่ย (mean - square bond : β)

$$\beta = R_{AC}^2 + R_{BC}^2 = (r_A + r_C)^2 + (r_B + r_C)^2 \quad (2.10)$$

ทำให้หาคำตอบของสมการ (2.5) ได้ดังนี้

$$\text{จากสมการ (2.7) } R_{AC}(a, \eta, u) = \left[u^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot a$$

$$R_{BC}(a, \eta, u) = \left[(u - \frac{1}{2})^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot a$$

ดังนั้น

$$R_{AC}^2(a, \eta, u) = \left[u^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right] \cdot a^2$$

$$R_{BC}^2(a, \eta, u) = \left[(u - \frac{1}{2})^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right] \cdot a^2$$

$$\text{จะได้ } R_{AC}^2(a, \eta, u) - R_{BC}^2(a, \eta, u) = \left[u - \frac{1}{4} \right] \cdot a^2 \quad (2.11)$$

$$R_{AC}^2(a, \eta, u) + R_{BC}^2(a, \eta, u) = \left[2u^2 - u + \frac{1}{4} + \frac{1+\eta^2}{8} \right] \cdot a^2 \quad (2.12)$$

$$\text{จากสมการ (2.9) และสมการ (2.11) จะได้ } \alpha = \left[u - \frac{1}{4} \right] \cdot a^2$$

$$u = \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{a^2} \quad (2.13)$$

จากสมการ (2.10) และสมการ (2.12) จะได้

$$\beta = \left[2u^2 - u + \frac{1}{4} + \frac{1+\eta^2}{8} \right] \cdot a^2 \quad (2.14)$$

แทนค่า u จากสมการ (2.13) ลงในสมการ (2.14) จะได้ว่า

$$\beta = \frac{2a^4(2+\eta^2) + 32\alpha^2}{16a^2}$$

$$\text{หรือ } (2+\eta^2)a^4 - 8\beta a^2 + 16\alpha^2 = 0$$

$$\therefore a^2 = \frac{4 \left[\beta + \left\{ \beta^2 - (2+\eta^2) \alpha^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]}{(2+\eta^2)} \quad (2.15)$$

ถ้าให้ $Q = \left[\beta + \left\{ \beta^2 - (2+\eta^2) \alpha^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$

จะได้ $(\beta - Q)^2 = \beta^2 - (2+\eta^2) \alpha^2$

หรือ $(2+\eta^2) = (2\beta Q - Q^2) / \alpha^2 \quad (2.16)$

แทนค่าสมการ (2.16) ลงในสมการ (2.15) จะได้ว่า

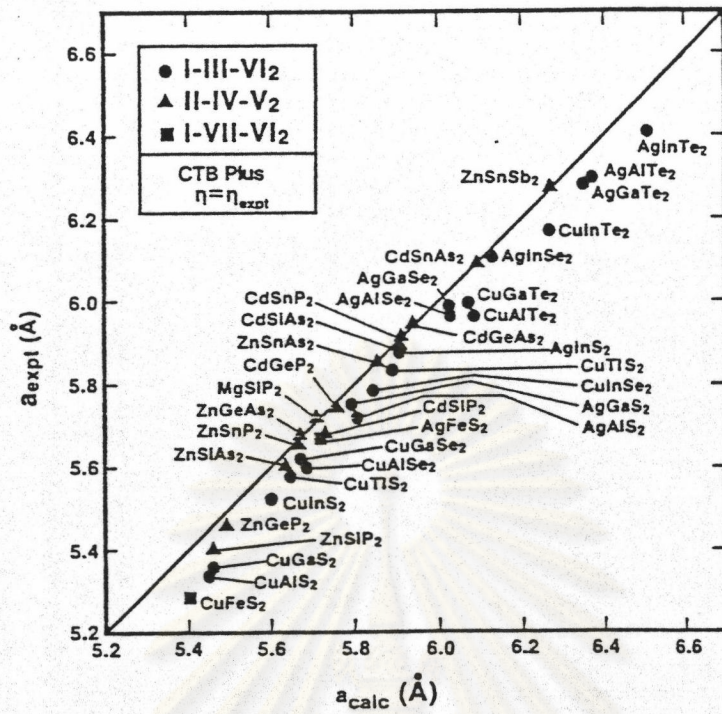
$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{4Q\alpha^2}{2\beta Q - Q^2} \\ &= \frac{4\alpha^2}{2\beta - Q} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore a^2 &= \frac{4\alpha^2}{\beta - \left[\beta^2 - (2+\eta^2) \alpha^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \\ \text{จากสมการ (2.13)} \quad u &= \frac{(\alpha + \beta) - \left[\beta^2 - (2+\eta^2) \alpha^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{4\alpha} = \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{a} \end{aligned} \quad (2.17)$$

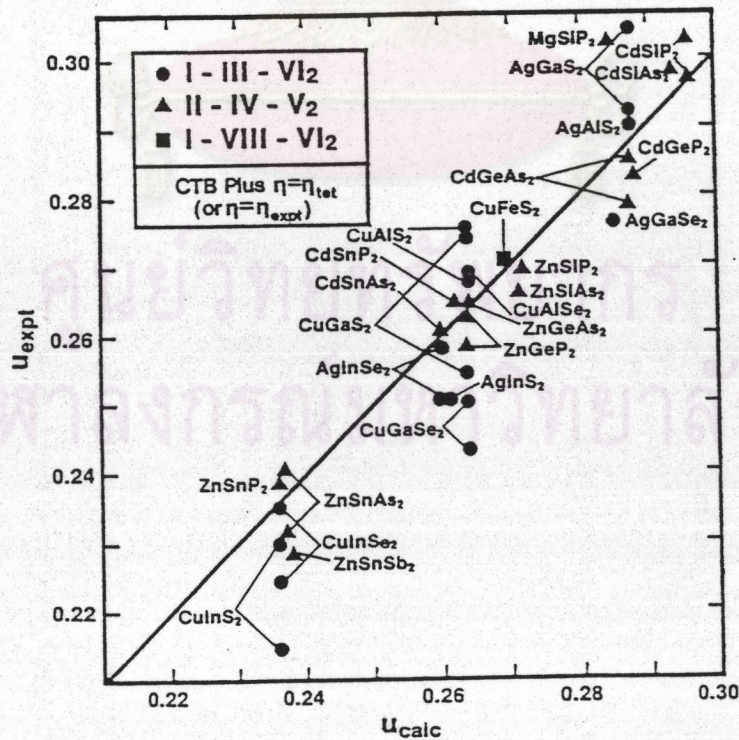
ซึ่งสมการ (2.17) จะเป็นคำตอบของสมการ (2.5) ที่ได้จาก CTB ขากเงื่อนไซ

$\eta = \eta_{\text{expt}}$ ถ้า a_{calc} ที่ได้จากการคำนวณตามสมการ (2.17) และค่า a_{expt} ที่ได้จากการทดลองมีความสัมพันธ์ (correlation) ดังแสดงในรูปที่ 2.10

ส่วนในรูปที่ 2.11 เป็นการเปรียบเทียบในทำนองเดียวกันระหว่างค่า u_{calc} ที่ได้จากสมการ (2.17) และ u_{expt} ที่ได้จากการทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าโดยวิธีนี้จะให้ค่าที่สอดคล้องกันสำหรับค่าคงที่แลตทิส a และมีเหตุผลเพียงพอที่จะยอมรับในการสอดคล้องกันของค่า u ด้วย อย่างไรก็ตามค่า u จากสมการ (2.17) จะให้ค่าที่ยอมรับแน่นอนกว่าที่ได้จากสมการ (2.4) ดังที่ได้แสดงในรูปที่ (2.9)



รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า a_{expt} และ a_{calc} ของสาร ABC_2 โดยใช้ CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$ (8)



รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า U_{expt} และ U_{calc} ของสาร ABC_2 โดยใช้ CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$ (8)

ข. CTB ขวากเงื่อนไซ $\eta = \eta_{tet}$ เป็นการคงค่า (fix) η โดยการให้พื้นที่ระบอบอะตอม B เป็นแบบพันธะเชิงสี่ตามที่ให้โดยสมการ (2.4) ดังนั้นคำตอบของสมการ (2.4) และ (2.6) สามารถหาได้ดังนี้ เริ่มต้นจากสมการ (2.9) และ (2.10) เหมือนกับ CTB ขวากเงื่อนไซ $\eta = \eta_{expt}$ แต่จะไม่ใช้ค่าของ u ที่ได้จากสมการ (2.13) แต่จากสมการ (2.13) เขียนใหม่เป็น

$$\alpha = (u - \frac{1}{4})a^2$$

และจากสมการ (2.14)
$$\beta = (2u^2 - u + \frac{1}{4} + \frac{1+\eta^2}{8})a^2$$

$$\therefore \beta - \alpha = (16a^2u^2 - 16a^2u + 5a^2 + a^2\eta^2)/8$$

แล้วแทนค่า u จากสมการ (2.4) จะได้ว่า

$$3\eta^2 = 8(\beta - \alpha)/a^2$$

$$\eta^2 = 8(\beta - \alpha)/3a^2 \quad (2.18)$$

นั่นคือค่า η จากสมการ (2.18) จะสัมพันธ์กับตัวแปร β, α และ a โดยคงค่า $\eta = \eta_{tet}$ ในรูปของ u ตามสมการ (2.4) ถ้าแทนสมการ (2.13) ลงในสมการ (2.14) จะได้

$$\beta = \left\{ 2a^4(2+\eta^2) + 32\alpha^2 \right\} / 16a^2$$

แทนค่า η จากสมการ (2.18) จะได้ว่า

$$\beta = \left\{ 4a^4 + \frac{16}{3}(\beta - \alpha)a^2 + 32\alpha^2 \right\} / 16a^2$$

หรือ
$$a^4 - \frac{4}{3}(2\beta + \alpha)a^2 + 8\alpha^2 = 0$$

$$\therefore a^2 = \left[\frac{4}{3}(2\beta + \alpha) + \left\{ \frac{16}{9}(2\beta + \alpha)^2 - 32\alpha^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] / 2$$

ที่ได้จากสมการ CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$ ทั้งนี้เนื่องจากความยาวพันธะขึ้น
 กับค่าของ n มากกว่าค่าของ η ดังนั้นเมื่อคงค่าของ $\eta = \eta_{\text{tet}}$ ค่าของ n และ
 a จึงมีผลเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ส่วนการเปรียบเทียบค่าของ n_{calc} ที่ได้จาก
 CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{tet}}$ กับค่า n_{expt} ที่ได้จากการทดลอง จะมีความคล้าย
 คลึงกันมากกับค่าที่ได้จาก CTB บวกเงื่อนไข $\eta = \eta_{\text{expt}}$ ดังรูปที่ 2.11



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย