



บทที่ 2 สสารในเชิงเคมี

ในการศึกษาโครงสร้างผลึกตามวิธีของนักเคมี(1)นั้นเริ่มจากการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลควบคู่กับผลการทดลองของนักฟิสิกส์(2)ซึ่งได้ใช้รังสีเอกซ์ในการศึกษา การศึกษาลักษณะโมเลกุลของก๊าซโดยใช้การเลี้ยวเบนของคลื่นอิเล็กตรอน การวัดค่าไดโพลโมเมนต์ทั้งทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็ก การศึกษาลักษณะแถบพลังงาน(3) ทำให้มีข้อมูลเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลในผลึก ตลอดจนลักษณะการกระจายของประจุในผลึก นักเคมีมองลักษณะการที่อะตอมของธาตุมาจับตัวกันเกิดเป็นโมเลกุลเป็นผลึกว่า เกิดจากการสร้างพันธะ(bonds)ระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล การพิจารณาโครงสร้างของสารโดยใช้พันธะนั้นมีจุดเริ่มต้นจากการที่พบว่า อะตอมที่มีอิเล็กตรอนเต็มในชั้นพลังงานนอกสุด(valence shell) จะมีเสถียรภาพมาก เพื่อให้อะตอมทำไปมีเสถียรภาพอะตอมจึงมีการปรับตัวเองโดยการให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกับอะตอมอื่น เพื่อให้มีอิเล็กตรอนเต็มชั้นพลังงานนอกสุด ทำให้เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์(covalent bond) ขึ้น

2.1 พันธะเคมี (chemical bonds)

พันธะเคมีแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ พันธะโลหะ(metallic bonds) เป็นพันธะเนื่องจากอำนาจไฟฟ้าสถิต(electrostatic bonds) และพันธะโควาเลนต์ การจำแนกพันธะเคมีออกเป็น 3 ประเภทเช่นนี้ มักจะไม่สามารถจำแนกได้อย่างเด็ดขาดลงไปว่า เป็นพันธะชนิดใด แม้ว่าจะมีการนิยามชนิดของพันธะไว้อย่างชัดเจนว่า พันธะแต่ละชนิดต้องมีคุณสมบัติอย่างไรบ้าง

2.1.1 พันธะโลหะ(metallic bonds)

ในโลหะ เนื่องจากอะตอมของโลหะมีแนวโน้มที่จะให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมของธาตุอื่น เพื่อให้อะตอมมีการจัดตัวของอิเล็กตรอนในลักษณะที่ทำให้เสถียรมากที่สุด ทำให้มีอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมากเคลื่อนที่ไปในสารได้อย่างสะดวก ส่วนอะตอมของธาตุที่เป็นโลหะเองก็จะอยู่ในสภาพที่เป็นไอออนบวก ทำให้มีแรงดึงดูดกันระหว่างอิเล็กตรอนที่เป็นอิสระเหล่านี้กับไอออนบวก ทำให้อะตอมของโลหะอยู่ด้วยกันในลักษณะที่เป็นก้อนผลึกได้และมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี เหนียว ตีแผ่เป็นแผ่นหรือยืดเป็นเส้นยาวได้

2.1.2 พันธะเนื่องจากการเกิดอำนาจไฟฟ้าสถิต (electrostatic bonds)

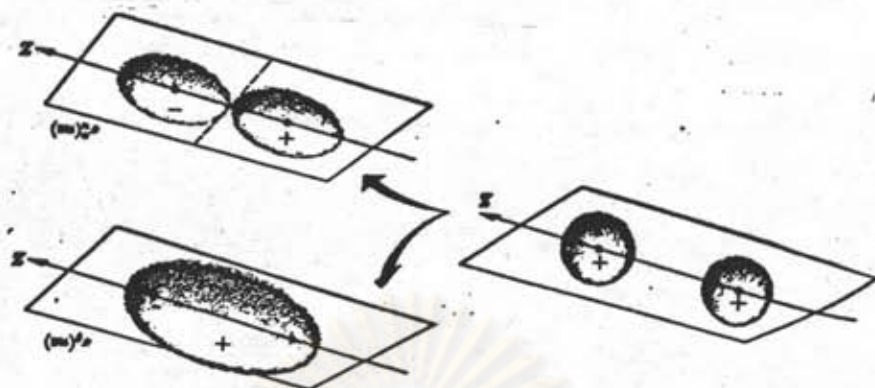
พันธะที่เกิดเนื่องจากการเกิดอำนาจไฟฟ้าสถิต (electrostatic bonds) เป็นพันธะที่มีความแข็งแรงมาก พันธะประเภทนี้ที่มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดเป็นโมเลกุลได้แก่พันธะไอออนิก (ionic bonds) ซึ่งเกิดจากไอออนต่างชนิดกัน มีแรงดึงดูดที่เป็นแรงคูลอมบ์ (Coulomb force) โดยไอออนบวกเกิดจากธาตุที่เป็นโลหะซึ่งมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อย เพื่อปรับตัวให้มีเสถียรภาพมากขึ้น อะตอมของโลหะมักให้อิเล็กตรอนแก่ธาตุอื่น ทำให้ตัวมันเองมีสภาพเป็นประจุบวก ส่วนพวกอโลหะมีแนวโน้มที่จะรับอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นมา เพื่อให้ชั้นพลังงานชั้นนอกสุดของอะตอมมีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม ซึ่งจะทำให้มีเสถียรภาพมาก ทำให้พบว่า อะตอมของอโลหะเปลี่ยนสภาพเป็นไอออนลบ ซึ่งถ้าอยู่ใกล้กับไอออนบวกจะมีการดูดกัน ทำให้เกิดเป็นพันธะไอออนิกขึ้น ส่วนสารที่ประกอบด้วยธาตุที่เป็นโลหะเท่านั้นจะเกิดเป็นพันธะโลหะ ในขณะที่พวกธาตุที่เป็นอโลหะซึ่งมีความต้องการวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากมีการสร้างพันธะโควาเลนซ์ ในโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) พบว่าทั้งไอออนของโซเดียม (Na^+) และ ไอออนของคลอไรด์ (Cl^-) จะสร้างพันธะที่มีความแข็งแรงมาก พบว่า Na^+ และ Cl^- จะอยู่ชิดกันมาก แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนที่มีประจุตรงข้ามถึง 6 ตัว ทำให้เกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้นมาได้ ส่วนพันธะที่เกิดเนื่องจากการเกิดอำนาจไฟฟ้าสถิตแบบอื่น ได้แก่ พันธะที่เกิดระหว่างไอออนกับโมเลกุลที่มีขั้ว (dipole molecule) ซึ่งเป็นพันธะระหว่างไอออนกับไดโพล (ion-dipole bonds)

2.1.3 พันธะโควาเลนซ์ (covalent bonds)

ในการเกิดพันธะแบบโควาเลนซ์นั้น อะตอมคู่หนึ่งอาจสร้างพันธะโควาเลนซ์ร่วมกันได้โดยใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2, 4 หรือ 6 อิเล็กตรอนก็ได้ ออร์บิทัลที่ใช้ในการสร้างพันธะอาจเป็นออร์บิทัลเต็มที่มีอยู่ในขณะที่อะตอมอยู่อย่างอิสระ (atomic orbitals) เช่น s, p, d, f, ... โดยตรง หรืออาจเกิดจากการผสมกันของออร์บิทัล s, p, d, f, ก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่า การใช้ออร์บิทัลแบบใด จะทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานน้อยที่สุด (ระบบเสถียรที่สุด) การพิจารณาว่า ออร์บิทัลแบบใดที่ใช้ในการสร้างพันธะโควาเลนซ์แล้วทำให้ระบบเสถียรมากที่สุดนั้น พิจารณาได้โดยการใช้กลศาสตร์ควอนตัมช่วยในการพิจารณา

ถ้าเราพิจารณาพันธะที่เกิดระหว่างอะตอม 2 อะตอมให้เป็น A กับ B ถ้าอะตอมทั้ง 2 เป็นอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันที่ไม่เป็นโลหะ เราอาจจะบอกได้ทันทีว่า พันธะเดิมที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนซ์ แต่เมื่ออะตอมทั้ง 2 เป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน ความสามารถในการดึงเอาอิเล็กตรอนจากภายนอกมาใช้ เพื่อให้ชั้นพลังงานชั้นนอกสุดมีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม จะไม่เท่ากัน ทำให้พันธะที่เกิดขึ้นไม่เป็นพันธะโควาเลนซ์อย่างแท้จริง

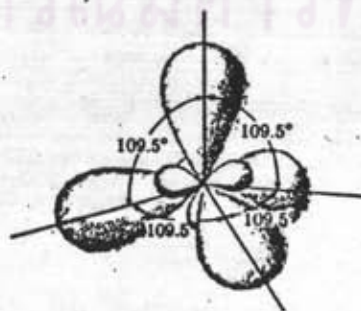
โดยจะมีสภาพการเป็นพันธะ ไอออนิกรามอยู่ด้วย



(a) ออร์บิทัลของโมเลกุลที่เกิดจากออร์บิทัล s ของอะตอมเดิม



(b) ออร์บิทัลของโมเลกุลที่เกิดจากออร์บิทัล p_z ของอะตอมเดิม
รูปที่ 2.1 แสดง ออร์บิทัลของโมเลกุล (Molecular orbital) ในโมเลกุลที่ประกอบด้วย
อะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน 2 อะตอม

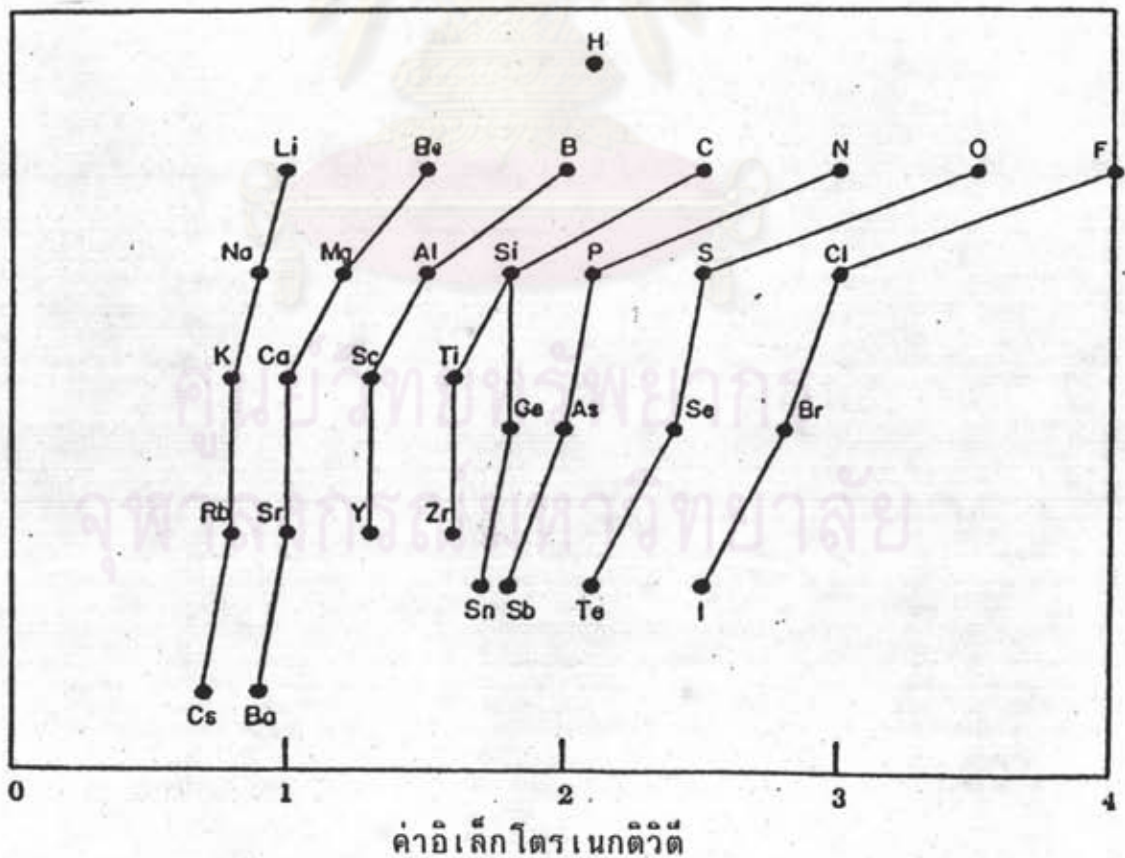


รูปที่ 2.2 แสดงฟังก์ชันคลื่นที่เกิดจากการไฮบริดเซชันแบบ sp^3

2.2 ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity)

และ ฮีทออฟฟอร์เมชัน (heat of formation) (4)

เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดมีจำนวนโปรตอนที่มีนิวเคลียส จำนวนอิเล็กตรอนในคอร์ไม่เท่ากัน ทำให้อะตอมของธาตุต่างชนิดกันมีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนจากภายนอกมาใช้ในการสร้างพันธะมีค่าไม่เท่ากันระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนเหล่านี้ในธาตุต่างชนิดกันจะต่างกันด้วย การกำหนดค่าความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนในการสร้างพันธะเคมี เรียกว่า ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) เป็นปริมาณสัมพันธ์ ธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมาก จะสามารถดึงดูดเอาอิเล็กตรอนเข้าไปใกล้นิวเคลียสได้มากกว่าธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีน้อย ในการสร้างพันธะเพื่อให้เกิดเป็นผลึก ถ้าอิเล็กตรอนคู่ที่มาสร้างพันธะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีใกล้เคียงกัน และอะตอมนั้นไม่ใช่อะตอมของธาตุที่เป็นโลหะ จะได้ผลึกที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเดียวกันกับที่พบในสารประกอบโควาเลนต์ซึ่งมักจะพบว่า แต่ละอะตอมจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 4 อะตอม ในขณะที่โครงสร้างผลึกที่เกิดจากอะตอมของธาตุต่างชนิดกันที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่างกันมาก ๆ จะมีการสร้างพันธะที่มีความเป็นไอออนิกมาก และมักพบว่า อะตอมในธาตุชนิดนี้จะถูกล้อมรอบด้วยธาตุต่างชนิดกันที่อยู่ใกล้ที่สุด 6 อะตอม



รูปที่ 2.3 แสดงค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุต่างๆ (1)

การพิจารณาปัญหาของพลิง ถ้าเราใช้กลศาสตร์ควอนตัมในการพิจารณาจะมีความยุ่งยากมาก พอลิง (Pauling) จึงเลือกปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์มาเป็นตัวกำหนดค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี ถ้าพิจารณาโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม 2 อะตอม (diatomic molecule) ที่เกิดจากธาตุชนิดเดียวกัน เรานิยามฮีทออฟฟอร์เมชัน (heat of formation, D_{AB}) ว่าเป็นพลังงานที่เกิดจากอะตอม A และ B ที่อยู่ในสถานะก๊าซมารวมกัน ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลขึ้นมา ในกรณีที่ A และ B เป็นธาตุต่างชนิดกันพบว่า

$$D_{AB} > \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} \dots\dots\dots(2.2.1)$$

พลังงานส่วนที่เกินมา (extraionic energy, Δ_{AB}) ซึ่งมีค่าเป็น

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} \dots\dots\dots(2.2.2)$$

ทั้งนี้อธิบายได้ว่า พลังงานส่วนที่เกินมานี้เป็นส่วนที่เกิดจากการที่อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีสูง ใช้ในการกระตุ้นเอาอิเล็กตรอนออกจากอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีต่ำกว่า พลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy) ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเอาอิเล็กตรอนจากอะตอมดังกล่าวออกมา จึงเกี่ยวข้องกับค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีและฮีทออฟฟอร์เมชัน ในอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนหลายตัวค่าพลังงานไอออไนเซชันที่ใช้ในการดึงวาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวแรกออกจากอะตอมจะน้อยกว่า ค่าพลังงานที่ใช้ในการดึงวาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวที่ 2 ออกจากไอออนบวก พลังงานที่ใช้ในการดึงวาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวถัดไปออกมาจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ

ถ้าให้ X_A , X_B เป็นค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม A และ B ตามลำดับ พอลิง ได้ให้ความสัมพันธ์ของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีกับค่าพลังงานที่เกินมานี้ไว้ว่า

$$\Delta_{AB} = -23M(X_A - X_B)^2 \dots\dots\dots(2.2.3)$$

โดยที่ M เป็นจำนวนพันธะที่มีอยู่ในสาร 1 โมล ในกรณีของสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด ซึ่งมีสูตรโดยทั่วไปเป็น $A^m B^{a-n}$ พอลิง ได้นิยามค่าฮีทออฟฟอร์เมชัน H_{AB} ในรูปค่าพลังงานที่เกินมาเป็น

$$\Delta H_{AB} = -\Delta_{AB} + 55.4n_N + 26.0n_O \dots\dots\dots(2.2.4)$$

โดยที่ n_N จะมีค่าเป็น 1 เมื่อมีอะตอมของไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบด้วย และจะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อไม่มีอะตอมของไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ในทำนองเดียวกัน n_O จะมีค่าเป็น 1 เมื่อมีอะตอมของออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบ และจะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อไม่มีอะตอมของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ การที่ต้องมี 2 เทอมสุดท้ายซึ่งอาจเรียกว่า เป็นเทอมที่มาแก้ไขค่าฮีทออฟฟอร์เมชันมีความถูกต้องมากขึ้น (correction term) ก็เพราะว่า การที่จะได้ความสัมพันธ์ (4.2.4) มานั้นพอลิงได้ใช้สมมุติฐานว่า การสร้างพันธะ

ระหว่างอะตอมแต่ละคู่จะมีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยว(single bond) แต่จากการศึกษาพันธะเคมีที่มีอะตอมของออกซิเจนและไนโตรเจนเข้าไปร่วมด้วยมักจะพบว่า พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะคู่(double bonds) และพันธะสาม(triple bonds) จึงต้องมีการแก้ด้วยเทอม 2 เทอมดังกล่าว

การนิยามค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี นอกจากการนิยามโดยใช้ค่าอิเล็กโตรโพสิทีฟเมซันดิงที่พอถึงได้นิยามไว้แล้ว ยังมีผู้นิยามโดยใช้พลังงานไอออไนเซชัน(I) และ ค่าอิเล็กตรอนอัฟฟินิตี(electronaffinity, A) ซึ่งเป็นพลังงานที่อะตอมปลดปล่อยออกไปหลังจากรับเอาอิเล็กตรอนมาจากภายนอก 1 ตัว โดย

$$X = \frac{(I+A)}{2} \dots\dots\dots(2.2.5)$$

ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่ได้จากแต่ละทฤษฎี สามารถใช้เป็นตัวชี้ที่จะบอกให้ทราบว่า พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมแต่ละคู่มีความเป็นไอออนิกมากน้อยเพียงใด ทั้งนี้โดยพิจารณาได้จากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมคู่ที่สร้างพันธะ แต่การบอกสภาพความเป็นไอออนิกดังกล่าวไม่ชัดเจน จึงต้องมีการนิยามปริมาณที่จะบอกสภาพความเป็นไอออนิกขึ้นมาใหม่

2.3 ความเป็นไอออนิก(ionicity)(7)

พอถึงได้นิยามปริมาณที่จะบอกถึงอัตราส่วนของความเป็นไอออนิกของพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอม A กับ B ซึ่งเรียกว่า ไอออนิกซิตี (ionicity, $f_i(AB)$) ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี($X_A - X_B$) โดยให้อัตราส่วนดังกล่าวนี้มีค่าอยู่ระหว่าง 0 และ 1

$$f_i(AB) = f_i(BA) \dots\dots\dots(2.3.1)$$

$$0 \leq f_i \leq 1 \dots\dots\dots(2.3.2)$$

โดยให้มีค่าเป็น

$$f_i(AB) = 1 - \exp \left\{ -\frac{(X_A - X_B)^2}{4} \right\} \dots\dots\dots(2.3.3)$$

ผลจากการนิยามค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีและค่าความเป็นไอออนิกของพอถึง ทำให้เราสามารถอธิบายสมบัติต่างๆของสารได้ดีขึ้น ค่าเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 เมื่อพิจารณา คู่กันกับตารางธาตุในรูปที่ 2.4 จะเห็นว่า ธาตุในคาบ(period)เดียวกัน ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจะเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา ดังนั้นเมื่อธาตุจากทางซ้ายและทางขวาของตารางธาตุมาสร้างพันธะกัน จะได้พันธะที่มีความเป็นไอออนิกสูงกว่าพันธะที่เกิดจากธาตุที่อยู่กลางๆคาบ ถ้าพิจารณาตามแนวตั้งธาตุที่อยู่ในหมู่(group)เดียวกัน ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจะลดลงจากบนลงล่าง ทำให้ธาตุที่มีเลขควอนตัม(principal quantum number, n) มีค่าน้อยๆ

H ¹																	He ²																																																																																																		
1s																	1s ²																																																																																																		
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰																																																																																																		
2s	2s ²											2s ² 2p	2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶																																																																																																	
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸																																																																																																		
3s	3s ²											3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶																																																																																																		
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶																																																																																																		
4s	4s ²	3d	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶																																																																																																		
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴																																																																																																		
5s	5s ²	4d	4d ²	4d ⁴	4d ³	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ¹⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶																																																																																																		
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶																																																																																																		
6s	6s ²	5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁹	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶																																																																																																		
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	<table border="1"> <tr> <td>Ce⁵⁸</td> <td>Pr⁵⁹</td> <td>Nd⁶⁰</td> <td>Pm⁶¹</td> <td>Sm⁶²</td> <td>Eu⁶³</td> <td>Gd⁶⁴</td> <td>Tb⁶⁵</td> <td>Dy⁶⁶</td> <td>Ho⁶⁷</td> <td>Er⁶⁸</td> <td>Tm⁶⁹</td> <td>Yb⁷⁰</td> <td>Lu⁷¹</td> </tr> <tr> <td>4f¹</td> <td>4f²</td> <td>4f³</td> <td>4f³</td> <td>4f⁶</td> <td>4f⁷</td> <td>4f⁷</td> <td>4f⁸</td> <td>4f¹⁰</td> <td>4f¹¹</td> <td>4f¹²</td> <td>4f¹³</td> <td>4f¹⁴</td> <td>4f¹⁴</td> </tr> <tr> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> </tr> <tr> <td>Th⁹⁰</td> <td>Pa⁹¹</td> <td>U⁹²</td> <td>Np⁹³</td> <td>Pu⁹⁴</td> <td>Am⁹⁵</td> <td>Cm⁹⁶</td> <td>Bk⁹⁷</td> <td>Cf⁹⁸</td> <td>Es⁹⁹</td> <td>Fm¹⁰⁰</td> <td>Md¹⁰¹</td> <td>No¹⁰²</td> <td>Lr¹⁰³</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>5f²</td> <td>5f³</td> <td>5f⁴</td> <td>5f⁶</td> <td>5f⁷</td> <td>5f⁷</td> <td>5f⁷</td> <td>5f¹⁰</td> <td>5f¹¹</td> <td>5f¹⁰</td> <td>5f¹⁰</td> <td>5f¹⁰</td> <td>5f¹⁰</td> </tr> <tr> <td>6d²</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> </tr> <tr> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> </tr> </table>															Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹	4f ¹	4f ²	4f ³	4f ³	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³	-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁷	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰	6d ²	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²
Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹																																																																																																						
4f ¹	4f ²	4f ³	4f ³	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴																																																																																																						
6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²																																																																																																						
Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³																																																																																																						
-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁷	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰	5f ¹⁰																																																																																																						
6d ²	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d																																																																																																						
7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²																																																																																																						
7s	7s ²	6d																																																																																																																	

รูปที่ 2.4 แสดงตารางธาตุและการจัดตัวของวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมที่เป็นกลาง (2)

สามารถสร้างโมเลกุลที่มีความเป็นไอออนิกได้ดีกว่า ค่าความเป็นไอออนิกนี้ยังใช้อธิบายสาเหตุที่ทำให้พันธะระหว่างซิลิกอน(Si) กับคาร์บอน(C) มีค่าพลังงานพันธะมากกว่า ค่าเฉลี่ยของพลังงานพันธะระหว่างอะตอมซิลิกอนด้วยกัน(Si-Si) และพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนด้วยกัน (C-C)ทั้งนี้อธิบายได้ว่าเกิดจาก พันธะระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอน(Si-C) มีความเป็นไอออนิก โดยพบว่า พันธะระหว่างคาร์บอนด้วยกันมีพลังงานพันธะเป็น 83.1 kcal/mole พันธะระหว่างซิลิกอนด้วยกันมีพลังงานพันธะเป็น 42.2 kcal/mole และพบว่า พันธะระหว่างซิลิกอนและคาร์บอนมีพลังงานพันธะเป็น 69.3 kcal/mole นอกจากนี้ยังพบว่า โลหะที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะมีค่าเอนัลฟังก์ชัน (work function) สูงด้วย

ค่าความเป็นไอออนิกตามสมการ(2.3.3) ใช้ได้กับผลึกที่ประกอบด้วยโมเลกุลของธาตุ 2 ชนิดที่มีสูตรทั่วไปเป็น $A^+ B^{n-}$ ซึ่งเดิมเข้าใจว่า อะตอมในสารเหล่านี้จะล้อมรอบด้วยอะตอมอื่นที่อยู่ใกล้ที่สุดไม่เกิน 4 โดยถ้าจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอน N มีค่าน้อยกว่า 4 แต่ละอะตอมจะมีการสร้างพันธะกับอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด N อะตอม ถ้า N มีค่ามากกว่า 4 แต่ละอะตอมจะมีการสร้างพันธะกับอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 8-N อะตอมนั้นไม่เป็นจริงเสมอไป และมักพบเสมอว่า จำนวนอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุดมีจำนวนมากกว่าจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอน พอถึงอธิบายว่า เกิดมีการสร้างพันธะแบบที่เรียกว่า รีโซเนติง(resonating bond) ขึ้น พันธะดังกล่าวสามารถเปลี่ยนตำแหน่งได้คล้ายกับการเคลื่อนที่ได้ และได้นิยามค่าความเป็นไอออนิกของโมเลกุลที่มีพันธะชนิดนี้ว่ามีค่าเป็น f_i โดยที่

$$1-f_i = \frac{N}{M} (1-f_1) = f_2 \dots \dots \dots (2.3.4)$$

f_2 เป็นค่าที่บอกความเป็นโควาเลนซ์(degree of covalency)

จาก (2.3.4) อาจเขียนได้เป็น

$$f_i = 1 - \frac{N}{M} (1-f_1) \dots \dots \dots (2.3.5)$$

โดยที่ M เป็นจำนวนพันธะที่อะตอม A ซึ่งมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอน N สร้างขึ้น สมการ (2.3.4) และ (2.3.5) ใช้ได้เมื่อ $N \leq M$

นอกจากนี้ยังมีการนำผลจากทฤษฎีของพอลิง ไปจำแนกชนิดของสารตามลักษณะโครงสร้างผลึก โดยจากการทดลองเราพบว่า ในโลหะมักมีโครงสร้างผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวในลักษณะที่ทำให้แต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น 6 หรือ 8 อะตอมเช่นเดียวกับพวกฉนวน ในขณะที่พวกสารกึ่งตัวนำมักมีโครงสร้างผลึกในลักษณะที่แต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่นที่อยู่ใกล้ 4 อะตอม ซึ่งเกิดจากการเกิดไฮบริไดเซชัน (hybridization) แบบ sp^3

2.4 ไฮบริไดเซชัน(hybridization)(4)

ในขณะที่อะตอมอยู่ในสภาวะที่เป็นอิสระ ไม่มีการสร้างพันธะร่วมกับอะตอมอื่น เราสามารถอธิบายสมบัติต่างๆ ของอิเล็กตรอนในรูปของวงโคจรหรือออร์บิทัล(orbital) ที่กำหนดด้วยเลขควอนตัม (principal quantum number, n) และเลขโมเมนตัมเชิงมุมของวงโคจร(angular momentum quantum number, l) โดยที่ n มีค่าเป็น 1, 2, 3, ... โดยจะสอดคล้องกับชั้นพลังงานที่ K, L, M, ... ตามลำดับ ส่วน l จะมีค่าเป็น 0, 1, 2, ..., $n-1$ โดยจะสอดคล้องกับชั้นพลังงานย่อยที่ s, p, d, ... ตามลำดับ แต่เมื่ออะตอมมีการสร้างพันธะกับอะตอมอื่น อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจะต่างไปจากในขณะที่อะตอมอยู่ในสภาวะที่เป็นอิสระ ลักษณะวงโคจรของอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนไป การอธิบายสมบัติต่างๆ ของอิเล็กตรอน ทำได้โดยใช้วงโคจรที่รวมเอาลักษณะวงโคจรในขณะเป็นอะตอมอิสระหลายวงโคจรเข้าด้วยกัน เรียกการรวมลักษณะวงโคจรหลายๆ วงโคจรเข้าด้วยกันเช่นนี้ว่า ไฮบริไดเซชัน (hybridization)

การเกิดไฮบริไดเซชันเกิดได้หลายแบบเช่น sp^2 , sp^3 ฯลฯ และแต่ละแบบจะทำให้เมื่อใช้ในการสร้างพันธะแล้วความยาวพันธะจะไม่เท่ากัน มักพบว่า ในกรณีการสร้างพันธะ C-H ของคาร์บอน(C) และไฮโดรเจน(H) ความยาวพันธะซึ่งเป็นระยะระหว่างนิวเคลียสของอะตอมคู่ที่สร้างพันธะจะมีค่ามากที่สุดเมื่อวาเลนซ์อิเล็กตรอนของคาร์บอนเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 ซึ่งเมื่อมีการสร้างพันธะจะทำให้เกิดพันธะแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) การไฮบริไดเซชันที่ทำให้เกิดความยาวพันธะที่น้อยลงถัดลงไปได้แก่แบบ sp^2 และ sp ซึ่งจะทำให้เกิดพันธะแบบไตรโกนอล (trigonal) และ ไดโกนอล (digonal) ตามลำดับ

โดยทั่วไปแล้วในขณะที่อะตอมเกิดไฮบริไดเซชันระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะไม่ได้อยู่ที่สถานะพื้น(ground state) เช่นในคาร์บอนที่อยู่ในรูปเพชร ในขณะที่อะตอมอยู่อย่างอิสระการจัดตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม จะทำให้อะตอมอยู่ในสถานะพื้นมีการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนในอะตอมเป็น $2s^2 2p^2$ แต่เมื่อจะการสร้างพันธะจะมีการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น $2s 2p^3$ โดยที่เลขที่อยู่หน้า s หรือ p ($l=0$ หรือ $l=1$) เป็นค่าเลขควอนตัมที่มีค่ามากที่สุด ตัวเลขที่อยู่ข้างบนเรียงไปทางขวาของ s, p จะบอกจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่ในแต่ละชั้นพลังงานย่อยเหล่านั้น นั่นคือ ในการเกิดไฮบริไดเซชันอะตอมต้องใช้พลังงาน 5-10 eV/atom ในการยกอิเล็กตรอนไปอยู่ในสถานะไฮบริไดเซชันพลังงานเหล่านี้ได้จากการที่อะตอมเหล่านั้นมีอันตรกิริยากับอะตอมใกล้เคียง ซึ่งเมื่อรวมค่าพลังงานสุทธิที่อะตอมใช้ในการยกระดับพลังงานของอะตอมให้อยู่ในสถานะไฮบริไดเซชันกับพลังงานที่ต้องปลดปล่อยออกมาเนื่องจากการเกิดพันธะกับอะตอมข้างเคียงแล้ว จะทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าลดลง 1 eV/electron เมื่ออะตอมอยู่ในสภาวะที่

เกิดไฮบริดเซชันแล้วค่าพลังงานไอออนไนเซชันซึ่งใช้ในการกระตุ้นวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะไฮบริดเซชันแบบเดียวกันออกไปจะมีค่าเท่ากัน

2.5 ค่าความเป็นไอออนิกตามทฤษฎีของคูลสัน(7)

(Coulson's Theory or Valence Bond Theory)

การกำหนดค่าความเป็นไอออนิก นอกจะกำหนดตามทฤษฎีของพอลิงแล้ว คูลสัน (Coulson) ยังได้อธิบายค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีและค่าความเป็นไอออนิกในรูปของออร์บิทัลของโมเลกุล ซึ่งใช้ในการศึกษาสารประกอบ $A^+ B^{n-}$ โดยอาศัยแนวความคิดของมัลลิเกน(Mulliken) ซึ่งกำหนดไว้ว่า ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเป็นปริมาณโดยตรงกับปริมาณอันหนึ่ง ให้เป็น α โดยในกรณีของอะตอม A

$$\alpha_A(Q) = \frac{I_A + E_A}{2} \dots\dots\dots(2.5.1)$$

โดยที่ I_A และ E_A เป็นค่าพลังงานไอออนไนเซชัน และค่าอิเล็กตรอนอัมฟินีตี ตามลำดับ ค่าที่กำหนดข้างต้นนั้นรวมเอาข้อมูลเฉพาะที่เกี่ยวข้องกับอะตอมที่เป็นอิสระเป็นกลางเท่านั้น แต่อะตอมจริงที่เกี่ยวข้องในการเกิดพันธะที่อยู่ในโมเลกุลที่ก่อตัวเป็นผลึกขึ้นมา นั้นจะมีประจุสุทธิที่อะตอม A เป็น Q ซึ่งจะทราบได้จากการทดลอง ดังนั้นค่าที่เราจะใช้จึงต้องเป็น

$$\alpha_A(Q) = \alpha_A + \alpha'_A Q \dots\dots\dots(2.5.2)$$

เพื่อที่จะหาว่า Q มีค่าเป็นเท่าไร และการกระจายของอิเล็กตรอนในผลึก $A^+ B^{n-}$ มีลักษณะเป็นอย่างไร เราจะให้ ψ_A และ ψ_B เป็นออร์บิทัลแบบ sp^3 ซึ่งพร้อมที่จะสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล ให้ (ψ_A, ψ_B) เป็นฟังก์ชันคลื่นของแฮมิลโตเนียน H ที่มี

$$\begin{aligned} H_{11} &= \alpha_A(Q) \\ H_{12} &= H_{21} = \beta \dots\dots\dots(2.5.3) \\ H_{22} &= \alpha_B(-Q) \end{aligned}$$

เนื่องจากโมเลกุลเป็นกลาง ดังนั้น $Q_A = Q = -Q_B$ ค่า α'_A, α'_B ตามนิยามของมัลลิเกนพิจารณาได้จากพลังงานไอออนไนเซชันของอะตอมที่เป็นกลาง และอะตอมที่มีประจุเป็น $+1$ และจากค่าอิเล็กตรอนอัมฟินีตี ส่วนค่า β ซึ่งเกิดจากการที่ฟังก์ชันคลื่นจากอะตอม A และ B มีการซ้อนทับกันเป็นฟังก์ชันของเลขควอนตัมเฉลี่ย ดังนั้นเพชร โบรอนไนไตรด์(BN) เบริลเลียมออกไซด์(BeO) β จะมีค่าเท่ากัน เพื่อให้ง่ายจะพิจารณาค่า β จากธาตุในหมู่ที่ 4 เท่านั้น และจะใช้สัญลักษณ์ $\beta(IV)$ ค่า $\beta(IV)$ ความจริงแล้วก็คือค่าพลังงานสุทธิของอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ ซึ่งมี 2 ตัวต่อ 1 พันธะจากการทดลองทางเคมี

$$\beta(BeO) = \beta(BN) = \beta(C) = -40 \text{ kcal/mol} = -1.76 \text{ eV} \dots\dots\dots(2.5.4)$$

ส่วน $\rho(\text{Si}) = -1.05 \text{ eV}$ ให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่มาสร้างพันธะเป็น

$$\psi = P^{-1/2} (\psi_A + \lambda \psi_B) \dots\dots\dots(2.5.5)$$

$$P = 1 + \lambda^2 \dots\dots\dots(2.5.6)$$

จากสมการไฮรดิ้งเจอร์จะได้

$$\alpha_A - E + \lambda \rho = 0 \dots\dots\dots(2.5.7)$$

$$\rho + \lambda(\alpha_B - E) = 0 \dots\dots\dots(2.5.8)$$

จะเห็นว่าอัตราส่วนของประจุที่อยู่ต่ออะตอม A ต่อประจุที่อยู่ต่ออะตอม B เป็น P^{-1} ต่อ λ^2/P เราใช้อัตราส่วนนี้ในการคำนวณหาค่า Q ซึ่งจะทำให้ได้สมการของ λ ในรูป

$$\rho \lambda^4 + J \lambda^3 + K \lambda - \rho = 0 \dots\dots\dots(2.5.9)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{โดยที่ } J &= \alpha_0 + N\alpha' \\ K &= \alpha_0 - (8-N)\alpha' \\ \alpha_0 &= \alpha_A - \alpha_B \\ \alpha' &= \alpha'_A + \alpha'_B \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2.5.10)$$

จากการทดลองปรากฏว่า ค่า α_A, α'_A จะมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วน ρ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ α_0 ทำให้ได้ค่า

$$\lambda^2 = \frac{[(8-N)\alpha' - \alpha_0]}{(N\alpha' + \alpha_0)} \dots\dots\dots(2.5.11)$$

คลื่นได้นิยามความเป็นไอออนิก ที่ใช้กับสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดที่มีสูตรเป็น $A^N B^{8-N}$ เป็นค่าความแตกต่างของความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ในการสร้างพันธะที่อะตอมหนึ่ง (B) เทียบกับอีกอะตอมหนึ่ง (A) เนื่องจากในที่นี้เราให้ความน่าจะเป็นที่จะพบประจุที่ A เป็น P^{-1} ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบประจุที่ B จึงเป็น $1-P^{-1}$ ค่าความเป็นไอออนิก $f_i (AB)$ จึงเป็น $f_i (AB) = 1-2P^{-1}$

$$= \frac{(\lambda^2 - 1)}{(\lambda^2 + 1)}$$

$$f_i (A^N B^{8-N}) = \frac{1-1N}{4} \dots\dots\dots(2.5.12)$$

การนิยามค่าความเป็นไอออนิกตามสมการ (2.5.12) ทำให้สามารถใช้ทำนายโครงสร้างผลึกของสารได้

2.6 การทำนายโครงสร้างผลึกโดยใช้ทฤษฎีพันธะเคมี

การทำนายการเกิดโครงสร้างผลึกชนิดต่างๆโดยใช้ทฤษฎีพันธะเคมี ช่วยให้เรามองเห็นได้ว่า การเกิดผลึกแบบต่างๆมีสาเหตุเกิดจากอะไร ทฤษฎีนี้จึงน่าจะทำนายโครงสร้างแบบต่างๆได้

2.6.1 การทำนายโครงสร้างผลึกโดยใช้พลังงานยึดเหนี่ยว (8)

การทำนายลักษณะ โครงสร้างผลึกที่ถูกต้องควรเริ่มจากการสร้างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนโดยสมมติว่า ในผลึกนั้นมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวก่อน แล้วจึงทำนายความหนาแน่นประจุที่ตำแหน่งต่างๆจากนั้นจึงสร้างโพเทนเชียล (potential) ขึ้นมา แล้วนำไปสร้างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนตัวนี้ใหม่ โดยเอาผลที่เกิดจากอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนตัวอื่นมาพิจารณาด้วย จากนั้นจึงหาค่าพลังงานรวม ค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกเลือกได้จากค่าที่ทำให้พลังงานในสถานะพื้นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในโครงผลึกมีค่าต่ำสุด จากนั้นจึงเริ่มคำนวณใหม่โดยใช้โครงสร้างแบบอื่นบ้าง ทำทุกๆ โครงสร้างที่คิดว่าอาจเกิดขึ้นได้ โครงสร้างที่ทำให้พลังงานที่สถานะพื้นของอิเล็กตรอนมีค่าต่ำสุดเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่ควรเกิดขึ้นในธรรมชาติ แต่ไม่มีใครใช้วิธีนี้ในการหาโครงสร้างผลึกของสาร เนื่องจากขั้นตอนในการคำนวณมีมากเกินไป และเมื่อพิจารณาค่าพลังงานที่ยึดเหนี่ยวเอาอิเล็กตรอนไว้ในผลึก พลังงานดังกล่าวจะมีค่าประมาณ 1 eV/electron เหมือนกันหมดไม่ว่าผลึกนั้นจะเกิดพันธะแบบโควาเลนต์ แบบไอออนิก หรือแบบโลหะ ความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยว (cohesive energy) ของพันธะต่างๆเหล่านี้มีค่าในช่วง 0.1 eV/electron ซึ่งเป็นค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานยึดเหนี่ยว ทำให้เราไม่สามารถใช้วิธีการนี้ในการทำนายโครงสร้างผลึกได้ บอร์น (Born) และ เมเยอร์ (Mayer) ได้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้สมมุติฐานที่ว่า ถ้ามีความเป็นไอออนิกอยู่ในพันธะก็จะถือว่าอะตอมคู่ที่สร้างพันธะได้เปลี่ยนเป็นไอออน มีการจัดตัวของอิเล็กตรอนเต็มชั้นพลังงาน พลังงานที่เกี่ยวข้องจะเป็นพลังงานศักย์ไฟฟ้าสถิตและพลังงานที่เกิดจากการผลักกันระหว่างคอร์ (core) แต่ปรากฏว่าค่าที่คำนวณได้นั้นไม่ตรงกับความเป็นจริง

2.6.2 การทำนายโครงสร้างผลึกของมูเซอร์ (Mooser) และ เบียร์สัน (Pearson) (7)

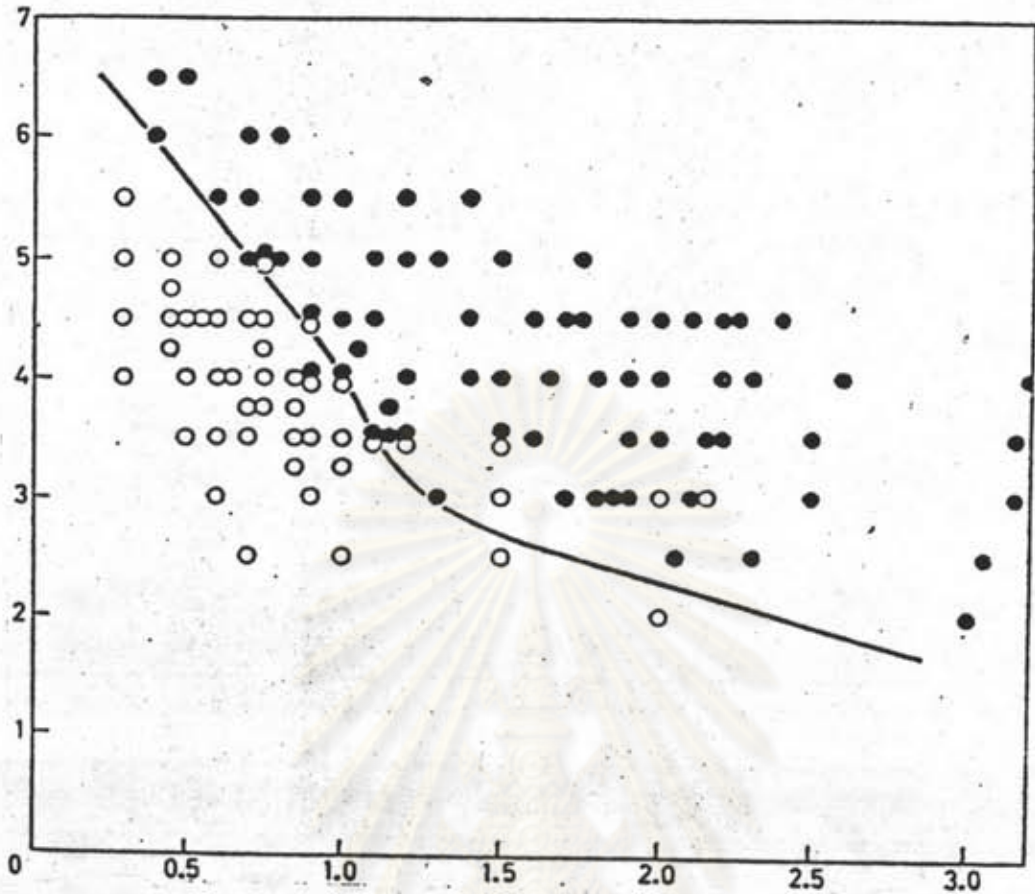
โดยจากการทดลองมักพบว่า ในโลหะมักมีโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่ทำให้แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 6 หรือ 8 ตัว เหมือนพวกฉนวน ในขณะที่พวกสารกึ่งตัวนำมักมีการสร้างให้แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 4 ตัว โดยแต่ละอะตอมจะมีการรับอิเล็กตรอนจากอะตอมข้างเคียงมา ทำให้มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเฉลี่ย 4 อิเล็กตรอนต่ออะตอมและอิเล็กตรอนเหล่านี้จะอยู่ในสถานะที่เกิดจากการไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 การที่จะเกิดลักษณะเช่นนี้ได้ต้องมีอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานย่อย s 1 อิเล็กตรอน จากชั้นพลังงานย่อย p 3 อิเล็กตรอน ถ้าไม่มีอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานย่อยดังกล่าวครบตามนี้ต้องอาศัยพลังงานจำนวนหนึ่ง ไปกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานย่อยที่อยู่ต่ำกว่าขึ้นมาให้ครบ หรือถ้ามีเกินก็ต้องอาศัยพลังงานอีก

จำนวนหนึ่งกระตุ้นตัวที่เกินออกไป และในอะตอมที่สร้างพันธะแบบไฮออนิกนั้น พลังงานดังกล่าว จะมีค่ามากกว่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นวาเลนซ์อิเล็กตรอนออกไปเพื่อสร้างพันธะไฮออนิก ไฮบริดเซชันแบบ sp^3 จึงไม่เกิดขึ้น พลังที่เกิดจากการเกิดพันธะไฮออนิกนั้น อิเล็กตรอนที่มีบทบาทในการสร้างพันธะมากที่สุด ได้แก่ อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานย่อย p ซึ่งมีอิเล็กตรอนครบ 6 ตัว ทำให้สามารถสร้างพันธะกับอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงได้ถึง 6 อะตอม

มุเซอร์และเบียร์สันได้สังเกตพบว่า องค์ประกอบที่มีอิทธิพลต่อการสร้างพันธะที่สำคัญมี 2 อย่างคือ การส่งผ่านอิเล็กตรอนให้แก่กันระหว่างอะตอมที่สร้างพันธะ อะตอมใดจะเป็นผู้ให้ หรือผู้รับขึ้นกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี ซึ่งเป็นไปตามที่พอลิง ได้นิยามขึ้นมา องค์ประกอบอื่นที่ 2 ได้แก่ แนวโน้มของการเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีเลขควอนตัมมากมีแนวโน้มที่จะเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ได้ยาก พันธะที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มที่จะเป็นพันธะโลหะมาก โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นจึงควรเป็นแบบโลหะ คือ แต่ละอะตอมจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่นอีก 8 อะตอม (octahedral coordinate) เมื่อพิจารณาตามการเปลี่ยนแปลงค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมคู่ที่สร้างพันธะ จะพบว่า ถ้าอะตอมคู่ที่สร้างพันธะมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่างกันมาก ค่าความเป็นไฮออนิกจะมีค่ามาก โครงสร้างผลึกที่ได้จะเกิดการที่แต่ละอะตอมสร้างพันธะในลักษณะที่ทำให้ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น 8 อะตอม มุเซอร์และเบียร์สันได้เขียนกราฟของค่าเฉลี่ยเลขควอนตัม (5) ของสารกับความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (ΔX) ของสารที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดที่มีสูตรเป็น $A^+ B^{3-}$ บวกว่า จุดที่ได้จากสารที่มีโครงสร้างผลึกที่แต่ละอะตอมมีอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 4 และ 8 อะตอมจะมีการแยกกันอยู่ ซึ่งพอที่จะลากเส้นแบ่งอย่างคร่าวๆ ได้ดังในรูปที่ 25 โดยจากแบ่งนี้จะพบว่า มีความผิดพลาดเกิดขึ้น 8 จุด จากทั้งหมด 100 จุด ซึ่งสอดคล้องกับคำนายข้างต้น เราสามารถนำกราฟนี้มาใช้ทำนายโครงสร้างของสารที่เราเตรียมขึ้นมาได้ โดยการหาค่า 5 และ ΔX (จากตาราง) แล้วนำมาเขียนลงในกราฟนี้ ถ้าจุดนี้อยู่ในส่วนบนขวาของเส้นแบ่ง ทำนายได้ว่าสารจะมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยอะตอมที่จัดเรียงตัวทำให้แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ข้างเคียง 8 อะตอม ถ้าตกอยู่ในส่วนซ้ายต่ำกว่าเส้นแบ่ง ทำนายได้ว่า สารจะมีโครงสร้างที่แต่ละอะตอมล้อมรอบด้วยอะตอมที่อยู่ข้างเคียง 4 อะตอม (tetrahedral coordinate)

2.7 ระดับพลังงานในพันธะเคมี (4)

การเกิดพันธะโควาเลนซ์ระหว่างอะตอม 2 อะตอม เกิดจากการที่อะตอมทั้ง 2 มีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ดังนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกใช้ในการสร้างพันธะนี้จึงสามารถเคลื่อนที่



ความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี

○ B₂ , B₄ , E₁ , tetrahedral coordinate

● octahedral coordinate

B₂ = ซิงค์เบลนด์ (สปาเลอร์ไรท์)

B₄ = เวอร์ทไฮท์

E₁ = ซาลโคไฟไรท์

รูปที่ 25 แสดงการจำแนกโครงสร้างของสารโดยใช้ทฤษฎีของพอลิง โดยมูเซอร์และเบียร์สัน(12)

ไปรอบๆอะตอมทั้ง 2 นี้ได้ พังค์ชันคลื่นที่ใช้อธิบายสมบัติต่างๆที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนที่ถูกใช้ในการสร้างพันธะจึงควรรวมเอาลักษณะของพังค์ชันคลื่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมทั้ง 2 ไว้ ถ้าเราให้ $\chi_a(\alpha)$ และ $\chi_a(\alpha')$ เป็นพังค์ชันคลื่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอนจากอะตอม α และ α' เราสามารถพิจารณาได้ว่า พังค์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนควรมีลักษณะอย่างไรจึงจะเรียกว่าอิเล็กตรอนนั้นถูกใช้ในการสร้างพันธะ และเมื่อใดจึงจะไม่มี การสร้างพันธะ ได้ดังนี้

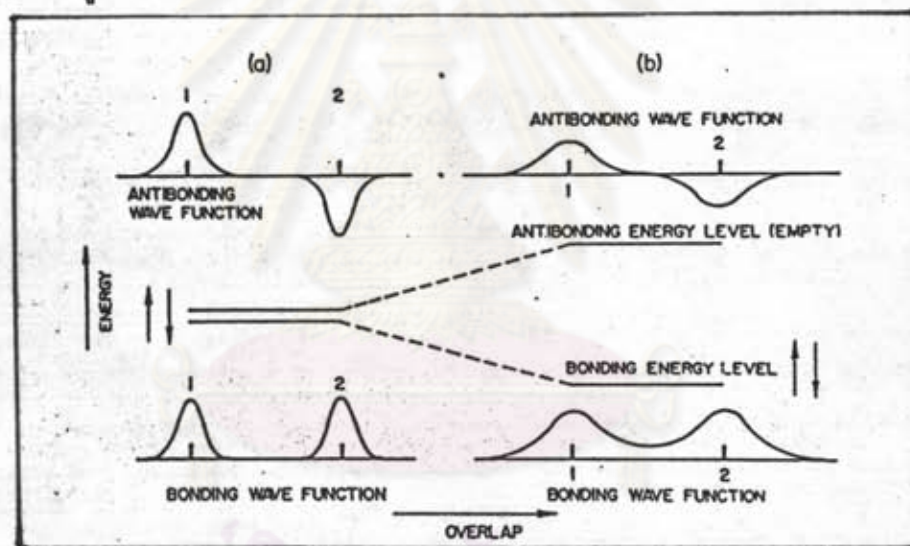
1 การสร้างพันธะ (bonding) พังค์ชันคลื่นที่ใช้ในการอธิบายสมบัติต่างๆที่

เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนที่ถูกใช้ในการสร้างพันธะ (Ψ_b) ต้องเกิดจากการรวมกันของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง ในลักษณะที่ทำให้เฟสตรงกัน ทำให้ขนาดของ Ψ_b มีค่ามากในบริเวณที่มีการสร้างพันธะ (ระหว่างอะตอมทั้ง 2)

2 การต้านการสร้างพันธะ (antibonding) ฟังก์ชันคลื่นที่ใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาพต้านการสร้างพันธะ (Ψ_a) เช่น อิเล็กตรอนที่นำไฟฟ้ามีลักษณะเช่นเดียวกับกรณีที่มีการสร้างพันธะ เพียงแต่เฟสตรงกันข้ามกัน ทำให้ Ψ_a มีขนาดเป็นศูนย์ในบริเวณระหว่างอะตอมทั้ง 2

3 เมื่อไม่มีการสร้างพันธะ ฟังก์ชันคลื่นที่ใช้อธิบายสมบัติของอิเล็กตรอนมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่อะตอมใดอะตอมหนึ่ง

ในขณะที่อิเล็กตรอนอยู่ในสถานะที่มีการสร้างพันธะ และสถานะที่มีการต้านการสร้างพันธะจะมีพลังงานต่ำกว่าในสถานะที่ไม่มีการสร้างพันธะ ค่าพลังงานในสถานะที่มีการต้านการสร้างพันธะจะสูงกว่าในสถานะที่มีการสร้างพันธะ



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะฟังก์ชันคลื่นและระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะที่มีการสร้างพันธะ (bonding) และการต้านการสร้างพันธะ (antibonding) (12)

การอธิบายสมบัติต่างๆ ของสารโดยใช้ทฤษฎีพันธะเคมี ช่วยให้เรามองเห็นภาพลักษณะการจับตัวของอะตอมทำให้เกิดเป็นโครงสร้างชนิดต่างๆ ทำให้เราเข้าใจว่า แรงที่ทำให้อะตอมเหล่านั้นเกาะกันเกิดเป็นผลึกเกิดจากอะไร แต่ปริมาณต่างๆ ที่เกี่ยวข้องเช่น ความยาวพันธะ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน สิ่งเหล่านี้ได้จากการทดลองโดยตรง ทำให้การนำผลจากทฤษฎีไปใช้ยังมีขอบเขตจำกัดขึ้นกับการทดลองเช่น ความแตกต่างของระดับพลังงานในขณะอิเล็กตรอนถูกใช้ในการสร้างพันธะและในขณะเกิดการต้านการสร้างพันธะก็ทราบได้จากการทดลอง ในขณะเดียวกันก็มีคนอีกกลุ่มหนึ่งพยายามอธิบายสมบัติต่างๆ ของ

สารในรูประดับพลังงาน ซึ่งทำให้ทราบว่า ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในขณะที่อยู่ในผลึกนั้นจะมีลักษณะเป็นแถบพลังงาน ในแต่ละแถบพลังงานจะประกอบด้วยระดับพลังงานย่อยๆ จำนวนมาก ความแตกต่างของค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในขณะที่ถูกใช้สร้างพันธะและในขณะที่อยู่ในสภาพด้านการสร้างพันธะ ในทัศนะของนักเคมีโดยความจริงแล้วเป็นความแตกต่างของระดับพลังงานเฉลี่ยในแถบพลังงาน 2 แถบ ซึ่งนักฟิสิกส์เรียกว่า แถบการนำ (conduction band) และแถบวาเลนซ์(valence band)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย