## โครงสร้างของผลึก

- ชนิดของผลึกของของแข็ง
- ระบบผลึก
- การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
- การจัดเรียงอะตอมหรือไอออนในผลึก
- ช่องว่าง
- ประสิทธิภาพในการจัด
- โครงสร้างผลึกสามัญ
- ความไม่สมบูรณ์ของผลึก

1

## สมบัติของของแข็ง

- uncompressible (ปริมาตรไม่เปลี่ยนภายใต้ความดัน ตรงกันข้ามกับแก๊ส)
- มีโครงสร้างที่ซ้ำ ๆ กัน เรียก Repeating Units
- แบ่งเป็น 2 ชนิด ตาม Morphology (สัณฐานวิทยา)

  - ผลึก (crystal) -- มีการจัดเรียงตัวในผลึก (ระยะระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล มุม) ที่แน่นอน

  - ของแข็งอสัณฐาน (amorphous solid) -- ไม่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบเหมือนของเหลว เช่น แก้ว ยาง พลาสติก

2

## Lattice

- ผลึกมีรูปร่างเรขาคณิต (geometry) ที่แน่นอน
- อธิบายผลึกโดยใช้แนวคิดที่เรียก "Lattice"
- โดยใช้จุดแสดงตำแหน่งของอะตอมหรือไอออน เรียกอนุภาคที่อยู่ตามจุดว่า อนุภาคหน่วยหรือจุดแลตทิซ (lattice point)
- Lattice ในสามมิติ เรียก Space Lattice
- อาจมอง Lattice เป็นระนาบที่ขนานกันเป็นระยะเท่า ๆ กัน เรียก ระนาบแลตทิซ (Lattice Plane)

3

## ชนิดของผลึกของของแข็ง

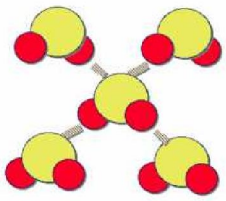
1. ผลึกโมเลกุล -- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแรง van der Waals ($O_2$, แนฟทาลีน, $CO_2$) หรือ dipole-dipole ($SO_2$) มี $T_m$ ต่ำและเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ไม่ดี

2. ผลึกไอออนิก -- แรงดึงดูดระหว่างไอออนเป็นไฟฟ้าสถิต มีความแข็งแรง $T_m$ สูง เปราะ ไม่นำไฟฟ้า

4

## 1. ผลึกโมเลกุล Molecular solids

Repeating units are made up of molecules.



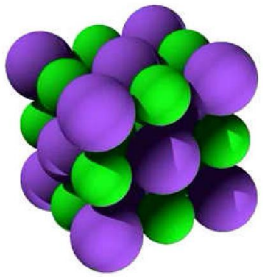
Ice

6 - 10

5

## 2. ผลึกไอออนิก Ionic solids

Ions make up the repeating units.



NaCl

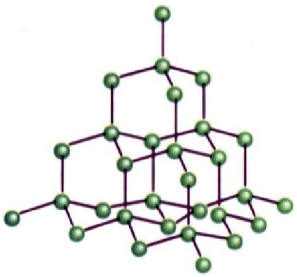
6

**3.** ผลึกโคเวเลนต์ -- แรงดึงดูดระหว่างอะตอมเป็น covalent bond เช่น Carbon มี **2** อัญรูป คือ เพชร - แกรไฟต์

**4.** ผลึกโลหะ -- เป็นลักษณะของไอออนบวก และ ทะเลอิเลคตรอน โดยที่ e ไม่ได้เป็นของไอออนใดไอออนหนึ่ง นำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี บิดงอได้โดยไม่แตกหัก

7

## 3. ผลึกโคเวเลนต์ Covalent Solids



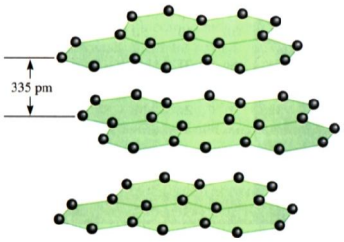
Diamond

เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron)

ระยะระหว่าง C = 0.154 nm

Carbon atom เป็น $sp^3$ hybridized

8




## 3. ผลึกโคเวเลนต์ Covalent Solids

Graphite

ระยะระหว่าง C atom ในชั้นเดียวกัน = 0.142 nm

ระยะระหว่างชั้น = 0.335 nm

C atom เป็น $sp^2$ hybridized

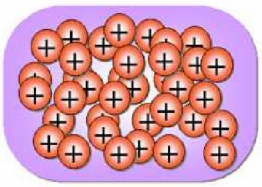
electron ใน unhybridized p-orbital สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ => นำไฟฟ้า

9

## 4. ผลึกโลหะ Metallic solids

Repeating units are made up of metal atoms,

Valence electrons are free to jump from one atom to another.



6 - 11

10

## ระบบของผลึก (Crystal System)

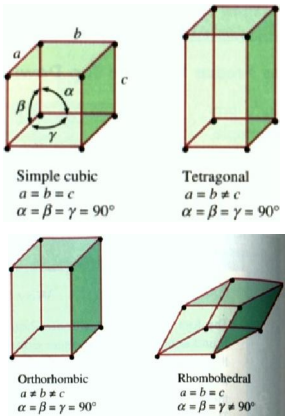
- หน่วยเล็กที่สุด เรียก หน่วยเซลล์ (unit cell)
- ตั้งแกน **3** แกนขนานกับพื้นผิวของผลึกใน **3** มิติ เรียก Crystallographic Axes ตามแกน x, y และ z
- โดยใช้ parameters **6** ตัว เป็นตัวจำแนกระบบของผลึก
- ความยาวตามแกน x, y และ z เป็น a, b, c ตามลำดับ
- มุมที่เกิดระหว่างแกน y-z, x-z และ x-y เรียก $\alpha, \beta, \gamma$ ตามลำดับ

11

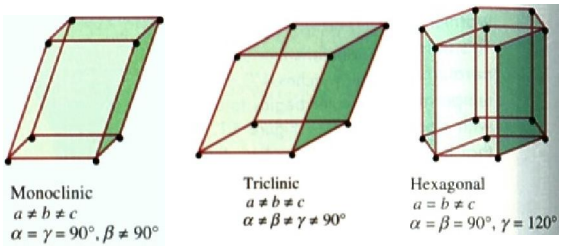
## ระบบของผลึก 7 ชนิด

| ระบบ | มุม | ความยาวของแกน |
|---|---|---|
| Triclinic | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$ | $a \neq b \neq c$ |
| Monoclinic | $\alpha = \gamma = 90^o,\ \beta = 90^o$ | $a \neq b \neq c$ |
| Orthorhombic | $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ | $a \neq b \neq c$ |
| Tetragonal | $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ | $a = b \neq c$ |
| Rhombohedral | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$ | $a = b = c$ |
| Hexagonal | $\alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$ | $a = b \neq c$ |
| Cubic | $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ | $a = b = c$ |

12

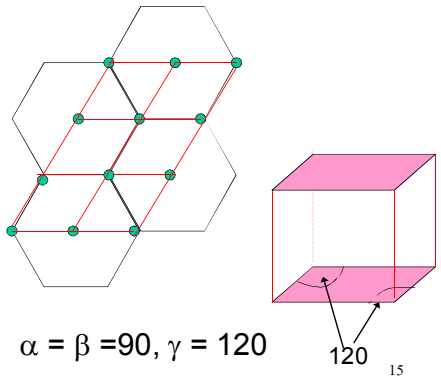



13




14

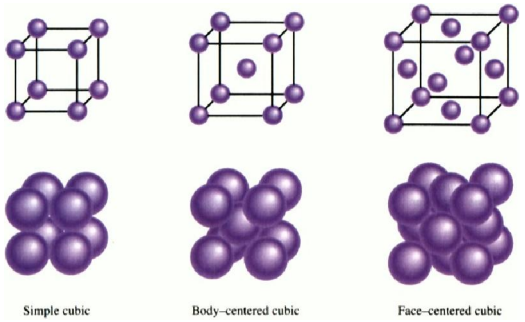
Hexagonal




$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$

15

## แบบของแลตทิซผลึก




16

- **Simple Cubic (ลูกบาศก์แบบธรรมดา)**

  ไม่มีอะตอมหรือไอออนอยู่ในแลตทิซผลึก

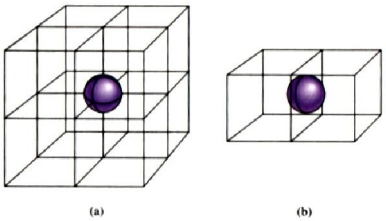
- **Body-Centered Cubic (ลูกบาศก์แบบกลางตัว)**

  มี 1 อะตอมหรือไอออนอยู่ตรงกลางใน แลตทิซผลึก

- **Face-Centered Cubic (ลูกบาศก์แบบกลางหน้า)**

  มี 1 อะตอมหรือไอออนอยู่ที่แต่ละหน้า (6 หน้า)

17




corner face-centered

ตรงกลาง (internal) = 1 พื้นผิวหรือหน้า (face) = 1/2

ขอบ (edge) = 1/4 มุม (corner) = 1/8

$n = n_{int} + n_f/2 + n_e/4 + n_c/8$

18

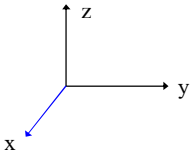
## การบอกตำแหน่งของอะตอมใน unit cell

โดยหลักการวิชาผลึกศาสตร์ (crystallography)

แกน x จะเป็นแกนที่ตั้งฉากกับกระดาษ

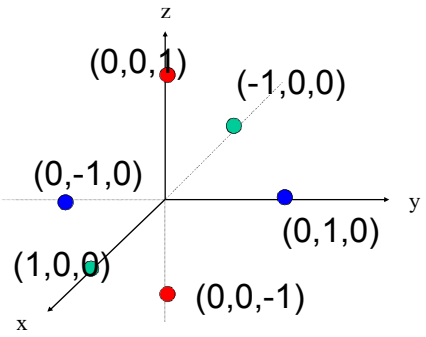
แกน y ไปทางขวาบนระนาบกระดาษ

แกน z ไปข้างบน บนระนาบกระดาษ



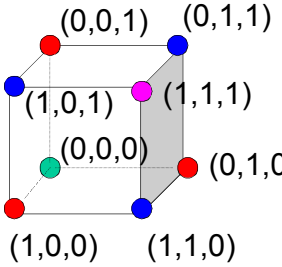

19

## การบอกตำแหน่ง




20

## Simple Cubic




- ให้อะตอมในสุดเป็น (0,0,0)
- ตำแหน่งของอะตอมทั้ง 8

(0,0,0)

(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)

(1,1,0), (1,0,1), (0,1,1)

(1,1,1)

21

## BCC

นอกจากอะตอมที่มุมทั้ง8 แล้ว BCC มีอีก 1 อะตอม ที่ตรงกลางของ unit cell

ซึ่งมีพิกัดเป็น

(1/2, 1/2, 1/2)

## FCC

FCC มีอีก 6 อะตอมที่ด้านทั้ง 6 เพิ่มจาก Simple Cubic:

(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0,1/2, 1/2)

อีก 3 อะตอมมีพิกัด =???

22

## Crystallographic Directions

- เป็นเส้นระหว่าง **2** จุด หรือเป็นเวคเตอร์

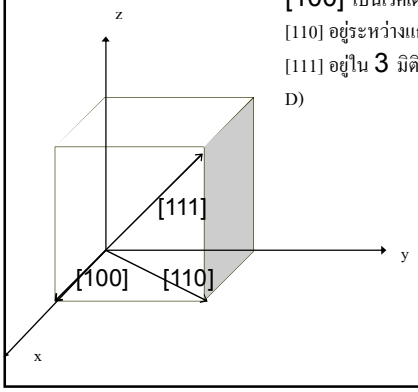
**1.** เป็นเวคเตอร์ที่ผ่านจุดกำเนิด (0,0,0) และสามารถย้ายในลักษณะขนาน

**2.** ความยาวของ vector projection บนแกนทั้งสามบอกในหน่วยขนาดของ unit cell คือ a, b, c

**3.** เลขทั้งสามเป็นเลขจำนวนเต็มที่น้อยที่สุด

**4.** อยู่ในรูปแบบ [u v w] (ไม่มี comma)

23

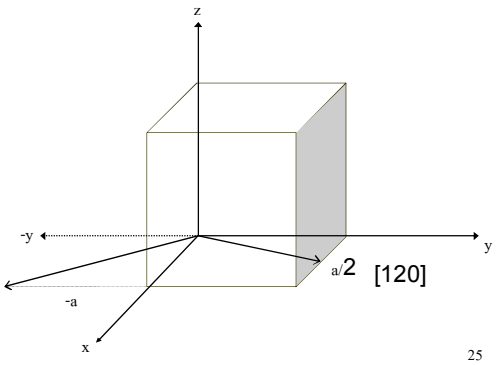



[100] เป็นเวคเตอร์ในแกน x (1-D)

[110] อยู่ระหว่างแกน x และ y (2-D)

[111] อยู่ใน 3 มิติ แกนละ 1 หน่วย (3-D)

24




25

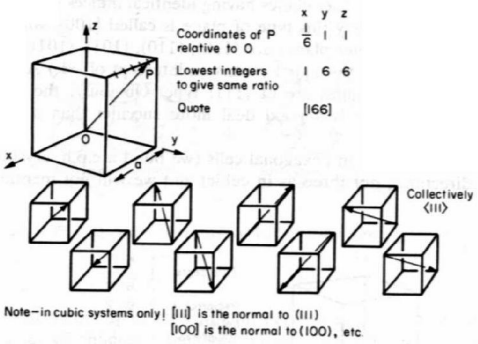



Fig. 5.6. Direction indices for identifying crystal directions.

26

## Crystallographic Planes
## (Miller Index)

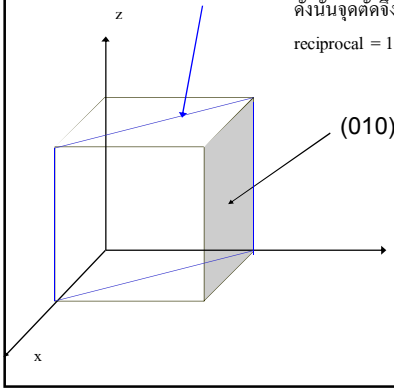
- Miller Index เป็นตัวเลขที่ใช้บอกระนาบของแลตทิซ (lattice plane)
- Miller Index เป็นเศษส่วนกลับ (reciprocal) ของจุดที่ระนาบตัดแกน x, y, z ใน cubic unit cell

27

## วิธีหา Miller Index

1. หาจุดที่ระนาบ (plane) ตัดแกน x, y, z
2. ทำเป็นเศษส่วนกลับ (reciprocals) โดยเอาไปหาร 1
3. ทำผลหารให้เป็นเลขจำนวนเต็มที่ลงตัวน้อย ๆ
4. เขียนค่าทั้งสามในวงเล็บ ( ) โดยไม่มีเครื่องหมาย ซึ่งเรียกว่าค่า (h k l)

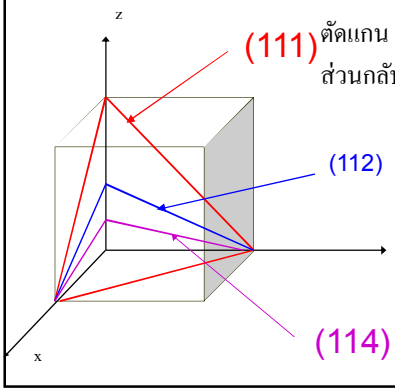
28




(110) ตัดแกน x, y แต่ไม่ตัดแกน z
ดังนั้นจุดตัดจึงเป็น 1, 1, oo
reciprocal = 1,1,0

(010) ตัดแกน y แต่ไม่ตัด x และ z
ดังนั้นจุดตัดจึงเป็น oo, 1, oo
reciprocal = 0,1,0

29




(111) ตัดแกน x,y,z ที่ 1,1,1
ส่วนกลับ = 1,1,1

(112) ตัดแกน x,y,z ที่ 1,1,1/2
ส่วนกลับ = 1,1, 2

(114)

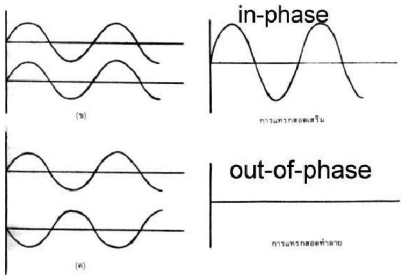
30

## 14 Bravais Lattices

- โดยพิจารณา Simple, Face-Centered, Body-Centered ของระบบผลึกทั้ง 7 ก็จะได้ Bravais Lattices 14 แบบ
- Cubic: Simple, Face-centered, Body-centered
- Tetragonal: Simple, Body-centered
- Orthorhombic: Simple, End-centered, Body-centered, Face-centered
- Rhombohedral
- Hexagonal
- Monoclinic: Simple, End-centered
- Triclinic

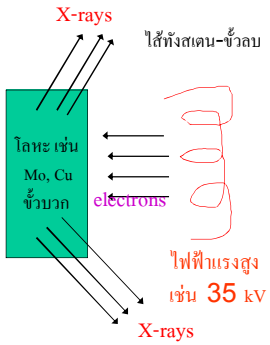
31

## Diffraction




32

## แหล่งกำเนิด X-rays

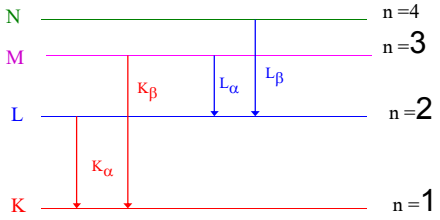



X-rays มีทั้ง Continuous X-ray และ Line Spectrum ซึ่งเกิดจากการที่ e หลุดออกจาก K หรือ L shell แล้ว e ในชั้นที่สูงกว่า ย้ายลงมาในที่ว่าง และถ่ายพลังงานส่วนเกินในรูป X-ray

33

## Line Spectrum X-rays

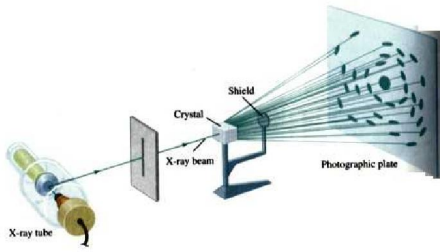
เรียก K-line, L-line ตามชั้นของ e ที่ย้ายไปอยู่
เรียก $\alpha$, $\beta$ สำหรับการย้ายพลังงานลง 1 ชั้นและ 2 ชั้นตามลำดับ




34

## X-ray Diffraction

**ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการหาแลตทิซผลึก**

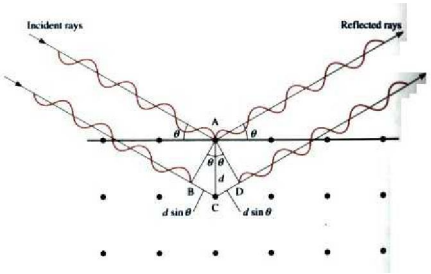



35

## Bragg's Equation

เกิดการสอดแทรกแบบเสริมเมื่อ $BC+CD = n\lambda$
$BC = CD = d \sin\theta$

$$2d \sin\theta = n\lambda$$




36

ตัวอย่าง รังสีเอกซ์จากหลอดเอกซ์ที่ใช้ทองแดงเป็นไส้หลอดให้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น **0.154** nm และสารตัวอย่างเป็น Al รังสีถูกสะท้อนที่มุม **19.3** องศา สมมติให้ n = 1 จงคำนวณหาระยะระหว่างระนาบผลึก

$2d \sin\theta = n\lambda$

$2d \sin 19.3 = 1 \times 0.154$ nm

$d = 0.154 / (2 \sin 19.3) = 0.233$ nm $= 233$ pm

($nm = 10^{-9}$ m, $pm = 10^{-12}$ m)



ตัวอย่าง รังสีเอกซ์ (=154 pm) เลี้ยวเบนด้วยมุม **10.5**° จงหาระยะระหว่างระนาบ

เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ผ่านมา $d = n\lambda/2 \sin\theta = 422$ pm

ตัวอย่าง จงคำนวณหาความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนด้วยมุม **8.40**° จากผลึกที่มีระยะห่างระหว่างระนาบเป็น **200** pm

$2d \sin\theta = n\lambda$

$2 \times 200$ pm $\sin 8.40^\circ = \lambda$ (สมมติ n =1)

$\lambda = 58.4$ pm



## การหาโครงสร้างของผลึก

- ค่า "d" ใน Bragg's equation ไม่ใช่ค่า a (ขนาดของ unit cell)
- ไม่ใช่ทุกจุดแลตทิซจะทำให้เกิดจุดบนฟิล์ม
- สำหรับ Cubic

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



## กฎการเกิดจุดบนฟิล์ม

Simple Cubic: เกิดทุก (h k l)

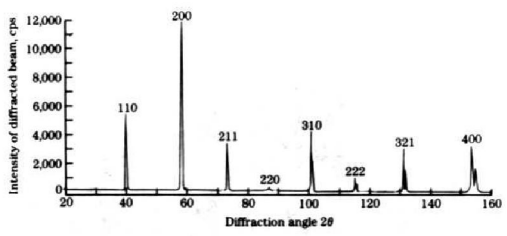
BCC: h + k + l = เลขคู่

เช่น (110), (200), (211), (220), (310)

FCC: (h k l) = all odd or all even (เป็นเลขคี่ทั้งหมดหรือเลขคู่ทั้งหมด)

เช่น (111), (200), (220)






- จาก $2\theta$ สามารถหา "d" ได้ จาก $2d \sin\theta = \lambda$
- หา "Miller Index" ของจุดต่าง ๆ (h k l) โดยดูจากรูปแบบ (pattern) ที่เกิด (BCC ต่างกับ FCC)
- เมื่อทราบ (h k l) index ก็สามารถหา "a" ได้



$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \lambda = 2 d \sin\theta$$

$$\lambda = \frac{2\, a \sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\frac{\sin^2\theta_A}{\sin^2\theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}$$

BCC: (110), (200) ให้ $\sin^2\theta_A / \sin^2\theta_B = 2/4 = 0.5$

FCC: (111), (200) ให้ $\sin^2\theta_A / \sin^2\theta_B = 3/4 = 0.75$

## การจัดเรียงอนุภาคหน่วย (Lattice Point) ในผลึก

แลตทิซแบบที่พบบ่อย คือ แลตทิซ**แบบบรรจุชิดที่สุด** (Closest Packing) ซึ่งเป็นการบรรจุที่มีประสิทธิภาพสูงสุด (มีเนื้อที่ว่างเปล่าเหลือน้อยที่สุด)

**1. Hexagonal closest-packed (hcp) structure (จัดแบบ ABA)**

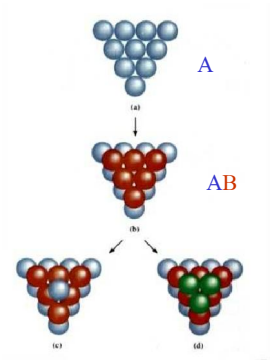
**2. Cubic closest-packed (ccp) structure (จัดแบบ ABC)**

ทั้งสองแบบมีการใช้เนื้อที่ 74 % ของเนื้อที่ทั้งหมด และเป็นการจัดเรียงที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

43

## โครงสร้างแบบบรรจุชิดที่สุด

ใช้เนื้อที่ 74 %

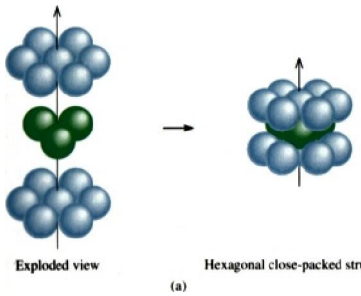



ABA ได้ HCP

ABC ได้ CCP

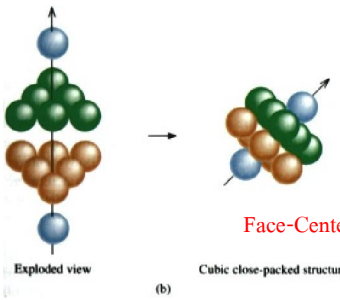
44

## ABA --> Hexagonal Closest Packing (HCP)




45

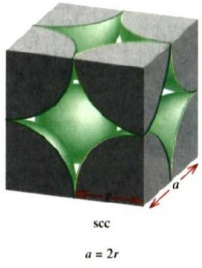
## ABC --> Cubic Closest Packing (CCP)




Face-Centered Cubic

46

## ประสิทธิภาพในการจัด




Simple Cubic

ประสิทธิภาพการจัด

= ปริมาตรที่ใช้โดยอะตอม/ปริมาตร unit ell

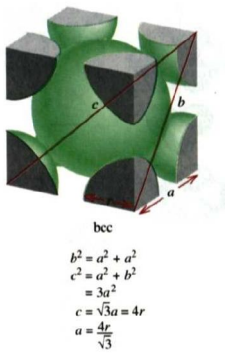
$= V_1 / V_o$

$V_1 = (4/3)\ \pi r^3 = 4.188\ r^3$

$V_o = a^3 = (2r)^3 = 8\ r^3$

$V_1/V_o = 0.52 = 52\ \%$

47




Body-Centered Cubic

ตรงกลาง 1 อะตอม

8 มุม มุมละ 1/8 อะตอม

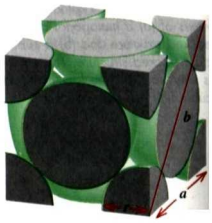
= 1+ 1/8 x 8 = 2 อะตอม

$V_1 = 2 \times (4/3)\ \pi r^3 = 8.377\ r^3$

$V_o = a^3 = (4r/1.732)^3 = 12.317\ r^3$

$V_1/V_o = 0.68 = 68\%$

48



fcc

$b = 4r$

$b^2 = a^2 + a^2$

$16r^2 = 2a^2$

$a = \sqrt{8}r$

## Face-Centered Cubic

8 มุม มุมละ 1/8 อะตอม

6 ด้าน ด้านละ 1/2 อะตอม

= 1/8 x 8 + 1/2 x 6 = 4 อะตอม

$V_1 = 4 \times (4/3)\ \pi r^3 = 16.775\ r^3$

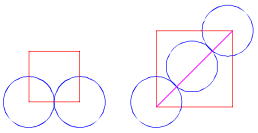
$V_o = a^3 = 22.627\ r^3$

$V_1/V_o = 0.74 = 74\%$

49

## การจัดและประสิทธิภาพ

- Simple Cubic $a = 2r$ 52% (แนวของ 2r อยู่ที่ขอบ)
- FCC $2a^2 = (4r)^2$ 74% (แนวของ 4r อยู่ที่ face)
- BCC $3a^2 = (4r)^2$ 68% (แนวของ 4r อยู่ใน body)



SC FCC

50

## สภาพอัญรูป (Polymorphism)

ธาตุและสารประกอบต่างๆ สามารถมีรูปร่างผลึกได้มากกว่า 1 รูป เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Polymorphism หรือ Allotropy หรือสภาพอัญรูป

| โลหะ | ที่ RT | ที่ high T. |
|---|---|---|
| Ca | FCC | BCC (>447°C) |
| Co | HCP | FCC (>427°C) |
| Fe | BCC | FCC (912-1394°C) |
| | | BCC (> 1394°C) |

51

ตัวอย่าง โลหะชนิดหนึ่งเปลี่ยนรูปจาก FCC เป็น BCC จงคำนวณปริมาตรที่เปลี่ยน (ตามทฤษฎี)

FCC: $2a^2 = (4r)^2 \implies a = 8^{1/2}\ r$

BCC: $3a^2 = (4r)^2 \implies a = (16/3)^{1/2}\ r$

ปริมาตรต่อ 1 อะตอม

FCC: $V = V_o/4 = a^3/4 = 5.66\ r^3$

BCC: $V = V_o/2 = a^3/2 = 6.16\ r^3$

$\Delta V = V_{BCC} - V_{FCC} / V_{FCC}$

$= (6.16 - 5.66) / 5.66 = 0.088 = 8.8\%$ (ขยาย 8.8%)

52

ตัวอย่าง โลหะทังสเตนมีความหนาแน่น 19.35 $g/cm^3$ และมีน้ำหนักอะตอม 183.85 ถ้า unit cell เป็น body centered cubic จงหาความยาวตามขอบของ unit cell นี้

วิธีทำ $d = xM/N_A a^3$

$a^3 = xM/N_A d$

$= 2 \times 183.85\ g/mol / 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 19.35\ g/cm^3$

$= 3.16 \times 10^{-23}\ cm^3$

$a = 3.16 \times 10^{-8}\ cm = 3.16 \times 10^{-10}\ m = 316\ pm$

53

ตัวอย่าง โลหะทองคำมี unit cell เป็นแบบ face-centered cubic และมีความยาวตามขอบเป็น 408 pm จงคำนวณหาปริมาตรต่อโมลของทองคำ

วิธีทำ face-centered cubic มี 4 อะตอมต่อ unit cell

ปริมาตร $V = a^3 = (408\ pm)^3$ ต่อ 4 อะตอม

ปริมาตรต่อโมล $= [408^3\ pm^3 / 4\ atom] \times 6.02 \times 10^{23}\ atom/mol$

$= 1.02 \times 10^{31}\ pm^3/mol$ $(pm = 10^{-10}\ cm)$

$= 10.2\ cm^3/mol$

54