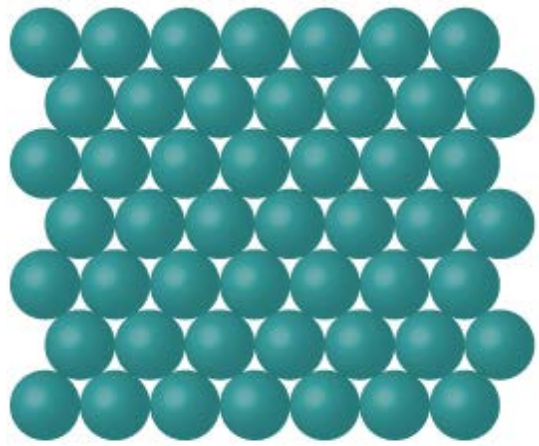
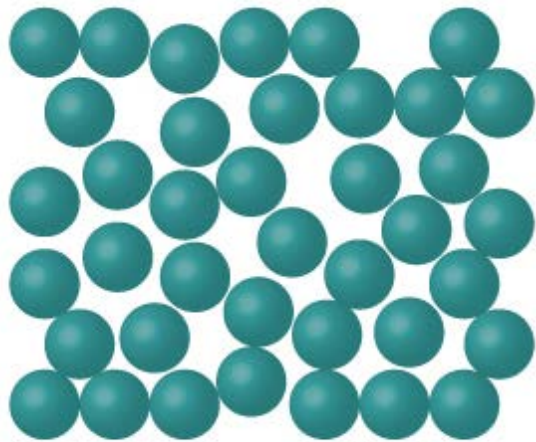


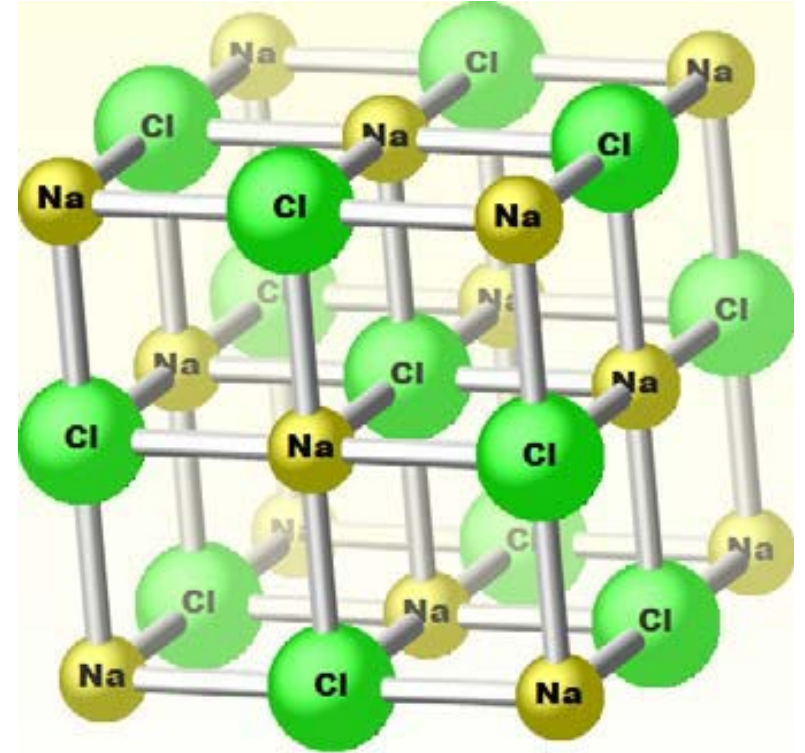


Crystalline

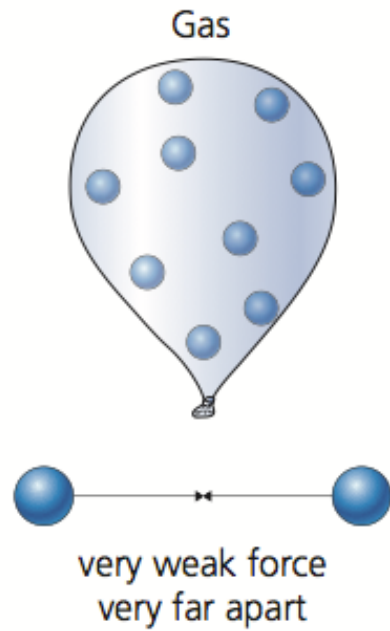


Amorphous

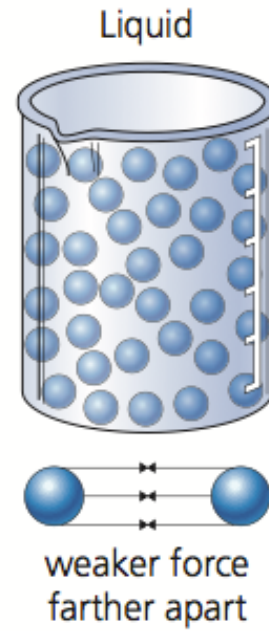
ของแข็ง



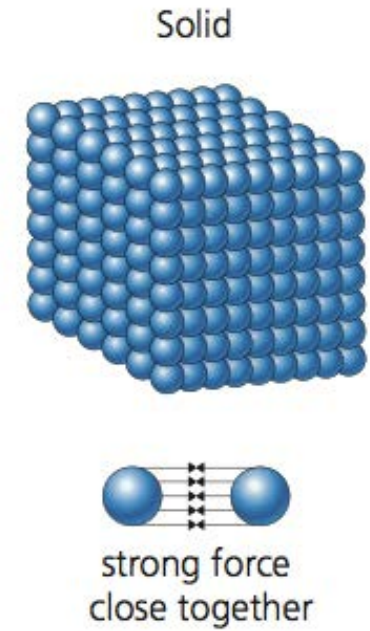
คม 101 หลักเคมี 1
นิรวรรณ ธรรมขันธ์



มีขนาดและรูปร่างไม่แน่นอน
อนุภาคอยู่ห่างกันมาก พุ่งกระจาย
เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทุกทิศทางและไม่
เป็นระเบียบ ยึดเหนี่ยวกันน้อยมาก
เปลี่ยนแปลงรูปร่างตามภาชนะ ไม่
สามารถรักษารูปร่างและปริมาตรให้
คงที่ได้



มีขนาดและรูปร่างไม่แน่นอน
อนุภาคจะอยู่ห่างกันและไม่เป็น
ระเบียบ ยึดเหนี่ยวกันอย่างหลวม ๆ
เปลี่ยนแปลงรูปร่างตามภาชนะที่
บรรจุ สามารถไหลได้ ปริมาตรคงที่



มีขนาดและรูปร่างแน่นอน เนื่องจาก
อนุภาคจะเรียงตัวและอยู่ชิดกัน
มาก ยึดเหนี่ยวกันอย่างหนาแน่น ทำ
ให้อนุภาคเคลื่อนไหวได้น้อย
มาก เปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ยาก
ปริมาตรคงที่

1. การจำแนกชนิดของของแข็ง

1.1 การจำแนกชนิดของของแข็งตามการจัดเรียงตัวของอนุภาค

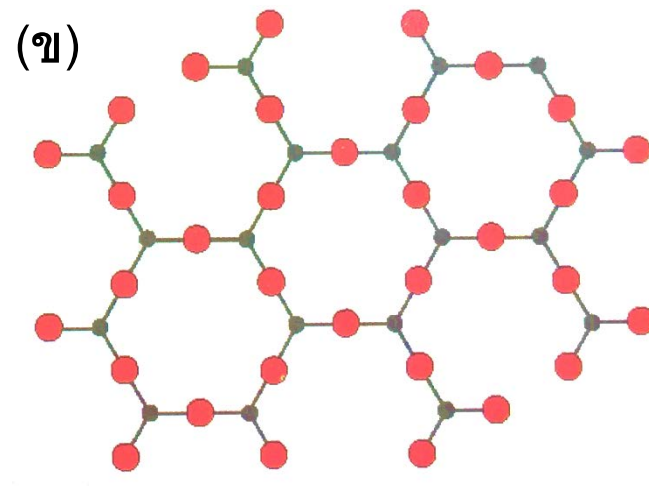
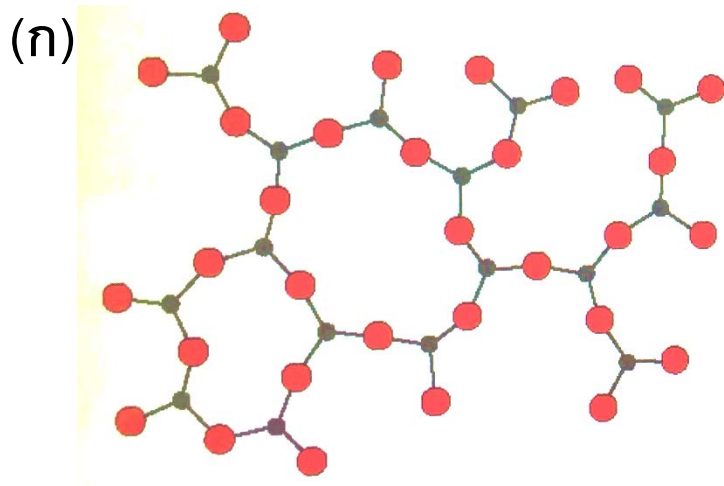
แบ่งได้ 2 แบบ คือ *ผลึกของแข็ง* และ *ของแข็งอสัณฐาน*

1.1.1 ผลึกของแข็ง (Crystalline solids)

- อะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ
- มีรูปทรงทางเรขาคณิตในสามมิติเป็นแบบที่แน่นอน
- มีจุดหลอมเหลวที่แน่นอน
- สารชนิดเดียวกันอาจมีรูปร่างของผลึกเกิดได้หลายแบบ เช่น ผลึกกำมะถัน อุณหภูมิต่างกันส่งผลต่อรูปร่างผลึกต่างกัน ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า *polymorphism* (อุณหภูมิต่ำ เป็น *monoclinic* อุณหภูมิสูง เป็น *orthorhombic*)
- ของแข็งต่างชนิดกันบางชนิดสามารถให้ผลึกแบบเดียวกันได้ เช่น NaF, KCl, MgO, CaS, NaCl ต่างก็มีรูปร่างผลึกแบบเดียวกัน ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า *isomorphism*

1.1.2 ของแข็งอสัณฐาน (Amorphous or Noncrystalline solids)

- การจัดเรียงตัวของอนุภาคไม่เป็นระเบียบ หรือ เป็นระเบียบในช่วงสั้น ๆ (short range order) ซึ่งอาจเกิดจากโครงสร้างมีความซับซ้อนหรือมีความเกะกะทำให้อนุภาคไม่สามารถเรียงตัวได้อย่างเป็นระเบียบ หรือเกิดจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เช่น แก้ว (SiO_2)
- แต่ถ้าซิลิกาเกิดการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบก็จะได้ quartz
- ไม่มีจุดหลอมเหลวที่แน่ชัด



โครงสร้างของซิลิกา (ก) ของแข็งอสัณฐาน (ข) ผลึกของแข็ง

1.2 การจำแนกตามชนิดของแรงดึงดูดหรือพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาค

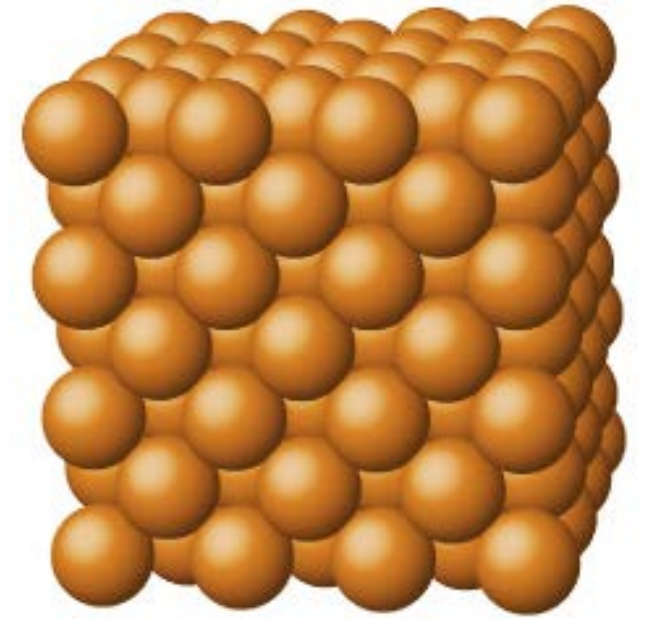
Types of crystals	Unit of lattice point	Force holding the units together	General Properties	Example
ไอออนิก	Positive and negative ion	Electrostatic forces	Hard, เปราะ, mp. สูง, นำไฟฟ้าไม่ดี	NaCl (เกลือ)
โคเวเลนต์	Atoms	พันธะโคเวเลนต์	Hard, mp. สูง, นำไฟฟ้า และ ความร้อนไม่ดี	C (เพชร) SiO ₂ (quartz)
โมเลกุล	โมเลกุล, atoms	-แรงลอนดอน -dipole dipole -H-H bond	Soft, mp. ต่ำ, นำไฟฟ้าไม่ดี	CO ₂ , H ₂ O sucrose, Ar
โลหะ	atoms	พันธะโลหะ	Hard, Soft, mp. สูง, นำไฟฟ้าได้ดี	Au (ทองคำ)

1.2.1 ผลึกโลหะ (Metallic crystals)

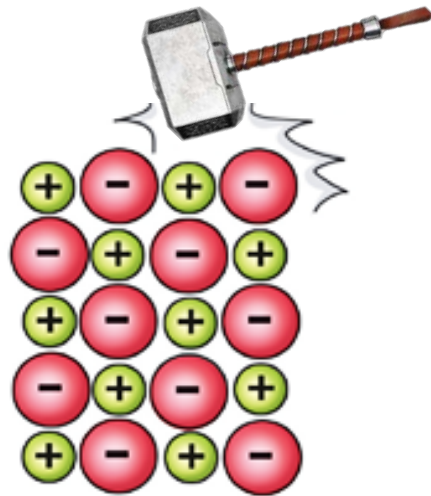
โลหะทั้งหมดที่อยู่ในตารางธาตุเป็นของแข็งทั้งหมด ยกเว้นปรอท อะตอมต่าง ๆ ในผลึกยึดกันด้วย **พันธะโลหะ** โดยไอออนบวกถูกล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนวงนอกที่เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระที่ช่วยให้ อะตอมโลหะยึดติดกัน

จุดหลอมเหลวสูงมาก $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

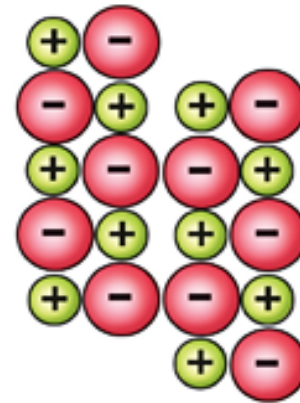
จุดหลอมเหลว บ่งชี้ถึงแรงดึงดูดระหว่างอะตอม พลังงานที่ใช้ เรียกว่า **พลังงานโครงสร้างผลึก (lattice energy)**



1.2.2 ผลึกไอออนิก (Ionic crystals) เกิดจากอนุภาคของ *cation* กับ *anion* เรียงตัวสลับกัน
อย่างเป็นระเบียบยึดกันด้วย *electrostatic force* หรือ *columbic force* ทำให้มีจุดเดือด จุด
หลอมเหลวสูง เช่น ผลึก NaCl, CaF_2
จะนำไฟฟ้าเมื่อผลึกไอออนิกหลอมเหลว
มีความแข็งแต่เปราะ

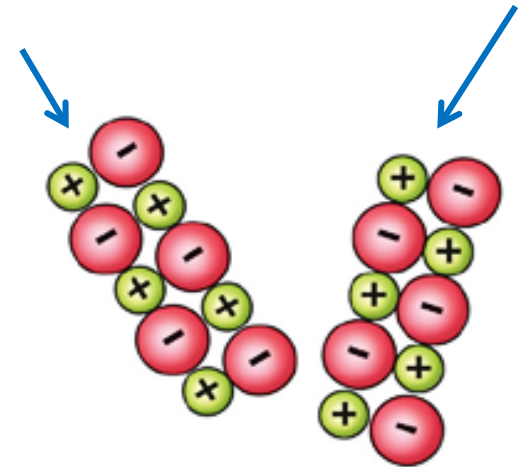


ผลึกไอออน
ก่อนถูกทุบ



หลังถูกทุบไอออนเกิดการ
เลื่อนไถลทำให้ไอออนที่มี
ประจุเหมือนกันอยู่ตรงกัน
จึงเกิดแรงผลักระหว่างไอออน

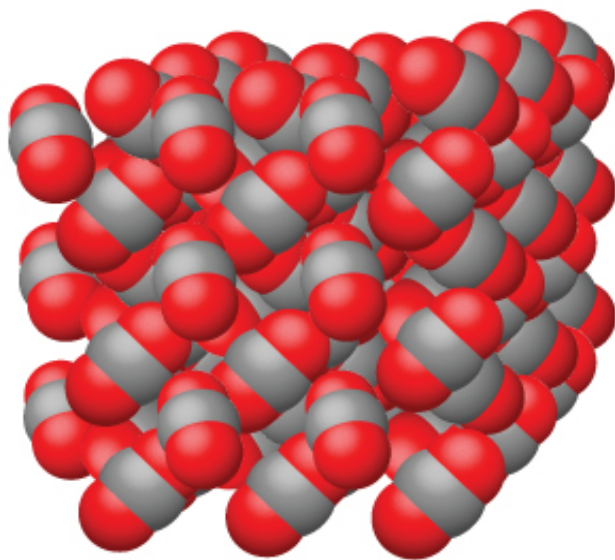
การแตกหักของผลึกไอออนิกเมื่อถูกทุบ



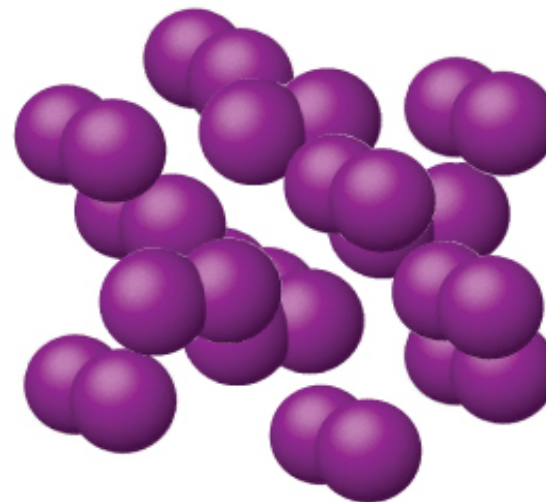
ผลึกแตกออกจากกัน

1.2.3 ผลึกโมเลกุล (Molecular crystals)

ยึดกันด้วย แรง van der Waals หรือ แรง London หรือ แรง dipole หรือ พันธะไฮโดรเจน
เป็นแรงที่อ่อน จึงมีจุดเดือด จุดหลอมเหลวต่ำ ไม่นำไฟฟ้า
เช่น น้ำแข็ง น้ำแข็งแห้ง น้ำตาลทราย กำมะถัน ผลึกไอโอดีน แนฟทาลีน



carbon dioxide



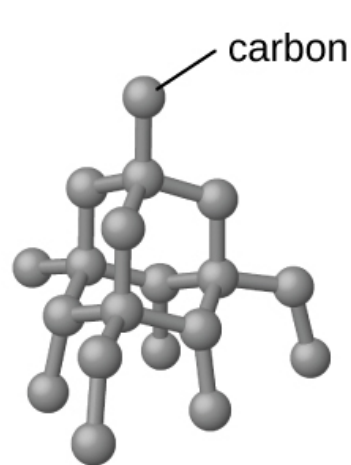
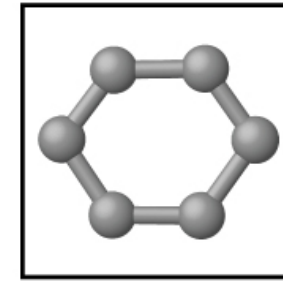
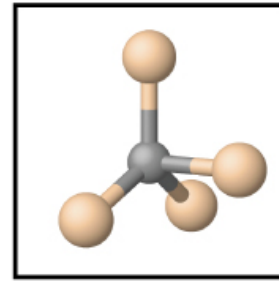
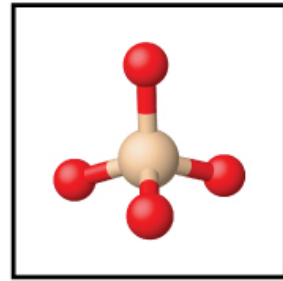
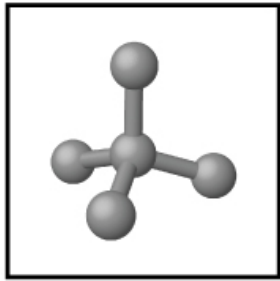
iodine

1.2.4 ผลิกร่างแหหรือผลิกโควาเลนต์ (network or covalent crystals)

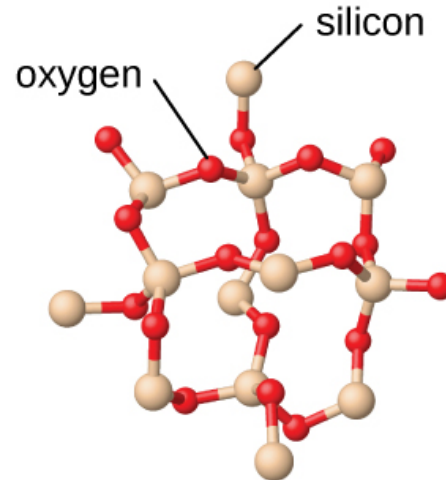
ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ในลักษณะที่เหมือนร่างแห ต่อกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่

เช่น เพชร กราไฟต์ ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC)

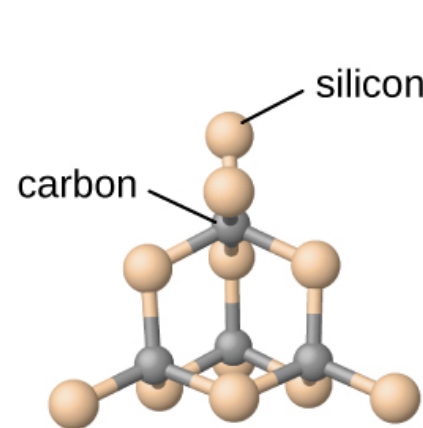
มีจุดหลอมเหลวสูง ความดันไอลต่ำ เมื่อหลอมเหลวจะไม่นำไฟฟ้า



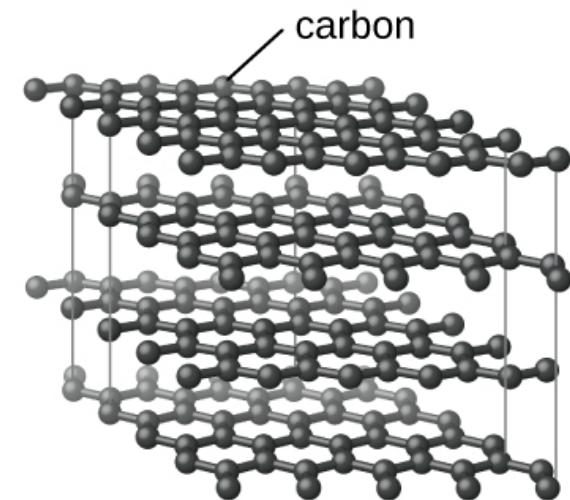
diamond



silicon dioxide



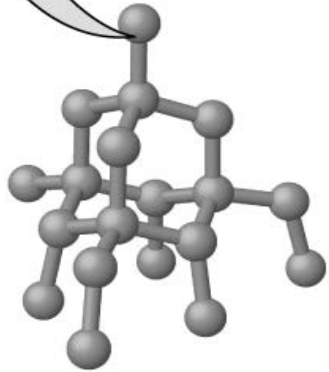
silicon carbide



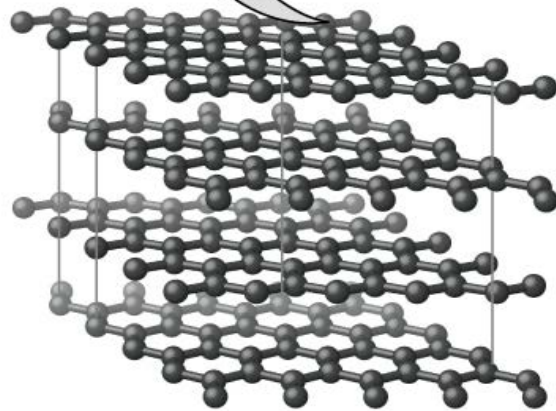
graphite

Allotropes of carbon

Allotropes are different structural forms of the same element.

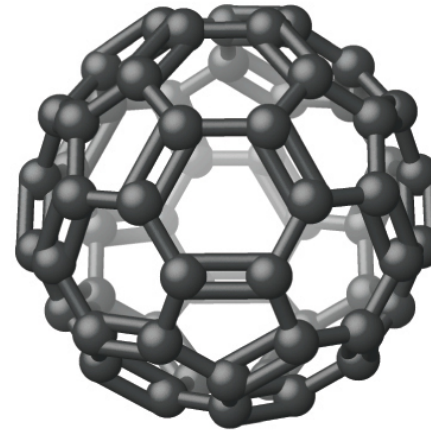
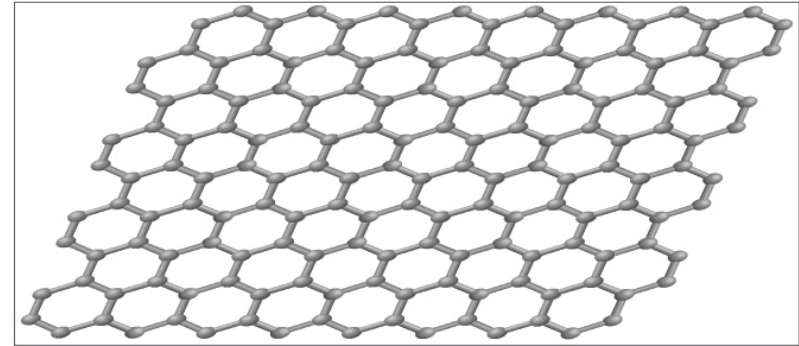


diamond



graphite

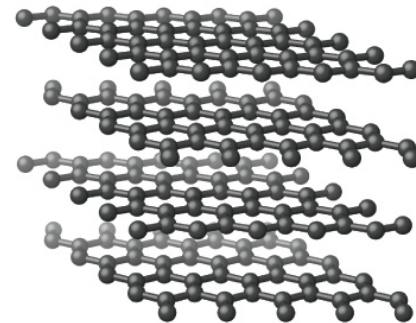
Graphene sheet



Buckyball



Nanotube



Stacked sheets

Graphene is a single sheet of graphite.

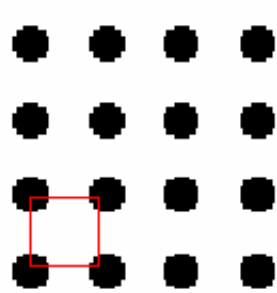
- strong and lightweight
- an excellent conductor of electricity and heat
- forming into buckyballs, nanotubes, and stacked layers

2. โครงผลึก (Crystal lattice) ระบบผลึก (Crystal system) และแลตทิซ บราเว (Bravais lattice)

lattice point เป็นจุดที่แทนตำแหน่งของอนุภาคในผลึก

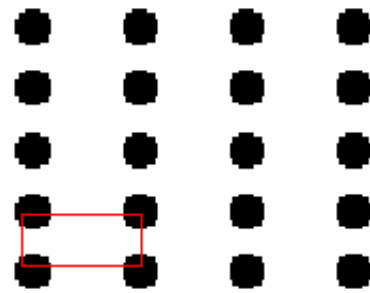
crystal lattice หรือ space lattice เกิดจากจุดแลตทิซหนึ่ง(อะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล)เกิดการเชื่อมต่อไปยังจุดแลตทิซอื่น ๆ ที่อยู่ข้างเคียงซ้ำๆกันไปในสามมิติ อย่างเป็นระเบียบแบบแผน

lattice plane ระนาบผลึก พิจารณาแลตทิซของผลึกในลักษณะที่เป็นระนาบ ระนาบหลาย ๆ ระนาบของแลตทิซภายในผลึกจะขนานกันเป็น ระยะทางที่เท่ากัน



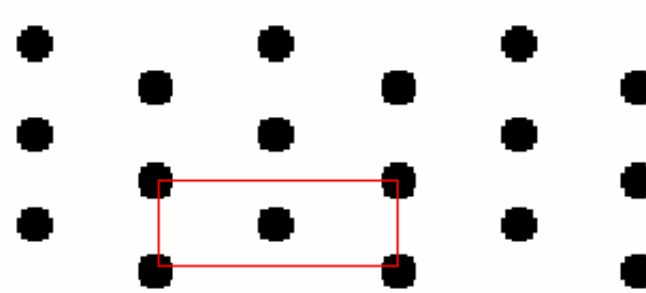
Square

P



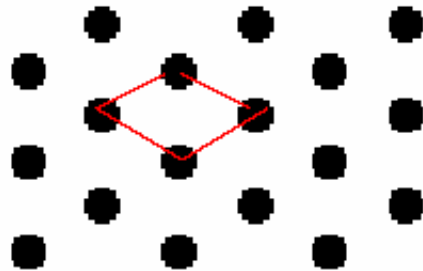
Rectangular

P

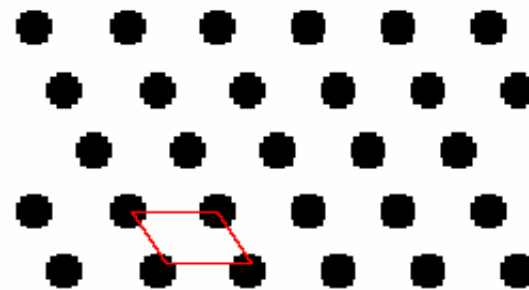


Centered Rectangular

NP



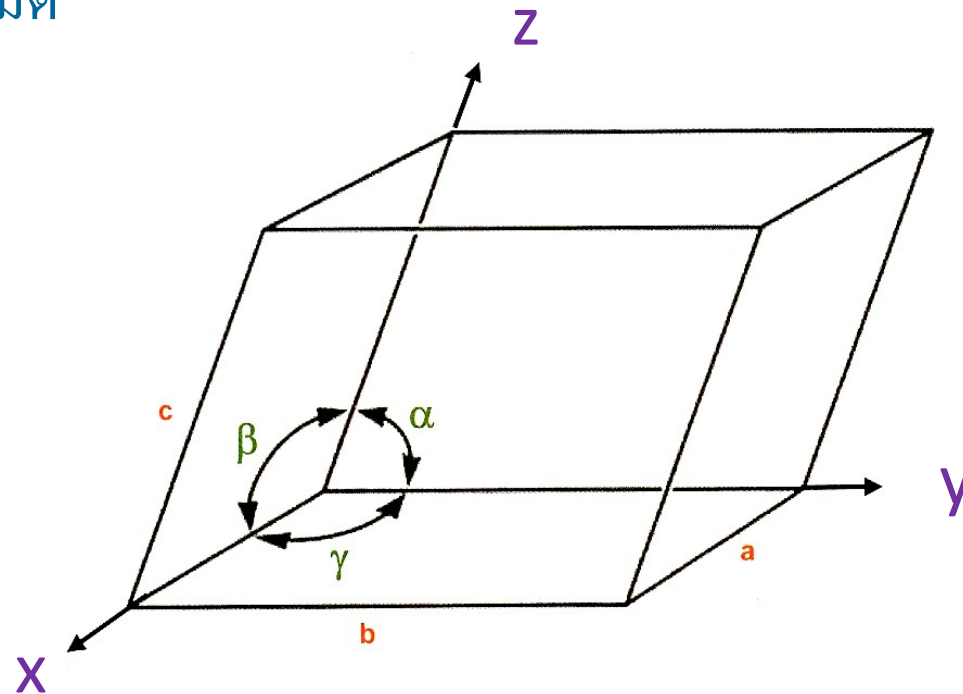
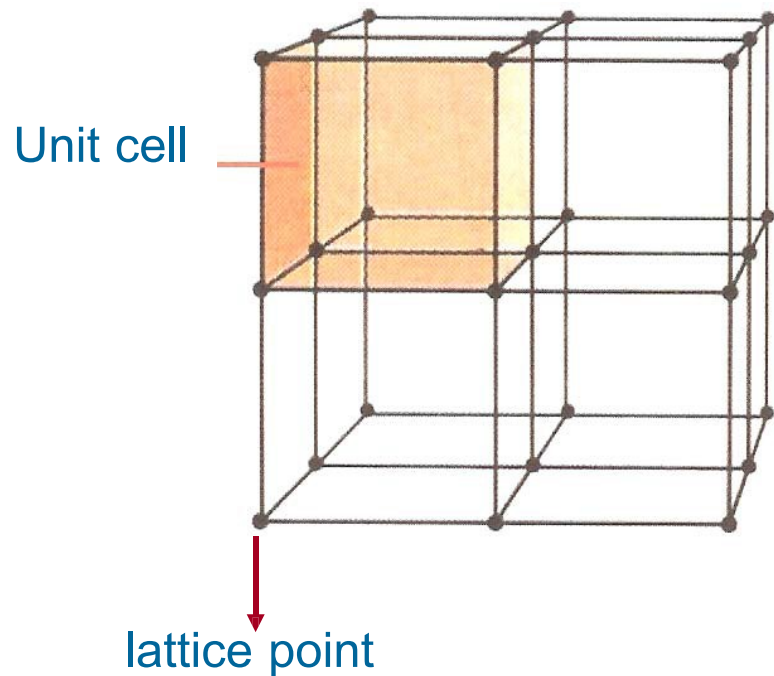
Hexagonal



Oblique

5 Bravais Lattice in 2D

Unit cell (หน่วยเซลล์) คือหน่วยเล็กที่สุดที่เรียงตัวซ้ำๆ กัน รูปร่างของ unit cell จะเป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึกทั้งหมด

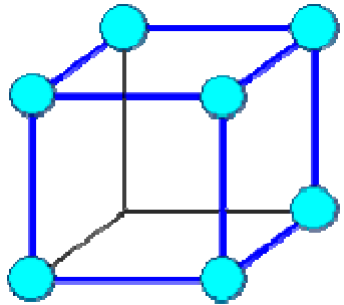


Lattice parameters:

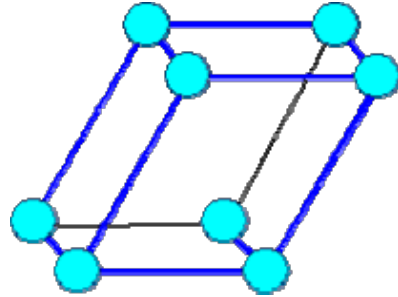
$a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$

Crystallographic axes: x, y, z

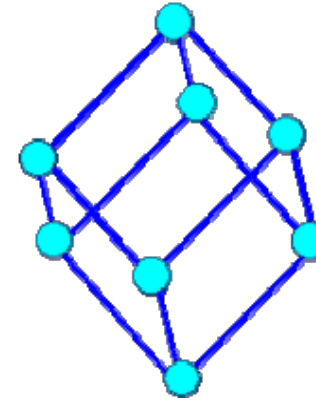
ระบบผลึก (crystal systems) มี 7 ระบบใหญ่



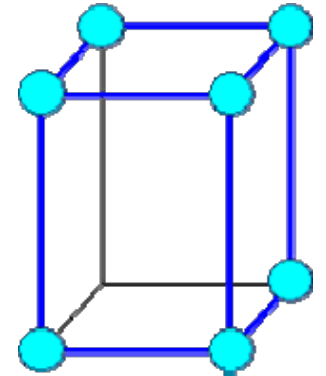
Simple cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



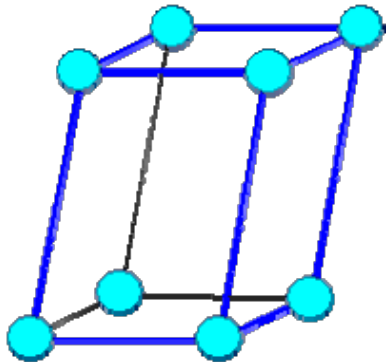
Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



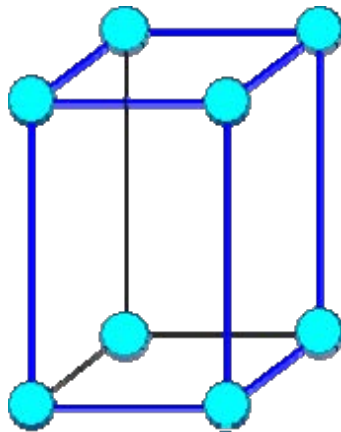
Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



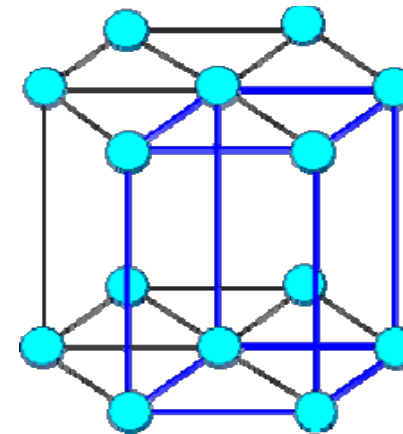
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



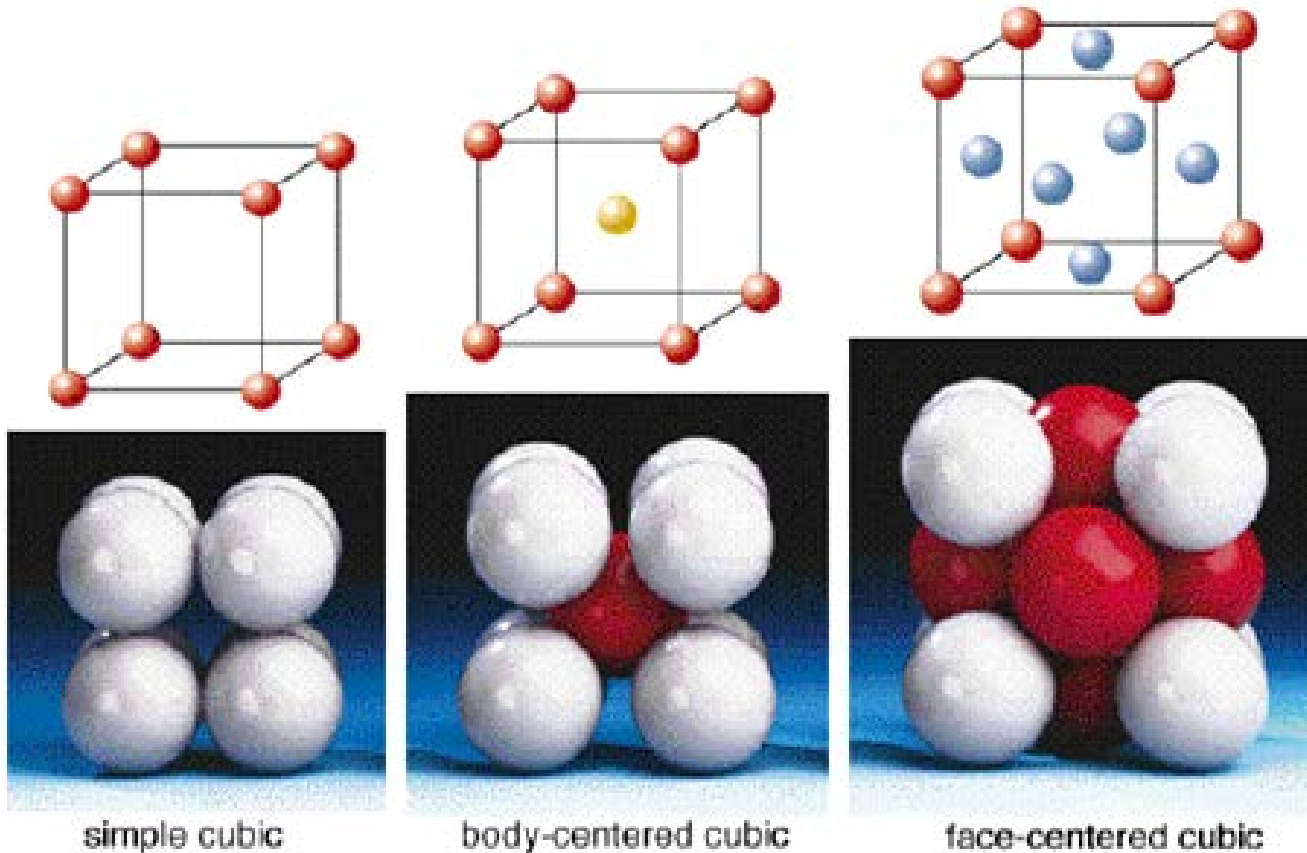
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



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

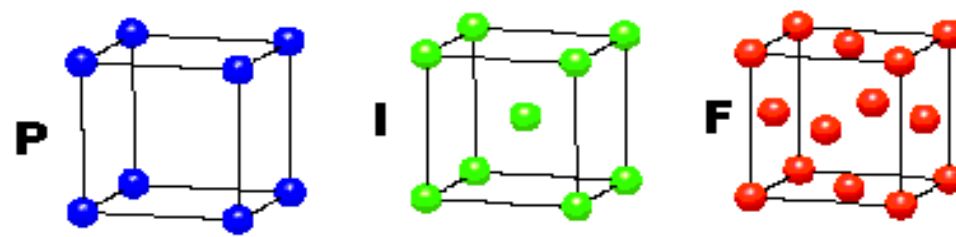
ในหน่วยเซลล์บางครั้งไม่ได้มีอนุภาคเฉพาะที่มุมเท่านั้นแต่อนุภาคอาจจะอยู่ที่ตำแหน่งอื่น ๆ เช่น จุดศูนย์กลาง หรือ หน้าตัดของระนาบแลตทิซ ต่อมา August Bravais ได้จัดระบบผลึกใหม่ ได้ 14 Bravais lattices (จะมีอนุภาคเพิ่มเข้ามา) เช่น

- Body centered cubic (bcc) มีอนุภาคอยู่กลางหน่วยเซลล์เพิ่มเข้ามา
- Faced centered cubic (fcc) มีอนุภาคอยู่ที่กึ่งกลางหน้าทุกหน้าของหน่วยเซลล์

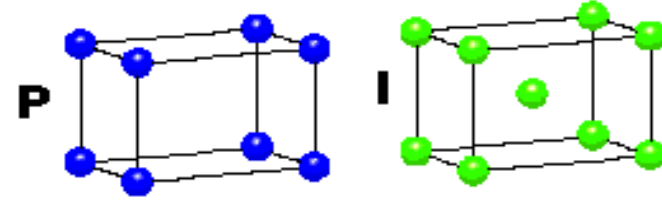


14 แลตทิซ บราเว
(14 Bravais lattices)

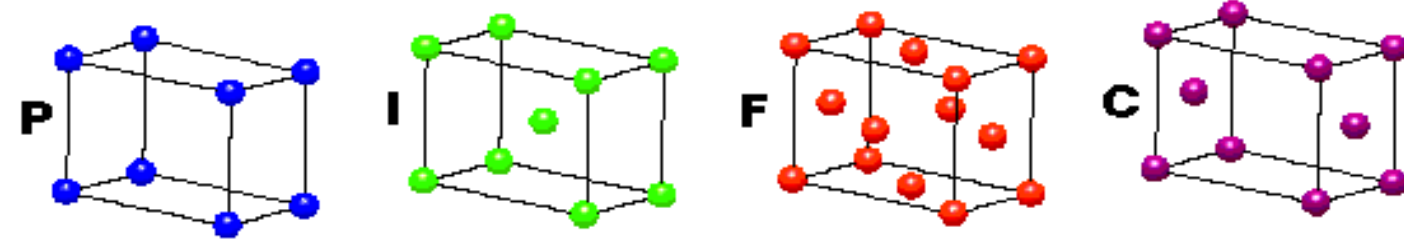
CUBIC
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



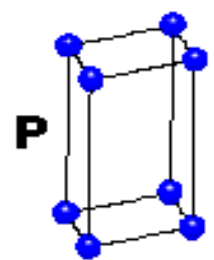
TETRAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



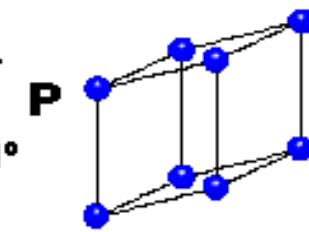
ORTHORHOMBIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



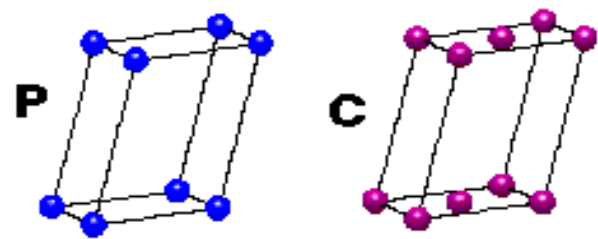
HEXAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



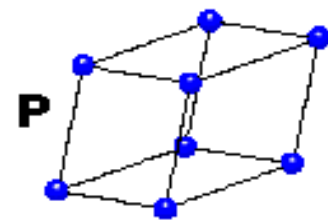
TRIGONAL
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



MONOCLINIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



TRICLINIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



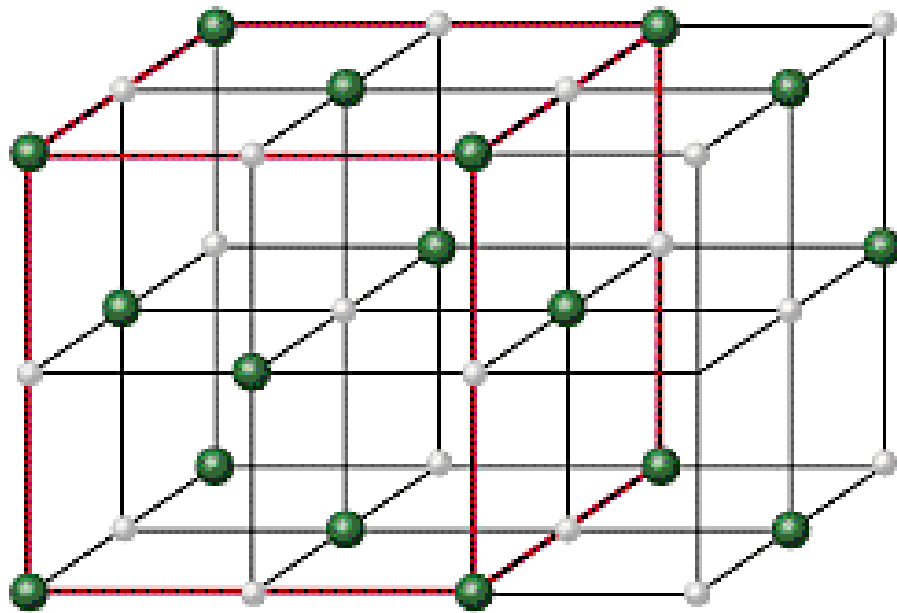
4 Types of Unit Cell
P = Primitive
I = Body-Centred
F = Face-Centred
C = Side-Centred
+
7 Crystal Classes
→ **14 Bravais Lattices**

3. การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึก

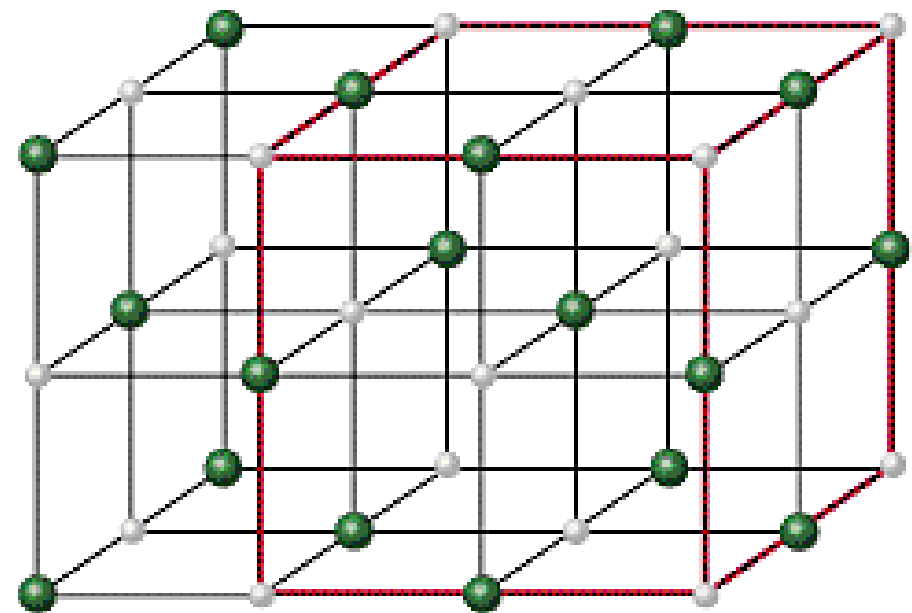
3.1 เลขโคออร์ดิเนชัน

คือ จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมใด อะตอมหนึ่งที่ใกล้ชิดที่สุดด้วยระยะทางที่เท่ากัน

เลข CN สูง $\rightarrow$ ผลึกจะมีความหนาแน่นมากขึ้น (พิจารณาจาก จำนวนอนุภาคที่ล้อมรอบ)



(a)



(b)

3.2 การบรรจุชิดที่สุดของอนุภาคในผลึกของแข็ง

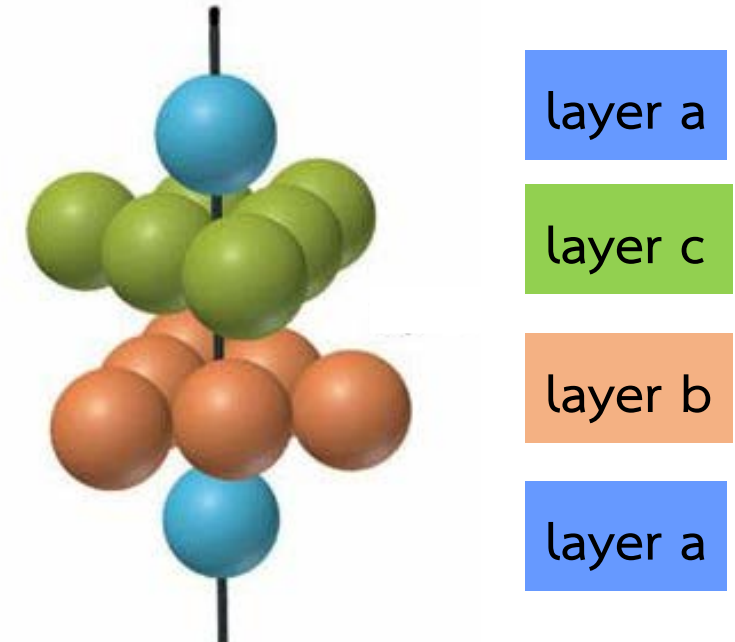
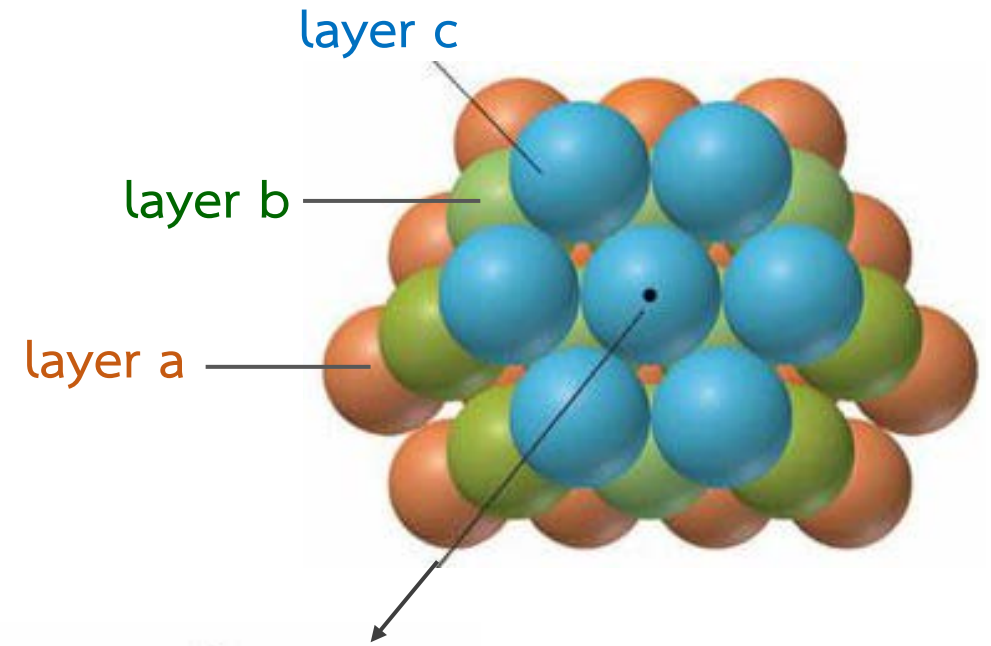
- มี CN. = 12
- เป็นการจัดให้มีช่องว่างน้อยที่สุด
- จัดเรียงได้ 2 แบบ คือ

cubic closest packed และ Hexagonal closest packed

3.2.1 cubic closest packed, ccp

ABC ABC ABC ... ทำให้อนุภาคมี CN สูงสุด = 12

- เป็นการจัดเรียงแบบบรรจุชิดที่สุด
- หน่วยเซลล์ (unit cell) ของโครงสร้าง ccp
- จะเป็นแบบ face-centered cubic, fcc



Cubic closest packed

3.2.2 Hexagonal closest packed, hcp

ABABAB...

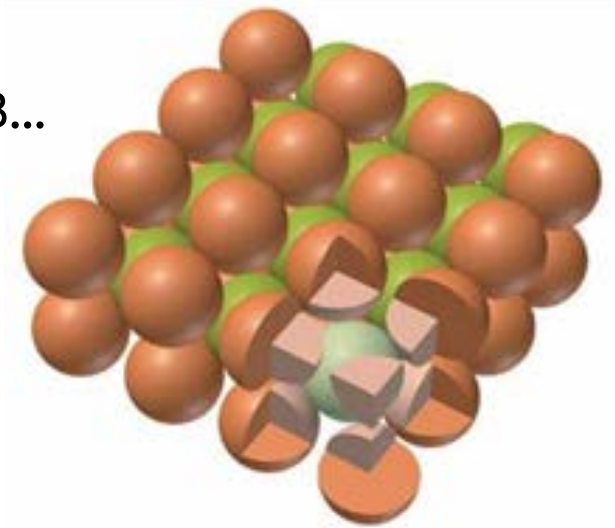
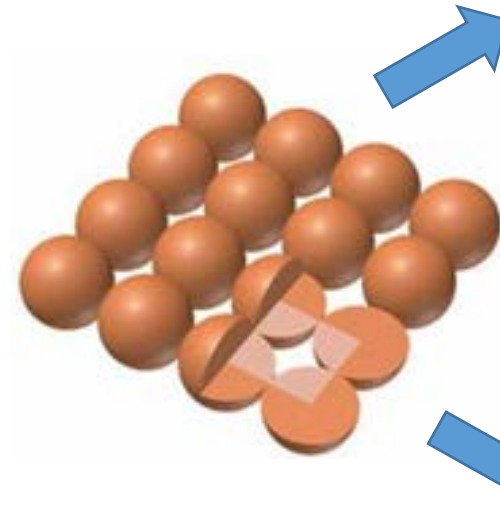
จัดแบบสับหว่างกันไปเรื่อย ๆ ในแต่ละ layer

- ทำให้เกิดหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนัล (hcp)
- CN. = 12
- ยังทำให้เกิดโครงสร้างอีกแบบคือ body-centered cubic, bcc (บรรจุแน่นน้อยกว่า hcp), มี CN. = 8

3.3 ถ้าจัดเรียงแบบ AAAAA...

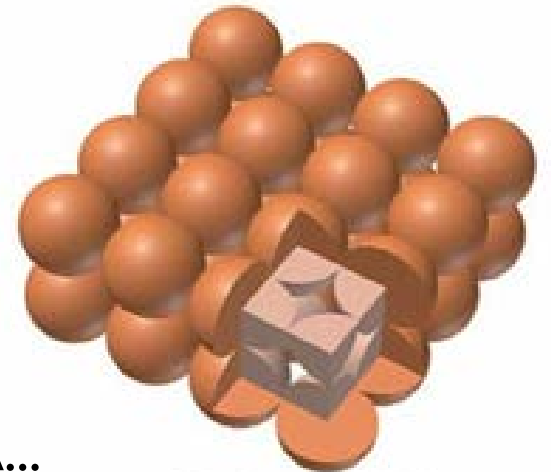
- เป็นโครงสร้างแบบ simple cubic
- CN = 6 จะมีช่องว่างมากประสิทธิภาพต่ำที่สุด

จัดเรียงแบบ ABABAB...



Body-centered cubic (68%)

จัดเรียงแบบ AAAAA...



Simple cubic (52%)

	Structure	Coordination number	Stacking pattern
Non-close packing	Primitive Cubic	6	<i>AAAAA...</i>
	Body-centered Cubic	8	<i>ABABAB...</i>
Close packing	Hexagonal close packed	12	<i>ABABAB...</i>
	Cubic close packed	12	<i>ABCABC...</i>

3.4 จำนวนอนุภาคในหน่วยเซลล์

Atoms	Shared Between	Each atom counts
corner	8 cells	1/8
Face center	2 cells	1/2
Body center	1 cells	1
Edge center	4 cells	1/4

Simple cubic มีจำนวนอนุภาค

มีจำนวนอนุภาค = 1 อนุภาค

คิดจาก

$$n = (1/8) \times (8) = 1$$

Body-centered cubic

มีจำนวนอนุภาค = 2 อนุภาค

คิดจาก

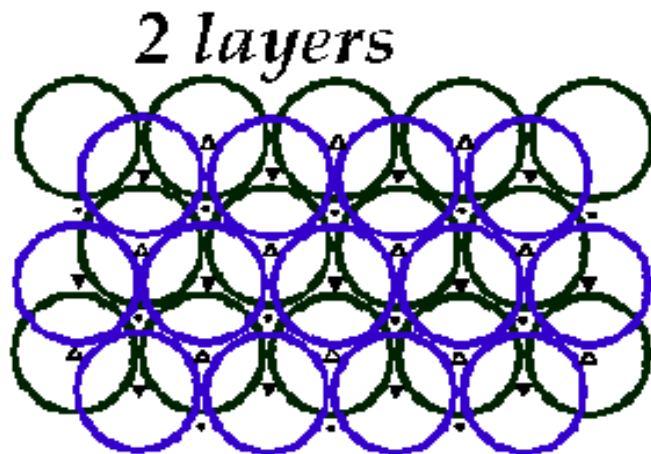
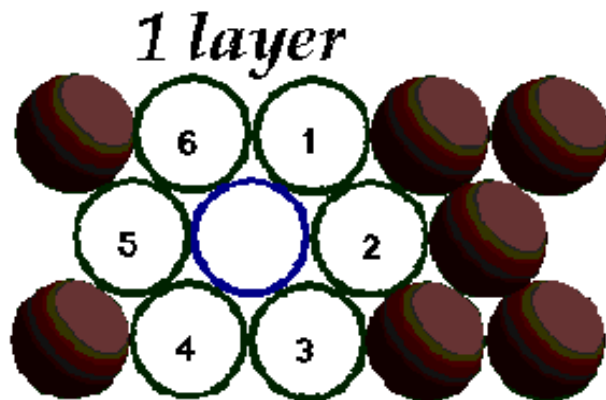
$$n = [(1/8) \times (8)] + 1 = 2 \text{ อนุภาค}$$

3.5 ช่องว่างภายในผลึกที่อนุภาคมีการบรรจุชิดที่สุด

1. Tetrahedral hole, Td
2. Octahedral hole, Oh

ช่องว่างที่ **ถูกปิด** ด้วยชั้นที่ 2

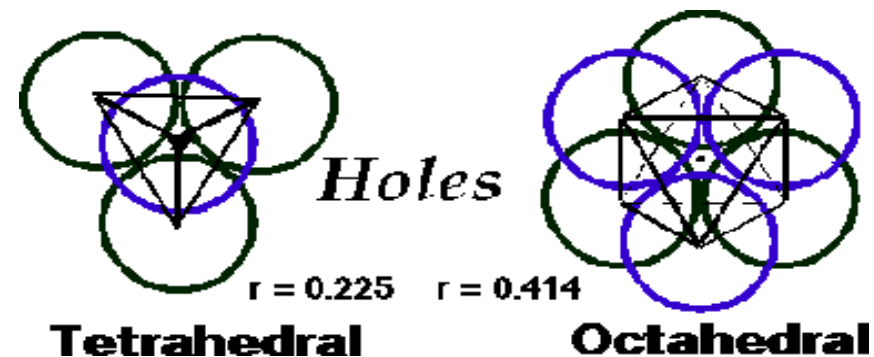
ช่องว่างที่ **ไม่ถูกปิด** ด้วยชั้นที่ 2



ขนาด Oh hole > Td hole

จำนวน Td hole = 2 เท่าของจำนวนอนุภาค
= 2 เท่าของ Oh hole

จำนวนอนุภาค = n = จำนวน Oh hole



ตย. 1 ถ้าให้อนุภาค A จัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดที่สุด B เข้าไปอยู่ในช่องของ Oh hole จงหาสูตรของสารประกอบ

$$\text{Sol}^n \quad A : B = n : n = 1 : 1$$

$\therefore$ สูตรโมเลกุลของสารประกอบนี้ คือ **AB**

ตย. 2 ถ้าอนุภาค B เข้าไปอยู่ในช่องของ Oh hole เพียงครึ่งเดียว
จงหาสูตรของ สารประกอบ

A มี n อนุภาค B มี n/2 อนุภาค

$$A : B = n : n/2$$

$$= 2n : n$$

$\therefore$ สูตรโมเลกุลของสารประกอบนี้คือ **A₂B**

3.6 ความหนาแน่นของผลึก

ดูจากค่า packing factor ของหนึ่งหน่วยเซลล์ ถ้า ค่า packing factor หรือ packing efficiency มีค่าสูง ประสิทธิภาพในการบรรจุอนุภาคก็จะมาก โครงผลึกจะมีความหนาแน่นสูง

$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{volume of sphere inside the cell} \times 100}{\text{volume of the cell}}$$

$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}}$$

sc 52.3%

hcp 74%

bcc 68%

ccp 74%

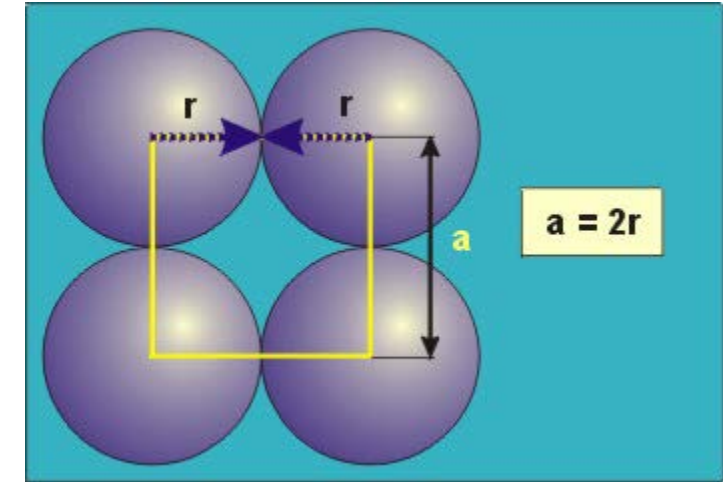
ตย. 3 หา % packing efficiency ของหน่วยเซลล์แบบ Simple cubic

r = รัศมีของอนุภาค

V = a^3

จำนวนอนุภาคใน 1 หน่วยเซลล์ = 1 อนุภาค

ความยาวด้านของลูกบาศก์ = $2r$



% packing efficiency = $\frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}}$

$$= \frac{4/3 \pi r^3 \times 100}{(2r)^3}$$

$\therefore$ % packing efficiency = 52.3 %

ตย. 4 หา % packing efficiency ของหน่วยเซลล์แบบ Cubic closest packed

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

$$r = \text{รัศมีของอนุภาค}$$

$$V = a^3$$

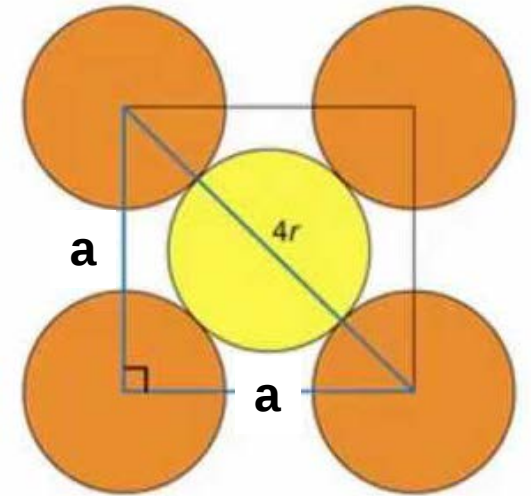
$$\text{จำนวนอนุภาคใน 1 หน่วยเซลล์} = 4 \text{ อนุภาค}$$

$$\text{ความยาวด้านของลูกบาศก์ (a)} = 4r/\sqrt{2}$$

$$\% \text{ packing efficiency} = \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลม 1 อนุภาค} \times 100}{\text{ปริมาตรลูกบาศก์}}$$

$$= \frac{4(4/3 \pi r^3) \times 100}{(4r/\sqrt{2})^3}$$

$$\therefore \% \text{ packing efficiency} = 74 \%$$



4. โครงสร้างของผลึกไอออนิกบางชนิด

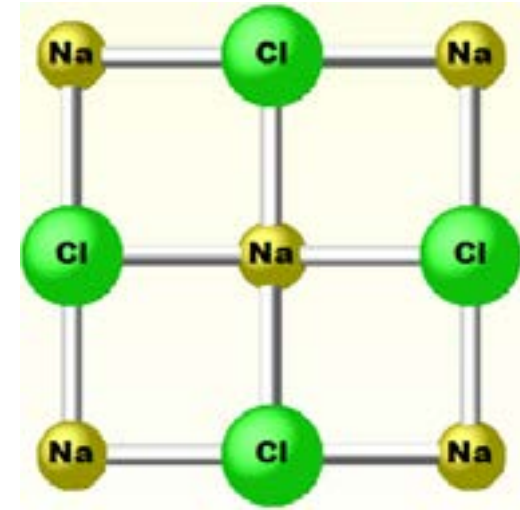
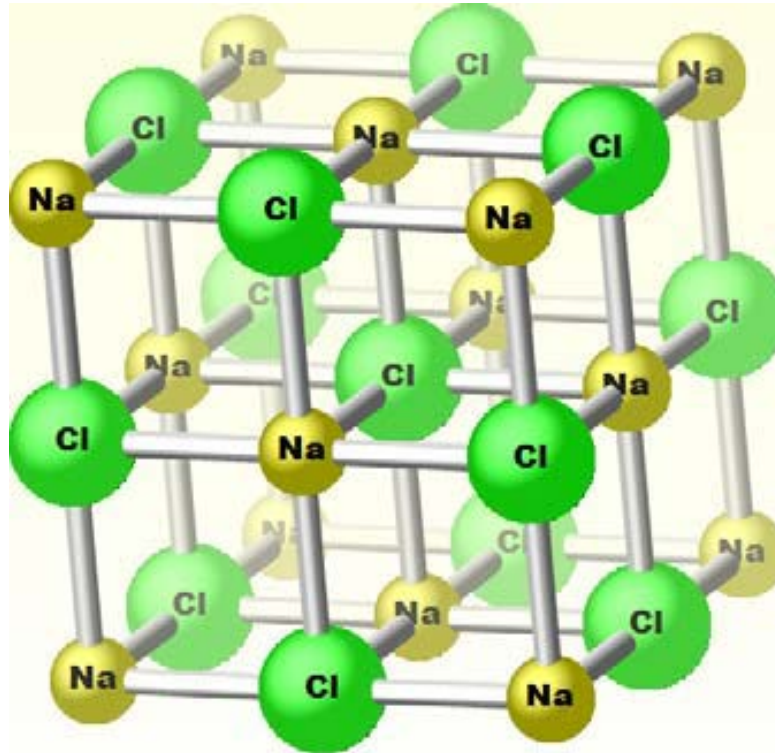
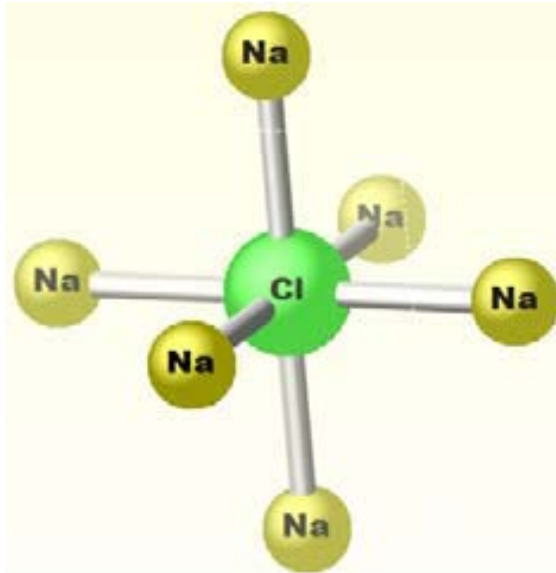
4.1 โครงสร้าง NaCl (Rock salt structure)

Cl^- จัดโครงสร้างแบบ *ccp* Na^+ เข้าไปอยู่ใน Oh hole ทุกช่อง

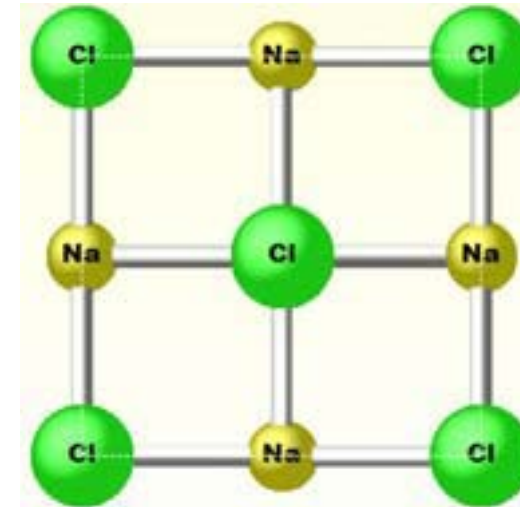
CN ของ Na : Cl = 6 : 6

โครงสร้างผลึกจัดเรียงแบบ *fcc*

ตัวอย่างเช่น KCl , KBr, LiI, CaO, AgCl, NiO เป็นต้น



Layer 1



Layer 2

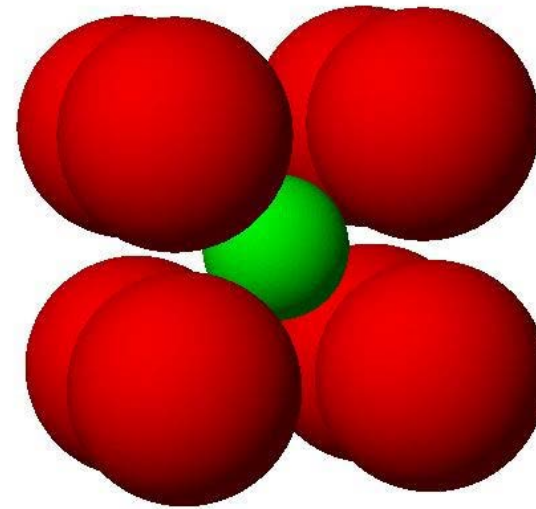
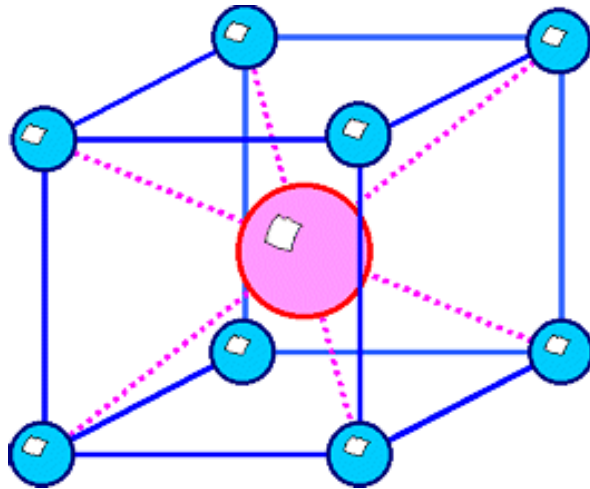
Layer 3 = Layer 1

4.2 โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (CsCl structure)

CN ของ $\text{Cs}^+ : \text{Cl}^- = 8 : 8$

Cs^+ กับ Cl^- มีขนาดใกล้เคียงกัน Cs^+ จึงไม่สามารถอยู่ใน Oh hole

เช่น CsBr, CsI, RbCl



ดูเหมือนมีการจัดเรียงแบบ **bcc** แต่ที่จริงแล้วไม่ใช่ เนื่องจากไอออนที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ต่างชนิดกับที่มุมของลูกบาศก์

4.3 โครงสร้างแบบซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS structure)

มี 2 โครงสร้าง

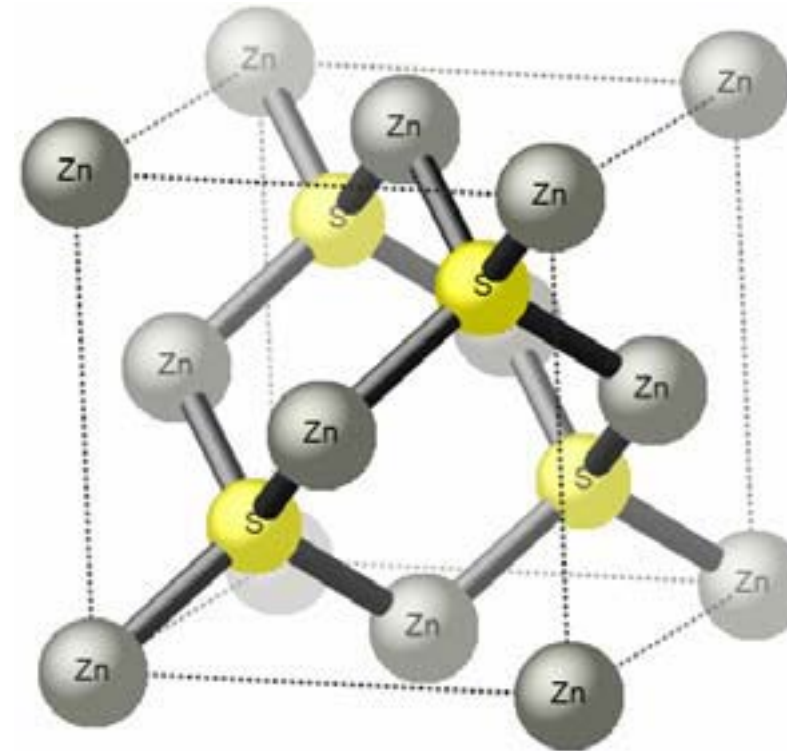
* Zinc blends

S^{2-} จัดโครงสร้างแบบ *ccp*

Zn^{2+} บรรจุใน Td hole ครึ่งหนึ่ง

CN ของ $Zn^{2+} : S^{2-} = 4 : 4$

เช่น CdS, AgI, SiC



Layer 5 = Layer 1

Layer 4

Layer 3

Layer 2

Layer 1

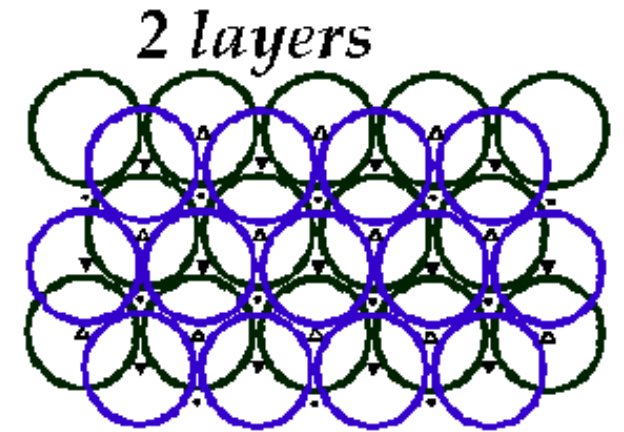
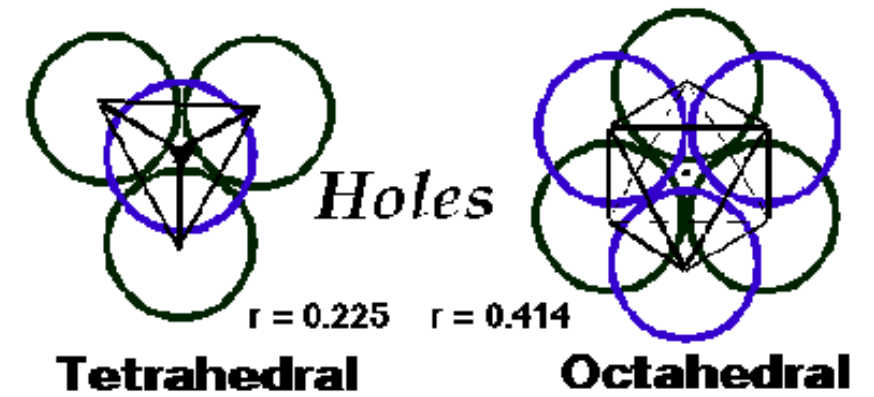
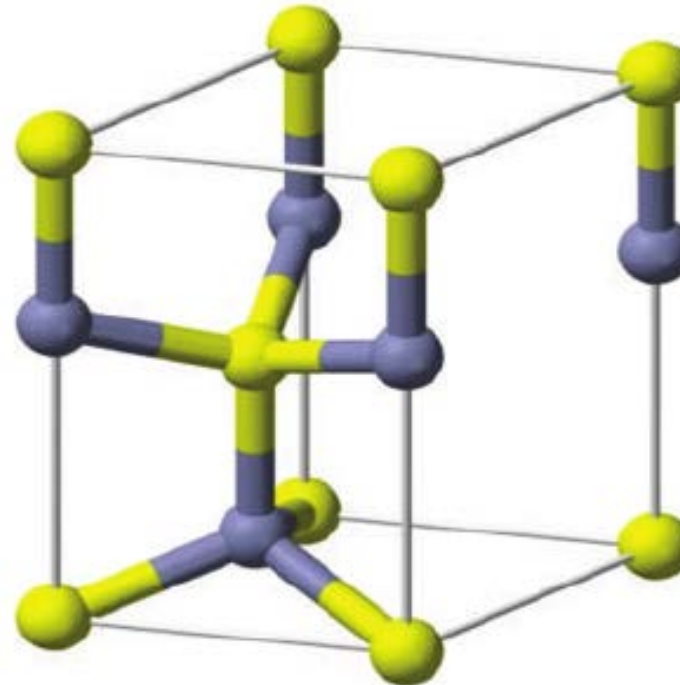
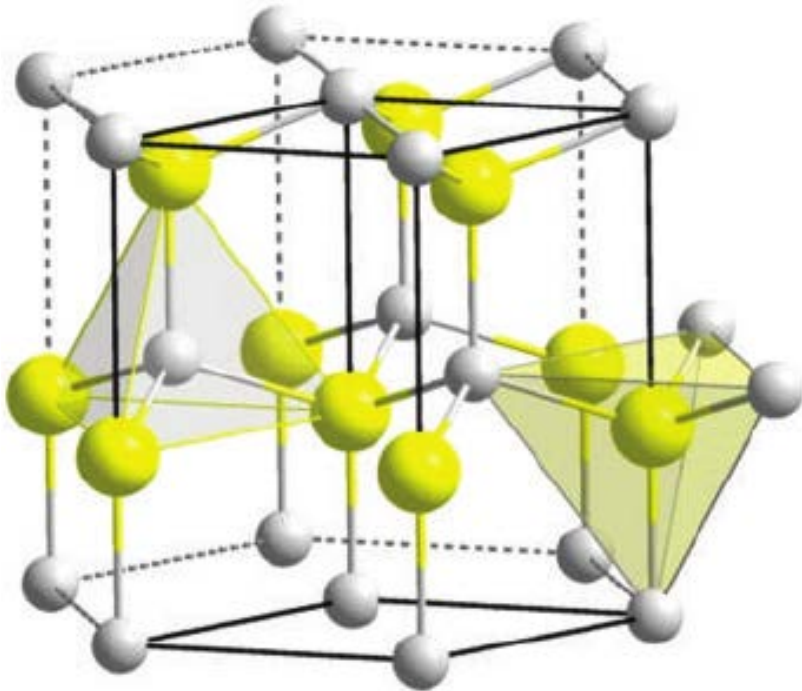
* Wurtzite

S^{2-} จัดโครงสร้างแบบ *hcp*

Zn^{2+} บรรจุใน Td hole ครึ่งหนึ่ง

CN ของ $Zn^{2+} : S^{2-} = 4 : 4$

เช่น BeO, AlN



4.4 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (Fluorite structure)

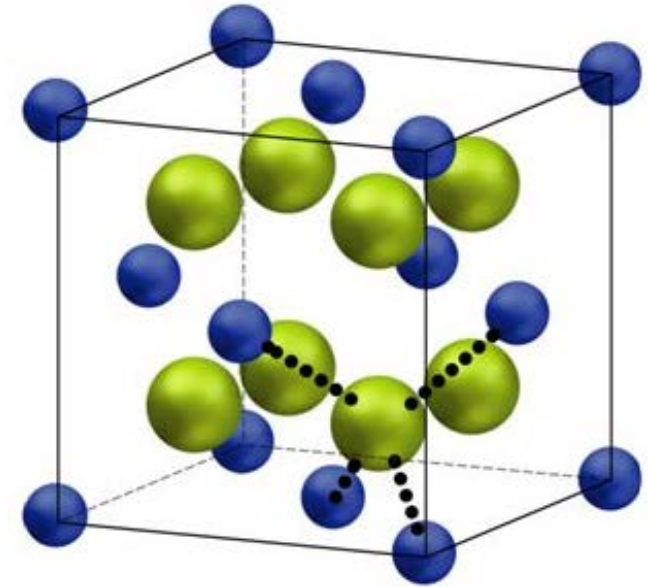
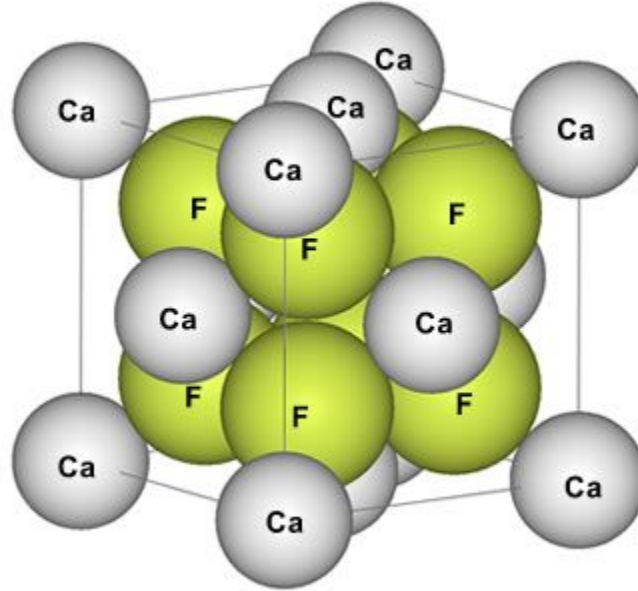
เช่น CaF_2

Ca^{2+} จัดโครงสร้างแบบ *ccp*

F^- อยู่ใน all Td holes

CN ของ $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 8 : 4$

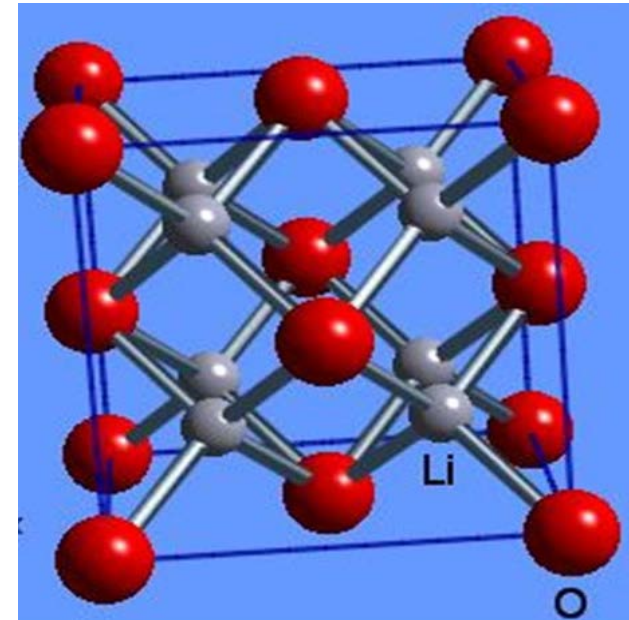
เช่น BaF_2 BaCl_2



Anti-Fluorite structure

- cation and anion positions are reversed
- Anion จัดเรียงแบบ *ccp*
- Cation บรรจุใน Td holes ทั้งหมด
- CN ของ cation : anion = 4 : 8

เช่น K_2O , Li_2O , Na_2O , Li_2S , K_2S



ตัวอย่างการหาความหนาแน่นของหน่วยเซลล์สำหรับสารประกอบไอออนิก

ตย. 5 The edge length of the NaCl unit cell is 564 pm. What is the density of NaCl in g/cm³ ?

Solⁿ $a = 564 \text{ pm} = 564 \times 10^{-10} \text{ cm}$

หาจำนวนไอออนบวก และลบในหน่วยเซลล์

$$\begin{array}{rclcl} \text{Na}^+ & 12 \text{ edges} & = & 1 & \\ & 1 \text{ center} & = & 1 & \\ & 3 + 1 & = & 4 \text{ Na}^+ & \end{array}$$

$$\begin{array}{rclcl} \text{Cl}^- & 8 \text{ corner} & = & 1 & \\ & 6 \text{ face} & = & 3 & \\ & 1 + 3 & = & 4 \text{ Cl}^- & \end{array}$$

$$\text{จาก } m = nM / N_A = (4)(22.99+35.45) / 6.02 \times 10^{23} = \mathbf{3.89 \times 10^{-22} \text{ g}}$$

$$\begin{aligned} \rho &= m / v = m / a^3 \\ &= \frac{3.89 \times 10^{-22} \text{ g}}{(564 \times 10^{-10} \text{ cm})^3} \end{aligned}$$

$$\rho = \mathbf{2.17 \text{ g/cm}^3}$$

สำหรับความหนาแน่นของระดับผลึกอื่น ๆ ก็สามารถคำนวณได้โดยใช้หลักการเดียวกัน

The effect of radius ratio and charge on structure

อัตราส่วนระหว่างรัศมีของไอออน

$$r^+ / r^-$$

-ใช้ทำนายจำนวน Coordination number

-ใช้ทำนายชนิดของโครงสร้างผลึก

CN	Geometry	Limitation (r^+ / r^-)	Possible structure
4	Tetrahedral	0.225 – 0.414	Wurtzite, Zinc blende
6	Octahedral	0.414 – 0.732	NaCl
8	cubic	1.732 – 1	CsCl

5. Defect structures and non-stoichiometric solids

Ideal lattices (perfect crystal) ที่ 0 K

ความไม่สมบูรณ์ของผลึก เกิดที่ $T > 0$ K

Real crystal เรียกว่า defect crystal

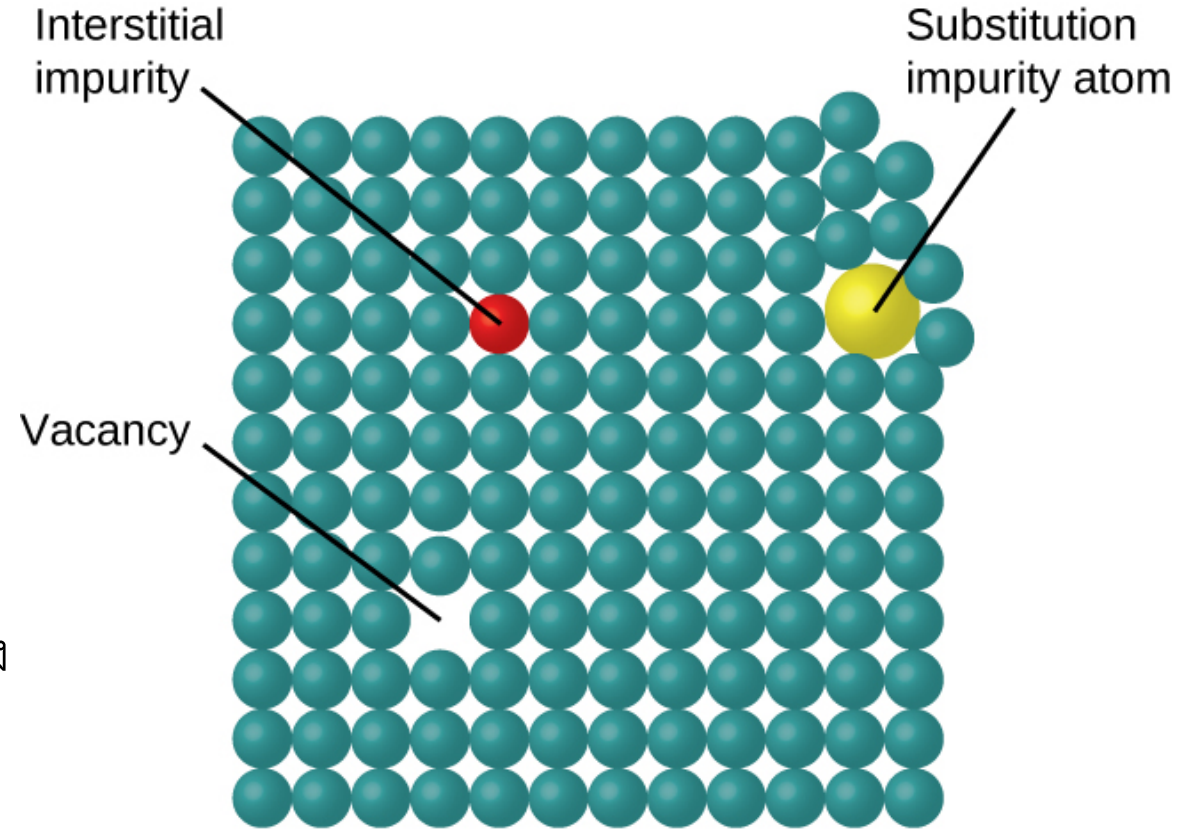
เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลทำให้การเรียงตัวของอนุภาคเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น ทำให้ผลึกมีความบกพร่อง (imperfection or defect of crystal) เกิดขึ้น ความบกพร่องของผลึกเพียงเล็กน้อยมีผลทำให้คุณสมบัติของแข็งเปลี่ยนไปจากเดิมได้

Defect of Crystal มีหลายชนิด

- point defect (แบบจุด)
- line defect (แบบเส้น)
- plane defect (พื้นผิวของผลึก)

5.1 Point defects (lattice defect)

- อนุภาคอื่นเข้าไปแทนที่อนุภาคจริง (substitutional impurity)
- มีอนุภาคอื่นแทรกในช่องว่าง (interstitial impurity)
- อนุภาคจริงหลุดหายไปบ้าง จากตำแหน่งที่อยู่ในโครงผลึกจึงทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ขึ้น มักเกิดในขณะที่ยืดกำลังโต (ขึ้นกับ T)
- อนุภาคที่แท้จริงอาจอยู่ผิดที่ (self interstitial defect) ทำให้อนุภาคที่อยู่รอบเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) สมบัติทางเคมียังคงเหมือนเดิม
- อนุภาคอื่นเข้าไปแทนที่อนุภาคจริงจะมีผลทำให้สมบัติทางเคมีและฟิสิกส์เปลี่ยนไป เช่น พลอยมีสีสวยเกิดจากมี impurity atom เกิดขึ้นใน crystal structure



5.1.1. Schottky defects

มี vacancy ใน lattice ความหนาแน่นน้อยลง อะตอมหรือไอออนจะหายไป
จากตำแหน่งในผลึก ionic จะเกิดขึ้นโดยรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น
ถ้าเป็น MX

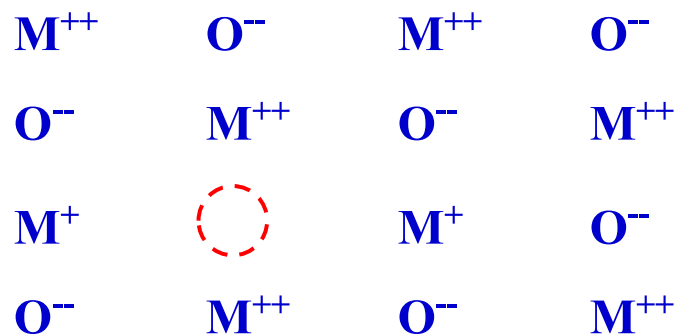
M^+ และ X^- จะหายไปเป็นคู่ ๆ เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าไว้

ถ้าเป็น MX_2

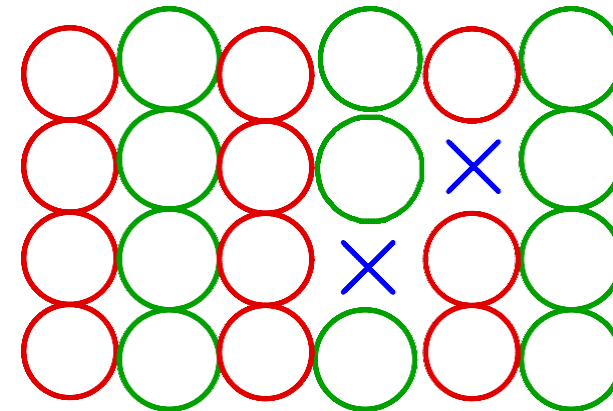
M^{2+} และ $2X^-$ จะหายไป

เกิดขึ้นน้อยมาก เช่น CsCl, KBr (ไอออนบวกกับไอออนลบ จะมีขนาดใกล้เคียงกัน)

กรณี ไอออนลบหายไปจากตำแหน่ง



Schottky defects



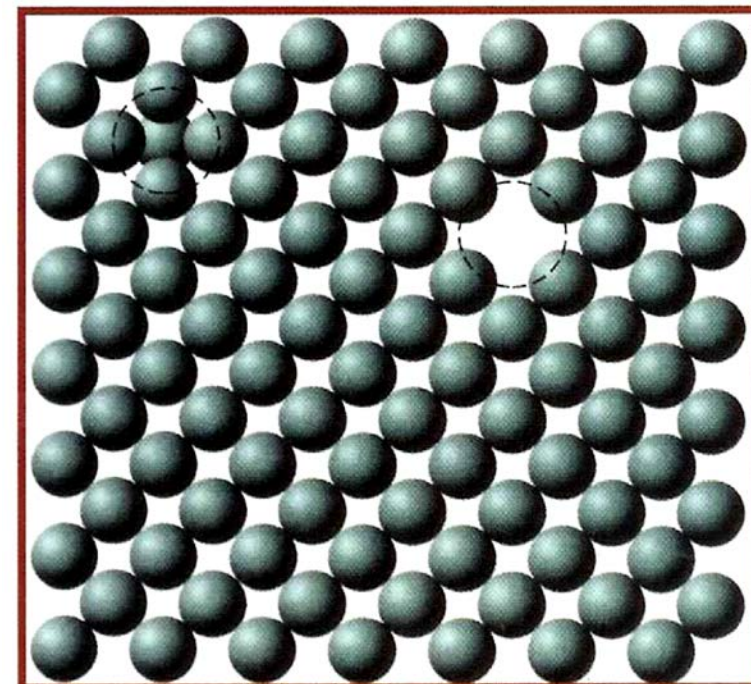
5.1.2 Frenkel defects

เกิด vacancy โดยมีอะตอมหรือไอออนเคลื่อนย้ายไปที่ interstitial position มักจะเกิดขึ้นกับเกลือที่มีไอออนบวกขนาดเล็กและไอออนลบมีขนาดใหญ่มาก

เช่น AgBr, AgI และ AgCl ความหนาแน่นของสารยังคงเดิม

Frenkel defects

Ag	Cl	Ag	Cl
Cl	Ag	Cl	Ag
Ag	Cl	Ag	Cl



Defect ที่เกิดขึ้น ทำให้คุณสมบัติของผลึกเปลี่ยนไป

ความแข็ง

ในเหล็กกล้า (carbon steel) Fe มี C แทรกอยู่ในโครงผลึก 0.12 – 0.25% จะทำให้มีความแข็งและเหนียวกว่า Fe บริสุทธิ์ แต่ถ้ามี C แทรกอยู่ 2.2 – 4.5% จะทำให้เหล็กแข็งมากขึ้นจนเปราะ

การนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป

ผลึก Si บริสุทธิ์ นำไฟฟ้าได้น้อยมาก แต่ถ้ามี impurity ปน เช่น As หรือ P แทรกในโครงผลึก จะทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าดีขึ้น เป็น Semi-conductor มีประโยชน์ในการทำ transistor ที่เป็นองค์ประกอบของเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์

ความหนาแน่น, สี, ความถ่วงจำเพาะ ฯลฯ

เช่น พลอยมีสีสวยเกิดจากมี impurity atom เกิดขึ้นใน crystal structure

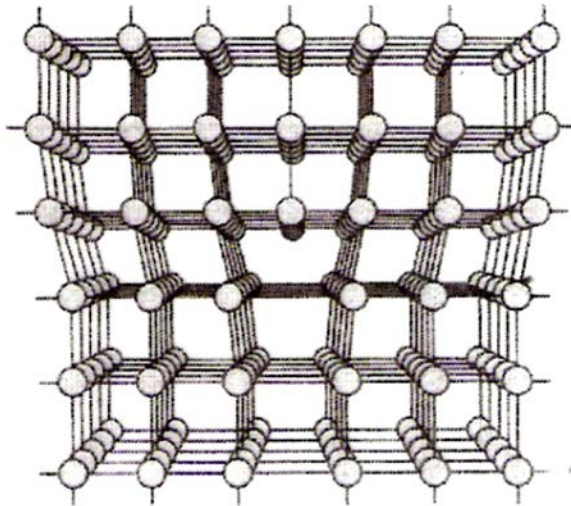
5.2 Line defects

เกิดตามเส้นหรือแนวของ lattice site มีอีกชื่อหนึ่งว่า dislocation of rows of lattice site สามารถแบ่งได้เป็น

1. Edge dislocation
2. Screw dislocation

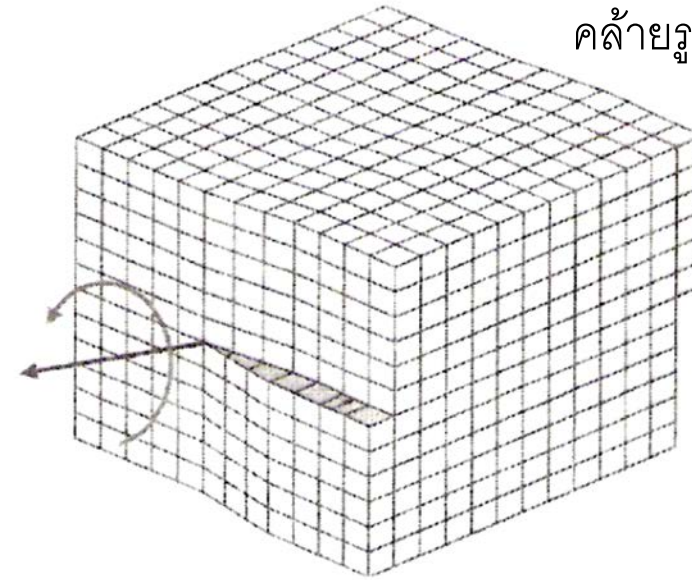


ไม่มีผลต่อสมบัติเคมีของผลึก



Edge dislocation

มีความยาวของชั้นใด
ชั้นหนึ่งสั้นกว่าในชั้นอื่น
จึงมีลักษณะเหมือนถูกอัด
และดึง

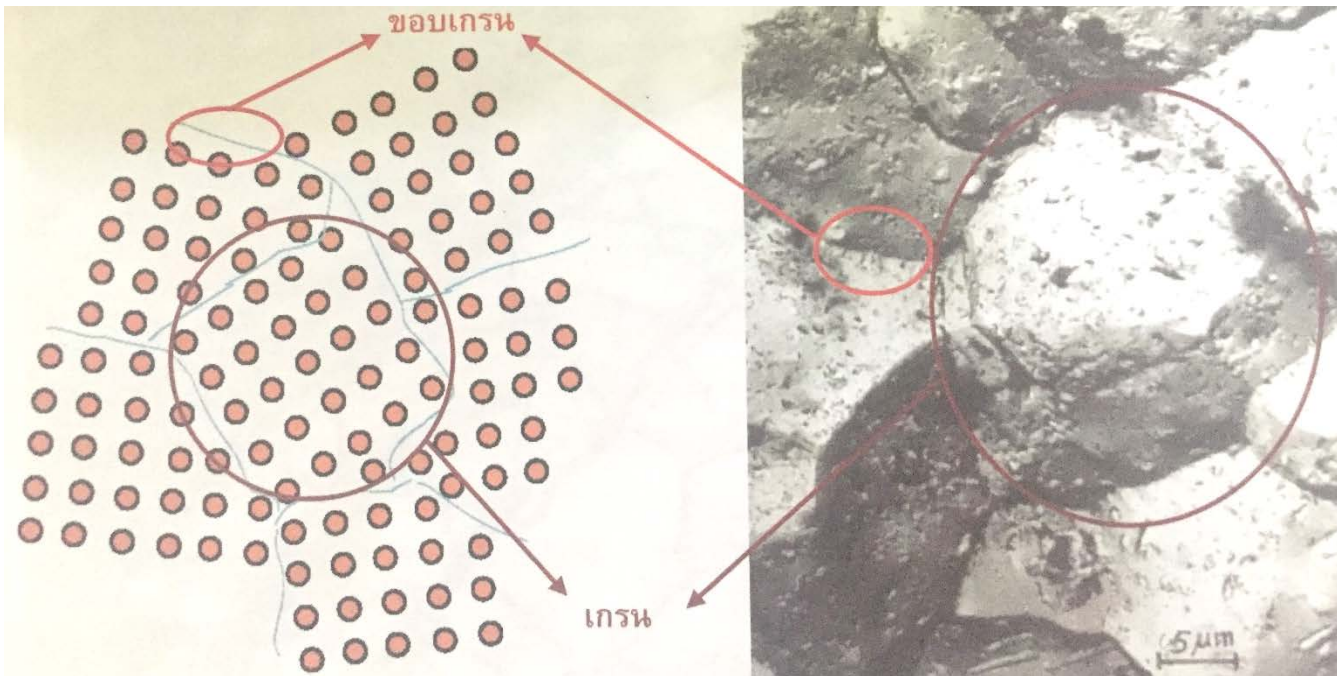


Screw dislocation

เกิดความบกพร่องไปตามแกนรอบ ๆ
คล้ายรูปบันไดวน

5.3 Plane defects

- ระยะระหว่างอนุภาคภายนอกผลึกยาวกว่าระยะระหว่างอนุภาคภายในผลึก เพื่อรักษาความเสถียรของพื้นผิวภายนอก
- ผลึกจะเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกัน



กลุ่มของผลึกที่เรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า เกรน (grain) เกรนมักจะมีรูปร่างและขนาดไม่เท่ากัน ความแตกต่างของทิศทางของแต่ละเกรนไม่เกิน 10 องศา ระหว่างเกรนจะเกิดรอยต่อขึ้นเรียกว่า ขอบเกรน (grain boundary) อนุภาคบริเวณขอบเกรนเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า มักมีสิ่งเจือปนสูงกว่า ขอบเกรนสามารถกีดขวางความบกพร่องแบบเส้นได้ ถ้าของแข็งมีขอบเกรนจำนวนมากหรือขนาดเกรนเล็ก จะเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ของแข็งได้